

SAVEZ INŽENJERA I TEHNIČARA SRBIJE



42. MEĐUNARODNA  
KONFERENCIJA

ZBORNİK RADOVA

VODOVOD I KANALIZACIJA '21

Vrnjačka Banja  
12 - 15. oktobar 2021.



**SAVEZ INŽENJERA I TEHNIČARA SRBIJE**

**42. Međunarodna konferencija**  
**VODOVOD I KANALIZACIJA '21**

**Zbornik radova**

**Vrnjačka Banja, 12 – 15. oktobar 2021.**

---

**Izdavač:**

Savez inženjera i tehničara Srbije, Beograd

**Za izdavača:**

Mr Bogdan Vlahović, dipl. inž, generalni sekretar

**Programski odbor:**

prof. dr Milovan Živković, (predsednik), prof. dr Srđan Kolaković,  
prof. dr Srđan Rončević, prof. dr Rada Petrović, dr Mirjana Stojanović,  
dr Zorica Lopičić, prof. dr Dragan Milićević, prof. dr Jovan Despotović,  
prof. dr Radomir Kapor, Dušan Đurić, prof. dr Darko Vuksanović,  
prof. dr Goran Sekulić, prof. dr Vaso Novaković, mr Olivera Doklešić,  
prof. dr Goran Orašanin, prof. dr Dragica Chamovska, prof. dr Filip Kokalj

**Organizacioni odbor:**

mr Bogdan Vlahović (predsednik), mr Zoran Pendić, Gvozden  
Perković, Nebojša Jakovljević, dr Dragana Randelović, dr Tatjana  
Šoštarić, Dalibor Joknić, Nikica Ivić, mr Dragan Grujičić, Zoran  
Nikolić, Zoran Dimitrijević, Saša Ilić, Milan Đorđević Marijana  
Mihajlović, Olivera Ćosović i Olja Jovičić

**Glavni i odgovorni urednik:**

Prof. dr Milovan Živković, dipl. inž.

**Lektura i korektura:**

Olivera Ćosović

**Tehnički urednik:**

Olja Jovičić

**Štampa:**

Akademski izdanja, Zemun

**Naslovna strana:**

Zlatarsko jezero, Srbija

**Godina izdavanja: 2021**

**Tiraž:** 200 primeraka

**Organizator:**

**Savez inženjera i tehničara Srbije**

**Suorganizatori:**

**ITNMS - Institut za tehnologiju nuklearnih**

**i drugih mineralnih sirovina, Beograd**

**Prirodno-matematički fakultet – Departman za hemiju,  
biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad**

**Tehnološko-metalurški fakultet – Katedra za neogransku  
hemijsku tehnologiju, Beograd**

**Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“, Beograd**

**Inženjerska akademija Srbije, Beograd**

**IPIN Institut za primjenjenu geologiju i vodoinženjering,  
Bijeljina**

**Uz podršku**

**Inženjerske komore Srbije, Beograd**

**Pod pokroviteljstvom**

**Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja  
Republike Srbije**

CIP - Каталогизација у публикацији Народна библиотека  
Србије, Београд

628.1/.3(082)

**МЕЂУНАРОДНА конференција Водовод и  
канализација (42 ; 2021 ; Врњачка Бања)**

Zbornik radova / 42. Međunarodna konferencija Vodovod i  
kanalizacija '21, Vrnjačka Banja, 12 -15. oktobar 2021. ;  
[organizator] Savez inženjera i tehničara Srbije ; [glavni i  
odgovorni urednik Bogdan Vlahović]. - Beograd : Savez inženjera  
i tehničara Srbije, 2021 (Zemun : Akademska izdanja). - 363 str. :  
ilustr. ; 24 cm

Radovi na više jezika. - Tekst lat. i ćir. - Tiraž 200. - Bibliografija  
uz svaki rad. - Abstracts.

