

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ

МАРИНА Б. РАДЕНКОВИЋ

**Уклањање загађујућих супстанци из водених
раствора применом биомасе и угљеничног
материјала агроиндустријског отпада
сунцокрета**

докторска дисертација

Београд, 2024

**UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY**

MARINA B. RADENKOVIĆ

**Removal of pollutants from aqueous solutions
using biomass and carbon material from sunflower
agro-industrial waste**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024

Ментори:

Др Сања Живковић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“

Др Дубравка Релић, ванредни професор
Универзитет у Београду, Хемијски факултет

Чланови комисије:

Др Александар Поповић, редовни професор
Универзитет у Београду, Хемијски факултет

Др Далибор Станковић, доцент
Универзитет у Београду, Хемијски факултет

Др Милош Момчиловић, научни саветник
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“

Др Јелена Петровић, научни сарадник
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“

Др Саболч Пап, виши научни сарадник
Универзитет висоравни и острва у Шкотској (*University of the Highlands and Islands*),
Институт за истраживање у области заштите животне средине (*ERI-Environmental Research Institute*)

Датум одбране:
У Београду: _____

Захвалница

Израда ове докторске дисертације реализована је у Лабораторији за физичку хемију Института за нуклеарне науке „Винча“.

На почетку бих желела да се захвалим мојим менторкама.

Изузетну захвалност дугујем др Сањи Живковић, вишем научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“, која је предложила тему истраживања и чије су идеје, стручност и оперативност били од пресудног значаја за усмеравање истраживања и омогућили успешну финализацију ове докторске дисертације.

Изузетну захвалност дугујем и др Дубравки Релић, ванредном професору Хемијског факултета Универзитета у Београду, на указаном поверењу, свим конструктивним сугестијама и смерницама у току докторских студија и израде дисертације.

Велику захвалност дугујем др Јелени Петровић, научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“ за уложени труд, залагање и несебичну помоћ током експерименталног рада првог и другог дела ове докторске дисертације, као и за корисне исправке и сугестије током њене финализације.

Такође, изражавам искрену захвалност руководиоцу Лабораторије за физичку хемију, др Милошу Момчиловићу, на одличној сарадњи, као и за сву мотивацију, разумевање и подршку. Хвала за помоћ у научном раду и око финализације ове докторске дисертације.

Др Сабољчу Папу, захваљујем се што је несебично поделио своју стручност и знање у области адсорпције и допринео унапређењу и успеху ове докторске дисертације. Захваљујем се и на конструктивним критикама и детаљном прегледу дисертације.

Др Далибору Станковићу изражавам захвалност за вредне идеје и упорност током израде трећег дела докторске дисертације. Такође, велико хвала за корисне савете и сугестије за финализацију дисертације.

Професору Александру Поповићу захваљујем се на подстицају да упишем докторске студије, и корисним сугестијама у току писања дисертације.

Др Ани Калијадис захваљујем се на помоћи у току експерименталног рада припреме материјала, и пренесеном знању из области синтезе материјала.

Колегиници Ани Лазић дугујем велику захвалност на помоћи у току експерименталног рада и позитивној енергији која је допринела успешном спровођењу истраживања.

Такође, желела бих да се захвалим свим колегама из Лабораторије за физичку хемију Института „Винча“ који су ми пружили помоћ и подршку током израде дисертације.

Посебну и највећу захвалност дугујем својој породици, родитељима, брату и сестри који су веровали у мене и пружили ми безусловну подршку током свих година мог школовања. Захваљујем се и својим пријатељима, на сталном охрабрењу и интересовању за сваки корак мог научног рада.

Уклањање загађујућих супстанци из водених раствора применом биомасе и угљеничног материјала агроиндустријског отпада сунцокрета

Сажетак

Циљ ове докторске дисертације је добијање нових материјала са високим степеном ефикасности уклањања загађујућих супстанци из водених раствора и у ту сврху испитавана је могућност примене материјала произведених од агроиндустријског отпада сунцокрета. Прво су оптимизовани услови за максималну адсорпцију тешких метала из симулираних узорака отпадних вода коришћењем биомасе љуске семена сунцокрета. За евалуацију ефикасности биосорпције тешких метала, по први пут коришћена је спектроскопија ласерски индуковане плазме (LIBS), заснована на угљендиоксидном ласеру, као метода која је у складу са принципима зелене аналитичке хемије. Као референтна метода за валидацију добијених резултата коришћена је оптичко емисиона спектроскопија индуктивно спрегнуте плазме (ICP-OES). Од сировог материјала агроиндустријског отпада сунцокрета добијен је карбонизовани материјал који је хемијски третиран у циљу добијања два различита узорка активираних угљеничних материјала. Један узорак коришћен је за адсорпцију олова и бакра, а испитивани радни параметри оптимизовани су коришћењем Бокс-Бенкеновог дизајна и методологије одзивне површине. Додатно, овај материјал је тестиран за уклањање бакра из реалног узорка контаминиране воде применом ICP-OES методе. Други узорак коришћен је за уклањање метала из водених раствора. За детекцију метала развијена је волтаметријска метода у којој је коришћена штампана угљенична електрода модификована наночестицама злата које су синтетизоване методом ласерске аблације у течностима. Спектрофотометријском методом оптимизовани су параметри адсорпције, док је новоразвијени волтаметријски сензор, који је показао широк опсег линеарности и високу осетљивост, коришћен за процену ефикасности уклањања метала.

Кључне речи: љуска сунцокрета, биосорпција, спектроскопија ласерски индуковане плазме, активирани угљенични материјали, Бокс-Бенкенов дизајн, волтаметријски сензор, метал

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Хемија животне средине

Removal of pollutants from aqueous solutions using biomass and carbon material from sunflower agro-industrial waste

Summary

The aim of this doctoral dissertation was to obtain new materials with high efficiency for removing pollutants from aqueous solutions. For that purpose, the potential application of materials produced from sunflower agro-industrial waste was investigated. Initially, the conditions for maximizing the adsorption of heavy metals from simulated wastewater samples using sunflower seed husk were optimized. To assess the biosorption efficiency of heavy metals, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), utilizing a carbon dioxide laser, was employed for the first time as a method that is in accordance with the principles of green analytical chemistry. Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) served as a reference method to validate the obtained results. Carbonized material was obtained from the sunflower agro-industrial waste and chemically treated to produce two distinct activated carbon samples. One sample was used for lead and copper adsorption, and the operating parameters were optimized using Box-Behnken design and response surface methodology. Additionally, this material was tested for the removal of copper from a real sample of contaminated water using the ICP-OES method. Another sample was used to remove metal from aqueous solutions. A voltammetric method was developed for the detection of metal, using a screen-printed carbon electrode modified with gold nanoparticles obtained by laser ablation in liquids. The spectrophotometric method was used to optimize the adsorption parameters, while the newly developed voltammetric sensor, which showed a wide range of linearity and high sensitivity, was used to evaluate the efficiency of metal removal.

Keywords: sunflower seed husk, biosorption, laser-induced breakdown spectroscopy, activated carbon, Box-Behnken design, voltammetric sensor, metal

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Environmental chemistry

Садржај	
1. Увод	1
2. Теоријски део	4
2.1. Загађење вода	4
2.1.1. Загађење вода тешким металима	4
2.1.2. Загађење вода метолом	6
2.2. Адсорпција, процес адсорпције у третману вода: Адсорбенти: биомаса и угљенични материјали	6
2.2.1. Равнотежни модели адсорпције	7
2.2.2. Кинетички модели адсорпције	9
2.2.3. Процесни параметри адсорпције	11
2.2.4. Механизми адсорпције	12
2.2.5. Адсорбенти у третману отпадних вода: биомаса и угљенични материјали	13
2.3. Методе карактеризације адсорбената	21
2.3.1. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) и енергетски дисперзивна спектрометрија (EDS) за одређивање морфолошких карактеристика адсорбента	22
2.3.2. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом за одређивање присуства функционалних група	23
2.3.3. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија за одређивање присуства функционалних група	24
2.3.4. Метода за одређивање специфичне површине и порозиметрије	24
2.4. Експериментални дизајн	25
2.4.1. Метода одзивне површине	25
2.4.2. Бокс-Бенкенов дизајн	27
2.5. Оптичко-емисиона спектрометрија	27
2.5.1. Спектроскопија ласерски индуковане плазме (LIBS)	27
2.5.2. Индуктивно спрегнута плазма-оптичко емисиона спектрометрија (ICP-OES)	30
2.6. Електрохемијски сензори и волтаметријске методе детекције	32
2.6.1. Ласерска аблација у течностима и модификација електродних система сензора	33
2.6.2. Волтаметријске методе	33
2.7. Преглед литературе	36
3. Експериментални део	38
3.1. Припрема адсорбента	38
3.1.1. Припрема биосорбента сунцокретевог љуска	38
3.1.2. Поступак припреме активираниог угљеничног материјала агроиндустријског отпада сунцокрета	38

3.2. Карактеризација биосорбента сунцокретове љуске и активираниог угљеничног материјала	39
3.2.1. Одређивање морфолошких карактеристика и структуре адсорбента.....	39
3.2.2. Одређивање функционалних група површине адсорбената.....	40
3.3. Оптимизација параметара процеса адсорпције.....	41
3.3.1. Оптимизација процесних параметара биосорпције Cu, Ni, Pb, Cd коришћењем сунцокретове љуске.....	41
3.3.2. Статистичка оптимизација процесних параметара адсорпције Cu и Pb коришћењем активираниог угљеничног материјала 1:3	44
3.3.3. Оптимизација услова адсорпције и развој електрохемијског сензора за волтаметријску детекцију метола	49
4. Резултати и дискусија	51
4.1. Коришћење сунцокретове љуске за уклањање Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} из водених раствора	52
4.1.1. Морфолошке и структурне особине сунцокретове љуске	52
4.1.2. Оптимизација процесних параметара биосорпције	55
4.1.3. Адсорпциона равнотежа	58
4.1.4. Адсорпциона кинетика.....	60
4.1.5. Примена LIBS спектрометрије за одређивање ефикасности биосорпције	61
4.2. Коришћење активираниог угљеничног материјала 1:3 за уклањање Cu и Pb из водених раствора.....	65
4.2.1. Морфолошке и структурне особине активираниог угљеничног материјала 1:3	65
4.2.2. Оптимизација процеса адсорпције коришћењем Бокс-Бенкеновог дизајна и методологије одзивне површине	77
4.2.3. Адсорпциона равнотежа	88
4.2.4. Адсорпциона кинетика.....	90
4.2.5. Адсорпциони механизам.....	93
4.2.6. Примена активираниог угљеничног материјала у реалним условима и регенерација адсорбента	94
4.3. Коришћење активираниог угљеничног материјала 1:2 за уклањање метола из водених раствора.....	95
4.3.1. Морфолошке и структурне особине активираниог угљеничног материјала 1:2	95
4.3.2. Карактеризација наночестица злата и модификоване електроде	96
4.3.3. Развој сензора и електрохемијска оптимизација детекције метола	99
4.3.4. Адсорпција метола активираним угљеничним материјалом 1:2 и детекција методом диференцијалне пулсне волтаметрије	102
5. Закључци.....	106
6. Литература	109

1. Увод

Вода је ограничени есенцијални природни ресурс неопходан за функционисање и опстанак различитих екосистема. Временом, однос човека према овом ресурсу може се описати као веома неодговоран са одсуством свести о последицама штете које загађење вода изазива по различите биосистеме, биосферу, а на крају и по људско здравље. Данас, раст светске популације и индустријализација нарушавају стање животне средине са посебно забрињавајућим погоршањем квалитета вода што је допринело подизању свести о последицама, потреби заштите вода и смањењу загађења. Будући глобални просперитет и опстанак човечанства директно зависе од доступности чисте воде, па је очување овог ресурса од непроцењивог значаја. Антропогене активности као што су различити индустријски процеси попут прераде руда и метала, производње различитих хемикалија и пољопривредне активности, представљају извор загађења површинских и подземних вода. Већ установљене и често коришћене конвенционалне технологије пречишћавања вода у које спадају хемијска преципитација, јонска измена, мембранска филтрација и сепарација, екстракција растварачем, реверзна осмоза, електрохемијски третман имају низ недостатака као што су непотпуно уклањање загађујуће супстанце, високи оперативни трошкови због великих захтева за енергијом и реагенсима, стварање секундарног отпада. Сходно томе, научна заједница и истраживачи теже развоју и успостављању одрживих, зеленијих, ефикаснијих и селективнијих метода пречишћавања. Један од главних изазова данашњице је одржавање квалитета вода на који треба одговорити развојем нових супериорнијих метода као и унапређењем постојећих метода третмана и материјала који се користе за ту сврху. Као еколошки прихватљивије решење намеће се процес адсорпције који представља обећавајућу алтернативу због низа предности као што су висока ефикасност уклањања загађујућих супстанци различитог опсега концентрација, ниски оперативни трошкови, једноставна примена као и одсуство секундарног загађења. Неопходна су свеобухватна и континуирана истраживања како би се детаљно разумеле карактеристике, кинетика и механизми адсорпције различитих загађујућих супстанци, јер разноликост у понашању адсорбентата отежава технолошку примену ове методе.

Ова докторска дисертација бави се производњом, карактеризацијом и применом материјала за уклањање загађујућих супстанци. Истраживања су подељена на три дела. Први део обухвата употребу сунцокретове љуске као биосорбента за уклањање олова, бакра, кадмијума и никла из водених раствора. Други део се односи на производњу, карактеризацију и примену активираниог угљеничног материјала 1:3 добијеног из агроиндустријског отпада сунцокрета за уклањање бакра и олова. Трећи део тиче се развоја сензора за детекцију метала након адсорпције активираним угљеничним материјалом 1:2. Угљенични материјали коришћени у овој докторској дисертацији произведени су методом хемијске активације са калијум-хидроксидом као активационим агенсом у различитим масеним односима (1:2 и 1:3).

Основни циљеви дисертације подразумевају:

- Испитивање адсорпционих способности сунцокретове љуске као биосорбента и производња материјала са побољшаним адсорпционим карактеристикама попут активираних угљеничних материјала из агроиндустријског отпада сунцокрета.
- Карактеризацију сунцокретове љуске и активираних угљеничних материјала пре и након адсорпције испитиваних загађујућих супстанци како би се добиле информације о структури и саставу површине и на основу тога разумели адсорпциони феномени.
- Оптимизацију адсорпције у шаржном систему олова, бакра, кадмијума и никла коришћењем сунцокретове љуске као биосорбента.

- Оптимизацију адсорпције у шаржном систему олова и бакра на активираним угљеничним материјалу 1:3 применом Бокс-Бенкеновог дизајна (енг. *Box-Behnken design* - BBD) и методологије одзивне површине.
- Оптимизацију адсорпције у шаржном систему органске загађујуће супстанце метола коришћењем активираним угљеничним материјала 1:2.
- Предвиђање механизма адсорпције олова и бакра на активираним угљеничним материјалу 1:3.
- Коришћење спектроскопије ласерски индуковане плазме (енг. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* - LIBS) за одређивање ефикасности биосорпције никла као алтернативне методе.
- Примену добијених материјала у реалним условима за реалне узорке отпадне воде
- Развој електрохемијског сензора за детекцију органске загађујуће супстанце метола након адсорпције активираним угљеничним материјалом 1:2.

Докторска дисертација подељена је у неколико поглавља. Теоријски део чине основна објашњења која се тичу опасности од загађења адсорбатима који су предмет истраживања у овој докторској дисертацији, затим основе феномена адсорпције као и адсорпционе равнотеже и кинетике. У наставку су описане методе производње и модификације угљеничних материјала, као и теоријске основе коришћених метода карактеризације и детекције адсорбата. Такође, појашњена је статистичка оптимизација адсорпционог процеса применом BBD и методологије одзивне површине. На самом крају овог поглавља, наведен је преглед литературе која се тиче истраживања везана за примену адсорбената и адсорбата који су испитивани у овој докторској дисертацији.

У експерименталном делу описани су поступци припреме адсорбената сунцокретове љуске и активираних угљеничних материјала, као и експерименти везани за оптимизацију процесних параметара, кинетичких и равнотежних испитивања. Описани су и услови снимања већ поменутих метода карактеризације које дају корисне информације о морфологији, структури, присуству функционалних група и порозности материјала, као и метода детекције адсорбата. Наведени су и услови при којима су извођени експерименти примене добијених материјала у третману реалних узорака отпадних вода.

Део који се односи на резултате и дискусију подељен је на три дела у складу са три целине које чине истраживања ове докторске дисертације. У првом делу дискутовани су резултати који се тичу примене сунцокретове љуске за уклањање олова, бакра, кадмијума и никла. Дискусија укључује карактеризацију површине и морфологије сунцокретове љуске, оптимизацију процесних параметара, утврђивање уклапања равнотежних и кинетичких модела. Упоредени су резултати концентрације адсорбованог никла применом индуктивно спрегнуте плазме-оптичко емисионе спектрометрије (енг. *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy* - ICP-OES) и LIBS методе, чиме је одређена ефикасност уклањања овог метала из реалног узорка отпадне индустријске воде. У другом делу приказани су резултати примене активираним угљеничним материјала 1:3 за уклањање бакра и олова из водених раствора. Одређене су морфолошке и структурне карактеристике, као и порозност материјала. Статистичком оптимизацијом одређени су оптимални процесни параметри, као и равнотежни и кинетички модели адсорпције. На основу свих ових информација дискутован је и механизам адсорпције бакра и олова. Применом активираним угљеничним материјала 1:3 за реалан узорак отпадне воде добијен је висок проценат ефикасности уклањања бакра. Трећи део тиче се развоја сензора за детекцију органске загађујуће супстанце метола након адсорпције на активираним угљеничним материјалу 1:2. На почетку је окарактерисана структура и морфологија површине адсорбента, као и наночестица злата коришћених за модификацију штампане угљеничне електроде. Након тога, упоређена је електрохемијска активност модификоване и немодификоване електроде и оптимизована је рН вредност за

детекцију метола. Концентрације метола и ефикасност уклањања из водених раствора при различитим временима контакта одређене су методом диференцијалне пулсне волтаметрије.

У делу који се односи на закључак дат је резиме закључних тврдњи заснованих на добијеним резултатима и успостављеним циљевима истраживања.

2. Теоријски део

2.1. Загађење вода

2.1.1. Загађење вода тешким металима

Под појмом тешки метали и металоиди подразумева се група метала и металоида које имају атомску густину већу од $4 \pm 1 \text{ g/cm}^3$ и токсични су при ниским концентрацијама. Међу тешке метале и металоиде убрајају се Hg, Zn, Cd, Cu, Al, Sn, Fe, Cr, Mn, Pb, Ag, Ni, Co, As и сматрају се најчесталијим и најраспрострањенијим токсичним загађујућим супстанцама земљишта и вода. Загађење вода тешким металима и металоидима може бити резултат природних или антропогених процеса. Први подразумевају ерозију земљишта, стена и минерала у чијем саставу се природно налазе, док у антропогене спада прерада руда и минерала, пољопривредне и индустријске активности (рударство, завршна обрада метала, производња полупроводника, пестицида, боја за текстил) [1]. Тешки метали и металоиди у атмосферу могу доспети заједно са гасовима, а могу бити део суспендованих честица прашине које производи енергетика, саобраћај, металургија. Отпадне воде из индустрије испуштају се у канализацију и мешају са отпадним водама из домаћинства, без претходног пречишћавања повећавајући тиме садржај тешких метала и металоида земљишта које се наводњава канализационим отпадним водама. Током одлагања или третмана индустријског и рударског отпада, тешки метали и металоиди могу лако да дифундују у околна водена тела и земљиште, испирањем падавинама. Дуготрајна и неодговорна примена пестицида, хемијских ђубрива и пластичних фолија у пољопривреди може довести до загађења земљишта тешким металима [2]. Када доспеју у животну средину, тешки метали и металоиди нису биодеграбилни, перзистентни су и склони акумулацији и самим тим су високо токсични и штетни по људску физиологију и друге биолошке системе [3], [4]. Као веома опасне загађујуће супстанце, метали и металоиди у воденим системима могу негативно утицати на биљке, бескичмењаке, рибе и водоземце и изазивати мутагене, имуногене, канцерогене и тератогене ефекте. Њихово присуство у воденим системима може представљати велику претњу за жива бића због биоакумулације и биомагнификације у ланцима исхране [5], [6]. Могући токсични ефекти које изазивају тешки метали и металоиди код људи су висок крвни притисак, поремећај говора, умор, поремећај сна, лоша концентрација, раздражљивост, депресија, алергијске реакције и аутоимуне болести. Када доспеју у људски организам тешки метали и металоиди могу пореметити рад ћелијских ензима одговорних за важне метаболичке процесе, изменити генетски материјал, утицати на развој ембриона или фетуса, а дугорочна изложеност може довести до рака, неуролошких промена, промена у понашању код деце [7], [8]. Најтоксичнији и неесенцијални метали и металоиди су кадмијум, олово, арсен и жива, док међу есенцијалне спадају манган, гвожђе, хром, бакар и цинк који су присутни у ниским концентрацијама и као такви су неопходни за биолошке и метаболичке активности, док њихово присуство у високим концентрацијама може бити изузетно опасно за људски организам [8].

Олово

Олово је један од најтоксичнијих тешких метала који има тенденцију да се веома лако акумулира у људском телу. Олово спада у групу тешких и меких метала, а у природи се јавља у форми сулфида, церузита и галена [3]. Због својих јединствених својстава као што је отпорност на корозију, ниска тачка топљења, висока савитљивост и мекоћа налази примену у многим гранама индустрије. Бројне примене олова довеле су до тога да је олово често присутан тешки метал у воденим системима [9]. Индустријске отпадне воде који су највећи загађивачи оловом су отпадне воде из производње оловних батерија. Олово се често јавља и у отпадним водама индустрија које се баве галванизацијом, електроиндустрије, индустрије челика и експлозива [3]. У људски организам олово може доспети ингестијом, инхалацијом или при контакту са кожом, а након тога путем крвотока се акумулира у различитим

деловима тела. Олово се у крви везује за еритроците, а елиминација је спора и углавном се одвија преко урина. Такође, олово се акумулира у скелету и споро се ослобађа. Полуживот олова у крви је око месец дана, док у скелету од 20 до 30 година [10]. Препоручена гранична концентрација олова у води за пиће од стране Светске здравствене организације (*енг. World Health Organization - WHO*) је 0,01 mg/L [9]. Код одраслих, неорганско олово не продира кроз крвно-мождану баријеру, док је код деце ова баријера слабије развијена. Изражено гастроинтестинално везивање и пропусна крвно-мождана баријера чине децу посебно осетљивом на излагање олову које врло лако изазива оштећење мозга [10]. Повећана изложеност људи оловом може да изазове анемију, рак, болест бубрега, оштећење нервног система и менталну ретардацију [8]. На опасну природу и штетност олова и данас указује бројка од 500.000 смртних случајева узрокованих тровањем оловом сваке године [9].

Бакар

Бакар је тешки метал који је веома распрострањен у природи у облику различитих једињења и један је од најчешће коришћених метала у индустријском сектору [5]. При нижим концентрацијама, бакар се сматра есенцијалним микронутријентом за људски организам, где има значајну улогу у синтези ензима, развоју костију и ткива. У природи се јавља у различитим оксидационим стањима као елементарни бакар (Cu^0), бакар (I) јон (Cu^+) и бакар (II) јон (Cu^{2+}). Двовалентни јон бакра сматра се најтоксичнијим. Као највећи загађивачи наводе се следеће гране индустрије: рударска индустрија, металургија, индустрија челика, обраде метала, производње боја и ђубрива [3]. Потребан дневни унос бакра код људи варира између 0,9 и 2,2 mg за одраслу особу. Дозвољене граничне вредности бакра у води за пиће које су поставиле WHO и Америчка агенција за заштиту животне средине (*енг. United States Environmental Protection Agency- US EPA*) износе 2 mg/L и 1,3 mg/L. Прекомерни унос бакра штетан је за животиње и људе због његовог биоакумулативног карактера [5]. Дуготрајно излагање бакру може довести до озбиљних проблема као што су повећан крвни притисак, конвулзије, мучнине, оштећење бубрега, анемију па чак и смрт, а акумулација се одвија у јетри, мозгу и панкреасу [3], [8].

Кадмијум

Кадмијум се у природи јавља у рудама заједно са цинком, оловом и бакром. Један је од најтоксичнијих тешких метала због велике мобилности и склоности ка биоакумулацији па спада у приоритетне загађујуће супстанце вода за пиће [8], [9]. Природни извори кадмијума су вулканске ерупције, ерозија стена и земљишта, док су антропогени рударство, индустрија челика и пластике. Једињења кадмијума користе се као стабилизатори у PVC производима, као боје и пигменти, а саставни су део никл-кадмијум батерија и неколико легура. Кадмијум се користи и као антикорозивни агенс, а присутан је и у фосфатним ђубривима [10]. Кадмијум је неразградив, перзистентан и веома токсичан за живи свет. Када доспе у људски организам ингестијом, инхалацијом или адсорпцијом преко коже, може се задржати од 10 до 35 година. Препоручена гранична концентрација кадмијума у води за пиће од стране WHO је 0,005 mg/L [9]. Као загађујућа супстанца вода за пиће првенствено напада бубреге. Потенцијални извори контаминације воде за пиће кадмијумом су испуштање индустријских отпадних вода у животну средину. Други индустријски извори контаминације кадмијумом су различити поступци превлачења метала, Ni-Cd батерије, Cd-Te танки филмови соларних ћелија, пигменти, док у неиндустријске спадају контаминација од поцинкованих цеви [8]. Болест названа “*Itai-Itai*” узрокована је прекомерном акумулацијом кадмијума у људском организму и манифестује се омекшавањем костију што за последицу има учестале преломе. Поред тога, присуство кадмијума у људском организму може да изазове болести јетре, рак плућа, оштећење респираторног система, бубрега, јетре, репродуктивних органа [3].

Никл

Никл је токсични метал који је присутан у отпадним водама. Никл се генерално сматра једним од најтоксичнијих метала који се налазе у животној средини, јер уласком у ланац исхране долази до његове прогресивне акумулације код људи и животиња. Главни извори загађења никлом су различите индустријске производње, као што су индустрија акумулатора, прераде метала, производње батерија, производње неких легура и рафинисања сребра [8], [11]. Присуство повишених концентрација никла у води може штетно утицати на биосистеме и људску популацију тако што изазива фиброзу плућа, кожне алергије па чак и рак. Најчешћи здравствени проблем који настаје услед излагања никлу је алергијски дерматитис и повећана учесталост настанка рака плућа, костију и носа. US EPA прописује да концентрација никла у води за пиће не сме прећи граничну вредност од 0,015 mg/L [12], [13].

2.1.2. Загађење вода метолом

На глобалном нивоу, органске загађујуће супстанце доприносе настанку различитих еколошких и здравствених проблема [14], [15]. Органске загађујуће супстанце које су деривати азота попут метола (4-метиламино-фенол-сулфат) изазивају озбиљне штетне ефекте у животној средини, чак и при ниским концентрацијама. Ово је последица њихове перзистентности и склоности да се акумулирају у живим организмима. Метол најчешћу примену налази у индустрији лекова, као и у фотографској индустрији где се заједно са хидрохиноном и димезоном користи за развијање фотографија [15]. Метол има дугу историју примене као средство за развијање стабилног тона фотографија, и ако се неправилно одлаже често доспева у водене ресурсе. Метол доспева у водене токове кроз отпадне воде настале у процесу израде фотографија и кроз отпадне воде из домаћинства које садрже хемијске агенсе за фарбање косе. Услед дуготрајног излагања, метол показује токсичне ефекте на људе, преосетљивост коже, иритира очи, изазива мучнину, успорен рад срца и оштећење унутрашњих органа. Чак и ниске концентрације метола у стајаћим водама могу изазвати штетне ефекте на живе организме. Стога је потребно развити методу која ће једноставно и ефикасно квантификовати метол [14]. Отпадне воде настале из фотографских процеса које користе метол углавном их стварају у малој количини, па како би се смањили трошкови потребно је да систем за пречишћавање буде исплатив, и да је у питању *in-situ* третман који је неселективан јер је метол често у смеши са хидрохиноном и димезоном [16]. Адсорпција због своје једноставности извођења целокупног процеса третмана и могућности да уклони различите неорганске и органске загађујуће супстанце намеће се као добро решење и алтернатива конвенционалним техникама пречишћавања отпадних вода [17].

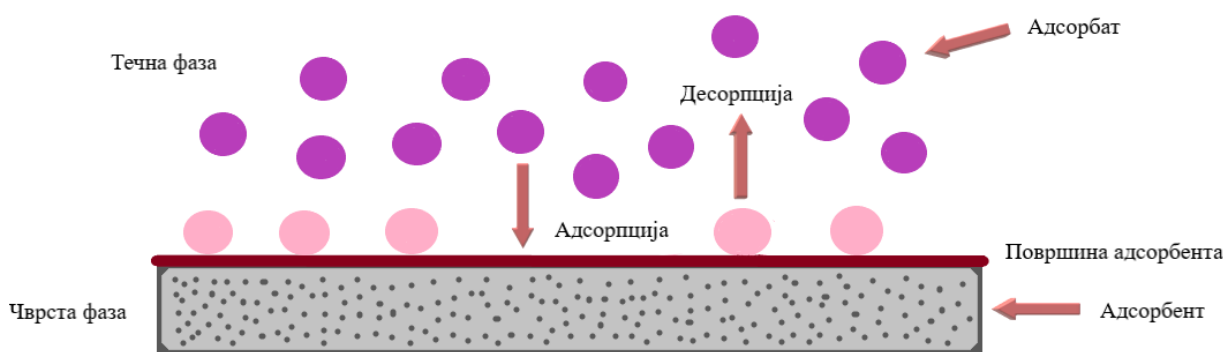
2.2. Адсорпција, процес адсорпције у третману вода: Адсорбенти: биомаса и угљенични материјали

Адсорпција је процес преноса масе и односи се на концентрисање гасова или растворених супстанци (адсорбати) на чврстим или течним површинама (адсорбенти) (слика 1). Феномен адсорпције на чврстим површинама јавља се због тога што молекули, атоми и јони површине немају засићено поље сила (нису окружени другим атомима или молекулима као у унутрашњости материјала) па имају тенденцију да интереагују са другим честицама из раствора или гасне фазе смањујући на тај начин своју површинску слободну енергију. У зависности од природе везе која се успоставља процес адсорпције се може одвијати као: физичка (физисорпција) и хемијска адсорпција (хемисорпција) [17], [18].

Физичка адсорпција подразумева успостављање међумолекулских сила (тј. Ван дер Валсових привлачних сила), и фаворизована је на нижој температури и при великој брзини адсорпције. У случају Ван дер Валсових интеракција које су слабе силе дугог домета, доминира углавном

вишеслојна адсорпција. Како је ефекат интермолекуларних привлачних сила слаб, структура молекула адсорбата се готово не мења, енергија адсорпције је мала тако да се адсорбат може лако одвојити од површине, односно десорбовати [18], [19].

У случају хемијске адсорпције адсорбат се везује хемијским везама за површину адсорбента. Топлота која се ослобађа у току реакције адсорпције је већа него код физисорпције и уобичајене вредности су око 200 kJ/mol [18], [19]. Приликом хемисорпције углавном се формира монослој на површини материјала, јер су силе које се формирају кратког домета, и ретко је реверзибилна [19]. Физичка и хемијска адсорпција често се могу дешавати истовремено. У технологији пречишћавања отпадних вода процес адсорпције може се одвијати као комбинација неколико типова адсорпционих интеракција. То зависи од природе адсорбента, адсорбата, рН вредности и других критеријума, и углавном нека од наведених интеракција има доминантну улогу у процесу адсорпције [18].



Слика 1. Илустрација процеса адсорпције и десорпције у воденом раствору

2.2.1. Равнотежни модели адсорпције

Приликом физичке или хемијске адсорпције растворене супстанце се уклањају из раствора и везују за површину неког чврстог адсорбента. Супротно адсорпцији, десорпција је обрнути поступак у коме се адсорбат уклања са чврсте површине адсорбента. Стање динамичке адсорпционе равнотеже се успоставља када се брзине адсорпције и десорпције изједначе [20]. Параметри који описују адсорпциону равнотежу су од велике важности за разумевање процеса адсорпције [21]. Адсорпционе изотерме описују однос концентрације адсорбата у раствору и количине адсорбата адсорбованог на површини адсорбента при равнотежним условима на константној температури. Разумевање адсорпционих модела и адсорпционих својстава адсорбента може бити веома корисно како би се предвидели механизми адсорпционих интеракција у различитим адсорпционим системима [21].

Модели који се најчешће користе за описивање равнотежних услова су Лангмиров, Фројндлихов, Дубинин-Радушкевичев, Темкинов [21].

Лангмирова адсорпциона изотерма

Лангмирова адсорпциона изотерма првобитно је коришћена да опише адсорпцију гасова на чврстим материјалима (изведена на основу посматрања адсорпције кисеоника на волфраму), а данас се користи за квантификацију адсорпционог капацитета многих адсорбената, међу којима и биосорбената [19], [22]. Лангмирова изотерма подразумева да као резултат процеса адсорпције долази до формирања монослоја адсорбованих молекула, при чему се адсорпција дешава на коначном (константном) броју одређених адсорпционих места која су идентична и еквивалента, а не постоје ни латералне интеракције ни стерне сметње међу адсорбованим

молекулима. Лангмиров изотермни модел предвиђа хомогену адсорпцију, при чему свако место за везивање молекула поседује сличну енергију адсорпције (сва места имају једнак афинитет за адсорбат) [22].

Лангмиров модел за израчунавање максималног адсорпционог капацитета користи следећу једначину [21]:

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

Док линеарна форма једначине гласи:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (2)$$

Где је q_e (mg/g) адсорпциони капацитет, C_e (mg/L) је концентрација адсорбата у раствору у равнотежним условима, K_L (L/mg) је Лангмирова константа, q_{max} (mg/g) максимални адсорпциони капацитет одређен Лангмировим моделом [23].

Фројндлихова адсорпциона изотерма

Фројндлихов модел изотерме описује реверзибилне и неидеалне адсорпционе процесе [21]. Овај емпиријски изотермни модел описује вишеслојну адсорпцију на хетерогеној површини адсорбента са неуниформном дистрибуцијом адсорпционе топлоте. Адсорбована количина је збир адсорпције на свим активним местима, при чему се она са већом енергијом везе заузимају прва, док се енергија адсорпције експоненцијално смањује како процес адсорпције напредује [22]. Овај модел изотерме има своју линеарну и нелинеарну форму, параметри линеарног модела добијају се на основу графика зависности $\log q_e$ и $\log C_e$, где је вредност параметра $1/n$ нагиб, а $\log(K_F)$ одсечак [21].

Једначина која описује Фројндлихов модел [21]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Линеарни облик једначине Фројндлиховог модела:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Где је q_e (mg/g) адсорпциони капацитет, C_e (mg/L) је концентрација адсорбата у раствору у равнотежним условима, K_F ((mg/g)/(mg/L)ⁿ) је Фројндлихова константа, $1/n$ је Фројндлихов коефицијент [23].

Параметри K_F и n зависе од температуре. Вредност параметра $1/n$ указује на интензитет адсорпције или хетерогеност површине. Када је између 0 и 1 то указује на хетерогеност површине, а што је ближа нули површина је хетерогенија. Када је испод јединице то указује да је фаворизована хемисорпција, док када је вредност $1/n$ изнад 1 то указује на кооперативну адсорпцију [22].

Дубинин-Радушкевичева изотерма

Дубинин-Радушкевичев изотермни модел је емпиријски модел који је првобитно служио за описивање адсорпције гасова у микропорама чврстих порозних адсорбента. Уопштено се примењује за предвиђање адсорпционог механизма. Једначина модела је следећа:

$$q_e = q_{DR} e^{(-K_{DR} \left(RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right)^2)} \quad (5)$$

Где је q_e (mg/g) адсорпциони капацитет, C_e (mg/L) је концентрација адсорбата у раствору у равнотежним условима, K_{DR} (mol²/kJ²) је коефицијент активности који се везује за средњу слободну енергију адсорпције, R је универзална гасна константа, T (K) је температура, q_{DR} (mg/g) је максимални адсорпциони капацитет [24].

Дубинин-Радушкевичева изотерма омогућава разликовање хемијске и физичке адсорпције загађујућих суспензија, према средњој слободној енергији E која се односи на молекул адсорбата, односно представља енергију која је потребна за уклањање и преношење молекула са активног места на адсорбенту до бесконачне удаљености у медијуму. Израчунава се на следећи начин:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (6)$$

Где је K_{DR} изотермна константа, E (kJ/mol) је средња слободна адсорпциона енергија. Када је вредност слободне енергије < 8 kJ/mol у питању је физичка адсорпција, док када су вредности између 8-16 kJ/mol процес је вођен хемисорпцијом [25].

2.2.2. Кинетички модели адсорпције

Брзина којом се метални јони преносе из раствора до површине адсорбента и тамо акумулирају одређује кинетику адсорпције [26]. Испитивањем кинетике адсорпције утврђује се брзина адсорпције, карактеристике испитиваног адсорбента као и механизми транспорта масе. Познавање параметара који одређују кинетику адсорпције је значајно за пројектовање адсорпционих система. Процес адсорпције се одвија кроз следећа три стадијума:

1. Спољашња дифузија је процес преношења адсорбата кроз течни филм око адсорбента, разлика у концентрацији адсорбата у раствору и на површини адсорбента је покретачка сила процеса спољашње дифузије
2. Унутрашња дифузија описује дифузију адсорбата у поре адсорбента
3. Адсорпција адсорбата на активна места адсорбента [27].

Најчешће коришћени модели за одређивање кинетике адсорпције су: Лагергренов модел псеудо-првог реда, Хо-ов модел псеудо-другог реда, Еловичев модел, док се за описивање механизма транспорта масе користи модел унутарчестичне дифузије [27].

