

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

**Omar Mousay Mohammed**

**ГЕТИТОМ МОДИФИКОВАНИ АДСОРБЕНТ  
ЕКСПАНДИРАНОГ ВЕРМИКУЛИТА ЗА УКЛАЊАЊЕ  
As(V) И РОДАМИНА Б: РАЗВОЈ ОДРЖИВИХ  
ТЕХНОЛОГИЈА ЗА ОДЛАГАЊЕ ОТПАДНИХ  
МАТЕРИЈАЛА**

**Докторска дисертација**

**Београд, 2025**

**METROPOLITAN UNIVERSITY**  
**FACULTY OF APPLIED ECOLOGY "FUTURE"**

**Omar Mousay Mohammed**

**GOETHITE MODIFIED EXPANDED VERMICULITE  
ADSORBENT FOR AS(V) AND RHODAMINE B REMOVAL:  
SUSTAINABLE TECHNOLOGIES DEVELOPMENT FOR  
DISPOSAL OF WASTE MATERIALS**

**Doctoral Dissertation**

**Belgrade, 2025**

## ИЗВОД - РЕЗИМЕ

У овој докторској дисертацији, предмет истраживања се односи на припрему и карактеризацију експандираног вермикулита (EVer) који је активиран киселином и силанизован како би се добила одговарајућа површина супстрата за декорацију оксихидроксида гвожђа. Добијени активирани узорак (EВа) је декорисан таложењем оксихидроксида гвожђа у гетит, што је резултирало EВа-Г адсорбентом.

Вермикулит је природна глина која има много примена као акустични и топлотни изолатор, адитив у бетону и малтеру, носач ђубрива и адсорбент. Минерали глине су проучавани као адсорбентни материјали за уклањање тешких метала из индустријских и/или комуналних отпадних вода. Модификовани EВа-Г је показао побољшане перформансе адсорпције у процесима уклањања арсената и родамина Б (RB). Ови материјали су изабрани због доступности у природи, одређених физичких својстава, термичке стабилности и ниске цене.

Одређена је рН вредност у тачки нултог наелектрисања ( $pH_{PZC}$ ) за узорак EВа-Г, што представља рН изнад кога површина узорка постаје негативно наелектрисана.

Морфологија честица EВа-Г и композита испитана је методом скенирајуће електронске микроскопије са емисионим пољем (FESEM), док је хемијски састав површине и попречног пресека одређен енергетском дисперзионом спектроскопијом (EDS). Структура минералних фаза анализирана је методом дифракције X-зрака (XRD), а присуство молекулских веза, после адсорпције, потврђено је FTIR спектроскопијом.

Адсорпциона својства честица EВа-Г испитана су у шаржном систему. Кинетика адсорпције је праћена моделима базираним на брзини хемијске реакције, при чему се модел псеудо другог реда показао као најприкладнији. Из овог модела одређене су енергије активације, као и промене енталпије, ентропије и Гибсове енергије. Анализом дифузионих модела утврђено је да се експериментални подаци најбоље уклапају у Weber-Morris модел унутарчестичне дифузије, што указује на двостепени механизам транспорта адсорбата – кроз гранични слој и унутар честица адсорбента.

Експерименти адсорпције који су спроведени у шаржном систему показали су добар потенцијал за пречишћавање воде контаминиране арсенатом и катјонским бојама. Равнотежни адсорпциони капацитет EВа-Г је постигнут на 59,31 и 223,2  $mg\ g^{-1}$  у односу на As(V) и RB, респективно.

Осим шаржних адсорпционих експеримената, испитани су и процеси десорпције са честица EВа-Г, као и могућности одлагања отпадних вода и третмана истрошеног адсорбента. Утврђено је да је тренд ефикасности регенерације адсорбента смањен са 95,8 на 78,6 % за As(V) и са 97,4 на 86,2 % за RB након десет циклуса адсорпције/десорпције, што указује на висок потенцијал за примену EВа-Г. Задовољавајућа десорпција засићеног EВа-Г адсорбента након десет циклуса адсорпције/десорпције ствара исцрпљени адсорбент и загађену ефлуентну отпадну воду која садржи As(V) и RB.

Две примењене технологије, фотокаталитичка деградација коришћењем ZnO и стабилизација арсената, пружиле су мању опасност по животну средину него што је прописано актуелним законодавством.

Истрошени EВа-Г, након киселог прања и млевења, коришћен је као просејана фракција пунила ( $<50\ \mu m$ ) у производњи композита на бази незасићене полиестерске смоле (УПР). За производњу композита на бази комерцијалне незасићене смоле (UPR),

припремљене су две серије пунила различитог састава и удела. Циљ је био да се испита утицај типа и удела пунила на структурна и механичка својства добијених композита.

Серија **а** обухватала је композите у којима је као пунило коришћен искључиво ехЕВа материјал, додат у масеним уделима од 5%, 10%, 15% и 20%. Ова серија омогућила је процену ефекта различите концентрације чистог ехЕВа на понашање композита. Серија **б** састојала се од композиција у којима су као пунило употребљене мешавине једнаких масених удела ехЕВа и алуминијум трихидроксида  $[Al(OH)_3]$ , при чему је укупан масени удео пунила такође био 5%, 10%, 15% и 20%. Ова комбинација је изабрана ради испитивања потенцијалног синергетског ефекта између органског (ехЕВа) и неорганског ( $Al(OH)_3$ ) пунила на својства крајњег материјала. Припремљени композити подвргнути су даљим анализама ради процене њихових механичких, термичких и структурних карактеристика у зависности од врсте и количине употребљеног пунила.

Код композита, код којих је коришћена комбинација млевеног ЕВа-Г и алуминијум трихидроксида (АТХ) уочена је повећава отпорност на ватру УПР композита. Код свих композита примећен је супротан тренд промене механичких својстава, као што је смањење микротврдоће, затезне и савојне чврстоће. Све у свему, развијене одрживе технологије пружају кружни систем дизајниран за дугорочно очување људских ресурса.

Резултати добијени у оквиру ове докторске дисертације указују на велики потенцијал синтетисаних адсорбената за широку примену у третману отпадних вода. Поред високе ефикасности у уклањању загађивача, посебну предност представља могућност поновне употребе истрошених адсорбената као пунила у производњи композитних материјала. Оваквим приступом не само да се доприноси циркуларној економији, већ се уједно обезбеђује еколошки прихватљиво и безбедно одлагање отпадних адсорбената, чиме се умањује негативан утицај на животну средину.

Главни циљ истраживања је успостављање интегрисаног, еколошки одрживог метода који подржава принципе циркуларне економије – кроз рециклажу отпадног материјала и смањење негативног утицаја одлагања адсорбената на животну средину.

**Кључне речи:** вермикулит; гетит; адсорпција; арсенат; родамин Б; третман отпадних вода; фотодеградација; композити

**Научна област:** Инжењерство заштите животне средине

**UDK број:**

## ABSTRACT

In this doctoral dissertation, the research subject concerns the preparation and characterization of expanded vermiculite (EVer) that has been acid-activated and silanized to obtain a suitable substrate surface for the decoration with iron oxyhydroxides. The resulting activated sample (EVA) was decorated by depositing iron oxyhydroxides in the form of goethite, resulting in the EVA-G adsorbent.

Vermiculite is a natural clay with many applications, such as an acoustic and thermal insulator, an additive in concrete and mortar, a fertilizer carrier, and an adsorbent. Clay minerals have been studied as adsorbent materials for the removal of heavy metals from industrial and/or municipal wastewater. The modified EVA-G showed improved adsorption performance in the removal processes of arsenate and Rhodamine B (RB). These materials were chosen due to their natural availability, certain physical properties, thermal stability, and low cost.

The pH at the point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) was determined for the EVA-G sample, representing the pH above which the sample surface becomes negatively charged.

The morphology of the EVA-G particles and the composite was examined by field emission scanning electron microscopy (FESEM), while the chemical composition of the surface and cross-section was determined by energy dispersive spectroscopy (EDS). The structure of the mineral phases was analysed using X-ray diffraction (XRD), and the presence of molecular bonds after adsorption was confirmed by FTIR spectroscopy.

The adsorption properties of EVA-G particles were studied in a batch system. The adsorption kinetics were monitored using reaction rate-based models, with the pseudo-second-order model proving to be the most suitable. From this model, activation energies as well as changes in enthalpy, entropy, and Gibbs free energy were determined. Analysis of diffusion models showed that the experimental data best fit the Weber-Morris intraparticle diffusion model, indicating a two-step adsorbate transport mechanism—through the boundary layer and within the adsorbent particles.

Adsorption experiments conducted in the batch system demonstrated good potential for purifying water contaminated with arsenate and cationic dyes. The equilibrium adsorption capacity of EVA-G was achieved at 59.31 and 223.2  $\text{mg g}^{-1}$  for As(V) and RB, respectively.

In addition to batch adsorption experiments, desorption processes from EVA-G particles were also investigated, along with options for wastewater disposal and treatment of the spent adsorbent. It was found that the regeneration efficiency of the adsorbent decreased from 95.8% to 78.6% for As(V) and from 97.4% to 86.2% for RB after ten adsorption/desorption cycles, indicating a high potential for EVA-G application. Satisfactory desorption of the saturated EVA-G adsorbent after ten adsorption/desorption cycles results in spent adsorbent and contaminated effluent wastewater containing As(V) and RB.

Two applied technologies, photocatalytic degradation using ZnO and arsenate stabilization, posed less environmental risk than prescribed by current legislation.

The spent EVA-G, after acid washing and grinding, was used as a sieved filler fraction ( $<50 \mu\text{m}$ ) in the production of composites based on unsaturated polyester resin (UPR). For the production of composites based on commercial unsaturated resin (UPR), two series of fillers with different compositions and proportions were prepared. The aim was to investigate the influence of filler type and content on the structural and mechanical properties of the resulting composites.

Series **a** included composites in which the filler consisted exclusively of the exEVA material, added in mass fractions of 5%, 10%, 15%, and 20%. This series allowed for the assessment of the effect of different concentrations of pure exEVA on the behaviour of the composites. Series **b** consisted of composites where the filler was a mixture of equal mass fractions of exEVA and aluminium trihydroxide [Al(OH)<sub>3</sub>], with the total filler content also at 5%, 10%, 15%, and 20%. This combination was chosen to investigate the potential synergistic effect between the organic (exEVA) and inorganic (Al(OH)<sub>3</sub>) fillers on the properties of the final material. The prepared composites underwent further analyses to evaluate their mechanical, thermal, and structural characteristics depending on the type and amount of filler used.

In composites where the combination of ground EVA-G and aluminium trihydroxide (ATH) was used, an increased fire resistance of the UPR composites was observed. For all composites, an opposite trend in mechanical properties was noticed, such as a decrease in microhardness, tensile strength, and flexural strength. Overall, the developed sustainable technologies provide a circular system designed for the long-term preservation of human resources.

The results obtained in this doctoral dissertation indicate a great potential of the synthesized adsorbents for wide application in wastewater treatment. Besides their high efficiency in pollutant removal, a particular advantage is the possibility of reusing spent adsorbents as fillers in composite material production. This approach not only contributes to the circular economy but also ensures environmentally friendly and safe disposal of waste adsorbents, thereby reducing their negative environmental impact.

The main goal of the research is to establish an integrated, environmentally sustainable method that supports the principles of the circular economy—through recycling waste material and reducing the negative environmental impact of adsorbent disposal.

**Keywords:** vermiculite; goethite; adsorption; arsenate; Rhodamine B; wastewater treatment; photodegradation; composites

**Scientific field:** Environmental Protection Engineering

**UDC number:**

**МЕНТОР:**

---

Проф. др Борис Вакањац, редовни професор, Универзитет  
Метрополитан, Факултет за примењену екологију „Футура“

**ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:**

---

---

**ДАТУМ ОДБРАНЕ:** \_\_\_\_\_

# САДРЖАЈ

УВОД.....	1
ТЕОРИЈСКИ ДЕО.....	4
1. Глина.....	5
1.1. Својства и класификација глина.....	5
1.2. Структура глина.....	7
2. Вермикулит.....	10
2.1. Методе модификације вермикулита.....	12
2.1.1. Активација киселином.....	12
2.1.2. Органске модификације.....	13
2.1.3. Модификација јонске размене.....	16
2.2. Примене вермикулита.....	16
2.2.1. Адсорпција.....	17
2.2.2. Катализа.....	20
2.2.3. Пуниоци у полимерним материјалима.....	21
3. Уклањање загађивача из воде.....	21
3.1. Арсен - As(V).....	22
3.1.1. Технике за уклањање арсена из воде.....	22
3.2. Родамин Б.....	25
3.2.1. Различити адсорбенти за уклањање Родамин Б боје.....	26
4. Адсорпција.....	28
4.1. Изотерме адсорпције.....	29
4.2. Кинетички модели адсорпције.....	30
4.3. Адсорпциона термодинамика.....	31
5. Композити.....	32
5.1. Незасићене полиестарске смоле.....	35
6. Методе испитивања материјала.....	38
6.1. Микроскопско испитивање материјала.....	38
6.2. Методе спектроскопије.....	39
6.2.1. Инфрацрвена спектроскопија Фуријеове трансформације (FTIR).....	39
6.2.2. Спектроскопија нуклеарне магнетне резонанце.....	40
6.3. Дифракција рендгенских зрака.....	41
6.4. Механичких својстава композита.....	42
6.5. Динамичко механичко испитивање (енгл. DMA).....	43
ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....	45

7.	Припрема узорака .....	46
7.1.	Материјали.....	46
7.2.	Припрема адсорбента.....	49
7.2.1.	Активација узорка <i>EB</i> .....	49
7.2.2.	Таложјење гетита на површини <i>EVa</i> ( $\alpha$ - <i>FeO(OH)/EVa</i> ) (енгл. <i>EVa-G</i> ) ...	49
7.3.	Студија шаржне адсорпције .....	50
7.4.	Студија десорпције .....	51
7.5.	Одлагања истрошеног адсорбента.....	52
7.6.	Методe које се користе за карактеризацију.....	52
7.6.1.	Микроскопија .....	52
7.6.2.	XRD анализа .....	53
7.6.3.	FTIR и NMR анализа.....	53
7.6.4.	Механичка својства .....	54
7.6.5.	Испитивање запаљивости <i>UL-94</i> .....	57
8.	Резултати и дискусија.....	59
8.1.	Карактеризација адсорбента <i>EVa-G</i> .....	60
8.2.	Адсорпционе изотерме .....	62
8.3.	Термодинамичка студија .....	63
8.4.	Кинетика.....	64
8.5.	Десорпција.....	68
8.6.	Развијене технологије за одлагање исцрпљеног адсорбента и десорпционог раствора .....	69
8.6.1.	FTIR и SEM анализа композита на бази полиестарских смола.....	70
8.6.2.	SEM слике попречног пресека поломљених површина композита .....	71
8.6.3.	Механичка својства композита .....	72
8.6.4.	Тест отпорности на ватру.....	77
9.	Закључак.....	78
10.	ЛИТЕРАТУРА.....	80

# УВОД

Недостатак воде постаје један од најкритичнијих глобалних проблема, а доступност чисте воде за пиће је све већи изазов за човечанство. Иако је Земља богата водом, већина је слана (97,5%) и непогодна за директну употребу. Од преосталих 2,5% слатке воде, чак 70% је заробљено у ледницима и поларним капама, док је само 1% доступно за људску употребу. Ово значи да је свега 0,007% укупне воде на планети погодно за пиће и друге потребе. У прошлости, када индустријска активност није постојала, извори воде попут река, језера и подземних резервоара били су чисти и безбедни. Међутим, брза индустријализација, савремена пољопривреда и урбани развој значајно су повећали потражњу за водом, што је резултирало стварањем великих количина отпадних вода загађених индустријским хемикалијама, људским и пољопривредним отпадом [1]. Према Извештају Уједињених нација о развоју воде, свакодневно се у водене токове одлаже око 2 милиона тона отпада, укључујући токсичне супстанце из индустријских процеса, канализациони отпад и остатке пестицида. Истовремено, више од шестине светске популације нема приступ безбедној води за пиће. Подаци Светске здравствене организације (СЗО) указују на то да око 2,6 милијарди људи нема приступ адекватним санитарним условима, што представља 42% светске популације, док око 1,1 милијарди људи нема приступ чак ни побољшаном извору воде за пиће [2].

Последњих година, све више пажње посвећује се новим технологијама за заштиту животне средине и контроли загађења. Токсични загађивачи могу имати штетне ефекте на људе и друга жива бића, што је довело до развоја различитих метода за њихово смањење [3]. Загађивачи животне средине представљају велики проблем широм света, јер нови загађивачи стално настају и представљају озбиљне здравствене и научне изазове. Загађење воде је посебно значајан еколошки проблем који негативно утиче на живе организме, јер се штетне материје испуштају у слатке и подземне воде. Главни извори загађења отпадних вода укључују индустрије као што су бојење, батерије, штампа, рударство, металургија, галванизација, пигменти, производња електричних уређаја, полупроводници и нуклеарна енергија [4]. Тешки метали, који су често канцерогени и присутни у великој количини због различитих извора (муљ, ђубрива, пестициди, комунални отпад, руднички и топионичарски остаци), представљају озбиљну претњу за људско здравље и животну средину. Иако су неки од тих метала неопходни за функционисање организма, њихово превише може довести до штетних ефеката, а други метали су потпуно непотребни и чак штетни и када су пристуни у траговима [5].

Да би се спречило испуштање ових опасних загађивача у екосистем, предлажу се нове технологије за пречишћавање воде. Многе технике, као што су хемијска преципитација, испаравање, екстракција растварачем, јонска размена, електрохемијски третман и мембранска филтрација, користе се у процесу уклањања загађивача. Међутим, за уклањање метала присутних у ниским концентрацијама, процес адсорпције се показује као најповољнији. Адсорпција нуди бројне предности, укључујући ниске трошкове, доступност, профитабилност, једноставност употребе и високу ефикасност, што је чини идеалном техником за уклањање како органских тако и неорганских загађивача из отпадних вода [6].

Глина је фино зрнаста природна сировина која се налази на површини земље и састоји се углавном од силицијум диоксида, глинице, воде и истрошених стена. Већ

више од једне деценије, глина се користи као ефикасан адсорбент за уклањање тешких метала из водених раствора. Њена пластичност омогућава да мења облик у зависности од садржаја воде, а када се осуши, постаје чврста [7]. Глина у контакту са водом формира кашу, јер молекули воде снажно привлаче њене минералне површине. Ово својство је чини корисном у грнчарској и керамичкој индустрији, где се користи за израду предмета попут тањира, шоља, чинија и играчака [8]. Поред тога, због своје адсорпционе способности, глина се широко примењује у уклањању токсичних јона метала из водених раствора, чиме доприноси заштити животне средине [9].

Глина као адсорбент има бројне предности у односу на друге комерцијалне адсорбенте, укључујући ниску цену, доступност, велику специфичну површину, нетоксичност и висок потенцијал за размену јона. Због ових својстава, научници све више истражују њену употребу за третман воде. Глина је природно негативно наелектрисана и ефикасна у адсорпцији металних катјона, што је чини погодном за уклањање тешких метала из водених раствора [10].

Процес адсорпције укључује различите механизме као што су јонска размена, површинско комплексирање и директно везивање катјона за површину минерала. У многим случајевима, глина пролази кроз предtretман како би се побољшала њена адсорпциона способност, што доводи до повећања површине, запремине пора и броја киселих места на површини. Ова модификација омогућава глини да боље упија нејонска органска једињења. Коришћење глине као адсорбента не само да решава проблем загађења, већ и нуди економично решење за третман отпадних вода, јер је јефтина и није потребно њено регенерисање [11].

Термин „загађивач” односи се на супстанце које физички, хемијски или биолошки мењају природни квалитет животне средине. Главни извори загађења су домаће, пољопривредне и индустријске активности, које користе велике количине воде и испуштају је као отпадно, са различитим загађивачима у зависности од делатности. Ови загађивачи укључују неорганске и органске хемикалије, биолошке агенсе, као и топлоту и зрачење [12].

Арсен (As) је један од најтоксичнијих елемената у животној средини, представљајући озбиљну претњу по здравље људи и животиња [13]. У природи се углавном јавља у два облика оксидације: арсенат (As(V)) и арсенит (As(III)), при чему је As(III) значајно токсичнији због своје веће растворљивости у воденим растворима [14].

Контаминација воде арсеном је један од највећих научних и здравствених изазова. Природни извори арсена у воденим системима укључују временске услове, вулканске емисије, ерозију стена и биолошке процесе. Са друге стране, антропогени извори, попут рударства, керамичке индустрије, пољопривредних хемикалија, прераде нафте, сагоревања угља и војних активности, значајно доприносе повећаном загађењу арсеном [15].

Брза урбанизација и индустријализација довеле су до алармантног пораста загађења, са проценом да се више од 60.000 тона арсена годишње емитује у животну средину. Према Светској здравственој организацији (СЗО), максимална препоручена концентрација арсена у води за пиће износи 10  $\mu\text{g/L}$  [16]. Ипак, милиони људи широм света су изложени вишим концентрацијама, што доводи до озбиљних здравствених последица. Продужена изложеност арсену повезана је са бројним обољењима, укључујући дијабетес, поремећаје циркулације, неуролошке компликације, дисфункцију јетре и бубрега, као и појаву карцинома коже и гангрене удова. Због тога је од кључне важности развој ефикасних метода за уклањање арсена из воде и спречавање његовог штетног утицаја на здравље људи и екосистеме [13].

Родамин Б је јарко обојена, водорастворљива боја која се широко користи у различитим индустријама као што су текстил, штампање, производња обојеног папира

и целулозе, као и у пластичној индустрији [17]. Међутим, ослобађање родамина Б у отпадне воде представља значајан ризик за здравље, јер може бити токсичан ако се прогута, удахне или апсорбује кроз кожу. Изложеност родамину Б може узроковати иритацију очију, коже, гастроинтестиналног и респираторног тракта, како код људи, тако и код животиња. Конвенционалне методе пречишћавања отпадних вода, као што су микробна деградација, коагулација, активни муљ и мембранска филтрација, показале су ограничену ефикасност у уклањању родамина Б из воде. Упркос томе, технологија адсорпције се истакла као један од најефикаснијих и најекономичнијих приступа за уклањање ове боје из отпадних вода [18].

Управљање отпадним адсорбентима представља значајан изазов у области пречишћавања воде и у истраживачким круговима, јер истрошени адсорбенти, након што су исцрпели своје способности за адсорпцију, могу представљати опасност за животну средину ако се не обраде на адекватан начин [19]. Тренутни приступи решавању овог проблема укључују технике као што су имобилизација истрошених адсорбената у чврстим материјалима као што су бетон са стакленом матрицом [20], бетон [21] или цигле од глине [22]. Ови материјали су коришћени за безбедно одлагање отпадних адсорбената, али постоји и растући интерес за употребу чврстих смола, попут незасићених полиестерских смола (enɡl UPR), као матрица за складиштење отпадних материја [23]. Важно је напоменути да чврсте смоле захтевају пунила како би се побољшала њихова својства, као што су отпорност на пламен, електрична и магнетна својства, као и механичка својства. Минерали као што је лискуни, који се већ користе у аутомобилској и другим индустријама, могу се користити као пунила за побољшање механичких и термомеханичких својстава ових композита. Примена таквих иновација може значајно побољшати безбедност и ефикасност процеса обраде и одлагања истрошених адсорбената, чиме се минимизирају потенцијални ризици по животну средину и људско здравље [24].

# ТЕОРИЈСКИ ДЕО

# 1. Глина

Глина је мекан и фино зрнаст природни материјал, пречника мањег од 0,005 mm. Најчешће је неорганичког порекла, осим у случајевима када садржи већу количину органских материја. Формира се током дугог временског периода кроз процес трошења и ерозије стена које садрже минерале попут фелдспата, познатог као „мајка глине“. Процес хидролизе фелдспата доводи до настанка минерала глине, попут каолинита (у каолинским глинама) и смектита (у бентонитним глинама). Глина такође може садржати мале количине кварца, металних оксида и органске материје. Њена пластичност зависи од величине честица, геометрије и садржаја воде. Када је влажна, глина се лако обликује, али након сушења или печења постаје чврста и непластична. Различите врсте глине могу имати различите степене пластичности у зависности од свог хемијског састава. На пример, неке врсте хлорита и лискуна остају непластичне чак и када су веома ситнозрнате, док друге постају пластичне након млевења. Глина задржава облик након обликовања и сушења, а при високој температури постаје тврда и губи своју пластичност [25].

У свим дефиницијама глине, величина честица представља кључни параметар, али до сада није утврђена опште прихваћена горња граница. Глине се разликују од других ситнозрних земљишта не само по величини честица, већ и по минералошком саставу. За разлику од глине, муљ је крупнозрнастији и не садржи минерале глине. Појединачне честице глине су увек мање од 0,004 mm [25].

## 1.1. Својства и класификација глине

Глина поседује различите физичка својства, као што су пластичност, скупљање под утицајем ватре, сушење без присуства ваздуха, финоћа зрна, боја након печења, тврдоћа, кохезија и способност површине да прихвати декорацију [26]. Хемијски, глине су водени алуминосиликати који садрже мешавину ситнозрнатих минерала глине, кристала других минерала и металних оксида [27].

На основу својих својстава, глине се деле у различите групе, као што су смектити (монтморилонит, сапонит), лискуни (илит), каолинит, вермикулит, серпентин, пирофилит (талк) и сепиолит [28]. Године 1962, научник Грим је предложио класификацију минерала глине, што је постало основа за њихову номенклатуру и разликовање [29]. Према његовој подели, најважније групе минерала глине су каолинит, монтморилонит и илит, а већина глине се састоји од једног или више минерала из ових група [29]. Глине и минерали глине карактеришу мала величина честица и сложена порозна структура са високом специфичном површином. Ова својства омогућавају интензивне физичке и хемијске интеракције са раствореним супстанцама. Ове интеракције настају услед електростатичког одбијања, кристалности и адсорпције, као и специфичних реакција измене катјона. Висока порозност и привлачна сила површине указују на значајну моћ везивања, што чини глине изузетно ефикасним у различитим применама [29].

На Слици 1 приказана је Гримова класификација минерала глине.



Слика 1. Класификација минерала глине према Грим-у [29]

Бентонит је врста глине која се углавном састоји од хидратисаног магнезијум-калцијум-алуминијум-силиката познатог као монтморилонит, минерал глине из групе смектита. Ова глина је високо колоидна и пластична, са изузетно финим честицама, а настаје *in situ* девитрификацијом вулканског пепела [30].

Термин монтморилонит се користи како за групу сродних минерала глине, тако и за специфичан минерал у оквиру те групе. Сметит је шири назив који обухвата минерале богате натријумом (Na), калцијумом (Ca), магнезијумом (Mg), гвожђем (Fe) и литијумом (Li). Најпознатији минерали у овој групи су Na-монтморилонит, Ca-монтморилонит, сапонит (Mg), нонтронит (Fe) и хекторит (Li) [31].

Илит, заједно са хлоритом, представља главну компоненту обичних глина и често се налази као примеса у кречњаку. Група илита укључује водени лискун, фенгит, брамалит, селадонит и глауконит (зелени глинени песак), који настају разлагањем неких лискуна и фелдспата [32].

Лоптаста глина је fino зрнаста, високо пластична седиментна глина која се углавном састоји од каолинита, лискуна и кварца, уз мање количине органске материје и других минерала. Ова врста глине има комерцијалну вредност због својих карактеристика, нарочито беле или скоро беле боје након печења. У поређењу са

примарном порцуланском глином, лоптаста глина садржи изузетно висок удео ситнозрнастих честица, од којих је 20–30% мање од 0,2  $\mu\text{m}$  и 45–60% мање од 1  $\mu\text{m}$  [33].

Хемијски састав различитих природних глина показује да се углавном састоје од глинице ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и силицијум-диоксида ( $\text{SiO}_2$ ), уз присуство гвожђа, калцијума и магнезијум-оксида у мањим количинама. Губитак на паљењу указује на нижи садржај угљеничних материја и виши садржај минералних компоненти. Ови резултати потврђују да глина и њени минерали имају велики потенцијал као ефикасни адсорбенти за уклањање различитих загађивача, посебно тешких метала, из воде и отпадних вода, захваљујући свом богатом саставу силицијум-диоксида, оксида глинице, гвожђа, калцијума и магнезијума [34].

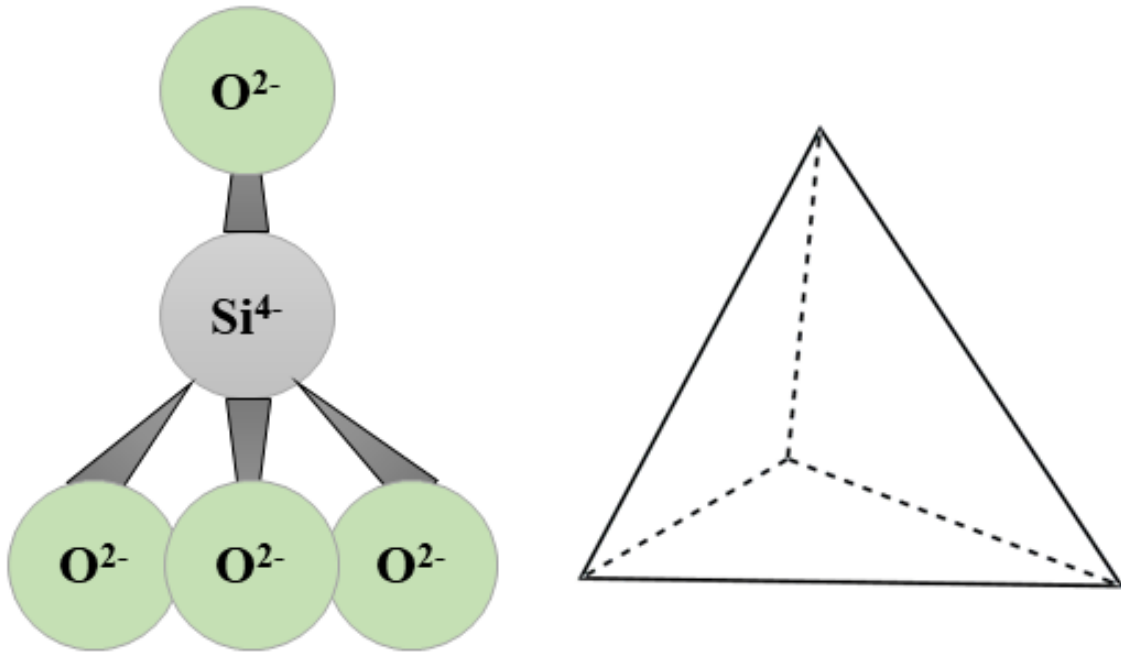
## 1.2. Структура глина

Глина игра важну улогу у природи и индустрији због своје структуре, минералног састава и хемијских својстава. Истраживања научника попут Роса [35] и Паулинга [36] помогла су у разумевању кристалне структуре глина. Већина минерала глине састоји се од танких слојева силицијума и алуминијума, који припадају групи филосиликата (слојевитих силиката). Ове структуре се формирају повезивањем силикатних плоча са металним атомима, кисеоником и хидроксилним групама.

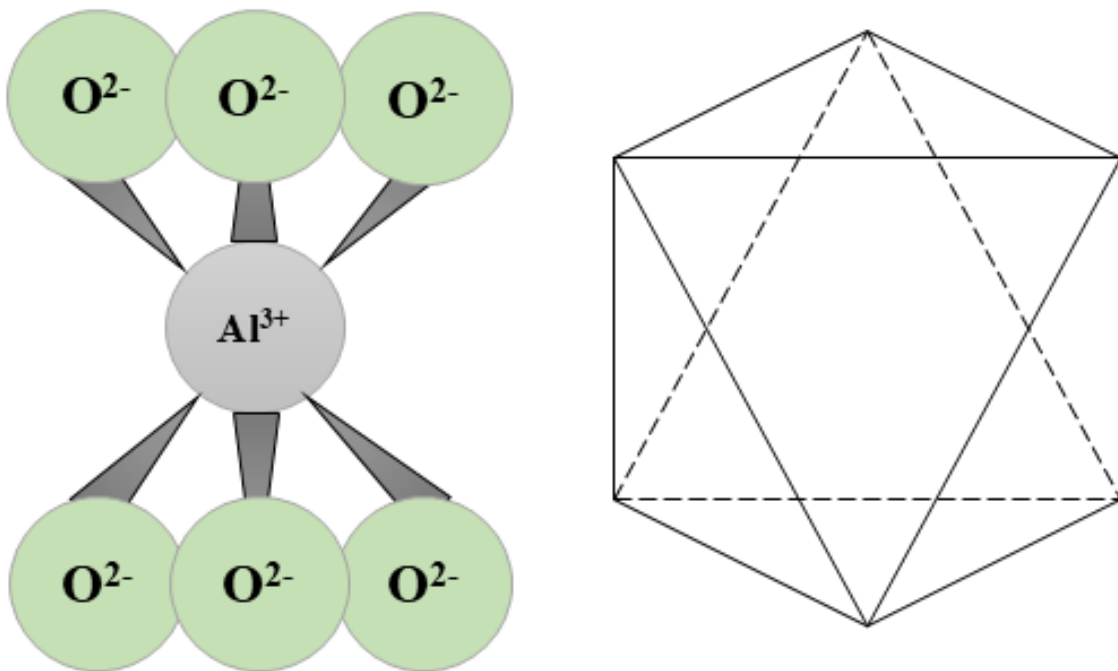
Глине могу бити различитих типова, а један од основних је 1:1, који има један тетраедарски и један октаедарски слој. Октаедарски слојеви су изграђени од хидроксилних група и јона магнезијума или алуминијума, који се распоређују у хексагонални образац [37]. Захваљујући својој посебној структури, глине имају широку примену у различитим областима, укључујући заштиту животне средине, прераду воде и индустрију грађевинског материјала. Октаедри се састоје од две равни хидроксилних јона између којих се налази раван јона магнезијума или алуминијума. Они су распоређени у хексагонални образац, који се назива октаедарски листови.

Минерали глине могу имати различиту структуру. Силикати са решетком типа 2:1 (трослојни) садрже два тетраедарска слоја силицијум диоксида, између којих се налази један октаедарски слој. У ову групу спадају минерали лисцуна и смектита, који су најчешћи међу глинама [37]. Групе серпентина и лискуна деле се на диоктаедарске и триоктаедарске типове, у зависности од броја јона у октаедарским слојевима [37].

Тип глиненог минерала 1:1 састоји се од једног тетраедарског слоја (Слика 2) и једног октаедарског слоја (Слика 3) [37].



Слика 2. Силицијумски слојеви се састоје од  $\text{SiO}_2^{4-}$  тетраедара повезаних на три угла формирајући хексагоналну мрежу у истом правцу који се називају тетраедарски слојеви [37].



Слика 3. Октаедар се састоји од централног катјона ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) окруженог са 6 кисеоника [37].

Структуре неких важних минерала глине су:

- **Каолинит** има бројне предности у индустријским и природним процесима због своје високе хемијске стабилности, ниског коефицијента експанзије и доброг капацитета измене катјона [38]. Његова структура се састоји од једног тетраедарског слоја (силицијум диоксид) и једног октаедарског слоја (алуминијум), што га сврстава у силикате типа 1:1. Због чврсте везе између ових слојева, нема међуслојног бубрења, а минерал остаје стабилан [9]. Везе унутар структуре су јаке, захваљујући Вандер Валсовим силама и водоничним везама [9]. Ова стабилност чини каолинит корисним у разним индустријским применама. Анализе узорака показују да у његовој кристалној решетки готово да нема супституције елемената, што доприноси његовој конзистентној структури и својствима [9].
- **Монтморилонити** (Смектит) припадају групи минерала са структуром 2:1, што значи да се октаедарски слој алуминијума налази између два тетраедарска слоја силицијум диоксида [39]. Слаба веза између ових слојева омогућава продор воде и изменљивих јона, што резултира способношћу бубрења. Ова особина чини монтморилоните корисним у индустријским применама као што су заптивни материјали, апсорбенти и средства за пречишћавање воде [9].
- **Бентонит** се сматра нечистом рудном глином јер садржи мешавину минерала, углавном монтморилонита, али и других кристалних структура [9].
- **Илити**, попут смектита, имају структуру 2:1, али се разликују по томе што су међуслојеви стабилизовани калијумовим ( $K^+$ ) јонима, што закључава структуру и смањује могућност бубрења. Калијум уравнотежује негативно наелектрисање, које је у илитима дупло веће него код смектита, што утиче на њихову стабилност и ограничену способност измене катјона [9].
- **Вермикулитне глине** су такође минерали структуре 2:1, али се разликују по средњем капацитету скупљања и бубрења. Главна разлика између вермикулита и илита је у замени калијумових ( $K^+$ ) јона у међуслоју магнезијумовим ( $Mg^{2+}$ ) јонима. Ово омогућава већи капацитет измене катјона у поређењу са илитом. Слојевита структура вермикулита садржи псеудохексагоналне шупљине, формиране од шесточланих тетраедарских прстенова, који су међусобно оријентисани у суседним тетраедарским слојевима [40].
- **Хлорити** припадају групи филосиликатних минерала, а њихова структура се састоји од слојева налик талку, који су правилно наслагани и имају негативно наелектрисање у 2:1 конфигурацији. Кључне карактеристике хлорита су:
  - Триоктаедарска структура – Са  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  на октаедарским позицијама.
  - Међуслојни хидроксидни слој – Позитивно наелектрисан, повезан водоничним (H) везама.
  - Тетраедарски катјони – Главни су  $Si^{4+}$  и  $Al^{3+}$  (у распону 0,4–1,8 атома по четири тетраедарске позиције). Понекад се  $Si^{4+}$  замењује  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Be^{2+}$  или  $B^{3+}$ .
  - Редовно смењивање триоктаедарских слојева и хидроксидних слојева, што ствара понављајуће растојање од -1,42 nm [39].
  - Баланс наелектрисања – Недостатак наелектрисања у лискунастом слоју делимично је уравнотежен позитивним хидроксидним слојем [9].

