



Јелена Димитријевић¹, Сања Јевтић²
Марија Симић³, Марија Копривица⁴
Александар Јовановић⁵, Марија Ерцеговић⁶
Јелена Петровић⁷

Оригинални научни рад
DOI: 10.5937/VIK26261D

САВРЕМЕНИ АДОРПЦИОНИ МАТЕРИЈАЛИ ЗА УКЛАЊАЊЕ ЗАГАЂУЈУЋИХ МАТЕРИЈА ИЗ ВОДА

Резиме: Загађење вода тешким металима представља озбиљан еколошки проблем, при чему се Pb(II) издваја као један од најтоксичнијих и најчешће проучаваних полутаната. У овом раду приказана је упоредна анализа савремених адсорпционих материјала развијених на бази аминосиланом модификованих зеолита, функционализоване лигноцелулозне биомасе и четири типа хибридних алгинатних композита.

Посебан акценат стављен је на поређење њихове ефикасности у уклањању Pb(II) јона и на утицај хемијске модификације и комбиновања различитих компоненти на адсорпциона својства материјала. Упоредна анализа омогућила је сагледавање доприноса сваке фазе развоја адсорбената од модификације природних материјала до формирања хибридних композита у циљу повећања адсорпционог капацитета и унапређења функционалних карактеристика.

Добијени резултати указују да хемијска функционализација значајно побољшава адсорпциону ефикасност, док хибридни алгинатни композити, захваљујући синергијском деловању зеолита и биомасе у алгинатној матрици, остварују најбоље перформансе.

Приказани резултати потврђују да комбиновање различитих природних адсорбената представља ефикасан приступ развоју нових материјала за третман контаминираних вода.

Кључне речи: адсорпција, зеолити, биомаса, хибридни алгинатни композити, пречишћавање вода

¹Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина ИТНМС, Београд, j.dimitrijevic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0002-3830-2392

²Универзитет у Београду, Технолошко-металурички факултет, Београд sanja@tmf.bg.ac.rs ORCID:0000-0003-1870-1553

³Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина ИТНМС, Београд, m.simic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0003-1717-7796

⁴Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина ИТНМС, Београд, m.koprivica@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0002-1451-5959

⁵Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина ИТНМС, Београд, ИТНМС, a.jovanovic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0001-9867-9282

⁶Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина ИТНМС, Београд, ИТНМС, m.ercegovic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0002-7145-8671

⁷Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина ИТНМС, Београд, ИТНМС, j.petrovic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0003-4841-1899



CONTEMPORARY ADSORPTION MATERIALS FOR THE REMOVAL OF POLLUTANTS FROM WATER

Abstract: Water contamination by heavy metals represents a serious environmental challenge, with Pb(II) recognized as one of the most toxic and extensively studied pollutants. This paper presents a comparative analysis of contemporary adsorption materials based on aminosilane-modified zeolites, chemically functionalized lignocellulosic biomass, and four types of hybrid alginate composites. Particular emphasis is placed on comparing their efficiency in Pb(II) removal, as well as evaluating the influence of chemical modification and the combination of different components on the adsorption properties of the prepared materials. The comparative approach provides insight into the contribution of each stage in adsorbent development from the modification of natural materials to the fabrication of hybrid composites-with the aim of enhancing adsorption capacity and improving functional properties. The obtained results demonstrate that chemical functionalization significantly improves adsorption efficiency, while hybrid alginate composites exhibit the best performance due to the synergistic effect of zeolites and biomass within the alginate matrix. These findings confirm that combining different natural adsorbents is an effective strategy for developing advanced materials for the treatment of contaminated water..

Key Words: adsorption, zeolites, biomass, hybrid alginate composites, water treatment

1. Увод

Pb(II) јони представљају једне од најзначајнијих неорганских полутаната у воденим системима због високе токсичности, постојаности и способности биоакмулације. Због све строжих захтева у области заштите животне средине и пречишћавања отпадних вода, развој нових адсорпционих материјала који обезбеђују висок капацитет, добру стабилност и могућност поновне употребе представља један од најзначајнијих праваца савремених истраживања. Природни адсорбенти, пре свега зеолити и лигноцелуозна биомаса, привукли су значајну пажњу захваљујући широкој доступности, ниској цени и dobrим адсорпционим својствима. Ипак, њихова практична примена често је ограничена релативно малим бројем активних места, хетерогеношћу површине и недовољном механичком стабилношћу. Из тог разлога, последњих година развијени су бројни приступи хемијској функционализацији природних материјала, као и њиховом комбиновању у хибридне системе, са циљем повећања адсорпционог капацитета и побољшања функционалних својстава.