ISBN 978-86-80067-47-6

а) Водовод -- Зборници б) Канализација -- Зборници в)  
Отпадне воде -- Зборници г) Водозахвати -- Зборници

COBISS.SR-ID 47151113

# SUPERABSORBENTI NA BAZI POLIMERNIH MREŽA I GELOVA SA DODATKOM NANOČESTICA ZA PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA OD METALA

## SUPERABSORBENTS BASED ON POLYMER NETWORKS AND GELS WITH THE ADDITION OF NANOPARTICLES FOR METAL WASTEWATER TREATMENT

DUŠAN MILOJKOV<sup>1</sup>, ANGELINA MITROVIĆ<sup>2</sup>,  
VASO MANOJLOVIĆ<sup>3</sup>, MIROSLAV SOKIĆ<sup>4</sup>

**Rezime:** U ovom radu biće prikazano dobijanje različitih adsorbenata na bazi polimernih mreža i gelova sa dodatkom nanočestica i njihova primena za prečišćavanje otpadnih voda od metala. Polimerne mreže i hidrogelovi kao adsorbenti predstavljaju novu alternativu za sistem tretmana otpadnih voda, ako se uzme u obzir da se mogu lako sintetisati sa željenim osobinama, i to od dostupnih i jeftinih sirovina. Dodatkom nanočestica u takvu polimernu matricu nastaju nove klase multifunkcionalnih nanokompozitnih materijala, koji vrlo efikasno uklanjaju teške metale, radioaktivne elemente, boje, fenole i pesticide. U poređenju sa konvencionalnim adsorbentima, ovakvi superabsorbenti imaju niz prednosti kao što su visoki adsorpcioni kapacitet, velika brzina adsorpcije, mogućnost primene u širokom opsegu pH vrednosti, a potom i mogućnost desorpcije i ponovne upotrebe.

**Ključne reči:** superabsorbenti, hidrogel, metali, otpadne vode, polimerni nanokompoziti

**Abstract:** In this paper, the preparation of various adsorbents based on polymer networks and gels with the addition of nanoparticles and their application for metal wastewater treatment will be shown. Polymer networks and hydrogels as adsorbents represent a new alternative to the wastewater treatment system, given that they can be easily synthesized with the desired properties, from available and inexpensive raw materials. The addition of nanoparticles to such a polymer matrix creates new classes of multifunctional nanocomposite materials, which very efficiently remove heavy metals, radioactive elements, dyes, phenols and pesticides. Compared to conventional adsorbents, such superabsorbents have a number

---

<sup>1</sup> Dušan Milojkov, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franša d'Eperea 86, Beograd

<sup>2</sup> Angelina Mitrović, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franša d'Eperea 86, Beograd

<sup>3</sup> Vaso Manojlović, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd

<sup>4</sup> Miroslav Sokić, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franša d'Eperea 86, Beograd

of advantages such as high adsorption capacity, high adsorption rate, the possibility of application in a wide range of pH values, and then the possibility of desorption and reuse.

**Key words:** superabsorbents, hydrogel, metals, wastewater, polymer nanocomposites

## 1. Uvod

Zagađenje vodenih resursa je često rezultat nekontrolisanog i neracionalnog ispuštanja neprečišćenih otpadnih voda iz raznih industrijskih postrojenja, domaćinstava i agrara u neposrednu okolinu. Kako su ove otpadne vode zagađene različitim polutantima otpornim na degradaciju, oni ulaze u ciklus kruženja vode u prirodi i u lanac ishrane, što može imati toksične posledice po zdravlje ljudi [1]. Zbog toksičnosti zagađivača i njihove sveprisutnosti u čovekovoj okolini, kao i zakonskih propisa, neophodne su efikasne, visoko specifične i dostupne metode za njihovo uklanjanje iz zagađenih voda. U praksi se primenjuju različite vrste procesa kao što su koagulacija, precipitacija, ekstrakcija, adsorpcija na aktivnom uglju, jonska izmena, oksidacija, elektrohemijski tretman, biodegradacija i membranska filtracija [2]. Međutim, mnogi od ovih postupaka su izuzetno skupi, neefikasni i teški za praktičnu primenu. Postoji potreba za postupkom koji će biti ne samo efikasan i lak za primenu, već i ekonomski opravdan.