Глине су важни минерали који су, захваљујући својој слојевитој структури, изменљивим јонима и уникатним физичко-хемијским својствима, корисни у различитим индустријама и еколошким применама. С обзиром да глине могу апсорбовати и ослобађати јоне могу се користити за пречишћавање воде и уклањање загађивача. Када се навлаже, глине постају савитљиве и погодне за грнчарство, грађевину и индустријске примене. Такође имају способност да бубре, што је корисно у пољопривреди, геотехници и грађевинарству. Присуство воде између слојева олакшава обраду глина, што је важно у керамици и производњи опека.

Од приказаних структура у даљем тексту говориће се о вермикулиту.

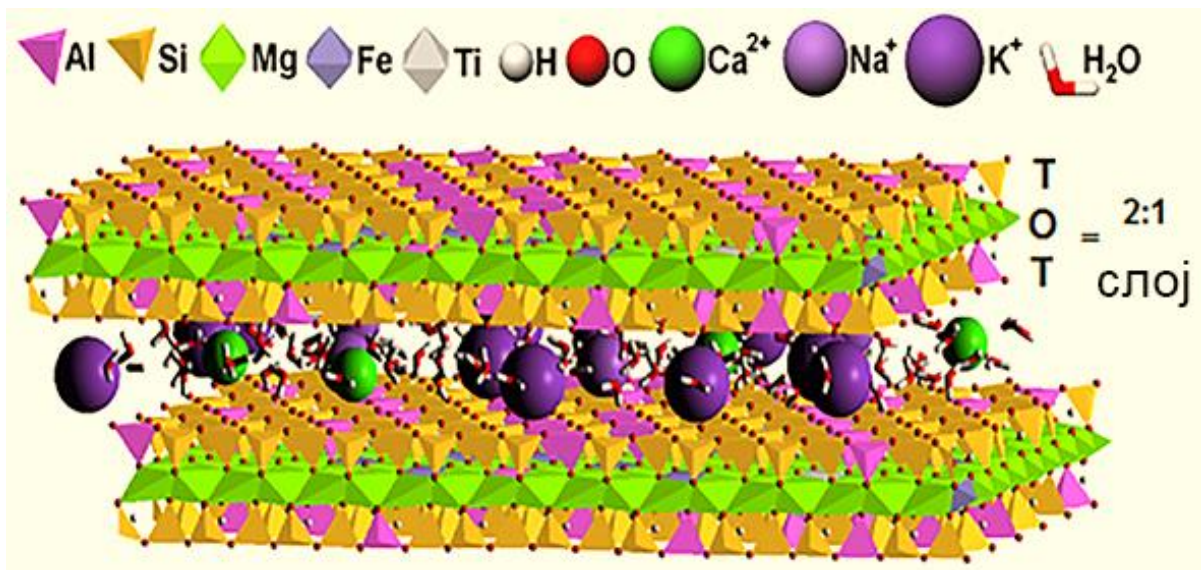
## 2. Вермикулит

Вермикулит је глинен минерал из групе силиката са слојевитом 2:1 структуром, сличан познатом монтморилониту. Припада породици мица и класификује се као триоктаедарски силикатни минерал. Сваки слој састоји се од октаедарски координисаних катјона—Mg(II), Al(III) и Fe(II) — који су смештени између тетраедарски координисаних катјона — Si(IV) и Al(III) [41].

Структурна формула вермикулита обично се приказује на основу половине јединичне ћелије, а општа формула гласи  $X_4(Y_{2-3})O_{10}(OH)_2M \cdot nH_2O$ , при чему су [41]:

- **M** – изменљиви катјони (Mg(II), Ca(II), Ba(II), Na(I), K(I)) који се налазе у међуслојном простору и компензују негативно наелектрисање;
- **Y** – октаедарски координисани катјони (Mg(II), Fe(II), Fe(III), Al(III)),
- **X** – тетраедарски координисани катјони (Si, Al).

Приказ структуре вермикулита дата је на Слици 4.



Слика 4. Приказ структуре вермикулита [40]

Вермикулит може имати две конфигурације: триоктраедарску и диоктраедарску. Његова идентификација се врши анализом (060) рефлексије на рендгенским дифрактограмима [42]:

- Диоктраедарски вермикулити имају међуслојни размак  $d_{(060)}$  у опсегу од 0,149 nm до 0,150 nm.
- Триоктраедарски вермикулити имају нешто већи размак, у опсегу од 0,151 nm до 0,153 nm [43].

Хемијски састав вермикулита варира, али се обично састоји од следећих компоненти:

- $\text{SiO}_2$ : 37%–42%
- $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 9%–17%
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 5%–18%
- $\text{MgO}$ : 11%–23%
- $\text{H}_2\text{O}$ : 5%–11%

Поред ових главних елемената, у вермикулиту, могу се наћи трагови Li, Cr, Ti и Ni.

Изоморфна супституција Si(IV) са Al(III) доводи до стварања нето негативног површинског наелектрисања ( $>0,6$  по структурној јединици). Ово негативно наелектрисање компензују изменљиви хидратизовани међуслојни катјони, укључујући Ca(II), Mg(II), Cu(II), Na(I) и H(I). Као резултат, вермикулит има високу капацитивност катјонске измене (CEC), која се креће у распону од 100–150 cmol/kg [44].

Присуство Mg(II) и мањих количина Ca(II), Na(I) и K(I) у међуслојевима омогућава вермикулиту изражена хидратациона својства. Структура вермикулита садржи интерламеларне слојеве воде, који пролазе кроз процесе хидратације и дехидратације, што додатно утиче на његова физичко-хемијска својства [44].

Међуслојни размак вермикулита зависи од величине катјона и присуства интерламеларне воде, а може се мењати у зависности од типа катјона или његовог стања хидратације [45]. Хидратационо стање вермикулита дефинише се бројем слојева воде у међуслојном простору [46]. Захваљујући својој посебној кристалној структури, вермикулит не само да поседује уобичајена својства других глинених минерала, као што су: катјонска размена, адсорпција, хемијска стабилност, могућност модификације, велика специфична површина, присуство активних површинских група, већ показује и јединствена својства, која га издвајају од осталих глинених минерала. Ова својства укључују: изузетну експанзиону способност (до 30 пута веће запремине), електричну, термичку и звучну изолацију, отпорност на ватру и мраз [47,48].

Вермикулит као природни 2D наноматеријал се због својих дводимензионалних структурних карактеристика, све више истражује у области наноматеријала. Да би се постигао пун потенцијал вермикулита у конструкцији нанокомпозита, неопходни су различити третмани смањења величине честица, интеркалације и ексфолијације, како би се формирали 2D нанослојни материјали:

- **Интеркалација** је процес уметања атома, јона или молекула у слојевиту структуру минерала, што доводи до формирања интеркалне структуре. Овај процес је посебно значајан за минерале глине са способношћу бубрења, као што је вермикулит [49].

- **Ексфолијација** подразумева раздвајање слојева вермикулита, тако да појединачни слојеви или групе неколико слојева постану слободно дисперговане јединице у одговарајућем растварачу или полимерној матрици [49].

За смањење величине честица вермикулита и добијање интеркалних или ексфолијационих структура користе се [41]:

- **Физичке методе**

- механичко млевење,
- ултразвучна обрада,
- микроталасна обрада.

- **Хемијске методе:**

- третман киселинама и базама,
- оксидациони третман,
- калемљење (графтовање) органских једињења,
- интеркалација специфичним јонима или молекулима.

Истраживања су показала да ове методе значајно проширују могућности примене вермикулита у различитим функционалним материјалима, као што су нанокоспозити, катализатори, еколошки адсорбенти и материјали са специфичним електричним и термичким својствима.

## 2.1. Методе модификације вермикулита

### 2.1.1. Активација киселином

Киселинска активација вермикулита је процес који доводи до значајних промена у његовој структури и својствима, чиме се побољшава његова примена у различитим областима, као што су адсорпција и катализа [50,51]. Овим процесом настају структурни дефекти који омогућавају да се на површину вермикулита вежу различити функционални агенси, као што је 3-меркаптопропил триметоксисилан (MPTS). Ова промена доводи до повећане киселости материјала, што убрзава хемијске реакције и чини вермикулит ефикаснијим у процесима адсорпције и каталитичких реакција.

Сам процес цепања вермикулита може се одвијати у пет фаза, при чему највећу улогу игра садржај алуминијума у октаедарском слоју. Прва промена која се дешава је замена међуслојних катјона са водоничним јонима, након чега долази до постепеног смањења октаедарског слоја. Ово цепање се наставља дуж међуслојних простора и хидроксилних група, чиме се структура минерала мења и отвара могућност за везивање додатних јона. Остатак тетраедарских плоча везује водоникове јоне и преостале катјоне, што додатно утиче на коначну стабилност материјала [52].

Поређењем вермикулита са другим 2:1 минералима глине (као што су флогопит, монтморилонит и сапонит) примећује се да се након третмана киселином у њему повећава садржај силицијума и формирају нова кисела места различитих јачина. Ово својство се испитује анализом амонијачне термопрограмисане десорпције ( $\text{NH}_3$ -TPD), која показује да се слаба кисела места јављају на температури од око 200 °C, а јака се

формирају између 250 и 300 °C. Ова испитивања су показала да вермикулит има боља адсорпциона својства у односу на флогопит и монтморилонит, али ипак нешто слабија од сапонита [41].

Ефикасност киселинске активације може се додатно побољшати механичким претходним третманом, применом различитих врста киселина или додавањем оксиданата попут водоник-пероксида. Механичка обрада, попут млевења, доводи до повећања специфичне површине и капацитета размене катјона, што омогућава боље продирање киселине у структуру вермикулита. На овај начин, потрошња киселине се смањује, а утицај процеса на животну средину минимизује [53].

Када је реч о примени у адсорпцији, резултати су показали да вермикулит који је прво третиран азотном, а затим лимунском киселином, има значајно већи капацитет адсорпције од сировог вермикулита. Конкретно, овај третиран материјал може да апсорбује 100,8 mg/g црвеног астразона и 150 mg/g метиленског плавог, што га чини веома ефикасним за примену у уклањању боја из водених раствора [54].

Као један од примера, египатски вермикулит је хемијски активиран коришћењем хлороводоничне киселине и водоник-пероксида. Испирање са хлороводоничном киселином довело је до делимичног разлагања његове слојевите структуре, док је третман водоник-пероксидом довео до високе раздвојености и фрагментације слојева, без значајне промене унутрашње структуре. Ови поступци су значајно утицали на фактор експанзивности вермикулита – док је код сировог вермикулита овај фактор износио 2,5, након киселинске активације повећао се на 14,8 што показује колико овај третман може побољшати својства овог минерала [41].

### **2.1.2. Органске модификације**

Органске модификације вермикулита односе се на промене у структури, саставу или третману вермикулита како би се побољшала његова својства и проширила његова примена у различитим индустријским и технолошким областима. Ове модификације обухватају физичке, хемијске и механичке процесе који омогућавају боље искоришћавање вермикулита у различитим функционалним материјалима.

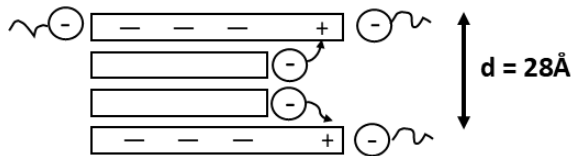
#### **2.1.2.1. Модификација површински активним супстанцама**

Вермикулит има негативно површинско наелектрисање и способност размене катјона, што значи да може лако да интерагује са различитим органским молекулима, као што су површинске активне супстанце. Ови сурфактанти могу проширити слојеве вермикулита, олакшавајући његову интеркалацију или ексфолијацију, или могу променити његову хидрофилност, чинећи га хидрофобним [55].

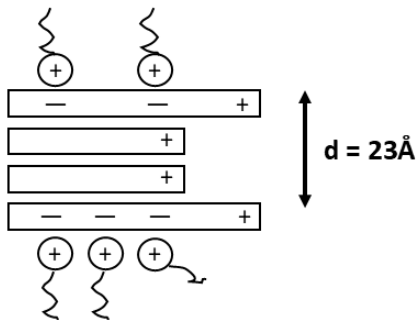
Истраживања су показала да катјонски сурфактанти могу прекрити површину вермикулита стварањем додатног слоја, али ширење слојева минерала је ограничено у поређењу са ањонским сурфактантима. Ањонски сурфактанти стварају електростатичке интеракције са позитивно наелектрисаним ивицама вермикулита, што омогућава потпуно ширење слојева и значајно повећање међуслојног размака. Додатно, повећање међуслојног размака зависи од дужине ланца сурфактанта (Слика 5) [55].

## Електростатичка интеракција

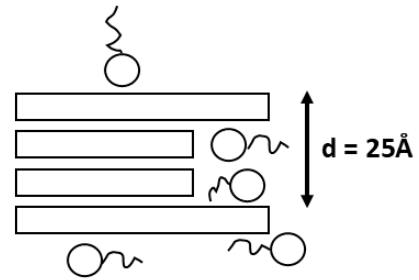
### Ањонске површински активне супстанце



### Катјонске површински активне супстанце



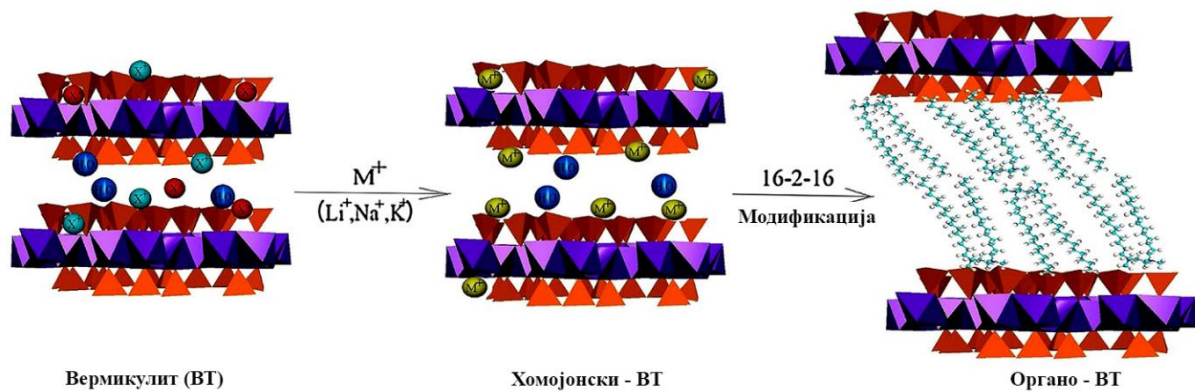
## Стерична интеракција



Слика 5. Шематски приказ електростатичких интеракција вермикулита са површински активним супстанцама [55]

Интеркалација вермикулита са катјонским сурфакантима изазвала је велико интересовање. Постоје две кључне напомене у вези са модификацијом вермикулита. Прво, додавање сурфаканата проширује међуслојни простор вермикулита и побољшава његову интеракцију са поливинилбутиралом (PVB), што доводи до повећања модула еластичности PVB-а. Друго, употреба ањонских сурфаканата у модификацији вермикулита резултира бољим пилингом и побољшаним механичким и термичким својствима у поређењу са катјонским сурфакантима у PVB нанокомпозитима [56].

Гемини сурфактанти су посебна класа молекула са две поларне групе и два алифатска ланца, а недавно су привукли пажњу за модификацију глиненых минерала [57,58]. Они имају предности у односу на конвенционалне сурфактанте, као што су ниже критичне мицеларне концентрације, боље влажење, пењење, већа ефикасност у смањењу међуфазне напетости уље/вода и антибактеријска својства. Један од таквих сурфаканата, 1,2-бис(хексадецилдиметиламонио)етан дибромид (16-2-16), успешно је испунио међуслојни простор вермикулита, Слика 6 [59].



Слика 6. Интеркалација помоћу Гемини сурфактанта (16-2-16) у међуслојни простор вермикулита [60]

### 2.1.2.2. Модификација силанима

Вермикулит који је активиран киселином се хемијски модификује коришћењем силанског средства за спајање, акриламида (преко полимеризације) и калемљења триетилен тетрамина. Ово резултира аминок-функционализованим адсорбентом са високим капацитетом адсорпције олова (Pb(II)) [61]. Једном модификован, вермикулит постаје веома компатибилан са полимерним матрицама. Може се или ексфолијирати (распршити у појединачне слојеве) или интеркалирати (уградити између полимерних ланаца), што доводи до полимерних нанокомпозита формираних механичким смицањем или мешањем.

Даље модификације укључују интеркалацију органских катјона (користећи олеил бис(2-хидроксиетил) метил амонијум) и калемљење силана (са глицидоксипропил триметокси силаном). Комбинацијом ових процеса настаје органо-вермикулит, који показује побољшану ексфолијацију, посебно у нанокомпозитима са 2,0 мас. % вермикулита. Нанокомпозити вермикулит/полистирен настају дисперговањем двоструко органо-модификованог вермикулита у полистирену полимеризацијом *in situ*. Како се садржај органо-модификованог вермикулита смањује, морфологија нанокомпозита се развија у три фазе: интеркалација високог садржаја, средњи прелаз у пилинг и потпуни пилинг са ниским садржајем пунила [62]. Нанокомпозити са 1 мас. % и 7 мас. % органо-модификованог вермикулита показују најзначајније ефекте на својства материјала. Све у свему, двострука органска модификација у великој мери побољшава коначна својства вермикулит/полистирен нанокомпозита [63].

### 2.1.2.3. Модификација органским мономерима

Вермикулит са интеркалираним сурфактантима показује умерену хидрофобност и већи међуслојни размак, што омогућава да се даље интеркалирају молекули органских мономера. На овај начин се могу припремити нови полимерни нанокомпозити са структурама интеркалације или ексфолијације унутар вермикулита путем *in situ* полимеризације [55].

Један пример укључује октадециламин, који се интеркалира у природни магнезијум-вермикулит. У нижим концентрацијама, молекули октадециламина формирају двослојну структуру, али са повећањем концентрације, молекули се преуређују и испуњавају међуслојни простор. Базални размак варира у зависности од концентрације и времена третмана. Такође, молекули аминотриазола се интеркалирају у Mg-вермикулит на рН 4, стабилизујући базални размак на 1,368 nm након 5 недеља третмана. У овом случају, аминотриазол замењује неке од  $Mg^{2+}$  катјона, док други остали катјони остају у међуслоју и координирају са молекулима аминотриазола [64].

Други пример укључује 4-винилпиридин, који се интеркалира у вермикулит путем јонске размене са галеријом бакар(II) јоноизмењивачког вермикулита. Резултат је поли(4-винилпиридин)-интеркалирани вермикулит, који чини нови полимерни нанокмполит са високим садржајем полимера. Тиме се показује да интеркалација органских молекула у вермикулит побољшава његова својства и да је *in situ* полимеризација мономера ефикаснија у стварању нанокмполита од традиционалних метода физичке обраде [65].

### **2.1.3. Модификација јонске размене**

Поред органских катјона или молекула, за модификацију вермикулита могу се користити и различити раствори соли као што су NaCl, CaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>, процесом јонске размене. Рефлексне линије ( $d(002)$ ) размаци за Na-вермикулит, Ca-вермикулит и Mg-вермикулит су 1,223, 1,474 и 1,448 nm, у зависности од типа соли који се користи за модификацију. Модификовани вермикулит са NaCl раствором показује смањену температуру на којој почиње експанзија, док вермикулити модификовани раствором CaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub> имају висок степен експанзије. Електростатичка привлачност између међуслојних катјона и молекула воде у међуслоју вермикулита игра кључну улогу у одређивању степена експанзије, што утиче на његова својства и примене [66].

## **2.2. Примене вермикулита**

Вермикулит има посебну двослојну структуру, капацитет за размену катјона, активну површину са функционалним групама, високу термичку стабилност и специфична својства термичке експанзије, као и еколошке предности. Због ових карактеристика, он се широко користи у различитим областима као што су адсорпција, пољопривреди (као супстрат за узгој), носачи катализатора, материјали отпорни на топлоту, фрикциони материјали и многе друге индустрије.

С развојем нанонауке и нанотехнологије, интересовање за примену вермикулита као природног дводимензионалног наноматеријала за производњу функционалних материјала све више расте. Његова потенцијална примена проширује се изван традиционалних поља као што су пољопривреда и екологија. Данас се вермикулит користи у различитим напредним областима, укључујући биомедицину, специјалне заштитне материјале, антибактеријске и полимерне композитне материјале, као и у другим индустријама које захтевају специфична својства овог материјала.

## 2.2.1. Адсорпција

### 2.2.1.1. Адсорпција јона тешких метала

Вермикулит има високу специфичну површину, негативно наелектрисање на површини и висок капацитет за размену катјона, што му омогућава изванредну способност адсорпције јона тешких метала [67]. Истраживања су показала да природни вермикулит из различитих региона има различите капацитете адсорпције за јоне тешких метала. На пример, вермикулит из Аскоса у Грчкој има капацитет адсорпције од 32,7 mg/g за Cu(II) и 37,8 mg/g за Ni(II) при рН 5,1 и 4,85, што показује да је процес адсорпције зависан од рН вредности [68].

За сирови вермикулит је утврђено да има капацитет адсорпције од 73 mg/g за Ag(I) и 117 mg/g за Cu(II), а процес адсорпције је спонтан и ендотерман [69]. Главни механизам адсорпције јона метала, као што је Ni(II), укључује улазак алкалних катјона у међуслој вермикулита, што узрокује колапс његових међуслојева. Адсорпција различитих металних јона на вермикулит прати одређени редослед капацитета: Mn > Ni > Zn > Cd > Cu > Pb, а капацитети опадају са смањењем рН и повећањем јонске снаге [70].

Интеркалирање вермикулита са металним комплексима, као што су [Cr(Urea)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> и [Al(Urea)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, показује да је вермикулит који је третиран са [Al(Urea)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> потпуно адсорбовао овај комплекс, док са [Cr(Urea)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> показује делимичну размену [71]. Такође, вермикулит је еколошки прихватљив и економичан адсорбент који се користи за уклањање ретких метала, као што су Cs(I), Sr(II), Eu(III) и Am(III) из водених раствора, што га чини корисним за управљање радиоактивним отпадом [72].

Динамичка адсорпција показује да се Cu(II) и Zn(II) могу ефикасно уклонити у бинарном систему, при чему је Zn(II) боље уклоњен од Cu(II). После адсорпције, метални јони као што су Cs<sup>+</sup> и Ce<sup>3+</sup> могу бити десорбовани разменом са Mg<sup>2+</sup> јонима, амонијум јонима или хидротермалним процесима у морској води, што додатно повећава ефикасност вермикулита као адсорбента [73,74].

Различите модификације вермикулита, као што су умерена механичка обрада, третман киселином, алкални третмани и интеркалација, доказано побољшавају капацитет адсорпције овог минерала, посебно у односу на јоне тешких метала. У поређењу са сировим вермикулитом, млевени вермикулит показује повећање капацитета адсорпције за Mn<sup>2+</sup> за 19%, док ултразвучно мљење на 20 kHz у воденој дисперзији повећава капацитет адсорпције за 31% [75].

Соникација вермикулита у раствору водоник пероксида (35%) доводи до значајног повећања капацитета адсорпције на 36,8 mg/g, што представља 30% повећање у односу на сирови вермикулит. Механички третмани попут вибрационог мљења доводе до смањења величине честица и повећања активних површина, што доприноси побољшању адсорпције, посебно за јоне олова (Pb<sup>2+</sup>) [76].

Такође, киселински и базни третмани, као и комбиновани кисело-базни третмани, показали су добар капацитет адсорпције за јоне Cu<sup>2+</sup>, док је алкални третман посебно ефикасан за уклањање металних јона и боја [77]. Киселински активиран вермикулит и вермикулит активиран пероксидом показали су већу адсорпцију за јоне тешких метала, са активираним пероксидом који је био ефикаснији за уклањање кадмијума и олова. Модификација вермикулита наношењем хитозана значајно побољшава његов капацитет адсорпције, нарочито за уклањање јона Cd<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup>. У овим случајевима, умрежавање

хитозана са епихлорохидрином резултира новим адсорбентом који има побољшане капацитете адсорпције за ове јоне [78].

Третмани са тиолским групама, као што су L-цистеин и цистеамин хидрохлорид, такође побољшавају капацитет адсорпције вермикулита за  $\text{Hg}^{2+}$ , са највишим капацитетом за СТА-VТ адсорбент ( $83 \mu\text{mol/g}$ ). Адсорпција  $\text{Hg}^{2+}$  зависи од комбинације јонске размене, електростатске привлачности и хемијског комплексирања. Третмани са различитим тиолским и аминским групама, као што су меркаптоетиламин (МЕА) и меркаптопропилтриметоксисилан (МРТМС), такође значајно побољшавају капацитет адсорпције  $\text{Hg}^{2+}$  јона, са највишим резултатима за МРТМС - вермикулит [79].

Наношење оксида или других неорганских компоненти на вермикулит показало се као веома ефикасна метода за побољшање његове адсорпције на јоне тешких метала. На пример, композит Mg-Al двоструког слојевитог хидроксида (MgAl-LDH) и вермикулита (ВМТ) показује боље перформансе у сорпцији и регенерацији у односу на традиционални MgAl-LDH, захваљујући значајно побољшаној специфичној површини и каналима за пренос који су побољшани захваљујући порозној 3D структури [80].  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -вермикулит такође показује синергистички ефекат у конкурентној адсорпцији јона Ni(II) и Cu(II) у поређењу са сировим вермикулитом. Максимални капацитет адсорпције је био  $53,1$  и  $59,7 \text{ mg/g}$  за Cu(II) у појединачним и бинарним системима, односно  $94,6$  и  $101,3 \text{ mg/g}$  за Ni(II) у истим условима [81].

#### **2.2.1.2. Адсорпција боја**

Вермикулит, због своје способности размене катјона, порозне структуре, међуслојног растојања и активне површине, може да има јаче афинитете са молекулима боје и да их тако ухвати из воденог раствора. Различите врсте вермикулита (сирови, експандирани) показују различите капацитете адсорпције за боју као што је *Basic Red 9* [82]. Адсорпција зависи од молекуларне структуре боја – на пример, кристално љубичаста боја и метилен плави имају исти јонски набој, али се разликују по молекуларној структури, што утиче на процес адсорпције [83]. Изотерме адсорпције показују да се адсорпција метилен плавог не уклапа у Лангмуиров модел, док адсорпција кристално љубичасте боје прати овај модел. То је због стеричког ефекта који линеарна структура метилен плавог може изазвати [84].

Модификација вермикулита различитим физичким и хемијским методама побољшава његова адсорпциона својства. Третман киселином уз фино мљење, коришћењем  $1 \text{ mol/L HNO}_3$  раствора, побољшава мезо- и микропорозност, повећавајући укупну запремину пора и тиме адсорпциони капацитет вермикулита за *Astrazon Red* са  $55 \pm 7$  на  $136 \pm 7 \text{ mg/g}$ . Овај поступак доводи до већег адсорпционог капацитета у поређењу са грубо млевеним материјалом [53].

Даља модификација киселином активираниог вермикулита раствором NaOH додатно повећава његов адсорпциони капацитет у односу на узорке третиране само киселином. Студије показују да је адсорпциони капацитет модификованог вермикулита порастао са  $48 \pm 2$  на  $203 \pm 4 \text{ mg/g}$  за метилен плаву и са  $51 \pm 1$  на  $127 \pm 2 \text{ mg/g}$  за *Astrazon Red* боју. Ови адсорбенти су показали ефикасност током седам циклуса адсорпције и регенерације [85].

### 2.2.1.3. Адсорпција амонијума и фосфата

Амонијак и фосфати су штетни за водену средину јер изазивају токсичност, еутрофикацију и троше кисеоник. Због тога је њихово уклањање из отпадних вода веома важно, а у Кини је постављен стандард од мање од 5 mg/L за испуштање отпадних вода. Вермикулит, минерал са добрим адсорпционим и јоноизмењивачким својствима, користи се за уклањање амонијума и фосфата. Испитивања су показала да је главни механизам уклањања јонска измена [86].

Студија третмана воде са амонијумом и хуминским киселинама показала је да је највећи део амонијума уклоњен вермикулитом. Присуство органских киселина и металних јона смањује адсорпцију, а највећи утицај има лимунска киселина, док су магнезијум и калцијум највећи конкурентни јони. Укупна стопа опоравка адсорбованог амонијума била је 94,6% [87].

Вермикулит се може користити и за уклањање фосфата из воде. Када се третира биомасом алги и пиролизом претвори у нанокмпозит биоугља са SiO<sub>2</sub>, он постиже бољу ефикасност у уклањању фосфата него немодификован биоугаљ. То је захваљујући SiO<sub>2</sub> честицама које служе као сорпциона места путем електростатичких интеракција. Ови нанокмпозити се могу успешно регенерисати помоћу раствора NaOH [88].

Такође, плутајући адсорбенти направљени од ексфолијраног вермикулита (ЕВ) на 380 °C показали су добру адсорпцију, са површином од 58,6 m<sup>2</sup>/g и садржајем угљеника од 62,2%. Највећи Лангмуров капацитет адсорпције био је 4,34 mg/g [89].

Модификовани вермикулит са La(OH)<sub>3</sub> показао је јак афинитет према фосфатима, са максималним капацитетом адсорпције од 79,6 mg P/g на 25°C. Синтетичка отпадна вода је достигла 97,9% адсорпције за само 10 минута. Овај процес зависи од рН вредности, али је мало погођен присуством других јона. Истрошени адсорбент се може регенерисати и поново користити за уклањање фосфата [90].

### 2.2.1.4. Адсорпцију уља или органских растварача

*In situ* карбонизација органских материја причвршћених на површину или интеркалраних у међуслојни размак вермикулита је нова метода за модификацију његових површинских својстава. Један од приступа је производња угљеничних наноструктура на „спужастом“ вермикулиту коришћењем хемијског таложења из паре (CVD) етанола у присуству Fe/Мо катализатора на температурама од 600 до 900 °C. Овај катализатор је омогућио раст 2–3% угљеничних нановлакана, што је довело до повећања апсорпције сојиног уља, дизела и моторног уља за 500% [91].

Друга техника укључује интеркалацију поравнатих угљеничних наноцеви (УНЦ) у слојеве вермикулита, што је резултирало хибридним материјалом са садржајем УНЦ-а од 11,4% до 94,8%. Овај материјал је имао капацитет адсорпције од 26,7 g/g за дизел уље када је садржај УНЦ -а био 91%, због велике порозности настале интеркалраним растом УНЦ -а [92].

Још један метод је интеркалација глицерола у експандирани вермикулит, који је затим подвргнут карбонизацији. Овај процес је повећао ефикасност уклањања проливених уља у води (дизел, сојино и моторно уље) за 600% у односу на експандирани вермикулит. Конкретно, вермикулит обложен угљеником, добијен импрегнацијом глицеролом и термичким третманом на 700 °C, показао је оптимални капацитет адсорпције од 5,4 g/g за сојино уље [93].

## **2.2.2. Катализа**

Носачи катализатора имају кључну улогу у њиховој ефикасности, а минералне глине и метални оксиди су посебно занимљиви због своје термичке стабилности, велике површине и добрих адсорпционих и каталитичких својстава.

Активирани вермикулит може се директно користити као катализатор, јер садржи активна кисела и базна места. Међутим, сирови вермикулит има ограничену каталитичку активност. Да би се овај проблем превазишао, вермикулит се често користи као носач за различите композитне катализаторе. Ови катализатори се примењују у реакцијама у гасној, течној и чврстој фази, укључујући разградњу загађивача у животној средини, као и у хемијској синтези и конверзији супстанци.

### **2.2.2.1. Катализа за заштиту животне средине**

Због енергетског појаса мањег од 4 eV, вермикулит се може понашати као полупроводнички материјал и деловати као фотоактивни катализатор под UV зрачењем. Ова својства су коришћена за разградњу загађивача, попут сулфаметоксазола (SMX) и триметоприма (TMP), при чему је брзина деградације значајно повећана уз присуство вермикулита у систему [94].

Фоторазградња мешавине фармацеутских загађивача ниске концентрације (TMP, SMX, карбамазепин - CBZ, и диклофенак - DCF) остварена је коришћењем вермикулита као фотоактивног катализатора у комбинацији са соларним напредним оксидационим процесом. Најбољи ефекат фотодеградације био је за DCF, а најслабији за CBZ. Додавањем водоник пероксида ( $H_2O_2$ ) значајно је повећана брзина деградације, уз постигнуто уклањање 48% раствореног органског угљеника [95].

Поређењем вермикулита са титанијум диоксидом ( $TiO_2$ ), показало се да су проценти уклањања DCF и SMX слични [96]. Унапређење катализатора је постигнуто допингом наночестица церијум-оксидом ( $CeO_2$ ) у вермикулит, чиме је добијен катализатор са бољом фотокаталитичком активношћу од комерцијалног Евоник P25. Поред реакција у гасној фази, вермикулит модификован  $TiO_2$  показао је добру активност у фотокаталитичкој разградњи боја у воденом раствору [97].

### **2.2.2.2. Катализа за синтезу и конверзију**

Минерали глине и њихови композити, укључујући вермикулит, користе се као катализатори у различитим органским и неорганским реакцијама. Захваљујући великој површини, високој термичкој стабилности и каталитичким својствима, катализатори на бази вермикулита имају широку примену у реакцијама попут ацилације, алкилације, изомеризације, раста кристала и наноматеријала.

Катализатори засновани на вермикулиту показују високу ефикасност у реакцији метанаације угљен-моноксида (CO). На пример, композит експандираног вишеслојног вермикулита (ВМТ) и NiO, добијен микроталасном синтезом, показао је конверзију CO од 99,6% и селективност ка  $CH_4$  од 93,8% на 400 °C. Додатно, вермикулит модификован плазмом, са ниским садржајем Ni (0,5 мас.%), остварио је 93,5% конверзије CO на 450

°C. Ови резултати указују на потенцијал вермикулита као носача за катализаторе у процесима гасне фазе [98].

У течној фази, нанокмпозит паладијум/вермикулит (1 мас. % Pd) испитан је у селективној хидрогенацији  $\alpha,\beta$ -незасићених карбонилних једињења. Катализатор је показао високу селективност ка жељеном алкохолном производу, што га чини корисним за финохемијску синтезу [99].

Вермикулит промовисан CuO показао се као обећавајући катализатор за потпуну оксидацију етанола, са селективношћу ка CO<sub>2</sub> већом од 99% када је био модификован са 3% Cu или Ag. Такође, експандирани вишеслојни вермикулит (EBC-BMT) је коришћен као носач катализатора за хидрохлорисање ацетилена, при чему је постигнута висока конверзија ацетилена (97,3%) и селективност ка винил-хлориду (100%). Ови резултати показују да вермикулит може бити стабилан и ефикасан носач катализатора у различитим индустријским применама [100].

### **2.2.3. Пуниоци у полимерним материјалима**

У последњим годинама, наночестице пунила као што су наноглина постале су предмет великог интересовања због својих потенцијалних предности у формирању полимерних композита. Неке од предности укључују повећану механичку чврстоћу, смањену пропустљивост гаса, супериорну отпорност на пламен и чак повећану транспарентност, што отвара нове технолошке могућности у различитим индустријама [101]. За припрему нанокмпозита глина-полимер користе се различите методе, као што су интеркалација растварача и *in situ* полимеризација, које омогућавају полимерним ланцима да уђу у галерије силикатних глина, чиме се побољшава структура нанокмпозита [102].