Лагергренов модел псеудо-првог реда

Лагергренова једначина је најранији познати израз који описује адсорпционе процесе у течним системима. Једна је од најчешће коришћених једначина и описује кинетику првог реда:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

Интеграљењем горње једначине за услове $q_0 = 0$ добија се следећи израз:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

Где q_t (mg/g) представља адсорпциони капацитет за одређени временски интервал t , као и при успостављању равнотеже, k_1 је константа брзине реакције псеудо-првог реда (1/min) [27].

Линеарни облик Лагергренове једначине је:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9)$$

Вредности k_1 се добија као нагиб линеарног графика $\ln(q_e - q_t)$ у односу на t [27].

Хо-ов модел псеудо-другог реда

Хо је 1995. године описао кинетички модел адсорпције двовалентних јона на поларне групе тресета успостављањем хемијске везе, тако да овај модел подразумева да је ограничавајући корак брзине реакције хемисорпција [28]. Модел псеудо-другог реда има широку примену за описивање адсорпционог процеса. Модел псеудо другог реда је описан следећом једначином:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Интеграљењем горе наведене једначине добија се следећи израз:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (11)$$

Где q_t (mg/g) представља адсорпциони капацитет за одређени временски интервал t , k_2 је константа брзине псеудо-другог реда (g/mg min) [27].

Нелинеарна форма модела се може линеаризовати:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

Адсорпциони капацитет q_e и коефицијент брзине реакције k_2 могу се одредити из нагиба и одсечка графика зависности t/q_t у односу на t [27].

Еловичев модел

Основне претпоставке Еловичевог модела подразумевају да се енергија активације повећава са временом адсорпције и да је површина адсорбента хетерогена. Овај модел се обично користи за описивање хемисорпције гасова на чврстим површинама. Међутим, у последњој деценији Еловичев модел се користи за описивање процеса адсорпције у системима течност-чврста супстанца [27]. Еловичев модел представљен је следећом једначином:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (13)$$

Где је α (mg/g min) почетни степен адсорпције, β (mg/g) је константа десорпције. Претпостављајући да је $\alpha\beta t \gg 1$, и при условима да је $q_t = 0$ за $t = 0$ и $q_t = q_t$ за $t = t$, добија се следећи облик једначине:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (14)$$

Нелинеарна облик једначине је:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (15)$$

Коефицијенти једначине Еловичевог модела могу се добити са графика зависности q_t и $\ln t$. [26].

Вебер–Морисов модел унутарчестичне дифузије

Модели унутарчестичне дифузије претпостављају да је дифузија адсорбата унутар пора адсорбента најспорији корак процеса адсорпције. Вебер-Морисов модел унутарчестичне дифузије представљен је следећом једначином:

$$qt = k_i t^{1/2} + C \quad (16)$$

Где је k_i константа Вебер-Морисовог кинетичког модела ($\text{mg/g min}^{1/2}$), док је C (mg/g) константа која је пропорционална дебљини граничног слоја [29].

Са графика зависности q_t и $t^{1/2}$, параметар k_i се може одредити као нагиб датог графика. Када је график зависности q_t и $t^{1/2}$ права линија која пролази кроз координатни почетак унутарчестична дифузија је ограничавајући стадијум адсорпционог процеса. У супротном, адсорпцију контролишу више стадијума адсорпционог процеса [27].

2.2.3. Процесни параметри адсорпције

Како би се одредио потенцијал примене одређеног адсорпционог процеса важно је узети у обзир следеће параметре: особине адсорбента (физичке, хемијске, способност регенерације), карактеристике адсорбата (молекулска маса, јонски радијус и хидратисани јонски радијус, оксидационо стање, производ растворљивости, поларност) као и процесне параметаре (рН, ефекат почетне концентрације, дозе адсорбента, температуре, јонске силе раствора) [24], [30].

Утицај рН вредности раствора

рН вредност као параметар који одређује концентрацију хидронијум јона у раствору има значајан утицај на електростатичко привлачење између адсорбента и адсорбата, а утиче и на процес јонске измене који је често један од водећих механизма адсорпције. Вредност тачке нултог наелектрисања (*енг.* рН of point zero charge - pH_{PZC}) односи се на рН вредност када је зета потенцијал адсорбента једнак нули и разликује се у зависности од типа адсорбента. Када је рН вредност раствора испод вредности pH_{PZC} адсорбента, висока концентрација хидронијум јона доводи до протоновања функционалних група присутних на површини попут $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ што резултира позитивним наелектрисањем површине, а долази и до конкуренције између хидронијум јона са позитивно наелектрисаним јонима метала. Последично, адсорпција анијона се побољшава, док се катјона смањује услед електростатичког одбијања. Са друге стране, када је рН вредност раствора изнад вредности pH_{PZC} , површина адсорбента је негативно наелектрисана што побољшава адсорпцију катјона у односу на анијоне. Треба напоменути, да и адсорбати могу ступити у интеракцију са хидронијум јонима и формирати различите јонске облике који показују одређене афинитете за адсорпцију на површини адсорбента [31].

Ефекат почетне концентрације

Почетна концентрација адсорбата у раствору ствара покретачку силу (концентрациони градијент) за пренос масе из раствора до површине адсорбента [32]. Најчешће, ефикасност уклањања адсорбата се смањује са повећањем почетне концентрације. Овај феномен може се објаснити засићењем адсорпционих места на површини адсорбента. Како се почетна концентрација повећава, капацитет адсорпције такође расте, што је последица велике покретачке силе преноса масе при високим почетним концентрацијама адсорбата. Почетна концентрација адсорбата делује као покретачка сила за процес адсорпције, фаворизујући процесе дифузије и преноса масе из раствора (са већом количином адсорбата) на слободну површину адсорбента [33].

Утицај дозе адсорбента

Доза адсорбента је важан параметар оптимизације адсорпционог процеса. Ефикасност уклањања загађујућих супстанци расте са порастом дозе адсорбента. Већа ефикасност уклањања са повећањем дозе адсорбента објашњава се већом доступном површином као и повећањем броја активних места за везивање адсорбата [34]. Како би се смањили трошкови производње и индустријске примене адсорбента неопходно је пронаћи његову оптималну дозу за уклањање циљаних загађујућих супстанци [35].

Ефекат температуре

На вишим температурама, нижи вискозитет раствора омогућава бољу дисперзију молекула адсорбата по целој површини адсорбента, а повећана је и мобилност адсорбата и брзина унутарчестичне дифузије што доводи до пораста капацитета адсорпције [34]. Температура раствора утиче на природу адсорпционог процеса. При егзотермним реакцијама, повишена температура доводи до смањења адсорпционог капацитета, док код ендотермних до повећања. Смањење адсорпционог капацитета са повећањем температуре објашњава се слабењем адсорпционих сила између адсорбата и активних места на површини адсорбента [32].

2.2.4. Механизми адсорпције

Мезопорозни и микропорозни адсорбенти имају велику специфичну површину што омогућава лакшу дифузију загађујућих супстанци кроз њихову структуру. Ово побољшава приступ адсорпционим местима, подстиче физисорпцију путем слабих међумолекулских сила и убрзава кинетику адсорпције [31].

Електростатичка интеракција представља процес у којем позитивно или негативно наелектрисана површина адсорбента привлачи супротно наелектрисане јоне из раствора. Многе студије које проучавају адсорпционе механизме угљеничних материјала пријављују да је електростатичка интеракција један од могућих механизма интеракције тешких метала са угљеничним адсорбентима [31]. Параметри који највише утичу на процес електростатичке интеракције су pH_{PZC} и pH вредност раствора [30].

Јонска измена је процес измене катјона двовалентних метала (M^{2+}) са протонима кисеоничних функционалних група ($-COOH$, $-OH$). Један од показатеља удела овог процеса у адсорпционом механизму је капацитет јонске измене. Метали из минералних компонента (као што су K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) графен оксида показују способност измене са катјонима тешких метала из раствора [31].

Формирање комплекса на површини адсорбента подразумева интеракцију између функционалних група као што су $-OH$, $-O-$, $-CO-NH-$, и $-COOH$ са јонима тешких метала или њихових комплекса (нпр. $Pb(OH)^+$, $Cd(OH)^+$). Многе студије указују на значајност реакције комплексирања између катјона метала и функционалних група као што су $-OH$ и $-COOH$ [31].

При процесу преципитације/коопреципитације тешки метали формирају нерастворне преципитате или коопреципитате са другим јонима или групама на површини адсорбента. Коопреципитација се обично дешава у адсорпционим системима са високом концентрацијом јона метала, а пример процеса коопреципитације је уклањање Cd из раствора формирањем $CdCO_3$, $Cd_3(PO_4)_2$, као и $Cd(OH)_2$ на површини угљеничног материјала [31].

Адсорпција јона тешких метала се у великој мери дешава интеракцијом са површинским функционалним групама угљеничних адсорбената, као што су групе које садрже кисеоник и водоник које представљају активна места за електростатичке интеракције и површинско комплексирање. На електростатичке интеракције значајно утичу pH вредност и јонска јачина раствора. Поред већ истакнутих механизма адсорпције, делокализовани π електрони

графенских равни угљеничних материјала могу да ступе у интеракцију са катјонима тешких метала кроз катјон-π механизам, што представља још једну могућу интеракцију ових адсорбената са тешким металима [36].

2.2.5. Адсорбенти у третману отпадних вода: биомаса и угљенични материјали

Избор, производња, и карактеризација материјала су најбитније ставке при развоју процеса адсорпције за пречишћавање отпадних вода. Одговарајући адсорбент који се користи за третман отпадних вода треба да испуњава следеће захтеве:

- ❖ Да је јефтин и доступан: цена адсорбента чини 70% укупних оперативних трошкова; сходно томе, велике количине адсорбента морају бити лако доступне.
- ❖ Да је хемијски стабилан при различитим условима рН вредности, јонске јачине и проводљивости раствора.
- ❖ Да је механички стабилан јер се континуирано пречишћавање вода одвија у колони.
- ❖ Да поседује добре текстуралне и физичко-хемијске карактеристике: велику површину и запремину пора, присуство функционалних група које ступају у интеракцију са адсорбатом.
- ❖ Висок капацитет адсорпције, односно количина адсорбоване загађујуће супстанце мора бити веома висока, што ће умањити количину адсорбента неопходну за третман пречишћавања и олакшати раздвајање фаза након адсорпције.
- ❖ Висока ефикасност уклањања, односно висока вредност процената загађујуће супстанце који се преноси на адсорбент из воденог раствора.
- ❖ Велика брзина адсорпције, адсорбент треба да има висок капацитет адсорпције и високу ефикасност уклањања који се постижу у кратким временским интервалима. Сходно томе, време потребно за цео третман је кратко што ће даље утицати на величину, а тиме и капиталне трошкове постројења за пречишћавање отпадних вода.
- ❖ Да поседује велики потенцијал за регенерацију и поновну употребу [37].

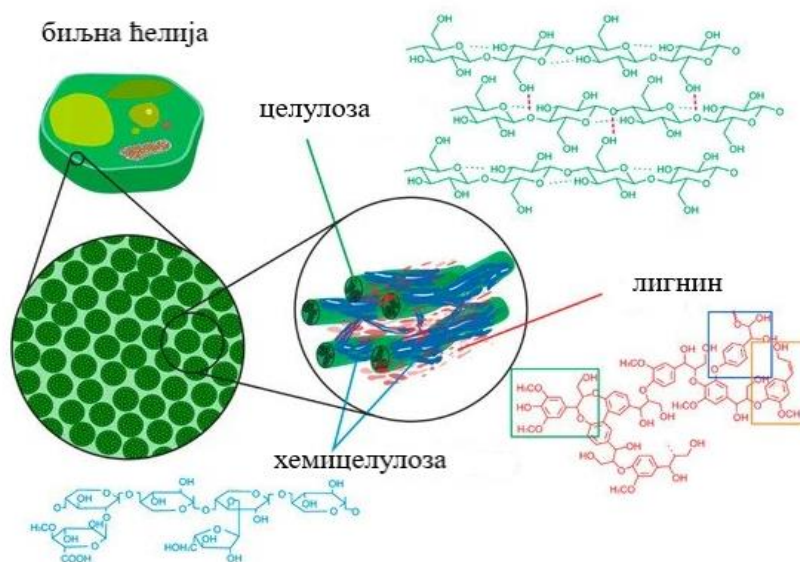
2.2.5.1. Биосорбенти и сунцокретов агроиндустријски отпад као биосорбент

Широк спектар биоматеријала доступних у природи коришћени су као биосорбенти како би уклонили различите загађујуће супстанце од интереса. Различите врсте микробне, биљне и животињске биомасе, као и њихови деривати привлаче значајну пажњу у многим областима истраживања. Међутим, током последњих година интересовање научне заједнице више је усмерено ка примени пољопривредног, индустријског отпада и полисахарида као биосорбената. Велики број студија фокусирао се на примену аминополисахарида хитозана за третирање различитих загађујућих супстанци из водених раствора због великог броја доступних хидроксилних и аминок група на површини материјала. Такође, различите цијанобактерије, алге (укључујући микроалге, макроалге, морске алге), квасци и лишајеви користе се у истраживањима адсорпције тешких метала због својих повољних својстава, ниске цене и доступности у великим количинама. Услед присуства великог броја хелатних функционалних група на површини, ови биолошки материјали имају велики афинитет за везивање металних јона. Према доступној литератури поред горе наведених биосорбената још неколико њих привлачи велику пажњу: пиринчана љуска, кокосова љуска, кора биљака, листови, пиљевина, шећерна трска и маховине [38]. Употреба биосорбената у процесима за пречишћавање отпадних вода има неколико предности у односу на конвенционалне адсорбенте, а то су биоразградивост, велика распрострањеност у животној средини и једноставне процедуре сакупљања и припреме. Биосорбенте карактерише велики однос површине и запремине као и велики број активних места за везивање на површини (као што су $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ групе) [39].

Пољопривредни биосорбенти у својој структури садрже целулозу, хемицелулозу и лигнин као главне конституенте које чине поларне функционалне групе попут алкохолних, алдехидних, кетонских, карбоксилних, фенолних и етарских (слика 2). Ови делови сложене структуре

имају способност везивања тешких метала и других загађујућих супстанци из водених раствора. Лигнин има ароматичну, тродимензионалну полимерну структуру, састоји се од алкил-фенола и улога му је да обезбеди структурну чврстоћу. Фенилпропанске јединице лигнина повезане су тако да формирају веома сложену структуру која садржи функционалне групе попут хидроксил, метоксил и карбонил, што чини макромолекул лигнина поларним. Целулоза је чист органски полимер који се састоји од понављајућих јединица анхидроглукозе које формирају линеарне ланаце. Ове анхидроглукозне јединице су повезане β -(1,4)-гликозидним везама. За разлику од целулозе, хемицелулоза се састоји од различитих моносахаридних јединица попут глукозе, манозе, ксилозе, арабинозе. Полимерни ланци хемицелулозе нису разгранати и аморфни су. Због аморфне структуре, хемицелулоза се делимично раствара у води и бубри. Хемицелулозе (арабиногликуроноксиан и галактоглукоманани) су по саставу сродне биљним гумама и јављају се у много краћим ланцима од целулозе [40].

Сунцокрет је важна уљарица која се узгаја широм света као извор јестивог уља и дијететских влакана која су значајни у људској исхрани. Процењена светска производња сунцокретовог уља за 2010–2011. годину била је 13,1 Мт. Русија, Украјина, Аргентина и Турска су међу водећим земљама у производњи сунцокретовог уља. Услед континуираног повећања људске популације повећана је потражња за сунцокретовим семеном, уљем и нуспроизводима. Након жетве сунцокрета, остаци које чине стабљике, листови и цветови углавном заостају на њивама. Велике количине љуске сунцокретовог семена заостају након производње јестивог уља и њихово одлагање је важан еколошки изазов. Поред широке заступљености, биомасу сунцокретовог отпада карактерише хемијска хетерогеност због лигноцелулозне структуре и присуства различитих функционалних група које садрже кисеоник [41]. Многе студије проучавају коришћење различитих делова отпадног материјала од сунцокрета међу којима су сунцокретово лишће и стабљика [42], сунцокретова љуска [43], цвет сунцокрета за уклањање метала из водених раствора [44].



Слика 2. Структура лигноцелулозних биосорбената, слика преузета и адаптирана [45]

2.2.5.2. Активирани угљенични материјал, структура активiranог угљеничног материјала

Активирани угљенични материјал представља микропорозну форму угљеничног материјала коју карактерише добро развијена порозна структура и запремина пора, велика специфична површина, а самим тим и висок капацитет адсорпције. Добија се од различитих органских материјала са високим садржајем угљеника [31], [46].

Најранију примену угљеничног материјала је тешко утврдити, а откривено је да су 3750. године пре нове ере Египћани и Сумерани користили биоугаљ од дрвета за производњу бронзе редукцијом руда калаја, бакра и цинка, а такође су га употребљавали као бездимно гориво. У току Првог светског рата Немачкој војсци предложено је коришћење гас маски опремљених са канистерима напуњеним угљеничним материјалом за заштиту од бојних отрова. Први писани подаци о употреби угљеничног материјала у медицинске сврхе датирају из античке Грчке, око 1550. године пре нове ере. До 400. године пре нове ере дрвени угаљ се користио за филтрирање воде, ублажавање њеног лошег мириса и укуса, и као мера за спречавање ширења заразних болести попут антракса [47].

Пошто је активирани угљенични материјал неграфитизирајући, скоро сваки чврсти прекурсор богат угљеником може се користити за његову производњу. Постоји много могућих сировина које се могу употребити за производњу као што су лигноцелуозна биомаса, дрво, тресет, лигнит и угаљ. Ипак има и одређених ограничења: током процеса производње не сме се дозволити да прекурсор пређе у течно или псеудофлуидно стање јер при тим условима сировина тежи да се трансформише у уређенију структуру. Стога угаљ за коксовање, као и термопластични отпад нису погодне сировине за производњу активираниог угљеничног материјала јер се на високим температурама топе и губе свој облик и величину честица. У пракси, дрво, коштице воћа, кокосова љуска, угаљ, лигнити као јефтине сировине са високим садржајем угљеника и ниским садржајем неорганских материја погодни су прекурсори за производњу активираниог угљеничног материјала. Резултирајућа својства активираниог угљеничног материјала у највећој мери зависе од прекурсора коришћеног за производњу, као и примењене методе активационог третмана. Избор одговарајуће сировине се заснива на следећим критеријумима:

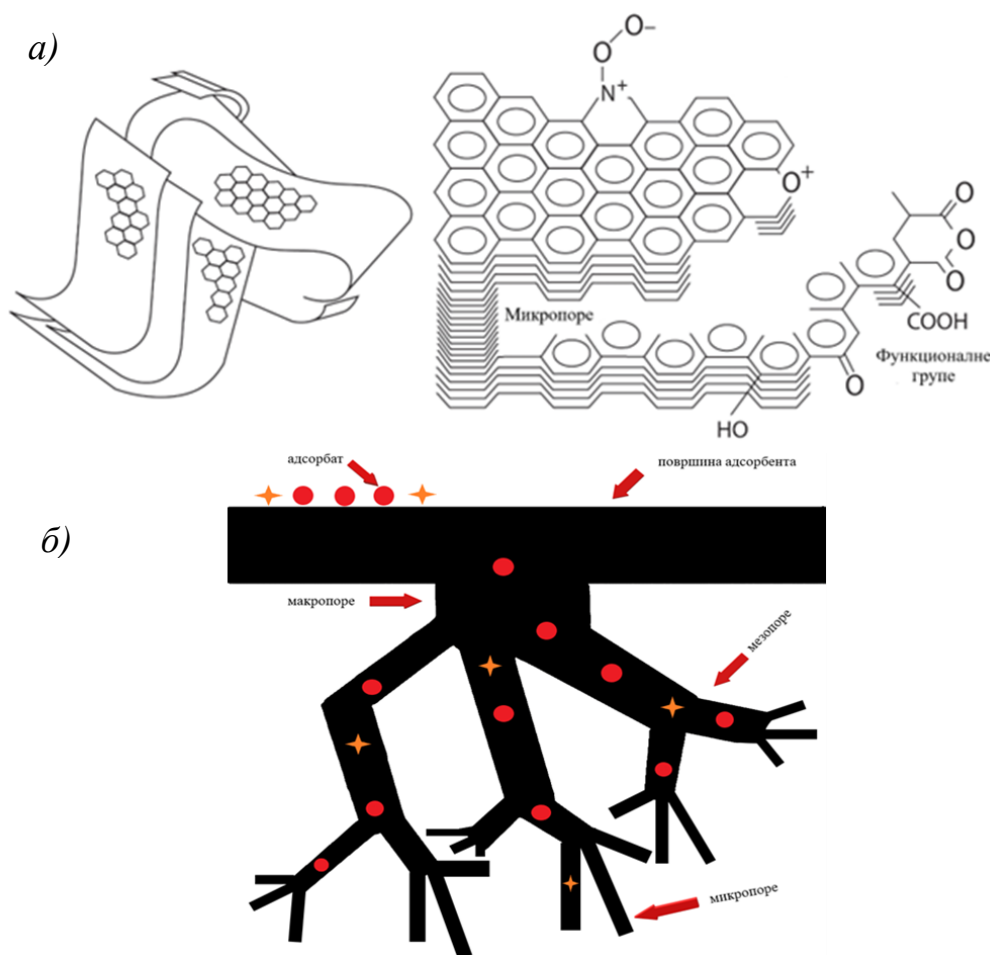
- ❖ Према могућности производње активираниог угљеничног материјала високе вредности адсорпционог капацитета према циљаном адсорбату, велике густине и тврдоће.
- ❖ Према садржају малог удела неорганске материје, јер њихово присуство смањује адсорпциони капацитет адсорбента.
- ❖ Према доступности сировине и цени која утиче на крајњу цену и укупне трошкове производње, тако да је висока доступност важна да би се обезбедила стабилност цене [48].

Активирани угљенични материјал се производи пиролизом, а затим и активацијом већ поменутих сировина богатих угљеником. Широк је спектар материјала који се могу користити за производњу активираних угљеничних материјала, а једна од најчешће коришћених је отпадна биомаса. Отпадна биомаса има три главне компоненте: целулозу, хемицелулозу и лигнин у различитим уделима. Физичко-хемијске особине отпадне биомасе су кључни фактор који утиче на процес карбонизације, односно производње угљеничног материјала са високим адсорпционим капацитетом [47]. При одабиру отпадне биомасе за производњу активираниог угљеничног материјала пожељно је да она има висок садржај лигнина у односу на целулозу и хемицелулозу. Лигнин је компонента која највише доприноси повећању приноса производње активираниог угљеничног материја. У зависности од прекурсора за производњу, тежински удео лигнина је обично између 53,5%–78,8%, хемицелулозе 13,6%–23,6% и целулозе 6,2%–30%. Највећи утицај на принос продукције активираниог угљеничног материјала има удео садржаја лигнина у биомаси. Ово се објашњава тиме што је лигнин термички стабилан полимер на вишим температурама због присуства - OSN_3 група које су склоне карбонизацији. Са друге стране, целулоза и хемицелулоза су испарљиве фракције и повезане су са ниским приносима производње угљеничних материјала [46].

Структуру активираниог угљеничног материјала чине графитни кристали који се састоје од неколико међусобно паралелно орјентисаних графенских слојева (хексагонални угљеникови прстенови) међусобно повезани ковалентном везом и фазе састављене од сложених

ароматично-алифатских структура (слика 3 а)). У току процеса активације на површини графитних кристала могу настати слободни радикали и електрони. Такође, током активације простор између графитних кристала бива ослобођен од угљеничне материје, а истовремено се уклања део угљеника из графитне структуре. Тада настају канали кроз успостављене графитне регионе и међупросторе између кристала стварајући порозну структуру активираниог угљеничног материјала [24], [49].

Адсорпциони капацитет активираниог угљеничног материјала зависи од његових структурних карактеристика, као што су порозност, хемијска и кристална структура. Капацитет адсорпције активираниог угљеничног материјала зависи од параметара порозности као што су дистрибуција величине пора, запремина пора и специфична површина. Активирани угљенични материјал може да садржи и до 15% пепела у виду минералне материје. Порозна структура угљеничних материјала формира се у току процеса карбонизације и даље интензивно развија током процеса активације. Сви активирани угљенични материјали карактеришу се порозном структуром коју чине различити типови система пора. Величина пора активираних угљеничних материјала најчешће варира од вредности мањих од једног нанометра до хиљаду нанометара. Поре угљеничних материјала су класификоване према њиховој просечној ширини, која представља растојање између зидова пора или полупречник пора у зависности којег су облика формиране поре. Према конвенционалној класификацији, прихваћеној од стране Међународне уније за чисту и примењену хемију (енг. *International Union of Pure and Applied Chemistry- IUPAC*), макропоре су величине веће од 50 nm, мезопоре су величине између 2-50 nm, док су микропоре мање од 2 nm (слика 3 б)). На адсорпциони капацитет активираних угљеничних материјала поред порозности утиче и релативно мала количина хемијски везаних хетероатома, углавном кисеоника и водоника. Током карбонизације, на угљеничном скелету долази до стварања неспарених електрона који интерагују са хетероатомима (кисеоник, сумпор, азот, водоник) што доводи до формирања активних места на површини адсорбента која одређују адсорпциона својства материјала [50], [51]. Током процеса карбонизације развија се и микрокристална структура материјала. Структура активираниог угљеничног материјала разликује се од структуре графита према величина раздаљине угљеничних слојева, која код графита износи 0,335 nm док код активираниог угљеничног материјала од 0,34 до 0,35 nm [50].



Слика 3. а) структура активаног угљеничног материјала, слика преузета и адаптирана [52] б) илустрација порозности активаног угљеничног материјала

2.2.5.2.1. Методе продукције активаног угљеничног материјала

Карбонизација

Процес карбонизације представља термичко разлагање материјала са високим садржајем угљеника на температурама које су обично испод 800 °C у инертној атмосфери како би се елиминисале неугљеничне компоненте и произвео материјал са фиксном масом угљеника. Карбонизација подразумева процес разградње органске материје при чему долази до производње биоугља, биоугља или синтетичког гаса у зависности од оперативних услова. Дезинтеграцијом биомасе током процеса карбонизације настају материјали са већом хидрофобношћу, а долази и до иницијалног развоја пора које имају нешто нижу запремину и мању специфичну површину него током накнадне активације. Најбитнији параметри процеса карбонизације су температура, брзина загревања и протока гаса, као и време задржавања. Процес карбонизације одвија се у инертној атмосфери, без присуства кисеоника, како би се спречила оксидација биомасе, као и продукција лакних гасова и воде. Међутим, инертна атмосфера не може у потпуности бити постигнута, јер између честица биомасе постоји празан простор који попуњава ваздух. Ипак, присуство мале количине кисеоника може позитивно утицати на својства угљеничких материјала, тако што повећава укупну запремину пора и специфичну површину. Пиролиза је једна од техника карбонизације која подразумева брзину загревања мању од 10 °C/min на 400–700 °C са временом задржавања од 1–3 сата. Процес пиролизе обухвата 4 ступња разградње: 1) дехидратација биомасе и уклањање влаге на температурама испод 200 °C, 2) разлагање биомасе при чему се отпуштају органске

киселине и лаки катрани на температури од 170–270 °C, 3) наставак разградње биомасе на температури од 270–350 °C са формирањем значајне количине течности и гасова, као и биоугља, 4) на температури вишој од 350°C одлазе преостале испарљиве материје и формира се угљенични материјал [46].

Процеси активације

Главни циљ процеса активације је повећање порозност угљеничних адсорбента јер се током процеса карбонизације продукују материјали недовољне порозности и специфичне површине за примену у технологији пречишћавања отпадних вода. Процес активације се састоји од три различита ступња: 1) елиминације смоластих супстанци које могу да блокирају поре и спрече контакт површине материјала са активационим агенсом, 2) сагоревања угљеничног материјала, 3) процес оксидације. Оперативни параметри који у великој мери утичу на процес активације су температура и време задржавања. Како би се добио адсорбент са добрим карактеристикама попут велике специфичне површине, развијене функционалности површине и задовољавајуће порозности без смањења механичке чврстоће потребно је одабрати оптималне параметре за његову продукцију (температура и време задржавања). Ниска температура и мало време задржавања доводе до производње адсорбента са мањом специфичном површином услед смањеног испаравања појединих органских материја. На превише високим температурама, долази до декомпозиције материјала и експанзије пора адсорбента. Са повећањем температуре повећава се брзина реакције активације што доводи до формирања већег броја микропора као и специфичне површине. Даље повећање након оптималне температуре могло би да доведе до нарушавања површинских карактеристика и структуре пора адсорбента, што смањује специфичну површину. Краће време активације у односу на оптимално неће бити довољно за развој мезо и микропора на површини адсорбента, док дуже време може довести до нарушавања структуре и деструкције зидова пора. Нарушавање структуре пора при дужим временима активације приписује се гасификацији већ развијених зидова микропора [46].

Активирани угљенични материјали могу се продуковати методом хемијске, физичке или физичко-хемијске активације (слика 4) [46].

Хемијска активација

Хемијска активација је поступак при којем се материјал било у сировом или карбонизованом облику меша са активним агенсом и затим активира. Овај поступак може се одвијати у једном кораку, када се сирова биомаса меша са активационом агенсом, или у два (двостепени процес) када се сирови материјал прво карбонизује, а затим се током другог корака карбонизовани материјал активира. Активациони агенс може бити јака база, киселина или со, као што су H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl , NaOH , KOH , CaCl_2 , ZnCl_2 [46]. Процес активације обично се изводи на температури која је виша од 500 °C. Након активације произведени активирани угљенични материјал се испира како би се уклонио вишак хемикалије, до постизања неутралне рН вредности [47]. Јаке базе, као што је KOH обично се користе у поступку једностепене активације. Активирање са киселинама, на пример са фосфатном киселином продукује угљеничне материјале мале специфичне површине услед стварања фосфатних естара и њиховог задржавања у угљеничном матриксу. Када се ZnCl_2 користи као средство за активацију добијају се активирани угљенични материјали са релативно великом специфичном површином и порозношћу јер је ZnCl_2 Луисова киселина која не реагује са угљеником, него има само дехидратационо својство. Двостепени процес активације за разлику од оног који се одвија у једном кораку, омогућава да активациони агенс дифундује у поре адсорбента и интерреагује са угљеником продукујући порознији адсорбент. У двостепеном процесу активације, температура карбонизације је обично нижа од температуре активације. Избор прекурсора (биомасе или карбонизованог материјала) и активационог агенса утиче на морфологију активираниог угљеничног материјала, а самим тим посредно и на

адсорпциони капацитет. На карактеристике добијених активираних угљеничних материјала утиче и масени однос прекурсора и хемијског агенса. Овај однос одређује специфичну површину, капацитет адсорпције и принос угљеничног материјала. Употреба веће количине активационог агенса у односу на ону која је оптимална доводи до интензивније хемијске реакције, а последица су смањење специфичне површине и порозност адсорбента. Када је активациони агенс присутан у вишку током процеса активације може доћи до блокирања пролаза кроз поре адсорбента услед успореног ослобађање течности и катрана [46].



Слика 4. Процеси активације биомасе: хемијска, физичка и физичко-хемијска активација

2.2.5.2.2. Фактори који утичу на капацитет адсорпције активираних угљеничних материјала

Расподела величине пора

Расподела величине пора угљеничних материјала варира у зависности од структуре лигноцелулозне сировине коришћене за њихову производњу. Овај параметар дефинише тип загађујућих супстанци које могу да се адсорбују на површини угљеничних материјала. Разноликост у расподели величине пора одређује могућност примене материјала, па тако макропорозни угљенични материјали могу бити индикатор унутрашње структуре пора, мезопорозни побољшавати дифузију адсорбата до активних места, док микропорозни уклањају већину органских загађујућих супстанци присутних у ниским концентрацијама. Угљенични материјали имају разнолику дистрибуцију величине пора, а они добијени процесом хемијске активације углавном поседују микропорозну структуру. Формирање пора материјала зависи од услова активације као што су време, температура, тип процеса активације (хемијска/физичка активација), атмосфере у којој се процес продукције одвија, као и типа активационог агенса. Атмосфера у којој се одвија карбонизација (O_2 , CO_2 , H_2) је параметар који одређује хемијски састав површине адсорбента и структуру пора активираних угљеничних материјала. Спорија брзина гасификације омогућава формирање микро и мезопорозног материјала, док при већој брзини гасификације долази до стварања макропора. Поред тога, сировина која се користи као прекурсор има значајан утицај на тип пора који се формира. Такође, битан фактор је врста хемијског агенса који се користи у процесу активације. На пример, хемијска активација коштица маслине са $CaCl_2$ омогућава формирање мезопорозних угљеничних материјала са веома развијеном мезопорозношћу која се креће од 70 до 80% укупне запремине пора. Дакле, величина пора је један од кључних фактора који треба узети у обзир приликом производње активираних угљеничних материјала за адсорпцију одређеног типа загађујуће супстанце. Компетицију адсорпције различитих загађујућих

супстанци одређује искључиво дистрибуција величине пора активiranог угљеничног материјала [47].

Укупна запремина пора

Од врсте активационог агенса и атмосфере у којој се одвија процес активације зависе карактеристике произведеног активiranог угљеничног материјала. Различити хемијски агенси интереагују на различите начине са прекурсором за производњу. На пример, позитивни јони Zn^{2+} при коришћењу $ZnCl_2$ као активационог агенса интереагују са карбонизованим материјалом путем редукционих процеса елиминишући делове атома угљеника и формирајући поре. Разлике у физичко-хемијским својствима активiranог угљеничног материјала могу се објаснити различитим методама активације које се примењују при продукцији. Укупна запремина пора активiranог угљеничног материјала произведеног од пиринчане љуске третиране са 10% $ZnCl_2$ била је већа у поређењу са активirаним угљеничним материјалом третираним са 5% $ZnCl_2$. Повећане јонске силе привлачења и одбијања између хидрофилног природног влакна пиринчане љуске и хемијског реагенса допринеле су повећању укупне запремине пора. Време задржавања и температура процеса активације када је као активациони агенс коришћен CO_2 утицали су на укупну запремину пора активiranог угљеничног материјала произведеног из кукурузног отпада. Међутим, када је трајање процеса производње повећано за још 1 h (700 °C), утврђено је да се укупна запремина пора смањује. Дуже време активације може довести до колапса пора, односно смањења укупне запремине пора. Механизам адсорпције за различите адсорбате зависи и од укупне запремине пора адсорбента. При процесу адсорпције, различити адсорбати користе другачији проценат запремине пора угљеничног материјала. Утврђено је да се адсорпциони капацитет различитих адсорбата (ацетона и n-хексана) на активiranом угљеничном материјалу произведеном активацијом са КОН повећава услед развоја већих пора. Запремина пора има значајну улогу у процесу адсорпције којег поред величине пора адсорбента одређује и величина адсорбата [47].

Специфична површина

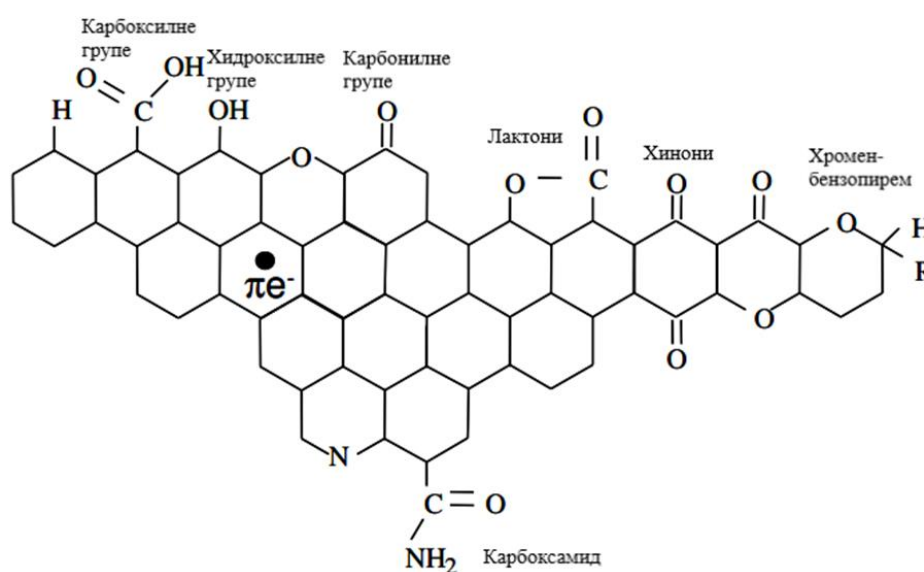
Високе вредности специфичне површине активiranог угљеничног материјала углавном су резултат присуства микропора на материјалу које значајно доприносе процесу адсорпције. Најмање 90-95% укупне површине активirаних угљеничних материјала најчешће чине микропоре. Иако је површина мезопора релативно мала код већине активirаних угљеничних материјала, неки од њих могу имати добро развијену мезопорозност. Поред тога, у зависности од величине молекула адсорбата, посебно у случају неких органских молекула велике величине, могу се јавити ефекти молекуларног сита где молекули адсорбата не могу да продру у микропоре. То значи да специфична површина ових материјала није нужно пропорционална адсорпционом капацитету. Расподела величине пора која је већ дискутована веома је битан фактор који се не може занемарити [49].

Активirани угљенични материјал добијен од истих сировина готово увек има различите вредности специфичне површине што је узроковано различитим условима процеса производње и различитом величином честица прекурсора. Површина адсорбента зависи од величине честица; што су честице мање то је специфична површина већа. Стога може се закључити да је ефикасност адсорпције обрнуто пропорционална величини честица. Међутим, специфична површина адсорбента је зависна и од величина честица почетних сировина. Код карбонизације и активације биомасе са мањим димензијама честица олакшано је ослобађање испарљивих материја, што као резултат има стварање већег броја пора на површини угљеничних материјала. Највећа површина активiranог угљеничног материјала ($2927 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) добијена је када је величина честица биомасе била нижа од 5 mm, међутим за величине честица у распону од 0,3–1,18 mm, добијена је вредност специфичне површине од $1657 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [47], [53]. Вероватно је ово узроковано различитим процесним условима

производње. При коришћењу исте врсте биомасе, метода и температура активације могу имати пресудан утицај за производњу активираниог угљеничног материјала велике специфичне површине. Поред специфичне површине за процес адсорпције важна је и величина адсорбата као и величина пора адсорбента. Литература наводи да величина пора адсорбента треба да буде 1,76 до 6 пута већа од величине адсорбата за ефикасну адсорпцију. Због тога се критеријуми избора активираниог угљеничног материјала разликују према примени. Специфична површина и хемијска структура активираниог угљеничног материјала зависе од процеса активације, процесних услова, карактеристика полазне сировине [47].