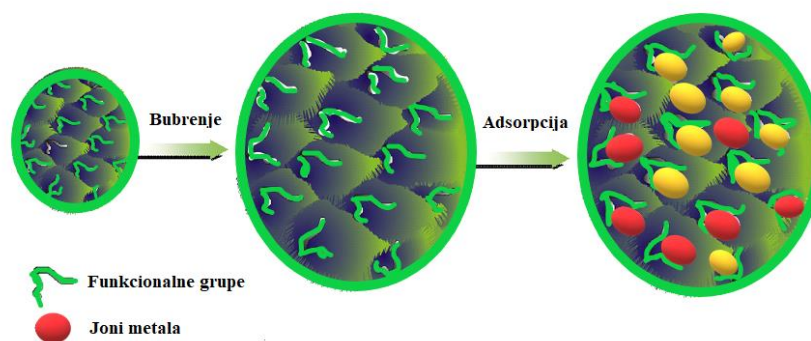
Adsorpcija se smatra jednostavnom i relativno jeftinom metodom za prečišćavanje otpadnih voda, što u velikoj meri zavisi od izbora adsorbenta, njegove cene i efikasnosti. Kao sorbenti, pored skupih jono-izmenjivačkih smola i aktivnog uglja, sve češće se ispituju različiti jeftini biomaterijali, zeoliti i gline [3]. U poređenju sa konvencionalnim materijalima, navedenim polimernim adsorbensima, hidrogel je u skorije vreme privukao posebnu pažnju s obzirom na svoj potencijal za veoma efikasno uklanjanje metala, boja, fenola i drugih zagađivača [4]. U ovom radu govorićemo o dobijanju različitih adsorbenata na bazi polimernih mreža i gelova, njihovim osobinama i primeni za prečišćavanje otpadnih voda od teških metala, radioaktivnih i elemenata retkih zemalja. Za svaku grupu zagađivača biće dat pregled dosadašnjih istraživanja u oblasti sinteze i primene novih vrsta superadsorbenata na bazi polimernih mreža i hidrogela, kao i nove tendencije dodavanja nanočestica i formiranja novih multifunkcionalnih kompozitnih materijala za adsorpciju.

## 2. Adsorpcija metala na polimernim mrežama i hidrogelovima

Polimerne mreže i hidrogelovi kao adsorbenti predstavljaju novu alternativu za sistem tretmana otpadnih voda, ako se uzme u obzir da se mogu lako sintetisati sa željenim osobinama, i to od dostupnih sirovina po relativno jeftinoj ceni. Poslednjih decenija su privukli veliku pažnju istraživača jer su se pokazali kao efikasni adsorbenti za uklanjanje širokog spektra zagađivača, od teških metala i radioaktivnih elemenata, do boja, fenola i pesticida. Ako se porede sa drugim adsorbentima, polimerne mreže i hidrogelovi, imaju niz prednosti kao što su visoki adsorpcioni kapacitet, velika brzina adsorpcije, mogućnost primene u širokom opsegu pH vrednosti, a potom i mogućnost desorpcije i ponovne upotrebe. Prema nekim istraživanjima adsorpcioni sistem može da dostigne ravnotežu za 2-3 dana, dok po nekima

adsorpcija boja i metalnih jona se dostiže za nekoliko sati, a za amonijum jone i za nekoliko minuta. Većina komercijalno dostupnih adsorbenata je dizajnirana za primenu samo u specifičnom opsegu pH vrednosti. Hidrogelovi se u većini slučajeva mogu primeniti u širokom opsegu pH, čak i za uklanjanje jona metala. Posle upotrebe hidrogelovi se mogu jednostavno regenerisati pomoću kiselina ili baza na sobnoj temperaturi, a ovako regenerisani hidrogelovi se mogu primeniti za nekoliko ciklusa adsorpcije-desorpcije bez bitnog gubitka na kapacitetu. Ove prednosti ih čine pogodnim materijalima za primenu u zaštiti životne sredine, i takođe daju mogućnost za razvoj boljih i jeftinijih postupaka za održivo upravljanje vodama.

Slika 7. predstavlja mehanizam adsorpcije na adsorbentu hidrogela za metalne jone [5]. Tokom procesa adsorpcije metala prvo dolazi do bubrenja polimerne mreže, a potom do adsorpcije putem kompleksiranja ili elektrostatičkih interakcija. Nabubrela polimerna mreža sa mnoštvom funkcionalnih grupa, koje se nalaze na polimernim lancima, podstiču veliku brzinu adsorpcije i visoki adsorpcioni kapacitet. U poređenju sa tradicionalnim adsorbentima, ova vrsta hidrogel adsorbenta se zato još naziva i „superadsorbent“ [6].