У оквиру ових истраживања, аminosиланска модификација зеолита омогућава увођење нових реактивних функционалних група и повећање афинитета према јонима тешких метала, док контролисана модификација лигноцелуозне биомасе доводи до веће доступности активних места и ефикасније интеракције са Pb(II) јонима. Даљи корак у развоју адсорбентата представља имобилизација ових материјала у алгинатној матрици, при чему се добијају хибридни композити који комбинују високу адсорпциону ефикасност, добру механичку стабилност и једноставнију примену у процесима пречишћавања вода.

Циљ овог рада био је да се изврши упоредна анализа адсорпционих својстава материјала различитог степена модификације и структурне сложености развијених у оквиру јединственог истраживачког циклуса. Анализом аminosиланом модификова-



них зеолита, хемијски функционализоване лигноцелулозне биомасе и хибридних алгинатних композита сагледан је утицај сваке фазе модификације на ефикасност уклањања Pb(II) јона из водених раствора. Посебна пажња посвећена је поређењу адсорпционих капацитета, кинетике, равнотежних модела и механизма адсорпције, како би се дефинисале предности појединих приступа и указало на потенцијал развијених материјала за примену у третману контаминираних вода.

2. Експериментални део

У оквиру истраживања развијено је укупно 12 адсорпционих материјала кроз три фазе модификације природних адсорбената. У првој фази извршена је функционализација природног клиноптилолита и β -зеолита применом 3-аминопропилтриетоксисилана (APTES), чиме су на површину материјала уведене аминок групе са циљем повећања афинитета према Pb(II) јонима. У другој фази спроведена је хемијска модификација овсене сламе применом дубоког еутектичког растварача (DES) и епоксисиланизације (GPTMS), ради повећања доступности активних места и побољшања адсорпционих својстава. У завршној фази модификовани зеолити и биомаса имобилисани су у алгинатној матрици, при чему су добијени хибридни композити са побољшаном механичком стабилношћу и адсорпционим перформансама.

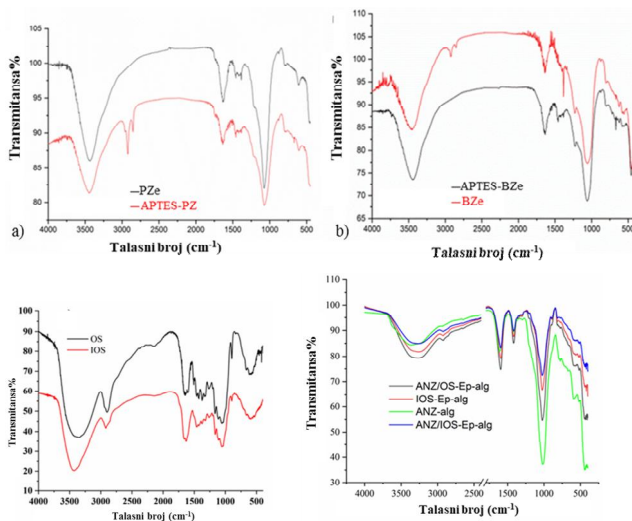
Успешност извршених модификација потврђена је FTIR спектроскопијом и SEM анализом, док су адсорпциони експерименти изведени batch методом применом воденог раствора Pb(II) почетне концентрације 200 mg/L. Испитан је утицај времена контакта на процес адсорпције, а експериментални резултати анализирани су применом кинетичких модела псеудо-првог (PFO) и псеудо-другог реда (PSO). На основу равнотежних експеримената одређени су адсорпциони капацитети свих материјала, што је омогућило упоредну анализу утицаја различитих модификација на ефикасност уклањања Pb(II) јона. Између претходног текста и наслова поглавља оставити један празан ред, а после наслова поглавља/потпоглавља не остављати празан ред.