Честице вермикулита побољшавају чврстоћу и издржљивост полимерних материјала, што је кључно за развој напредних материјала. Уграђивање вермикулита побољшава термичку стабилност полимера, чинећи их отпорнијим на високе температуре и механичка напрезања. Вермикулит нанокмпозити такође побољшавају отпорност на пламен и смањују пропустљивост гасова, што их чини погодним за употребу у индустријама као што су аутомобилска и електронска [103].

## **3. Уклањање загађивача из воде**

Вода представља један од основних елемената живота на Земљи [104]. У многим деловима света, вода се често третира као економско и друштвено добро [105]. Око 71% укупног светског садржаја воде чини око 2,5% чисте воде [106]. Свежа вода је неопходна за одржавање живота и екосистема. Реке, језера, баре, подземне воде и потоци представљају неке од ресурса слатке воде [107]. За људске и индустријске потребе доступно је око 1% све воде, док остатак чине неупотребљиви извори као што су подземне воде и глечери. Међутим, ови ресурси се исцрпљују услед континуираног раста становништва и индустријализације. Други разлози за недостатак и исцрпљивање свеже воде укључују климатске промене, међугодишње климатске варијације и њено коришћење у производњи енергије. Недостатак слатке воде постао је озбиљан еколошки проблем [108]. Према извештају Уједињених нација ФАО (2007), апсолутна несташница

воде могла би погађати око 1,8 милијарди људи који живе у земљама са озбиљним недостатком воде, а проблем доступности воде могао би постати глобалнији и обухватити две трећине светске популације. Да би се решили проблеми недостатка воде, важно је поново користити воду из постојећих отпадних вода или пронаћи алтернативне водне ресурсе за људску употребу.

Пречишћавање отпадних вода представља потенцијално решење за обнову воде из индустријских отпадних вода које настају током производних и других индустријских активности [109]. С обзиром на велике количине отпадних вода, као и на разноврсност индустрија које их генеришу, третман отпадних вода је од пресудног значаја за заштиту животне средине. Загађивачи који се налазе у индустријским отпадним водама укључују тешке метале, боје, пестициде, хербициде, фармацевтске производе и друга ароматична једињења [110]. Када ове супстанце продру у животну средину, могу постати велика претња. Иако загађивачи у ниским концентрацијама можда не узрокују непосредну штету, њихова акумулација у животној средини може довести до озбиљних последица. Ефлуенти из рударске, петрохемијске и текстилне индустрије, као и индустрије боја, садрже токсичне хемикалије које представљају опасност по људско здравље [111]. Висока концентрација тешких метала посебно је уочљива у земљишту и води. У многим земљама у развоју, ризик од загађења воде и њене употребе у свакодневном животу наставља да расте.

### 3.1. Арсен - As(V)

Арсен је двадесети по реду највећи природни металоид који се налази у земљиној кори и познат је по својим штетним ефектима како на људе, тако и на морски живот. Велика већина загађења животне средине произлази из људских активности, а контаминација овим загађивачима излаже милионе људи потенцијално фаталним проблемима, као што су болести изазване загађеном водом, контаминираном храном и водом која се користи за наводњавање [112]. Арсен показује и високу покретљивост у животној средини. Његова мобилност у великој мери зависи од врсте матичног минералног облика, оксидационог стања и механизма који омогућавају његову мобилизацију [113]. У погледу оксидационог стања, арсен може постојати у четири различита облика: арсенит (As(III)), арсенат (As(V)), арсен (As(0)) и арсин (As(III)). Од ових четири облика, најзаступљенији су неоргански арсенит и арсенат, који се обично налазе у води [114]. У даљем тексту приказаће се технике уклањања арсена из воде.

#### 3.1.1. Технике за уклањање арсена из воде

Хемија и састав воде која је контаминирана арсеном су главни фактори који одређују ефикасност уклањања арсена [115]. Већина доступних технологија уклањања је ефикаснија за арсенат, с обзиром на то да је арсенит углавном ненаелектрисан при рН испод 9,2 [116]. Ово чини тровалентни облик арсена мање доступним за преципитацију, адсорпцију или размену јона. Због тога се сматра да су технологије третмана ефикасније када се користи двостепени приступ, који се састоји од почетне оксидације арсенита у арсенат, а затим примене техника за уклањање арсената [117]. Слика 7 даје преглед тренутно доступних технологија које се могу користити за уклањање арсена из воде.



Слика 7. Различите технике које се користе за уклањање арсена из воде [118]

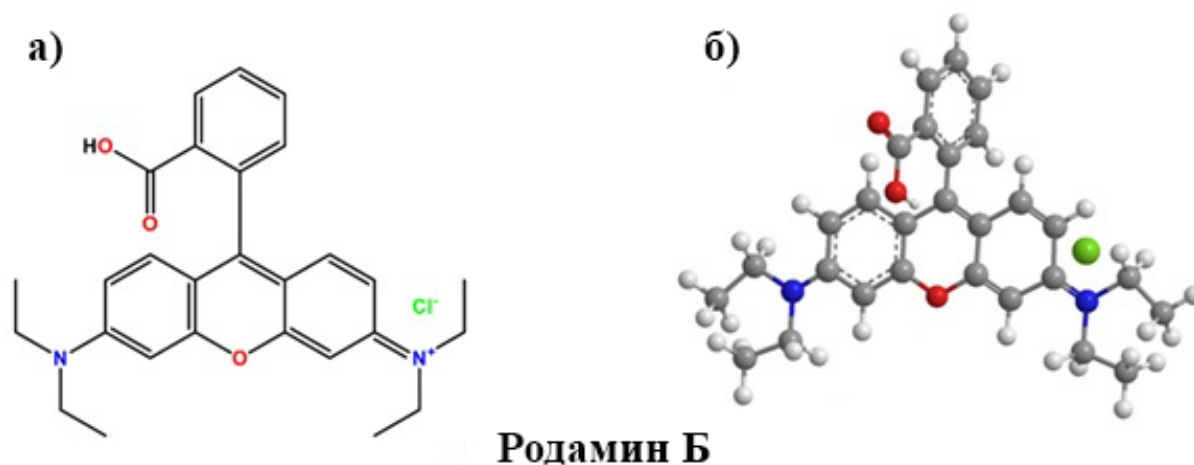
- **Оксидација** се користи за претварање растворљивог арсенита у арсенат, што је важан корак у процесу уклањања арсена из воде. Међутим, овај процес сам по себи не уклања арсен, већ се мора пратити неком од техника уклањања, као што су адсорпција, коагулација или размена јона [119]. За подземне воде са недостатком кисеоника (аноксичне), оксидација је посебно важна, јер је арсенит преовлађујући облик арсена при скоро неутралном рН [120]. Поред атмосферског кисеоника, разне хемикалије и бактерије такође се користе за директну оксидацију арсенита у води.
- **Коагулација и флокулација** су две често коришћене и добро документоване методе за уклањање арсена из воде [121]. У процесу коагулације, позитивно наелектрисани коагуланси, као што су алуминијум-сулфат ( $Al_2(SO_4)_3$ ) и гвожђе хлорид ( $FeCl_3$ ), смањују негативно наелектрисане колоиде, што доводи до судара и повећања честица. Флокулација укључује додавање ањонског флокуланта који неутралише или премошћава наелектрисање између већих честица, што доводи до формирања флокула. Током ових процеса, растворени арсен се трансформише хемикалијама у нерастворљиву чврсту супстанцу, која се касније таложи [122]. Алтернативно, растворљиве врсте арсена могу се интегрисати у фазу металног хидроксида и ко-преципитирати. У свим овим случајевима, чврсте материје могу бити уклоњене процесима као што су седиментација или филтрација [119].

- **Мембранска филтрација** је веома ефикасна техника за уклањање различитих загађивача из воде, укључујући арсен, који је један од најопаснијих загађивача у водама. Како је поменуто, мембране делују као селективне баријере које омогућавају пролаз само одређеним молекулима, док се остали загађивачи задржавају. Ово је нарочито корисно за производњу воде за пиће, где је квалитет воде критичан. Процеси мембранске филтрације могу се поделити на два основна типа у зависности од притиска који се користи [123]:
- Мембрански процеси ниског притиска: Ови процеси користе мањи притисак за транспорт воде кроз мембрану. То укључује [124]:
    - Микрофилтрација (МФ): Овај процес уклања веће честице као што су честице прашине, микроорганизми и органски материјали, али не уклања растворене соли или молекуле.
    - Ультрафилтрација (УФ): Ова техника уклања веће молекуле као што су протеини и вируси, али не уклања растворене соли као што је натријум.
  - Мембрански процеси високог притиска: Ови процеси користе већи притисак, што омогућава филтрацију много ситнијих молекула. То укључује [124]:
    - Реверзна осмоза (РО): Ова техника уклања чак и најмање молекуле, као што су соли, метали (нпр. арсен) и други загађивачи.
    - Нанофилтрација (НФ): Слична реверзној осмози, али са нешто већим порима, па је ефикасна у уклањању већих молекула, али не уклања све растворене соли.
- **Адсорпција** је процес у којем се користе чврсте материје као медијум за уклањање супстанци из гасовитих или течних раствора [120]. Супстанце се одвајају из једне фазе и акумулирају на површини друге, а процес је вођен ван дер Валсовим и електростатичким силама између молекула адсорбата и површинских атома адсорбента. Због тога је важно окарактерисати својства површине адсорбента, као што су површина и поларитет, пре него што се користи за адсорпцију [125].
- Велики број сорбената је истраживан за различите примене, укључујући активни угаљ, црвени муљ, летећи пепео, пилеће перје и гвожђе са нултом валентношћу [126]. Адсорпција гвожђем је нова техника за третман воде контаминиране арсеном, јер постоји висок афинитет између гвожђа и арсена. Гвожђе може уклонити арсен тако што делује као сорбент, копреципитант или редуктор [124]. Адсорпција је најпопуларнија техника за уклањање арсена, јер је ефикасна, једноставна за употребу и економична, без производње муља. Међутим, зависна је од концентрације система и рН вредности, са оптималним условима за арсенат и арсенит у одређеном рН опсегу. Такође, контаминирана вода обично садржи и друге јоне, попут фосфата и силиката, који се такмиче за места адсорпције. Ефикасност адсорпције може бити ометена и типом адсорбента, јер већина конвенционалних адсорбената има ниску специфичну површину и слабе интеракције са металним јонима, што ограничава њихову способност уклањања арсена испод дозвољених граница [118].
- У даљем наставку биће описана и боја Родамин Б која је такође коришћена за адсорпцију.

## 3.2. Родамин Б

Према пореклу и хемијској структури, боје се деле на природне и синтетичке, при чему синтетичке чине већину и добијају се хемијским поступцима. Азо боје су најзначајније за бојење папира, коже и пластике, док су антракинонске боје друга по величини група и јављају се у природи, у микроорганизмима, лишјајевима и биљкама. Индиго боја је позната по свом специфичном плавом тону и користи се у разним применама, укључујући текстилну индустрију и полупроводнике [127].

Родамин Б (РБ) је синтетичка боја која се често користи у текстилној и прехранбеној индустрији. Овај светло црвени флуоресцентни пигмент је популаран због своје високе растворљивости у води и ниске цене. Међутим, као и многе друге боје, има сложену хемијску структуру и није биоразградива. Родамин Б је отпорна на светлост, топлоту и оксидацију, али неке студије је повезују са штетним ефектима, укључујући канцерогене и мутагене особине. Такође може изазвати здравствене проблеме попут упала дисајних путева, оштећења коже, јетре и бубрега. Осим тога, користи се као флуоресцентни трагач за анализу водених токова [128]. 2D и 3D структура Родамин Б боје дата је на Слици 8.



Слика 8. 2D и 3D структура Родамин Б боје коришћене у експериментима адсорпције

Ова боја припада породици ксантина и широко се користи у биолошким, аналитичким и оптичким наукама [129]. Њена примена обухвата производњу папира, текстила и коже, као и бојење флуоресцентних ћелија. Међутим, ова боја се често налази у отпадним водама, што доводи до озбиљних еколошких проблема. Неконтролисано ослобађање РБ у водена тела може имати штетне ефекте на људе и живи свет, посебно у контаминацији подземних вода. Услед тога, бројна истраживања су се фокусирали на методе уклањања ове боје, а њена употреба у прехранбеним производима је забрањена. Ипак, неки трговци настављају да користе РБ као адитив за храну, што представља ризик за здравље потрошача. Стога је развој поузданих метода за детекцију РБ у различитим узорцима од великог значаја [130].

Постоји више техника за уклањање РБ боје, укључујући електростатичко таложење, коагулацију, мембранску филтрацију, каталитичку апсорпцију угљеника и различите оксидационе методе. Технологије хемијске оксидације се деле на конвенционалне и напредне процесе оксидације, који играју кључну улогу у смањењу загађења узрокованог овом бојом [131].

Различити пољопривредни остаци, као што су кора бора, грејпфрута, репице, љуска кикирикија и пистаћа, испитани су као потенцијални адсорбенти за уклањање Родамин Б боје из отпадних вода. Велика присутност ових материјала у природи чини их економичним решењем за пречишћавање воде. Коре банане, кромпира и краставца такође су тестиране у овој сврси, а њихова хемијска структура и површинска својства утичу на ефикасност адсорпције ањонских и катјонских боја [132].

Истраживања показују да су адсорптивне методе, укључујући употребу активног угља добијеног из дрвених остатака, пиљевине и пиринчаних љуски, обећавајуће за третирање загађених вода. Такође, микроалге попут *Chlorella pyrenoidosa* показале су се као ефикасни био-адсорбенти за уклањање РБ. Поред тога, нанокмозити на бази магнетита и угљеника су тестирани за екстракцију боја из отпадних вода [129].

Пигменти попут РБ имају велики утицај на животну средину, јер нарушавају биолошке процесе, укључујући фотосинтезу, због своје интензивне боје и оптичких својстава. Зато је неопходно смањити њихову концентрацију у отпадним водама на безбедан ниво. Постоји хитна потреба за развојем ефикасних и приступачних адсорбената који ће брзо уклањати токсичне загађиваче и спречити њихов штетан утицај на екосистем [133].

### **3.2.1. Различити адсорбенти за уклањање Родамин Б боје**

Адсорпција се сматра најпогоднијом стратегијом за уклањање боја из воде, при чему је избор адсорбената кључан за ефикасност процеса. Адсорбенти за уклањање Родамина Б могу бити органски или неоргански.

#### **3.2.1.1. Органски адсорбенти**

Међу органским адсорбентима могу се наћи пољопривредни отпад и угљенични материјали. Истраживачи су у последњих десет година користили различите биоадсорбенте на бази биомасе за уклањање боја из водених средина, укључујући Родамин Б. Пољопривредни остаци као што су коре банане, поморанце, кромпира, краставца, нара, кафе и дрвета *Artocarpus odoratissimus* показали су се као ефикасни адсорбенти [134]. *Artocarpus odoratissimus*, познат као *Tarp* у Брунеју, коришћен је за уклањање Родамина Б из воде. Употреба његове коре и унутрашњег дела као адсорбената смањује проблеме са одлагањем отпада и доприноси пречишћавању отпадних вода [135]. Коре банане, богате угљеником, ефикасне су у уклањању токсина из воде, а пошто је банана једно од најконзумираних воћа, велики број коре завршава као отпад, што је подстакло истраживања њене примене у пречишћавању воде [136]. Такође, коре кромпира и краставца су упоређиване као природни адсорбенти за уклањање ањонских и катјонских боја, укључујући Родамин Б [132]. Талог кафе је такође испитиван као ефикасни, нискотрошковни адсорбент за уклањање органских и

неорганских загађивача из воде [137]. Поред тога, шишарке *Casuarina equisetifolia* (СЕС) су предложене као још једна економична опција за адсорпцију токсичних материја. Оне су природно доступне у великим количинама, имају ниску економску вредност и садрже лигноцелулозу, што их чини погодним за пречишћавање отпадних вода [138].

Истраживачи све више усмеравају пажњу на биоугљеник (биочар) као ефикасан адсорбент за уклањање органских боја из отпадних вода. Разлог за то је његова ниска цена, стабилност и одрживост. Активни угаљ се показао као један од најефикаснијих адсорбената због своје високе специфичне површине, порозности и хемијских својстава, која доприносе његовој великој адсорпционој способности у третману отпадних вода које садрже органске боје. Већина угљеничних адсорбената добија се из воћних кора, шећера, пасуља и зеолита [139]. Један од иновативних приступа је активација белог шећера методом киселе дехидратације, након чега се материјал активира у азотној атмосфери, стварајући активирани угљеник на бази шећера (ASC). Резултати су показали да су параметри пора ASC-а погодни за адсорпцију, са површином од 1144.77 m<sup>2</sup>/g, запремином пора од 0.53 cm<sup>3</sup>/g и величином пора од 2.17 nm. Испитивања су показала да је ASC у стању да уклони 98,3% РХБ уз адсорпциони капацитет од 123,5 mg/g у року од 12 минута. Процес адсорпције РХБ на ASC пратио је Лангмурову изотерму и псеудо-други ред кинетичког модела, што указује на хемијску природу везивања боје. ASC се показао као одржив адсорбент, јер је могао бити регенерисан и поново коришћен до седам пута, чиме се додатно потврђује његова ефикасност и економска исплативост у третману отпадних вода [140].

### **3.2.1.2. Неоргански адсорбенти**

Неоргански адсорбенти, као што су зеолити, глине и перлит, представљају природне, јефтине, обилне и одрживе материјале који се користе за уклањање боја у процесу адсорпције [141].

- Зеолити су природни порозни алуминиосиликати који се састоје од различитих структура повезаних заједничким атомима кисеоника. Различити типови зеолита имају различите адсорпционе капацитете [142]:
  - 3А зеолит је оцењен као перспективан адсорбент за уклањање Родамин Б боје из отпадних вода.
  - Бета зеолит, један од најчешће коришћених синтетичких зеолита, има велику порозност, висок однос Si/Al и тродимензионалну мрежу пора. Испитивана је адсорпциона ефикасност композитног материјала на бази графен-оксида и бета зеолита за уклањање Родамин Б боје [143].
- Глине су фино-зрнасти минерали, при чему постоји око 30 различитих врста, али већина природних глина представља мешавину више типова. Оне имају високу специфичну површину и висок капацитет за замену катјона, што их чини одличним адсорбентима за уклањање загађивача. Модификована мароканска природна глина са цетилтриметиламонијум бромидом истраживана је као адсорбент за уклањање Родамин Б боје. Резултати су показали да су глине веома ефикасне у уклањању катјонских боја [144,145].
- Перлит је вулканско стакло које се термички експандира и формира веома порозан материјал. Експандирани перлит је проучаван као адсорбент за третман

Родамин Б боје у отпадним водама. Анализирани су модели псеудо-првог реда, псеудо-другог реда и унутрашње дифузије честица, при чему је механизам адсорпције најбоље описан псеудо-другим редом. Утврђено је да перлит ефикасно уклања Родамин Б боју, при чему количина уклоњене боје зависи од почетне концентрације, времена контакта, температуре раствора и рН вредности [146].

- Отпад из папирне индустрије као адсорбент: Папирна индустрија сваке године производи велике количине муља, који се може користити као еколошки прихватљив и јефтин адсорбент за уклањање боја из отпадних вода. Оптимизација процеса уклањања Родамин Б боје коришћењем индустријског папирног отпада представља један од истраживачких приступа за ефикасно пречишћавање воде [147].

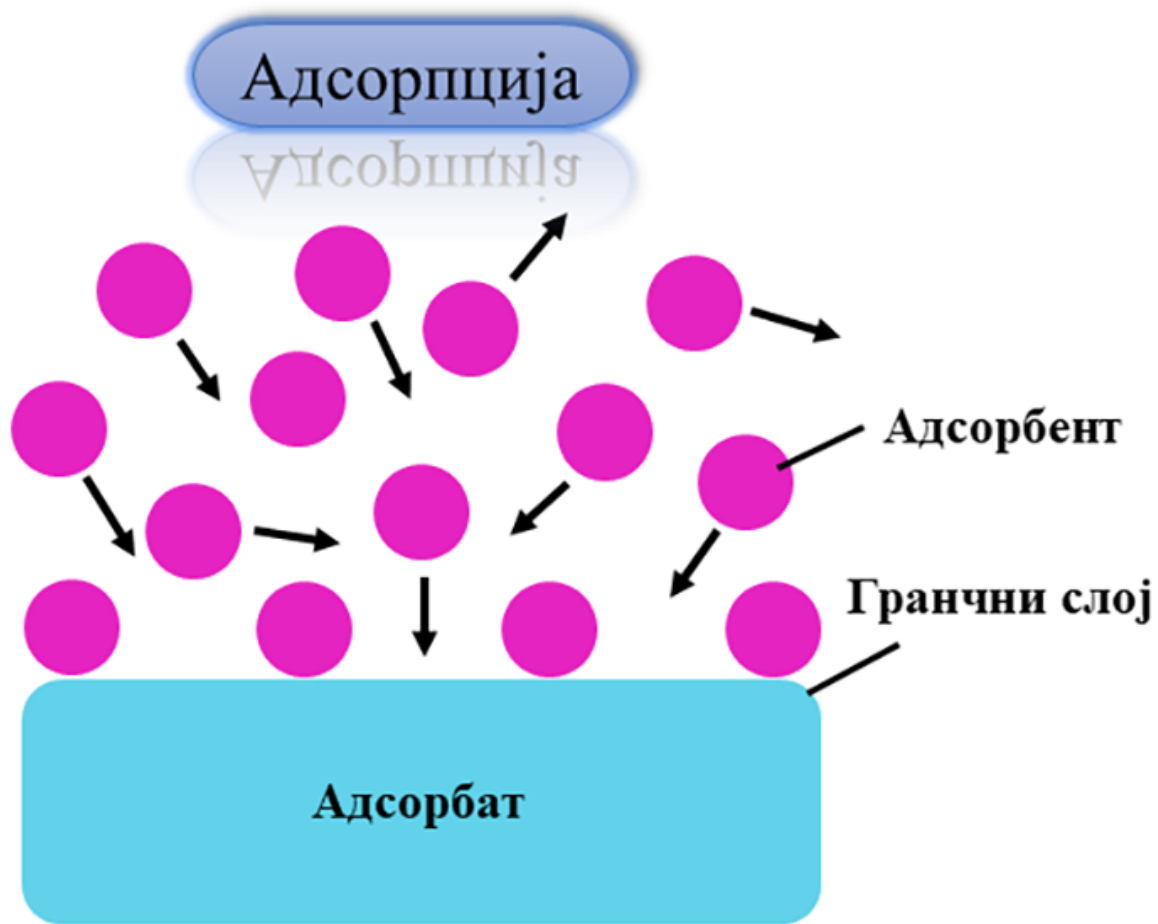
Ови материјали нуде исплативе и одрживе стратегије за смањење загађења бојама, чиме доприносе очувању животне средине и третману отпадних вода.

## 4. Адсорпција

Адсорпција је процес при којем се честице хемијске супстанце приађају на површину чврсте или течне материје. Овај термин је увео немачки физичар Хајнрих Кајзер 1881. године. За разлику од апсорпције, где супстанца продире у унутрашњост материјала и формира раствор, адсорпција се одвија само на површини. У овом процесу, молекули гаса или течности се везују за чврсти или течни адсорбент, стварајући танак слој, познат као адсорбатни филм.

Адсорпција је процес који зависи од површинске енергије. Атоми на површини адсорбента су делимично изложени, што им омогућава да привуку молекуле адсорбата. Овај процес може настати услед електростатичке привлачности, као и путем хемијске (хемисорпција) или физичке (физиорпција) интеракције [148].

Приказ адсорпције дат је на Слици 9.



Слика 9. Адсорпција [149]

#### 4.1. Изотерме адсорпције

Адсорпција се описује помоћу изотерми, јер температура има важан утицај на овај процес. Количина адсорбата који се везује за адсорбент представља се као функција притиска или концентрације, али при константној температури. Приказ најчешће коришћених изотерми дат је у Табели 1.

Табела 1. Изотерме адсорпције које су коришћене у овом раду

	Једначина	Параметар	Литература
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_e$ (mg/g): сорпциони капацитет у равнотежи $q_{max}$ (mg/g): максимални сорпциони капацитет $K_L$ (dm <sup>3</sup> /mg): Langmuir-ова константа $C_e$ (mg/dm <sup>3</sup> ): равнотежна концентрација	[150]

Freundlich	$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$	$K_f$ (mg/g)(dm <sup>3</sup> /mg) <sup>1/n</sup> : Freundlich-ова константа $n$ : фактор хетерогености	[151]
Dubinin- Radushkevich	$q_e = q_{max} e^{-\beta \varepsilon^2}$ $\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{C_e}{C_0} \right)$ $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	$\beta$ (mol <sup>2</sup> /J <sup>2</sup> ): константа везана за енергију сорпције $\varepsilon$ (J/mol): Поланијев потенцијал $R$ : универзална гасна константа $T$ (K): термодинамичка температура $C_0$ (mg/dm <sup>3</sup> ): иницијална концентрација $E$ (J/mol): енергија адсорпције	[152]

Једна од најчешће коришћених изотерми је Langmuir-ова изотерма, а овај модел претпоставља да адсорпција настаје на хомогеној површини са ограниченим бројем идентичних места. Када молекула адсорбата заузме једно место, додатни молекули се не могу везати на истој локацији, што резултира формирањем једнослојног покривања. Супротно томе, Freundlich-ова изотерма дозвољава вишеслојну покривеност и хетерогене површине. Овај модел уводи емпиријску константу која узима у обзир површинску хетерогеност и описује неидеално понашање адсорпције. Изотерма Dubinin-Radushkevich-а примењује се на микропорозне адсорбенте, под условом да се адсорбат физички везује за њихову површину. Овај модел такође претпоставља да је енергија адсорпције скоро иста на свим адсорпционим местима, која су равномерно распоређена унутар пора адсорбента [149].

## 4.2. Кинетички модели адсорпције

Кинетички модели адсорпције користе се за описивање брзине адсорпционог процеса и механизма којима се адсорбат везује за адсорбент. Најчешће коришћени модели су приказани у Табели 2, а коришћени су у овом раду.

Табела 2. Кинетички модели адсорпције

Псеудо-први ред	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$k_1$ (min <sup>-1</sup> ): константа брзине псеудо првог реда $q_e$ (mg/g): равнотежни сорпциони капацитет $t$ (min), време $q_t$ (mg/g): сорпциони капацитет у одређено време	[153]
Псеудо-други ред	$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)}$	$k_2$ (g/mg/min): константа брзине псеудо другог реда $q_e$ (mg/g): равнотежни сорпциони капацитет	[154]
Weber-Morris	$q_t = K_{id} t^{0.5} + C$	$K_{id}$ (mg/(min <sup>1/2</sup> g)): унутар честични дифузиони параметар $C$ (mg/g): одсечак	[155]
Модификовани Freundlich модел	$q_t = k_{mf} t^{1/m}$	$k_{mf}$ (mg/g(min) <sup>-1/m</sup> ): модификовани Freundlich-ов дифузиони параметар $m$ : Куо – Лотсе параметар	[156]
Roginsky-Zeldovich-Elovich	$q_t = \frac{\ln(a * b * t)}{b}$	$a, b$ : константе	[157]
Унутарчестични модел (Dunwald-Wagner)	$q_t = q_e \sqrt{1 - e^{-K_{DW} t}}$ $K_{DW} = \frac{\pi^2 D_{DW}}{R^2}$	$k_{DW}$ (min <sup>-1</sup> ): Данвалд - Вагнер дифузиона брзина $D_{DW}$ (m <sup>2</sup> /min): Dunwald-Wagner дифузиони коефицијент $R$ (m): радијус честица адсорбента или радијус површине/запремине	[158]

### 4.3. Адсорпциона термодинамика

Адсорпциона термодинамика проучава енергетске промене које прате процес адсорпције, укључујући топлоту, ентропију и слободну енергију. Главни термодинамички параметри који се користе за описивање адсорпције су:

- Гибсова слободна енергија ( $\Delta G^\circ$ ) – Одређује да ли је процес адсорпције спонтан. Негативна вредност  $\Delta G^\circ$  указује на спонтану адсорпцију, док позитивна вредност значи да процес није термодинамички повољан. Гибсова енергија се израчунава на основу једначине (1):

$$\Delta G^\theta = -RT \ln(K_L^*) \quad (1)$$

У датој једначини  $\Delta G^\ominus$  представља Гибсову промену енергије, R је универзална гасна константа и T је апсолутна температура (K), а  $K_L$  је Langmuir-ова константа [159].

- Енталпија ( $\Delta H^\ominus$ ) – Описује топлотну промену током адсорпције. Ако је  $\Delta H^\ominus$  негативна, процес је егзотерман (ослобађа топлоту), што је типично за физичку адсорпцију. Ако је позитивна, процес је ендотерман, што је карактеристично за хемијску адсорпцију.
- Ентропија ( $\Delta S^\ominus$ ) – Представља промену уређености система. Позитивна вредност  $\Delta S^\ominus$  указује на повећање хаотичности на интерфејсу адсорбент-адсорбат, док негативна вредност указује на већу уређеност молекула након адсорпције.
- Стандардна промена слободне енергије ( $\Delta G^\ominus$ ) зависи од стандардне промене енталпије ( $\Delta H^\ominus$ ) и стандардне промене ентропије ( $\Delta S^\ominus$ ), а њихова веза је дата једначином (2):

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (2)$$

Комбинаијом једначина 1 и 2 добија се једначина (3):

$$\ln K_L = \Delta S^\ominus/R - \Delta H^\ominus/RT \quad (3)$$

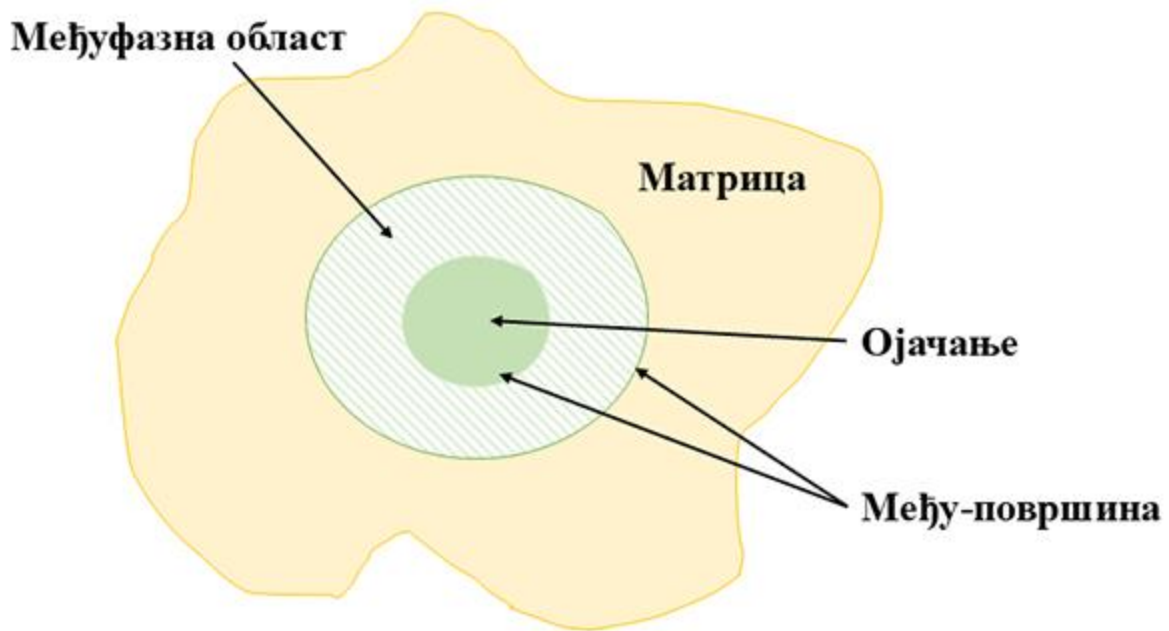
Ови параметри могу се израчунати на основу изотерми адсорпције и температурно зависних експеримената, што омогућава боље разумевање механизма адсорпције и одабир оптималних услова за примену адсорбента у различитим индустријама.

## 5. Композити

Композитни материјали настају комбиновањем два или више различитих материјала како би се добио нови материјал са побољшаним својствима. То су вишекомпонентни системи који могу бити једнофазни или вишефазни. Њихова структура се састоји од континуалне фазе, односно матрице, у коју су уграђене једна или више дисконтинуалних фаза. Ове додатне фазе могу бити активни пуниоци или ојачања ако имају улогу побољшања механичких својстава [160].

Иако се компоненте не мешају нити растварају, њихова комбинација доводи до побољшања термичких, хемијских и механичких карактеристика. Ови материјали могу бити састављени од метала, полимера, керамике или неметала, а њихова својства зависе од врсте, расподеле и начина везивања компоненти. Захваљујући својим унапређеним карактеристикама, композити се користе у различитим индустријама, попут авиоиндустрије, аутомобилске индустрије, електронике, медицине и грађевинарства. Ипак, њихова шира примена је ограничена због релативно високе цене [160].

Правилним избором компонената и њиховог масеног удела могу се добити композитни материјали са жељеним својствима, као што су густина, тврдоћа, чврстоћа, крутост, као и отпорност на корозију и хабање. Основни састојци композитних материјала приказани су на Слици 10.



Слика 10. Састојци композитних материјала [161]

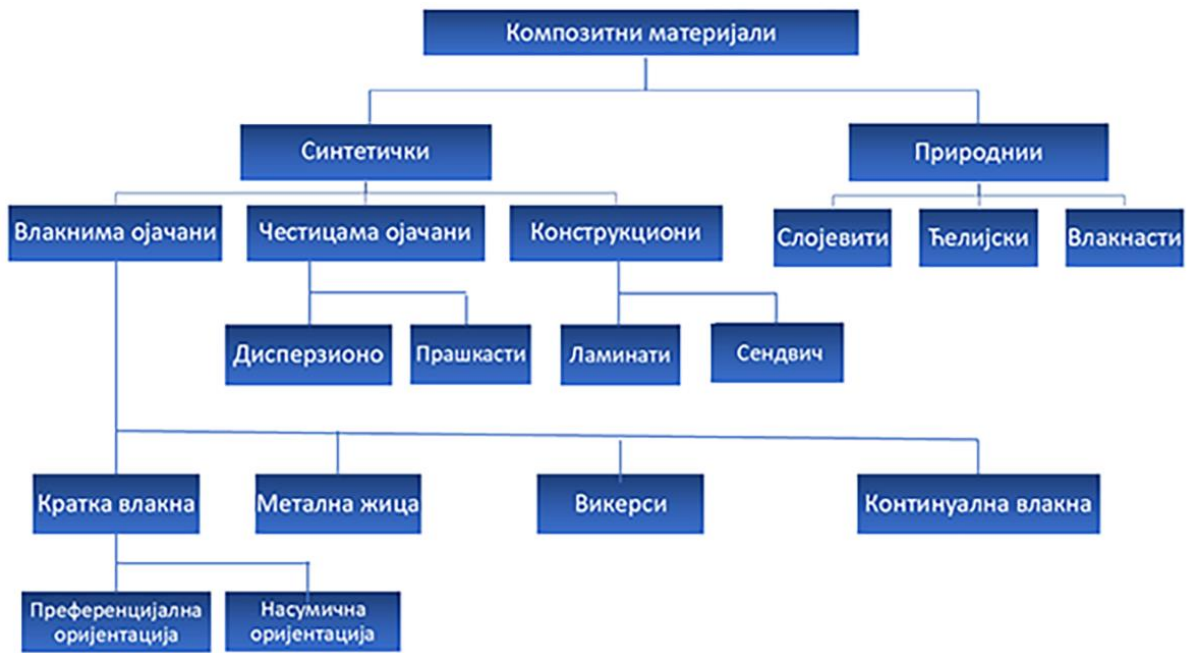
У зависности од типа матрице, композити могу бити са металном, полимерном и керамичком матрицом као што је приказано на Слици 11.



Слика 11. Класификација композитних материјала према типу матрице

Облик дисконтинуалне фазе у композитним материјалима може варирати и укључивати следеће форме: сфере (честице), цилиндри (vlakна и штапићи), плочасте слојеве (ламинате), неправилне плочице (љуспице) и неправилне честице (пуниоце).

Оријентација ових фаза може бити у једном, два или три правца, што директно утиче на изотропна или анизотропна својства композита. На основу облика ојачања, композитни материјали се класификују на различите начине, што је приказано на Слици 12.