Присуство функционалних група

Како би активирани угљенични материјал са великом ефикасношћу уклањао циљане загађујуће супстанце, поред већ дискутованих карактеристика као што су специфична површина и расподела величина пора, количина и природа функционалних група присутних на површини адсорбента веома су битан фактор (слика 5). Атоми угљеника на ивицама равни угљеничних структура углавном су незасићени и поседују неспарене електроне те стога имају велики афинитет за интеракцију са хетероатомима, а најчешће кисеоником. Дакле, молекуларни кисеоник дисосује на атоме, које интерагују са атомима угљеника и формирају кисеоничне функционалне групе. Овај процес је посебно значајан на високој температури, а функционалне групе на површини могу се формирати не само реакцијом са атомима кисоника, већ и интеракцијом са другим гасовима као што су азот-субоксид, озон, угљен-диоксид, као и азотном киселином. Већ је поменуто да су функционалне групе које садрже кисеоник најчешће присутне и најзаступљеније, мада и водоник често интерагује са атомима угљеника на ивицама угљеничних прстенова. Поред тога, активација са амонијаком или уреом често се користи за увођење азотних функционалних група како би се модификовала структура њихове површине. Делови површине материјала на којима су присутне функционалне групе чине мали део његове укупне површине. Међутим, не тако велике варијације у хемијској структури активираниог угљеничног материјала могу довести до значајних промена у његовом капацитету адсорпције. Значај присуства површинских група лежи у чињеници да они утичу на механизам интеракције између површине угљеничних материјала и адсорбата [49].

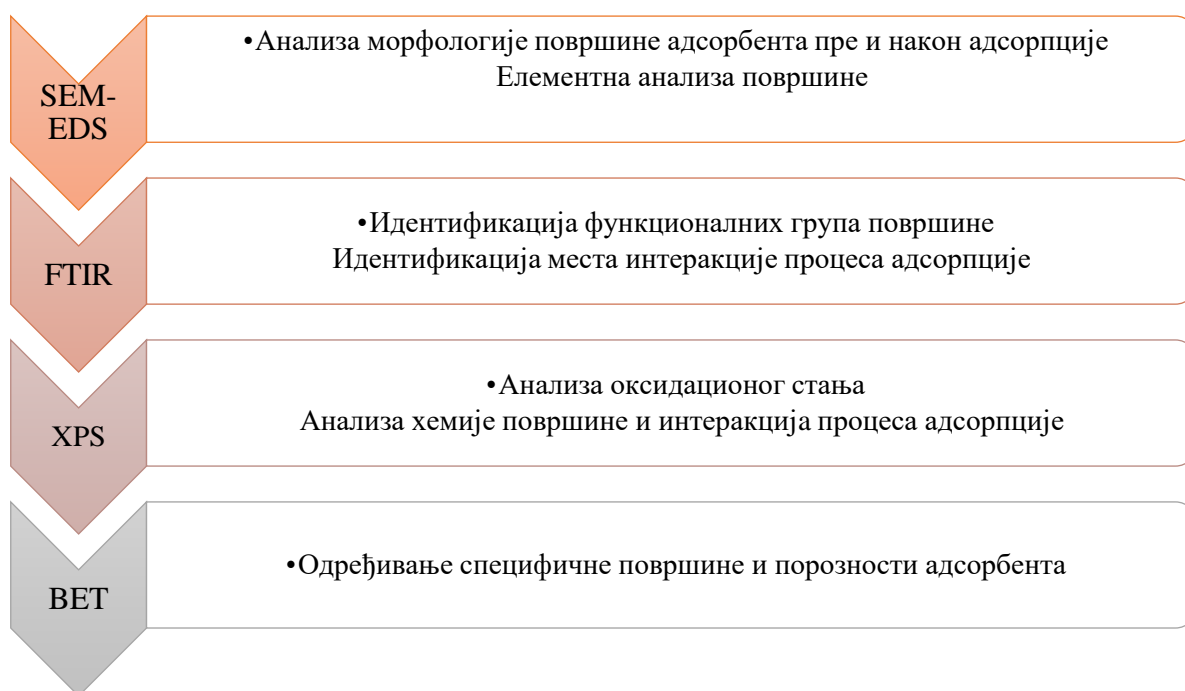


Слика 5. Функционалне групе активираних угљеничних материјала, слика преузета и адаптирана [49]

2.3. Методе карактеризације адсорбената

С обзиром на велики значај адсорпције као методе за пречишћавање вода и отпадних вода, посебна пажња се придаје развоју и унапређењу материјала који се примењују. При

производњи новог адсорбента, карактеризација је неопходна како би се одредила његова својства, разумели начини интеракције са адсорбатом и могућности његове примене. Доступне су многе технике за хемијску карактеризацију које пружају релевантне информације о хемијској структури, присуству функционалних група на површини испитиваног материјала на основу чега се касније и предвиђа могући механизам адсорпције. Технике карактеризације које се најчешће примењују су скенирајућа електронска микроскопија SEM (енг. *Scanning Electron Microscopy*), инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом FTIR (енг. *Fourier-transform infrared spectroscopy*), рендгенска фотоелектронска спектроскопија XPS (енг. *X-ray photoelectron spectroscopy*), енергетски дисперзивна спектроскопија EDS (енг. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) [54]. На слици 6 приказане су технике коришћене у овој докторској дисертацији. Применом појединачних метода добијају се ограничене информације, па како би се боље разумела хемија површине адсорбената потребно је комбиновати наведене методе анализе као и пажљиво тумачити добијене комплементарне податке [55].



Слика 6. Технике карактеризације адсорбената коришћене у овој докторској дисертацији

2.3.1. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) и енергетски дисперзивна спектрометрија (EDS) за одређивање морфолошких карактеристика адсорбента

SEM је уобичајено коришћена техника за анализирање микроструктуре адсорбената. Пружа значајне информације о морфологији, топографским карактеристикама, кристалној структури, варијацији у саставу, дистрибуцији фаза, присуству дефеката на материјалу [54]. Принцип рада ове технике подразумева побуђивање узорка снопом електрона који се формира у електронском топу и који се помоћу система магнетних сочива и сочива објектива фокусира и интерагује са узорком ослобађајући електроне које прихвата детектор и ову информацију претвара у слику [54], [56]. Добијена слика може настати од рефлектованих упадних електрона (енг. *back scattered*), секундарних електрона или расејаног X зрачења. Слика настала од секундарних електрона представља најпрецизнију слику површине адсорбента, јер су секундарни електрони мале енергије (0-30 eV), кратког домета и долазе са дубине мање од 5 nm. Слика настала од рефлектованих електрона је више приказ унутрашње структуре узорка јер они потичу са дубине од 1-2 μm . Са друге стране, слика добијена од

расутог X зрачења, када се детектор подеси да реагује на таласну дужину карактеристичну за одређени елемент, илуструје расподелу елемената на површини узорка [56]. Припрема узорка за SEM анализу у случају непроводних материјала подразумева напаравање узорака танким филмом проводних метала, најчешће златом или угљеником како би се спречила акумулација наелектрисања и побољшао квалитет слике. SEM се при испитивању процеса адсорпције најчешће примењује како би се уочиле промене у морфологији материјала пре и након адсорпције загађујућих супстанци [54].

Када се SEM комбинује са EDS техником обезбеђују се и информације о дистрибуцији различитих елемената на површини адсорбента. Анализа X зрачења расејаног из узорка према таласним дужинама врши се спектрометрима уграђеним у комору где се налази узорак [56]. SEM инструменти често садрже EDS детектор који је релативно једноставне конструкције. EDS анализа се обично изводи заједно са SEM анализом како би се одреди елементни састав и проценат присутних елемената на површини узорка. Примењује се и за карактеризацију адсорбента, за потврду успешности хемијских модификација, проверу присуства адсорбата на његовој површини након адсорпције [54], [56].

2.3.2. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом за одређивање присуства функционалних група

Инфрацрвена спектроскопија (IR) се заснива на побуђивању молекула инфрацрвеним зрачењем, што изазива вибрације молекула органских и неорганских материјала на различитим фреквенцијама у инфрацрвеном делу спектра. IR спектри адсорбента пружају корисне информације о хемијском саставу, присуству функционалних група на површини, интеракцији са адсорбатима и структурним модификацијама материјала. Тренутно коришћени FTIR спектрометри су најчешће опремљени Мајкелсоновим интерферометром. Извор емитује сноп IR зрачења у интерферометар где погађа разделник снопа који га дели на два дела и усмерава ка огледалима. Рефлектовано зрачење са огледала се затим поново усмерава на разделник снопа где се меша и део зрачења пролази кроз узорак пре него што стигне до детектора. Сигнал који се добија на детектору се затим математички обрађује и претвара у спектар интензитета (трансмитања или апсорбанца) у односу на таласни број, на основу положаја покретног огледала. На крају је потребно израчунати однос референтног спектра празне ћелије и спектра узорка. Апсорбовано инфрацрвено зрачење узрокује истежуће и деформационе вибрације (савијање) хемијских веза између атома [54], [56]. Пикови добијени на одређеним таласним бројевима представљају „отисак прста” функционалних група површине адсорбента, које су места интеракције са проучаваним адсорбатима. Пикови који се односе на истежуће и деформационе вибрације специфичних веза јављају се на различитим таласним бројевима и у различитим формама (јак/слабе; широке/оштре) у зависности од функционалне групе и структуре једињења. Неколико референци у литератури наводе информације о таласним бројевима везаним за специфичне везе функционалних група. Најчешћи су присутни на следећим таласним бројевима: O–H истежање ($2500\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$), O–H савијање ($1160\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$), C–H истежање ($2600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$), C–H савијање ($1280\text{--}1465$; $1650\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$), C=O и C–O истежање ($1560\text{--}1815\text{ cm}^{-1}$; $900\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$), N–H истежање ($2800\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$), N–H савијање ($1400\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$), C–H истежање ($2550\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$). У пракси при проучавању процеса адсорпције, анализом FTIR спектра може се установити формирање неких нових функционалних група на површини адсорбента услед постојања нових пикова у спектру због модификације материјала прекурсора. Такође на FTIR спектрима могу се уочити благи помаци пикова и промене у њиховом интензитету након адсорпције у поређењу са чистим адсорбентом, што указује на то да су одређене функционалне групе учествовале у адсорпционом процесу [54]. FTIR је спектроскопска техника која је веома битна при проучавању механизма адсорпције тешких метала и других загађујућих супстанци јер омогућава идентификацију функционалних група које учествују у процесу адсорпције [36].

2.3.3. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија за одређивање присуства функционалних група

Рендгенска фотоелектронска спектроскопија омогућава хемијску анализу површине материјала, односно идентификацију постојећих атома и функционалних група [54]. Може идентификовати и хемијске промене елемената функционалних група при адсорпцији загађујуће супстанце од интереса јер долази до померања енергије везивања у одговарајућем XPS спектру [36]. XPS уређај поседује фотонски извор који емитује монохроматске X-зраке довољне енергије да при интеракцији са узорком ослободи секундарне електроне са њихове површине. Ослобођени електрони доспевају у хемисферични анализатор који мери број електрона (интензитет) и њихову кинетичку енергију. Кинетичка енергија ослобођених електрона указује на њихову енергију везивања што пружа информације о хемијском саставу површине материјала. Интензитет је директно пропорционалан количини специфичног атома или функционалне групе која је присутна на површини. За истраживања везана за процес адсорпције XPS анализа омогућава карактеризацију површине адсорбента пре и након адсорпције, даје корисне податке о функционализацији након модификације као и механизму адсорпције. Енергије везивања у распону од 283,8–289,0 eV за C1s одговарају следећим хемијским везама: C-OH/C-O/O-C-O/C-C/C-N/=C-NH. За O1s, енергије везивања у распону од 531,1 до 533,8 eV одговарају везама C-O-C, C-O и C-O-H, док енергије везивања за N1s у опсегу од 397,9 до 401,6 eV одговарају везама -NH-, =N-, NH⁺, NH₃⁺, CN, амин, амид, пиролитички азот и графитни азот. XPS анализа је комплементарна FTIR анализи јер пружа додатне информације о оксидационим стањима и хемијским променама на површини адсорбента, па се те две методе често користе заједно за детаљно описивање процеса адсорпције [54].

2.3.4. Метода за одређивање специфичне површине и порозиметрије

Метода за одређивање специфичне површине и порозиметрије је једна од најчешће коришћених за анализу површине порозних адсорбената. Ова метода подразумева да се испитивани материјал прво дегазира под високим вакуумом. Након тога узорак се излаже инертном гасу (најчешће азоту), на константној температури од 77 K, при растућем притиску. Испитивани материјал адсорбује молекуле гаса тако што се прво попуњавају микропоре, затим мезопоре и макропоре док се не формира мономолекулски слој на целој површини узорка. Одмерава се количина адсорбованог гаса у функцији притиска, као и обрнуто (процес десорпције гаса). Бројни модели као што је BET (*енг. Brunauer-Emmett-Teller*), ВЈН (*енг. Barrett-Joyner-Halenda*) и ДН (*енг. Dollimore-Heal*) користе добијене податке за одређивање специфичне површине, запремине пора и расподелу величине пора испитиваног материјала. На основу добијених изотерми адсорпције и десорпције гаса, IUPAC класификује материјале у шест група: Тип изотерме I – углавном описује микропорозне материјале величине честица мање од 2,5 nm; Изотерма тип II – указују на одсуство микропора на материјалу; Изотерма тип III – указује на слабе интеракције између адсорбента и адсорбата; Изотерма типа IV – описује адсорпцију гасова на мезопорозним адсорбентима величине пора од 2 – 50 nm /капиларна кондензација; Изотерма типа V – указује на слабе интеракције између адсорбента и адсорбата/капиларна кондензација; Изотерма типа VI – карактерише формирање слојева на равномерној и непорозној површини. BET модел је често применљив за карактеризацију адсорбента, јер даје корисне податке о специфичној површини и порозности адсорбента од којих у великој мери зависи адсорпциони капацитет. Својства адсорбената могу значајно да варирају у зависности од процеса производње и модификације материјала, као и саме сировине која је коришћена као прекурсор. Студије које се баве производњом активираниог угљеничног материјала, пријављују специфичну површину добијеног материјала од чак 2630 m²/g са запремином пора од 1,91 m³/g и присуством пора различитих величина (микро, мезо и макропора). Величина пора је битна карактеристика адсорбента, јер у зависности од њихове величине адсорбати могу или не могу дифундовати у структуру материјала. Велика органска

једињења углавном дифундују и задржавају се унутар макропора, док мали неоргански молекули и јони могу дифундовати у микропоре. Присуство макропора на материјалу омогућава дифузију већег броја различитих једињења, а олакшана је и десорпција због бољег продирања елуента [54].

2.4. Експериментални дизајн

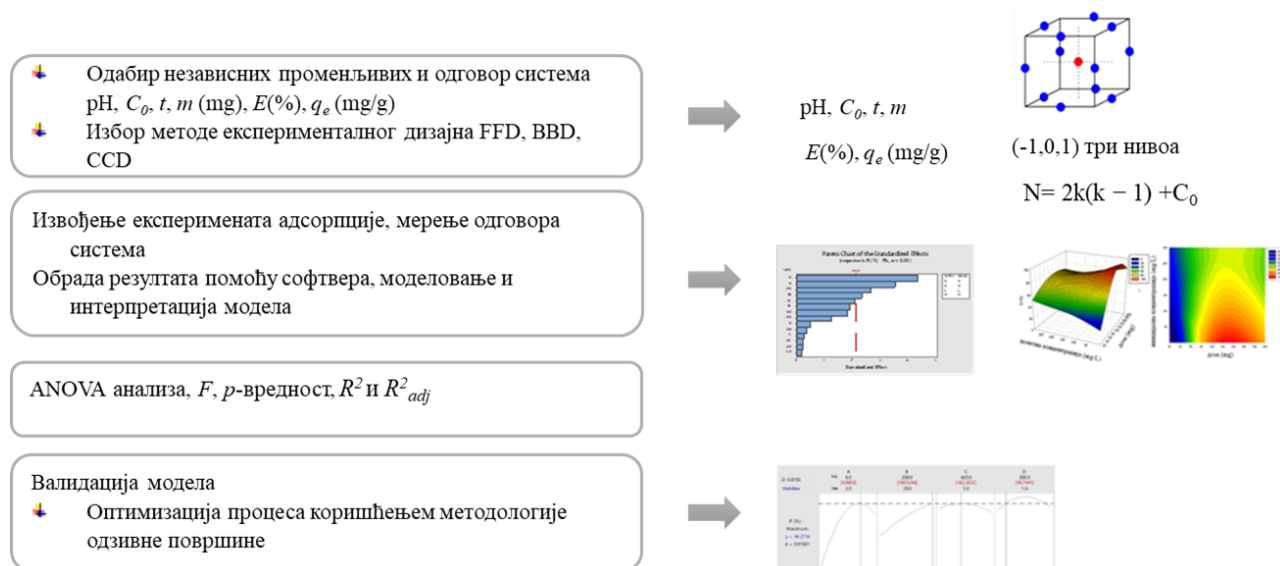
Оптимизација процеса адсорпције подразумева одређивање најповољнијих услова параметара који ће омогућити највећу ефикасност уклањања адсорбата. Маса адсорбента, време контакта, рН вредност, почетна концентрација адсорбата и температура су најзначајнији процесни параметри који се морају оптимизовати како би се постигла максимална ефикасност уклањања. Класичне методе за оптимизацију процеса адсорпције подразумевају варирање једног од параметара, док се други одржавају при константној вредности [57]. Овакав метод оптимизације је и дуготрајан и захтеван јер је потребно спровести велики број експеримената што за последицу има повећање трошкова истраживања. За разлику од класичних метода оптимизације, мултиваријантне статистичке анализе пружају могућност проучавања међусобног утицаја процесних параметара на изабрани излазни одговор система, а број експеримената које је потребно извести је знатно мањи као и целокупни трошкови истраживања. Метода одзивне површине (*енг. Response Surface Methodology - RSM*) је моћна метода за моделовање податка јер омогућава представљање сложених нелинеарних односа између независних варијабли и одговора система. Због тога је RSM једна од најчешће коришћених метода за оптимизацију процеса адсорпције [58].

2.4.1. Метода одзивне површине

У последњој деценији, примена хеометријских метода је постала веома важна у области аналитичке хемије и технологије за интерпретацију различитих података. Предности ових метода су смањен број експеримената које је потребно извести, побољшање прецизности и тачности, једноставнија интерпретација сложених података. Методологија одзивне површине представља сет статистичких и математичких методологија које омогућавају мултиваријантну оптимизацију и моделовање процеса адсорпције. Током мултиваријантне оптимизације, постоје две врсте варијабли, а то су зависне варијабле (одговор система) и независне варијабле (процесни параметри). Као одговор система при оптимизацији процеса адсорпције најчешће се употребљавају ефикасност уклањања (%) или адсорпциони капацитет (mg/g) [57]. Методу одзивне површине развили су *Vox* и *Wilson* 1951. године и од тада проналази примену у поступку дизајнирања експеримената. Ова метода се заснива на уклапању добијених експерименталних података у математичке моделе (линеарне, квадратне или полиномске функције), а затим и верификацији развијених модела помоћу статистичких техника. Дизајн експеримента служи као фундаментална методологија за одређивање значајних параметара који ће се затим комбиновати математичким моделовањем. Након тога, овај модел се користи за оптимизацију процесних параметара, предвиђање или интерпретацију [59].

Оптимизација процеса адсорпције методом одзивне површине укључује низ наведених корака (слика 7):

- Одабир независних варијабли и излазног параметра
- Избор методе експерименталног дизајна
- Извођење експеримената адсорпције
- Фитовање експериментално добијених података једначином модела
- Потврђивање модела анализом варијансе (*енг. Analysis of variance - ANOVA*) и валидација модела
- Оптимизација процеса адсорпције [57].



Слика 7. Шематски приказ оптимизације процеса адсорпције методом одзивне површине

Избор методе дизајнирања експеримента је од кључне важности и зависи од различитих области примене и специфичних циљева. Може се користити за оптимизацију и развој процеса и технологија, као и за управљање квалитетом производа и услуга, између осталог. Најчешће коришћене методе експерименталног дизајна су Централни композитни дизајн (енг. *Central Composite Design - CCD*), BBD и Потпуни факторски дизајн (енг. *Full Factorial Design - FFD*). Добијени резултати експеримената се уклапају у математичку функцију која омогућава развој модела. Оптимизација помоћу методе одзивне површине подразумева одређивање коефицијената и предвиђање одговора у математичком моделу који се може изразити као једначина:

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \pm e \quad (17)$$

Где је Y одговор, f је функција одговора, X_i је независна променљива, а e је експериментална грешка. Крајњи облик функције је компликованији, и даје информације о односу између независно променљивих и одговора система, као и интеракцију између независно променљивих. Из тога разлога се користи полином вишег реда, односно квадратна једначина:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_{ii}^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{i>1}^n b_j x_i x_j \quad (18)$$

Где је Y вредност одзива система, b_0 је константа одзивне функције, b_i , b_{ii} , b_{ij} су линеарни, квадратни, интерактивни члан, X_i и X_j су вредности сваког од независно променљивих параметара. ANOVA анализа одређује статистичку значајност регресивног модела. Анализа варијансе указује на тачност уклапања модела као и значајност фактора који се процењују на основу F и p -вредности. За валидацију регресионог модела велики значај имају параметри R^2 и R^2_{adj} , који указују на степен поклапања модела са експерименталним подацима. Последњи корак је одређивање оптималних вредности параметара адсорпције. За ту сврху користе се 2D и 3D контур дијаграми одзивне површине. При примени методе одзивне површине увек се један параметар одржава константним у дефинисаној тачки, док се други параметри варирају. Верификација развијеног модела је битан део развоја модела и експерименти везани за верификацију изводе се како би се утврдило да не постоји значајна разлика између предвиђених и експериментално добијених вредности одговора система [57].

2.4.2. Бокс-Бенкенов дизајн

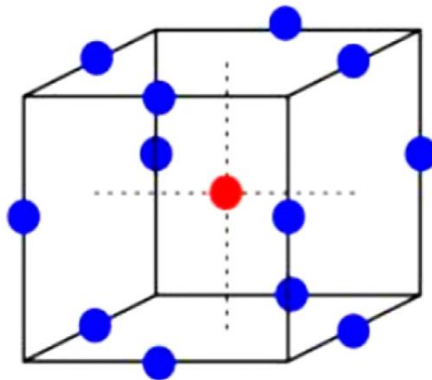
BBD је ротациони, сферични непотпуни трофакторски дизајн који се примењује као алтернатива пуном факторском дизајну. Његов графички приказ је у облику коцке која се састоји од централне тачке и средишњих тачака на ивицама коцке. Може се описати и као три међусобно повезана 2^2 факторска дизајна са додатом централном тачком (слика 8) [60].

Број експеримената у BBD се израчунава према формули:

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (19)$$

Где је k број фактора, а C_0 је број централних тачака [60].

Експерименталну матрицу BBD чини факторски дизајн два нивоа (+1, -1) у комбинацији са непотпуним блок дизајном са неколико понављања централне тачке што побољшава прецизност резултата. Једна од предности овог дизајна је та што не садржи експерименталне тачке у којима су сви фактори истовремено на својим највишим (+1) или најнижим (-1) нивоима. У поређењу са другим типовима дизајна који се користе за оптимизацију као што је CCD, BBD захтева мање времена јер се изводи мањи број експеримената. Пун факторски дизајн који узима у обзир све могуће комбинације фактора и нивоа је доста скупљи за извођење [60]. BBD има и одређена ограничења а то су да број експерименталних фактора мора бити једнак или већи од три и да се не може користити за уклапање других једначина осим полинома другог реда [58].



Слика 8. Кубни простор Бокс-Бенкеновог дизајна за три фактора, слика преузета [61]

2.5. Оптичко-емисиона спектрометрија

2.5.1. Спектроскопија ласерски индуковане плазме (LIBS)

Оптички емисиона спектроскопија ласерски индуковане плазме у литератури позната и као спектроскопија ласерски индукованог пробоја LIBS (енг. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy -LIBS) и спектроскопија ласерски индуковане плазме LIPS (енг. Laser Induced Plasma Spectroscopy - LIPS) је моћна и атрактивна аналитичка техника која се користи за елементарну анализу узорака свих агрегатних стања. Спектралне карактеристике, као што су емисионе линије и интензитети пикова, дају јединствене информације о присуству и концентрацији елемената испитиваног материјала [62]. Предности коришћења LIBS-а у односу на друге методе оптичке спектроскопије су једноставност, одређивање великог броја елемената у кратком времену, могућност анализе на даљину (неприступачних локација, токсичних окружења) и минимална припрема узорака. Све ове карактеристике LIBS-а које чине ову методу супериорнијом у односу на друге емисионе технике већ су небројено пута споменуте у научној литератури. Како би се истакла сва јединственост LIBS-а може се рећи да је то техника која истовремено детектује све неутралне и јонске спектралне линије, свих атомских и молекулских врста, свих елемената било које врсте узорака и то уз помоћ само

једног ласерског импулса [63], [64]. Због свих предности које поседује, LIBS има широк спектар примена у различитим областима науке: геологији, хемији животне средине, пољопривреди, биомедицини, археологији [62], [63].

2.5.1.1. Основе спектроскопије ласерски индиковане плазме: формирање ласерски индиковане плазме на чврстим узорцима, инструментална поставка, квалитативна и квантитативна анализа

Када ласерски зрак ступи у интеракцију са материјалом може доћи до рефлектовања, расејања или апсорпције светлости у зависности од карактеристика материјала (састава, физичких, хемијских и оптичких својстава) као и особина ласерског зрачења (енергије, таласне дужине, трајања импулса). У основи, интеракција између ласера и материјала се заснива на преносу енергије ласерског зрачења електронима материјала и њиховој накнадној екситацији. Слободни електрони који апсорбују енергију и убрзавају се могу довести до секундарних процеса јонизације, док се везани електрони екситују на више енергетске нивое, ако енергија фотона ласерског зрачења одговара енергији електронског прелаза у атому. Ову апсорбовану енергију, побуђени електрони ослобађају као електромагнетно зрачење или је распршују у решетку као топлотну енергију [62]. Механизам ласерске аблације се разликује у зависности од трајања ласерског импулса (наносекундне, пикосекундне и фемптосекундне дужине трајања). Ласерска аблација наносекундним ласерским импулсом може се објаснити фототермалним, фотохемијским и фотофизичким механизмом. Разликовање између ових механизма је важно јер утиче на прецизност, контролу и ефекте аблације у различитим применама. Међутим, поред експерименталних услова, особине материјала значајно утичу на то који механизам аблације ће бити доминантан. Ако материјал који интерагује са ласерским зраком брзо претвара апсорбовану енергију ласера у топлоту, висока температура доводи до аблације и она је вођена фототермалним механизмом (који укључује брзо загревање до тачке кључања или чак сублимације материјала). Ако је ласерско зрачење довољно високе енергије може доћи до појаве дефекта у материјалу, односно раскидања веза између јона, атома и молекула што доводи до аблације материјала и она је вођена фотохемијским механизмом. Аблација која настаје као резултат и термалних и нетермалних механизма односи се на фотофизички механизам [65].

Формирање плазме

Током процеса ласерске аблације долази до:

- Раскидања веза и формирања плазме,
- Ширење плазме у околни гас и хлађење,
- Избацивања честица и кондензација.

Процес ласерске аблације почиње апсорпцијом енергије (\sim fs) и завршава се процесом рекондензације честица (\sim ms). Током формирања ласерски индиковане плазме, услед интеракције ласерског зрачења са површином материјала долази до топљења, загревања и раскидања веза као и процеса заклањања плазме (енг. *plasma shielding*). Заклањање плазме настаје услед ширења пара узорка у околни гас, затим пара апсобије надолазеће зрачење ласерског импулса што доводи до овог ефекта [62], [65]. Механизам раскидања веза зависи од количине и форме енергије (кинетичка, јонизациона и екситациона) коју атоми или јони могу добити и од врсте материјала. За наносекундне ласерске импулсе зрачења енергије $< 10^8$ W/cm², доминантан механизам формирања плазме је термичко испаравање. Процес ширења плазме зависи од почетних својстава плазме: електронска густина, температура плазме, и медијума у којем се формира плазма. Током прве микросекунде ширење плазме је адијабатско, што значи да се енергија плазме задржава унутар ње без губитака, док касније

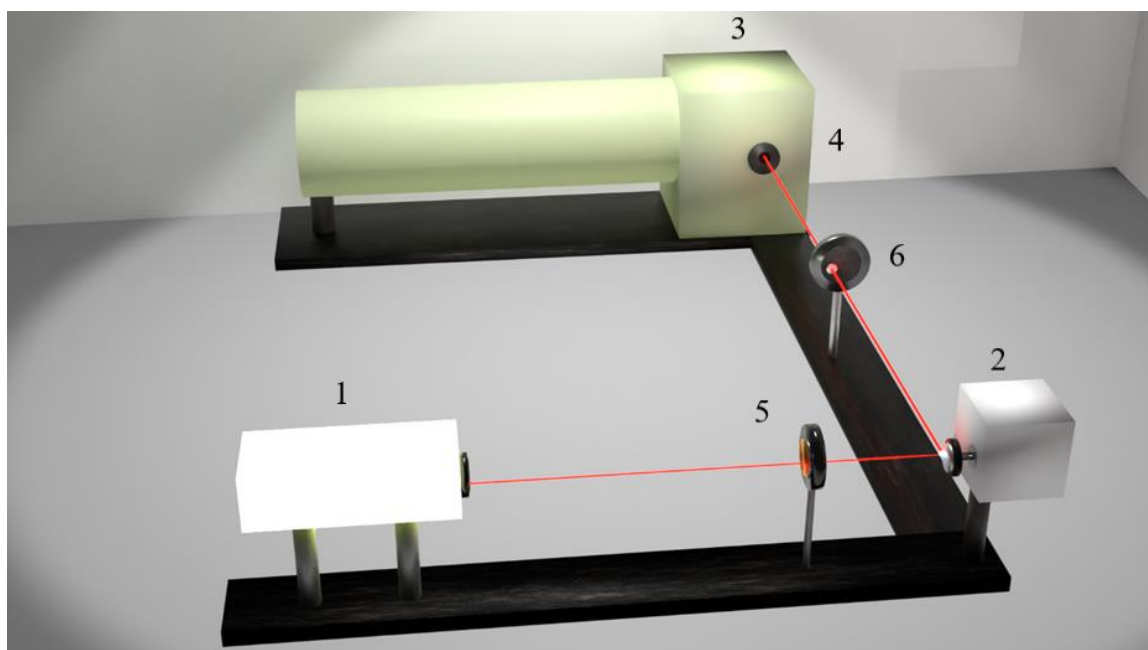
линијско зрачење постаје доминантан механизам губитка енергије. Кондензација или формирање честица се дешава током процеса хлађења плазме, почиње када температура плазме достигне тачку кључања материјала и зауставља се при температури кондензације материјала [62].

2.5.1.2. LIBS инструментална поставка

LIBS је аналитичка техника заснована на оптичкој емисионој спектрометрији са импулсним ласером као извором побуђивања. Типична LIBS инструментација углавном се састоји од:

1. Ласера
2. Оптичког система
3. Спектрометра
4. Детектора повезаног са компјутером [66].

У експерименталном раду ове докторске дисертације коришћена је јединствена експериментална поставка која као извор зрачења користи ТЕА (*енг. Transversely Excited Atmospheric*) CO₂ ласер који је развијен и конструисан у Лабораторији за физичку хемију, Института за нуклеарне науке „Винча“. Шема ове експерименталне поставке приказана је на слици 9.

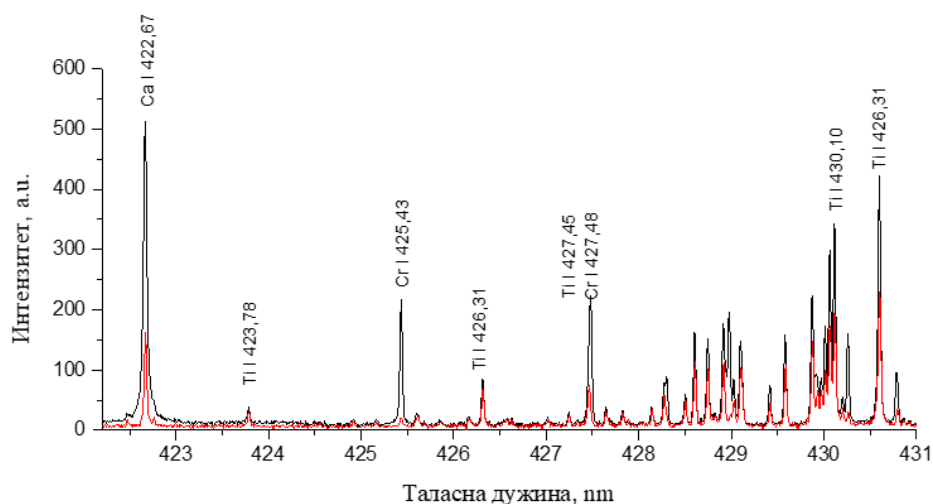


Слика 9. LIBS експериментална поставка 1) ТЕА CO₂ ласер 2) држач узорка 3) монохроматор 4) CCD камера 5) фокусирајуће ZnSe сочиво 6) Ахроматско сочиво

2.5.1.3. Квалитативна и квантитативна анализа

LIBS спектри се обично карактеришу великим бројем спектралних линија елемената, које су резултат електронских прелаза између различитих енергетских нивоа у атомима и јонима (слика 10). Национални институт за стандарде и технологију (*енг. National Institute of Standards and Technology - NIST*) обезбеђује онлајн базе података које се употребљавају за идентификацију емисионих линија. Спектралне линије елемената карактеришу: таласна дужина, интензитет и облик линије, који су одређени структуром атома, температуром, притиском и електронском густином пражњења плазме. Како би се добиле квантитативне информације примењују се два приступа: конструисање калибрационе криве или LIBS без калибрације (*енг. Calibration-free LIBS -CF-LIBS*). CF-LIBS се заснива на употреби теоријских модела и алгоритама за анализу спектралних линија без потребе за калибрационим стандардима [67].

Квантитативна анализа елемената од интереса се у највећем броју случајева спроводи калибрационим приступом. Број калибрационих стандарда углавном зависи од сложености анализе и хетерогености узорка за које је потребан већи број калибрационих стандарда. Постоје различите стратегије за конструисање калибрационе криве. Најчешћи приступ је коришћење сертифицираних референтних материјала који имају тачно одређену концентрацију елемената од интереса или несертифицираних материјала претходно анализираних референтном техником. Један од приступа је и употреба стандарда чији је матрикс према физичким и хемијским својствима сличан анализираном материјалу, у литератури познат и као *matrix-matched* метода [67]. Употреба овог начина припреме стандарда омогућава да се ефекти матрикса сведу на минимум [65]. Поред већ поменутих метода, често се користи и метода интерног стандарда. Овом методом се смањују насумичне флукуације интензитета емисије узроковане експерименталним условима и ефекти матрикса. Могу се користити две различите врсте интерних стандарда, међутим, у оба случаја степен јонизације и интензитет емисионе линије треба да буду слични за интерни стандард и елемент од интереса. Први приступ подразумева коришћење емисионе линије елемента који је већ присутан у узорку и чији интензитет остаје релативно константан. Други приступ се примењује за узорке са превише различитим матриксом. У овом случају може се користити линија неког другог елемента који није присутан ни у стандарду ни у непознатом узорку [67].



Слика 10. Квалитативни LIBS спектар добијен анализом пластике

2.5.2. Индуктивно спрегнута плазма-оптичко емисиона спектрометрија (ICP-OES)

ICP-OES је једна од најпопуларнијих аналитичких техника која се сматра „златним стандардом“ за одређивање елемената у траговима. Овом методом се могу директно анализирати течни и гасовити узорци, док чврсти узорци захтевају екстракцију или киселу дигестију пре анализе. У току анализе, раствор испитиваног узорка се помоћу распршивача претвара у аеросол и усмерава у централни канал плазме. У свом централном делу температура плазме је приближно 10.000 К, тако да узорак брзо испарава, атомизује се, јонизује, а затим се настале атомске и јонске врсте ексцитују. Након ексцитације, ове врсте подлежу релаксацији и отпуштањем фотона прелазе у основно стање. Фотони имају карактеристичне енергије које одговарају енергетским нивоима одређених атома или јона, па тако таласна дужина фотона служи за идентификацију елемената, док је укупан број фотона директно пропорционалан концентрацији елемента у узорку. Предности ове методе су: висока температура и електронска густина плазме (7000–8000 К, 10^{14} – 10^{16} cm³), могућност симултане мултиелементарне анализе (преко 70 елемената укључујући Р и S), ниска позадинска емисија и релативно ниске хемијске интерференце, висока прецизност и тачност,

ниске границе детекције за већину елемената (0,1–100 ng/mL), широк линеарни динамички опсег (4-6 реда величине) [68].