3. Резултати

3.1. Структурна карактеризација развијених адсорбената

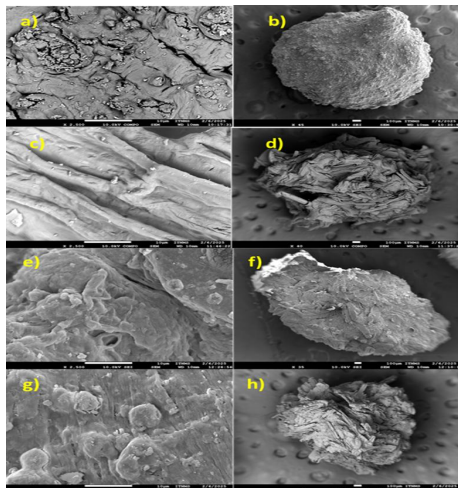
Структурне и морфолошке промене настале током хемијских модификација потврђене су FTIR спектроскопијом и SEM анализом. Добијени резултати указују да су примењени поступци модификације успешно изменили површинска својства полазних материјала и омогућили формирање нових активних места одговорних за адсорпцију Pb(II) јона. FTIR спектри APTES-модификованих зеолита показали су појаву карактеристичних трака које потврђују успешну органосиланску функционизацију површине, док су код модификоване биомасе уочене промене интензитета трака које одговарају хидроксилним, карбонилним и другим кисеоничним функционалним групама након DES третмана и епоксисиланизације. Код хибридних алгинатних композита спектри су потврдили успешно повезивање минералне, органске и полимерне компоненте у јединствену структуру. SEM анализа показала је да су хемијске модификације довеле до изражених промена морфологије површине материјала. Код третиране биомасе дошло до отварања структуре и повећања присту-

пачности активних места. Хибридни алгинатни композити одликовали су се компактном тродимензионалном структуром са добро диспергованим честицама зеолита и биомасе унутар алгинатне матрице, што је омогућило равномерну расподелу активних адсорпционих центара. Резултати FTIR и SEM анализа приказани су на сликама 1 и 2.



Слика 1. FTIR спектри зеолита, функционализоване биомасе и хибридних алгинатних композита

Figure 1. FTIR spectra of zeolites, functionalized biomass and hybrid alginate composites



Слика 2. SEM микрографије модификованих адсорбената.

Figure 2. SEM micrographs of the modified adsorbents.



3.2. Утицај хемијске модификације на адсорпциони капацитет Pb(II)

У циљу сагледавања утицаја различитих приступа модификацији природних адсорбената, извршено је поређење адсорпционих капацитета свих испитиваних материјала за уклањање Pb(II) јона. Анализа је обухватила три генерације адсорбената: APTES-модификоване зеолите, хемијски модификовану лигноцелулозну биомасу и хибридне алгинатне композите. Максимални адсорпциони капацитети преузети су из најбоље прилагођених изотермских модела за сваки материјал и приказани су у табели 1.

Табела 1. Максимални адсорпциони капацитети испитиваних материјала за Pb(II)

Table 1. Maximum adsorption capacities of the investigated materials for Pb(II)

Група материјала	Материјал	$q_{\max}$ (mg/g)
APTES-модификовани зеолити	APTES-PZe	73,83
	APTES-ZeB	63,77
Хемијски модификована биомаса	IOS	146,37
	OS-Ep	124,06
	IOS-Ep	166,00
Хибридни алгинатни композити	ANZ-alg	141,36
	IOS-Ep-alg	175,48
	ANZ/IOS-Ep-alg	227,97
	ANZ/OS-Ep-alg	235,58

Приказани резултати јасно указују да је свака наредна фаза развоја материјала довела до повећања адсорпционог капацитета за Pb(II) јоне. Код APTES-модификованих зеолита највећи капацитет остварио је APTES-PZe (73,83 mg/g), што потврђује да увођење амино функционалних група значајно повећава афинитет зеолитне структуре према Pb(II) јонима. Добијени резултати указују да је органосиланска функционализација успешно повећала број доступних активних места одговорних за комплексирање и јонску измену.