Слика 12. Подела композитних материјала у зависности од облика ојачања [162]

Композитни материјали се могу класификовати према комбинацији матрице и ојачања, при чему постоје следеће врсте [162]:

- ❖ Метално-метални – и матрица и ојачање су метални.
- ❖ Метално-керамички – метална матрица са керамичким ојачањем.
- ❖ Метално-полимерни – метална матрица са полимерним ојачањем.
- ❖ Керамичко-полимерни – керамичка матрица са полимерним ојачањем.
- ❖ Керамичко-керамички – и матрица и ојачање су керамички.
- ❖ Полимерно-полимерни – и матрица и ојачање су полимерни.
- ❖ Полимерно-метални – полимерна матрица са металним ојачањем.
- ❖ Полимерно-керамички – полимерна матрица са керамичким ојачањем.

Ова класификација омогућава избор одговарајуће комбинације у зависности од жељених својстава материјала, као што су чврстоћа, отпорност на топлоту, корозију и механичка напрезања.

Укупно понашање композитних материјала зависи од неколико кључних фактора:

- ✓ *Својстава матрице и ојачања* – механичка, термичка и хемијска својства сваке компоненте утичу на коначна својства композита.

- ✓ *Величине и расподеле конституената* – равномерна или неравномерна дистрибуција компоненти може значајно утицати на чврстоћу и стабилност материјала.
- ✓ *Запреминског удела конституената* – однос матрице и ојачања утиче на карактеристике као што су крутост, жилавост и отпорност на напрезање.
- ✓ *Облика конституената* – различити облици (влакна, честице, плоче) доприносе специфичним механичким својствима композита.
- ✓ *Природе и јачине везе између конституената* – чврста и стабилна веза између матрице и ојачања осигурава ефикасно преношење оптерећења и утиче на укупну отпорност материјала.

Сви ови фактори заједно дефинишу коначна својства композитног материјала и његову примену у различитим индустријама.

Неки од најчешће коришћених материјала за матрице у композитима су [163]:

- **Метали** – алуминијум (Al), титан (Ti), бакар (Cu), магнезијум (Mg) легуре, суперлегуре и други.
- **Полимери** – полиестарске и винилестарске смоле, епоксидне смоле, као и термопласти као што су PA (полиамид), PP (полипропилен), ABS (акрилонитрил-бутадиен-стирен), PPS (полифенилен сулфид), PEЕК (полиетеретеркетон), PEI (полиетеримид) и други.
- **Керамика** – алуминијум оксид ( $Al_2O_3$ ), силицијум карбид (SiC), цирконијум оксид ( $ZrO_2$ ) и други.

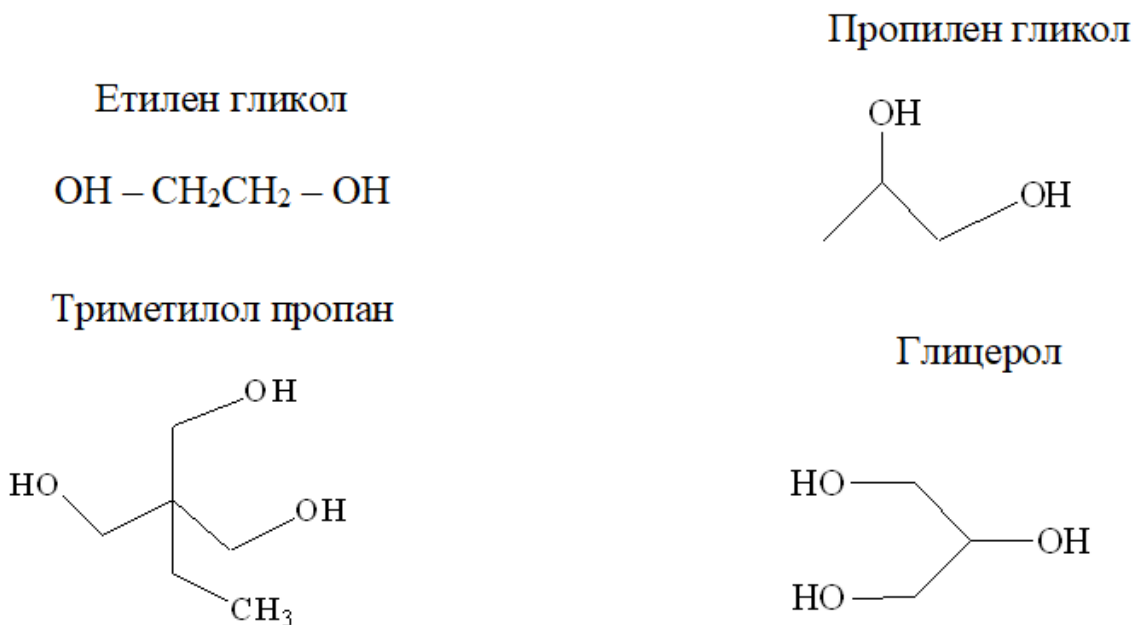
## 5.1. Незасићене полиестарске смоле

Незасићене полиестерске смоле (енгл. UPR) већ деценијама служе као основна терморективна матрица за производњу различитих композитних материјала [164]. Сваке године се троше огромне количине ових смола, а прогнозе указују на даљи раст глобалног тржишта за 7,1% до 2030. године [164].

Главне предности незасићених полиестарских смола укључују широку доступност по повољној цени, економичне производне процесе и флексибилност у очвршћавању, које се може одвијати у широком температурном опсегу, па чак и на собној температури (20 –25 °C) [165].

Међутим, један од главних изазова у коришћењу UPR композита је њихов утицај на животну средину, нарочито када се користе синтетички ојачани материјали. Развијене су различите стратегије за смањење овог утицаја, а једна од најчешће проучаваних је употреба природних влакана [166]. Ови композити, познати као биокомпозити, све више добијају на значају у еколошки одрживим решењима [167].

Током времена је примећено да се одређена природна уља, уз додатак адитива, могу сушити и користити као премази, слично алкидним смолама. Ово се дешава услед полимеризације незасићених делова у молекулима естара (Слика 13).



Слика 13. Структуре диола и триола који се користе за незасићене полиестерске смоле [168]

Први патенти повезани са полиестерским смолама датирају из 1930-их, а профитабилна производња започела је 1941. године. Ојачане стакленим влакнима, ове смоле су проналезиле примену у конструкцији радарских купола. Незасићене полиестерске смоле састоје се од кратколанчаног полиестерског носиоца и винил мономера. Током очвршћавања, ови мономери кополимеризују, формирајући чврсту тродимензионалну мрежу, што их сврстава у термосет материјале [168].

Незасићене полиестерске смоле имају широку примену у различитим процесима обликовања, као што су компресионо пресовање, бризгање, намотавање филамента, пресовање смоле и ручно полагање. Око 85% полимерних производа ојачаних влакнима користи се у производњи делова за авионе, чамце, индустријске компоненте, цеви и хемијске контејнере, као и у грађевинарству и офшор индустрији [169]. Незасићене полиестерске смоле су најзаступљеније у поморској индустрији, углавном у облику композита. Иако се могу синтетизовати на различите начине и прилагођавати специфичним својствима, њихова највећа вредност лежи у могућности комбиновања са различитим влакнима и наночестицама. Истраживања су показала да композити засновани на незасићеним полиестерским смолама имају боља својства у поређењу са чистом смолом, под условом да је компатибилност између пунила и матрице добра. Кључну улогу у томе играју међуфазна својства, која значајно утичу на крајња својства композита. Ова интеракција зависи од интермолекуларне хемије, која је директно повезана са хемијском структуром компоненти [170].

Одређивање времена гелирања и очвршћавања је кључно за добијање квалитетних композитних производа. Незасићене полиестерске смоле, као и већина полимерних материјала, има ограничену отпорност на ватру, ослобађајући запаљиве паре приликом термичке разградње. Додавање халогених адитива може побољшати отпорност на пламен, али може створити еколошке проблеме због настанка штетних халогених једињења [171]. Данас се у незасићене полиестерске смоле уграђују нетоксични, високо ефикасни успоривачи пламена без халогена како би се побољшала

њихова отпорност на горење. Посебно су у фокусу успоривачи пламена без халогена, укључујући органска једињења фосфора (фосфор-азот), металне хидроксиде и наноструктуре, који показују добре еколошке перформансе. Ови успоривачи промовишу формирање угљеничног слоја, што резултира смањеном емисијом дима, нижом токсичношћу и минималним загађењем [172].

Један од ефикасних приступа побољшању успоравања пламена UPR-а је употреба интумесцентних успоривача пламена (енгл. IUP). Ови успоривачи делују стварањем заштитног угљеничног слоја током сагоревања, који изолује материјал од ваздуха и спречава даље ширење пламена. Интумесцентни системи се деле на физичке и хемијске. Физички IUP, као што је експандирани графит (EG), карбонизује се и формира пенасти заштитни слој, док хемијски IUP, као што су фосфорни и азотни системи, омогућавају стварање гушћег и трајнијег угљеничног слоја уз минималну емисију дима и токсичних гасова. Класични IUP систем састоји се од амонијум полифосфата, пентаеритриола и меламина, али његова лоша компатибилност са полимерном матрицом може утицати на механичка својства композита. Због тога је неопходно развити једнокомпонентне интумесцентне успориваче пламена који ће бити једноставни за припрему, ефикасни и компатибилни са незаиђеном полиестарском смолом [173].

Један од перспективних кандидата је етилендиамин тетраметилен фосфат, који садржи висок проценат фосфора (28,4%) и азота (6,4%). Током сагоревања, он може деловати као извор киселине, гаса и угљеника, доприносећи ефикасном успоравању пламена. Истраживања показују да етилендиамин тетраметилен фосфат, када је наносен на SiO<sub>2</sub> наносфере, формира органско-неоргански композит, који у епоксидним смолама смањује брзину ослобађања топлоте и производње дима. Осим тога, може се користити као филмски материјал који спречава ширење пламена [174].

Међутим, сам етилендиамин тетраметилен фосфат није довољан за постизање оптималних перформанси успоравања пламена. Једињења као што је 2-аминотиазол, који ослобађа значајну количину гаса током сагоревања и поседује хетероцикличну структуру способну за дехидратацију и карбонизацију, могу додатно побољшати отпорност на ватру. 2-аминотиазол такође ослобађа незапаљиве гасове, попут амонијака (NH<sub>3</sub>) и сулфида, који инхибирају ширење пламена [175].

Истраживања показују да једињења која садрже сумпор играју важну улогу у успоравању пламена UPR-а. Стога је развој експанзивних успоривача пламена који комбинују сумпор, фосфор и азот кључан за постизање оптималних својстава успоравања пламена и побољшање механичких својстава UPR композита.

## 6. Методе испитивања материјала

Карактеризација адсорбента и композитних материјала зависи од њихове природе и може се вршити различитим методама. За адсорбенте су примењене скенирајућа електронска микроскопија (SEM), дифракција рендгенских зрака (XRD) и инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR). Композитни материјали су испитивани у погледу механичких својстава, укључујући тестове савијања, микротврдоће и динамичко-механичка испитивања.

### 6.1. Микроскопско испитивање материјала

Електронски микроскоп функционише на сличном принципу као и светлосни микроскоп, али уместо видљиве светлости користи електроне. Због веома кратке таласне дужине електрона, електронски микроскопи постижу далеко већу резолуцију од оптичких, омогућавајући преглед изузетно малих структура. Таласна дужина електрона може се прилагодити применом високог напона.

Скенирајући електронски микроскоп са емисијом поља (енгл. FE-SEM) је високо осетљив уређај који омогућава анализу површина материјала на нанометарском нивоу. Уместо класичне катодe, FE-SEM користи јака електрична поља за емитовање електрона. Примењује се у истраживањима органских наноструктура, анализи величине и распореда честица, проучавању хомогености материјала, механичких оштећења, контаминације, као и у областима биомедицине, геологије и археологије [176].

Скенирајући електронски микроскоп (енгл. SEM) састоји се од три основне компоненте: електронске колоне, коморе за узорак и компјутерског система управљања. Ове компоненте омогућавају извођење микроскопских и микрохемијских анализа [176].

SEM инструмент може садржати различите детекторе, као што су секундарни и повратно расејани електронски детектори, енергетски дисперзивни рендгенски спектрометри (енгл. EDS), детектори ниског вакуума и детектори дифракције повратно расејаних електрона (енгл. EBSD). Иако нису сви неопходни за основно снимање, ови уређаји играју кључну улогу у напредним микроскопским анализама [177].

Квалитет добијених слика зависи од улазних параметара које подешава оператер. Зато је важно разумети структуру SEM -а, његове компоненте и начин њихове употребе како би се обезбедиле прецизне слике и поуздани аналитички подаци. Електрони, као негативно наелектрисане честице, при удару о узорак могу га наелектрисати, чинећи га позитивним или негативним у зависности од материјала. Ако је узорак негативно наелектрисан, долази до одбијања електронског снопа, што може утицати на квалитет снимања. SEM комора је испуњена вакуумом како би се спречило расипање електрона услед судара са честицама ваздуха. Због тога течности нису погодне за анализу, јер се у вакууму распршују и могу контаминирати микроскоп [177].

## 6.2. Методе спектроскопије

Спектроскопске методе које се користе за анализу хемијских једињења и одређивање њихове структуре су Фуријеова трансформацијска инфрацрвена спектроскопија и нуклеарна магнетна резонанца.

### 6.2.1. Инфрацрвена спектроскопија Фуријеове трансформације (FTIR)

Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (енгл. FTIR) омогућава идентификацију хемијских веза у молекулу кроз инфрацрвени апсорпциони спектар. Овај спектар представља молекуларни „отисак прста” узорка, који се може користити за анализу различитих једињења.

FTIR спектроскопија се примењује на чврсте, течне и гасовите супстанце, омогућавајући добијање њихових апсорпционих и емисионих спектра. Ова метода је веома корисна за откривање функционалних група и анализу ковалентних веза у молекулима, чиме пружа важне информације о саставу и структури узорка. Сваки молекул апсорбује инфрацрвено зрачење на специфичним фреквенцијама, што резултира јединственим апсорпционим спектром. Овај спектар омогућавајућа прецизну идентификацију чак и сличних молекула који имају исти број атома, али различите позиције. Једини изузетак су двоатомски елементи, који не апсорбују инфрацрвено зрачење. FTIR спектроскопија је стога кључна техника за анализу молекуларне структуре и хемијског састава супстанци [178].

FTIR спектроскопија се широко користи за проучавање органских молекула, при чему се уочавају две главне врсте молекуларних вибрација: истезање (промена дужине везе) и савијање (промена угла везе). Вибрације истезања захтевају више енергије и јављају се на вишим фреквенцијама у поређењу са вибрацијама савијања [179].

Према Хуковом закону, масивнији атоми вибрирају на нижим фреквенцијама. На пример, у органским молекулима, честе везе као што су C-C, C-H, C-O и C-N имају различите апсорпционе фреквенције у FTIR спектру. Вибрација истезања C-H обично се јавља на око  $2900\text{ cm}^{-1}$ , док је за C-C та вредност  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Слично, у молекулима који садрже халогене (C-F, C-Cl, C-Br, C-I), редослед апсорпционих фреквенција прати тренд C-F > C-Cl > C-Br > C-I, с обзиром на јачину везе [179].

Ако молекул садржи различите врсте угљеничних веза, њихова апсорпција зависи од јачине везе [179]:

- Трострука веза C≡C се појављује око  $2200\text{ cm}^{-1}$ ,
- Двострука веза C=C на  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,
- Једнострука веза C-C на  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

Ове вредности омогућавају прецизну идентификацију функционалних група и структуре молекула у FTIR анализи.

У инфрацрвеном спектру органских молекула, апсорпционе зоне могу се поделити у четири главне области [180]:

1. 4000–2500  $\text{cm}^{-1}$ : Регион апсорпције једноструких веза водоника са другим елементима, укључујући О-Н, N-H и C-H везе. Ове вибрације се обично јављају на високим фреквенцијама због ниске масе водоника.
2. 2500–2000  $\text{cm}^{-1}$ : Област апсорпције троструких веза, као што су  $\text{C}\equiv\text{C}$  и  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Ове везе су јаче и захтевају више енергије за вибрације, па се појављују на вишим фреквенцијама у односу на двоструке везе.
3. 2000–1500  $\text{cm}^{-1}$ : Област апсорпције двоструких веза, попут  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$ . Ове везе су мање енергетски захтевне од троструких, па се њихове апсорпције јављају на нижим фреквенцијама.
4. 1500–400  $\text{cm}^{-1}$ :
  - 1000–1500  $\text{cm}^{-1}$ : Апсорпција C-O и C-C веза, као и других вибрација савијања.
  - 700–400  $\text{cm}^{-1}$ : Регион отиска прста, који је јединствен за свако једињење. Ова област се ретко користи за идентификацију функционалних група, али је веома значајна за препознавање специфичних молекула.

### 6.2.2. Спектроскопија нуклеарне магнетне резонанце

Нуклерана спектроскопија магнетне резонанце (енгл. NMR) је недеструктивна техника која користи магнетна својства језгра за анализу његовог хемијског окружења у молекулу. Примењује се у течном и чврстом стању, као и у једнодимензионалним, дводимензионалним и вишедимензионалним експериментима, пружајући податке о структури, саставу, чистоћи, молекуларној тежини, динамици и дифузионим својствима наноматеријала. Савремена достигнућа омогућила су њену примену и у спектроскопији суспензија [181].

NMR спектроскопија се заснива на интеракцији радио-фреквентног (MHz) електромагнетног зрачења са језгрима атома у јаком магнетном пољу. Основна идеја почива на магнетним својствима атомских језгара. Субатомске честице попут електрона, протона и неутрона могу се замислити како ротирају око својих оса. Позитивно наелектрисано језгро у ротацији понаша се као мали магнет који ствара магнетни дипол дуж осе ротације. Језгра са непарном масом или атомским бројем имају нуклеарни спин квантни број  $m$  (слично као спин електрона). Примери језгара са спином  $I=1/2$  су  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{29}\text{Si}$ , док језгра са парном атомском масом и бројем, попут  $^{12}\text{C}$  и  $^{16}\text{O}$ , имају спин  $I=0$  и нису активна у NMR -у [182].

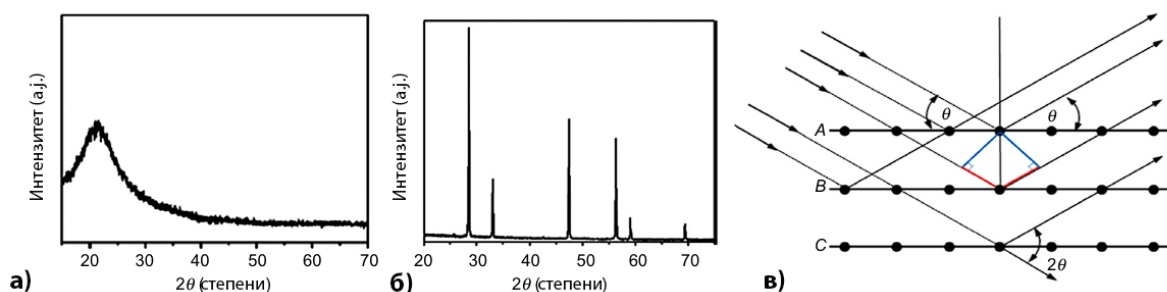
Језгро са спином  $I$  може попримити  $2I+1$  оријентација у присуству магнетног поља. Свака оријентација одговара одређеном енергетском нивоу означеном магнетним квантним бројем  $m$  (где  $m$  варира од  $-I$  до  $+I$ ). На пример, језгро са спином  $I=1/2$  има две могуће оријентације – једну у истом смеру као спољашње магнетно поље ( $m = +1/2$ ) и другу у супротном смеру ( $m = -1/2$ ). У одсуству магнетног поља, ове оријентације имају једнаку енергију, али применом спољашњег магнетног поља долази до раздвајања енергетских нивоа, при чему оријентација са највећим позитивним  $m$  вредностима представља стабилније, енергетски ниже стање [182].

### 6.3. Дифракција рендгенских зрака

Дифракција рендгенских зрака (енгл. XRD) је техника која се користи за проучавање кристалне структуре материјала. Рендгенски зраци, чија таласна дужина је између 0,2 и 10 нанометара, су упоредиви са међуатомским размаком у кристалима, што омогућава истраживање структуре материјала на атомском нивоу [183].

Техника XRD се користи за мерење просечног растојања између слојева или редова атома у кристалу. Такође омогућава одређивање оријентације појединачних зрна кристала и измерено је величину и облик малих кристалних области. У овом процесу, сноп рендгенских зрака се распршује када наиђе на периодичну решетку у узорку. Овај процес се дешава као резултат интеракције фотона са електронима материјала, уз еластично и кохерентно расејање [184]. Тиме, XRD пружа драгоцене информације о структури и својствима материјала, што је корисно у многим областима, као што су наука о материјалима, хемија и физика.

Дифракција рендгенских зрака на кристалима подразумева интерференцију која настаје изазивањем конструктивне и деструктивне интерференције распршеног снопа рендгенских зрака, што резултује формирањем дифракционе слике. Ова слика се састоји од оштрих тачака, које се називају Брегови дифракциони врхови. Ови врхови су специфични за одређене углове расејања, и сви кристални материјали имају јединствену дифракциону слику. Типични узорци дифракције за кристалне и аморфне материјале разликују се у томе што кристални узорак има добро дефинисане врхове на одређеним угловима расејања, док аморфни материјали показују максимуме интензитета који се протежу кроз више углова (или преко већег опсега  $2\theta$ ) (Слика 14) [184].



Слика 14. XRD дифрактограми за а) аморфни узорак, б) кристални узорак и в) шематски приказ рефлексије од суседних равни унутар кристала [184].

Дифракцију рендгенских зрака на кристалима описује Брегова једначина која повезује таласну дужину рендгенских зрака са међуатомским размаком у кристалу. Брегова једначина (4):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

У једначини 4,  $d$  је растојање између слојева атома у кристалу,  $\theta$  је угао расејања (Брегов угао),  $n$  је ред дифракције (целобројни број) и  $\lambda$  је таласна дужина рендгенских зрака.

Рендгенски зраци се стварају када се електрично наелектрисане честице (електрони) убрзавају и усмеравају ка аноди у вакуумској цеви. Електронски сноп, који се генерише загрејаним филаментом, колимира и убрзава електричним потенцијалом између 20 и 45 кV, а затим се усмерава на металну аноду. Анода се налази у високој вакуумској комори како би се избегли судари између честица ваздуха и електрона или фотона, што би могло нарушити резултате. Када рендгенски зраци пролазе кроз материјал, њихова апсорпција зависи од атомске тежине елемената у материјалу. Зраци се детектују специјалним детектором, а затим се обрађују електронски. Спектрограф се добија променом угла између извора, узорка и детектора, што омогућава добијање података о структури материјала [183].

XRD може пружити додатне информације о величини кристалита. Просечна величина кристалита се може израчунати ширењем дифракционих пикова коришћењем Шерерове једначине (5):

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

У једначини  $t$  представља величину кристалита,  $\lambda$  је таласна дужина упадног снопа рендгенских зрака,  $\beta$  представља пуну ширину на половини максималног интензитета пика рефлексације, а  $K$  је Шерерова константа [183].

## 6.4. Механичких својстава композита

Карактеризација механичких својстава композита је од суштинског значаја за њихов дизајн, анализу и предвиђање животног века.

Механичка испитивања укључују:

- Тест на затезање – мери отпорност на истезање.
- Тест на савијање – испитује отпорност на лом под савијањем.
- Тест на удар – анализира способност апсорпције енергије при наглим ударима.
- Тест на смицање – испитује способност материјала да издржи смицајуће напрезање.
- Тест на компресију – процењује отпорност на сабијање.

Код испитивања на затезање узорак материјала се припрема тако да се сила може применити дуж његове осе, а централни део узорка (тзв. врат узорка) је смањен у ширину и он ће трпети највеће напрезање. Тест затезања мери способност материјала да издржи напрезање (сила по јединици површине). При затезању, са повећањем напрезања, узорак може да покаже еластично и пластично понашање. У почетку узорак пролази кроз еластично издуживање док се повлачи. Са повећањем напона, узорак пролази кроз трајну деформацију; то је пластично напрезање. Крива напон-деформација се користи за одређивање тачке у којој је прекорачена реверзибилна еластична деформација и долази до трајне или пластичне деформације. Граница течења је напон неопходан да изазове значајну пластичну деформацију (обично се дефинише као деформација од 0,2%). Јунгов модул, или модул еластичности, је однос између напона и деформације који је представљен праволинијским делом криве деформације напона [185].

Тврдоћа материјала се дефинише као његов отпор према продору или пластичној деформацији која настаје када тврђи предмет (идентер) продире у материјал. Различити тестови мере тврдоћу на основу величине или дубине отиска који оставља удубљење на површини материјала. У зависности од врсте идентификатора постоји неколико метода за испитивање тврдоће материјала [185]:

- Бринелов тест – као идентификатор се користи тврда челична или волфрамова кугла која се утискује у површину материјала под стандардним оптерећењем.
- Роквелов тест – идентификатор је конус или сфера и ова метода је бржа од Бринела и погодна је за мале узорке.
- Вицкерс и Кноопова (микротврдоћа) - ови методе користе веома мале идентификаторе, што резултира малом величином удубљења. Погодни су за тестирање малих узорака и специфичних делова. Кнооп тест користи дијамантски идентификатор у облику ромба, док Вицкерс тест користи дијамантски идентификатор у облику пирамиде.

Савојна чврстоћа се односи на способност материјала да издржи оптерећење које изазива савијање без ломљења или трајне деформације. Ово својство је веома важно за материјале који ће бити изложени савијању током употребе, као што су грађевински материјали или полимерни композити. Тестирање савојне чврстоће обично се врши помоћу теста савијања у три или четири тачке. Током теста, материјал најпре показује еластично понашање (враћа се у првобитни облик), али када се пређе одређена граница, долази до пластичне деформације, што значи да се материјал више не враћа у свој изворни облик. Параметри који се мере током теста савојне чврстоће укључују максималну силу која узрокује савијање, као и максимални отклон и модул савијања који указује на чврстоћу материјала у одговору на савијање. Ова својства су важна за пројектовање делова који морају издржати одређена оптерећења без значајних деформација или лома [185].

## 6.5. Динамичко механичко испитивање (енгл. DMA)

Динамичка механичка анализа (DMA) је важна техника за разумевање понашања материјала под различитим условима напрезања. Ова метода укључује примењивање осцилаторног напрезања на материјал и мерење његове деформације како би се проценили његови механички параметри као што су чврстоћа и вискозност. Користи се да би се добили подаци о томе како материјали реагују на промене температуре и фреквенције напрезања. DMA је од посебног значаја у науци о материјалима јер омогућава процену вискоеластичних својстава материјала. Вискоеластичност се односи на деформацију материјала која зависи од времена, комбинујући еластичне и вискозне карактеристике [186].

Технику DMA користе инжењери и истраживачи за дизајн и развој материјала који морају задовољити специфичне критеријуме, као што су полимери, композити и биоматеријали. Разумевање вискоеластичног понашања помаже у изради производа који остају структурно интегрисани чак и под стресом, чинећи ову технику кључном за развој и тестирање материјала [186].

Вискоеластичност се односи на својства материјала који показују и вискозна и еластична својства када су подвргнути деформацији. Ово значи да материјали могу бити растегнути или деформисани када се примени сила, али се враћају у свој првобитни облик када се сила уклони. За разлику од чисто еластичних материјала, који савршено складиште енергију, вискоеластични материјали распршују енергију у виду топлоте. Кључне карактеристике вискоеластичних материјала укључују зависност од брзине деформације, што значи да се њихово понашање мења у зависности од брзине примењеног оптерећења. Такође, временски зависна деформација је важан фактор, јер се вискоеластични материјали постепено деформишу под сталним стресом, за разлику од еластичних материјала који одржавају свој облик [186].

Механичка својства вискоеластичних материјала повезана су са њиховом молекуларном структуром. Распоред и интеракција полимерних ланаца одређују како ће материјал реаговати на стрес. Дужи молекуларни ланци обично показују веће вискоеластично понашање због већег уплитања.

Температура такође игра важну улогу у вискоеластичним својствима. Како температура расте, молекуларна покретљивост се повећава, што може довести до смањења крутости и побољшања течења материјала. Ова промена је значајна, посебно у науци о полимерима, где температурне флукуације могу утицати на перформансе.

Вискоеластични материјали се користе у многим областима, укључујући инжењеринг и биомедицину. Њихова способност апсорпције енергије чини их идеалним за компоненте које апсорбују ударце, као и за лепкове и премазе који се користе у различитим примењеним технологијама [186].

# ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

## 7. Припрема узорака

Експериментални део ове дисертације се односи на модификацију вермикулита како би се добио адсорбент за уклањање загађивача. Вермикулит је прво активиран киселином и силанизован, а затим је модификован гвожђе оксихидроксидом (гетитом), што је довело до добијања адсорбента ЕВа-Г (енгл. EVa-G). Овај адсорбент је већ испитан у претходним студијама за уклањање олова, хромата и селената, а сада се анализира његов потенцијал за арсенате и Родамин Б, као и могућност његове десорпције.

Циљ истраживања представља нови приступ који укључује употребу експандираног вермикулита модификованог гвожђе оксихидроксидом (EVa-G) за ефикасно уклањање арсената As(V) и Родамина Б, након чега следи одржива поновна употреба истрошеног адсорбента. Штавише, представљена је нова стратегија за одрживо управљање истрошеним адсорбентним материјалом: након прања киселином и млевења, истрошени EVa-G се поново користи као ојачавајуће пунило у композитима на бази незасићених полиестерских смола (UPR). Овим композитним материјалима су испитана механичка својства и успоравање пламена. Главни циљ је успостављање интегрисане, еколошке одрживе методологије која подржава принципе циркуларне економије промовишући рециклажу отпадних материјала и ублажавајући утицај одлагања адсорбента на животну средину.

### 7.1. Материјали

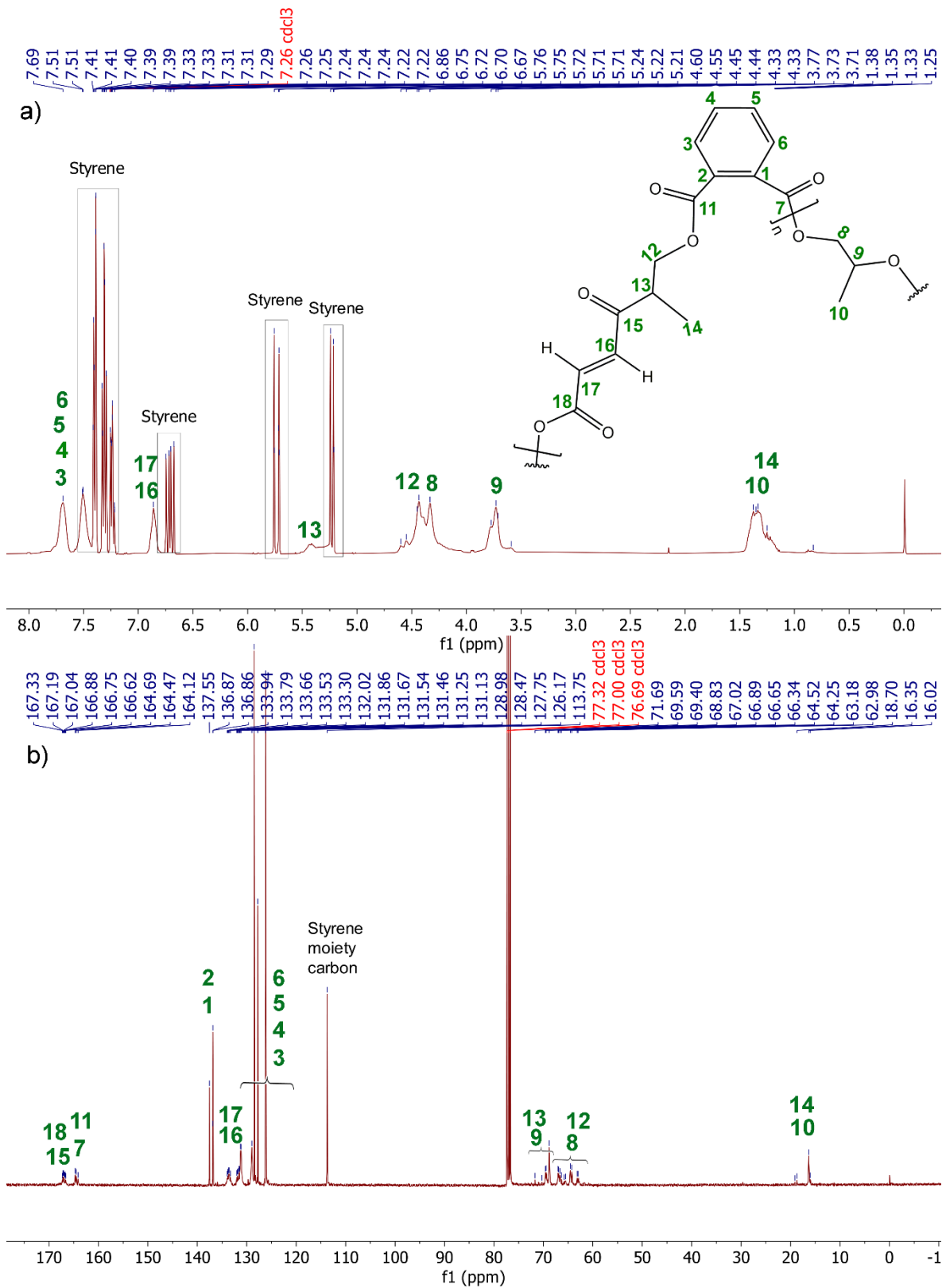
Узорци вермикулита су са западних падина планине Копаоник, који се налазе североисточно од насеља Кремић. Хемикалије које су потребне за модификацију вермикулита и добијање адсорбента купљене су од произвођача из Скопља, Северна Македонија и то гвожђе(II) сулфат хептахидрат ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) и натријум хидрогенкарбонат ( $\text{NaHCO}_3$ ) произвођача Laphoma и калијум нитрат ( $\text{KNO}_3$ ) произвођача Alkaloid. Гвожђе(III) нитрат нонахидрат ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) је набављен од произвођача Fisher Scientific Loughborough. Од произвођача Merck, Дармстадт, Немачка купљени су флуороводонична киселина (HF) (Merck Дармстадт, Немачка) и калијум хидроксид (KOH). Зорка Шабац је била добављач за хемикалије као што су хлороводонична киселина (HF) 37 мас. %, азотна киселина и ксилен чистоће 99,5%. Сумпорна киселина чистоће 95 % и алуминијум хлорид хексахидрат су набављене од NPK engineering Београд, Србија. У Србији су купљени амонијум хлорид од Здравље Лесковац, натријум хидроксид од Centrohem Београд, натријум хлорид од Moss Nemoss Београд и етанол од Sani-Nem Нови Бечеј. 2,2'-пероксиди(бутан-2-пероксол) (метил етил кетон пероксид, МЕКП) је купљен од Sigma Aldrich – а, кобалт(II) 2-етилхексаноат (кобалт октоат ( $\text{CoOx}$ )) од American Elements, алуминијум(III) хидроксид Алолт 2АФ је купљен од MAL Hungarian Aluminum, Ајка, Мађарска. За припрему адсорбента коришћена је и дејонизована вода (ДВ), (18 MΩ cm).

За припрему композитних материјала коришћена је Аксипол Х 620 комерцијална незасићена полиестерска смола (сертификат квалитета је дат на Слици 15 произвођача Аксинта доо Шабац.

Параметар	Вредност (Јединица)	Метода
Изглед	Плавкаста течност без механичких нечистоћа	Визуелно
Чврсти садржај	58 – 65 (мас.%)	ISO 3251
Кисели број	18 – 30 (mg KOH/g)	ISO 2114
Време гелирањац, 20 °C: 2 мас.% MEKP-50)	10 – 20 (min)	ISO 2535
Температура егзотермног пика	150 – 170 (°C)	ISO 2535
Густина на 20 °C	1.13 ± 0.05 (кг / m <sup>3</sup> )	ISO 2811
Тачка паљења	31 (°C)	ISO 3679

Слика 15. Својства смоле

За Аксипол X 620 смолу је урађена NMR анализа и добијени резултати су приказани на Слици 16. Резултати <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C NMR анализе синтетизоване смоле су приказани у наставку: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm): 0,83–1,38 (6H, m, C(10)-H<sub>3</sub> и C(14)-H<sub>3</sub>), 3,58-3,77 (1H, m, C(9)-H), 4,33-4,60 (4H, m, C(8)-H<sub>2</sub> и C(12)-H<sub>2</sub>), 5,21-5,24 (1H, d, стиренски део), 5,41-5,45 (1H, m, C(13)-H), 5,71-5,76 (1H, d, стиренски део), 6,65-6,67 (1H, d, стиренски део), 6,86 (2H, m, C(16)-H и C(17)-H), 7,22-7,51 (1H, m, ph- стиренски део), 7,69 (4H, m, C(3)-H, C(4)-H, C(5)-H и C(6)-H), <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm): 16,0-19,0 (C(10) и C(14)), 62,9-67,0 (C(8) и C(12)), 68,8-71,7 (C(9) и C(13)), 113,75 (Cph- стиренски део) 126,2-129,0 (C(3), C(4), C(5) и C(6)), 131,2-133,5 (C(16) и C(17)), 136,9-137,5 (C(1) и C(2)), 164,1-134-7 (C(7) и C(11)), 166,62 (C(15) и C(18)).