2.5.2.1. Систем за увођење узорка

Систем за увођење узорка служи за транспорт узорка у централни део плазме у виду гаса, паре, аеросола или чврстих честица. Општи услови које овај систем треба да испуни је да буде применљив за течне, чврсте и гасовите узорке, да обезбеди најниже сметње за компликоване матриксе узорака, способност анализе веома мале количине узорка (< 1 mL или < 50 mg), одличну стабилност и репродуктивност, високу ефикасност као и ниску цена. Развијен је читав низ могућности транспорта узорка: распршивање, генерисање хидрида, електротермално испаравање, ласерска аблација. Распршивачи су најчешће коришћени као део система за увођење узорка ICP/OES инструментације, а њихова улога је да раствор преведу у аеросол и транспортују у плазму. Међу њима најчешће применљивани су пнеуматски и ултразвучни распршивачи. Како би формирали фини аеросол пнеуматски распршивачи користе брзи проток гаса док ултразвучни распршивачи вибрације ултразвучних фреквенција. Формирање аеросола уз помоћ ултразвучног распршивача независно је од брзине протока гаса. Само веома fine капљице пречника мањег од 8 μm погодне су да се транспортују у плазму. Комора за распршивање се налази између распршивача и плазменика и улога јој је да уклони најкрупније капљице. Пнеуматско распршивање није толико ефикасно јер само мали део (мање од 5% узорка) доспева у плазму, већина течности одлази низ одвод коморе за распршивање. Међутим, пнеуматски распршивач је најчешће коришћен због његове једноставности и стабилности када се изводе мерења чији резултати нису близу границе детекције методе. Постоје три типа пнеуматских распршивача који се најчешће употребљавају и то су концентрични пнеуматски распршивач, распршивач са укрштеним протоком и Бабингтон распршивач [68].

2.5.2.2. Плазменик и конфигурација плазменика

Плазменик се састоји од три кварцне концентричне цеви, спољашње, средишње и унутрашње. Бакарни калем намотан је око горњег дела плазменика и повезан је са радиофреквентним генератором чија је снага 700-1500 W. Аргон који протиче кроз спољашњу цев протоком од 10–15 L/min одржава високотемпературну плазму и позиционира плазму у односу на спољашње зидове и индукциони калем спречавајући топљење зидова. Аеросол узорка ношен је унутрашњим протоком гаса (0,5–1,5 L/min) и улази у централни канал плазме. Средњи проток аргона (0–1,5 L/min) је опциони и служи за благо подизање и формирање облика плазме [65], [68].

Унутар индуктивно спрегнуте плазме формира се температурни градијент, и у складу са тим настају три зоне у плазми (слика 11 *a*), *b*), *v*)). Прва је индукциона зона коју карактерише највиша температура и континуална емисија. Од индукционог региона идући према репу плазме температура опада. У зони претходног загревања отпочињу процеси као што су десолватација, испаравање, атомизација (слика 11 *z*)). Процеси јонизације, ексцитације одвијају се претежно у иницијалној зони зрачења и нормалној аналитичкој зони. Из нормалне аналитичке зоне мери се спектроскопска емисија (слика 11 *d*)). За посматрање емисије из плазме могу се користити две конфигурације. Једна је радијална или бочно посматрање плазме, а друга је позната као аксијална која подразумева посматрање плазме са краја (слика 11 *h*)). Такође, постоји и комбинација ова два режима, која је доступна као и прве две конфигурације [68].

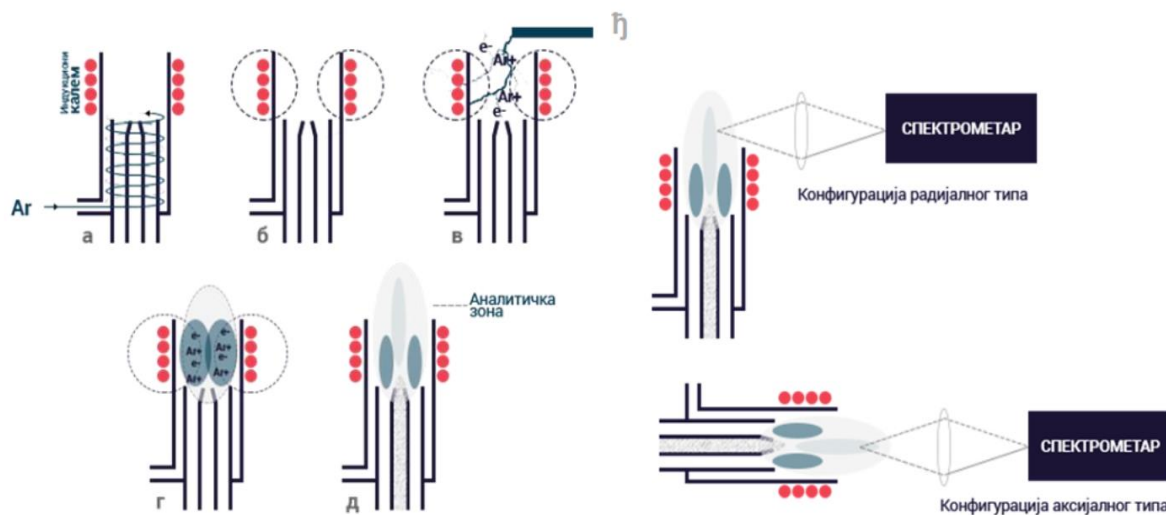
Радијални режим

При радијалном режиму, плазма је у вертикалној оријентацији, а аналитичка зона се посматра са стране плазме. Радијално посматрање ограничава запремину посматрања у

нормалној аналитичкој зони, и на тај начин смањује потенцијалне спектралне и позадинске сметње. Користи се за анализе које захтевају мању осетљивост [68].

Аксијални режим

Код аксијалног режима рада плазма је ротирана тако да се налази у хоризонталном положају и посматра се нормална аналитичка зона индуктивно купловане плазме. Овај режим рада обезбеђује ниже лимите детекције, чак и до 5 до 10 пута у односу на радијални режим. Недостаци рада у овом режиму су израженије спектралне сметње и интерференце изазване матриksom, као и ефекат самоапсорпције. Такође, присуство лако јонизујућих елемената може довести до јонизационих интерференци [68].



Слика 11. Плазменик ICP-OES инструмента и његове могуће конфигурације а), б), в) и г) приказ формуирања индуктивно купловане плазме д) аналитичка зона плазме из које се мери спектрална емисија ж) посматрање плазме аксијалног и радијалног типа, слика преузета [65]

2.5.2.3. Спектрометар и детектор

Полихроматско зрачење које емитују побуђени атоми и јони у плазми раздваја се на појединачне таласне дужине тако да се емисија и интензитет сваке побуђене врсте могу идентификовати. Раздвајање светлости према таласним дужинама врши се монохроматором који се користи за мерење светлости на једној таласној дужини, или полихроматором који се може користити за мерење светлости на неколико различитих таласних дужина истовремено. Дифракциона решетка која је служила за дисперзију зрачења деведесетих година прошлог века била је најчешћи део ICP-OES инструмента. Поред тога коришћене су и призме, филтери и интерферометри. Након тога, важна компонента ICP-OES инструментације постаје ешелна решетка са великим бројем уреза на својој површини и за одређену спектралну област има велику моћ рефлексије [69]. Након раздвајања, детекција светлости врши се помоћу фотоосетљивог детектора као што је фотомултипликатор или других напредних детекторских система као што су фотодиоде (енг. *charge injection device* - CID) или уређаји са куплованим наелектрисањем (енг. *charge coupled device* - CCD) [70].

2.6. Електрохемијски сензори и волтаметријске методе детекције

Хемијски сензори су уређаји који конвертују хемијске податке у аналитички употребљив сигнал како би се одредила концентрација или састав испитиваних анализата. При идеалним условима, електрохемијски сензори генеришу сигнал који је пропорционалан концентрацији анализата уз високу осетљивост, селективност, поновљивост и брзо време одзива. Поред тога,

требало би да поседују могућност поновног коришћења, да буду компактни и економични [71], [72].

Током претходних година, нанотехнологија је постала изузетно релевантна у индустрији производње сензора. Сматра се да примена наноматеријала позитивно утиче на перформансе сензора, јер наночестице побољшавају катализу, убрзавају транспорт масе и повећавају активну површину електрода [73].

2.6.1. Ласерска аблација у течностима и модификација електродних система сензора

Наночестице привлаче велику пажњу због својих јединствених карактеристика као што су изузетна механичка, електрична, оптичка, каталитичка и магнетна својства као и велики однос површине према маси. Поред свих ових предности, примена наоматеријала отвара нове приступе производњи економичнијих електрода минимизирањем потребног материјала за производњу и смањењем генерисања отпада. Комбинација нанотехнологије са савременим електрохемијским техникама анализе омогућава развој аналитичких сензора корисних за мониторинг различитих загађујућих супстанци. У односу на немодификоване електроде, модификација наночестицама обезбеђује предности попут ефикасније катализе, бржег транспорта масе, велике ефективне површине сензора, добре контроле микроокружења електроде [72].

Ласерска аблација у течностима (PLAL)

Ласерска аблација у течностима (*енг. Pulsed Laser Ablation in Liquid - PLAL*) представља ефикасну физичку методу, која је конкурентна хемијским методама синтезе наночестица [74]. Заснива се на фокусирању ласерског зрака на мету урођену у раствор, при чему састав мете може бити одређени елемент, једињење, или легура [75]. PLAL је метод синтезе ултрачистих наноматеријала. Ова метода није ограничена избором материјала, јер се било који изабрани метал може абларити у различитим течностима (растварачима). Синтеза наночестица се одвија путем два основна механизма. Први механизам је термичка аблација, при којој ласер загрева металну мету, формирајући плазму и пару која садржи атоме и јоне метала. Након формирања плазме, долази до њене интеракције са течним медијумом, што доводи до кондензације и процеса нуклеације, при чему се формирају наночестице у течности. Други механизам је експлозивно испаравање материјала, при чему висока енергија ласера узрокује нагло ослобађање капљица микро и нано величина, као и чврстих фрагмената са површине металне мете. Ови фрагменти и капљице се уносе у течност, где долази до њиховог даљег распада или испаравања у контакту са медијумом, након чега се наночестице формирају кроз процес хлађења и интеракције са околином. Који ће од ова два механизма бити доминантан зависи од експерименталних услова, као што су флуенс ласера, таласна дужина и врста течности [75]. Ова метода спада у зелене методе синтезе наночестица, јер нису неопходне додатне хемикалије и нема хемијског отпада. Наночестице добијене овом методом, захваљујући својој високој чистоћи, идеалне су за примену код ултраосетљивих техника попут SERS (*енг. Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) и NELIBS (*енг. Nanoparticle-Enhanced Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) као и у катализи. У односу на хемијске методе синтезе добијају се стабилнији колоидни раствори [74].

2.6.2. Волтаметријске методе

Суштина свих волтаметријских техника је примена потенцијала (E) на радну электроду, након чега се прати резултујућа струја која тече кроз електрохемијску ћелију. Најчешће се примењени потенцијал мења или се резултујућа струја прати у току неког временског интервала (t). Предности ових аналитичких метода су висока осетљивост за широк линеарни динамички опсег концентрација (од 10^{-12} до 10^{-1} М), брза анализа (секунде), могућност истовременог одређивања више анализата, као и могућност одређивања кинетичких и механичких параметара дифузије. Поред тога, ове методе се ослањају на успостављене

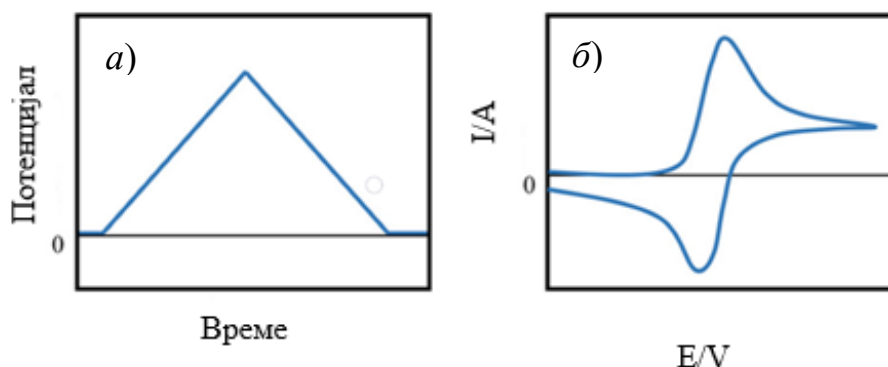
теоријске основе као што је Нернстова једначина, које омогућавају да се са великом сигурношћу одређују вредности непознатих параметара. Додатно, постоји могућност примене различитих таласних облика потенцијала, што је корисно за одвајање капацитивних и фарадејских струја, као и мерење малих интензитета струје [76].

Широк спектар начина за варирање потенцијала одређује волтаметријске методе у које се убрајају: поларографија, линеарно скенирајућа волтаметрија (енг. *Linear Sweep Voltammetry - LSV*), диференцијална пулсна волтаметрија (енг. *Differential Pulse Voltammetry - DPV*), волтаметрија са правоугаоним таласима (енг. *Square Wave Polarography - SWP*), степенаста волтаметрија као и многе друге [77].

2.6.2.1. Циклична волтаметрија

Циклична волтаметрија је важна и корисна електроаналитичка техника која налази примену у многим областима хемије међу којима су електрохемија, органска и неорганска хемија, биохемија [76], [78]. Једна је од најчешће примењиваних метода за добијање информација о редокс потенцијалима, а пружа увид и у кинетику и механизме електродних реакција [77]. Ова метода се заснива на варирању примењеног потенцијала на радној електроди према позитивним потенцијалима (и у супротном смеру) а након тога се прати резултујућа струја [76].

Код цикличне волтаметрије када се достигне финални анодни потенцијал, поларизација електроде се одмах настави у супротном смеру константном брзином ка почетном потенцијалу. У току инверзне поларизације на потенцијалу који је близак равнотежном за одређени редукционо-оксидациони пар јавља се редукција и струја прелази из позитивне у негативну вредност [79]. Изглед волтаметријског графика промене потенцијала у зависности од времена и цикличног волтамограма приказан је на слици 12 а) и 12 б).



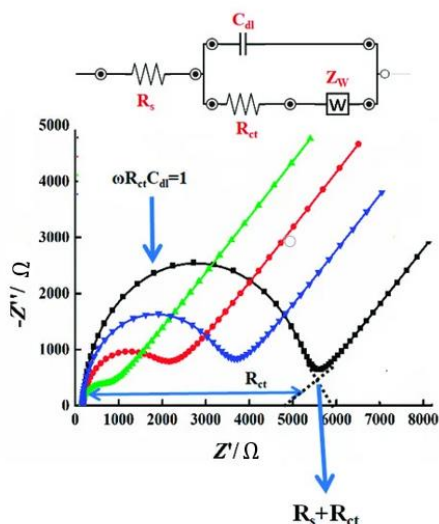
Слика 12. а) волтаметријски график промене потенцијала у зависности од времена, б) цикловолтамограм преузето [80]

У односу на друге волтаметријске технике велика предност цикличне волтаметрије огледа се у врло једноставној интерпретацији и тумачењу резултата и брзој анализи широког опсега потенцијала [78].

2.6.2.2. Електрохемијска импедансна спектроскопија

Електрохемијска импедансна спектроскопија (енг. *Electrochemical impedance spectroscopy - EIS*) је брза и јефтина техника која подразумева мерење импедансе система, односно физичке променљиве која представља отпор електричног кола у присуству наизменичне струје примењене на електроди систем. Заснива се на мерењу одзива струјног протока применом малих вредности синусоидног потенцијала и детектовањем промена у широком опсегу фреквенција (f). Испитивањем математичких релација добијених варирањем фреквенције побуде, одзив импедансе се појављује као комплексан број у функцији фреквенције. EIS се примењује како би се процениле одређене особине материјала или капацитет

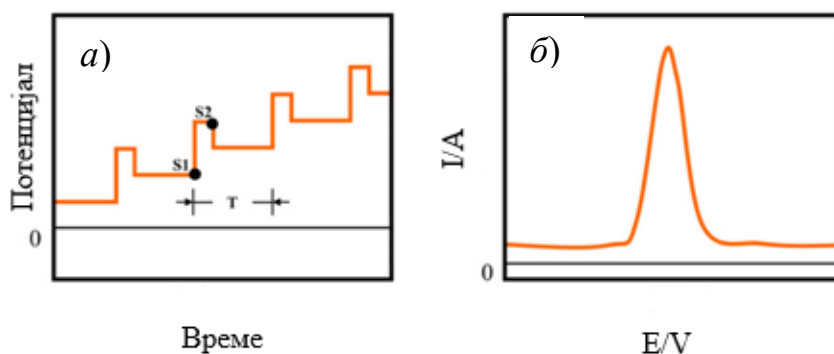
електрохемијског система (слика 13). Ови системи служе као веома корисни алати за карактеризацију и анализу материјала [77].



Слика 13. Експериментални и симулирани спектри импедансе који представљају поједностављени Рандлесов еквивалентни модел за електрохемијски систем, преузето из рада: [81]

2.6.2.3. Диференцијална пулсна волтаметрија

Диференцијална пулсна волтаметрија се заснива на примени кратких импулса малих амплитуда константног потенцијала који се комбинују са линеарним повећањем потенцијала. Изглед графика промене потенцијала у зависности од времена и волтамограм диференцијалне пулсне волтаметрије приказани су на слици 14 а) и 14 б). Струја се мери пре примене сваког импулса и на крају сваког импулса, а затим се израчунава њихова разлика. На овај начин се редукује позадинска струја, а одмерава се фарадејска струја без већег удела капацитативне струје. Низак удео капацитативне струје у мерном сигналу даје високу осетљивост што је и главна предност ове методе. Мале амплитуде таласа резултирају ужим пиковима, па се ова метода може применити за одређивање анализата сличних оксидационих потенцијала [82].



Слика 14. а) график промене потенцијала у зависности од времена б) волтамограм диференцијалне пулсне волтаметрије, преузето из рада: [80]

2.7. Преглед литературе

Адсорпција је технички најефикаснији и еколошки прихватљив поступак за уклањање загађујућих супстанци у траговима. За научну заједницу, од велике важности су истраживања која се тичу производње, карактеризације и примене адсорбената који би били ефикасни, одрживи и исплативи [83]. Фокус досадашњих студија поред даљег развоја угљеничних материјала побољшаних карактеристика тиче се и истраживања примене биосорбената као што је пољопривредни отпад који представљају јефтину и доступнију алтернативу са обећавајућом ефикасношћу уклањања загађујућих супстанци.

У Србији, годишња производња семена сунцокрета износи 650.000 -720.000 t. Скоро половина од ове масе представља отпад, тако да се годишње произведе од 325.000 до 360.000 t отпада сунцокрета. Након индустријске прераде остаци сунцокрета могу се користити као енергент или као храна за животиње, мада често завршавају као отпад на депонијама [43].

Многа истраживања испитују употребу сунцокретовог отпада као прекурсора за производњу адсорбената или као биосорбента за уклањање загађујућих супстанци из отпадних вода. Један прегледни чланак који се бави употребом адсорбената адроиндустријског отпада сунцокрета за уклањање потенцијално токсичних елемената из водених медијума обједињава велики број референци и даје корисне податке које се тичу њихове оптимизације, кинетичких, равнотежних и термодинамичких истраживања [41].

Што се тиче испитивања биосорпције применом сунцокретовог отпада, Станковић (*енг. Stankovic*) и сарадници процењују адсорпциони капацитет сунцокретевог љуске за адсорпцију бакра из синтетичких раствора, као и потенцијални адсорпциони механизам. Добијена вредност максималног адсорпционог капацитета износи 34,9 mg/g и нешто је виша у односу на вредности које пријављују други аутори [43]. Абдулхусеин (*енг. Abdulhussein*) и сарадници испитују примену сунцокретевог љуске за уклањање бакра и никла у бинарном и појединачним системима, а добијене вредности за максимални адсорпциони капацитет износе 23,5 и 11,3 mg/g за појединачне системе [84]. У студији која се бави применом љуске сунцокрета за уклањање олова, кадмијума и цинка у појединачном, бинарном и систему са три компоненте, добијене су вредности максималног адсорпционог капацитета од 41,5, 37,1 и 33,8 mg/g на рН 5 за олово, кадмијум и цинк, редом [85].

LIBS је аналитичка техника која омогућава мултиелементарну, брзу, *in-situ* анализу са задовољавајућим границама детекције, а често је коришћена и за праћење стања у животној средини, анализу узорака земљишта, вода и ваздуха [66]. Према доступној литератури, само једна студија користила је LIBS систем опремљен Nd:YAG ласером за квантификацију адсорпције. Као адсорбент коришћене су самлевене рибље кости за уклањање бакра и кобалта из водених раствора. Добијени резултати LIBS мерења упоређени су са резултатима добијеним рендгенском флуоресцентном анализом XRF (*енг. X-ray fluorescence*) [86].

Различите форме угљеничних материјала као што су биоугаљ, угљеничне нанотубе, активирани угљенични материјали поседују велику специфичну површину и порозност што их чине супериорнијим у односу на биосорбенте за уклањање загађујућих супстанци [87]. У литератури постоји неколико студија, које се баве производњом биоугља сунцокретовог отпада и испитују његове адсорпционе способности за уклањање тешких метала. Салех (*енг. Saleh*) и сарадници поредили су биоугаљ произведен од сунцокретевог љуске (пиролизом на 450 °C при ограниченом присуству кисеоника) са биосорбентом сировог материјала и комерцијално доступним активираним угљеничним материјалом за уклањање бакра из водених раствора. Произведени биоугаљ показао је највећу ефикасност уклањања [88]. Још једна научна студија бави се применом биоугља добијеног од стабљике сунцокрета (кабронизација на 600 °C у дужини трајања од 30 минута) за уклањање цинка и мангана из контаминираних вода индустрије алкалних батерија. Добијене су високе вредности

максималног адсорпционог капацитета за цинк 138 mg /g и за манган 45,4 mg/g [89]. Мали број истраживања извештава о примени активираниог угљеничног материјала добијеног од агроиндустријског отпада сунцокрета за уклањање тешких метала из отпадних вода. Једна од студија бави се производњом активираних угљеничних материјала из сунцокретевог љуске активацијом са H_3PO_4 на 600, 700 и 800 °C током 1, 2, 3 сата (пиролиза уз константан проток N_2). Активирани угљенични материјал који је произведен на 800 °C у временском интервалу од 2h показао се као најефикаснији адсорбент за уклањање бакра, са максималним адсорпционим капацитетом од 61,4 mg/g [90]. Зоу (*енг. Zou*) и сарадници истражују адсорпцију шестовалентног хрома на активираним угљеничним материјалима добијених од сунцокретевог љуске (активација на 550-650 °C у струји аргона са ZnCl_2 као активационим средством у различитим односима). На основу добијених резултата, микропорозни материјал се показао као ефикаснији за адсорпцију шестовалентног хрома са максималном ефикасношћу уклањања од 163 mg/g [91].

Велики број студија бави се волтаметријском детекцијом метала, од којих мноштво користи модификоване штампане угљеничне електроде. Венкатеш (*енг. Venkatesh*) и сарадници користе штампане угљеничне електроде модификоване одређеним нано и микросферним материјалима комбинованим са графеноксидним нанолистима за ултраосетљиву детекцију метала [15]. Студија која се бавила детекцијом метала користила је наноструктуру молибден дисулфида за модификацију штампаних угљеничних електрода, при чему су модификоване електроде имале велику специфичну површину од 0,78 cm^2 , а разлика у потенцијалу између пикова износила је 0,24 V [92]. Такође, наночестице злата су често коришћени наноматеријали за модификацију електрода, а једна од студија која се бави волтаметријском детекцијом метала користила је угљеничну молекуларну жицу модификовану наночестицама злата [93].

Деградација органске загађујуће супстанце метала, предмет је испитивања одређеног броја публикација, међу којима су она која се односе на фотокаталитичку оксидацију метала уз помоћ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$, идентификацију интермедијера и реакционих путева [16]. Деградација метала коришћењем Фентоновог реагенса је предмет истраживања студија које се тичу деградације метала [94], [95]. У складу са доступним истраживањима, и претраженој литератури процес адсорпције метала угљеничним материјалима и накнадна електрохемијска детекција до сада нису били предмет испитивања ниједне научне публикације.

3. Експериментални део

Уводне напомене

Истраживања ове докторске дисертације односе се на производњу, карактеризацију, оптимизацију и употребу различитих врста адсорбента за уклањање загађујућих материја из отпадних вода. Љуска сунцокрета коришћена је за биосорпцију олова, кадмијума, никла и бакра из водених раствора. Карактеризација је извршена уз помоћ FTIR и SEM-EDS техника, а параметри који су оптимизовани су време контакта, рН вредност и почетна концентрације. На крају, биосорбент је примењен за уклањање никла из реалног узорка индустријске отпадне воде, при чему је концентрација Ni одређена уз помоћ LIBS и ICP-OES методе. Други део истраживања подразумева припрему активираниог угљеничног материјала 1:3, карактеризацију, статистичку оптимизацију адсорпције олова и бакра. Карактеризација је вршена помоћу FTIR, SEM-EDS, XPS, BET метода, а одређена је и pH_{pzc} адсорбента. Статистичка оптимизација изведена је уз помоћ BBD и методе одзивне површине. Активирани угљенични материјал 1:3 примењен је за уклањање бакра из реалног узорка процедурне отпадне воде језера Робуле, а испитане су и могућности десорпције и поновне употребе адсорбента. Трећи део истраживања тиче се развоја електрохемијског сензора за детекцију метола, испитивања електрохемијске активности модификоване штампане угљеничне електроде наночестицама злата, као и оптимизације услова детекције и адсорпције метола из водених раствора активираним угљеничним материјалом 1:2. Структура коришћеног адсорбента испитана је помоћу SEM-EDS и FTIR спектроскопије, док је за карактеризацију наночестица злата коришћена UV-Vis спектроскопија. За одређивање електрохемијске активности модификоване електроде коришћена је циклична волтаметрија као и електрохемијска импедансна спектроскопија, док је за квантификацију метола примењена диференцијална пулсна волтаметрија.

3.1. Припрема адсорбента

3.1.1. Припрема биосорбента сунцокретевог љуске

Најпре је семе сунцокрета ручно одвојено од љуске, а одвојени садржај је испран дејонизованом водом како би се уклониле потенцијалне грубе нечистоће. Након тога, добијени материјал је третиран са 0,5% раствором хлороводоничне киселине. Садржај је мешан периодично, а цео предтретман спроведен је у временском интервалу од једног сата. Биосорбент је затим испран дејонизованом водом (до неутралне рН вредности филтрата) и сушен у сушници на температури од 100 °C преко ноћи. Осушени материјал је самлевен, а затим и просејан кроз сито величине отвора мањих од 1mm. Добијени материјал чуван је у ексикатору до анализе.

3.1.2. Поступак припреме активираниог угљеничног материјала агроиндустријског отпада сунцокрета

Брикетиран материјал агроиндустријског отпада сунцокрета купљен је од произвођача сточне хране (Чантавир Лтд доо, Србија) и коришћен као полазни материјал у производњи активираниог угљеничног материјала (слика 15 а)). Материјал је припремљен карбонизацијом, а затим и хемијском активацијом са калијум-хидроксидом. Сунцокретов отпад је карбонизован у пећи за карбонизацију при константној брзини протока азота на температури од 900 °C и брзини загревања од 5 °C/min. Добијени карбонизовани материјал (слика 15 б)) је затим хемијски модификован процесом хемијске активације са калијум-хидроксидом као активационим агенсом. Масени однос карбонизованог материјала и калијум-хидоксида био је 1:2, као и 1:3, при чему су добијена два узорка активираниог угљеничног материјала 1:2 и 1:3 (слика 15 в)). Одмерено је 3 g карбонизованог материјала који је помешан у авану са 6 g,

односно 9 g калијум-хидроксида (Центрохем доо, Стара Пазова, Србија), а затим је смеша пренета у металну лађицу која је постављена у пећ за карбонизацију. Поступак је поновљен неколико пута, како би се добила довољна количина активираниог угљеничног материјала за анализу. Процес активације спроведен је на температури од 900 °C са брзином загревања 5 °C/min у инертној атмосфери азота. Након достизања максималне температуре истог тренутка је започето хлађење узорка у струји азота. Тако добијен материјал испиран је дестилованом, а затим и дејонизованом водом све док рН вредност филтрата није била 6 ~7. Узорак је сушен у сушници преко ноћи на температури од 130 °C. Узорци активираниог угљеничног материјала складиштени су у ексикатору до тренутка када су коришћени у експерименталном раду.



Слика 15. а) сунцокретов агроиндустријски отпад б) карбонизовани угљенични материјал в) узорак активираниог угљеничног материјала 1:3

3.2. Карактеризација биосорбента сунцокретове љуске и активираниог угљеничног материјала

3.2.1. Одређивање морфолошких карактеристика и структуре адсорбента

3.2.1.1. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектрометријом (SEM-EDS)

SEM-EDS представља технику која се примењује при испитивању морфологије и структурних карактеристика адсорбента. При истраживањима која се тичу процеса адсорпције, примењује се за процену морфолошких промена површине адсорбената, а у комбинацији са EDS техником обезбеђује значајне информације о дистрибуцији различитих елемената на површини адсорбента [38]. Морфолошке карактеристике као и информације о садржају елемената на површини биосорбента и узорака активираних угљеничних материјала испитивани су коришћењем скенирајуће електронске микроскопије (SEM) (JSM-6610LV, JEOL Tokyo Japan) опремљене са енергетски дисперзивним рендгенским спектрометром (EDS) (слика 16). Узорци су снимани при различитим увећањима. Такође, пре анализе, узорци биосорбента сунцокретове љуске превучени су слојем злата како би постали електропроводни.



Слика 16. SEM-EDS инструмент JSM-6610LV, JEOL Токуо Јарап коришћен за анализе у овој докторској дисертацији

3.2.1.2. Методе одређивања специфичне површине, дистрибуције и запремине пора

Специфична површина, пречник и дистрибуција пора анализирани су коришћењем порозиметра за адсорпцију гасова (Thermo Fisher Scientific, USA). Узорци су дегазирани на температури од 200 °C током 4 сата, а изотерме адсорпције су добијене при температури течног азота. *Barret-Joyner-Halenda* (BJH) метод примењен је за прорачун расподеле величине пора PSD (енг. *pore size distribution*).

3.2.2. Одређивање функционалних група површине адсорбената

3.2.2.1. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR)

FTIR спектроскопија даје податке о присуству функционалних група на површини адсорбента, и указује на могуће адсорптивне интеракције између детектованих функционалних група и јона метала као адсорбата [38]. FTIR спектри биосорбента пре и након адсорпције бакра снимљени су у опсегу таласних бројева средњег IR подручја (400–4000 cm^{-1}) Nicolet IS 50 FTIR спектрометром (Thermo Fisher Scientific) у ATR режиму рада са резолуцијом од 4 cm^{-1} са 32 скенирања. Пикови који се јављају у спектралном опсегу од 2300–1800 cm^{-1} потичу од дијамантског кристала. Функционалне групе на површини узорка активираних угљеничних материјала 1:2 и 1:3 детектоване су коришћењем FTIR спектрометра (Thermo Scientific Nicolet iS5), а спектри су снимљени у опсегу таласних бројева између 4000 и 500 cm^{-1} са резолуцијом од 4 cm^{-1} .

3.2.2.2. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија (XPS)

Рендгенска фотоелектронска спектроскопија (XPS) је спектроскопска техника која омогућава хемијску анализу површине материјала дајући корисне информације о елементарном саставу, оксидационом стању адсорбованог елемента на површини материјала, као и потенцијалном механизму адсорпције [38]. Хемијски састав површине узорака карбонизованог материјала, активираниог угљеничног материјала 1:3 пре и након адсорпције олова и бакра добијен је уз

помоћ XPS анализе која је спроведена на PHI-TFA XPS спектрометру (Physical Electronics, Inc) опремљеном Al-монохроматским извором. Анализирана површина узорака била је пречника 0,4 mm. Квантификација површинског састава одређена је помоћу интензитета пикова узимајући у обзир факторе релативне осетљивости инструмента [96].

3.2.2.3. Одређивање тачке нултог наелектрисања (pH_{pzc}) активираниог угљеничног материјала

Експеримент је изведен са 0,1 M NaCl као основним раствором, који је одмерен у полетиленске бочице. Прво је одређена почетна рН вредност овог раствора, а затим је подешена на одговарајућу рН вредност (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10) коришћењем 0,1 M раствора HCl или 0,1 M раствора NaOH. Након тога је у сваку полиетиленску бочицу са раствором NaCl одмерено по 0,1 g активираниог угљеничног материјала 1:3, а бочице су затим постављене на шејкер и садржај је мешан током наредна 24 сата. рН вредност раствора мерена је помоћу рН метра (Orion star A111, Thermo Scientific). Коришћењем добијених резултата конструише се график зависности почетне рН вредности у односу на крајњу рН вредност раствора након 24 сата мешања. Тачка која пресеца осу крајње рН вредности сматра се вредношћу pH_{pzc} активираниог угљеничног материјала.

3.3. Оптимизација параметара процеса адсорпције

3.3.1. Оптимизација процесних параметара биосорпције Cu, Ni, Pb, Cd коришћењем сунцокретове љуске

За експериментални рад оптимизације процесних параметара биосорпције коришћени су основни раствори соли испитиваних метала, концентрације 1000 mg/L ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ Центрохем; $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ Суперлаб; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ Мерк; $Pb(NO_3)_2$ Центрохем), од који су по потреби добијени раствори нижих концентрација. Такође, концентарције основних раствора одређене су ICP-OES методом и коришћени су у експериментима адсорпције.

Експерименти адсорпције спроведени су у шаржном систему. Услови експеримента су подразумевали запремину раствора од 40 mL раствора соли $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и $Pb(NO_3)_2$ за све експерименте. У експерименту симултане адсорпције укупна запремина раствора је износила 40 mL. Сва испитивања изведена су са константном масом биосорбента од 0,5 g као и константном брзином мешања од 200 rpm. Након мешања, филтрацијом је одвојен супернатант и концентрација метала у воденим растворима одређена је ICP-OES методом.

Адсорпциони капацитет адсорбента за јоне метала рачуна се према једначини:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (20)$$

Ефикасност уклањања метала израчунава се уз помоћ следеће једначине:

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (21)$$

Где је C_0 почетна концентрација јона испитиваних метала (mg/L), C_e је концентрација јона испитиваних метала након успостављана равнотеже (mg/L), V је запремина раствора (L), m је маса адсорбента (g) [23].

3.3.1.1. Утицај рН вредности

Утицај рН вредности на биосорпцију Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} испитиван је у опсегу рН од 2 до 7. Вредности осталих параметара су одржавани константним и то су: концентрације Cu^{2+} ,

Ni^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} (50,1, 51,7, 53,6 и 52,0 mg/L), време контакта (15 минута) и маса биосорбента (0,5 g). У полиетиленске боце одмерено је по 40 ml раствора соли испитиваних елемената, након чега је рН вредност раствора подешена помоћу 1% раствора хлороводоничне киселине или натријум-хидроксида. По додавању 0,5 g биосорбента, полиетиленске боце постављене су на шејкер и мешане при брзини од 200 rpm у временском интервалу од 15 минута. Након тога, супернатант је филтриран и чуван у фрижидеру до ICP-OES анализе.

3.3.1.2. Утицај времена контакта

Утицај времена контакта испитан је за временске интервале од 1, 3, 5, 15, 30 и 45 минута, при чему се вредности других параметара одржавају константним: почетна концентрација Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} , износила је 50,1, 51,7, 53,6 и 52,0 mg/L, рН вредност раствора подешена је на 6, док је доза адсорбента била 0,5 g. У сваки од узорака, који су садржали по 40 mL раствора соли испитиваних метала, додато је по 0,5 g биосорбента. Узорци су затим били мешани на шејкеру при брзини од 200 rpm током дефинисаних временских интервала. После завршетка мешања, узорци су филтрирани и супернатант је сачуван за даљу анализу ICP-OES методом. Биосорбент је сушен у сушници на 70 °C, а затим чуван у пластичним кесицама у ексикатору за даље анализе методом LIBS.

3.3.1.3. Симултана адсорпција јона Cd, Cu, Pb и Ni уз помоћ сунцокретове љуске

Како би се утврдила склоност ка биосорпцији анализираних јона испитивана је ефикасност њиховог уклањања из двокомпонентних (Cu–Pb, Cu–Cd, Cu–Ni, Pb–Cd, Pb–Ni, Ni–Cd;) и четворокомпонентних (Cu–Pb–Cd–Ni) система. У полиетиленским бочицама укупна запремина од 40 mL раствора соли чији је рН подешен на 6, помешана је са 0,50 g биосорбента. Садржај боца је затим мешан на шејкеру у временском интервалу од 15 минута при брзини од 200 rpm. Након тога, садржај је филтриран и чуван у фрижидеру за ICP-OES анализу.

3.3.1.4. Утицај почетне концентрације

Утицај почетне концентрације на ефикасност уклањања Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} испитана је у опсегу концентрација од 10 до 200 mg/L. По 20 mL раствора соли испитиваних метала, чији је рН подешен на 6, помешано је са 0,50 g биосорбента у полиетиленским боцама. Садржај је затим мешан на шејкеру при брзини од 200 rpm у временском интервалу од 15 минута. Након филтрације, концентрације јона метала одређене су помоћу ICP-OES методе. Резултати експеримента су анализирани коришћењем линеарних форми Лангмирове и Фројндлихове изотерме.

3.3.1.5. Уклањање никла из реалног узорка индустријске отпадне воде и спајкованог узорка техничке воде

Како би се одредила ефикасност уклањања никла при реалним условима применом сунцокретове љуске, за експериментални рад коришћена су два узорка, један отпадне индустријске воде са повишеном концентрацијом Ni, и други узорак техничке воде спајкован са спектроскопски чистим стандардом никла. По 40 mL узорка одмерено је у полиетиленске бочице, затим је подешена рН вредност на рН = 6, и одмерено је по 0,5 g биосорбента. Бочице су постављене на шејкер и мућкане током 30 минута. Након тога, садржај је профилиран и супернатант је чуван у фрижидеру за ICP-OES анализу. Чврсти остатак биосорбента сушен је у сушници на 70 °C, пребачен у пластичну кесицу и чуван у ексикатору до LIBS анализе.