Slika 1. Shematski model za adsorpciju metala na 3D hidrogel superadsorbentu [5]

Poslednjih godina posebna pažnja istraživača je posvećena dodatku nanočestica u ovaj superadsorbent i formiranju polimernih nanokompozita, koji pored ovih osnovnih osobina pokazuju i dodatne osobine kao što su fotokataliza, magnetizam, luminescencija i druge.

### 2.1. Uklanjanje teških metala

Teški metali kao polutanti u životnoj sredini su ozbiljan ekološki i zdravstveni problem zato što su toksični, nisu biorazgradivi i imaju veoma dugo poluvreme života u zemljištu. Ukoliko se otpadne vode ne prečiste od jona teških metala i kao takve ispuste u vodene tokove može doći do narušavanja kvaliteta vode i do opasnosti po javno zdravlje. Kao jedna vrsta novih adsorbenata, hidrogelovi su privukli dosta pažnje poslednjih godina za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora. Ukoliko se uporedi njihov adsorpcioni kapacitet sa drugim adsorbentima, hidrogel kao superadsorbent sa trodimenzionalnom (3D) mrežom se visoko preporučuje za održivo prečišćavanje voda [5]. Samo nekoliko prirodnih materijala, kao što su hitozan i celuloza, pokazuje visoki adsorpcioni kapacitet za teške metale i u svom



izvornom obliku [7]. Kako bi se poboljšao adsorpcioni kapacitet ovih materijala za jone teških metala, potrebno je izvršiti dodatno umrežavanje, hemijsku modifikaciju ili kalemljenje odgovarajućih polimernih lanaca kombinovano sa subsekventnom funkcionalizacijom. Za adsorbente hidrogela, ovako visoki adsorpcioni kapacitet se pripisuje njihovoj super-hidrofilnoj 3D mreži i mnoštvu funkcionalnih grupa prisutnih unutar polimerne mreže. Osim toga, 3D struktura hidrogela igra značajnu ulogu u kontrolisanju brzine adsorpcije, jer se adsorbent hidrogela sastoji od fleksibilnih polimernih lanaca sa super-hidrofilnim karakteristikama, pa molekuli vode mogu brzo da penetriraju u hidrogel što rezultuje porastom dimenzija polimerne mreže. Posledično, dobiće se veći broj mesta dostupnih za adsorpciju teških metala, putem čega će i adsorpcioni kapacitet takođe biti povećan.

Hidrogel koji se koristi za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora je obično u balk obliku, koji se može dobiti putem direktne polimerizacije jednog ili više funkcionalnih monomera. Tokom ovog procesa mogu biti dodavane i neke neorganske supstance, kao što su montmorilonit (MMT) i apatit (APT), koje u odgovarajućoj količini mogu povećati ne samo brzinu adsorpcije, već i povećati adsorpcioni kapacitet [8]. Dalje studije su fokusirane na dobijanje razgranatih adsorbentata hidrogela od polisaharida [9] ili prirodne gume (kaučuka) [10] u vidu interpenetrirajućih mreža ili kao kalemljenih skeleta. Kako bi se smanjili troškovi dobijanja i post tretmana, hitozan je selektovan kao osnova za kalemljenje poli (akrilamida) (PAA) i drugih monomera u vodenom rastvoru, pomoću kojih se mogu dobiti različite serije hidrogela u vidu granula [11]. Ovaj metod „zelene polimerizacije“ je naročito primamljiv u odnosu na trenutne postupke. Kako bi se olakšali separacioni procesi, hidrogel se takođe može kombinovati sa specijalnim neorganskim komponentama kao što su magnetne nanočestice  $Fe_2O_3$  [12]. Inkorporacija metalnih nanočestica u polimere rezultuje nastankom nove klase nanokompozitnih materijala, koji su privukli veliki interes i u biomedicinskim, katalitičkim, optičkim i elektronskim aplikacijama. U ovom slučaju, slobodan prostor između mreže hidrogela ponaša se kao nanometarska matrica koja obezbeđuje uniformni rast nanočestica bez stvaranja agregata. Takođe, veliku pažnju su privukle karbonske nanočestice koje dodatkom u prirodne polimere formiraju novu vrstu nanokompozita, koji ima veliku adsorpcionu moć prema metalima [13].