Слика 16.  $^1\text{H}$ (а) и  $^{13}\text{C}$  (б) NMR спектри Аксипол Х 620 смоле [187]

## 7.2. Припрема адсорбента

### 7.2.1. Активација узорка EVer

За припрему експандираног вермикулита (енгл. EVer), узорци вермикулита су дробљени у честице испод 5,0 mm, а затим експандирани на 400 °C у претходно загрејаној пећи. За млевење EVer узорака до жељене величине (0,2-0,5 mm) коришћен је вибро млин (KHD Humboldt Wedge AG, Немачка). За вршење гранулометријског одвајања коришћена су лабораторијска сита величине од 0,2 и 0,5 mm.

Активација експандираног вермикулита је спроведена према недавно објављеној методи [188]. Узорак EVer од 25,0 g, са гранулометријским опсегом од 0,2–0,5 mm, третиран је са 250 cm<sup>3</sup> хлороводоничне киселине (1,0 mol dm<sup>-3</sup>) у балону са два грла од 500 cm<sup>3</sup> опремљеном магнетном мешалицом, кондензатором и термометром. Смеша је загревана на 83 °C током 2 сата коришћењем уљаног купатила. После реакције, производ је филтриран коришћењем Бухнеровог левка и испран дејонизованом водом све док у филтрату нису отклоњени јони хлорида. Филтрат, означен EVer-сол, садржао је заосталу хлороводоничну киселину и квантитативно је анализиран на присуство Na, K, Mg, Ca, Fe и Al. Активирани EVer узорак је затим сушен на 50 °C током 4 сата а онда калцинисан на ваздуху на 550 °C током 4 сата, дајући коначни производ, назван EVa.

Поред тога, калцинација је значајно повећала специфичну површину и капацитет измене катјона материјала, побољшавајући његов потенцијал адсорпције. Услови мезотермалног третмана су ефикасно трансформисали структуру вермикулита у минерале лискуна, посебно флогопит и мусковит, заједно са халоизитом као секундарним минералом глине у EVa [189].

### 7.2.2. Таложјење гетита на површини EVa ( $\alpha$ -FeO(OH)/EVa) (енгл. EVa-G)

Таложјење гетита на површину EVa изведено је у три узастопна корака, при чему је укупна маса реагенса израчуната тако да се постигне 10 мас. % депозита. Пре депозиције, EVa узорак је подвргнут гравирању у два корака:

- Нагризање је спроведено коришћењем раствора пероксисумпорне киселине (1,5 мас.%) са односом чврсте материје према течности од 50 g kg<sup>-1</sup>. Смеша је лагано мешана на 50 грм током 15 минута у стакленој посуди.

- Гравирање је настављено коришћењем раствора флуороводоничне киселине (3,0 мас. %) са односом чврсте материје према течности од 50 g dm<sup>-3</sup>. Дисперзија је мешана на 100 грм током 30 минута у полиетиленском контејнеру. Након јеткања, узорак је темељно испран дејонизованом водом док нису откривени јони флуора и сушен на 80 °C током 2,5 сата.

Таложјење гетита је прилагођено процедури коју су описали Schwertmann и Cornell [190], уз незнатне модификације. Да би се произвео узорак EVa-G, 5,0 g EVa је стављено у балон са три грла од 100 mL заједно са 10 mL ксилена, 2,0 mL воде са азотом и 0,33 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Смеша је вакуумирана помоћу пумпе са воденим млазом током 15 минута, након чега је уследила соникација у ултразвучном купатилу (Банделин Сонорек РК 100) још 15 минута. Након тога, 0,20 g NaHCO<sub>3</sub> (моларни однос n(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O):n(NaHCO<sub>3</sub>)=1:2) раствореног у 2 mL воде без кисеоника, прочишћене азотом, додато је у капима у реакциону смешу у атмосфери азота. Смеша је аерисана

синтетичким ваздухом 24 сата, током којих се боја адсорбента променила из зелено-плаве у окер, што указује на трансформацију у гетит.

Добијени материјал је филтриран и испран дејонизованом водом све док нису уклоњени сулфатни јони. За експерименте адсорпције коришћен је влажни узорак EVa-G, док је део сушен на 40 °C током 6 сати да би се одредио садржај слободне воде, што је било неопходно за обраду података о адсорпцији.

### 7.3. Студија шаржне адсорпције

Експерименти адсорпције се изводе у два система. Први сет се изводи у серији (затворени систем), а други сет се изводи у колони са фиксним слојем (континуирани систем). Адсорпциона својства добијених адсорбената су проверена према два адсорбата: As(V) и Родамин Б. Адсорпција је изведена према шаблону датом на Слици 17.

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

Слика 17. Шаблон за експерименте са адсорпцијом [187]

Експерименти адсорпције су спроведени варирањем три кључна параметра: време контакта (у распону од 5 до 90 минута), доза адсорбента (1, 2,5, 5, 7,5 и 10 mg) и

температура (25, 35 и 45 °C). Почетне концентрације As(V) и Родамин Б су постављене на 10,2 mg dm<sup>-3</sup> и 20 mg dm<sup>-3</sup>, датим редом.

Сви експерименти адсорпције су изведени у шаржном систему мешањем прецизне количине адсорбента са 7500 µL раствора који садржи арсенат и 25,00 mL раствора Родамина Б у њиховим одређеним концентрацијама. Потребна константна температура за сваки изотермни експеримент одржавана је коришћењем воденог купатила. Да би се осигурала тачност и смањила мерна несигурност, сви експерименти су спроведени у три примерка.

Почетни рН је постављен коришћењем разблажених водених раствора NaOH и HCl. Стандардизација почетних стандардних раствора (1000 mg dm<sup>-3</sup>) је извршена по методи Аццу Стандард 1000 ppm. Концентрације As(V) су мерене ААС методом коришћењем спектрофотометара Перкин Елмер Аналист 300, док је концентрација РБ одређена УВ/Вис спектрофотометром Схимадзу 1800 који мери апсорпцију светлости у опсегу таласне дужине од 200 до 800 nm на филтрираном узорку. Међутим, концентрације су израчунате мерењем апсорбанције на 541 nm помоћу једначине Беер-Ламбертовог закона.

Капацитет адсорпције је израчунат коришћењем следеће једначине (6):

$$q = \frac{(C_i - C_e) \times V}{M} \quad (6)$$

где су  $C_i$  и  $C_e$  (mg dm<sup>-3</sup>) почетна и равнотежна концентрација јона арсена,  $M$  (g) је маса адсорбента, а  $V$  (dm<sup>3</sup>) је запремина раствора адсорбата. Процена исправности фитинга извршена је према следећим статистичким критеријумима:  $R^2$ – коефицијент детерминације и  $\chi^2$ - „хи-квадрат“ тест.

## 7.4. Студија десорпције

Да би се проценила ефикасност десорпције, изведено је пет циклуса адсорпције/десорпције према следећој процедури: 0,450 и 0,480 mg EVa-G добијено у експериментима адсорпције As(V) и уклањања РБ, респективно, пропуштањем 20 mL 2 мас.% NaOH кроз колону ( $Q = 1.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), за 60 минута на собној температури. После сваког циклуса, сва прикупљена ефлуентна вода која садржи As(V) је анализирана коришћењем атомске апсорпционе спектрометрије (ААС), Перкин Елмер ПинаАцле 900Т, Сједињене Америчке Државе, у три примерка. Концентрација боје је мерена коришћењем UV-Vis спектрофотометра Схимадзу 1800, Јапан. Добијени резултати (Табела 3) односе се на капацитет адсорпције, количину десорбованог материјала, ефикасност регенерације адсорбента, концентрацију загађивача у ефлуенту и остатак (трајно везани загађивач) у било ком спроведеном циклусу. Ефикасност регенерације адсорбента је израчуната са следећом једначином (7):

$$(\%RE) = \frac{q_r}{q_0} \times 100 \quad (7)$$

Где су  $q_0$  и  $q_r$  адсорпциони капацитети адсорбената (mmol g<sup>-1</sup> или mg g<sup>-1</sup>) пре и после корака десорпције, датим редом. Ефикасност десорпције представља проценат

количине десорбованог загађивача према количини адсорбованог загађивача по јединици масе адсорбента.

## 7.5. Одлагања истрошеног адсорбента

Композити на бази комерцијалне незасићене полиестерске смоле Аксипол Х 620 су припремљени коришћењем две серије пунила. Серија **а** је направљена коришћењем исцрпљеног EVa-G адсорбента (exEVA), који је нагрисан киселином, осушен и млевен. Серија **б** се састојала од једнаких маса exEVA и Al(OH)<sub>3</sub>.

Незасићена полиестерска смола (UPR) нанета је ручним изливањем, а припремљени композити су првенствено коришћени за одређивање механичких својстава. За сваки композитни узорак, измерено је 15,0 грама Аксипол Х 620 и стављено у стаклену посуду од 100 cm<sup>3</sup> са магнетом за мешање, а затим је мешано 1 минут на 50 o/min. После мешања, смола је стављена у ултразвучно купатило (Банделин Сонорек РК 100) на 2 минута да би се уклонили мехурићи.

Млевени адсорбент EVA је додат смоли у количини од 5 мас. %, 10 мас. %, 15 мас. % и 20 мас. % за серију **а** (назване 5а, 10а, 15а, и 20а, датим редом). За серију **б**, додати су једнаки масени односи exEVA и Al(OH)<sub>3</sub> у истим масеним процентима (називаним 5б, 10б, 15б и 20б, датим редом). Ове смеше су мешане 3 минута, након чега је додато 295 µL кобалт октоата (CoO<sub>8</sub>) и мешање је настављено још 3 минута на 100 грт. Смеша је затим соникирана додатних 5 минута да би се уклонили мехурићи. Коначно, додато је 255 µL метил етил кетон пероксида (МЕКП) за умрежавање, након чега је уследило умерено мешање на 150 o/мин око 30 секунди и накнадна соникација током 30 секунди. Композитне смоле су сипане у калупе за испитне узорке и остављене да се умреже један дан на собној температури, након чега је уследило додатних 6 сати на 60 °C. Калупи коришћени за припрему узорака за испитивање били су обликовани као правоугаоне шипке димензија 40,0 × 10,0 × 2,0 mm (дужина × ширина × дебљина) и узорци за испитивање затезне чврстоће димензија 40,0 × 10,0 × 5,0 mm, са ширином врата од 5,0 mm и радијусом врата 12 mm.

Узорци за испитивање композита припремљени ручним обликовањем означени су тако да почетни број представља тежински проценат пунила додатих композиту, а слово означава серију којој узорак припада.

## 7.6. Методе које се користе за карактеризацију

У даљем раду биће представљене методе и услови карактеризације добијених адсорбената и композитних материјала.

### 7.6.1. Микроскопија

Структура и морфологија UPR композита након прелома урађена је помоћу скенирајућег електронског микроскопа са емисијом поља (MIRA3 TESCAN). На Слици

18 приказан је MIRA3 TESCAN (са 20 kV) емисиони скенирајући електронски микроскоп коришћен у овом раду.



Слика 18. MIRA3 TESCAN емисиони скенирајући електронски микроскоп

### **7.6.2. XRD анализа**

За XRD анализу коришћен је аутоматизовани дифрактометар Philips PW-1710 са Cu цеви, који ради на 40 kV и 30 mA. Дифракциони подаци су прикупљени у опсегу Брагговог угла  $2\theta$  од 4 до  $65^\circ$ , са временом мерења од 1 секунде по кораку од  $0,02^\circ$ . Прорези за дивергенцију и пријемни прорези били су фиксирани на 1 mm и 0,1 mm, датим редом.

### **7.6.3. FTIR и NMR анализа**

За одређивање површинских функционалних група у узорцима коришћена је Фуријеова трансформисана инфрацрвена спектроскопија (FTIR). Спектри су снимљени за EVA-G узорак пре и после адсорпције, као и за све UPR композитне узорке. Анализа је изведена помоћу спектроскопа Thermo Fisher Scientific Nicolet IS-50, у АТР режиму, у опсегу таласних бројева од  $4000$  до  $400\text{ cm}^{-1}$ , са резолуцијом од  $4\text{ cm}^{-1}$  у 32 скенирања. Уређај који је коришћен у раду дат је на Слици 19.



Слика 19. Thermo Fisher Scientific Nicolet IS-50 спектрометар

За NMR мерења коришћен је уређај Bruker Avance III 500 (Чешка Република). Спектри су снимљени на температури околине, уз употребу деутерованих растварача:  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$  и  $\text{D}_2\text{O}$ , који су коришћени за анализу UPR смоле.

Хемијска померања у  $^1\text{H}$  NMR спектрима пријављена су на  $\delta$  скали у односу на интерни стандард тетраметилсилан (TMS), док су у  $^{13}\text{C}$  NMR спектрима нормализована према сигналу заосталог растварача.

Поред тога, тачке топљења синтетичких супстанци одређене су коришћењем уређаја Stuart Digital SMP-30.

#### **7.6.4. Механичка својства**

- **Затезна и савојна чврстоћа** композитних материјала (према АСТМ Д882) тестирани су помоћу универзалне машине за испитивање AG-XPlus (Shimadzu, Јапан), опремљене ћелијом за мерење силе од 250 kN. У тесту савијања у три тачке, дужина распона носача била је фиксирана на 35,0 mm, док су ротирајући носачи имали пречник од 5,0 mm. За сва испитивања на затезање и савијање примењена је стопа оптерећења од 0,5 mm/min. Сва механичка испитивања су изведена на температури околине од око 25 °C. Слика 20 даје изглед уређаја коришћен за испитивања.



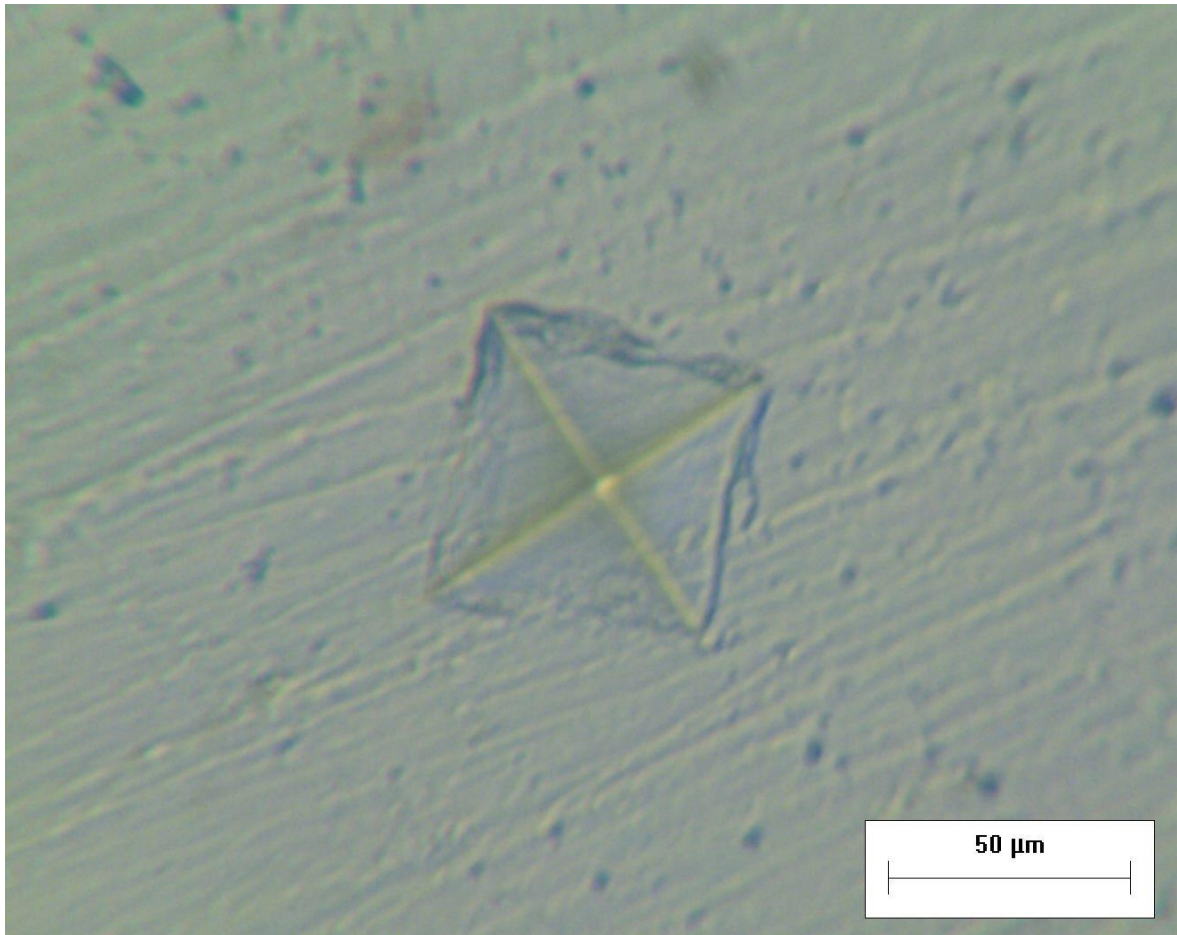
Слика 20. Изглед уређаја за испитивање на затезање

- **Микротврдоћа** композитних материјала мерена на микро-Викерсовом уређају при оптерећењу од 100 g током 25 секунди, са по три отиска. Сlike удубљења снимљене су оптичким микроскопом и анализиране помоћу софтвера Image-Pro Plus 6.0 (Media Cybernetics) за одређивање дијагоналних дужина отиска.

Викерсов број тврдоће (VHN) израчунат је помоћу једначине (8)

$$VHN = 2 \sin (68^\circ) \frac{P}{d^2} = 1.8543677 \frac{P}{d^2} \quad (8)$$

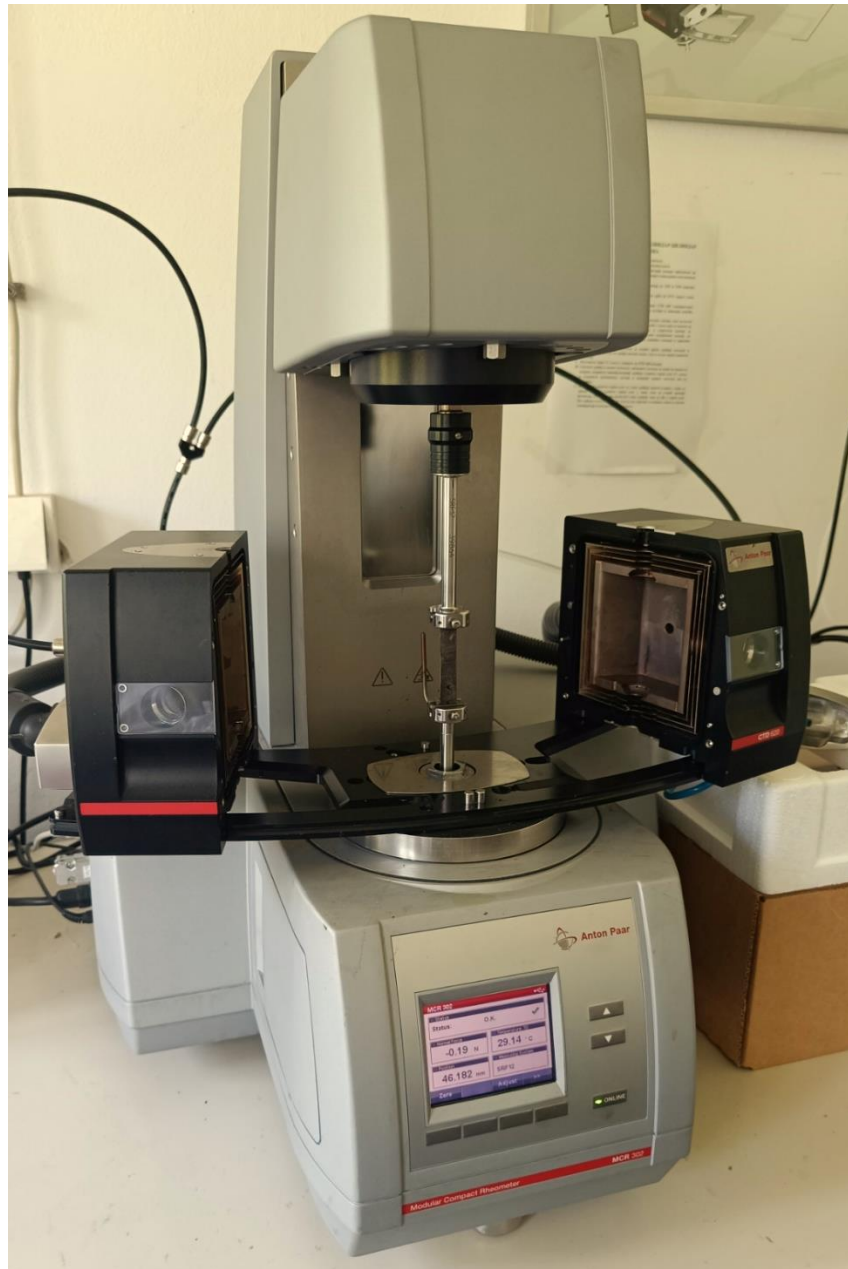
где је P (kgf) примењено оптерећење, а d (mm) средња дужина дијагонале удубљења, у складу са стандардом ASTM E384-16. Изглед отиска дат је на Слици 21.



Слика 21. Отисци након теста микротврдоће снимљени на оптичком микроскопу [187]

- **Динамичка механичка анализа (DMA)** очврслих узорака правоугаоног облика ( $40,0 \times 10,0 \times 2,0$  mm) изведена је помоћу модуларног компактног реометра MCR-302 (Anton Paar GmbH), опремљеног стандардним прибором SRF12 и температурном комором STD-620 са високом температурном стабилношћу азота ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ).

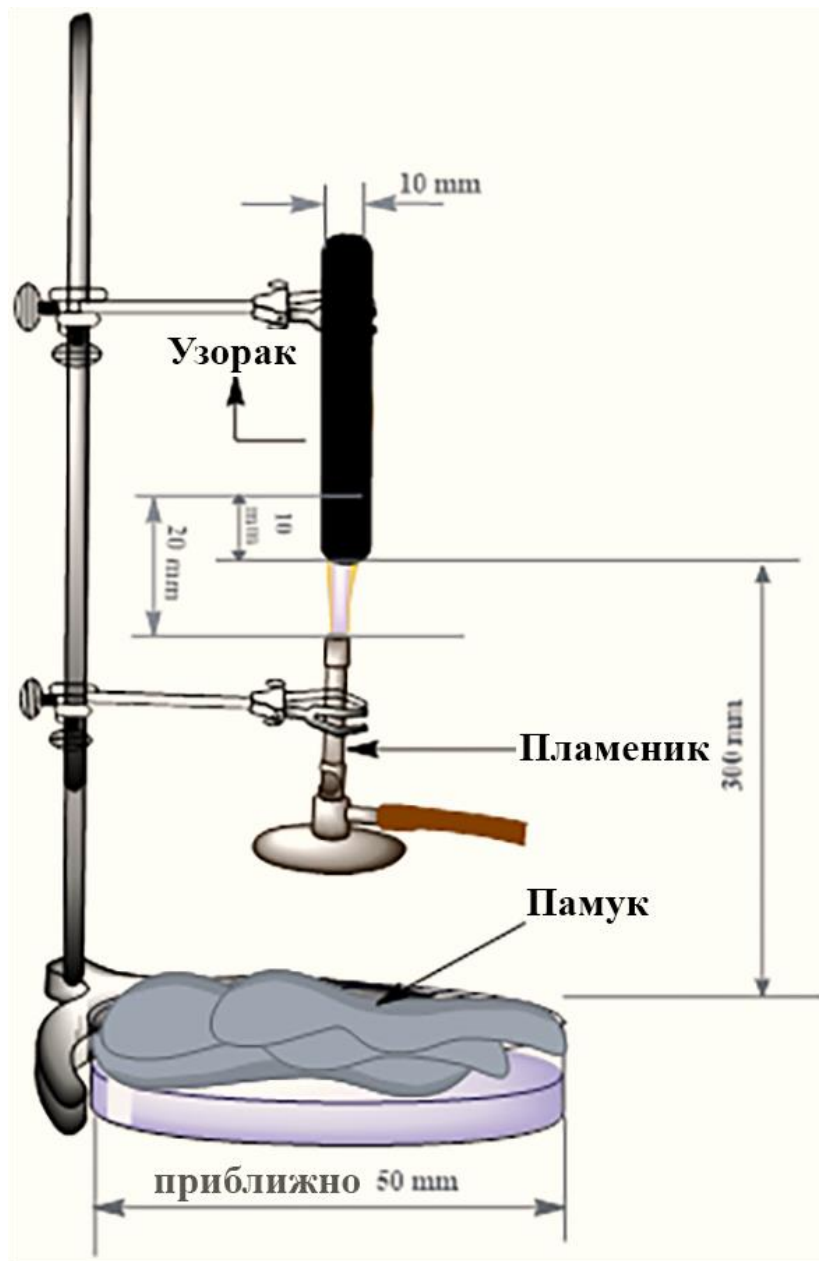
Тестирање је започето на константној температури од  $20^\circ\text{C}$  и фреквенцији од 1 Hz, при чему је изведен „тест скретања амплитуде“ са амплитудном деформацијом у опсегу од 0,01% до 10%. Након тога, извршена су DMA мерења методом „теста температурне рампе“ у температурном опсегу од  $50^\circ\text{C}$  до  $130^\circ\text{C}$ , са брзином загревања од  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  и угаоном фреквенцијом од 6,28 rad/s. Амплитуда деформације била је 0,01%, у оквиру линеарног вискоеластичног региона утврђеног претходним тестом на  $20^\circ\text{C}$ . Изглед реометра MCR-30 дат је на Слици 22.



Слика 22. Реометар MCR-302 (Anton Paar GmbH)

### **7.6.5. Испитивање запаљивости UL-94**

UL-94 тест је спроведен на UPR композитним узорцима како би се проценила отпорност на ватру побољшана употребом пунила на бази exEVA-G и стандардних ватроотпорних адитива Al(OH)<sub>3</sub>. Испитивање је изведено у складу са стандардом UL-94, при чему су сви узорци постављени вертикално и били су тањи од 3,0 mm. Опрема коришћена за вертикално испитивање запаљивости приказана је на Слици 23 [191].



Слика 23. Шематски приказ поступка за UL-94 тест запаљивости [192]

Бунзенов горионик је коришћен за паљење епрувета, које су биле окачене вертикално изнад хирушког памука. Степени запаљивости класификовани су у распону од V-0 до V-2 (Слика 24). Доњи крај узорка био је изложен пламену у трајању од 10 секунди, након чега је пламен уклоњен, што је означавало почетак мерења времена сагоревања.

Ако је време горења узорка било краће од 10 секунди, класификован је као V-0. Ова метода омогућава идентификацију запаљивих материјала који се не могу сврстати у NC категорију (без класификације), што означава потпуно сагоревање материјала.

Услови	V - 0	V - 1	V - 2
Време после пламена за сваки узорак	$\leq 10$ s	$\leq 30$ s	$\leq 30$ s
Време накнадног пламена и светлуцања за сваки појединачни узорак, после другог паљења	$\leq 30$ s	$\leq 60$ s	$\leq 60$ s
Укупно време после пламена за било који постављени услов	$\leq 50$ s	$\leq 250$ s	$\leq 250$ s
Памук индикатор запаљен од пламених капи	Не	Не	Да
Време накнадног пламена и светлуцања било ког узорка до стезаљке за држање	Не	Не	Не

Слика 24. Класификација материјала према резултатима испитивања UL-94 [187]

## 8. Резултати и дискусија

У овом раду је испитана структурна, морфолошка и текстурна карактеризација експандираног вермикулита модификованог гетитом (EVa-G) коришћењем FTIR, XRD SEM и  $rH_{PZC}$  техника.

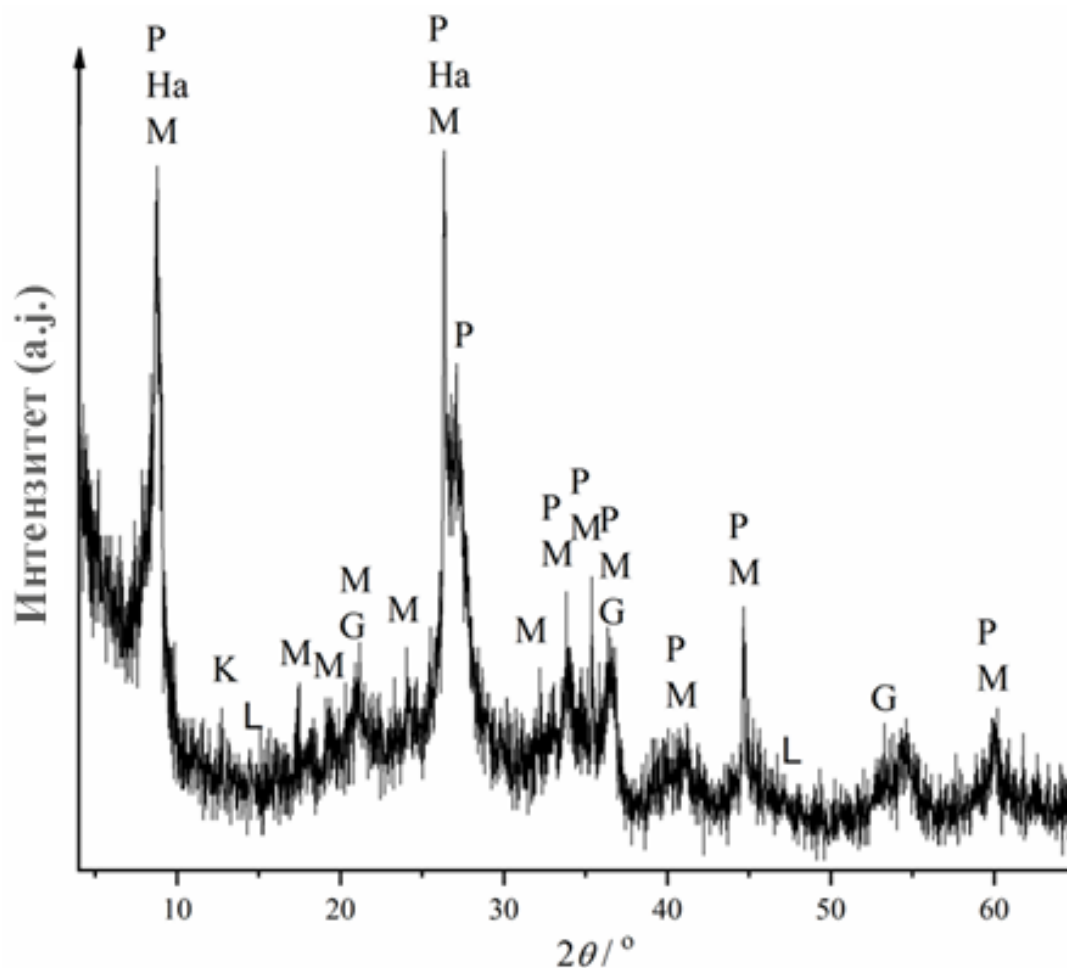
Истраживање је подељено у два главна дела:

- Адсорпција арсената и уклањање Родамина Б – Испитивана је ефикасност EVa-G адсорбента у пет циклуса адсорпције/десорпције. Након исцрпљивања, адсорбент је подвргнут киселом прању и млевењу како би се добио силикатни основни материјал (exEva).
- Производња композита – exEva је коришћен као пунило у производњи композита на бази незасићене полиестерске смоле (UPR), а њихова механичка својства су детаљно проучавана.

Поред тога, предложена је еколошки прихватљива технологија за третман отпадних вода, у складу са принципима смањења негативног утицаја на животну средину.

## 8.1. Карактеризација адсорбента EVa-G

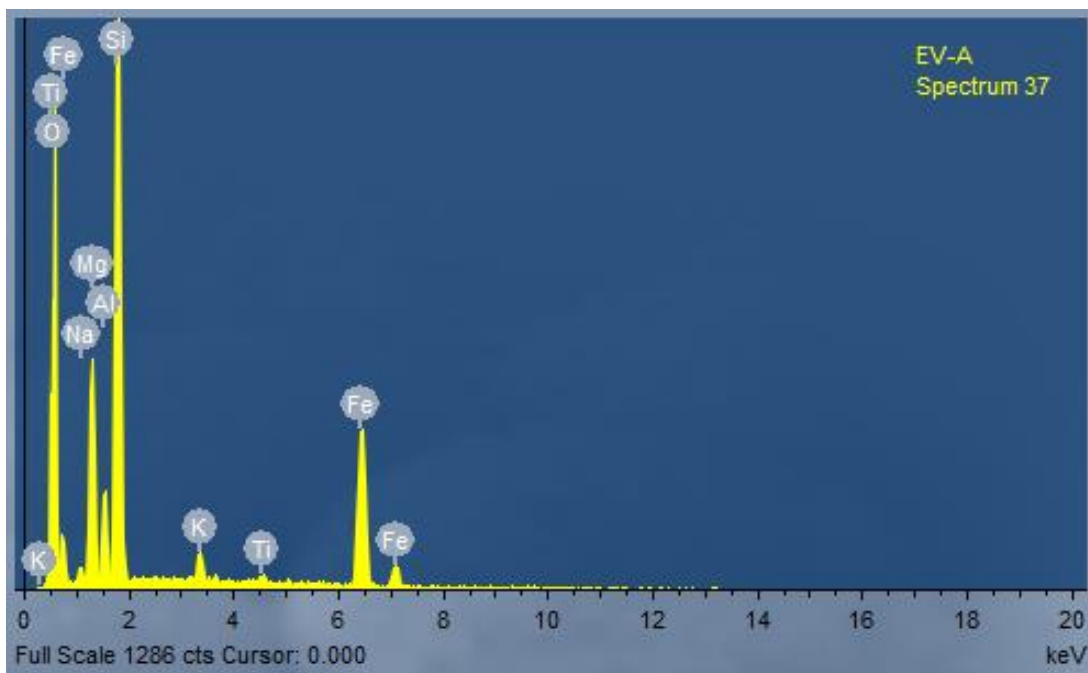
Резултати XRD анализе добијеног адсорбента приказану су на Слици 25.