3.3.1.6. ICP-OES анализа

Сви водени раствори, основни раствори тешких метала, реални узорци отпадних вода, као и спајкован узорак техничке воде пре и након адсорпције коришћени у експерименталном раду

анализирани су *Thermo Scientific iCap 7400 duo ICP-OES* инструментом (слика 17). За калибрацију употребљен је мултиелементарни стандардни раствор концентрације 1000 mg/L (Chem-Lab, Belgium). Сва мерења изведена су у трипликату. За обраду података коришћен је софтвер *Thermo Scientific Qtegra Intelligent Scientific Data Solution (ISDS)*.

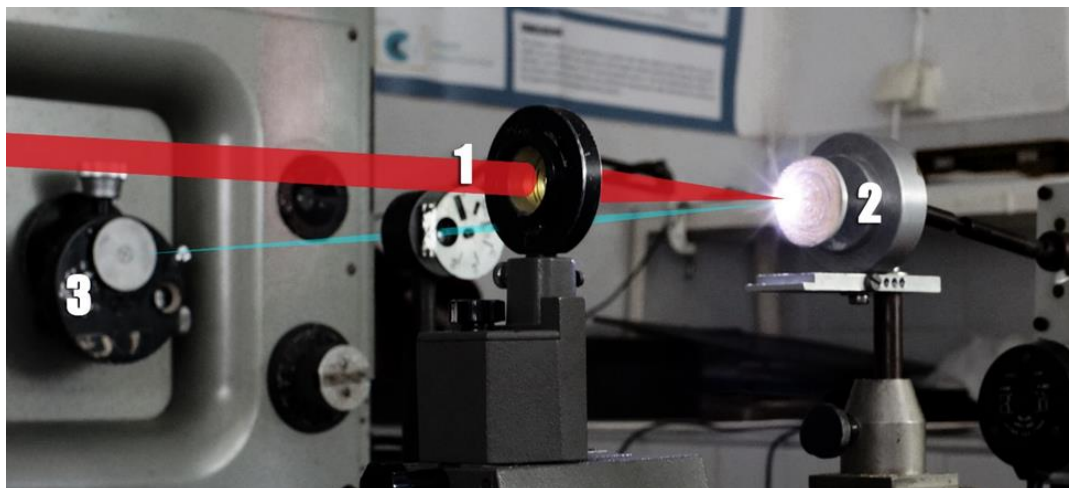


Слика 17. ICP-OES *Thermo Scientific iCap 7400 duo* инструмент коришћен у овој докторској дисертацији за одређивање концентрације метала

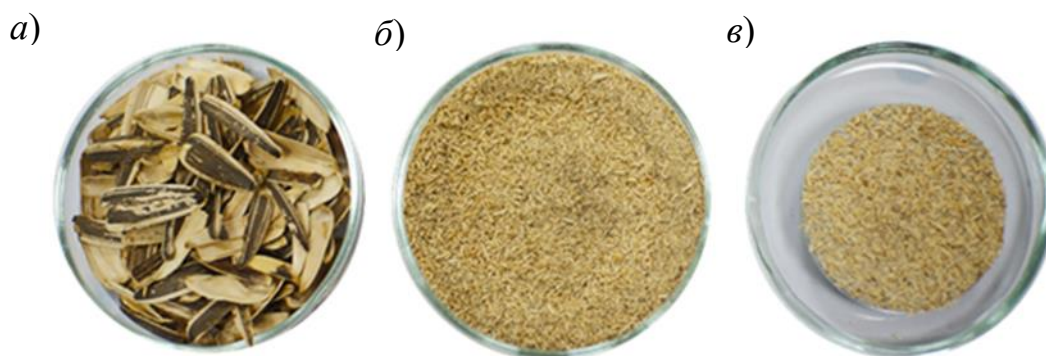
3.3.1.7. Припрема стандарда и LIBS анализа биосорбента

За припрему стандардне серије примењена је раније успостављена метода која користи калибрационе стандарде чији је састав сличан испитиваном узорку (*matrix-matched* метода). Одговарајућа запремина мултиелементарног стандарда помешана је са 2 g биосорбента. Затим је садржај разблажен дејонизованом водом до укупне запремине од 10 mL, хомогенизован и остављен у сушници на температури од 70 °C преко ноћи. Направљена је серија LIBS стандарда који су хомогенизовани, а мала количина материјала (0,2 g) подвргнута је микроталасној дигестији како би се ICP-OES методом проверила њихова концентрација.

Део експеримената ове докторске дисертације изведен је на оригиналном LIBS систему који је приказан на слици 18. TEA CO₂ ласер који емитује ласерско зрачење таласне дужине 10,6 μm са учесталошћу импулса од 1 Hz, излазне енергије од 160 mJ коришћен је за формирање ласерски индуковане плазме на површини биосорбента сунцокретове љуске. За мерење емисије из плазме коришћен је Carl Zeiss PGS2 спектрометар повезан са Apogee CCD камером. Улазни разрез спектрометра подешен је на 30 μm , док је време аквизиције износило 5 секунди. Узорци биосорбента (слика 19 а) и б)) постављени су на двоструку самолепљиву траку залепљену за површину алуминијумске мете (чистоће >99,9%) (слика 19 в)) која је повезана са мотором који ротира мету брзином од 0,5 обртаја у минути. Ово омогућава да се сваким новим ласерским импулсом анализира нова површина биосорбента.



Слика 18. LIBS експериментална поставка 1) ласерски снап TEA CO₂ ласера фокусиран ZnSe сочивом 2) мета прекривена испитиваним биосорбентом 3) спектрометар за аквизицију оптичке емисије из ласерски индуковане плазме



Слика 19. а) љуска сунцокрета третирана 0,5 % HCl б) просејан биосорбент в) биосорбент спреман за LIBS анализу

3.3.2. Статистичка оптимизација процесних параметара адсорпције Cu и Pb коришћењем активираниог угљеничног материјала 1:3

3.3.2.1. Дизајн експеримента и оптимизација адсорпције

Методологија одзивне површине је статистичка техника која узима у обзир независне факторе и њихов однос са добијеним зависним одговорима. BBD и CCD су најчешће коришћени за развој плана извођења експеримената при методологији одзивне површине [97]. У овој дисертацији, у циљу одређивања оптималних услова процесних параметара адсорпције коришћен је BBD.

Четири различита процесна параметара анализирани су као независне варијабле на три нивоа укључујући рН вредност (2, 4, 6), дозу адсорбента (20; 110; 200 mg), почетну концентрацију (1; 150,5; 300 mg/L) и време контакта (5; 212,5; 420 минута) (табела 1). Укупан број експеримената је 28, а као одзив система изабрана је ефикасност уклањања. Након експерименталног рада, добијени подаци фитовани су полиномом другог реда према једначини:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_{ii}^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (22)$$

Где је Y вредност одзива система, β_0 је константа одзивне функције, β_i , β_{ii} , β_{ij} су линеарни, квадратни, интерактивни коефицијент, X_i и X_j су вредности сваког од независно променљивих параметара који утиче на адсорпциони процес, док је k укупан број варијабли [98].

Табела 1. Испитиване варијабли и нивои варијабли BBD

Варијабли	Нивои варијабли		
	Нижи (-1)	Централни (0)	Виши (+1)
pH	2	4	6
Доза адсорбента (mg)	20	110	200
Време контакта (min)	5	212,5	420
Почетна концентрација (mg/L)	1	150,5	300

Како би се испитала компетентност развијеног модела адсорпције Pb и Cu примењена је анализа варијансе (ANOVA). Параметри који су значајни за анализу су F-вредност Фишеровог F-теста предложеног модела, вредност вероватноће (p -вредност) сваког параметара појединачно и вредност коефицијента детерминације (R^2).

Адсорпциони експерименти изведени су у функцији процесних варијабли међу којима су почетна концентрација олова и бакра, pH вредност раствора, време контакта и доза адсорбента. Експерименти адсорпције олова и бакра спроведени су према концепцији и резултатима добијеним BBD (укупно 28 експеримената за сваки од елемената) (табела 2 и 3). По 20 mL воденог раствора соли бакра и олова ($Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) одмерено је у полиетиленске бочице засебно, а након тога је подешена жељена pH вредност раствора према вредностима датим у табелама 2 и 3. Након тога, одмерена је одговарајућа количина адсорбента, садржај је пренет на шејкер и мешан на брзини од 150 обртаја у минути током времена задатог BBD. Садржај је филтриран, и супернатанти су складиштени у фрижидеру до ICP-OES анализе. Адсорпциони капацитет и ефикасност уклањања израчунати су према једначинама наведеним у поглављу 3.3.1.

Табела 2. Експериментални дизајн, предвиђени моделом и добијени резултати за ефикасност уклањања олова

Број експеримента	рН	Доза (mg)	Време контакта (min)	Почетна концентрација (mg/L)	Ефикасност адсорпције екс. (%)	Ефикасност адсорпције предв. (%)
1	4	200	212,5	1	96	80,6
2	6	110	212,5	1	73,7	100
3	4	110	420	1	97,8	79,9
4	4	200	5	150,5	99,9	100
5	4	110	212,5	150,5	99,9	99,9
6	6	110	212,5	300	99,9	99,7
7	4	110	5	300	80,6	69,9
8	4	200	212,5	300	99,9	100
9	4	110	5	1	88,6	80,6
10	6	110	5	150,5	82,6	85,4
11	2	110	212,5	300	40,1	38,8
12	2	200	212,5	150,5	86,1	63,5
13	4	110	212,5	150,5	99,9	99,9
14	4	110	212,5	150,5	99,9	99,9
15	2	110	420	150,5	33,5	33,1
16	2	110	5	150,5	6,49	24,1
17	4	110	420	300	98,9	78,3
18	4	110	212,5	150,5	99,9	99,9
19	6	110	420	150,5	99,4	84,1
20	4	20	212,5	300	11	28,9
21	6	20	212,5	150,5	80,1	74,1
22	4	20	420	150,5	35,8	60,1
23	4	20	5	150,5	16,8	13,3
24	2	110	212,5	1	23,3	49,8
25	6	200	212,5	150,5	99,9	91,2
26	2	20	212,5	150,5	9,49	0,00
27	4	200	420	150,5	32,9	62,7
28	4	20	212,5	1	88,6	75,9

Табела 3. Експериментални дизајн, предвиђени моделом и добијени резултати за ефикасност уклањања бакра

Број експеримента	pH	Доза (mg)	Време контакта (min)	Почетна концентрација (mg/L)	Ефикасност адсорпције екс. (%)	Ефикасност адсорпције предв. (%)
1	4	200	212,5	1	85,2	85,2
2	6	110	212,5	1	69,6	77,5
3	4	110	420	1	89,2	78,9
4	4	200	5	150,5	97,8	93,9
5	4	110	212,5	150,5	85,3	85,9
6	6	110	212,5	300	65,8	59
7	4	110	5	300	64,6	67,5
8	4	200	212,5	300	87,4	92,9
9	4	110	5	1	83,9	77,5
10	6	110	5	150,5	67,4	68,6
11	2	110	212,5	300	49,3	50,4
12	2	200	212,5	150,5	69,8	63,6
13	4	110	212,5	150,5	86,8	85,9
14	4	110	212,5	150,5	86,2	85,9
15	2	110	420	150,5	55,7	52,9
16	2	110	5	150,5	52,2	52,8
17	4	110	420	300	73,4	72,4
18	4	110	212,5	150,5	85,3	85,9
19	6	110	420	150,5	76,9	74,8
20	4	20	212,5	300	52,1	50,6
21	6	20	212,5	150,5	57,4	56,2
22	4	20	420	150,5	57,9	70,7
23	4	20	5	150,5	56	61,6
24	2	110	212,5	1	32,6	48,4
25	6	200	212,5	150,5	89,6	90,8
26	2	20	212,5	150,5	54,2	45,6
27	4	200	420	150,5	87,7	91,1
28	4	20	212,5	1	81,9	74,8

3.3.2.2. Равнотежни и кинетички експерименти

Равнотежни експерименти спроведени су са воденим растворима различитих концентрација за Pb^{2+} (0,1; 1; 5; 10; 50; 100; и 150 mg/L) и Cu^{2+} (0,1; 1; 5; 10; 50; 100; 200; и 300 mg/L), са дозом активiranог угљеничног материјала од 200 mg за Cu^{2+} и 20 mg за Pb^{2+} при времену контакта од 180 минута. По 20 mL воденог раствора испитиваних метала одмерено је у

полиетиленске бочице, затим је подешена рН вредност на 5, одмерена је одређена доза адсорбента у зависности од испитиваног елемента и садржај је мешан на шејкеру при брзини од 150 обртаја у минути. Након филтрације, у супернатанту је одмерена концентрација метала ICP-OES анализом.

Кинетички експерименти спроведени су у шаржном систему са претходно одређеном почетном концентрацијом воденог раствора јона Pb^{2+} (150 mg/L) и Cu^{2+} (50 mg/L), дозом адсорбента од 200 mg за адсорпцију Cu^{2+} и 20 mg за адсорпцију Pb^{2+} , док је време контакта варирано (3; 5; 10; 15; 30; 60; 120 минута) за адсорпцију олова и (0,5; 1; 3; 5; 10; 15; 30; 60 минута) за адсорпцију бакра. У полиетиленску боцу одмерено је 20 mL воденог раствора, након чега је рН вредност подешена на 5, а затим је додата одговарајућа доза активираниог угљеничног материјала у зависности од метала који се адсорбује. Садржај боца је затим мешан на шејкеру при 150 обртаја у минути за већ задато време контакта. Концентрација јона метала након адсорпције мерена је ICP-OES методом.

3.3.2.3. Израчунавање грешке нелинеарних кинетичких и равнотежних модела

Како би се утврдила тачност примењених модела коришћене су следеће функције грешке, коефицијент детерминације (R^2), корен средње квадратне грешке (RMSE), и нелинерани *hi*-квадрат тест (χ^2). Дати параметри рачунати су према следећим једначинама:

$$R^2 = \frac{(q_e^{exp} - \overline{q_e^{cal}})^2}{\sum (q_e^{exp} - \overline{q_e^{cal}})^2 + (q_e^{exp} - q_e^{cal})^2} \quad (23)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N (q_e^{exp} - q_e^{cal})^2} \quad (24)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(q_e^{exp} - q_e^{cal})^2}{q_e^{cal}} \quad (25)$$

Где је q_e^{exp} експериментално добијен адсорпциони капацитет, q_e^{cal} је адсорпциони капацитет предвиђен моделом, N је број експеримената. Што су ниже вредности параметара $RMSE$ и χ^2 , и што је вредност R^2 ближа јединици, боље је уклапање добијених функција са експериментално добијеним подацима [29].

3.3.2.4. Примена активираниог угљеничног материјала 1:3 за уклањање бакра из узорка процедурне отпадне воде језера Робуле

Узорак процедурне отпадне воде језера Робуле (слика 20 а) и б)) коришћен је како би се проценила ефикасност уклањања бакра помоћу активираниог угљеничног материјала 1:3 при реалним условима. Експеримент је спроведен у трипликату. По 20 mL узорка отпадне воде пребачено је у полиетиленске боце, а затим је рН подешен на 5. При овој рН вредности дошло је до преципитације значајне количине талога, па је садржај центрифугиран, супернатант декантован и коришћен за даљу анализу. Прво је одређена концентрација јона бакра у издвојеном супернатанту, па је експеримент изведен одмеравањем 20 mL супернатанта у полиетиленске боце, а затим и 200 mg активираниог угљеничног материјала. Садржај полиетиленских боца мешан је на шејкеру 180 минута на 150 обртаја у минути. Након филтрације, концентрација бакра у раствору мерена је ICP-OES анализом.



Слика 20. а) контаминирано језеро Робуле б) узорковање процедурне отпадне воде језера Робуле

3.3.2.5. Регенерација адсорбента

Експеримент десорпције спроведен је у циљу одређивања могућности поновне употребе активираниог угљеничног материјала 1:3 након једног адсорпционог циклуса. Као ефлуент коришћен је раствор 0,1 М HNO_3 . У полиетиленске бочице одмерено је 200 mg активираниог угљеничног материјала након адсорпције бакра из узорка отпадне воде језера Робуле, а затим је додато по 20 mL раствора 0,1 М HNO_3 . Бочице су постављене на шејкер и мешане 180 минута при брзини од 150 обртаја у минути. Након филтрације, филтрат је чуван за ICP-OES анализу.

Следећа формула коришћена је за прерачунавање ефикасности десорпције:

$$\% \text{ Десорпције} = \frac{m_d}{m_a} \times 100 \quad (26)$$

Где је m_d концентрација десорбованих јона бакра (mg/L), док је m_a концентрација адсорбованог бакра активираним угљеничним материјалом (mg/L) [99].

3.3.3. Оптимизација услова адсорпције и развој електрохемијског сензора за волтаметријску детекцију метола

3.3.3.1. Синтеза наночестица злата и модификација електрода

За синтезу наночестица методом PLAL помоћу импулсног пикосекундног Nd:YAG ласера (EKSPLA SL 212/SH/FH) употребљена је златна фолија (Johnson, Matthey & Co. Limited, London UK) потопљена у 3 mL раствора дејонизоване воде. Површина узорка од 1 cm² аблирана је у континуитету импулсним ласерским зрачењем излазне енергије од 30 mJ, фреквенције 10 Hz, трајања импулса 5 ps и таласне дужине 1064 nm, при флуенсу од 30 J/cm². Након тога, UV/Vis спектроскопија коришћена је за карактеризацију наночестица. Овако добијен раствор наночестица потом је центрифугиран помоћу микроцентрифуге на 10.000 обртаја, супернатант је одбачен, а издвојен талог растворен је у 30 μL диметилформамида и постављен на ултразвучно купатило. За ICP-OES анализу која је коришћена за одређивање концентрације, аликвот наночестица је третиран царском водом. По 3 μL раствора наночестица злата нането је на угљенични део сваке појединачне штампане електроде, које су потом остављене преко ноћи да се суше на ваздуху. За све електрохемијске експерименте коришћене су штампане угљеничне електроде (енг. *Screen-Printed Carbon Electrode* Aux.:C;Ref.:Ag/AgCl, Metrohm DropSens DRP-C11L) модификоване наночестицама злата. Третирано подручје, односно угљенични део немодификоване и модификоване електроде

анализиран је уређајем JEOL JSM- 700 1F (JEOL, Japan) скенирајућом електронском микроскопијом (SEM) опремљеним EDS детектором. Угљенични део електроде је малим делом прелепљен бакарном траком ради уземљења, а затим су узорци снимљени при различитим увећањима. EDS анализом одређен је елементни састав модификоване и немодификоване штампане угљеничне електроде.

3.3.3.2. Примењене електрохемијске методе детекције

Електрохемијска мерења изведена су коришћењем потенциостата PalmSens 4 и тро електродног штампаног система, где је радна електрода угљенична електрода немодификована и модификована наночестицама злата, а референтна Ag/AgCl.

3.3.3.2.1. Испитивање утицаја модификације електроде применом електрохемијске импедансне спектроскопије и цикличне волтаметрије

EIS и цикличном волтаметријом испитан је утицај модификације штампане угљеничне електроде наночестицама злата. Мерења су изведена применом раствора 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (смеша 1:1) у 0,1 M KCl за немодификовану као и за модификовану электроду. EIS експеримент је изведен у фреквенцијском опсегу од 0,1 Hz до 10 kHz са амплитудом од 0,01 V и брзином скенирања од 50 mV/s. Цикличном волтаметријом је испитан утицај брзине скенирања у опсегу брзина од 10 mV/s до 200 mV/s, као и интензитет резултујуће струје за немодификовану и модификовану электроду при брзини скенирања од 50 mV/s.

3.3.3.2.2. Утицај pH вредности на електрохемијску детекцију метола применом модификованих штампаних угљеничних електрода наночестицама злата

Утицај pH вредности испитан је за опсег од 2-8 коришћењем Бритон-Робинсон (*енг. Britton – Robinson - BRB*) пуфера праћењем интензитета пика струје метола концентрације $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Електрохемијска техника коришћена за оптимизацију pH вредности је циклична волтаметрија, а мерења су изведена у опсегу потенцијала од -0,5 до 1,4 V са брзином скенирања од 50 mV/s.

3.3.3.3. Оптимизација услова адсорпције метола применом активираних угљеничних материјала 1:2

За оптимизацију параметара адсорпције као што су pH вредност раствора и време контакта коришћен је водени раствор метола концентрације 100 mg/L. За експеримент оптимизације pH, у полиетиленске боце одмерено је 20 mL раствора метола, а затим је подешена pH вредност у опсегу од 2 до 10, одмерено је 20 mg адсорбента и садржај је мешан на шејкеру током 180 минута. Раствори су профилирани и супернатант је одвојен. Затим су анализирани UV-Vis спектроскопијом праћењем максимума адсорпције на 271 nm и квантификовани методом диференцијалне пулсне волтаметрије.

Експеримент оптимизације времена контакта у опсегу вредности од 1-180 минута изведен је на оптималних pH = 8. Након подешавања pH вредности у полиетиленске бочице одмерено по 20 mg адсорбента и раствори су мешани у задатим временским интервалима. Након тога су профилирани и супернатант је анализиран UV-Vis спектроскопијом и методом диференцијалне пулсне волтаметрије.

3.3.3.4. Квантификација метола применом диференцијалне пулсне волтаметрије

Диференцијална пулсна волтаметрија при оптималној pH вредности pH = 6, у опсегу потенцијала од -0,5 до 0,6 V са брзином скенирања од 25 mV/s коришћена је за квантификацију метола у воденим растворима након адсорпције са активираним угљеничним материјалом 1:2.

4. Резултати и дискусија

Уводне напомене

Адсорпција је једна од најефикаснијих техника пречишћавања отпадних вода са бројним предностима укључујући високу ефикасност, једноставну примену, ниске оперативне трошкове, и могућност уклањања широког спектра загађујућих супстанци. Биосорпција тешких метала је релативно нов процес који се показао веома обећавајућим за уклањање загађујућих супстанци из водених раствора и као такав представља потенцијалну алтернативу већ постојећим технологијама за пречишћавање, а биосорбенти могућу замену за већ успостављене конвенционале адсорбенте [40]. Ови адсорбенти добијени од пољопривредних нуспроизвода и различитих природних ресурса постају све популарнији у истраживањима последњих година. Њихова примена има за циљ да се пронађу економски повољнија решења са високим капацитетом адсорпције, уз минималан негативни утицај на животну средину. Главни подстицај је цена процеса адсорпције применом комерцијалног активираниог угљеничног материјала продукованог из угља, као и континуирано исцрпљивање овог ресурса [100]. Иако се очекује да ови „зелени адсорбенти” буду инфериорнији у погледу адсорпционог капацитета у односу на конвенционалне адсорбенте попут активираниог угљеничног материјала, модификованог хитозана и сложених неорганских композитних материјала, однос потенцијала и трошкова њихове примене чини их конкурентним материјалима у поступку пречишћавања отпадних вода [101]. Активирани угљенични материјали су најчешће коришћени адсорбенти у постројењима за пречишћавање отпадних вода због сложености хемијске структуре површине, микропорозности и велике специфичне површине. Ови адсорбенти поседују низ разноликих функционалних група на површини међу којима су фенолне, карбонилне, карбоксилне, хидроксилне, хинонске. Утврђено је да перформансе активираних угљеничних материјала зависе од присуства функционалних група на површини као и расподеле величине пора, стога је одређивање њихових структурних карактеристика од велике важности [102]. Активирани угљенични материјали обично се производе из извора енергије као што је угаљ, лигнит, тресет, различитих материјала који заостају након прераде нафте који су веома скупи и необновљиви. Велика потражња и потребе за угљеничним материјалима довеле су до открића јефтинијих, еколошки прихватљивих и одрживих ресурса за производњу као што је биоугаљ добијен термичком обрадом биомасе. Примарни извори за производњу активираниог угљеничног материјала могу бити различит пољопривредни отпад, комунални отпад, индустријски отпад, шумски отпад [103]. Актуелност у истраживањима адсорпције загађујућих супстанци из отпадних вода угљеничним адсорбенатима према постојећој литератури углавном се односи на иновације у производњи нових материјала из обновљивих извора и модификацији структуре и хемијских карактеристика. Циљ је да се побољша селективност и адсорпциони капацитет материјала према актуелним загађујућим супстанцама које представљају претњу по животну средину.

Услед комплексности истраживања процеса адсорпције са три различита материјала, отпадне сунцокретове љуске као биосорбента и два активираниа угљенична материјала добијеним различитим начинима модификације за уклањање различитих загађујућих супстанци водених раствора ово поглавље подељено је на три дела.

У првом делу поглавља „Резултати и дискусије” разматрају се прелиминарни резултати биосорпције Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} из водених раствора коришћењем сунцокретове љуске. Морфолошке и структурне особине површине сунцокретове љуске описане су помоћу SEM-EDS и FTIR спектроскопије. Процес адсорпције анализираних тешких метала испитан је у шаржном систему, а процесни параметри који су варирани су време контакта, рН вредност раствора, почетна концентрација. Затим су добијени подаци моделовани кинетичким и равнотежним моделима адсорпције. На крају овог дела поглавља, биосорбент је тестиран за

уклањање никла из реалног узорка отпадне воде и спајкованог узорка техничке воде, а вредности ефикасности уклањања добијене су ICP-OES и алтернативном LIBS методом.

Други део поглавља односи се на производњу, карактеризацију, статистичку оптимизацију и примену активираниог угљеничног материјала добијеног из агроиндустријског отпада сунцокрета за уклањање олова и бакра из водених раствора. Одређивање морфологије, порозности и присуства функционалних група испитано је SEM-EDS методом, BET, FTIR и XPS анализом. Статистичка оптимизација спроведена је уз помоћ BBD и методологијом одзивне површине за процесне параметре као што су рН вредност, почетна концентрација, доза адсорбента и време контакта. Након оптимизације, произведени активирани угљенични материјал коришћен је за уклањање бакра из реалног узорка процедурне отпадне воде језера Робуле, а спроведени су и експерименти десорпције у једном циклусу.

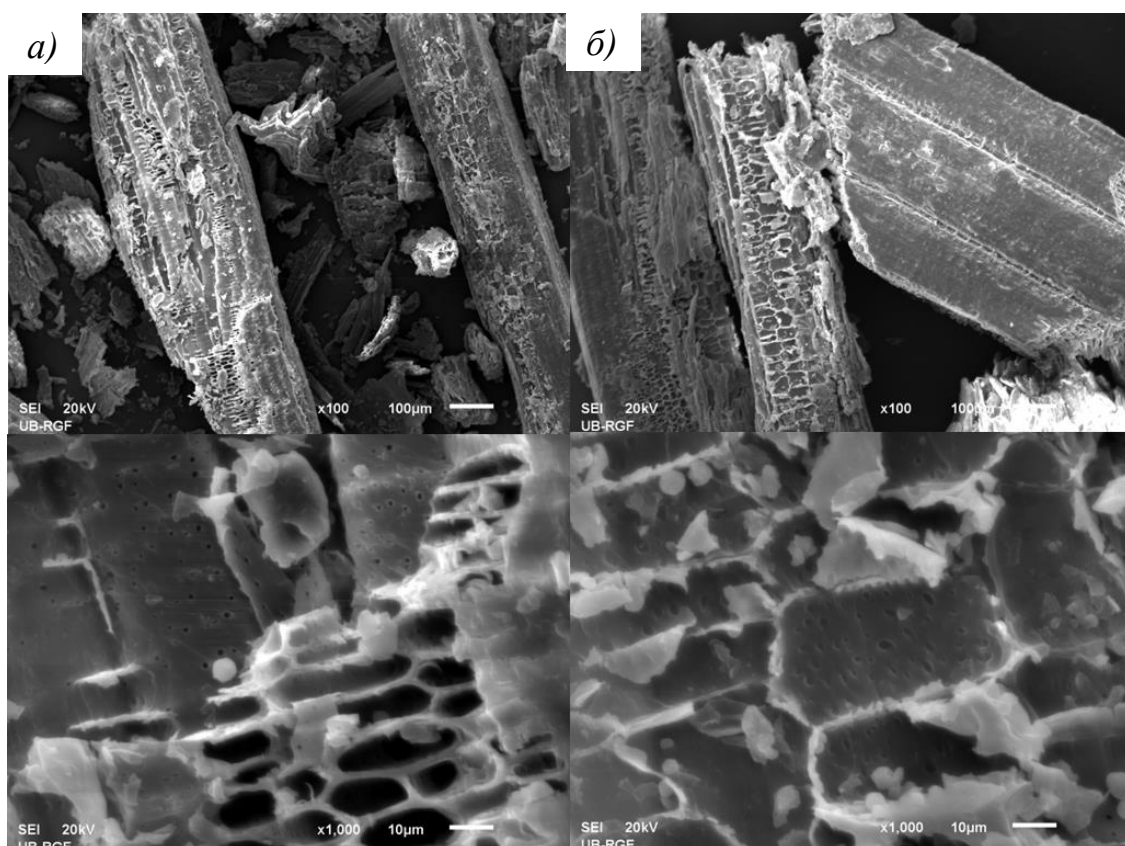
Трећи део је преглед и дискусија резултата који се тичу развоја електрохемијског сензора за детекцију метала након адсорпције активираним угљеничним материјалом 1:2. На самом почетку приказани су резултати одређивања морфологије и површинске функционалности активираниог угљеничног материјала, одређивање оптичких особина наночестица злата и одређивања површинске морфологије и елементног састава модификоване и немодификоване електроде. Затим су утврђена електрохемијска својства модификоване штампане угљеничне електроде цикличном волтаметријом и електрохемијском импедансном спектроскопијом, снимљени су и волтамограми при различитим брзинама скенирања. Услови адсорпције за рН вредности и време контакта у опсегу од 2-10 и 1-180 минута оптимизовани су UV-Vis спектроскопијом. Након адсорпције при оптималним условима, за различита времена контакта метал је квантификован диференцијалном пулсном волтаметријом, за калибрациони опсег концентрација од 0,73 – 49,35 μM .

4.1. Коришћење сунцокретевог љуске за уклањање Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} из водених раствора

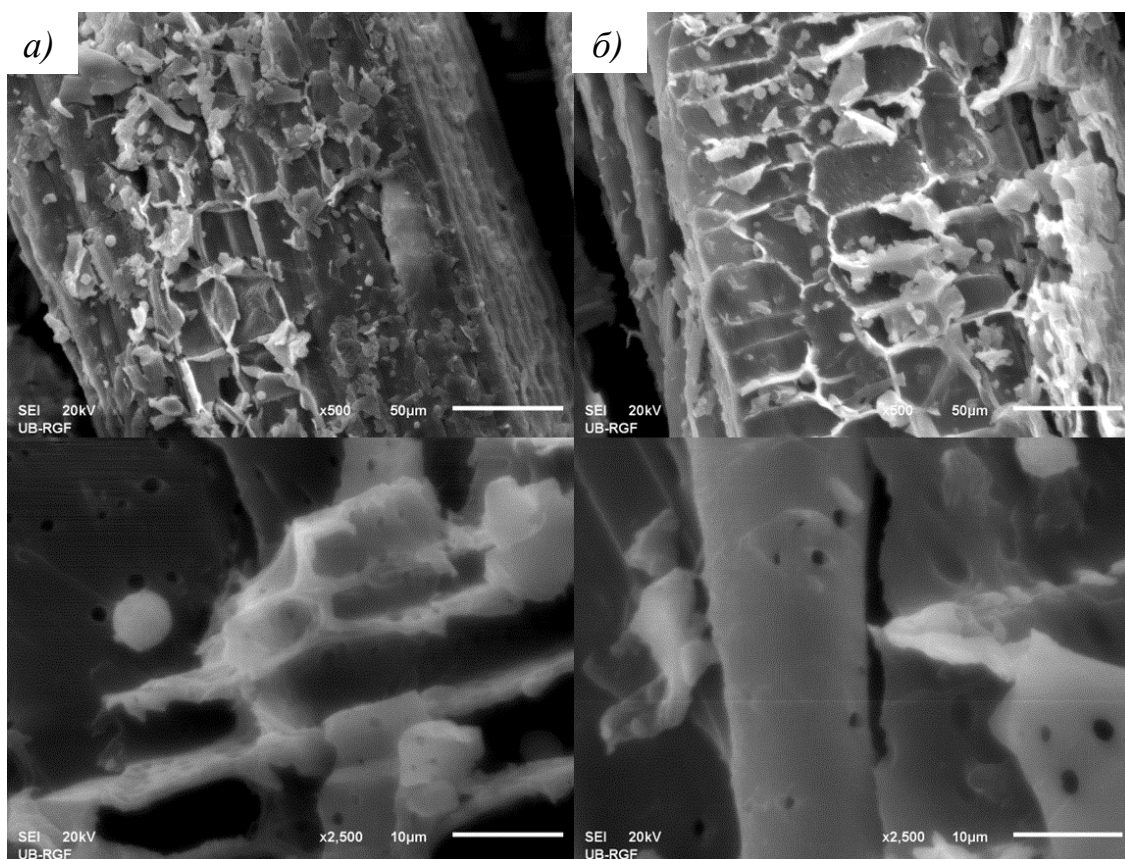
4.1.1. Морфолошке и структурне особине сунцокретевог љуске

4.1.1.1. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектрометријом

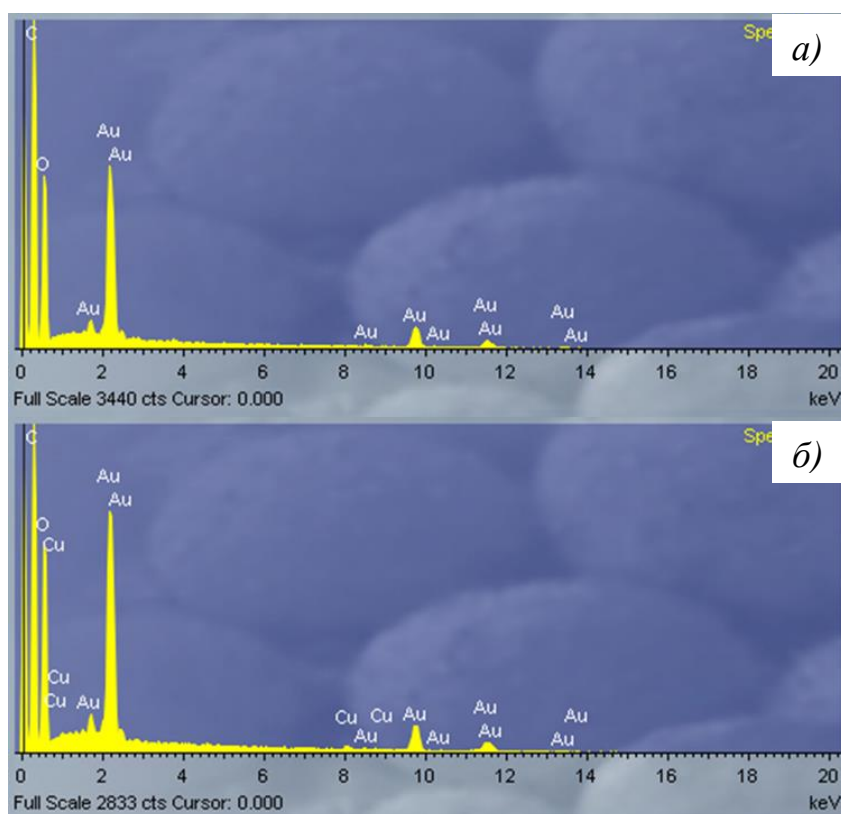
SEM микрографије снимљене су на увећањима од 100, 500, 1000, 2500 пута како би се морфолошки и структурно окарактерисала површина биосорбента. Топографија испитиваних узорака биосорбента приказана је на сликама 21 и 22. На слици 21 *а*) приказана је порозна структура сунцокретевог љуске пре адсорпције на увећању од 100 и 1000 пута, док је на слици 21 *б*) на идентичним увећањима приказана површина биосорбента након адсорпције бакра. На SEM микрографима (слика 22 *а*) и *б*)) приказана је морфологија сунцокретевог љуске као и биосорбента након адсорпције бакра на увећањима од 500 и 2500 пута. Као што се може видети, површина је асиметрична, хетерогена и поседује мали број пора неправилног облика. На основу SEM микрографије пре и након адсорпције бакра нема значајнијих разлика у погледу морфологије, али се ипак чини да површина постаје хетерогенија након адсорпције. На основу EDS спектра (слика 23 *а*)) сунцокретевог љуске видимо да њен састав највећим уделом чине угљеник и кисеоник, док се присуство злата објашњава тиме што је пре анализе било неопходно напарити узорак танким слојем овог метала како би постао проводан и прикладан за SEM анализу. Након адсорпције, EDS спектри (слика 23 *б*)) недвосмислено приказују присуство бакра, чији је удео износио 0,68%.