## *2.2. Uklanjanje radioaktivnih i elemenata retkih zemalja*

Radioaktivni elementi i elementi retkih zemalja takođe pripadaju teškim metalima, ali kako su od izuzetnog strateškog i ekonomskog značaja potrebno je posvetiti im posebnu pažnju ne samo u pogledu zaštite životne sredine, već i sa aspekta njihovog recikliranja i ponovnog korišćenja [5]. Radioaktivni elementi nastali u procesu iskorišćavanja nuklearnog goriva, uranijum (U) i torijum (Th), čak i u malim količinama mogu izazvati potencijalno štetne efekte po javno zdravlje za mnogo godina. Radioaktivni elementi kada jednom uđu u živi organizam emituju radioaktivno zračenje i mogu izazvati progresivna i ireverzibilna oštećenja ćelija, limfnih žlezda, pluća, jetre, pankreasa, kostiju i konačno prouzrokovati nastanak kancera. U pogledu njihovih ekstenzivnih aplikacija i toksičnosti veoma je važno razviti nove

tehnike za uklanjanje i reciklažu ovih radioaktivnih metala, prvenstveno iz otpadnih voda nuklearne industrije, ali i iz morske vode [14].

Uranijum kao preovlađujući teški metal u isluženom nuklearnom gorivu je glavni kontaminant u zemljištu, sub-površinskim ili podzemnim vodama u okrugu mesta odlagališta radioaktivnog otpada (RAO). Polimerne mreže koje imaju karbonsilne, sulfonske, amino, fosfatne, hidroksilne ostatke kao helatne grupe su korišćene kao efikasni adsorbenti za uklanjanje U(VI) jona iz vodenih rastvora. Akrilni polimerni kompoziti sa zeolitom, bentonitom, apatitom, magnetitom, i hitozan/bentonitom su takođe razvijeni za selektivnu adsorpciju visoko mobilnih uranil jona [15]. Hidrogelovi korišćeni za uklanjanje U(VI) jona imaju neke dodatne prednosti u poređenju sa drugim rigidnim polimernim mrežama u pogledu izdržljivosti, praktične primene i ponovne upotrebe. Nedavno su urađena ekstenzivna istraživanja s ciljem dobijanja novih hidrogelova sa visokim adsorpcionim kapacitetom, dobre selektivnosti, hemijske i fizičke stabilnosti za uklanjanje uranijuma [16].

Elementi retkih zemalja, i njihova jedinjenja, zbog svojih hemijskih, katalitičkih, električnih, magnetnih i optičkih osobina imaju široku primenu u mnogim high-tech industrijama. Retke zemlje su postale nezamenljive kod dobijanja novih vidova energije, konverzija energije, dobijanja novih materijala, razvoja informacionih tehnologija, odbrambenih tehnologija i u zaštiti životne sredine. Ovo je dovelo do rapidnog povećanja eksploatacije resursa retkih zemalja, što je omogućilo da joni retkih zemalja postanu mobilni i da se kreću kroz životnu sredinu. Zbog potencijalne toksičnosti, ali i potrebe za visoko čistim retkim zemljama, njihovo koncentrisanje i prečišćavanje postaju sve više kritično pitanje za dalju ekspanziju njihovih aplikacija [5]. Kako hidrogelovi na bazi prirodnih sirovina pokazuju visoki kapacitet za adsorpciju radioaktivnih i elemenata retkih zemalja, mogu se primeniti kao adsorbent i kao sredstvo za recikliranje ovih značajnih teških metala [5].

### 3. Zaključak

Polimerne mreže i gelovi su poslednjih godina privukli dosta pažnje kao adsorpcioni materijali za uklanjanje različitih polutanata iz vodenih rastvora, zahvaljujući superhidrofilnosti trodimenzionalne polimerne mreže i funkcionalnim grupama koje se nalaze na polimernim lancima. Funkcionalne grupe prisutne u hidrogelu pokazuju visoki afinitet prema različitim polutantima kao što su teški metali, boje, fenoli, nitrati, fosfati. Glavni mehanizam procesa adsorpcije na polimernim mrežama je građenje helatnih kompleksa i elektrostatičkih interakcija između atoma ili grupa na polimernim lancima i metala.