Слика 25. Дифрактограм узорка EVa-G узорка [188]

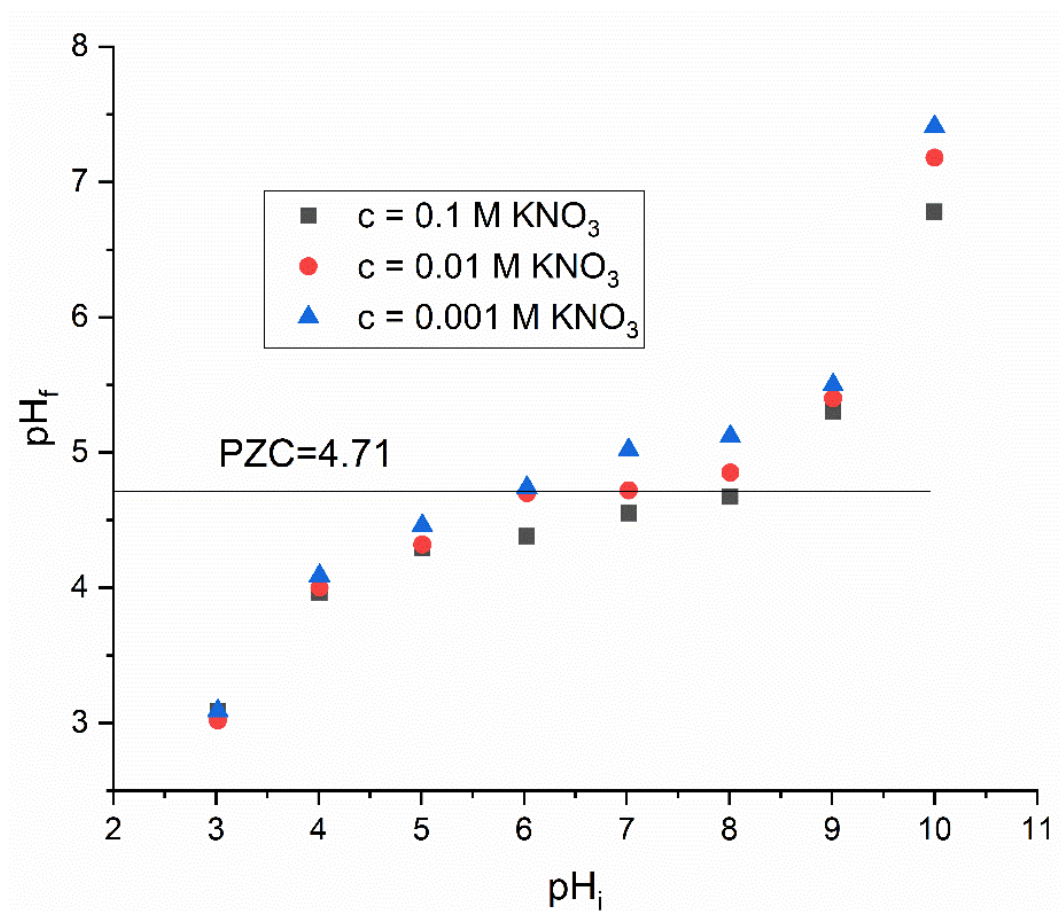
Дифрактограм узорка EVa-G указује на присуство јаких рефлексиија минерала флогопита, халоизита и мусковита. Минерали лискуна су додатно измењени у мусковит и глинену минерал халоизит услед присуства хлороводоничне киселине, што је слично процесима који се природно дешавају у стенама у мезотермалним условима. Рефлексије гетита су примећене али у малом масеном уделу јер аморфна структура не дозвољава детекцију или појаву јасног пика на дифрактограму [188].

Резултати EDS анализе EVa-G дати су на Слици 26.



Слика 26. EDS спектар узорка EVa-G [193]

Резултати одређивања  $pH_{PZC}$  узорка EVa-G су дати на Слици 27.



Слика 27.  $pH_{PZC}$  одређивање за адсорбент EVa-G [187]

## 8.2. Адсорпционе изотерме

Потенцијал адсорпције EVa-G адсорбента процењен је кроз студије равнотежне адсорпције и временске зависности, након чега је анализирана његова ефикасност десорпције. Интеракције између загађивача и адсорбента у равнотежи испитане су применом више модела изотерми, укључујући Langmuir, Freundlich и Dubinin–Radushkevich модел (видети Табелу 1).

Резултати нелинеарних фитовања Langmuir и Freundlich модела на температурама од 25, 30 и 45 °C приказани су у Табели 3 и на Слици 28.

Табела 3. Резултати нелинеарних фитовања адсорпционих изотерми Langmuir и Freundlich-а за As(V) и Родамин Б на EVa-G [187]

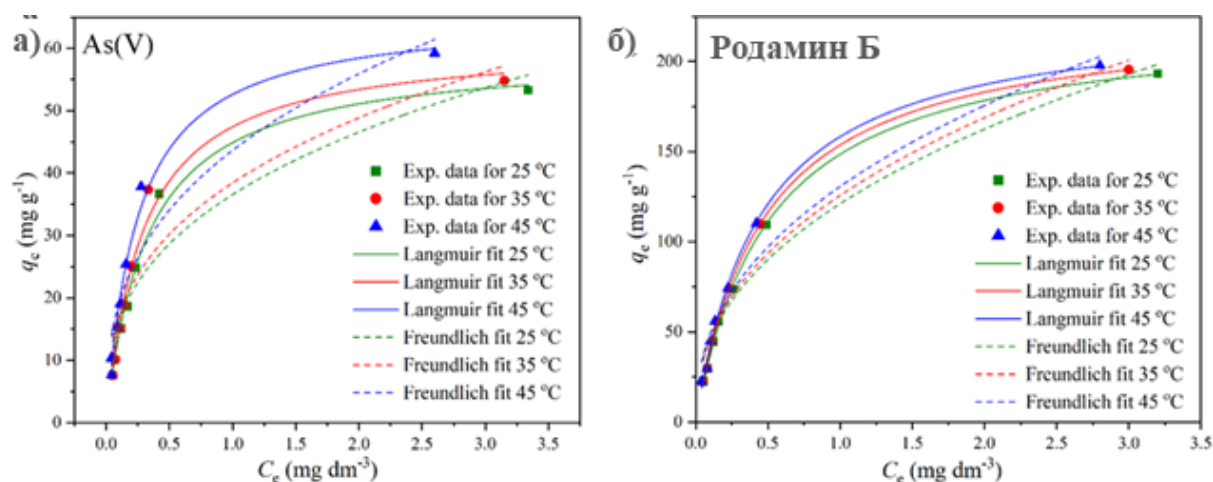
		$T$ (°C)	<i>Langmuir модел</i>		
			$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
As(V)		25	59,31±2,12	3,108±0,28	0,992
		35	61,09±3,21	3,470±0,45	0,981
		45	65,66±2,58	4,031±0,39	0,989
Родамин Б		25	223,2±3,06	1,986±0,067	0,999
		35	226,1±2,96	2,122±0,068	0,999
		45	229,1±4,93	2,236±0,12	0,998
		$T$ (°C)	<i>Freundlich модел</i>		
			$1/n$	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> (dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> )	$R^2$
As(V)		25	0,3466±0,052	36,55±2,82	0,899
		35	0,3499±0,057	38,43±2,31	0,876
		45	0,3574±0,051	38,48±2,27	0,908
Родамин Б		25	0,4242±0,038	121,1±6,24	0,964
		35	0,4261±0,040	125,7±6,66	0,961
		45	0,427±0,038	130,6±6,59	0,965

Подаци о адсорпцији најбоље се уклапају у Langmuir-ову изотерму, са коефицијентом детерминације ( $R^2$ ) већим од 0,981 и хи-квадрат вредностима ( $\chi^2$ ) мањим од 0,849. Повећање максималног адсорпционог капацитета ( $q_m$ ) са растом температуре потврђује ендотермну природу процеса адсорпције [194]. Додатно, пораст Langmuir-ове константе адсорпције ( $K_L$ ) са температуром додатно потврђује овај закључак [195,196], а ефекат је нарочито изражен код арсената, што указује на јачу температурну зависност овог процеса.

Насупрот томе, Dubinin–Radushkevich модел је показао ниже коефицијенте корелације ( $0,764 < R^2 < 0,923$ ), због чега његови резултати нису представљени. Freundlich-ова изотерма је пружио додатне увиде, показујући да се параметар  $1/n$  благо

повећавао са порастом температуре. Упркос овом повећању, вредности  $1/n$  за оба загађивача остале су релативно сличне, са малим варијацијама у температурном опсегу, што сугерише претежно хомогену површину адсорбента са стабилним структурним и морфолошким својствима [197].

Ови налази указују да адсорпцијом доминирају електростатичке интеракције у случају боје и процес комплексирања код арсената [198]. Свеукупно, изотермне анализе потврђују да EVa-G поседује уједначену и погодну површину за ефикасно уклањање загађивача. Овај закључак додатно је поткрепљен претходним поређењем са литературним подацима о перформансама адсорпције филосиликатних минерала, што указује на значајан потенцијал примене EVa-G као адсорбента [188].



Слика 28. Постављање нелинеарног модела Langmuir и Freundlich за уклањање As(V) а) и Родамин Б б) на EVa-G на различитим температурама [187]

### 8.3. Термодинамичка студија

Термодинамички параметри су одређени помоћу Ван'т Хофових једначина (једначина 3), а добијени резултати су дати у Табели 4.

Табела 4. Термодинамички параметри адсорпције As(V) и Родамина Б на EVa-G [187]

Јон	$\Delta G^\ominus$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			$\Delta H^\ominus$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ominus$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$R^2$
	25 °C	35 °C	45 °C			
As(V)	-41,65	-43,47	-46,09	24,35	220,9	0,922
Родамин Б	-44,11	-45,71	-47,40	4,91	164,3	0,977

Негативне вредности  $\Delta G^\ominus$  за адсорпцију As(V) и Родамина Б на EVa-G указују да су ови процеси термодинамички повољни и да њихова спонтаност расте са порастом температуре. Овај температурно зависни тренд је у складу са ендотермном природом адсорпције, где се повећана топлотна енергија позитивно одражава на усвајање загађивача из раствора.

Разлике у вредностима  $\Delta H^\ominus$  и  $\Delta S^\ominus$  за As(V) и Родамина Б произилазе из њихових фундаментално различитих молекуларних структура и интеракција са адсорбентом и растварачем. Код As(V), већи енталпијски захтеви се приписују поремећају његове снажно везане хидратационе љуске пре него што формира стабилне комплексе на површини адсорбента [199]. Овај процес подразумева раскидање водоничних веза, што је енергетски захтевно ( $\Delta_{\text{sol}}H^\ominus = -888,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), али истовремено доводи до значајног повећања ентропије услед ослобађања молекула воде у масни раствор [200].

Супротно томе, Родамин Б, као органска катјонска боја, слабије реагује са растварачем, а њена хидратациона љуска захтева мање енергије за уклањање, што резултира нижим енталпијским захтевима. Истраживање Ronzio и сарадника показује да Родамин Б спонтано формира димере захваљујући карбоксилној групи, а ти димери представљају доминантне врсте адсорбата које се везују за површину адсорбента [201]. Присуство димера смањује број могућих водоничних веза, чинећи структуре мање солватованим у поређењу са арсенатним јонима. Ово доводи до мањих промена у ентропији, јер је мање молекула растварача укључено у структурну реорганизацију током адсорпције Родамина Б.

Стога, разлике у вредностима  $\Delta H^\ominus$  и  $\Delta S^\ominus$  између As(V) и Родамина Б потичу из њихових специфичних физичко-хемијских својстава, укључујући јачину и распоред хидратационих љуски, афинитет за адсорбент и степен укупне структурне реорганизације након адсорпције. Ови фактори заједно дефинишу специфичне термодинамичке карактеристике сваког пара адсорбат-адсорбент.

## 8.4. Кинетика

Резултати временски зависне студије адсорпције, анализирани коришћењем различитих кинетичких модела, приказани су у Табелама 5 и 6, као и на Слици 29. Ови модели омогућавају боље разумевање динамике адсорпције и механизма контроле брзине процеса.

Кинетички модели као што су псеудо-први и псеудо-други ред, Elovich и Weber – Morris модел интра-честичне дифузије примењени су за процену механизма адсорпције, чиме је утврђено који фактори доминирају у одређивању брзине процеса и укупног капацитета адсорпције.

Табела 5. Параметри ПСО модела и енергија активације ( $E_a$ ) за адсорпцију As(V) и Родамина Б на EVa на 25, 35 и 45 °C [187]

	T, °C	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^3$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$E_a$ (KJ/mol)
As(V)	25	56,69±0,45	3,78±1,96	0,996	9,36
	35	57,62±0,52	4,00±2,32	0,994	
	45	58,08±0,45	4,80±2,57	0,996	
Родамин Б	25	183,3±1,77	1,17±0,00006	0,994	18.5
	35	185,1±0,84	1,46±0,00005	0,998	
	45	185,8±5,63	1,87±0,00004	0,999	

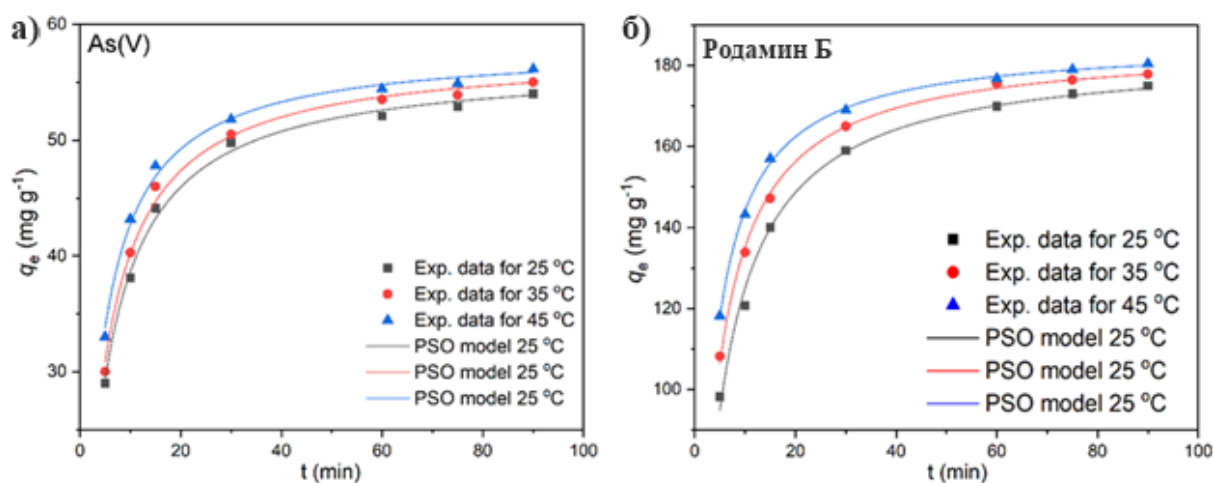
Резултати кинетичких модела (Табела 2) показују да модел псеудо-другог реда (ПСО) најбоље описује адсорпцију As(V) и Родамина Б, што потврђују високи

коэффициенти корелације ( $R^2 > 0,99$ ). Равнотежни адсорпциони капацитети ( $q_e$ ) и константе брзине псеудо-другог реда ( $k_2$ ) добијени из ПСО модела (Табела 5) повећавају се са порастом температуре, што подржава закључак да је адсорпција термички убрзан процес.

Код адсорпције арсената, пораст температуре доводи до смањења дебљине граничног слоја и олакшава дифузију оксиањона у порозну структуру адсорбента, што резултира релативно ниском енергијом активације ( $E_a$ ) за уклањање As(V). С друге стране, иако Родамин Б такође показује повећане вредности  $q_e$  и  $k_2$  са температуром, оне су значајно веће него код As(V).

Иако је Родамин Б већи и структурно сложенији молекул од арсената, његова катјонска природа и већа молекулска маса омогућавају му брзе интеракције измене јона са катјонима у филосиликатним интеркалационим слојевима. То резултира вредностима  $k_2$  које су упоредиве са претходним студијама [188], што указује на брзу кинетику адсорпције.

Међутим, већа енергија активације повезана са адсорпцијом Родамина Б у поређењу са As(V) указује на израженија стереохемијска ограничења. Планарна геометрија Родамин Б-а, заједно са његовом тенденцијом ка димеризацији [202], повећава енергетске захтеве за ефикасно везивање на EVa-G површину. Ови налази су у складу са термодинамичким анализама које показују да је адсорпција Родамина Б енергетски захтевнија, што утиче на укупни тренд брзине адсорпције.



Слика 29. Постављање ПСО модела за уклањање As(V) а) и Родамин Б б) на EVa-G на различитим температурама [187]

Табела 6. Кинетички параметри Weber – Morris (W-M), Dunwald - Wagner (D-W) и модела хомогене чврсте дифузије (HSDM) за адсорпцију As(V) и Родамина Б на EVa на 25 °C [187]

Унутар честица	Константе	As(V)	Родамин Б
<b>W-M</b> (Корак 1)	$k_{p1}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ )	$10,85 \pm 1,32$	$16,98 \pm 2,17$
	$C$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$1,27 \pm 0,92$	$75,91 \pm 2,64$
	$R^2$	0,983	0,945
<b>W-M</b>	$k_{p2}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ )	$2,944 \pm 0,73$	$1,377 \pm 1,20$

<b>(Корак 2)</b>	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	47,33±1,44	164,7±4,28
	$R^2$	0,998	0,989
<b>D-W</b>	$K$	0,0159±0,006	0,024±0,009
	$R^2$	0,987	0,939
<b>HSDM</b>	$D_s$	2,01E <sup>-11</sup> ±0,0001	2,66E <sup>-11</sup> ±0,0001
	$R^2$	0,968	0,928

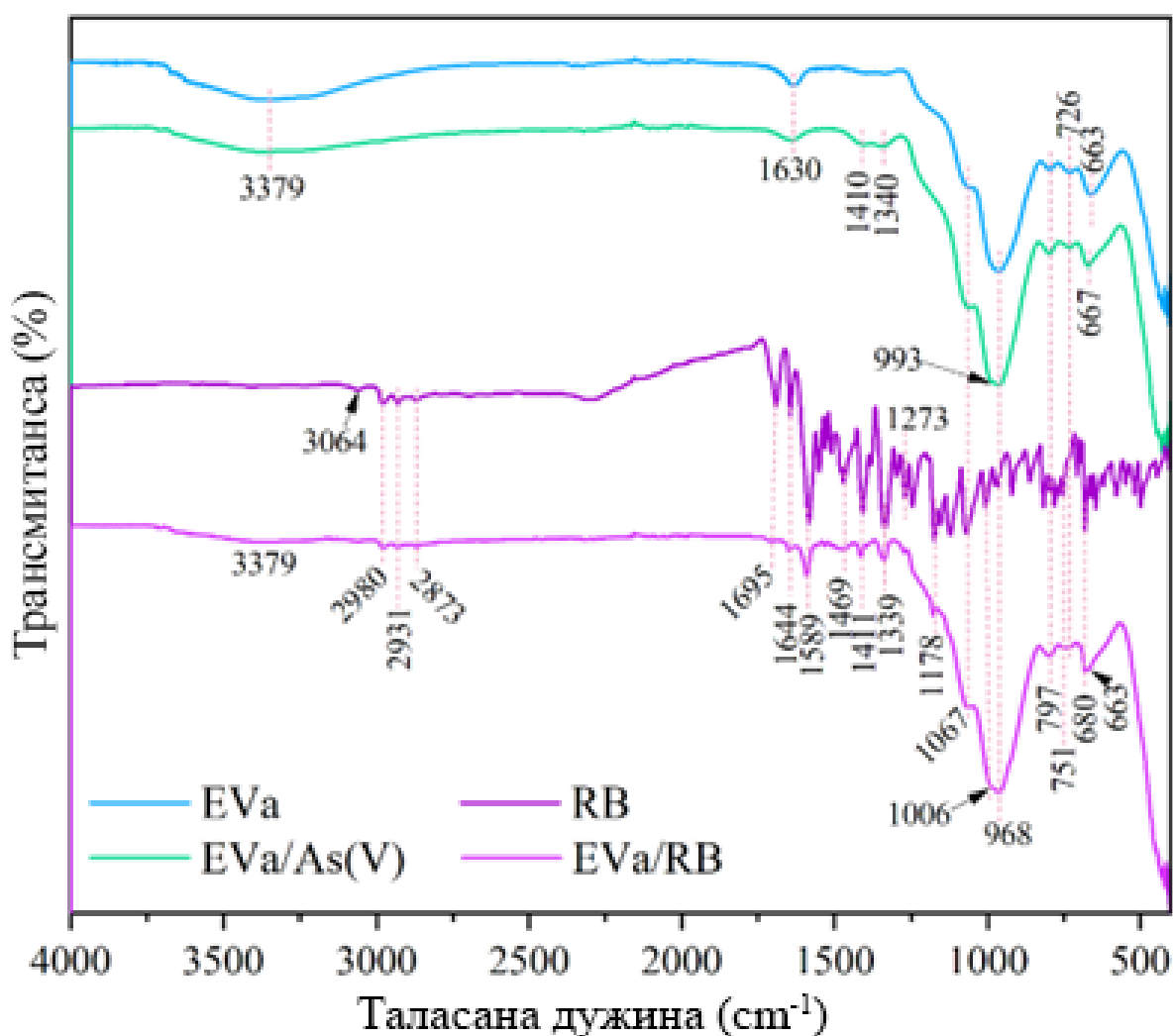
Даљи увид у кораке контроле брзине добијени су применом модела дифузије унутар честица (Weber – Morris (W-M), Dunwald - Wagner (D-W) и модела хомогене чврсте дифузије (HSDM). Резултати W-M модела (Табела 6) показују да сама дифузија унутар честица не диктира у потпуности брзину адсорпције, као што показује вредност  $C$  константе. Почетне високе вредности  $k_{p1}$  сугеришу брз спољни пренос масе и дифузију филма, док ниже вредности  $k_{p2}$  у каснијим фазама одражавају ограниченију дифузију унутар честица [203]. Ове разлике потичу из различитих хемија и молекуларне геометрије As(V) и Родамина Б. Аморфне наслагe гетита на EVa-G стварају неправилне поре и вишеструка хидроксилна места која се лако стварају у комплексу са As(V). Насупрот томе, гломазни, равни Родамин Б молекула доживљава већа просторна и енергетска ограничења, што доводи до спорије унутрашње дифузије и мање енергетски повољних конфигурација адсорпције.

Резултати Weber – Morris-овог прилагођавања података (Табела 6), вредности  $C$  константе (mg g<sup>-1</sup>) показују да дифузија унутар честица није једини корак који утиче на брзину адсорпције и да ефекат других процеса диктира укупну ефикасност транспорта загађивача. Више вредности  $k_{p1}$  указују на брзи пренос масе током почетне фазе адсорпције, посебно за Родамин Б који се креће из раствора у маси кроз спољашњи гранични слој. Овај исход је очекиван јер је Родамин Б, као позитивно наелектрисана врста, електростатички привучен негативно наелектрисаном површином филосиликата. Насупрот томе, врсте арсената, које деле негативан набој са адсорбентском матрицом, доживљавају електростатичко одбијање, што резултира релативно споријим почетним процесом дифузије. Вредности  $k_{p2}$  описују унутрашњи дифузни пренос адсорбата са површине честице на унутрашње место и указују на спорији пренос масе у другој фази. Аморфно налазиште гетита поседује неправилне поре и хидроксилну површинску функционалност, чиме се обезбеђују различита места адсорпције која могу да учествују у процесу комплексирања са врстама арсената [188]. Таложeње гетита доприноси повећању површине, тако да су многа адсорпциона места способна да вежу јоне путем комплексирања формирањем комплекса унутрашње сфере. Иначе, сложена геометрија и просторна структура Родамина Б, као и присуство различитих функционалности диктирају интеракције везивања и транспортабилност молекула. Генерално, добијени резултати су показали да морфологија и текстурна својства адсорбента обезбеђују услове за успешну примену у систему са фиксним стубовима. Очигледна индикација из HSDM модела да Родамин Б показује већу дифузивност од арсената је вероватно артефакт претпоставки модела. HSDM претпоставља константну површинску концентрацију загађивача током времена, што се овде не примењује с обзиром на ниске почетне концентрације загађивача и брзе стопе уклањања. Као резултат тога, тумачењу Родамина Б који има инхерентно већу дифузивност од арсената треба приступити са

опрезом, пошто основни услов који захтева модел није испуњен у стварним експерименталним условима [204].

Арсенати се везују формирањем комплекса унутрашње сфере путем хидроксилних група присутних на филосиликатима и депонованом гетиту, што се манифестује променама у Fe–O–As вибрацијама. Овај механизам захтева делимичну десолватацију, што доводи до релативно веће промене енталпије услед ремећења хидратационог омотача арсената. С друге стране, Родамин Б, као позитивно наелектрисана боја, подлеже електростатичким интеракцијама са негативно наелектрисаним филосиликатним слојевима и врши размену катјона са јонима попут  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Na^{+}$ . Овај механизам омогућава брзо иницијално везивање, праћено накнадним интеракцијама унутар порозне матрице адсорбента. Иако су оба процеса ендотермна, адсорпција As(V) је снажније вођена енергијом комплексирања, док је адсорпција Родамин Б под утицајем његове катјонске природе и електростатичких сила.

FTIR спектроскопија је коришћена за даљу потврду механизма адсорпције, анализирајући структурне промене EVa-G након интеракције са арсенатима и Родамином Б (Слика 30).



Слика 30. FTIR спектри EVa после адсорпције As(V) и Родамина Б (RB) [187]

FTIR спектри након адсорпције арсената и Родамина Б откривају значајне промене у структури EVa-G, потврђујући различите механизме интеракције адсорбата са адсорбентом. За As(V), појава новог пика на  $993\text{ cm}^{-1}$ , као и помак траке са  $663\text{ cm}^{-1}$  на  $667\text{ cm}^{-1}$ , указују на формирање површинских комплекса As–O/As–OH. Ове промене сугеришу интеракцију арсената са хидроксилним групама филосиликата и депонованог гетита, што потврђује механизам комплексирања унутрашње сфере. Насупрот томе, FTIR спектар након адсорпције Родамин Б показује нове траке у региону  $2980\text{--}2873\text{ cm}^{-1}$  (C–H истежање),  $1695\text{--}1644\text{ cm}^{-1}$  (N–H истежање и C=C вибрације), као и  $1469\text{--}1006\text{ cm}^{-1}$  (C–O и C–O–C вибрације). Појава нових пикова на  $751$  и  $680\text{ cm}^{-1}$ , приписаних C–H ван равни деформације ароматичног прстена, додатно указује на значајну адсорпцију боје. Ове спектралне промене сугеришу да се Родамин Б адсорбује првенствено електростатичким интеракцијама са негативно наелектрисаном површином филосиликата, али и водоничним везама и механизмом размене катјона. Ови налази потврђују различите термодинамичке и кинетичке карактеристике адсорпције As(V) и Родамина Б, у складу са претходним анализама.

## 8.5. Десорпција

Ефикасност процеса адсорпције у великој мери зависи од могућности поновне употребе адсорбента кроз вишеструке циклусе адсорпције и десорпције. Кључни фактори који утичу на десорпцију укључују функционалност површине адсорбента, капацитет везивања адсорбата, као и избор и концентрацију регенератора. Алкални и кисели регенератори се често користе за десорпцију ањонских загађивача, али је важно балансирати њихову ефикасност са потенцијалним ризиком од деградације адсорбента. Експерименти су изведени применом 2 мас. % NaOH или 8 мас. % NaCl током 90 мин, са протоком од  $1,0\text{ mL min}^{-1}$  у режиму колоне [205]. Ова стратегија има за циљ оптимизацију услова десорпције како би се обезбедила максимална ефикасност уклањања загађивача уз минималну ерозију адсорбента. Циклусабилност адсорпције/десорпције представља кључан показатељ дугорочне исплативости и практичне применљивости адсорптивног материјала. Интеракције између адсорбата и адсорбента, као и способност регенератора да прекине ове интеракције без оштећења структуре адсорбента, директно утичу на укупну ефикасност процеса. Избор регенератора такође диктира степен ерозије материјала, што је критичан аспект у процени одрживости овог система за примену у третману отпадних вода.

Одрживост и економичност процеса адсорпције у великој мери зависе од способности адсорбента да задржи своју ефикасност током више циклуса адсорпције и десорпције. Кључни параметар у овом процесу је избор услова десорпције, посебно рН вредности и концентрације регенератора, који утичу на ослобађање адсорбата, али и на дуготрајност самог адсорбента. Иако се кисели и алкални регенеранти обично користе за десорпцију ањонских загађивача, њихова агресивна природа може довести до деградације адсорбента. Због тога је неопходно оптимизовати дозу и рН услова како би се постигла равнотежа између ефикасне десорпције и очувања структуре материјала. У овом истраживању, адсорбенти засићени загађивачима су третирани 90 минута са  $100\text{ mL}$  2 мас. % NaOH или 8 мас. % NaCl, при брзини протока од  $1,0\text{ mL min}^{-1}$  у режиму колоне.

Резултати циклуса адсорпције/десорпције представљају кључни индикатор дуговечности и економске исплативости адсорбента (Табела 7). Ефикасност ових циклуса зависи од природе и јачине интеракција адсорбента и адсорбата, као и од способности регенератора да успешно уклони загађиваче без значајне ерозије материјала. Према томе, проналажење оптималних услова десорпције је од суштинског значаја за очување перформанси адсорбента током вишеструке употребе.

Табела 7. Ефикасност регенерације EVa-G у току пет циклуса адсорпције/десорпције [187]

јон/адсорбент	Циклус I		III		V	
	$q^*$	$R^{**}$	$q^*$	$R^{**}$	$q^*$	$R^{**}$
As(V)/EVa-G	56,4	97,4	47,6	91,3	38,7	88,6
Родамин Б/EVa-G	217,9	98,2	194,6	95,1	162,1	90,6

\*  $\text{mg g}^{-1}$ ; \*\* %

Већа ефикасност регенерације добијена је за Родамин Б због слабих физичких интеракција боје и функционалности површине EVa-G. Насупрот томе, нижа ефикасност добијена за везане врсте арсената је због чвршће везе формиране у структури комплекса унутрашње површине.

## 8.6. Развијене технологије за одлагање исцрпљеног адсорбента и десорпционог раствора

Рециклажа и поновна употреба исцрпљеног EVa-G адсорбента (exEVa) представљају важан корак ка одрживом управљању отпадом и смањењу негативног утицаја на животну средину. Након петог циклуса десорпције арсената и накнадног испирања киселином ради уклањања наслага гетита, екEVa је коришћен као ојачање у производњи грађевинских композита на бази комерцијалне незасићене полиестерске смоле.

Произведени композити су окарактерисани FTIR и SEM техникама, а њихова механичка својства су анализирана кроз испитивање затезне и савојне чврстоће, микротврдоће и динамичко-механичке анализе. Ова истраживања су показала да развијена технологија нуди одрживу алтернативу у производњи грађевинских материјала, смањујући количину отпадних супстанци и пружајући ефикасно решење за стабилизацију арсената.

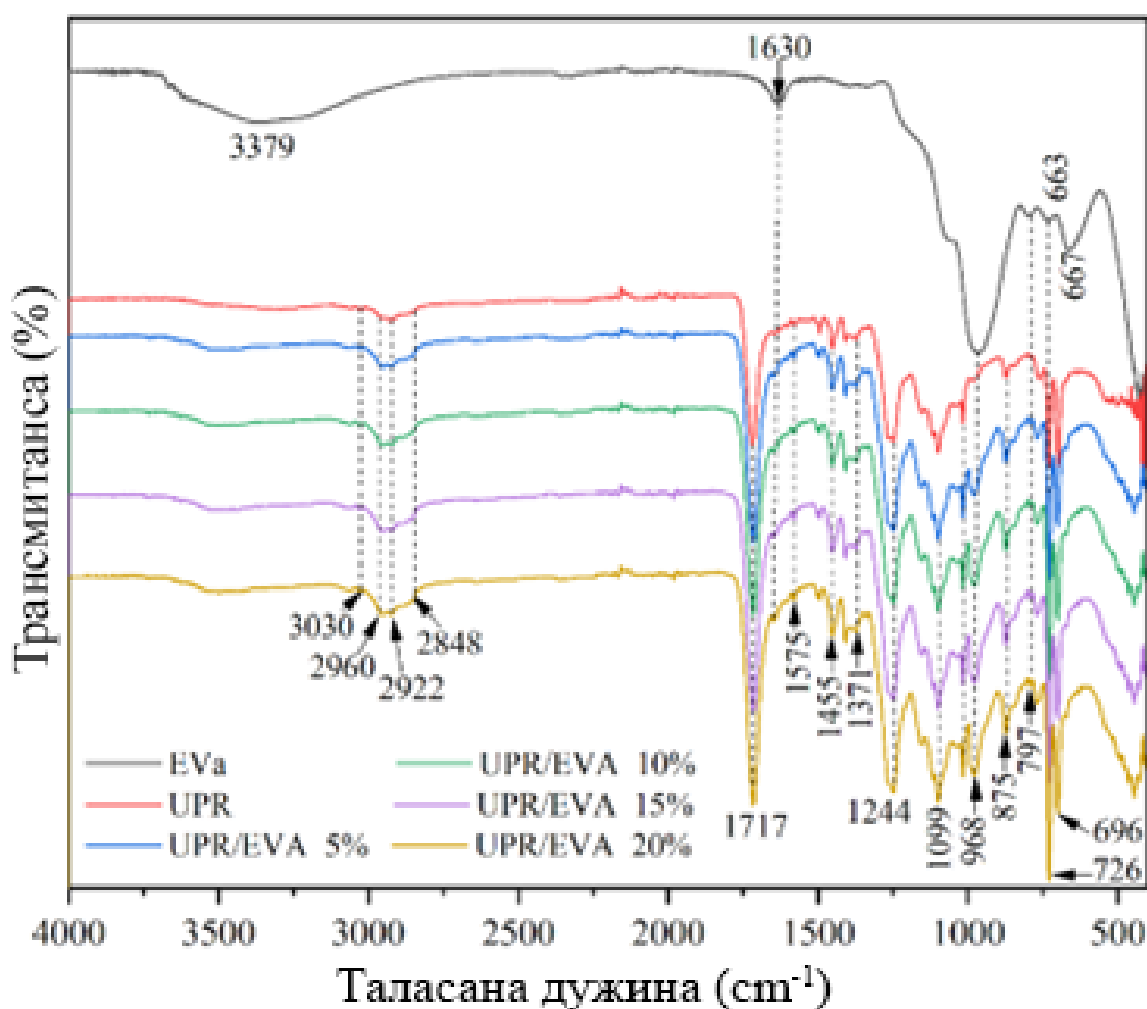
Поред тога, фотокаталитички третман коришћењем ZnO катализатора показао је високу ефикасност у деградацији Родамин Б боје, постигавши разлагање од 98,1%, уз хемијску потребу за кисеоником од  $188 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  [206]. Примењени поступак је сличан оном који су описали Perendija и сарадници [207], при чему је постигнута ефикасна стабилизација арсената уз више од 98% уклањања.

Ови резултати указују на велики потенцијал рециклираног exEVa материјала у инжењерским применама, истовремено доприносећи развоју еколошки прихватљивих технологија.

### 8.6.1. FTIR и SEM анализа композита на бази полиестарских смола

На Слици 31 приказана су FTIR мерења композита који су засновани на незасићеној полиестерској смоли (UPR). Ови композити су припремљени мешањем комерцијалног UPR -а са различитим концентрацијама млевеног адсорбента eEVA, и то у процентима 5, 10, 15 и 20 мас. %. За серију а (5а, 10а, 15а и 20а), eEVA је додат као адсорбент, док је за серију б (5б, 10б, 15б и 20б) eEVA додат у комбинацији са  $Al(OH)_3$  у једнаким масеним односима.

FTIR спектри ће омогућити детаљну анализу интеракција између компоненти у композитима и идентификацију потенцијалних хемијских веза које се формирају као резултат додавања eEVA и/или  $Al(OH)_3$ . Ова мерења ће бити корисна за процену ефекта додатка eEVA на структуру и својства композита на бази UPR-а, као и за анализу како додавање  $Al(OH)_3$  утиче на ова својства.