Слика 21. SEM микрографи при увећању од 100 и 1000 пута а) сунцокретове љуске б) сунцокретове љуске након адсорпције Si



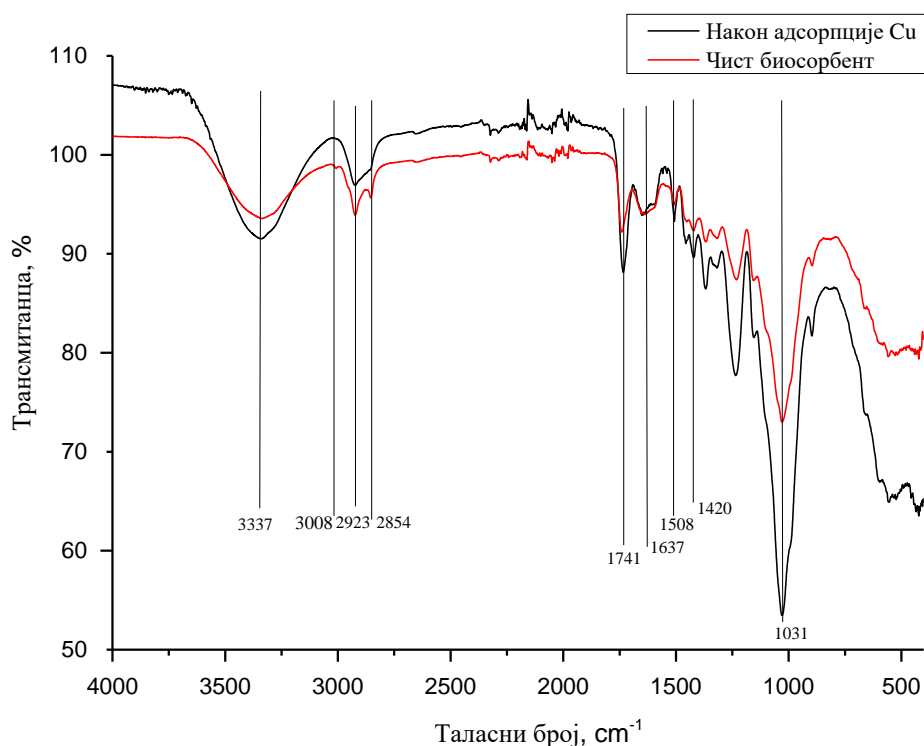
Слика 22. SEM микрографи при увећању од 500 и 2500 пута а) сунцокретове љуске б) сунцокретове љуске након адсорпције Si



Слика 23. EDS спектри сунцокретовете љуске а) пре адсорпције бакра б) након адсорпције бакра

4.1.1.2. Одређивање функционалности површине инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (FTIR)

ATR-FTIR спектри биосорбента пре и након адсорпције бакра приказани су на слици 24. У самом спектру детектован је велики број трака које припадају различитим функционалним групама што је у складу са комплексном лигноцелулозном структуром биосорбента. У спектру нетретираног биосорбента (слика 24) идентификоване су траке које потичу од вибрација функционалних група карактеристичних за лигноцелулозни материјал. Појављује се и јака, широка трака која потиче од вибрација истезања O–H група из целулозе или лигнина, као и фенолних хидроксилних група лигнина. На спектру биосорбента након адсорпције бакра ова трака се помера на вредност таласног броја од 3342 cm^{-1} , што указује да хидроксилне групе површине биосорбента учествују у процесу адсорпције Cu^{2+} . Трака која се јавља на 3008 cm^{-1} је последица =C–H вибрационих истезања фенол-пропанске структуре лигнина или незасићених масних киселина [43] и нестаје након излагања биосорбента бакру (слика 24). Присуство ацикличних –CH₂– структура потврђено је присуством две траке на 2923 и 2854 cm^{-1} које се приписују асиметричним и симетричним C–H вибрационим истезањима [104]. Након адсорпције бакра, структура ових трака се мења, што може указивати на интеракцију бакра са функционалним групама на површини сунцокретовете љуске. Оштра трака средњег интензитета појављује се на 1741 cm^{-1} и потиче од карактеристичне вибрације карбонилне групе C=O [105]. Она се помера на вредност таласног броја од 1734 cm^{-1} што указује на учешће карбонилних група у процесу адсорпције бакра. Траке које се појављују на вредностима таласних бројева од 1637 , 1508 и 1420 cm^{-1} припадају: вибрацијама [106] C=O групе коњуговане са ароматичним прстеном, ароматичним скелетним вибрацијама бензеновог прстена лигнина и C–H деформационим вибрацијама. Након адсорпције, уочено је и померање траке која потиче од C=O вибрационог истезања коњугованих са ароматичним прстеном на вишу вредност таласног броја, вредности од 1653 cm^{-1} . Интензивна апсорпција примећена је на 1031 cm^{-1} и приписује се скелетној вибрацији C–O–C пиранозног прстена целулозе, што је типично за лигноцелулозне структуре [107].



Слика 24. FTIR спектар сунцокретевог љуске пре и након адсорпције Cu

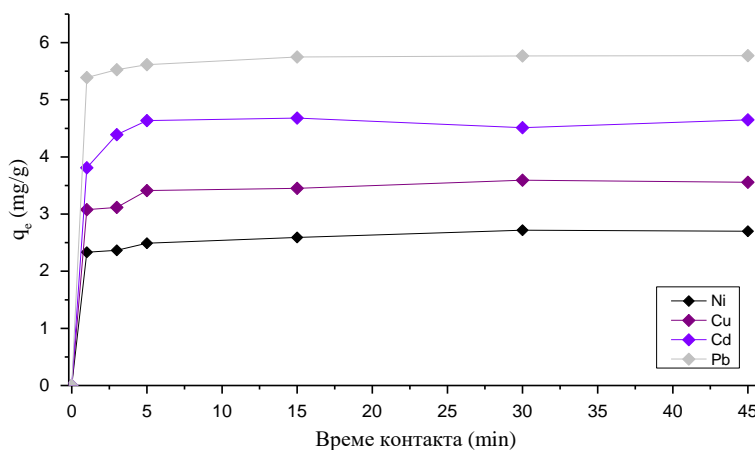
4.1.2. Оптимизација процесних параметара биосорпције

4.1.2.1. Утицај времена контакта на процес биосорпције Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}

Утицај времена контакта на адсорпцију Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} у шаржном систему на рН 6 приказан је на слици 25. Према добијеним резултатима (табела 4) може се закључити да се адсорпција испитиваних елемената на површини сунцокретевог љуске десила скоро тренутно, односно у првих пет минута контакта. Ово указује да површина биосорбента садржи велики број функционалних група доступних за интеракцију са катјонима анализираних елемената у воденом раствору. На слици 25 могу се уочити две различите фазе адсорпције. Прва је брза и квантитативно доминантна, док је друга спора. Постојање две фазе процеса биосорпције објашњава се тиме да су на почетку сва адсорпциона места доступна за интеракцију са овим елементима, па катјони метала лако ступају у интеракцију са површином сунцокретевог љуске. Након пет минута, катјони ових елемената заузимају слободна места за везивање на површини и процес адсорпције се успорава [108].

Табела 4. Адсорпциони капацитет сунцокретове љуске за Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} при различитом времену контакта

Биомаса	Време контакта (минути)					
	Адсорпциони капацитет (mg/g)					
Минути	1	3	5	15	30	45
Cu^{2+}	3,08	3,11	3,41	3,45	3,59	3,56
Ni^{2+}	2,73	2,36	2,49	2,59	2,72	2,70
Pb^{2+}	5,39	5,53	5,61	5,75	5,77	5,78
Cd^{2+}	3,81	4,39	4,63	4,67	4,51	4,74

Слика 25. Утицај времена контакта на адсорпциони капацитет биосорбента за Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}

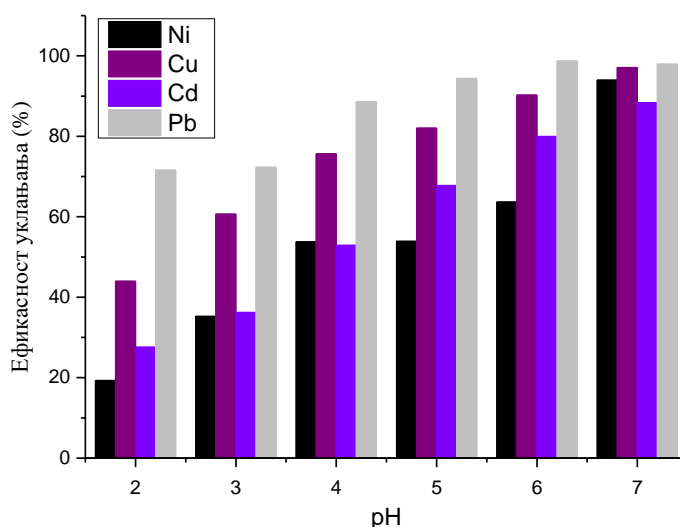
4.1.2.2. Утицај рН вредности на процес биосорпције Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}

рН вредност раствора има значајан утицај на процес биосорпције, односно на механизме комплексирања, електростатичког привлачења и преципитације као најзначајније могуће интеракције између биосорбента и адсорбата [109]. На слици 26 приказана је ефикасност уклањања испитиваних катјона тешких метала у зависности од рН вредности раствора. Испитивани опсег рН вредности који је релевантан за уклањање Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} је од 2 до 7, више рН вредности нису разматране због могуће преципитација хидроксида анализираних метала. Према добијеним резултатима (табела 5), биосорпција метала може се сматрати занемарљивом при рН 2, док ефикасност уклањања углавном расте са повећањем рН вредности раствора. Ниска ефикасност уклањања при нижим рН вредностима може се објаснити конкуренцијом јона тешких метала са хидронијум јонима за активна места на површини биосорбента. Највећа ефикасност уклањања постигнута је за Ni^{2+} при рН 7, док је за Pb^{2+} највећа ефикасност остварена при рН 6. Ефикасност уклањања Cu^{2+} и Cd^{2+} расте при

pH 7 у односу на ниже pH вредности, али се због формирања и таложења хидроксида не може сматрати оптималном вредношћу биосорпције ових метала.

Табела 5. Ефикасност уклањања Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} при различитим pH вредностима раствора

Биомаса	pH вредност					
	Ефикасност уклањања (%)					
Катјон	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
Cu^{2+}	44,0	60,7	75,7	82,0	90,3	97,0
Ni^{2+}	19,3	35,2	53,8	53,9	63,6	94,0
Pb^{2+}	71,6	72,3	88,6	94,4	98,7	97,9
Cd^{2+}	27,6	36,2	52,9	67,8	80,0	88,4



Слика 26. Утицај pH вредности раствора на ефикасност уклањања Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}

4.1.2.3. Утицај конкуренције испитиваних катјона на уклањање у мултикомпонентним системима

Како би се утврдило да ли катјони тешких метала у смеши која одговара саставу реалног узорка отпадне воде имају конкуритивни утицај одређена је ефикасност њиховог уклањања из неколико мултиелементарних система [24]. Међусобни утицај Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} за везивање на активна места биосорбента процењен је у двокомпонентним (Cu-Ni , Pb-Ni , Cu-Pb , Ni-Cd , Pb-Cd) и четворокомпонентним системима (Cu-Cd-Pb-Ni). Добијене су следеће вредности ефикасности уклањања: Cu-Ni (94,4%; 77,7%), Pb-Ni (98,8%; 83,6%), Cu-Pb (94,5%; 99,0%), Ni-Cd (73,7%; 86,4%), Pb-Cd (92,8%; 87,9%) и Cu-Cd-Pb-Ni (76,4%; 66,7%; 77,4%; 63,2%). Највећа ефикасност уклањања добијена је за олово у свим испитиваним системима. Према добијеним резултатима, биосорбент показује афинитет за адсорпцију анализираних елемената према следећем редоследу: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni}$ на pH 6. Ефикасност уклањања Pb^{2+} није се знатно променила у присуству других метала у двокомпонентним системима, док је у четворокомпонентном систему опала на 77,4 %, иако је и даље највећа

вредност ефикасности уклањања у односу на друге присутне метале. Највећа ефикасност уклањања Pb^{2+} објашњава се најмањим хидратисаним јонским радијусом, највећом електронегативношћу и парамагнетичношћу у односу на друге испитиване метале што значајно утиче на интеракцију адсорбата са функционалним групама површине адсорбента [24].

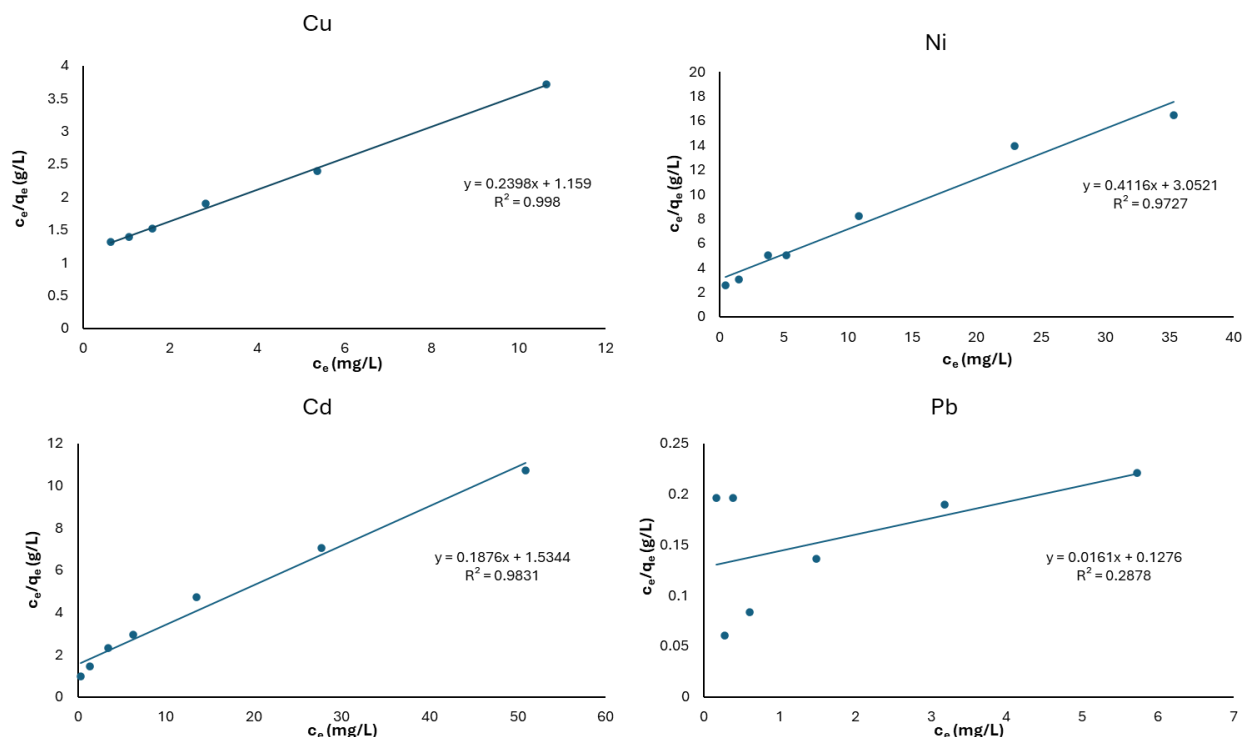
4.1.3. Адсорпциона равнотежа

Добијени експериментални подаци описани су линеарним једначинама Лангмировог и Фројндлиховог изотермног модела. Параметри ових модела, добијени из одсечка и нагиба праве, представљени су у табели 6, док су дијаграми Лангмирових и Фројндлихових изотермних модела приказани на сликама 27 и 28.

Табела 6. Добијене вредности примењених равнотежних модела адсорпције Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} на сунцокретовој љусци

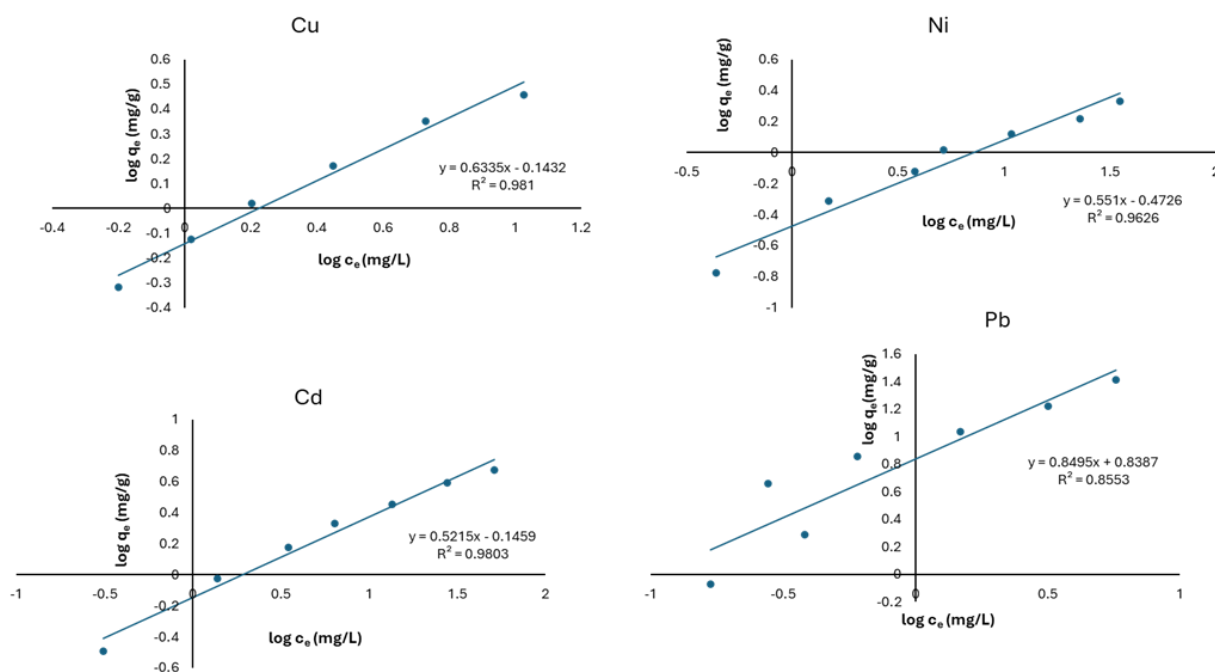
Адсорбат		Cu	Pb	Ni	Cd
Лангмирова изотерма	q_{max} (mg/g)	4,17	9,91	2,43	5,33
	K_L (L/mg)	0,86	1,25	0,33	0,65
	R^2	0,99	0,29	0,97	0,98
Фројндлихова изотерма	K_F ((mg/g)/(mg/L) ⁿ)	0,72	1,69	0,34	0,71
	1/n	0,63	0,74	0,55	0,52
	R^2	0,98	0,85	0,96	0,98

Према добијеним подацима приказаним у табели 6 процес биосорпције Cu^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} на површини сунцокретове љуске боље описује Лангмиров изотермни модел са вишим вредностима коефицијента корелације R^2 ($R^2 > 0,97$), у поређењу са вредностима добијеним Фројндлиховим моделом. Вредности константе K_L , која представља енергију адсорпције износе 0,86, 0,33, 0,65 за Cu^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} . Ниске вредности ове константе указују на висок афинитет биосорбента према адсорбату. Лангмиров модел предвиђа хемисорпцију, односно подразумева да се адсорпција одвија у монослоју, на коначном броју активних места на површини биосорбента која је енергетски хомогена, где не постоји интеракција између молекула адсорбата [110]. Према добијеним резултатима, може се утврдити да при адсорпцији Cu^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} углавном одвија хемијска интеракција са функционалним групама површине биосорбента.



Слика 27. Лангмирове адсорпционе изотерме биосорпције Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} на површини сунџокретове љуске

Процес биосорпције Pb^{2+} најбоље описује линеарна форма Фројндлиховог модела услед добијене веће вредности коефицијента корелације у односу на Лангмиров модел (табела б). Овај модел подразумева физисорпцију, коју карактерише адсорпција на хетерогеној површини са неуниформном расподелом топлоте адсорпције, при чему су адсорбовани молекули у међусобној интеракцији [110]. Највиша вредност Фројндлихове константе K_F и параметра $1/n$ који указују на адсорпциони капацитет, као и на интензитет адсорпције добијени су за адсорпцију олова (табела б).



Слика 28. Фројндлихове адсорпционе изотерме биосорпције Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} на површини сунцокретове љуске

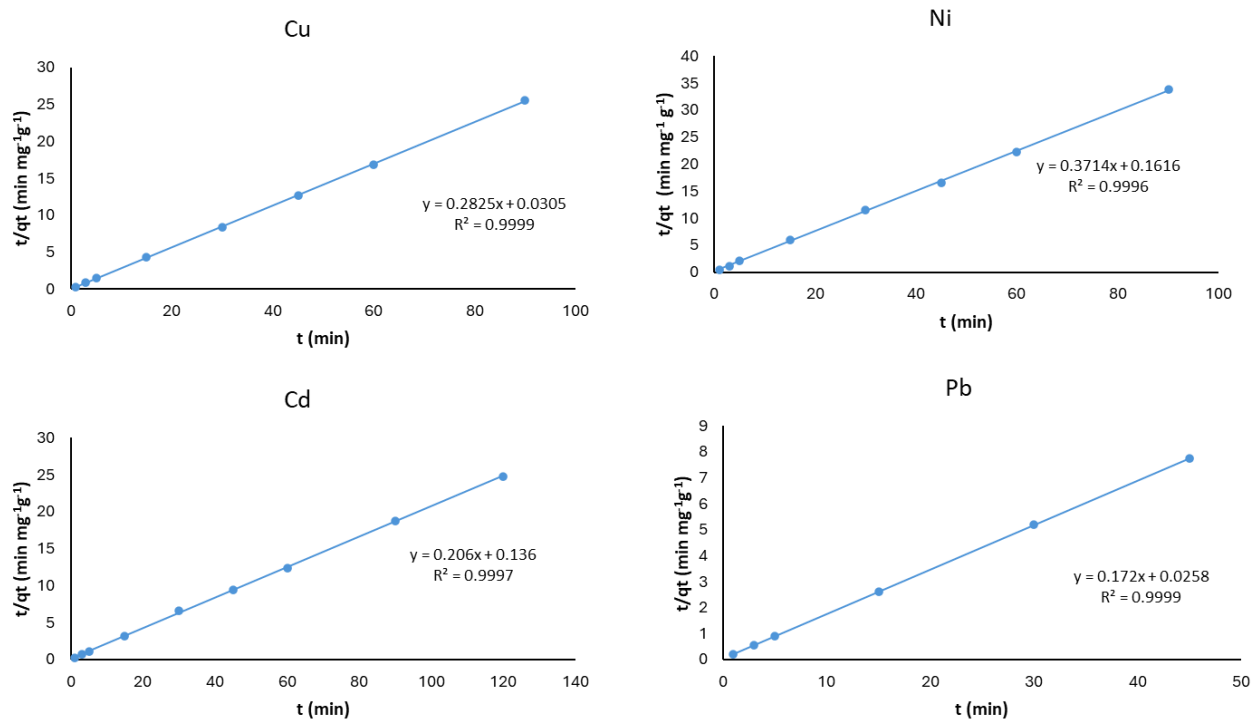
4.1.4. Адсорпциона кинетика

Експериментално добијени резултати описани су линеарним једначинама кинетичких модела псеудо првог (Лагергренов модел) и псеудо другог реда (Хо-Мекејев модел). Добијени параметри, израчунати као нагиб и одсечак приказани су у табели 7. Графички прикази модела псеудо-другог реда за испитиване метале представљени су на слици 29.

Табела 7. Вредности примењених кинетичких модела адсорпције Cu , Pb , Ni , Cd на сунцокретовој љусци

		Cu	Pb	Ni	Cd
Кинетички модел	$q_{e,cal}$ (mg/g)	0,13	0,08	0,21	0,15
псеудо првог реда	k_1 (1/min)	$4,9 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$
	R^2	0,10	0,95	0,18	0,74
Кинетички модел	$q_{e,cal}$ (mg/g)	3,53	5,82	2,69	4,85
псеудо другог реда	k_2 (g/mg min)	2,69	1,15	0,85	0,31
	R^2	0,99	0,99	0,99	0,99

Модел псеудо другог реда предвиђа да се адсорпција катјона метала на чврстом адсорбенту остварује успостављањем хемијских веза [110]. За примењени модел, добијене су високе вредности коефицијента корелације за све испитиване катјоне, чије су вредности $R^2 > 0,99$. Експериментално добијене вредности q_e за све испитиване катјоне приближне су вредностима превиђеним моделом што указује да адсорпцију Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} на сунцокретовој љуски врло добро описује Хо-Мекејев модел псеудо другог реда. Поред тога, добијене су ниске вредности константи брзине реакције биосорпције за испитиване катјоне.

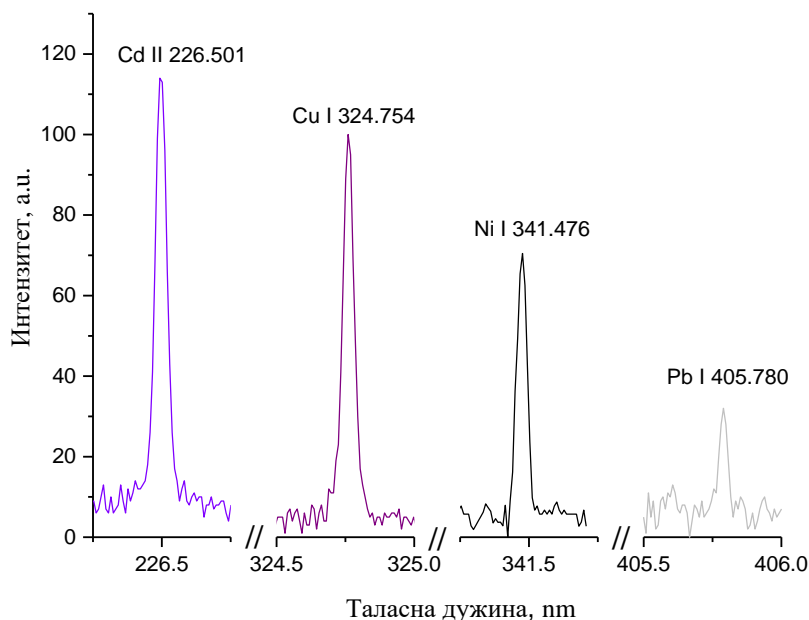


Слика 29. Модел псеудо другог реда адсорпције Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} на површини сунцокретевог љуске

Модел првог реда описује процес адсорпције чија је брзина одређена бројем незаузетих места на површини адсорбента [110]. Уклапањем овог модела у експерименталне податке, добијене су веома ниске вредности коефицијената корелације, као и значајна одступања моделом предвиђених и експериментално добијених вредности. На основу добијених резултата може се закључити да овај модел не може описати кинетику адсорпције Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} на површини сунцокретевог љуске.

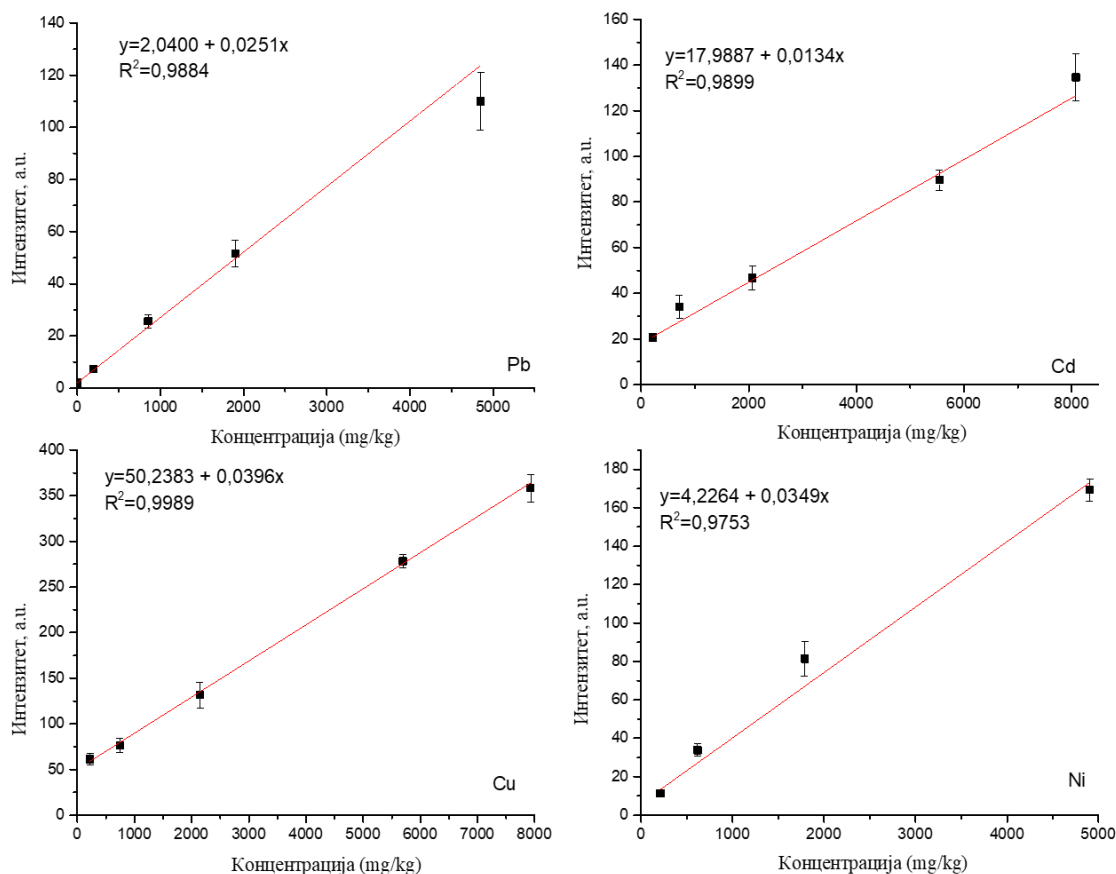
4.1.5. Примена LIBS спектрометрије за одређивање ефикасности биосорпције

Експерименти одређивања ефикасности биосорпције спроведени су на оригиналној експерименталној поставци приказаној на слици 18. Као извор зрачења коришћен је TEA CO_2 ласер, помоћу кога је индукована плазма на површини биосорбента. Емисија из ласерски индуковане плазме посматрана је на удаљености од 1 mm од површине мете, а сваки спектар снимљен је три пута. Добијени временски интегрални LIBS спектри представљају збир пет узастопно снимљених спектра (са пет различитих позиција на узорку). Спектри са емисионим линијама елемената од интереса приказани су на слици 30.



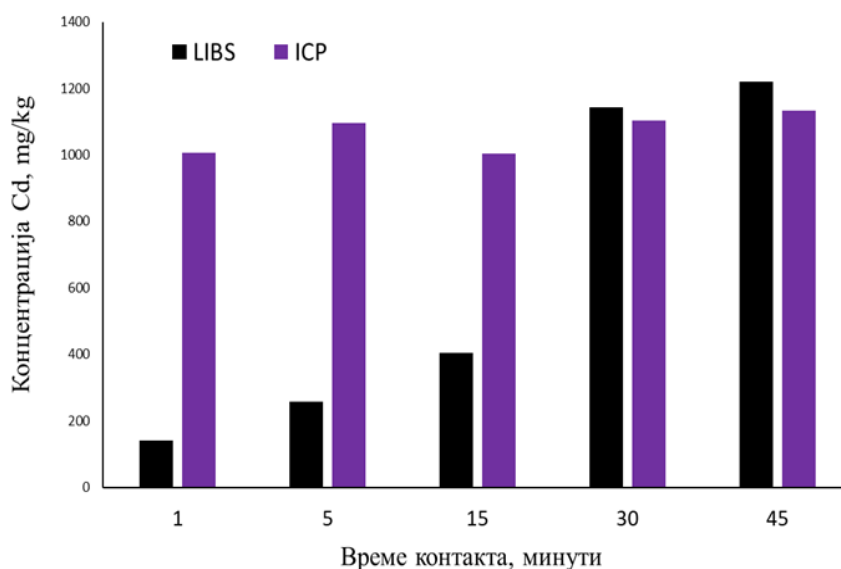
Слика 30. Сегменти LIBS спектра емисионих линија испитиваних метала ове докторске дисертације

Коришћењем претходно припремљених стандарда на начин описан у поглављу 3.3.1.7. конструисане су калибрационе праве које су коришћене за одређивање концентрације адсорбованих метала (слика 31). Ове калибрационе праве показале су ниску осетљивост, што се објашњава израженим матрикс ефектом узрокованим величином честица биосорбента и сложеност природом процеса интеракције ласера са узорком биосорбента [111]. На основу добијених резултата, закључује се да коришћење финије уситњених материјала са мањом величином честица адсорбента може обезбедити ниже границе детекције. Један од значајних изазова при примени LIBS технике је присуство изражених матрикс ефеката, који је уочен током мерења. Иако LIBS нуди бројне предности, ниска осетљивост калибрационих права услед матрикс ефеката представља потенцијално ограничење када је реч о детекцији трагова метала у комплексним матрицама. Овај недостатак би могао да ограничи примену методе у случајевима када је потребна детекција врло ниских концентрација. Будуће истраживање могло би бити усмерено на оптимизацију припреме узорка, као што је употреба финог биосорбента, или примену напредних калибрационих техника, као што је мултиваријантна анализа, како би се смањио утицај матрикс ефеката и побољшала тачност детекције метала.



Слика 31. LIBS калибрационе праве за све испитиване елементе

LIBS техника коришћена је и како би се испитао утицај времена контакта на ефикасност адсорпције кадмијума, а добијене вредности упоређене су са резултатима добијеним стандардном ICP-OES методом којом је одређена концентрација кадмијума након адсорпције у супернатанту. Добијене вредности концентрација овим два метода у сагласности за време контакта од 30 минута (слика 32). Сваки LIBS спектар добијен је усредњавањем спектра са 5 различитих места на узорку, а добијени резултати могу указати на то да места на биосорбенту могу бити локално попуњена и да им је потребно више времена за успостављање равнотеже. Иако је за успостављање равнотеже адсорпције одређене LIBS-ом потребно нешто више времена него при ICP-OES мерењима због величине честица биосорбента, ова метода не спада у оне које захтевају значајно више времена за анализу, нарочито ако се узме у обзир њена брза примена у реалном времену, као и могућност спровођења анализе на лицу места.



Слика 32. Концентрација кадмијума при различитим временима контакта одмерена LIBS и ICP-OES методом

LIBS метода је коришћена и за одређивање концентрације никла у реалном узорку индустријске отпадне воде и узорку техничке воде којој је додата позната концентрација испитиваног метала. Након адсорпције, биосорбент је анализиран LIBS-ом, док је супернатант анализиран ICP-OES-ом. На основу добијених резултата ICP-OES техником, процењена је концентрација адсорбованог никла на биосорбенту. Добијене вредности никла LIBS методом за узорак отпадне воде износиле су 3100 ± 200 mg/kg, док су за узорак техничке воде 1240 ± 100 mg/kg. Вредности одређене референтном методом ICP-OES су 2995 ± 20 и 1130 ± 10 mg/kg. Разлика између вредности одређене овим два метода је у оквиру грешке LIBS методе, што указује да се LIBS може користити као „зелена алтернатива“ за одређивање ефикасности биосорпције. Такође, треба указати на то да током LIBS мерења не долази до продукције отпада, а одрживи карактер предложене методе додатно је поткрепљен могућношћу поновне употребе биосорбента након анализе. Велика сагласност између резултата добијених LIBS и ICP-OES методом указује на поузданост LIBS методе у квантитативном одређивању концентрације метала у процесима биосорпције. Ово је значајно јер LIBS метода нуди предности попут мобилности и могућност мерења на лицу места, што је посебно корисно за праћење у реалном времену у индустријским условима. Ипак, уочена нижа осетљивост калибрационих кривих LIBS методе сугерише потребу за даљом оптимизацијом, на пример смањењем величине честица биосорбента, како би се побољшале границе детекције.

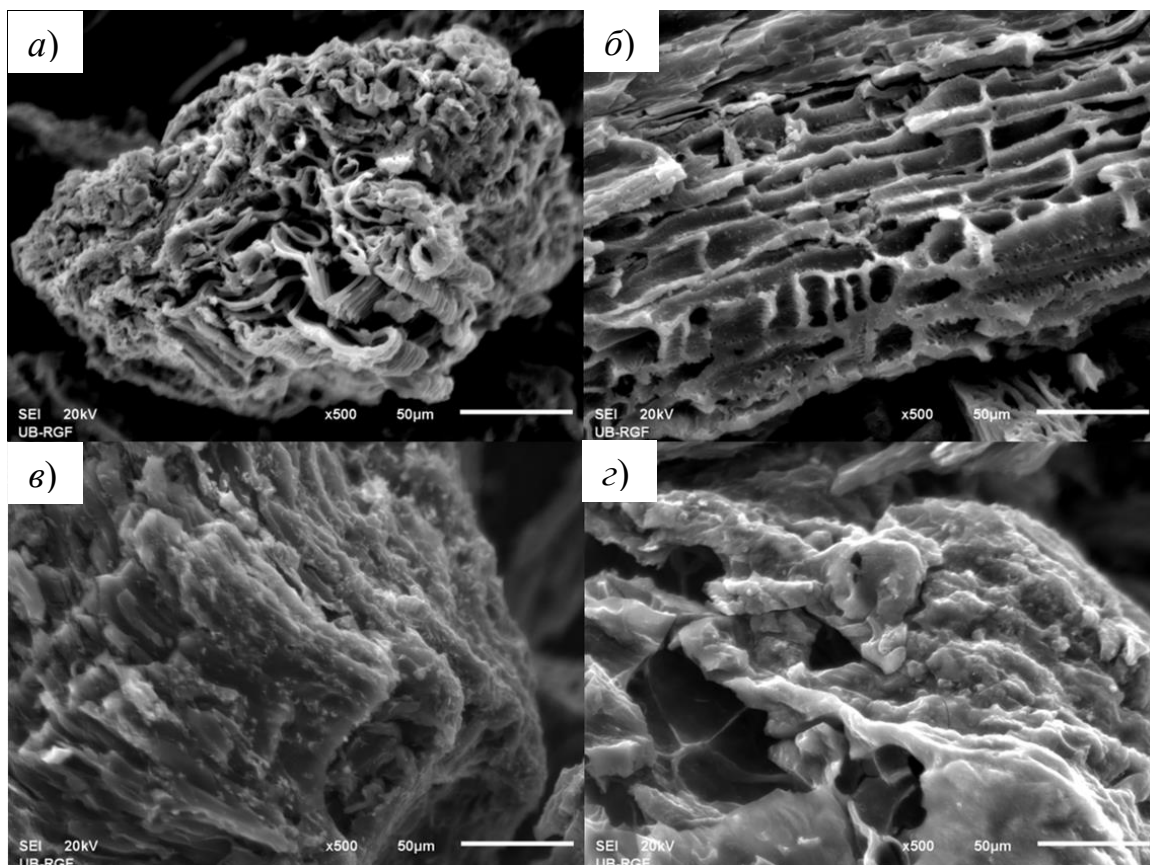
Резултати добијени овом студијом указују на то да је LIBS метода не само поуздана већ и значајно флексибилнија у поређењу са традиционалним методама као што је ICP-OES. Иако постоје одређени изазови везани за осетљивост и матрикс ефекте, LIBS има велики потенцијал за унапређење. Употреба напредних алгоритама за анализу спектралних података и нове технике припреме узорака могла би додатно повећати прецизност и осетљивост методе. На тај начин, LIBS метода би могла постати кључна за праћење и контролу процеса биосорпције у реалном времену у индустрији.