Знатно већи адсорпциони капацитети добијени су код материјала на бази лигноцелулозне биомасе. Најбоље резултате показао је IOS-Ep адсорбент (166,00 mg/g), док су нешто ниже вредности добијене за IOS (146,37 mg/g) и OS-Ep (124,06 mg/g). Овакво понашање указује да комбинована DES модификација и епокси-силанизација омогућавају већу доступност реактивних функционалних група и повољније услове за везивање Pb(II) јона у односу на појединачне модификације. Највећи адсорпциони капацитети остварени су код хибридних алгинатних композита. Материјал ANZ/OS-Ep-alg достигао је $q_{\max}$ од 235,58 mg/g, док је код ANZ/IOS-Ep-alg измерено 227,97 mg/g. У поређењу са појединачним компонентама, повећање адсорпционог капацитета последица је синергијског деловања APTES-модификованог зеолита, функционализоване биомасе и алгинатне матрице. Комбиновањем различитих типова



активних места обезбеђен је већи број центара за везивање Pb(II) јона, док је алгинатна матрица обезбедила механичку стабилност и равномерну расподелу адсорпционих компоненти.

Посматрано у целини, резултати показују јасан тренд повећања адсорпционог капацитета од модификованих минералних адсорбената, преко функционизоване биомасе, до хибридних алгинатних композита. Овакав развој потврђује да комбиновање различитих природних материјала и контролисана хемијска функционизација представљају ефикасан приступ развоју адсорбената високих перформанси за уклањање Pb(II) јона из водених раствора.

3.3. Кинетика адсорпције Pb(II) јона

Кинетика адсорпције Pb(II) јона анализирана је применом модела псеудо-првог реда (PFO), псеудо-другог реда (PSO) и Weber-Morris-овог модела унутарчестичне дифузије. Добијени кинетички параметри приказани су у табели 2.

Табела 2. Кинетички параметри адсорпције Pb(II) јона на испитиваним материјалима

Table 2. Kinetic parameters for Pb(II) adsorption on the investigated materials

Материјал	$q_{e,exp}$ (mg/g)	PFO $q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2 PFO	PSO $q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2 PSO	Weber- Morris I: $k_d1/C_1/R^2$	Weber- Morris II: $k_d2/C_2/R^2$	Weber- Morris III: $k_d3/C_3/R^2$
APTES-PZc	67,2	68,32	21,55	0,9824	68,00	0,0076	0,9978	5,2935 / 7,6898 / 0,9897	1,0956 / 47,2764 / 0,9320	0,0423 / 65,3986 / 0,9996
APTES-ZcB	57,2	58,14	21,64	0,9834	57,84	0,0009	0,9989	4,5146 / 6,4493 / 0,9894	0,9245 / 40,2943 / 0,9294	0,0367 / 55,6019 / 0,9996
IOS	115,1	115,21	7,820	0,787	116,55	0,0010	0,9987	3,525 / 67,247 / 0,717	3,196 / 60,494 / 1,000	0,058 / 112,900 / 1,000
IOS-Ep	151,6	137,36	5,950	0,891	149,68	0,001	0,9992	2,699 / 94,950 / 0,655	0,175 / 135,977 / 0,998	—
OS-Ep	93,7	85,54	8,410	0,750	94,79	0,001	0,9986	2,311 / 48,796 / 0,982	0,149 / 87,904 / 0,965	—
ANZ-alg	138,2	100,2	6,5	0,82	140,1	0,0003	0,9950	0,70 / 24,10 / 0,9894	0,16 / 74,40 / 0,93	1,38 / 100,00 / 0,998
IOS-Ep-alg	177,4	140,8	9,2	0,86	178,4	0,0045	0,9975	1,20 / 35,47 / 0,98	0,25 / 95,87 / 0,95	1,77 / 140,00 / 0,987
ANZ/IOS-Ep-alg	240,5	190,8	11,5	0,89	241,8	0,0067	0,9985	1,80 / 40,98 / 0,99	0,35 / 120,15 / 0,97	2,40 / 190,00 / 0,989
ANZ/OS-Ep-alg	218,7	175,3	8,7	0,84	220,4	0,0004	0,9965	1,50 / 30,98 / 0,98	0,30 / 110,21 / 0,96	1,21 / 175,00 / 0,998



Модел псеудо-другог реда најбоље је описао процес адсорпције код свих испитиваних материјала, што потврђују високе вредности коефицијента корелације ($R^2 = 0,9950-0,9992$) и добро слагање експерименталних и израчунатих вредности адсорпционог капацитета. У односу на PFO модел, PSO је код свих група адсорбената показао значајно боље прилагођавање експерименталним подацима.