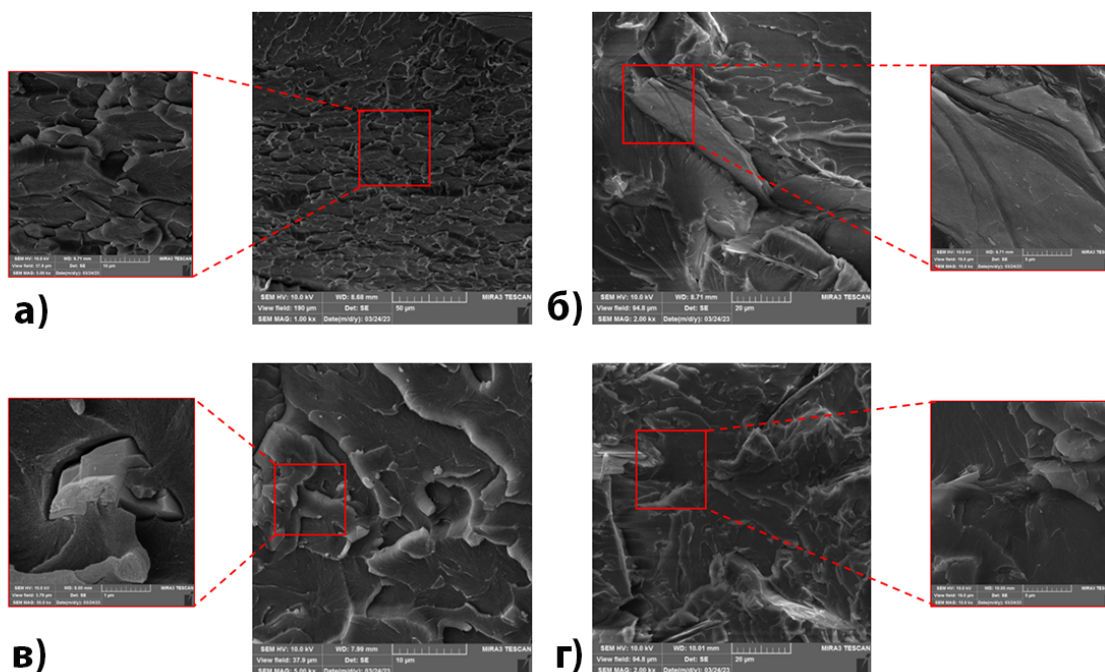


Слика 31. FTIR спектри композитних материјала [187]

У FTIR спектрима свих UPR/EVa композитних узорака, уочене су карактеристичне траке за UPR спектре смоле. Опсег око  $3030\text{ cm}^{-1}$  је додељен C–H растезним вибрацијама ароматичних и незасићених =CH група из смоле. Асиметричне и симетричне C–H истезне вибрације алифатичних група примећују се између  $2960$  и  $2848\text{ cm}^{-1}$ , док се вибрације савијања примећују на  $1445\text{--}1371\text{ cm}^{-1}$ . Пик на  $1717\text{ cm}^{-1}$  и регион на  $1244\text{--}968\text{ cm}^{-1}$  су повезани са C=O вибрацијама истезања естарских карбонил група и C-O/C-O-C вибрацијама истезања. Врхови на  $1575$  и  $1500\text{ cm}^{-1}$  (Слика 31) могу се приписати вибрацијама истезања незасићених C=C група присутних у терефталоил ароматичној јединици и полистиренским умреженим полимерима формираним током очвршћавања композита. Даље, област  $875\text{--}696\text{ cm}^{-1}$  се приписује вибрацијама деформације C–H ван равни терефталоилне структуре. Као резултат количине додатог EVa пунила у добијене композите примећени су мали пик на  $1630\text{ cm}^{-1}$  и повећање интензитета пикова на  $968$ ,  $797$  и  $726\text{ cm}^{-1}$ . Ови врхови се приписују O–H савијању, Si–O истезању, O–H деформацији и Al–O/Si–O истезању у EVa.

### 8.6.2. SEM слике попречног пресека поломљених површина композита

SEM микроскопија је коришћена за испитивање морфологије лома површина попречног пресека UPR композитних узорака након механичког испитивања, као што је приказано на Слици 32.



Слика 32. Површина попречног пресека након лома узорка на затезање а) чисте UPR матрице, б) 5a узорка, в) 10b узорка и г) 15a узорка. Црвени правоугаоници су увећани и преиказани са стране [187]

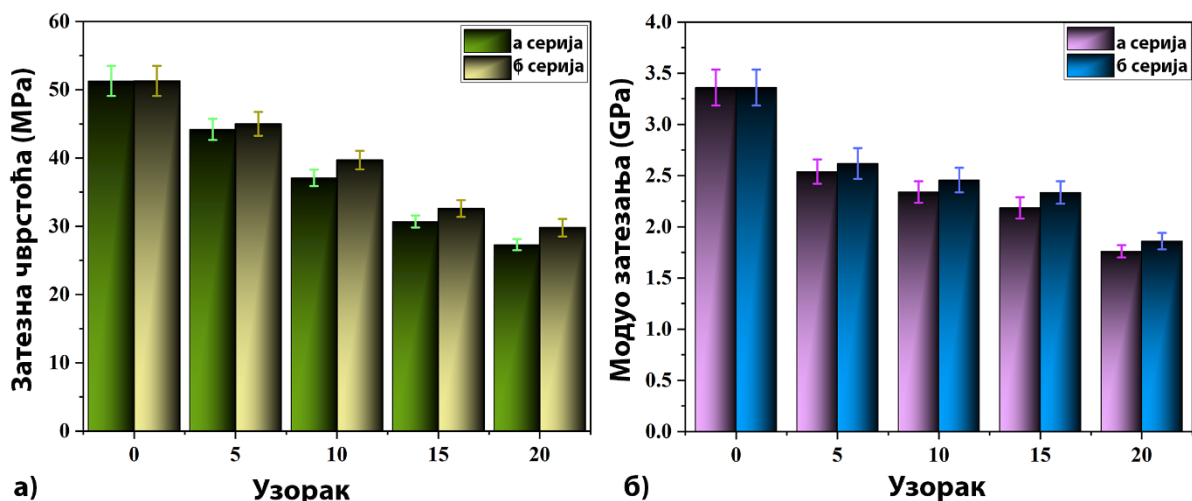
Пукотине уочене на SEM сликама вероватно потичу од шупљина или ваздушних мехурића, агломерисаних честица или неадекватне адхезије лискуна и матрице. Слика 32а приказује површину лома чисте UPR матрице (без пунила), где је евидентан начин кртог лома. Док све микрографије (Слике 32а–г) указују на претежно крте преломе, видљиви су и трансгрануларни (чешћи) и интергрануларни преломи. На Слици 32б, лист лискуна се може видети извучен са површине композитног лома, што указује на одсуство транс-грануларног пуцања у том региону. Слика 32в илуструје извлачење честица АТН на интерфејсу АТН–UPR, у складу са ниском затезном чврстоћом и slabим издужењем при прекиду [208], што заједно указује на слабо међуфазно везивање. Насупрот томе, Слика 32г открива униформнију површину лома са мање пукотина и јаснијим детаљима интергрануларног прелома, укључујући три различите рупе где су честице или листови били померени пре лома (увећана слика са десне стране). Ова морфологија је у корелацији са побољшаним затезним својствима у односу на друге композите у серији, што је потврђено експерименталним подацима (видети Сliku 32а).

### 8.6.3. Механичка својства композита

За испитивање механичких својстава композита извршена су испитивања затезања, савијања и микротврдоће.

#### 8.6.3.1. Затезна чврстоћа композита

Слике 33а и 33б илуструју вредности затезне чврстоће и модула еластичности добијене испитивањем затезања за чисте полимере и оне који садрже две серије пунила.



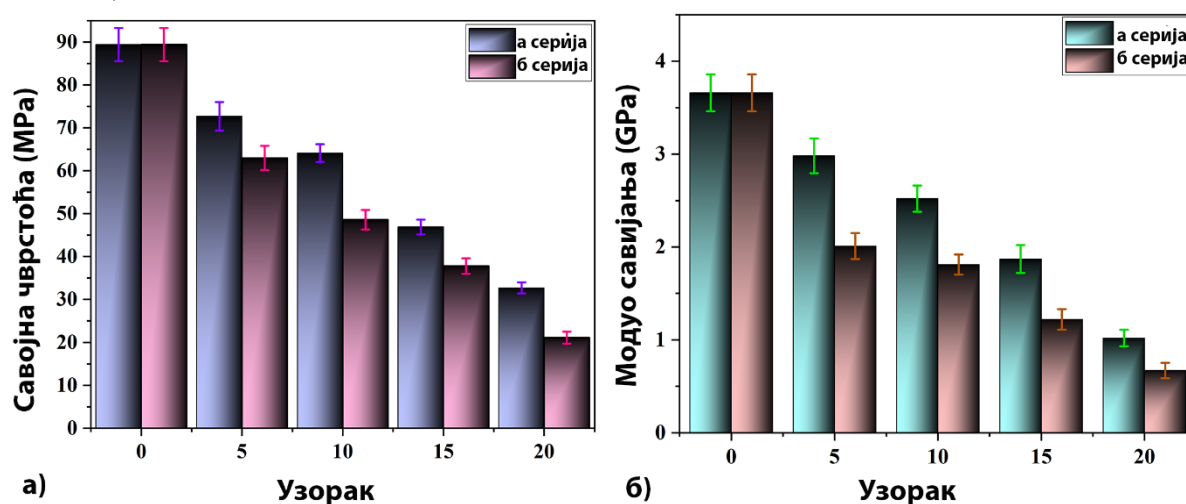
Слика 33. а) Затезна чврстоћа и б) Модул затезања чистих UPR узорак и узорак серије а и б [187]

Промена затезне чврстоће као функција процента удела EVa приказана је на Слици 33а. Затезна чврстоћа опада са повећањем концентрације пунила након скромног повећања почетног садржаја ехЕVа. Могуће је да је плочаста структура EV-а, која нуди снажно ојачање, оно што је изазвало повећање [209]. Затезна чврстоћа опада и EV честице имају тенденцију да се агломерирају како концентрација пунила расте.

Слика ба показује да чиста матрица има највећу затезну чврстоћу (51,3 МПа). У поређењу са чистом матрицом, повећање количине ехЕVа је довело до пада затезне чврстоће за обе серије узорака. или узорака из а-серије, овај пад иде са 13,8% на 46,8%, а у случају б-серије са 12,3% на 41,9%. Дијаграм показује да се затезна чврстоћа композита UPR/ехЕVа побољшава са уделом ехЕVа, достижући максимум од 15 теж. % ехЕVа у UPR (30,7 МПа) пре него што се поново смањи. Ова врста одговора је највероватније изазвана интеракцијама пунила и матрице. Сличан тренд се јавља у случају Јунговог модула еластичности за обе серије (серија а и серија б), Слика 33б.

### 8.6.3.2. Савојна чврстоћа композита

Промена чврстоће при савијању са различитим количинама ехЕVа приказана је на Слици 34.

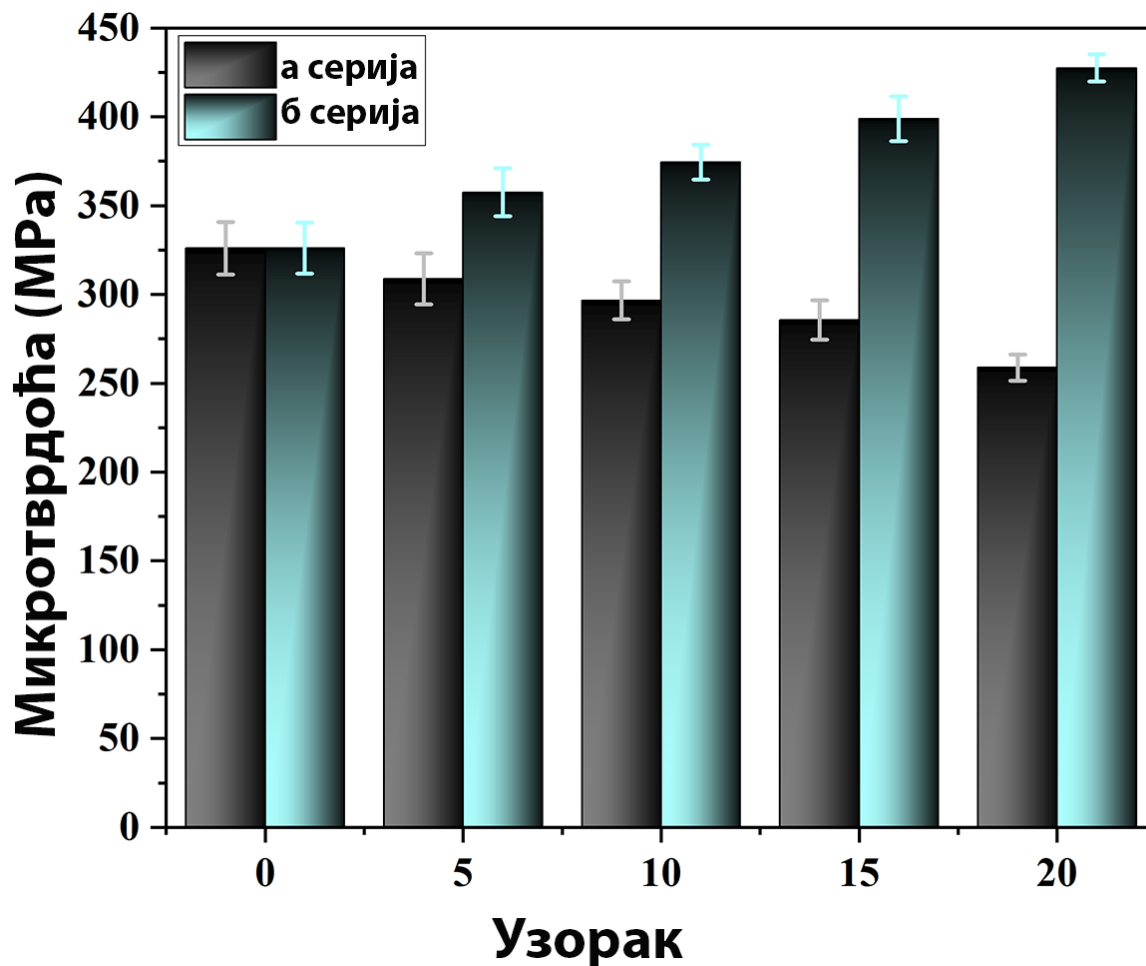


Слика 34. а) Чврстоћа на савијање и б) Модул савијања чистих UPR узорака и узорака серије а и б [187]

Како се удео ехЕVа повећава, чврстоћа композита на савијање опада у односу на чисту матрицу (Слика 34а). Осим тога, на својства савијања утиче и укупна површина за деформациони напон (Слика 34б). Модул савијања такође опада са повећањем концентрације пунила. У поређењу са чистом матрицом, смањење чврстоће на савијање за серију а износи од 18,6% до 72,1%, док је код серије б веће, у распону од 45,2% до 81,7%.

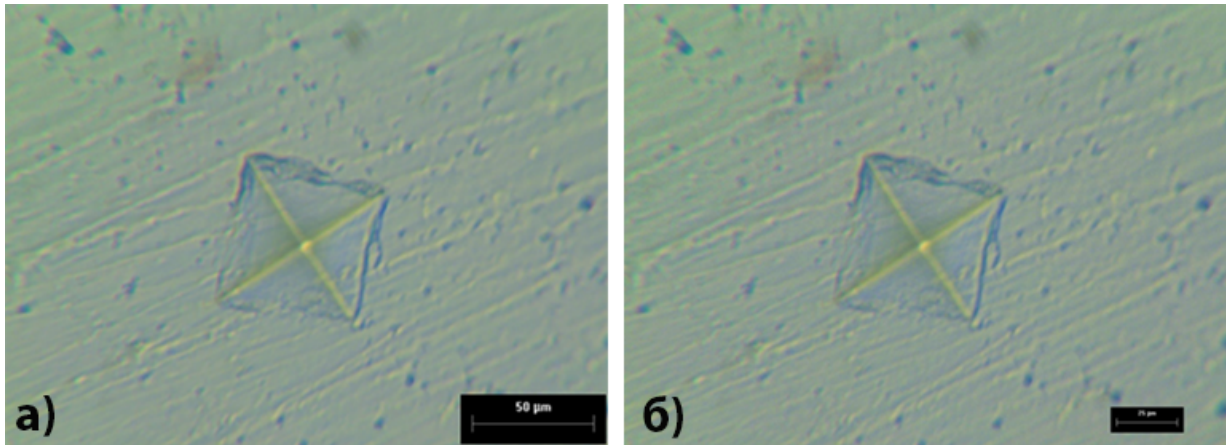
### 8.6.3.3. Микротврдоћа

На Слици 35 приказане су вредности микротврдоће за обе серије UPR композитних узорака.



Слика 35. Микротврдоћа чистих UPR узорака и узорака **а** и **б** серије [187]

Код серије **а** уочава се благи пад тврдоће, што за удео од 20 мас. % честица износи 20,6 %. Са друге стране, код серије **б**, повећање микротврдоће се може видети са повећањем удела  $Al(OH)_3$  [210]. За узорке са 20 мас. % честица повећање HV је око 31,1 %. Изглед отисака добијених током одређивања микро тврдоће композита (узорци 5а, 5б и 10а) приказан је на Сликама 3ба и 3бб.

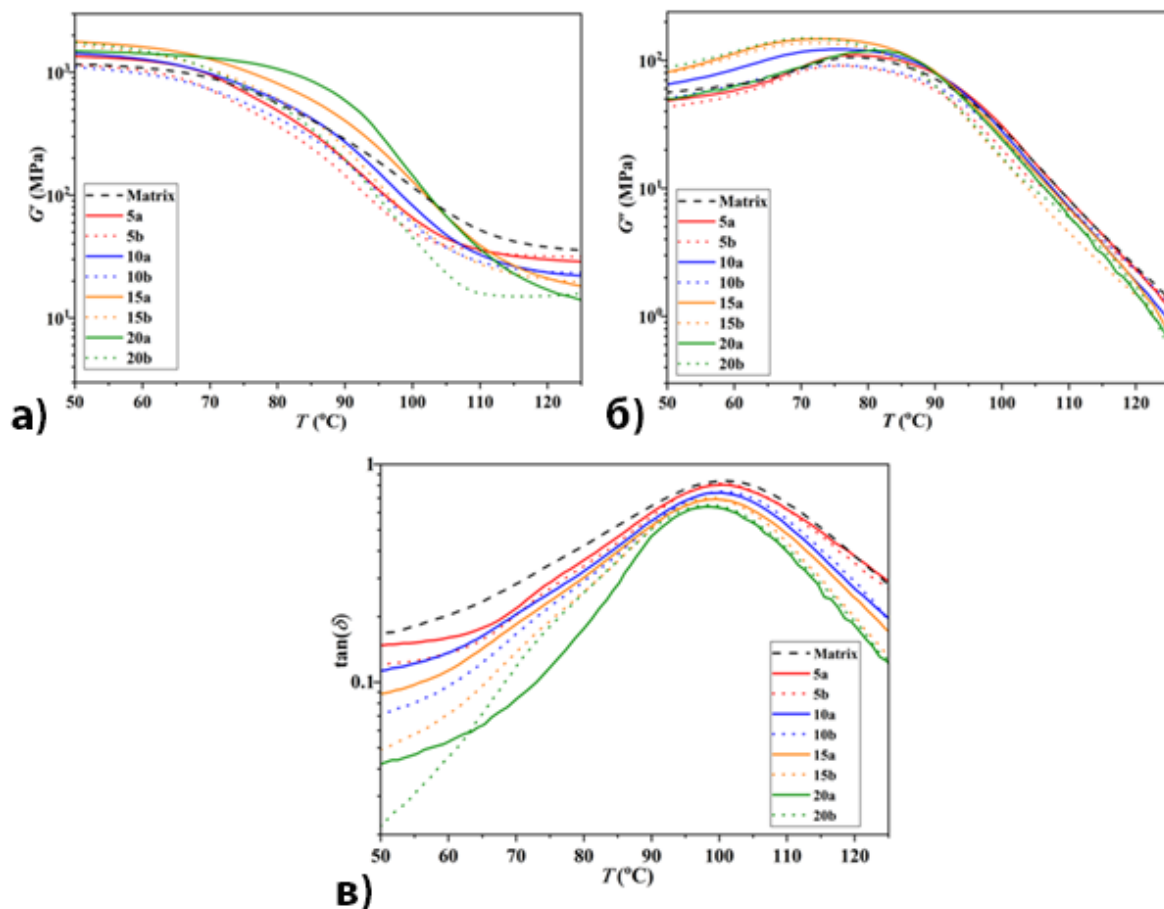


Слика 36. Отисци за испитивање микротврдоће (са оптичког микроскопа) на узорку а) 5а и б) 5б [187]

Са Сlike 36б се види да је отисак мањи јер је и вредност скале мања а то значи да што је мањи отисак, већа је микротврдоћа материјала.

#### **8.6.3.4. Динамичко механичка својства**

Динамичко механичко испитивање омогућава разликовање енергије коју апсорбује или дисипира специфична структура материјала.  $G'$  модул, који мери еластичност материјала на различитим температурама, добијен је динамичким тестирањем (Слика 37а). Промене у динамичком модулу указују на вискоеластични одговор материјала на спољашњи напон. Вредности  $G''$ , које одражавају крутост материјала, приказане су на Слици 37б.



Слика 37. а) Модул складиштења ( $G'$ ), б) модул губитка ( $G''$ ) као функција температуре, и в) фактор пригушења ( $\tan(\delta)$ ) за све тестиране узорке (максимална вредност која се користи као параметар за одређивање  $T_g$ ) [187]

У Табели 8 су приказана динамичко-механичка својства композита на бази UPR -а.

Табела 8. Динамичко-механичка својства композита на бази UPR -а [187]

Композити/својства	$T_g$ (°C)	$\tan(\delta)$ пик
матрица	101,1	0,792
5a	100,6	0,754
5b	100,3	0,767
10a	100,2	0,712
10b	100,1	0,720
15a	99,28	0,693
15b	99,01	0,702
20a	98,41	0,668
20b	98,11	0,681

Прелазак температуре стакла се повећава како се смањује фракција eхEВа пунила, такође се смањује  $\tan(\delta)$  због веће флексибилности композита. Полимеризовани

материјал незасићене полиестарске матрице има  $T_g$  близу  $101\text{ }^\circ\text{C}$  (види Табелу 8), што се очекује за полиестарску матрицу и достиже  $98,11\text{ }^\circ\text{C}$  за композит 20б. Када се користе, филери на бази ехЕВа постепено смањују  $T_g$  као што је потврђено у литератури [192]. Међутим, у мешавини са АТН овај тренд није редован, пошто се  $T_g$  мења додавањем пунила (види резултате серије б). Највероватније, алуминијум хидроксид ступа у интеракцију са филосиликатним минералима присутним у пунилу на бази ЕВа стварајући различите калцијум и магнезијум алуминат цементе [211,212]. Присуство оваквих цементно агрегираних фаза снижава  $T_g$  на нешто ниже вредности, што потврђује литература [213].

#### 8.6.4. Тест отпорности на ватру

Способност материјала да издржи пламен може се лако уочити коришћењем анализе вертикалног ширења пламена. Резултати добијени након испитивања отпорности композита на запаљивост дати су у Табели 9.

Табела 9. Резултати добијени тестом отпорности на ватру UL 94 композита, обе серије [187]

Узорци	Први пламен	Други пламен	Индикатор памука се упалио	Категорија
Чиста матрица	43	58	Да	V-2
5a	39	45	Не	V-1
10a	35	41		
15a	31	38		
20a	27	34		
5b	35	42		
10b	29	36		
15b	26	34		
20b	22	30		

Утврђено је да необрађени пуниоци на бази лискуна и њихове мешавине са алуминијум хидроксидом (АТН) смањују механичка својства композита незасићене полиестерске смоле (UPR), што је у складу са претходним налазима [214]. Пошто ове сферичне честице и честице попут пахуљица не формирају ковалентне или јаке везе са UPR матрицом, оне не повећавају затезну или савојну чврстоћу. Значајно је да се укупно побољшање крутости може приписати „прикљештеној морфологији“ у којој ЕВа, отпадне адсорбентне честице као и АТН инхибирају ширење пукотина, чиме се подижу оба модула [215]. У серији а, мерења микротврдоће — изражена као тврдоћа по Викерсу (HV) — су се смањила за приближно 18% и 22% за чврстоћу на савијање и затезну чврстоћу, респективно, у поређењу са чистом UPR матрицом [216]. Насупрот томе, серија б, са повећаним пропорцијама ехЕВа и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , показала је повећану микротврдоћу у односу на чисту матрицу.

## 9. Закључак

Предмет рада ове докторске дисертације је припрема адсорбента експандираног вермикулита модификованог гвожђе оксихидроксидом (EVA-G) за ефикасно уклањање арсената As(V) и Родамина Б, након чега следи одржива поновна употреба истрошеног адсорбента. Истрошени адсорбенти су коришћени као ојачања у незасићеној полиестарској матрици у циљу њиховог безбедног складиштења.

Експериментални резултати су дали следеће закључке:

- Функционализација експандираног вермикулита (EVA) гетитом (гвожђе оксихидроксидом) значајно побољшава његову способност адсорпције како органских (нпр. Родамин Б), тако и неорганских загађивача (нпр. арсенат).
- EVA-G задржава стабилан адсорпциони капацитет током више циклуса регенерације, што га чини погодним за дуготрајну употребу у реалним условима третмана воде.
- Једноставна припрема EVA-G и ниска цена сировина чине овај адсорбент економски одрживим решењем за земље са ограниченим ресурсима у области заштите воде.
- Припремљени адсорбент, EVA-G, је детаљно окарактерисан (елементарни састав, фазни састав, морфологија, спектроскопска анализа, одређивање тачке нултог наелектрисања)
- Адсорпција полутаната на припремљеном адсорбенту урађена је 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  $59.31 \text{ mg g}^{-1}$  за As(V) и  $223.2 \text{ mg g}^{-1}$  за ипродион на  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- Негативне вредности Гибсове енергије слободне реакције ( $\Delta G^\circ$ ) за адсорпцију As(V) и родамина В (RB) указују на то да су ови процеси спонтани и термодинамички повољни у присуству EVA-G.
- Повећање спонтаности адсорпције са растом температуре потврђује да је механизам адсорпције ендотермне природе, односно да се повећана топлотна енергија повољно одражава на капацитет адсорпције EVA-G материјала.
- Позитивна вредност енталпије ( $\Delta H^\circ$ ) указује на то да је процес адсорпције As(V) и Родамина Б на EVA-G ендотерман, што значи да је повећање температуре повољно за адсорпцију.
- Позитивна вредност ентропије ( $\Delta S^\circ$ ) указује на повећану неуређеност молекула на интерфејсу чврсте фазе (EVA-G) и течне фазе, што потврђује да адсорпција укључује структурне промене на површини адсорбента.
- Механизам уклањања загађивача укључује и хемијску и физичку адсорпцију, што указује на вишеструку природу интеракције између EVA-G и различитих врста загађивача.
- Истрошени адсорбент exEVA, након прања и млевења, може бити поново употребљен као функционално пунило у полимерним композитима.

- Интеграција eхEВа у композите смањује еколошко оптерећење депоновањем отпадног адсорбента и умањује потребу за коришћењем конвенционалних минералних пунила.
- Додавање eхEВа у полиестерску матрицу повећава термичку стабилност и температуру стакластог прелаза композита.
- Механичка својства (затезна и савојна чврстоћа) се благо смањују услед слабије адхезије пунила и матрице, али се то компензира значајним побољшањем ватроотпорности.
- Композити са eхEВа постижу супериорне оцене у тестовима успоравања пламена, што их чини погодним за примене у области грађевинског инжењерства и противпожарне заштите.
- Интеграција EVA-G у систем за пречишћавање воде и истовремена валоризација отпадног eхEВа у композитне материјале представља модел успешне циркуларне економије.
- Функционализација површине или употреба компатибилизационих агенаса у будућности може побољшати међуповршинску адхезију и унапредити механичке особине без компромитовања ватроотпорности и термичке стабилности.

Скалирање ових технологија и њихова индустријска валидација има потенцијал да трансформише приступ третману воде и производњи еколошки прихватљивих грађевинских материјала.

## 10. ЛИТЕРАТУРА

- [1] United Nations World Water Development Report UNESCO. (2003). Water for people water for life. Available at: <http://www.unesco.org/water/wwap/wwdr1/pdf/chap9.pdf> (accessed October 13, 2007). n.d.
- [2] World Health Organization. Management of substance abuse: cannabis. 2016. [Accessed November 29, 2016] n.d.
- [3] Yang Y, Zhu R, Chen Q, Fu H, He Q, Zhu J, et al. A novel multifunctional adsorbent synthesized by modifying acidified organo-montmorillonite with iron hydroxides. *Appl Clay Sci* 2020;185:105420. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105420>.
- [4] Gupta VK, Carrott PJM, Ribeiro Carrott MML, Suhas. Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 2009;39:783–842. <https://doi.org/10.1080/10643380801977610>.
- [5] Balasubramanian R, Perumal S V., Vijayaraghavan K. Equilibrium Isotherm Studies for the Multicomponent Adsorption of Lead, Zinc, and Cadmium onto Indonesian Peat. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:2093–9. <https://doi.org/10.1021/ie801022p>.
- [6] Khan MA, Uddin MK, Bushra R, Ahmad A, Nabi SA. Synthesis and characterization of polyaniline Zr(IV) molybdophosphate for the adsorption of phenol from aqueous solution. *React Kinet Mech Catal* 2014;113:499–517. <https://doi.org/10.1007/s11144-014-0751-x>.
- [7] Kennedy BA. *Surface Mining*. 2nd Edition, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. 1990.
- [8] McConnell RL. *Environmental Geology Today* 1st Edition. Jones & Bartlett Learning; 2015.
- [9] Uddin MK. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem Eng J* 2017;308:438–62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>.
- [10] Srinivasan R. Advances in Application of Natural Clay and Its Composites in Removal of Biological, Organic, and Inorganic Contaminants from Drinking Water. *Adv Mater Sci Eng* 2011;2011:1–17. <https://doi.org/10.1155/2011/872531>.
- [11] O’Connell DW, Birkinshaw C, O’Dwyer TF. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresour Technol* 2008;99:6709–24. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.036>.
- [12] Koziarowski, B., and Kucharski J. *Industrial waste disposal*. Oxford: Pergamon Press.; n.d.
- [13] Bakshi S, Banik C, Rathke SJ, Laird DA. Arsenic sorption on zero-valent iron-biochar complexes. *Water Res* 2018;137:153–63. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.021>.
- [14] Debure M, Tournassat C, Lerouge C, Madé B, Robinet J-C, Fernández AM, et al. Retention of arsenic, chromium and boron on an outcropping clay-rich rock formation (the Tégulines Clay, eastern France). *Sci Total Environ* 2018;642:216–29. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.037>.
- [15] Vahidnia A, van der Voet GB, de Wolff FA. Arsenic neurotoxicity — A review. *Hum Exp Toxicol* 2007;26:823–32. <https://doi.org/10.1177/0960327107084539>.
- [16] The World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. *WHO Chron.* 2011:104–108.
- [17] Bal G, Thakur A. Distinct approaches of removal of dyes from wastewater: A review. *Mater Today Proc* 2022;50:1575–9. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.119>.
- [18] Dutta S, Gupta B, Srivastava SK, Gupta AK. Recent advances on the removal of dyes

- from wastewater using various adsorbents: a critical review. *Mater Adv* 2021;2:4497–531. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>.
- [19] Baskar A V., Bolan N, Hoang SA, Sooriyakumar P, Kumar M, Singh L, et al. Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review. *Sci Total Environ* 2022;822:153555. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153555>.
- [20] Ramrakhiani L, Halder A, Majumder A, Mandal AK, Majumdar S, Ghosh S. Industrial waste derived biosorbent for toxic metal remediation: Mechanism studies and spent biosorbent management. *Chem Eng J* 2017;308:1048–64. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.145>.
- [21] LI J, WANG J. Advances in cement solidification technology for waste radioactive ion exchange resins: A review. *J Hazard Mater* 2006;135:443–8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.053>.
- [22] Simón D, Gass S, Palet C, Cristóbal A. Disposal of wooden wastes used as heavy metal adsorbents as components of building bricks. *J Build Eng* 2021;40:102371. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102371>.
- [23] Gao Y, Romero P, Zhang H, Huang M, Lai F. Unsaturated polyester resin concrete: A review. *Constr Build Mater* 2019;228:116709. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116709>.
- [24] Xanthos M, editor. *Functional Fillers for Plastics*. Wiley; 2005. <https://doi.org/10.1002/3527605096>.
- [25] Kumari N, Mohan C. *Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties*. Clay Clay Miner., IntechOpen; 2021. <https://doi.org/10.5772/intechopen.97672>.
- [26] Odoma, A.N., Obaje, N.G., Omada, J.I., Idakwo, S.O. & Erbacher J. Paleoclimate Reconstruction during Mamu Formation (Cretaceous) Based on Clay Mineral Distributions. *IOSR J Appl Geol Geophys* 2013;1:40–6.
- [27] A. Mockovčiaková ZO. Adsorption properties of modified bentonite clay. *CHEMINÉ Technol* 2009;1:47–50.
- [28] Shichi T, Takagi K. Clay minerals as photochemical reaction fields. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 2000;1:113–30. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00008-3](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00008-3).
- [29] Ralph E. Grim. *Applied clay mineralogy*. New York: 1962.
- [30] Holliday VT. *McGraw-hill encyclopedia of the geological sciences* (2nd edition), Sybil P. Parker (Editor in Chief), M. Charles Gilbert and George de V. Klein (Consulting Editors), 1988, McGraw-Hill, New York, xiii + 722 pp., \$85.00 (clothbound). *Geoarchaeology* 1989;4:366–366. <https://doi.org/10.1002/gea.3340040407>.
- [31] Murray HH. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Miner* 1999;34:39–49. <https://doi.org/10.1180/000985599546055>.
- [32] Wilson I. *Applied Clay Mineralogy. Occurrences, processing and application of kaolins, bentonite, palygorskitesepiolite, and common clays*. Haydn H. Murray. *Developments in Clay Science, volume 2*, Elsevier Science, Amsterdam, (2007), 180 + viii pp. ISBN-13: 978-0-44. *Clays Clay Miner* 2007;55:644–5. <https://doi.org/10.1007/BF03406033>.
- [33] Wilson IR. The constitution, evaluation and ceramic properties of ball clays. *Cerâmica* 1998;44:88–117. <https://doi.org/10.1590/S0366-69131998000400002>.
- [34] Bakhtyar K. Aziz Shareef FH. Using Natural Clays and Spent Bleaching Clay as Cheap Adsorbent for the Removal of Phenol in Aqueous Media. *Int J Basic Appl Sci* 2013;13:45–9.
- [35] C.S. Ross. The mineralogy of clays, in: *Transactions of the 1st International Congress of Soil Science*. Washington, D.C.: 1999.