4.2. Коришћење активiranог угљеничног материјала 1:3 за уклањање Си и Рб из водених раствора

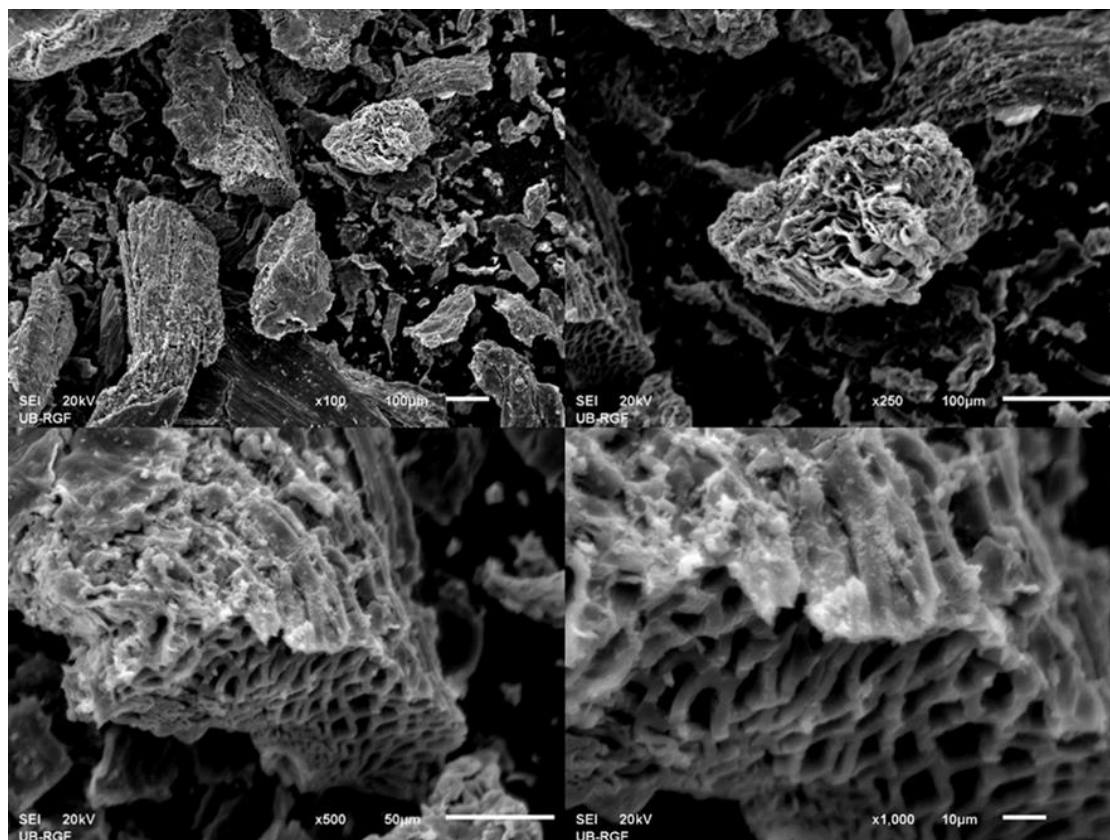
4.2.1. Морфолошке и структурне особине активiranог угљеничног материјала 1:3

4.2.1.1. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектрометријом

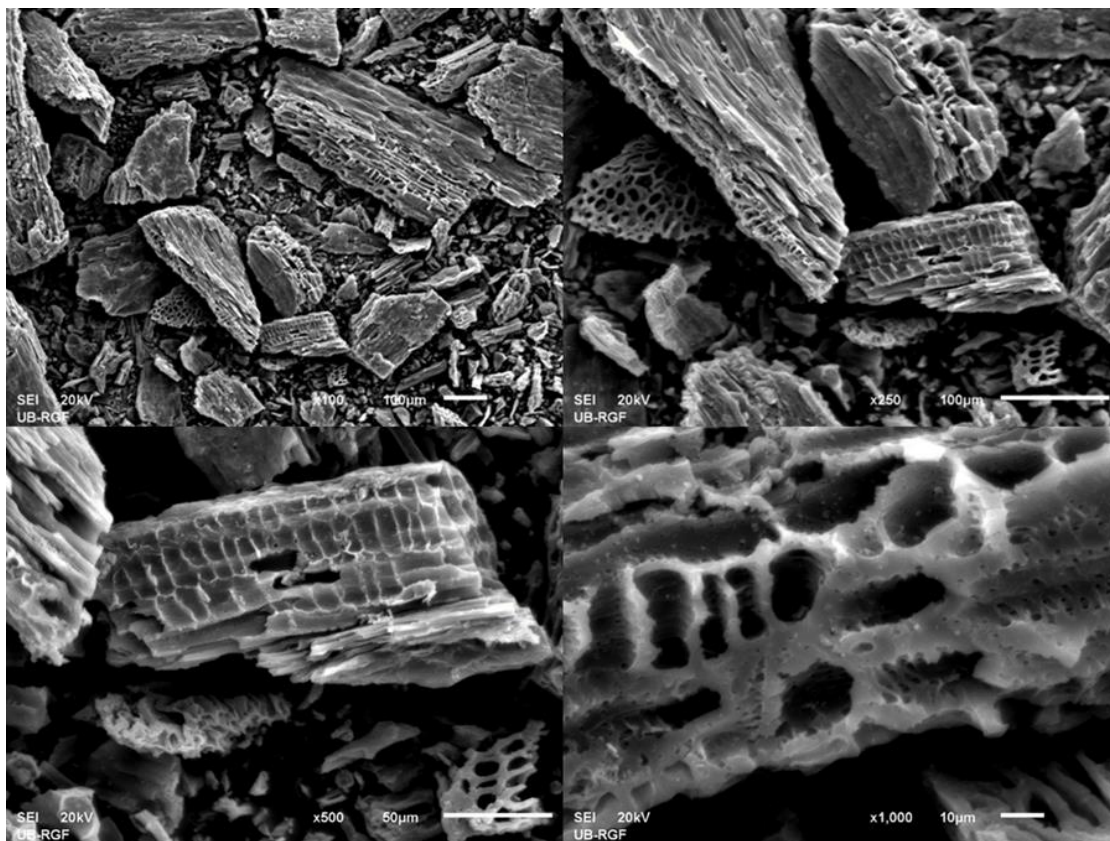
Структура и морфологија карбонизованог и активiranог угљеничног материјала представљена је на сликама 33 а), 33 б), 33 в), 33 г) као и на сликама 34 и 35 при увећањима од 100, 250, 500 и 1000 пута. SEM микрографи (слика 36) при истим увећањима приказани су за сирови брикетирани материјал агроиндустријског отпада сунцокрета који је представљао полазну сировину у процесу карбонизације. Површину овог материјала карактерише присуство великог броја издужених шупљина великих димензија. SEM микрографи (слика 33 а)) при увећању од 500 пута и микрографи приказани на сликама 34 и 35 при различитим увећањима указују да карбонизовани и активirани угљенични материјал имају развијену порозну структуру. Слика 35 представља структуру активiranог угљеничног материјала 1:3 на којој су јасно видљива оштећења, а долази и до значајне промене текстуре и броја пора након процеса хемијске активације. Узорак активiranог угљеничног материјала карактерише већи број отворених шупљина, канала и присуства микропора у поређењу са узорком карбонизованог материјала. Ово је узроковано коришћењем калијум-хидроксида као изузетно агресивног хемијског активационог средства, а значајан утицај на развој пора има и масени однос активационог реагенса и карбонизованог материјала који се користе при производњи [112], [113]. На сликама 33 б), 33 в), и 33 г) не примећују се значајне разлике између узорака активiranог угљеничног материјала пре и након адсорпције јона бакра и олова, али EDS спектри приказују њихово присуство на површини материјала (слика 37 а) и б)).



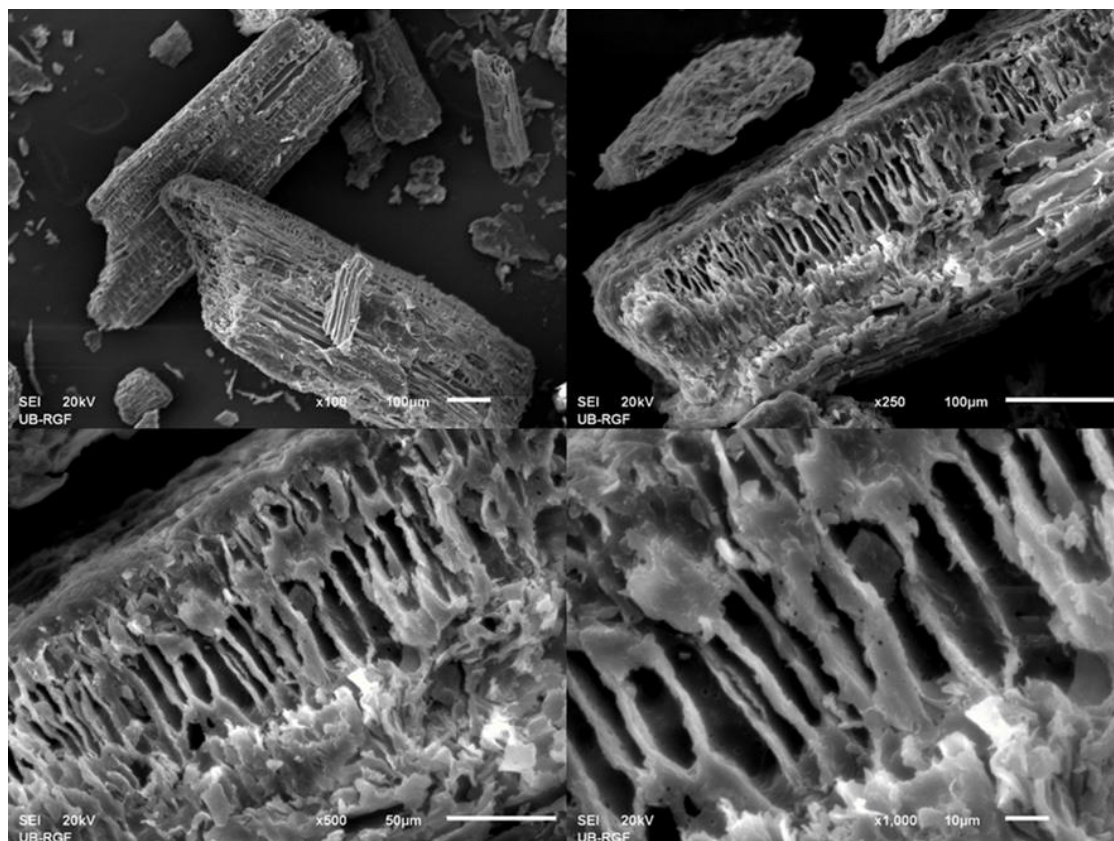
Слика 33. SEM микрографи при увећању од 500 пута а) карбонизованог материјала б) активираниог угљеничног материјала в) активираниог угљеничног материјала након адсорпције олова г) активираниог угљеничног материјала након адсорпције бакра



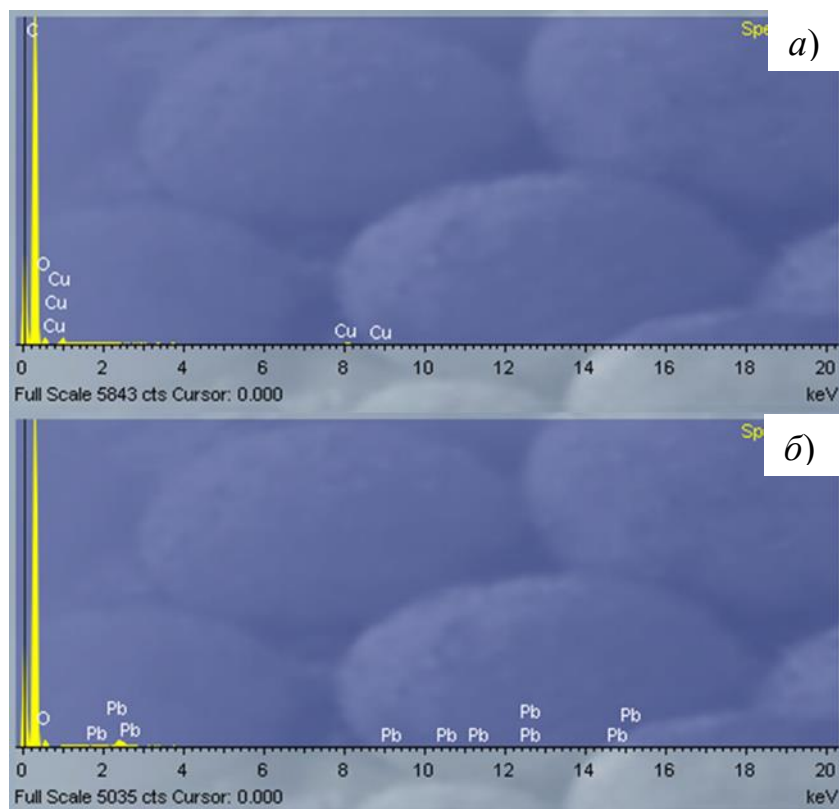
Слика 34. SEM микрографи при увећању од 100, 250, 500 и 1000 пута карбонизованог материјала агроиндустријског отпада сунцокрета



Слика 35. SEM микрографи при увећању од 100, 250, 500 и 1000 пута активаног угљеничног материјала агроиндустријског отпада сунцокрета



Слика 36. SEM микрографи при увећању од 100, 250, 500 и 1000 пута сировог брикетаног материјала агроиндустријског отпада сунцокрета

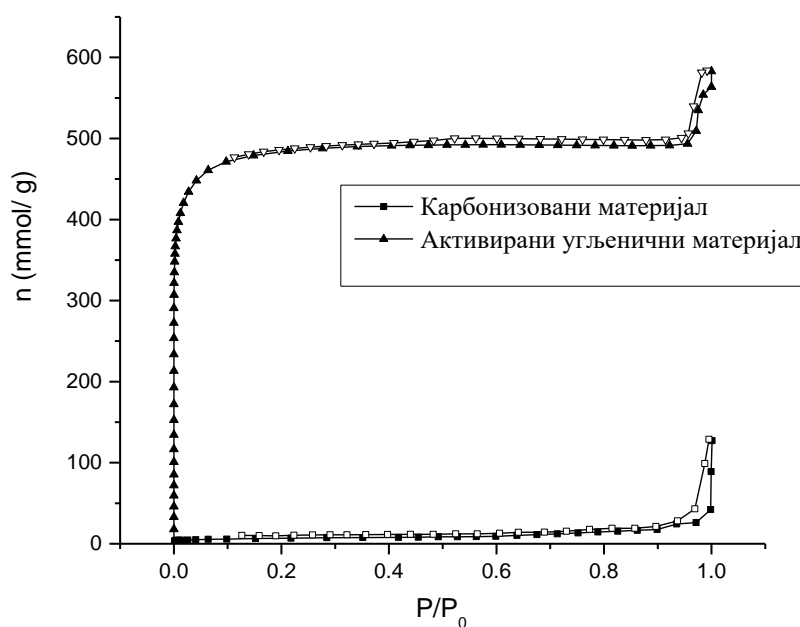


Слика 37. EDS спектри а) након адсорпције бакра б) након адсорпције олова

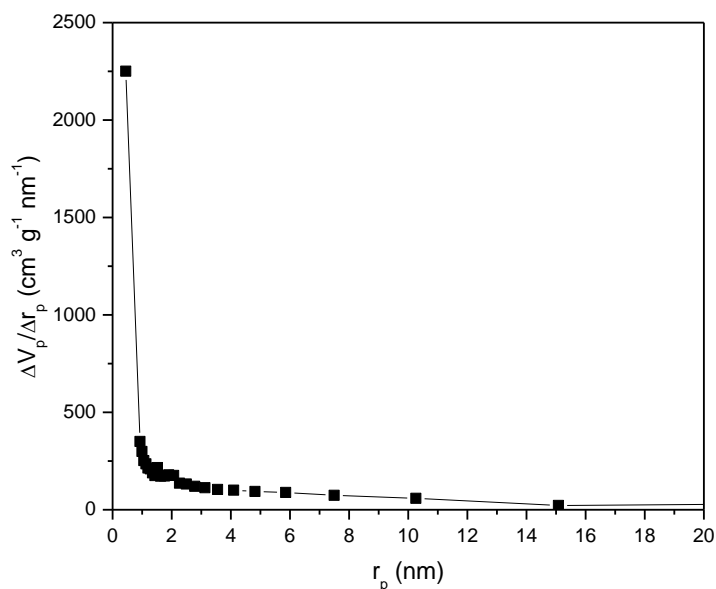
4.2.1.2. Порозност материјала и специфична површина

Специфична површина је најзначајнија морфолошка карактеристика индустријских адсорбената коју карактерише високо развијена порозна структура. Равнотежне изотерме физисорпције гаса попут азота, аргона или угљен-диоксида од стране адсорбента најпоузданије су методе за одређивање специфичне површине, расподеле величине, пречника и запремине пора. Класификација изотерме адсорпције азота обухвата шест различитих типова изотерми [114]. Изотерме адсорпције азота карбонизованог и активираниог угљеничног материјала приказане су на слици 38. Према IUPAC класификацији [115] изотерма која се односи на адсорпцију гаса на активираниог угљеничног материјалу 1:3 категорисана је као тип I и карактерише микропорозни материјал, док је добијена изотерма адсорпције азота од стране карбонизованог материјала тип II, што указује на то да је испитивани материјал непорозан, односно његову структуру углавном карактерише присуство макропора. Испитана је и расподела димензија пора (PSD) за узорак активираниог угљеничног материјала која је приказана на слици 39, док су израчунати параметри попут специфичне површине према BET методе (S_{BET}), површине мезопора (S_{meso}), запремине микропора (V_{mic}) и пречника пора (r_{med}) испитиваних узорака приказани у табели 8. Веома ниска вредност S_{BET} добијена за узорак карбонизованог материјала указује на то да параметар расподеле димензије пора (PSD) нема посебну значајност. Насупрот томе, узорак активираниог угљеничног материјала 1:3 има изузетно високу вредност специфичне површине $S_{BET} = 1489 \text{ m}^2/\text{g}$. Анализа PSD параметра показује да већина пора узорка активираниог угљеничног материјала има димензије испод 2 nm, што указује на доминантну микропорозност материјала. Добијени резултат у доброј је корелацији са ниском вредношћу S_{meso} у поређењу са S_{BET} , као и вредношћу r_{med} , која је испод 2 nm. Значајно нижа развијена порозност узорка карбонизованог материјала вероватно је узрокована зачепљењем пора катранским супстанцама насталим у току процеса карбонизације, што резултира ниском вредношћу специфичне површине добијеног материјала (вредност S_{BET}). Упоредиви резултати добијени су и у студији која је истраживала оптималну процедуру припреме активираних угљеничних материјала (ACh) користећи

влакна конопље [116]. Разлика у условима производње у односу на ову докторску дисертацију огледа се у вишој температури карбонизације (1000 °C), као и различитом односу активационог средства КОН и карбонизованог материјала. За угљеничне материјале произведене из влакна конопље однос је износио АСh 119 (1:1), АСh 129 (2:1) и АСh (4:1). У поређењу са активираним угљеничним материјалом 1:3 који је добијен из агроиндустријског отпада сунцокрета, само узорак АСh 119 има значајно мању специфичну површину, док узорке АСh 129 и АСh 149 карактерише већа специфична површина (табела 8). Разлике у резултатима могу се објаснити знатно нижим односом активационог средства и карбонизованог материјала за узорак АСh 119, док је виша температура карбонизације код узорка АСh 129 и АСh 149 допринела развоју веће специфичне површине. На основу ових поређења и добијених резултата истраживања ове докторске дисертације може се закључити да процес активације са КОН доводи до формирања угљеничних материјала са високом вредношћу специфичне површине.



Слика 38. Изотерме адсорпције-десорпције азота карбонизованог узорка и узорка активираниог угљеничног материјала 1:3



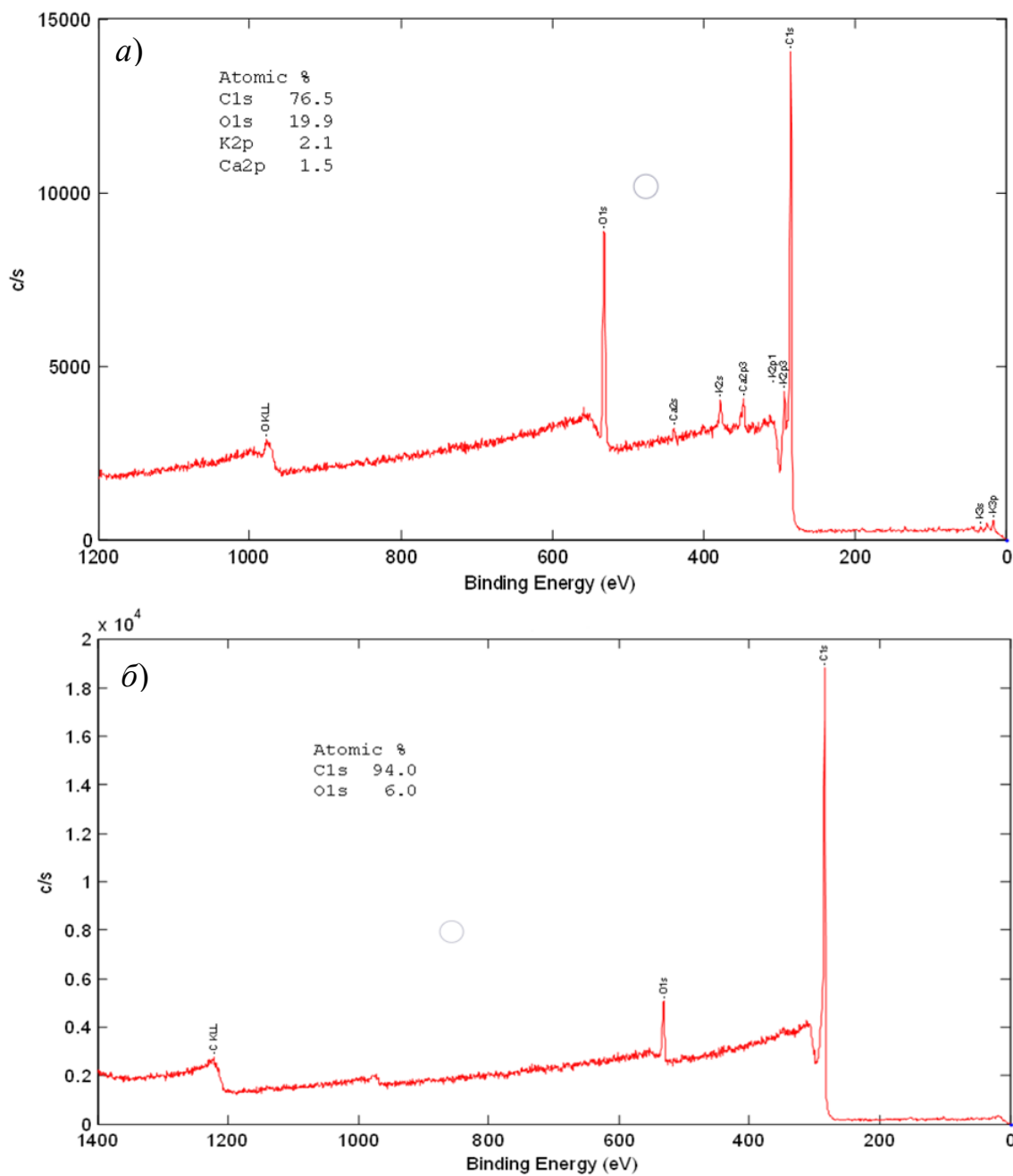
Слика 39. Дистрибуција величине пора активираниог угљеничног материјала 1:3

Табела 8. Параметри порозности и специфична површина карбонизиованог (КМ) и активираниог угљеничног материјала 1:3 (АУМ)

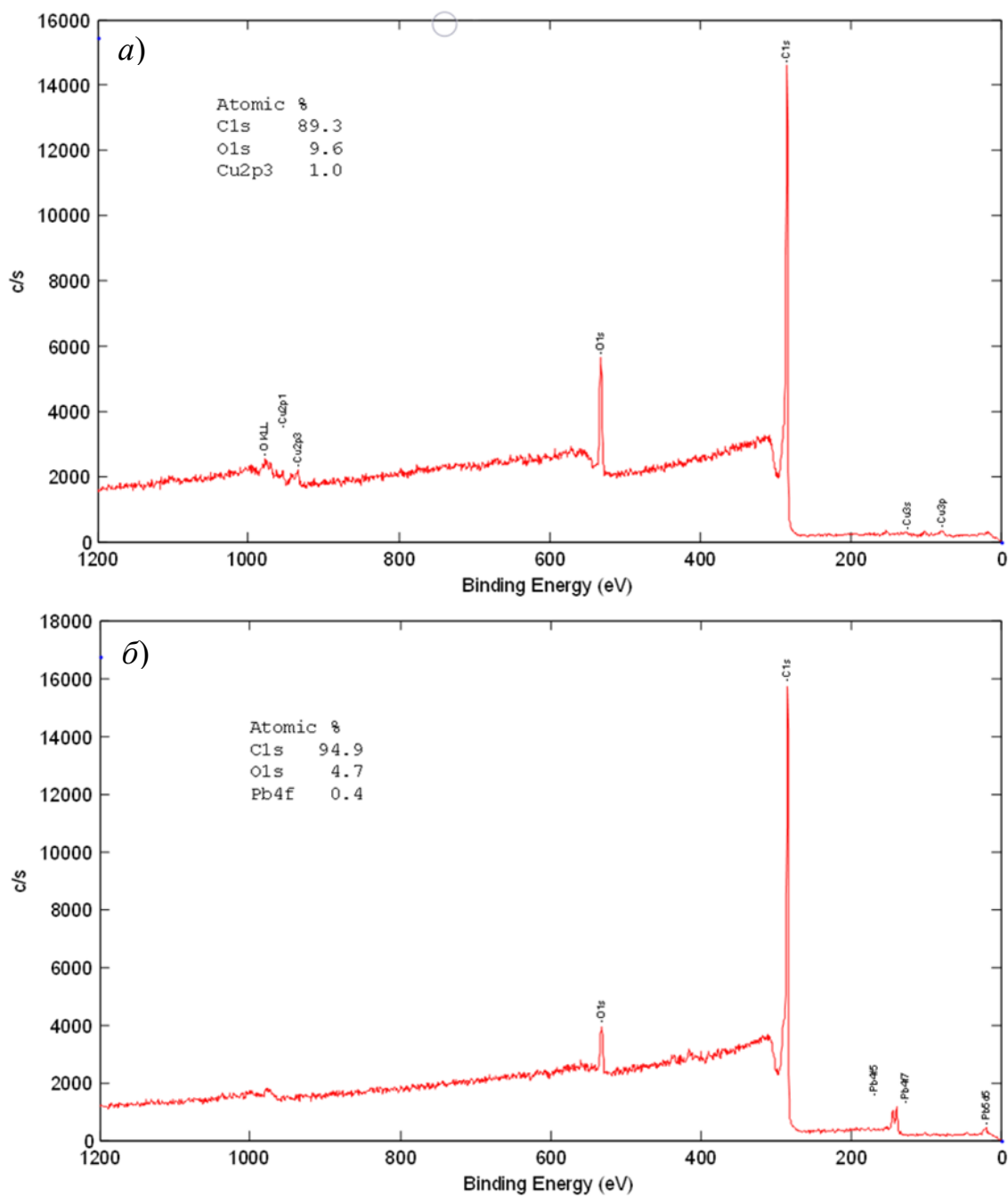
Аутори	Врста узорка	$S_{\text{ВЕТ}}$ (m ² /g)	S_{meso} (m ² /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	r_{med} (nm)
	КМ	10	7,5	0,00058	-
	АУМ	1489	206	0,6461	1,5
[116]	Ach 119	673	47	0,327	-
[116]	Ach 129	2192	81	1,059	-
[116]	Ach 149	1858	101	0,891	-

4.2.1.3. Одређивање функционалност површине рендгенском фотоелектронском спектроскопијом

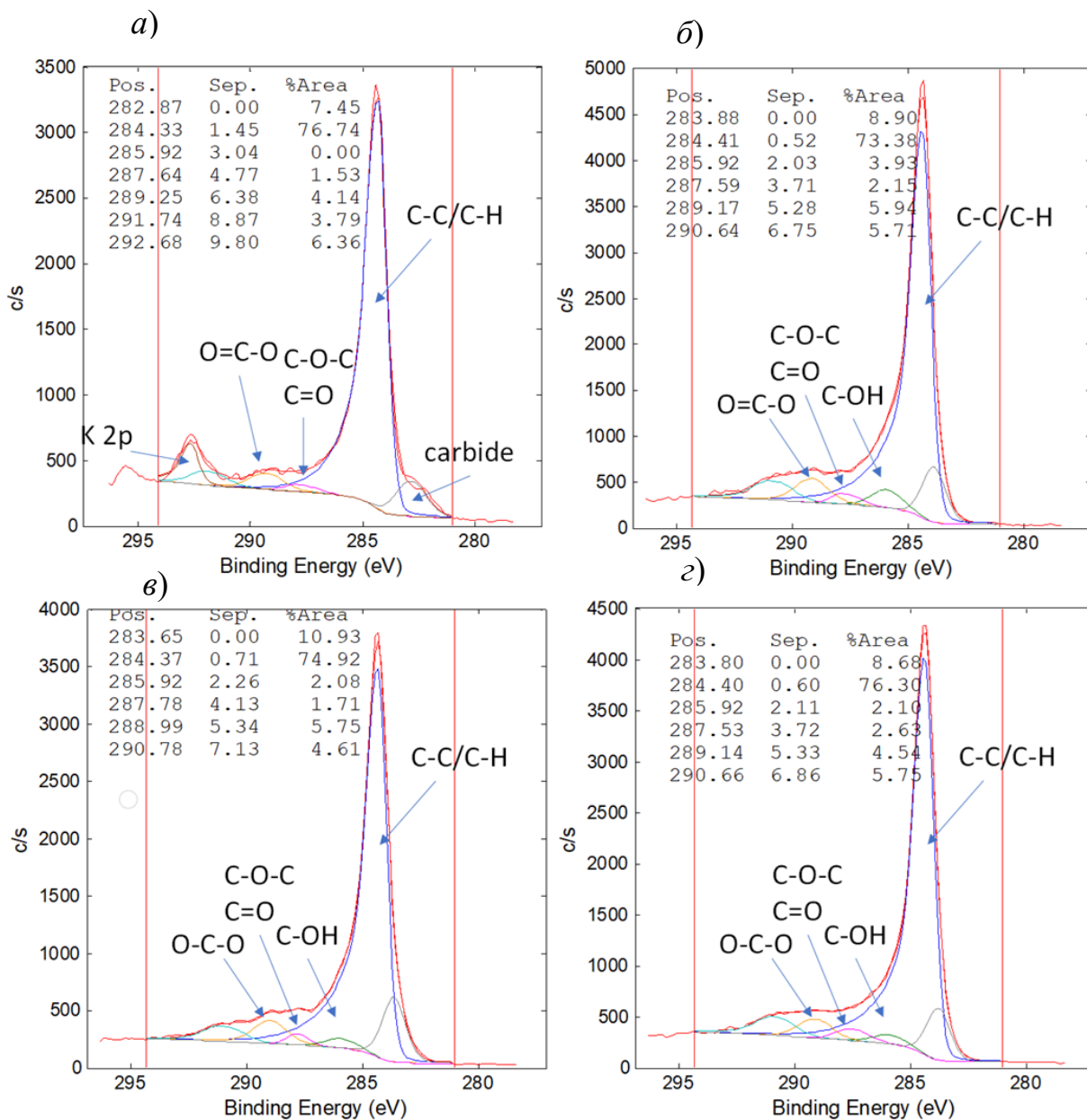
Анализа површине угљеничних материјала захтева поуздано и детаљно разматрање површинских карактеристика, посебно у истраживањима која подразумевају модификацију материјала која за последицу има промену у саставу и броју функционалних група на површини. Као техника површинске анализе, XPS је изузетно корисна за анализу површинских хемијских стања C1s XPS-спектра угљеничних материјала, јер обезбеђује велику осетљивост [117]. XPS анализа коришћена је за одређивање површинске структуре узорка као и потврду учешћа специфичних функционалних група у процесу адсорпције олова и бабра на активираним угљеничним материјалу 1:3. Добијени спектри показују да се активирани угљенични материјал углавном састоји од угљеника и кисеоника док је код узорка карбонизованог материјала утврђено присуство и калијума и калцијума (слика 40 *a*) и *б*). Након адсорпције на површини се појављују и бакар и олово (слика 41 *a*) и *б*). Након процеса активације, удео кисеоника се смањено, док калијум и калцијум потпуно нестају са површине материјала, а заостају само угљеник и кисеоник који чине основу структуре угљеничних материјала. Према прегледаној литератури [118]–[120] када је калијум-хидроксид коришћен као активационо средство, углавном се повећавао број кисеоничних група на површини материјала након активације. Међутим у истраживањима ове докторске дисертације смањење садржаја ових функционалних група на површини активираним угљеничним материјала може се објаснити производњом H₂ током процеса активације. Како се удео КОН повећава са односа 1:2 на 1:4, већа количина H₂ реагује са материјалом, редукујући кисеоничне функционалне групе и смањујући њихово присуство на површини [116]. C1s спектром карбонизованог материјала доминирају C-C/C-H везе, што указује на присуство релативно јаке карбидне фазе (слика 42 *a*). Са друге стране, C1s спектар активираним угљеничним материјала указује да су углавном присутне C-C/C-H, и у мањој мери C-OH, C-O-C, и O-C=O (слика 42 *б*). C1s спектар чистог узорка активираним угљеничним материјала садржи пикове на 284,41; 285,92; 287,59 и 289,17 eV који одговарају C-C/H-H, C-OH, C-O-C, O-C=O везама. Након адсорпције бабра пикови су померени на вредности енергије везе 284,37 (C-C/H-H), 287,78 (C-O-C), и 288,99 eV (O-C=O), што указује да ове функционалне групе учествују у процесу адсорпције бабра (слика 42 *в*). Детектовани пикови у C1s спектру активираним угљеничним материјала након адсорпције олова померени су на вредности 284,40 (C-C/H-H), 287,53 (C-O-C), и 289,14 eV (O-C=O) (слика 42 *з*). Спектар добијен деконволуцијом Cu 2p (слика 43 *a*) је типичан за CuO, и садржи пик на 935 eV и два релативно изражена пика на 939 eV и 945 eV. Стога се може закључити да је бакар на површини узорка адсорбован као Cu(2+). Деконволуцијом Pb 4f спектра (слика 43 *б*) појављује се пик на 140,5 eV који може бити повезан са Pb-O везама [121].