Поређење материјала показује да су хемијске модификације значајно унапредиле кинетику и ефикасност адсорпције. Највећи експериментални капацитет међу модификованим зеолитима остварио је APTES-PZe (67,2 mg/g), док је код биомасних адсорбената најбољи резултат показао IOS-Ep (151,6 mg/g). Највеће вредности добијене су код хибридних алгинатних композита, при чему је ANZ/IOS-Ep-alg достигао капацитет од 240,5 mg/g, што потврђује синергијски ефекат комбиновања модификованог зеолита, функционализоване биомасе и алгинатне матрице.

Weber-Morris анализа показала је вишелинеарне зависности код свих испитиваних материјала, што указује да се адсорпција одвија кроз више узастопних фаза. Ненулте вредности параметра C потврђују да унутарчестична дифузија није једини механизам који контролише брзину процеса, већ да адсорпција обухвата транспорт кроз гранични слој, дифузију унутар структуре и интеракцију Pb(II) јона са активним функционалним групама адсорбената.

4. Закључак

Упоредна анализа показала је да хемијска модификација и комбиновање природних адсорбената значајно унапређују уклањање Pb(II) јона из водених раствора. Најмање капацитете показали су APTES-модификовани зеолити, веће функционализоване биомаса, док су најбоље резултате остварили хибридни алгинатни композити. Највећи експериментални капацитет забележен је за ANZ/IOS-Ep-alg и износио је 240,5 mg/g. Кинетика адсорпције код свих материјала најбоље је описана моделом псеудо-другог реда, док је Weber-Morris анализа указала на вишестепени ток процеса и истовремени утицај транспорта кроз гранични слој и унутарчестичне дифузије. FTIR и SEM резултати потврдили су успешност модификација и повећање доступности активних места. Добијени резултати потврђују да развој хибридних система на бази зеолита, биомасе и алгината представља перспективан приступ за третман вода контаминираних Pb(II) јонима.

5. Литература

- [1] Oladimeji T. E, Oyedemi M, Emeteri M. E, Agboola O, Adeoye J. B, Odunlami O. A, Review on the impact of heavy metals from industrial wastewater effluent and removal technologies, *Heliyon*, 10(23), e40370, doi:10.1016/j.heliyon.2024.e40370, 2024.
- [2] Wang S, Peng Y, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 11–24, doi:10.1016/j.cej.2009.10.029, 2010.
- [3] Abdellaoui Y, El Ibrahimi B, Ahrouch M, et al. New hybrid adsorbent based on APTES functionalized zeolite W for lead and cadmium ions removal: Experimental and theoretical studies, *Chemical Engineering Journal*, 499, 156056, doi:10.1016/j.cej.2024.156056, 2024.



- [4] Adegoke K. A, Akinlawo S. O, Adebunsi T. A. et al. Modified biomass adsorbents for removal of organic pollutants: A review of batch and optimization studies, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(10), 11615–11644, doi:10.1007/s13762-023-04872-2, 2023.
- [5] Gao X, Guo C, Hao J, Zhao Z, Long H, Li M. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent – a review and new perspectives, *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 4423–4434, doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.09.046, 2020.
- [6] Revellame E. D, Fortela D. L, Sharp W, Hernandez R, Zappi M. E. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review, *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100032, doi:10.1016/j.clet.2020.100032, 2020.
- [7] Dimitrijević J, Jevtić S, Marinković A, Simić M, Koprivica M, Petrović J. Ability of Deep Eutectic Solvent Modified Oat Straw for Cu(II), Zn(II), and Se(IV) Ions Removal, *Processes*, 11(5), 1308, doi:10.3390/pr11051308, 2023.
- [8] Dimitrijević J, Petrović J, Marinković A, et al. Preparation, characterization, adsorption, and antibacterial assessments of silane-functionalized zeolites, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 44(2), doi:10.20450/mjce.2025.3103, 2025.
- [9] Dimitrijević J, Jevtić S, Simić M, et al. Structural and Adsorptive Properties of Hybrid Alginate Beads Containing Aminosilane-Modified Clinoptilolite and Epoxy-Silane-Functionalized Oat Straw, *Arabian Journal for Science and Engineering*, doi:10.1007/s13369-026-11284-0, 2026.