- [36] Pauling L. THE STRUCTURE OF THE CHLORITES. *Proc Natl Acad Sci* 1930;16:578–82. <https://doi.org/10.1073/pnas.16.9.578>.
- [37] C.E. Weaver LDP. Chapter 15 Trioctahedral 1:1 Clay Minerals. *Dev. Sedimentol.*, 1973, p. 159–67. [https://doi.org/10.1016/S0070-4571\(09\)70018-4](https://doi.org/10.1016/S0070-4571(09)70018-4).
- [38] Miranda-Trevino JC, Coles CA. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. *Appl Clay Sci* 2003;23:133–9. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00095-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00095-4).
- [39] Brigatti MF, Galán E, Theng BKG. Structure and Mineralogy of Clay Minerals, 2013, p. 21–81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>.
- [40] Valkov M, Simha G. Vermiculite: Structural Properties and Examples of the Use. *Clay Miner. Nat. - Their Charact. Modif. Appl.*, InTech; 2012. <https://doi.org/10.5772/51237>.
- [41] Wang W, Wang A. Vermiculite Nanomaterials: Structure, Properties, and Potential Applications. *Nanomater. from Clay Miner.*, Elsevier; 2019, p. 415–84. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814533-3.00009-0>.
- [42] Vencel A, Svoboda P, Klančnik S, But A, Vorkapić M, Harničárová M, et al. Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Addition in ZA-27 Alloy-Based Nanocomposites and Soft Computing Prediction. *Lubricants* 2023;11:24. <https://doi.org/10.3390/lubricants11010024>.
- [43] G. W. Brindley; G. Brown. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland; 1980. <https://doi.org/10.1180/mono-5>.
- [44] MARCOS C, ARANGO Y, RODRIGUEZ I. X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. *Appl Clay Sci* 2009;42:368–78. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.004>.
- [45] Fernández MJ, Fernández MD, Aranburu I. Effect of clay surface modification and organoclay purity on microstructure and thermal properties of poly(l-lactic acid)/vermiculite nanocomposites. *Appl Clay Sci* 2013;80–81:372–81. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.034>.
- [46] Graf v. Reichenbach H, Beyer J. Dehydration and rehydration of vermiculites: I. Phlogopitic Mg-vermiculite. *Clay Miner* 1994;29:327–40. <https://doi.org/10.1180/claymin.1994.029.3.04>.
- [47] Malamis S, Katsou E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *J Hazard Mater* 2013;252–253:428–61. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.024>.
- [48] Motokawa R, Endo H, Yokoyama S, Ogawa H, Kobayashi T, Suzuki S, et al. Mesoscopic Structures of Vermiculite and Weathered Biotite Clays in Suspension with and without Cesium Ions. *Langmuir* 2014;30:15127–34. <https://doi.org/10.1021/la503992p>.
- [49] Bergaya F, Aouad A, Mandalia T. Chapter 7.5 Pillared Clays and Clay Minerals, 2006, p. 393–421. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01012-3](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01012-3).
- [50] Moraes D, Miranda L, Angélica R, Rocha Filho G, Zamian J. Functionalization of Bentonite and Vermiculite after the Creation of Structural Defects through an Acid Leaching Process. *J Braz Chem Soc* 2017. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170143>.
- [51] K. Syrmanova K, T. Suleimenova M, Y. Kovaleva A, Y. Botabayev N, B. Kaldybekova Z. Vermiculite Absorption Capacity Increasing by Acid Activation. *Orient J Chem* 2017;33:509–13. <https://doi.org/10.13005/ojc/330160>.
- [52] Steudel A, Batenburg LF, Fischer HR, Weidler PG, Emmerich K. Alteration of

- swelling clay minerals by acid activation. *Appl Clay Sci* 2009;44:105–15.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.02.002>.
- [53] Węgrzyn A, Stawiński W, Freitas O, Komędera K, Błachowski A, Jęczmionek Ł, et al. Study of adsorptive materials obtained by wet fine milling and acid activation of vermiculite. *Appl Clay Sci* 2018;155:37–49.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.01.002>.
- [54] Stawiński W, Freitas O, Chmielarz L, Węgrzyn A, Komędera K, Błachowski A, et al. The influence of acid treatments over vermiculite based material as adsorbent for cationic textile dyestuffs. *Chemosphere* 2016;153:115–29.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.004>.
- [55] İşçi S. Intercalation of vermiculite in presence of surfactants. *Appl Clay Sci* 2017;146:7–13. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.030>.
- [56] İşçi S, İşçi Y. Characterization and comparison of thermal & mechanical properties of vermiculite polyvinylbutyral nanocomposites synthesized by solution casting method. *Appl Clay Sci* 2018;151:189–93.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.009>.
- [57] Zhao S, Huang G, Wang S, Wang X, Huang W. Insight into sorption mechanism of phenanthrene onto gemini modified palygorskite through a multi-level fuzzy-factorial inference approach. *J Environ Sci Heal Part A* 2016;51:759–68.  
<https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1170459>.
- [58] Ren H-P, Tian S-P, Zhu M, Zhao Y-Z, Li K-X, Ma Q, et al. Modification of montmorillonite by Gemini surfactants with different chain lengths and its adsorption behavior for methyl orange. *Appl Clay Sci* 2018;151:29–36.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.024>.
- [59] Zang W, Gao M, Shen T, Ding F, Wang J. Facile modification of homoionic-vermiculites by a gemini surfactant: Comparative adsorption exemplified by methyl orange. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2017;533:99–108.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.08.005>.
- [60] Zang W, Gao M, Shen T, Ding F, Wang J. Facile modification of homoionic-vermiculites by a gemini surfactant: Comparative adsorption exemplified by methyl orange. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2017;533:99–108.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.08.005>.
- [61] Gu S, Wang L, Mao X, Yang L, Wang C. Selective Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution by Triethylenetetramine-Grafted Polyacrylamide/Vermiculite. *Materials (Basel)* 2018;11:514. <https://doi.org/10.3390/ma11040514>.
- [62] Fernández MJ, Fernández MD, Aranburu I. Poly(l-lactic acid)/organically modified vermiculite nanocomposites prepared by melt compounding: Effect of clay modification on microstructure and thermal properties. *Eur Polym J* 2013;49:1257–67.  
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.02.031>.
- [63] Fernández MJ, Fernández MD, Aranburu I. Poly(l-lactic acid)/organically modified vermiculite nanocomposites prepared by melt compounding: Effect of clay modification on microstructure and thermal properties. *Eur Polym J* 2013;49:1257–67.  
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.02.031>.
- [64] Weiss Z, Valášková M, Křístková M, Čapková P, Pospíšil M. Intercalation and Grafting of Vermiculite with Octadecylamine using Low-Temperature Melting. *Clays Clay Miner* 2003;51:555–65. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2003.0510509>.
- [65] Dhamodharan R, Samuel JDJS, Rajeswari MK. Intercalative redox polymerization and characterization of poly(4-vinylpyridine)–vermiculite nanocomposite. *J Appl Polym Sci* 2001;82:555–61. <https://doi.org/10.1002/app.1882>.
- [66] Huo X, Wu L, Liao L, Xia Z, Wang L. The effect of interlayer cations on the

- expansion of vermiculite. *Powder Technol* 2012;224:241–6. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.02.059>.
- [67] Ferronato C, Silva B, Costa F, Tavares T. Vermiculite bio-barriers for Cu and Zn remediation: an eco-friendly approach for freshwater and sediments protection. *Int J Environ Sci Technol* 2016;13:1219–28. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-0957-8>.
- [68] Bourliva A, Sikalidis AK, Papadopoulou L, Betsiou M, Michailidis K, Sikalidis C, et al. Removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by adsorption onto natural palygorskite and vermiculite. *Clay Miner* 2018;53:1–15. <https://doi.org/10.1180/clm.2017.1>.
- [69] Długosz O, Banach M. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> on vermiculite. *J Mol Liq* 2018;258:295–309. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.041>.
- [70] Malandrino M, Abollino O, Giacomino A, Aceto M, Mentasti E. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. *J Colloid Interface Sci* 2006;299:537–46. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.011>.
- [71] Brigatti MF, Laurora A, Malferrari D, Medici L, Poppi L. Adsorption of [Al(Urea)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> and [Cr(Urea)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> complexes in the vermiculite interlayer. *Appl Clay Sci* 2005;30:21–32. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.03.001>.
- [72] Fuks L, Herdzik-Koniecko I. Vermiculite as a potential component of the engineered barriers in low- and medium-level radioactive waste repositories. *Appl Clay Sci* 2018;161:139–50. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.010>.
- [73] Tamura K, Sato H, Yamagishi A. Desorption of Cs<sup>+</sup> ions from a vermiculite by exchanging with Mg<sup>2+</sup> ions: effects of Cs<sup>+</sup>-capturing ligand. *J Radioanal Nucl Chem* 2015;303:2205–10. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3744-3>.
- [74] Yin X, Takahashi H, Inaba Y, Takeshita K. Desorption of Cesium Ions from Vermiculite with Sea Water by Hydrothermal Process. *Chem Lett* 2016;45:256–8. <https://doi.org/10.1246/cl.151045>.
- [75] Kebabi B, Terchi S, Bougherara H, Reinert L, Duclaux L. Removal of manganese (II) by edge site adsorption on raw and milled vermiculites. *Appl Clay Sci* 2017;139:92–8. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.041>.
- [76] Hongo T, Yoshino S, Yamazaki A, Yamasaki A, Satokawa S. Mechanochemical treatment of vermiculite in vibration milling and its effect on lead (II) adsorption ability. *Appl Clay Sci* 2012;70:74–8. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.016>.
- [77] Stawiński W, Węgrzyn A, Freitas O, Chmielarz L, Mordarski G, Figueiredo S. Simultaneous removal of dyes and metal cations using an acid, acid-base and base modified vermiculite as a sustainable and recyclable adsorbent. *Sci Total Environ* 2017;576:398–408. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.120>.
- [78] Chen L, Wu P, Chen M, Lai X, Ahmed Z, Zhu N, et al. Preparation and characterization of the eco-friendly chitosan/vermiculite biocomposite with excellent removal capacity for cadmium and lead. *Appl Clay Sci* 2018;159:74–82. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.050>.
- [79] Tran L, Wu P, Zhu Y, Yang L, Zhu N. Highly enhanced adsorption for the removal of Hg(II) from aqueous solution by Mercaptoethylamine/Mercaptopropyltrimethoxysilane functionalized vermiculites. *J Colloid Interface Sci* 2015;445:348–56. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.006>.
- [80] Tian W, Kong X, Jiang M, Lei X, Duan X. Hierarchical layered double hydroxide epitaxially grown on vermiculite for Cr(VI) removal. *Mater Lett* 2016;175:110–3. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.141>.
- [81] Gharin Nashtifan S, Azadmehr A, Maghsoudi A. Comparative and competitive adsorptive removal of Ni<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution using iron oxide-

- vermiculite composite. *Appl Clay Sci* 2017;140:38–49.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.020>.
- [82] Duman O, Tunç S, Polat TG. Determination of adsorptive properties of expanded vermiculite for the removal of C. I. Basic Red 9 from aqueous solution: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Appl Clay Sci* 2015;109–110:22–32.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.003>.
- [83] Yu X, Wei C, Wu H. Effect of molecular structure on the adsorption behavior of cationic dyes onto natural vermiculite. *Sep Purif Technol* 2015;156:489–95.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.039>.
- [84] Yu X, Wei C, Wu H. Effect of molecular structure on the adsorption behavior of cationic dyes onto natural vermiculite. *Sep Purif Technol* 2015;156:489–95.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.039>.
- [85] Stawiński W, Węgrzyn A, Dańko T, Freitas O, Figueiredo S, Chmielarz L. Acid-base treated vermiculite as high performance adsorbent: Insights into the mechanism of cationic dyes adsorption, regeneration, recyclability and stability studies. *Chemosphere* 2017;173:107–15. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.039>.
- [86] Wang M, Liao L, Zhang X, Li Z, Xia Z, Cao W. Adsorption of Low-Concentration Ammonium Onto Vermiculite from Hebei Province, China. *Clays Clay Miner* 2011;59:459–65. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590503>.
- [87] Lv G, Wang X, Liao L, Li Z, He M. Simultaneous removal of low concentrations of ammonium and humic acid from simulated groundwater by vermiculite/palygorskite columns. *Appl Clay Sci* 2013;86:119–24. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.043>.
- [88] Wang Y-Y, Lu H-H, Liu Y-X, Yang S-M. Removal of phosphate from aqueous solution by SiO<sub>2</sub>-biochar nanocomposites prepared by pyrolysis of vermiculite treated algal biomass. *RSC Adv* 2016;6:83534–46.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA15532D>.
- [89] Lee T, Lee S, Lee J, Lim J. Modification of Vermiculite for the Preparation of Floating Adsorbent for Phosphate in Wastewater. *Water Environ Res* 2016;88:724–31.  
<https://doi.org/10.2175/106143015X14362865227111>.
- [90] Huang W-Y, Li D, Liu Z-Q, Tao Q, Zhu Y, Yang J, et al. Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of La(OH)<sub>3</sub>-modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents. *Chem Eng J* 2014;236:191–201.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.077>.
- [91] Purceno AD, Barrioni BR, Dias A, da Costa GM, Lago RM, Moura FCC. Carbon nanostructures-modified expanded vermiculites produced by chemical vapor deposition from ethanol. *Appl Clay Sci* 2011;54:15–9.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.06.012>.
- [92] Zhao M-Q, Huang J-Q, Zhang Q, Luo W-L, Wei F. Improvement of oil adsorption performance by a sponge-like natural vermiculite-carbon nanotube hybrid. *Appl Clay Sci* 2011;53:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.04.003>.
- [93] de Araújo Medeiros M, de Oliveira DL, Sansiviero MTC, Araújo MH, Lago RM. Use of the glycerol by-product of biodiesel to modify the surface of expanded vermiculite to produce an efficient oil absorbent. *J Chem Technol Biotechnol* 2010;85:447–52.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.2309>.
- [94] Martínez-Costa JI, Rivera-Utrilla J, Leyva-Ramos R, Sánchez-Polo M, Velo-Gala I. Individual and simultaneous degradation of antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim by UV and solar radiation in aqueous solution using bentonite and vermiculite as photocatalysts. *Appl Clay Sci* 2018;160:217–25.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.026>.
- [95] Martínez-Costa JI, Maldonado Rubio MI, Leyva-Ramos R. Degradation of emerging

- contaminants diclofenac, sulfamethoxazole, trimethoprim and carbamazepine by bentonite and vermiculite at a pilot solar compound parabolic collector. *Catal Today* 2020;341:26–36. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.021>.
- [96] Martínez-Costa JI, Maldonado Rubio MI, Leyva-Ramos R. Degradation of emerging contaminants diclofenac, sulfamethoxazole, trimethoprim and carbamazepine by bentonite and vermiculite at a pilot solar compound parabolic collector. *Catal Today* 2020;341:26–36. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.021>.
- [97] Valášková M, Kupková J, Kočí K, Ambrožová N, Klemm V, Rafaja D. Structural Properties and Photocatalytic Activity of Ceria Nanoparticles on Vermiculite Matrix. *J Nanosci Nanotechnol* 2016;16:7844–8. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12563>.
- [98] Li P, Wen B, Yu F, Zhu M, Guo X, Han Y, et al. High efficient nickel/vermiculite catalyst prepared via microwave irradiation-assisted synthesis for carbon monoxide methanation. *Fuel* 2016;171:263–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.076>.
- [99] Divakar D, Manikandan D, Rupa V, Preethi EL, Chandrasekar R, Sivakumar T. Palladium-nanoparticle intercalated vermiculite for selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes. *J Chem Technol Biotechnol* 2007;82:253–8. <https://doi.org/10.1002/jctb.1661>.
- [100] Xin-Huang, Yu F, Zhu M-Y, Ouyang F-H, Dai B, Dan J-M. Hydrochlorination of acetylene using expanded multilayered vermiculite (EML-VMT)-supported catalysts. *Chinese Chem Lett* 2015;26:1101–4. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2015.05.020>.
- [101] Vaia RA, Jandt KD, Kramer EJ, Giannelis EP. Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer–Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites. *Chem Mater* 1996;8:2628–35. <https://doi.org/10.1021/cm960102h>.
- [102] Yuan P, Tan D, Annabi-Bergaya F. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Appl Clay Sci* 2015;112–113:75–93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>.
- [103] Patro TU, Harikrishnan G, Misra A, Khakhar D V. Formation and characterization of polyurethane—vermiculite clay nanocomposite foams. *Polym Eng Sci* 2008;48:1778–84. <https://doi.org/10.1002/pen.21145>.
- [104] Karimi-Maleh H, Ayati A, Ghanbari S, Orooji Y, Tanhaei B, Karimi F, et al. Recent advances in removal techniques of Cr(VI) toxic ion from aqueous solution: A comprehensive review. *J Mol Liq* 2021;329:115062. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115062>.
- [105] Karimi-Maleh H, Karimi F, Malekmohammadi S, Zakariae N, Esmaeili R, Rostamnia S, et al. An amplified voltammetric sensor based on platinum nanoparticle/polyoxometalate/two-dimensional hexagonal boron nitride nanosheets composite and ionic liquid for determination of N-hydroxysuccinimide in water samples. *J Mol Liq* 2020;310:113185. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113185>.
- [106] Saravanan A, Senthil Kumar P, Jeevanantham S, Karishma S, Tajsabreen B, Yaashikaa PR, et al. Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development. *Chemosphere* 2021;280:130595. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130595>.
- [107] Xu D, Lee LY, Lim FY, Lyu Z, Zhu H, Ong SL, et al. Water treatment residual: A critical review of its applications on pollutant removal from stormwater runoff and future perspectives. *J Environ Manage* 2020;259:109649. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109649>.
- [108] Murshed SB, Kaluarachchi JJ. Scarcity of fresh water resources in the Ganges Delta of Bangladesh. *Water Secur* 2018;4–5:8–18. <https://doi.org/10.1016/j.wasec.2018.11.002>.
- [109] Hossain N, Bhuiyan MA, Pramanik BK, Nizamuddin S, Griffin G. Waste materials for wastewater treatment and waste adsorbents for biofuel and cement supplement

- applications: A critical review. *J Clean Prod* 2020;255:120261.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120261>.
- [110] Price JI, Heberling MT. The Effects of Source Water Quality on Drinking Water Treatment Costs: A Review and Synthesis of Empirical Literature. *Ecol Econ* 2018;151:195–209. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2018.04.014>.
- [111] Qin H, Hu T, Zhai Y, Lu N, Aliyeva J. The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review. *Environ Pollut* 2020;258:113777.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113777>.
- [112] Rahidul Hassan H. A review on different arsenic removal techniques used for decontamination of drinking water. *Environ Pollut Bioavailab* 2023;35.  
<https://doi.org/10.1080/26395940.2023.2165964>.
- [113] Al-Abed SR, Jegadeesan G, Purandare J, Allen D. Arsenic release from iron rich mineral processing waste: Influence of pH and redox potential. *Chemosphere* 2007;66:775–82. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.045>.
- [114] Pous N, Casentini B, Rossetti S, Fazi S, Puig S, Aulenta F. Anaerobic arsenite oxidation with an electrode serving as the sole electron acceptor: A novel approach to the bioremediation of arsenic-polluted groundwater. *J Hazard Mater* 2015;283:617–22.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.014>.
- [115] Singh R, Singh S, Parihar P, Singh VP, Prasad SM. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicol Environ Saf* 2015;112:247–70. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.009>.
- [116] Johnston, R.; Heijnen H. No Title Safe Water Technology for Arsenic Removal n.d.
- [117] Pous N, Casentini B, Rossetti S, Fazi S, Puig S, Aulenta F. Anaerobic arsenite oxidation with an electrode serving as the sole electron acceptor: A novel approach to the bioremediation of arsenic-polluted groundwater. *J Hazard Mater* 2015;283:617–22.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.014>.
- [118] Nicomel N, Leus K, Folens K, Van Der Voort P, Du Laing G. Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future Perspectives. *Int J Environ Res Public Health* 2015;13:62. <https://doi.org/10.3390/ijerph13010062>.
- [119] Johnston, R.; Heijnen H. No Title Safe Water Technology for Arsenic Removal n.d.
- [120] Singh R, Singh S, Parihar P, Singh VP, Prasad SM. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicol Environ Saf* 2015;112:247–70. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.009>.
- [121] Choong TSY, Chuah TG, Robiah Y, Gregory Koay FL, Azni I. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination* 2007;217:139–66. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.015>.
- [122] Mondal P, Bhowmick S, Chatterjee D, Figoli A, Van der Bruggen B. Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions. *Chemosphere* 2013;92:157–70.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.097>.
- [123] Shih M-C. An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination* 2005;172:85–97. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.07.031>.
- [124] Mondal P, Bhowmick S, Chatterjee D, Figoli A, Van der Bruggen B. Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions. *Chemosphere* 2013;92:157–70.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.097>.
- [125] 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>.
- [126] Gupta A, Yunus M, Sankararamkrishnan N. Zerovalent iron encapsulated chitosan

- nanospheres – A novel adsorbent for the removal of total inorganic Arsenic from aqueous systems. *Chemosphere* 2012;86:150–5. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.10.003>.
- [127] Jinendra U, Bilehal D, Nagabhushana BM, Kumar AP. Adsorptive removal of Rhodamine B dye from aqueous solution by using graphene–based nickel nanocomposite. *Heliyon* 2021;7:e06851. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06851>.
- [128] Saigl ZM. Various Adsorbents for Removal of Rhodamine B Dye: A Review. *Indones J Chem* 2021;21:1039. <https://doi.org/10.22146/ijc.62863>.
- [129] da Rosa ALD, Carissimi E, Dotto GL, Sander H, Feris LA. Biosorption of rhodamine B dye from dyeing stones effluents using the green microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. *J Clean Prod* 2018;198:1302–10. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.128>.
- [130] Pascariu P, Airinei A, Olaru N, Olaru L, Nica V. Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye using ZnO–SnO<sub>2</sub> electrospun ceramic nanofibers. *Ceram Int* 2016;42:6775–81. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.054>.
- [131] Tariq M, Muhammad M, Khan J, Raziq A, Uddin MK, Niaz A, et al. Removal of Rhodamine B dye from aqueous solutions using photo-Fenton processes and novel Ni-Cu@MWCNTs photocatalyst. *J Mol Liq* 2020;312:113399. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113399>.
- [132] Stavrinou A, Aggelopoulos CA, Tsakiroglou CD. Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana, cucumber and potato: Adsorption kinetics and equilibrium isotherms as a tool. *J Environ Chem Eng* 2018;6:6958–70. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.063>.
- [133] Ianoş R, Păcurariu C, Muntean SG, Muntean E, Nistor MA, Nižňanský D. Combustion synthesis of iron oxide/carbon nanocomposites, efficient adsorbents for anionic and cationic dyes removal from wastewaters. *J Alloys Compd* 2018;741:1235–46. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.240>.
- [134] Berradi M, Hsissou R, Khudhair M, Assouag M, Cherkaoui O, El Bachiri A, et al. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon* 2019;5:e02711. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>.
- [135] L. B. L. Lim, N. Priyantha XYF, Zaidi NAHM. *Artocarpus odoratissimus* peel as a potential adsorbent in environmental remediation to remove toxic Rhodamine B dye. *J Mater Environ Sci* 2017;8:494–502.
- [136] Singh S, Parveen N, Gupta H. Adsorptive decontamination of rhodamine-B from water using banana peel powder: A biosorbent. *Environ Technol Innov* 2018;12:189–95. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.09.001>.
- [137] Shen K, Gondal MA. Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground. *J Saudi Chem Soc* 2017;21:S120–7. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.11.005>.
- [138] Dahri MK, Kooh MRR, Lim LBL. Remediation of Rhodamine B Dye from Aqueous Solution Using *Casuarina equisetifolia* Cone Powder as a Low-Cost Adsorbent. *Adv Phys Chem* 2016;2016:1–7. <https://doi.org/10.1155/2016/9497378>.
- [139] Nasrullah A, Saad B, Bhat AH, Khan AS, Danish M, Isa MH, et al. Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal. *J Clean Prod* 2019;211:1190–200. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.094>.
- [140] Xiao W, Garba ZN, Sun S, Lawan I, Wang L, Lin M, et al. Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye. *J Clean Prod* 2020;253:119989. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.119989>.
- [141] Imam SS, Babamale HF. A Short Review on the Removal of Rhodamine B Dye Using

- Agricultural Waste-Based Adsorbents. *Asian J Chem Sci* 2020;25–37.  
<https://doi.org/10.9734/ajocs/2020/v7i119013>.
- [142] Rahmani M, Kaykhaii M, Sasani M. Application of Taguchi L16 design method for comparative study of ability of 3A zeolite in removal of Rhodamine B and Malachite green from environmental water samples. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 2018;188:164–9. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.06.070>.
- [143] Cheng Z-L, Li Y-X, Liu Z. Novel adsorption materials based on graphene oxide/Beta zeolite composite materials and their adsorption performance for rhodamine B. *J Alloys Compd* 2017;708:255–63. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.004>.
- [144] Tao X, Wang S, Li Z. Ultrasound-assisted bottom-up synthesis of Ni-graphene hybrid composites and their excellent rhodamine B removal properties. *J Environ Manage* 2020;255:109834. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109834>.
- [145] B. Damiyine, A. Guenbour RB. Rhodamine B Adsorption on Natural and Modified Moroccan Clay with Cetyltrimethylammonium Bromide : Kinetics , Equilibrium and Thermodynamics. *J Mater Environ Sci* 2017;8:860–71.
- [146] Tao P, Xu Y, Song C, Yin Y, Yang Z, Wen S, et al. A novel strategy for the removal of rhodamine B (RhB) dye from wastewater by coal-based carbon membranes coupled with the electric field. *Sep Purif Technol* 2017;179:175–83. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.014>.
- [147] Thakur A, Kaur H. Response surface optimization of Rhodamine B dye removal using paper industry waste as adsorbent. *Int J Ind Chem* 2017;8:175–86. <https://doi.org/10.1007/s40090-017-0113-4>.
- [148] 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>.
- [149] <https://www.chemistrylearner.com/adsorption> n.d.
- [150] 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>.
- [151] Freundlich H. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift Für Phys Chemie* 1907;57U:385–470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>.
- [152] Summary for Policymakers. *Clim. Chang.* 2013 – Phys. Sci. Basis, Cambridge University Press; 2014, p. 1–30. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [153] S. Lagergren. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 1898;24:1–39.
- [154] 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).
- [155] 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>.
- [156] Kuo S, Lotse EG. Kinetics of Phosphate Adsorption and Desorption by Lake Sediments. *Soil Sci Soc Am J* 1974;38:50–4. <https://doi.org/10.2136/sssaj1974.03615995003800010021x>.
- [157] Cope FW. Eye Melanin Free Radical Kinetics and Mechanism in Relation to the Roginsky—Zeldovich (or Elovich) Equation and the Adsorption of Oxygen by Semiconductors. *J Chem Phys* 1964;40:2653–6. <https://doi.org/10.1063/1.1725576>.
- [158] H. Dünwald CW. Measurement of diffusion rate in the process of dissolving gases in solid phases. ), *Zeitschrift Für Phys Chemie, Abteilung B Chemie Der Elem Aufbau Der Mater* 1934;24:53–8.
- [159] 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>.
- [160] Meyers MA, Chawla KK. *Mechanical Behavior of Materials*. Cambridge University

- Press; 2008. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511810947>.
- [161] Radoslav Aleksić, Irena Živković PU. *Kompozitni materijali*. Belgrade: Tehnološko-metalurški fakultet; 2015.
- [162] L. L. Hench and R. W. Gould. *Characterization of ceramics*. New York (State): New York : M. Dekker; 1971.
- [163] Nielsen LE. *Modern composite materials*. Lawrence J. Broutman and Richard H. Krock, Eds., Addison-Wesley, Reading, Mass., 1967, 581 pp., 266 illus. \$18.50. *J Polym Sci Part A-2 Polym Phys* 1969;7:2140–1. <https://doi.org/10.1002/pol.1969.160071214>.
- [164] Gañán P, Barajas J, Zuluaga R, Castro C, Marín D, Tercjak A, et al. The Evolution and Future Trends of Unsaturated Polyester Biocomposites: A Bibliometric Analysis. *Polymers (Basel)* 2023;15:2970. <https://doi.org/10.3390/polym15132970>.
- [165] Fenta Aynalem G, Sirahbizu B. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Tensile and Impact Strength of Flax/Unsaturated Polyester Composite with Emphasis on Automobile Body Applications. *Adv Mater Sci Eng* 2021;2021. <https://doi.org/10.1155/2021/6641029>.
- [166] Morgan P. *Carbon Fibers and Their Composites*. CRC Press; 2005. <https://doi.org/10.1201/9781420028744>.
- [167] Rodriguez LJ, Peças P, Carvalho H, Orrego CE. A literature review on life cycle tools fostering holistic sustainability assessment: An application in biocomposite materials. *J Environ Manage* 2020;262:110308. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110308>.
- [168] Dave PN, Khosla E. *Blends, Interpenetrating Polymer Networks, and Gels of Unsaturated Polyester Resin Polymers With Other Polymers*. *Unsaturated Polyest. Resins*, Elsevier; 2019, p. 153–72. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816129-6.00006-5>.
- [169] Pereira CMC, Herrero M, Labajos FM, Marques AT, Rives V. Preparation and properties of new flame retardant unsaturated polyester nanocomposites based on layered double hydroxides. *Polym Degrad Stab* 2009;94:939–46. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.009>.
- [170] Phiri MM, Mabuto B, Tsipa PC, Phiri MJ, Tywabi-Ngeva Z, Hlangothi SP. Structure–property relationship of unsaturated polyester composites. *Appl. Unsaturated Polyest. Resins*, Elsevier; 2023, p. 105–40. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99466-8.00014-9>.
- [171] Bagherpour S. *Fibre Reinforced Polyester Composites*. *Polyester, InTech*; 2012. <https://doi.org/10.5772/48697>.
- [172] Cao X, Zhao W, Huang J, He Y, Liang X, Su Y, et al. Interface engineering of graphene oxide containing phosphorus/nitrogen towards fire safety enhancement for thermoplastic polyurethane. *Compos Commun* 2021;27:100821. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2021.100821>.
- [173] Lai L, Liu J, Lv Z, Gao T, Luo Y. Recent advances for flame retardant rubber composites: Mini-review. *Adv Ind Eng Polym Res* 2023;6:156–64. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.12.002>.
- [174] Qiu X, Wan X, Wang Z, Li Z, Li J, Li X, et al. A simple and universal strategy for construction and application of silica-based flame-retardant nanostructure. *Compos Part B Eng* 2022;238:109887. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109887>.
- [175] Naseem S, Wießner S, Kühnert I, Labuschagné FJWJ, Leuteritz A. Polypropylene (PP) nanocomposites with transition metal (MgCoAl, MgNiAl, MgCuAl, MgZnAl) layered double hydroxides (t-LDHs): Flammability, thermal and mechanical analysis. *Adv Ind Eng Polym Res* 2023;6:203–13. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2023.01.007>.
- [176] Inkson BJ. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. *Mater. Charact. Using Nondestruct.*

- Eval. Methods, Elsevier; 2016, p. 17–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>.
- [177] 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>.
- [178] Sharma SK, editor. Handbook of Materials Characterization. Cham: Springer International Publishing; 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2>.
- [179] Khan SA, Khan SB, Khan LU, Farooq A, Akhtar K, Asiri AM. Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization. Handb. Mater. Charact., Cham: Springer International Publishing; 2018, p. 317–44. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_9).
- [180] 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](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4).
- [181] Agarwal N, Nair MS, Mazumder A, Poluri KM. Characterization of Nanomaterials Using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Charact. Nanomater., Elsevier; 2018, p. 61–102. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101973-3.00003-1>.
- [182] Mishra RK, Cherusseri J, Bishnoi A, Thomas S. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Spectrosc. Methods Nanomater. Charact., Elsevier; 2017, p. 369–415. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00013-3>.
- [183] Salame PH, Pawade VB, Bhanvase BA. Characterization Tools and Techniques for Nanomaterials. Nanomater. Green Energy, Elsevier; 2018, p. 83–111. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813731-4.00003-5>.
- [184] Lamas DG, de Oliveira Neto M, Kellermann G, Craievich AF. X-Ray Diffraction and Scattering by Nanomaterials. Nanocharacterization Tech., Elsevier; 2017, p. 111–82. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49778-7.00005-9>.
- [185] Singh R. Mechanical Properties and Testing of Metals. Appl. Weld. Eng., Elsevier; 2012, p. 87–94. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391916-8.00011-X>.
- [186] <https://freescience.info/dynamic-mechanical-analysis-dma-assessing-material-viscoelasticity/> n.d.
- [187] Omar Mousay Mohammed, Mladen Bugarčić, Marija M. Vuksanović, Milica Vasović, Slavko Mijatov, Dragan Đorđić, Aleksandar Marinković BV. Goethite modified expanded vermiculite adsorbent for As(V) and Rhodamine B removal: sustainable technologies development for waste materials disposal. Sci Sinter 2025; In press.
- [188] Bugarcic M, Velickovic Z, Radovanovic Z, Milosevic M, Mijatov S, Stojanovic J, et al. Phyllosilicate-based adsorbents decorated with iron oxyhydroxides: Application for lead, chromates and selenites removal. Sci Sinter 2024;56:485–503. <https://doi.org/10.2298/SOS231107063B>.
- [189] Bugarcic M, Velickovic Z, Radovanovic Z, Milosevic M, Mijatov S, Stojanovic J, et al. Phyllosilicate-based adsorbents decorated with iron oxyhydroxides: Application for lead, chromates and selenites removal. Sci Sinter 2024;56:485–503. <https://doi.org/10.2298/SOS231107063B>.
- [190] Dr. h. c. U. Schwertmann DRMC. Iron Oxides in the Laboratory. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2000. <https://doi.org/10.1002/9783527613229>.
- [191] J.H. Vant Hoff. Etudes De Dynamique Chimique. Montana: Kessinger Publishing, LLC, Whitefish; 1884.
- [192] 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>.
- [193] Cope FW. Eye Melanin Free Radical Kinetics and Mechanism in Relation to the Roginsky—Zeldovich (or Elovich) Equation and the Adsorption of Oxygen by Semiconductors. *J Chem Phys* 1964;40:2653–6. <https://doi.org/10.1063/1.1725576>.
- [194] 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>.
- [195] Zhang X, Sathiyaseelan A, Zhang L, Lu Y, Jin T, Wang M-H. Zirconium and cerium dioxide fabricated activated carbon-based nanocomposites for enhanced adsorption and photocatalytic removal of methylene blue and tetracycline hydrochloride. *Environ Res* 2024;261:119720. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119720>.
- [196] Matović L, Đukić A, Omerašević M, Kumrić K, Roszkopfová O, Hamárová A, et al. Removal of pertechnetate from aqueous solution using activated pyrolytic rubber char. *J Radioanal Nucl Chem* 2017;314:897–905. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5442-4>.
- [197] Onyango C, Nyairo W, Kwach B, Shikuku V, Sylvain T, Dzoujo Tamaguelon H, et al. Synthesis of pumice and medical waste incinerator fly ash based phosphate geopolymers for methylene blue dye adsorption: co-valorization, parameters and mechanism. *Mater Adv* 2024;5:8546–63. <https://doi.org/10.1039/D4MA00779D>.
- [198] Tshikovhi A, Motaung TE. Chitosan and guar-gum-based polymeric nanocomposites for the adsorption of contaminants in water: Insights into adsorption capacities, mechanisms, and applications. *Desalin Water Treat* 2024;320:100708. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100708>.
- [199] M. Doble. Perry's chemical engineers' handbook, New York, NY, USA: McGraw-Hill; 2007.
- [200] L. Rostislav, V. Molochko LA. Konstanty neorganicheskikh veshchestv. Spravochnik, Second edition, Drofa, Moskva; 2006.
- [201] Ponzio RA, Odella E, Prost E, Gutiérrez-Climente R, Palacios RE, Duma L, et al. Unraveling the Adsorption Mechanism of Rhodamine B onto Conjugated Polymeric Nanoparticles Using Isothermal Calorimetry and Monte Carlo Simulations. *J Phys Chem C* 2024;128:11316–27. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c01624>.
- [202] Ponzio RA, Odella E, Prost E, Gutiérrez-Climente R, Palacios RE, Duma L, et al. Unraveling the Adsorption Mechanism of Rhodamine B onto Conjugated Polymeric Nanoparticles Using Isothermal Calorimetry and Monte Carlo Simulations. *J Phys Chem C* 2024;128:11316–27. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c01624>.
- [203] S.A. Haji Azaman, A. Afandi, B.H. Hameed ATMD. Removal of malachite green from aqueous phase using coconut shell activated carbon: Adsorption, desorption, and reusability studies. *J Appl Sci Eng* 2018;21:317–30. [https://doi.org/10.6180/jase.201809\\_21\(3\).0003](https://doi.org/10.6180/jase.201809_21(3).0003).
- [204] Qiu H, Lv L, Pan B, Zhang Q, Zhang W, Zhang Q. Critical review in adsorption kinetic models. *J Zhejiang Univ A* 2009;10:716–24. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>.
- [205] Blanco L, Martínez-Rico O, Domínguez Á, González B. Removal of Acid Blue 80 from aqueous solutions using chitosan-based beads modified with choline chloride:urea Deep Eutectic Solvent and FeO. *Water Resour Ind* 2023;29:100195. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2022.100195>.
- [206] Knežević N, Vuksanović MM, Banjanac K, Pantić K, Veličković Z, Cvijetić I, et al. Cationic waste hemp fibers-based membrane: Case study of anionic pollutants removal through environmentally friendly processes. *J Environ Manage* 2024;371:123174.

- <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123174>.
- [207] 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>.
- [208] Deshmukh SP, Rao AC. Mica Filled PVC Composites: Performance Enhancement in Dielectric and Mechanical Properties with Treated/Untreated Mica of Different Particle Size and Different Concentration. *J Miner Mater Charact Eng* 2012;11:169–81. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2012.112014>.
- [209] Sreekanth MS, Bambole VA, Mhaske ST, Mahanwar PA. Effect of Concentration of Mica on Properties of Polyester Thermoplastic Elastomer Composites. *J Miner Mater Charact Eng* 2009;08:271–82. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2009.84024>.
- [210] 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>.
- [211] Litwinek E, Madej D. Structure, microstructure and thermal stability characterizations of C3AH6 synthesized from different precursors through hydration. *J Therm Anal Calorim* 2020;139:1693–706. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08656-0>.
- [212] Khalil NM., El-Hemaly SA., Girgis LG. Aluminous cements containing magnesium aluminate spinel from Egyptian dolomite. *Ceram Int* 2001;27:865–73. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00042-6](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00042-6).
- [213] Jansen D, Lu Z, Kong X-M, Pakusch J, Jahns E, Deschner F, et al. The influence of the glass transition temperature (Tg) of polymers on early OPC hydration: a complete study of the heat flow, phase evolution, and pore solution chemistry. *Mater Struct* 2019;52:120. <https://doi.org/10.1617/s11527-019-1435-9>.
- [214] Lou F, Wu K, Wang Q, Qian Z, Li S, Guo W. Improved Flame-Retardant and Ceramifiable Properties of EVA Composites by Combination of Ammonium Polyphosphate and Aluminum Hydroxide. *Polymers (Basel)* 2019;11:125. <https://doi.org/10.3390/polym11010125>.
- [215] Das A, Satapathy BK. Structural, thermal, mechanical and dynamic mechanical properties of cenosphere filled polypropylene composites. *Mater Des* 2011;32:1477–84. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.08.041>.
- [216] Wilson García NA, Almaral Sánchez JL, Vargas Ortiz RÁ, Hurtado Macías A, Flores Ramírez N, Aguilar Palazuelos E, et al. Physical and mechanical properties of unsaturated polyester resin matrix from recycled <sc>PET</sc> (based <sc>PG</sc> ) with corn straw fiber. *J Appl Polym Sci* 2021;138:51305. <https://doi.org/10.1002/app.51305>.