Osnovna prednost za upotrebu polimernih mreža i hidrogelova kao adsorbenata je što se vrlo lako mogu sintetisati sa željenim osobinama, i to od jeftinih i lako dostupnih materijala. Nakon upotrebe lako se regenerišu i mogu se upotrebiti više puta bez značajnog gubitka u adsorpcionom kapacitetu. Sa ekološkog aspekta najveća prednost većine hidrogelova jeste njihova biorazgradivost, a sa ekonomskog aspekta prednost je to što su jeftini u odnosu na aktivni ugalj. Glavni nedostatak hidrogelova su slabe mehaničke osobine. Još jedan nedostatak je što tipovi

funkcionalnih grupa koje postoje u hidrogelovima ne mogu da doprinesu da adsorbent bude i selektivan za različite polutante. Buduće studije su usmerene na razvoju novih višefunkcionalnih materijala dodatkom nanočestica ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , karbonske nanotube...) u polimernu mrežu. Dodatak nanočestica u prirodne polimere koji su dostupni na našim prostorima i jeftini, i formiranje nove klase adsorbenata je budućnost u razvoju tretmana otpadnih voda.

#### 4. Literatura

- [1] Stanley M. E, *Environmental chemistry*, Boca Raton: CRC Press LLC, New York, 200-242, 2000.
- [2] Rajaković V. N, Rajaković Lj. V, Sprega konvencionalnih i savremenih metoda za obradu vode od ultra čistih do otpadnih, *Hem. ind.* 57, 307-317, 2003
- [3] Kizas G. Z., Kostoglou M, Green adsorbents for wastewaters- a critical review, *Materials*, 7, 333-364, 2014
- [4] Carpi A, Progress in Molecular and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications, 118-150, 2011.
- [5] Zheng Y. i Wang A, Superadsorbent with three-dimensional networks: From bulk hydrogel to granular hydrogel, *European Polymer Journal*, 72, 661-686, 2015.
- [6] Ahmed E. M, Hydrogel, Preparation, characterization, and applications: A review, *Journal of Advanced Research* 6, 05-121, 2015.
- [7] Babel S, Kurniawan T. A, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J Hazard Mater B*, 97 219-43, 2003.
- [8] Kabiri K, Omidian H, Zohuriaan-Mehr M. J, Doroudiani S, Superabsorbent Hydrogel Composites and Nanocomposites: A Review, *Polymer composites*, 32 () 277-289, 2011.
- [9] Crini G, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Progress in Polymer Science*, 30 38-70, 2005.
- [10] Vudjung C, Effect of Natural Rubber Contents on Biodegradation and Water Absorption of IPN hydrogel from Natural rubber and Cassava Strach, *Energy Procedia*, 56, 255-263, 2014.
- [11] Kyzas G. Z, Recent Modifications of Chitosan for Adsorption Applications, A Critical and Systematic Review, *Mar. Drugs*, 13 312-337, 2015.
- [12] Hua R, Li Z, Sulfhydryl functionalized hydrogel with magnetism: Synthesis, characterization, and adsorption behavior study for heavy metal removal, *Chemical Engineering Journal* 249 189-200, 2014.
- [13] Zhao G, Huang X, Tang Z, Huan Q, Niu F, Wang X, Polymer-based nanocomposites for heavy metal ions removal from aqueous solution: a review, *Polym. Chem.*, 9, 3562-3582 2018.
- [14] Alpaslan D, Aktas N, Yilmaz S, Sahiner N, Guven O, The Preparation of p(acrylonitrile-co-acrylamide) hydrogels for uranyl ion recovery from aqueous environments, *Hacettepe J. Biol. & Chem.*, 42 (1) 89-97, 2014.
- [15] Ortoboya S, Acara E. T, Atuna G, Emikb S., Çayimb T. B., Güçlüb G., Özgumus S., Performance of acrylic monomer based terpolymer/montmorillonite nanocomposite hydrogels for U(VI) removal from aqueous solutions, *Chemical engineering research and design*, 91 670-680, 2013.

- [16] Wang F, A graphene oxide/amidoxime hydrogel for enhanced uranium capture, *Sci. Rep.*, 6 19367, 2016.
- [17] Sun Y, Shao D, Chen C, Yang S, Wang X, Highly Efficient Enrichment of Radionuclides on Graphene Oxide-Supported Polyaniline, *Environ. Sci. Technol.* 47, 17, 9904–9910, 2013.