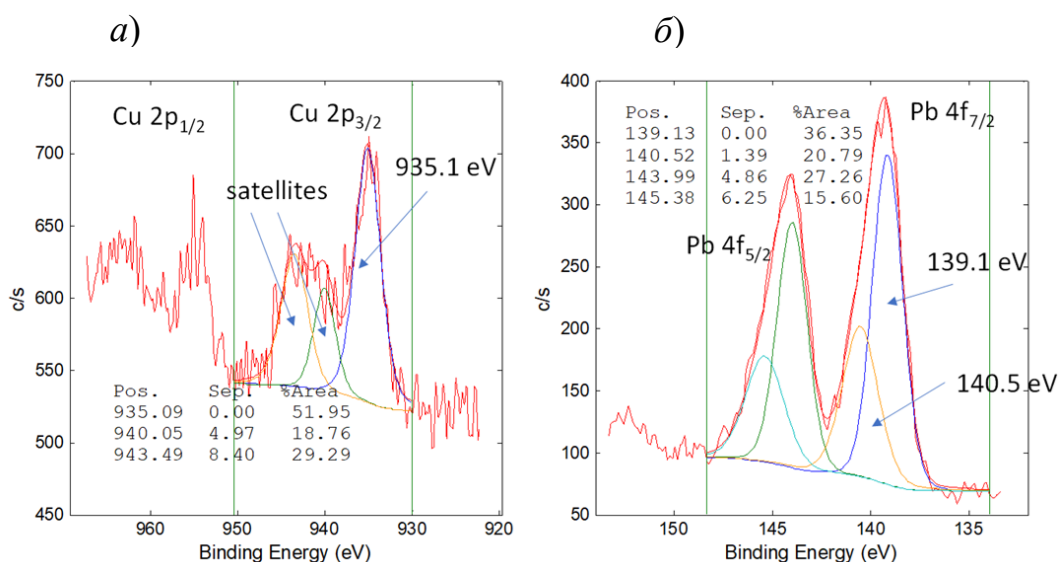
Слика 40. XPS спектри а) карбонизованог угљеничног материјала б) активираниог угљеничног материјала



Слика 41. XPS спектри активираниог угљеничног материјала а) након адсорпције бакра б) након адсорпције олова



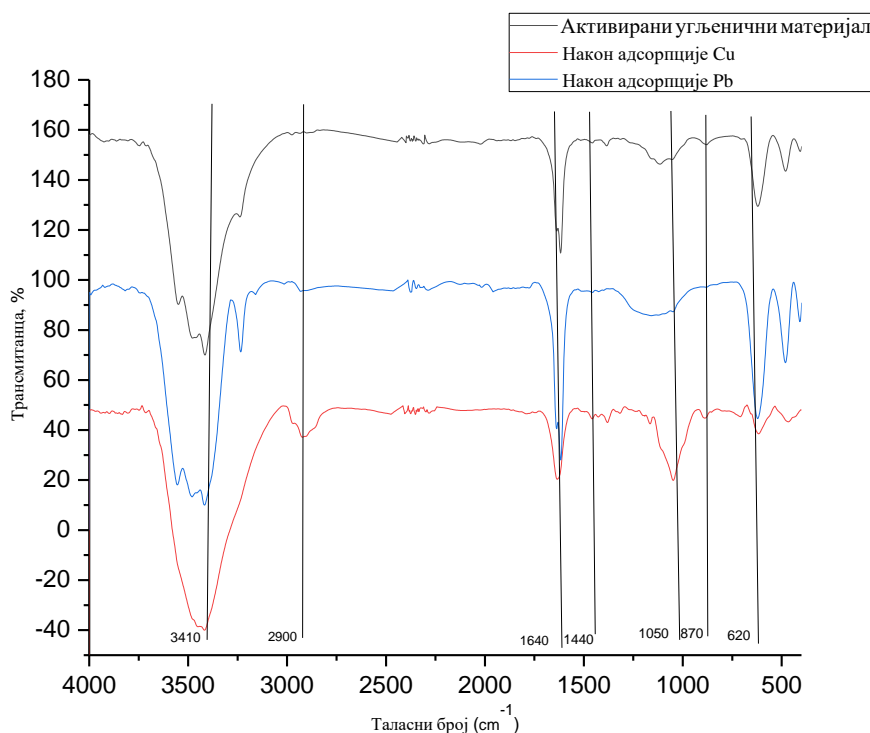
Слика 42. C1s спектри а) карбонизованог материјала б) активираниог угљеничног материјала в) активираниог угљеничног материјала након адсорпције бакра г) активираниог угљеничног материјала након адсорпције олова



Слика 43. а) $\text{Cu } 2p$ спектар активираниог угљеничног материјала након адсорпције бакра б) $\text{Pb } 4f$ спектар активираниог угљеничног материјала након адсорпције олова

4.2.1.4. Одређивање функционалност површине инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (FTIR)

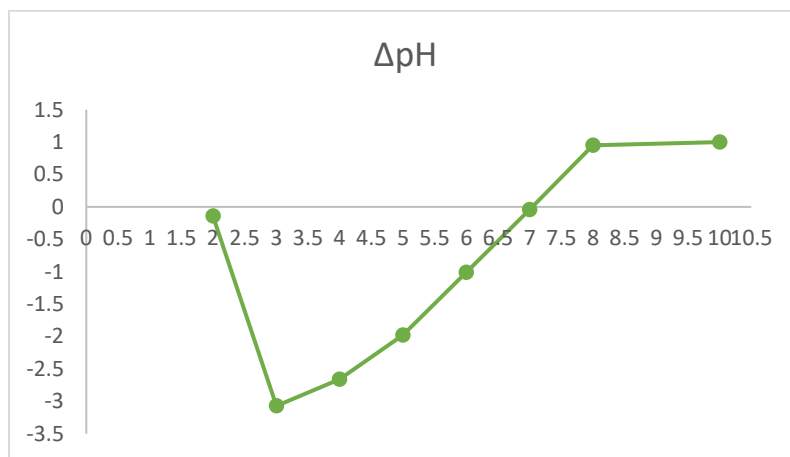
На слици 44 приказани су FTIR спектри активираниог угљеничног материјала пре и након адсорпције бакра и олова. Спектар активираниог угљеничног материјала пре адсорпције приказује широке траке у области $3700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ и оне се приписују вибрацијама истезања N-H и O-H веза. Пикови који се појављују на вредностима таласног броја око 2920 cm^{-1} указују на допринос симетричних и асиметричних вибрација -CH веза. Јаке траке око 1640 cm^{-1} одговарају ароматичном истезању C=C везе које могу преклапати вибрационе траке C=O и -OH функционалних група [122]. Појава трака слабог интензитета на око 1440 cm^{-1} и 1370 cm^{-1} узрокована су вибрацијама -CH, -CH₂, и -CH₃, али се у овој области може појавити и пик умереног интензитета узрокован вибрацијом хидроксилне групе у опсегу таласног броја између 1440 и 1395 cm^{-1} . Пикови који се јављају око 1050 cm^{-1} потичу од C-O истезања, док је трака која се појављује око 840 cm^{-1} узрокована C-H вибрацијама ароматичних прстенова. Поређењем спектра активираниог угљеничног материјала 1:3 пре и након адсорпције бакра и олова може се уочити јасно померање трака у спектрима након адсорпције, што указује на учешће одређених функционалних група у процесу везивања испитиваних метала. Тако је трака на 2908 cm^{-1} (која потиче од -CH вибрације истезања) померена на 2919 cm^{-1} и 2921 cm^{-1} након адсорпције олова и бакра (слика 44). Траке на 1640 cm^{-1} (истезање C=C ароматичног прстена) и 1050 cm^{-1} (C-O истезање) померене су на таласне бројеве од 1630 cm^{-1} и 1045 cm^{-1} , након адсорпције бакра. Слика 44. показује да су се након адсорпције олова, горе поменуте траке на таласним бројевима од 1630 cm^{-1} и 1045 cm^{-1} помериле на 1626 cm^{-1} и 1041 cm^{-1} , што указује на важну улогу C=C веза ароматичног прстена и C-O ароматичног етра (арил -OCH₂ или -OCH₃) у процесу адсорпције [123], [124]. Након адсорпције, уочава се промена облика појединих трака на 2900 cm^{-1} (-OH вибрација) и 1050 cm^{-1} (C-O истезање). Интензитет траке на 620 cm^{-1} се смањило након адсорпције бакра, што указује на интеракцију између C-H веза на ивицама равни ароматичних прстенова и бакра као адсорбата [124].



Слика 44. FTIR спектар активираниог угљеничног материјала пре и након адсорпције бакра и олова

4.2.1.5. Одређивање тачке нултог наелектрисања површине активираниог угљеничног материјала

Тачка нултог наелектрисања је рН вредност при којој површина активираниог угљеничног материјала има нулту вредност наелектрисања у одређеним условима температуре, примењеног притиска и састава раствора. То не значи да површина адсорбента нема наелектрисање, већ да је број позитивно и негативно наелектрисаних функционалних група једнак [125]. Површина угљеничних материјала биће позитивно наелектрисана при рН вредностима раствора испод њихове вредности тачке нултог наелектрисања (pH_{pzc}), и негативно наелектрисане при рН вредностима изнад вредности pH_{pzc} [126]. Тачка нултог наелектрисања одређена је „drift” методом, као зависност почетне и крајње рН вредности након адсорпције. Тачка где права пресеца х-осу представља тачку нултог наелектрисања адсорбента [127]. Као што је приказано на слици 45, добијена вредност тачке нултог наелектрисања за испитивани активирани угљенични материјал је $pH_{pzc}7$, што нам указује да је површина адсорбента неутрална.



Слика 45. Тачка нултог наелектрисања површине активираниог угљеничног материјала 1:3

4.2.2. Оптимизација процеса адсорпције коришћењем Бокс-Бенкеновог дизајна и методологије одзивне површине

У овој дисертацији за оптимизацију услова процеса адсорпције бакра и олова на активираниог угљеничног метеријалу коришћен је BBD као и методологија одзивне површине. Бокс-Бенкеновим дизајном испитиван је утицај четири независно променљиве варијабле, а то су рН вредност, доза адсорбента, време контакта и почетна концентрација адсорбата. Као излазни одговор система изабрана је ефикасност адсорпције бакра и олова. Применом ове методологије на добијене експерименталне резултате, због постојања међусобне интеракције независних променљивих на ефикасност уклањања, одзивна функција описана је квадратном једначином, а добијени су и параметри примењених једначина.

Изрази квадратних модела представљени су следећим једначинама:

$$R (\%) - C_u = -30,0 + 42,87 A + 0,063 B - 4,861 A^2 - 0,000294 B^2 \quad (27)$$

$$R (\%) - P_b = -169,1 + 70,9 A + 1,162 B - 6,01 A^2 - 0,00263 B^2 \quad (28)$$

Приказане квадратне једначине описује однос између процесних варијабли и ефикасности уклањања [128]. $R (\%)$ представља проценат уклањања олова и бакра у функцији варијабли A (рН вредност), B (дозе адсорбента), C (времена контакта) и D (почетне концентрације).

За одређивање значајности квадратног модела као и процесних параметара коришћена је статистичка метода анализа варијансе (ANOVA). У табелама 9 и 10 приказана је збирна статистика ANOVA анализе развијених адсорпционих модела за уклањање олова и бакра. Према ANOVA анализи, вредности параметра p за квадратне моделе који се односе на адсорпцију P_b и C_u била је мања од 0,05 (0 и 0,001), што указује на то да су модели статистички значајни на нивоу поузданости од 95%. Значајност и степен уклапања модела процењен је коришћењем коефицијента детерминације (R^2). Вредности R^2 квадратних модела који описују адсорпцију C_u и P_b су релативно високи ($R^2 = 0,87$ и $R^2 = 0,80$, редом), а добијене вредности коефицијента детерминације су у прихватљивим границама где је $R^2 \geq 0,80$, што указује на добро поклапање експериментално добијених и моделом предвиђених вредности ефикасности уклањања адсорбата [129], [130].

Табела 9. Резултати ANOVA анализе одзивене површине адсорпције олова

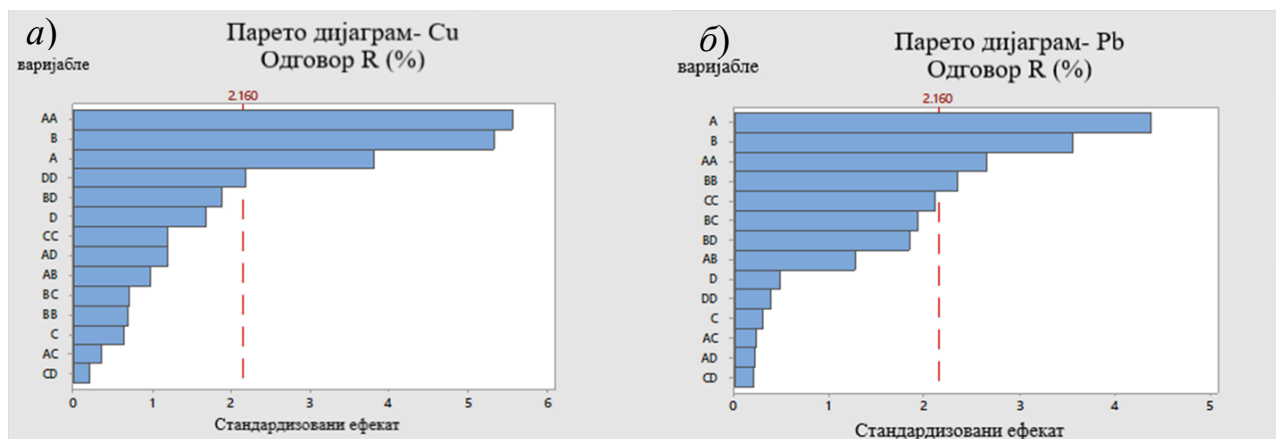
	Степени слободe	Збир квадрата одступања	Средња вредност квадрата	F вредност	P вредност
Модел	14	26197,7	1871,27	3,81	0,011
Линеарна интеракција	4	15818,4	3954,61	8,05	0,002
A-pH	1	9445,4	9445,44	19,24	0,001
B-доза	1	6212,2	6212,21	12,65	0,004
адсорбента					
C-време	1	44,9	44,88	0,09	0,767
контакта					
D-почетна	1	115,9	115,9	0,24	0,635
концентрација					
Квадратна интеракција	4	5996,4	1499,11	3,05	0,056
A ²	1	3464,2	3464,17	7,06	0,02
B ²	1	2715,7	2715,68	5,53	0,035
C ²	1	2208,9	2208,86	4,5	0,054
D ²	1	75	74,98	0,15	0,702
Интеракција два фактора	6	4382,9	730,48	1,49	0,257
AB	1	805,9	805,88	1,64	0,223
AC	1	26,5	26,49	0,05	0,82
AD	1	22,2	22,19	0,05	0,835
BC	1	1845,1	1845,06	3,76	0,075
BD	1	1662,8	1662,83	3,39	0,089
CD	1	20,4	20,43	0,04	0,842
Грешка	13	6382,7	490,98		
Недостатак модела	10	6382,7	638,27	380414,1	0
Резидуал	3	0	0		
Укупно	27	32580,5			
R ²	80,41%				
R ² _{adj.}	59,31%				
R ² _{pred.}	0,00%				
S	22,158				

Табела 10. Резултати ANOVA анализе одзивене површине адсорпције бакра

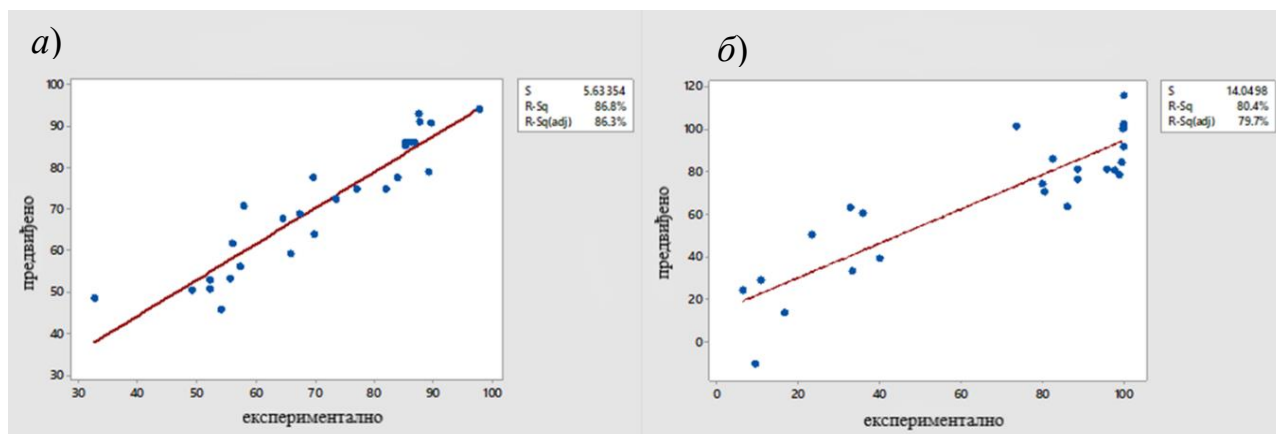
	Степени слободe	Збир квадрата одступања	Средња вредност квадрата	F вредност	P вредност
Модел	14	6241,24	445,8	6,09	0,001
Линеарна интеракција	4	3381,49	845,37	11,56	0
A-pH	1	1066,61	1066,61	14,58	0,002
B-доза	1	2079,14	2079,14	28,43	0,000
адсорбента					
C-време контакта	1	29,94	29,94	0,41	0,533
D-почетна концентрација	1	205,81	205,81	2,81	0,117
Квадратна интеракције	4	2382,64	595,66	8,14	0,002
A ²	1	2268,74	2268,74	31,02	0,000
B ²	1	34,12	34,12	0,47	0,507
C ²	1	104,48	104,48	1,43	0,253
D ²	1	349,07	349,07	4,77	0,048
Интеракција два фактора	6	477,12	79,52	1,09	0,419
AB	1	68,89	68,89	0,94	0,35
AC	1	9,02	9,02	0,12	0,731
AD	1	104,18	104,18	1,42	0,254
BC	1	35,9	35,9	0,49	0,496
BD	1	256,05	256,05	3,5	0,084
CD	1	3,08	3,08	0,04	0,841
Грешка	13	950,87	73,14		
Недостатак модела	10	949,32	94,93	184,21	0,001
Резидуал	3	1,55	0,52		
Укупно	27	7192,11			
R ²	86,78%				
R _{adj.} ²	72,54%				
R _{pred.} ²	23,93%				
S	8,55241				

Табеле 9 и 10 приказују вредности вероватноће варијабле *A* (pH вредност), *B* (дозе адсорбента), *C* (времена контакта), *D* (почетне концентрације) чије су вредности 0,001, 0,004, 0,767, 0,635 за адсорпцију олова и 0,002, 0,000, 0,533, 0,117 за адсорпцију бакра на активираним угљеничним материјалу. Фактори за које је добијена вредност вероватноће мања од 0,05 ($p < 0,05$) (ниво поверења >95%) су статистички значајни. На основу добијених резултата анализе варијансе, варијабле које статистички значајно утичу на процес адсорпције олова и бакра су доза адсорбента и pH вредности раствора.

Такође, анализом Парето дијаграма за адсорпцију испитиваних метала приказаних на слици 46 а) и б), може се уочити да су варијабле са највећом статистичком значајношћу, променљива *A* (рН вредност), а затим и варијабла *B* (дозе адсорбента). Регресионе праве квадратне једначине адсорпције бакра и олова указују на задовољавајућу корелацију између експериментално добијених и моделом предвиђених резултата (слика 47 а) и б)).



Слика 46. Парето дијаграм квадратног модела адсорпције а) бакра б) олова

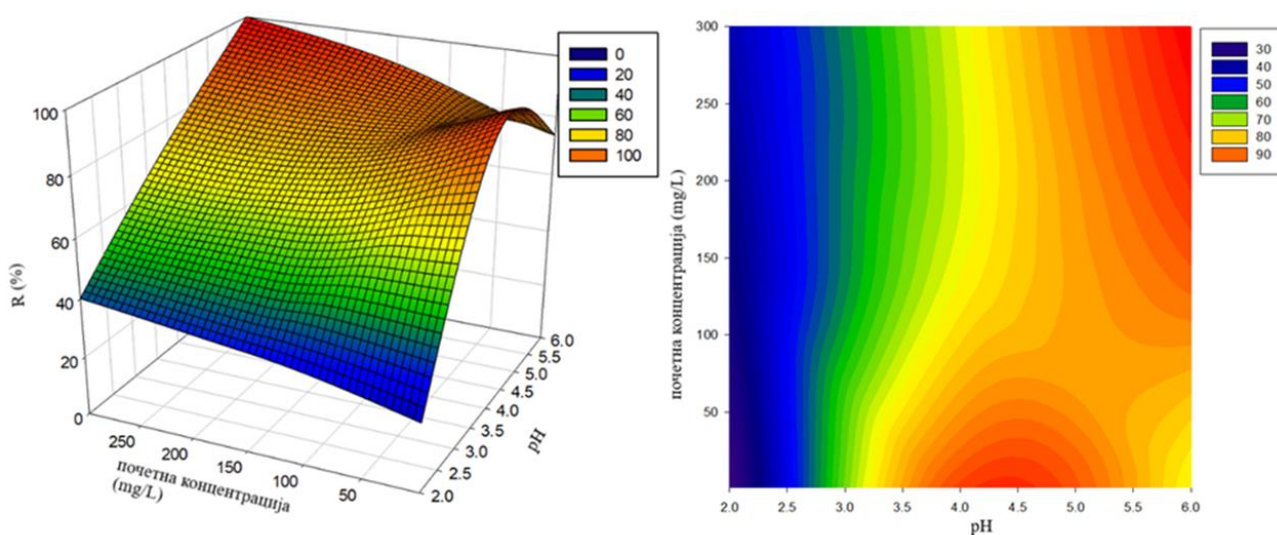


Слика 47. Регресионе праве квадратне једначине адсорпције а) бакра б) олова

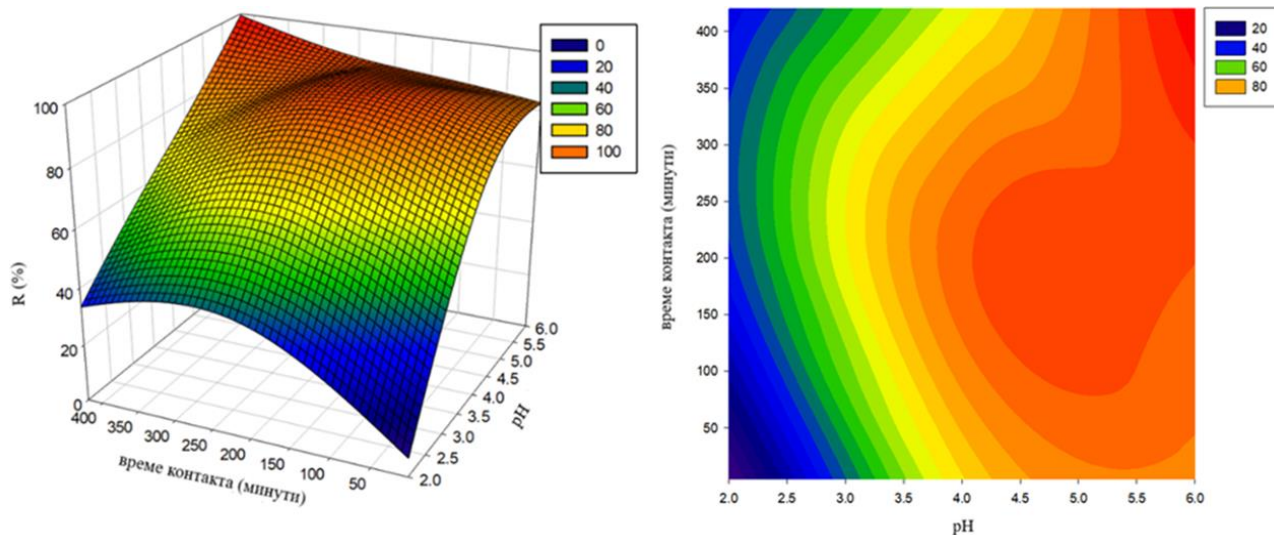
4.2.2.1. Дијаграми одзивне површине

3D дијаграми одзивне површине коришћени су за процену утицаја и интерактивног ефекта експерименталних варијабли на ефикасност уклањања [131]. Према претходно добијеним резултатима ANOVA анализе, варијабле које статистички значајно утичу на процес адсорпције бакра и олова су рН вредност и доза адсорбента. Поред 3D дијаграма одзивне површине приказани су и контурни 2D дијаграми међусобног утицаја испитиваних варијабли. На сликама 48, 49, 50 приказан је утицај рН вредности и остале три испитиване варијабле на ефикасност уклањања олова. Сlike 48 и 49 приказују интеракцију између рН вредности и две варијабле међу којима су почетна концентрација и време контакта. Дијаграм одзивне површине (слика 48) указује да на ефикасност уклањања олова значајан утицај има промена рН вредности, при чему је највећа ефикасност уклањања (вредност близу 100%) добијена за опсег рН вредности од 5,5 до 6, за вредности почетне концентрације које прелазе 150 mg/L. Ефикасност уклањања од скоро 90% добијена је за почетну концентрацију раствора испод 50 mg/L за рН вредност од 4 до 5. На основу добијених резултата може се закључити да концентрација адсорбата има мали утицај на проценат уклањања олова при рН вредности од 4 до 6. Као оптимална вредност почетне концентрације при оптималном рН=5 одређена је вредност од 50 mg/L. рН раствора одређује површинско наелектрисање адсорбента, при нижим рН вредностима (нижим од pH_{pzc}), површина је углавном позитивно

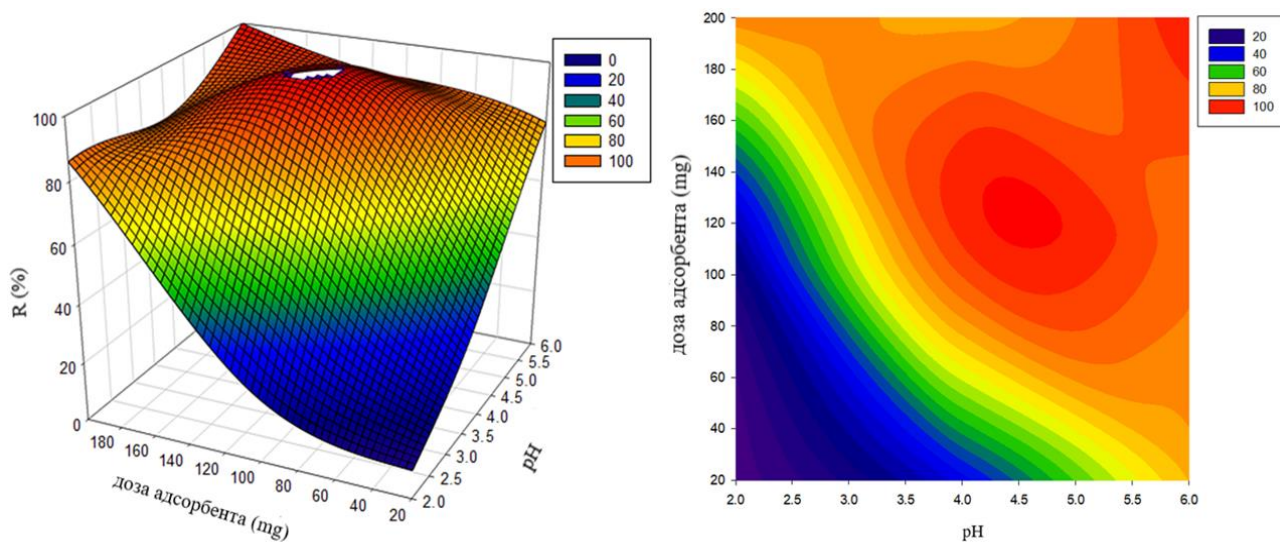
наелектрисана. Значајну улогу има и конкуренција између јона метала и H^+ јона за слободна активна места на површини адсорбента, па је при нижим рН вредностима ефикасност уклањања метала мања [132]. Вредност ефикасности уклањања незнатно се повећава када време контакта премаши 100 минута при рН=5-6 (слика 49), а према резултатима ANOVA анализе статистички значајност времена контакта је најнижа у поређењу са другим испитиваним варијаблима. На слици 50 приказан је однос између рН вредности и дозе адсорбента. Доза адсорбента је статистички значајан параметар у квадратном моделу, а ефикасност уклањања генерално расте са повећањем дозе адсорбента. Највећи проценат уклањања олова добијен је при коришћењу већих доза адсорбента од 100 mg у рН интервалу од 4-6. Како се доза адсорбента повећава, тако се повећава и број слободних активних места на површини адсорбента која могу да интерагују са адсорбатом [133]. Дијаграми на слици 51 указују да је максимална ефикасност уклањања добијена за вредности дозе адсорбента од 180 mg до 200 mg, при времену контакта до 200 минута. Такође, треба напоменути да се највећи проценат уклањања олова добија при дозама активiranог угљеничног материјала 1:3 од 100 до 160 mg, при концентрацији Pb^{2+} нижој од 50 mg/L (слика 52). Благи тренд смањења ефикасности уклањања, када је доза изнад 160 mg, може се објаснити тиме да када је вредност примењене дозе велика, слојеви адсорбента се слепљују и слажу један на други. Тиме се смањује ефективна површина и стварају интеракције између активних места на адсорбенту [134]. Узимајући ово у обзир, као оптимална вредност дозе адсорбента изабрана је вредност од 124 mg. Време контакта и почетна концентрација нису статистички значајне варијабле, њихов међусобни утицај приказан је на слици 53.



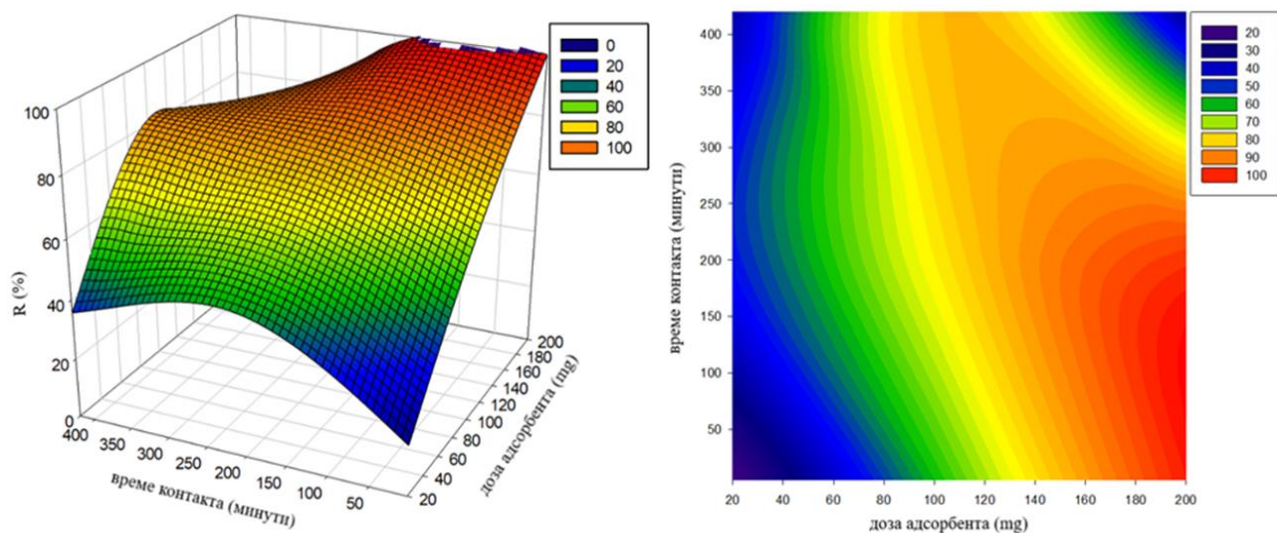
Слика 48. 3D дијаграм одзивне површине и контурни 2D дијаграм утицаја почетне концентрације и рН вредности на ефикасност уклањања олова



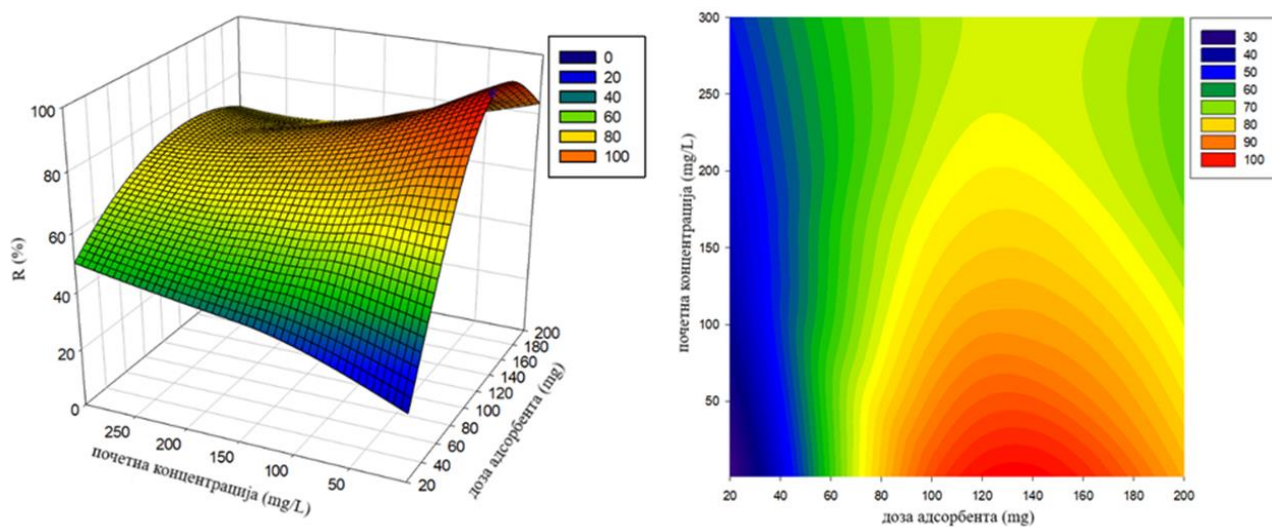
Слика 49. 3D дијаграм одзивне површине и контурни 2D дијаграм утицаја времена контакта и рН вредности на ефикасност уклањања олова



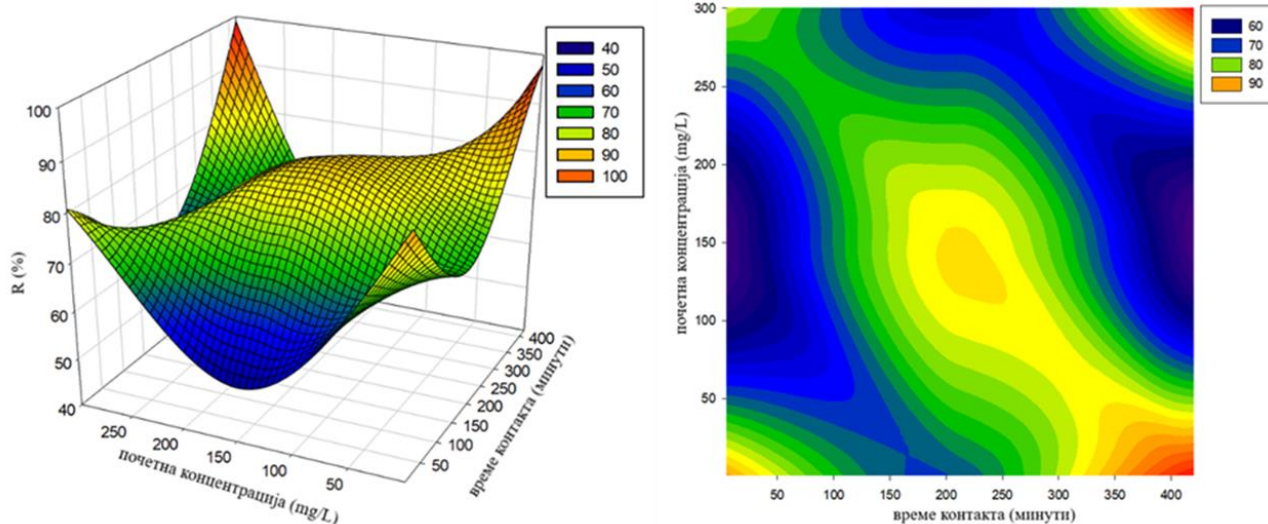
Слика 50. 3D дијаграм одзивне површине и контурни 2D дијаграм утицаја дозе адсорбента и рН вредности на ефикасност уклањања олова



Слика 51. 3D дијаграм одзивне површине и контурни 2D дијаграм утицаја времена контакта и дозе адсорбента на ефикасност уклањања олова

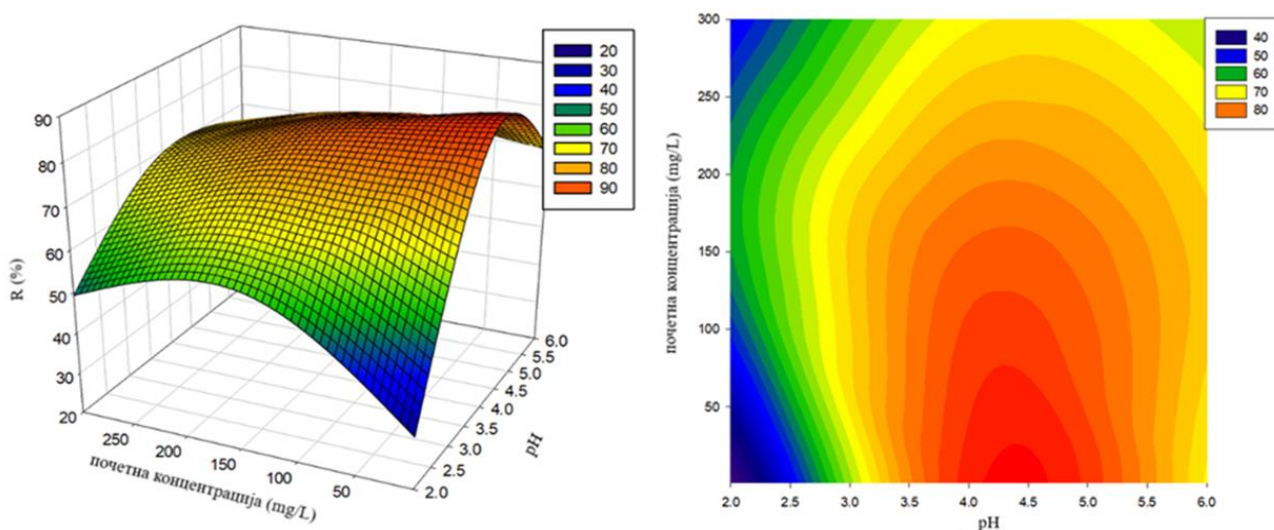


Слика 52. 3D дијаграм одзивне површине и контурни 2D дијаграм утицаја почетне концентрације и дозе адсорбента на ефикасност уклањања олова

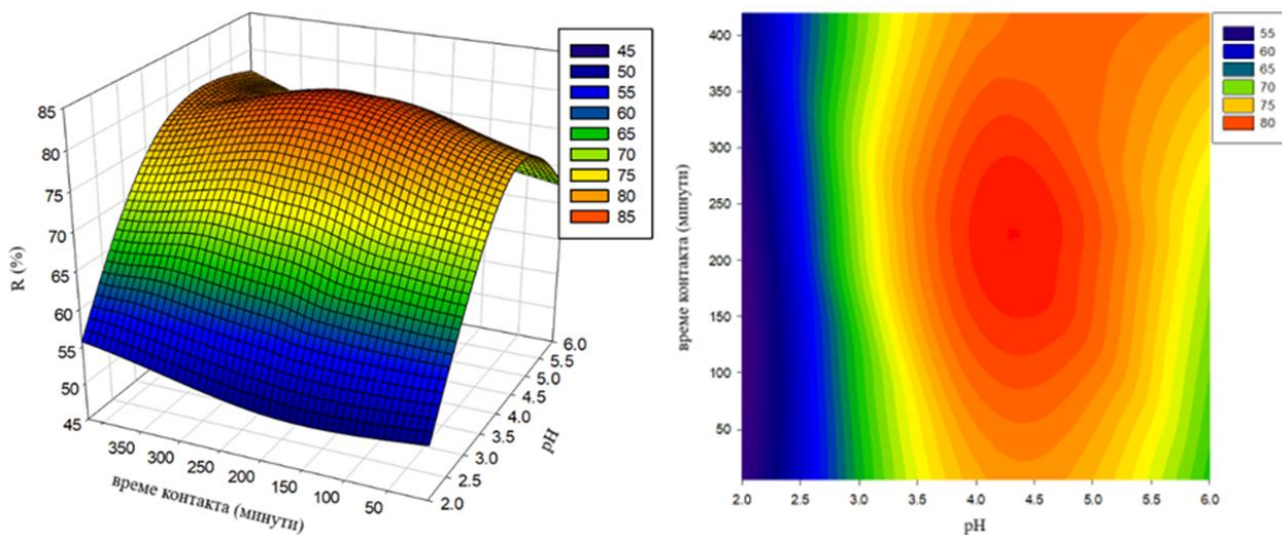


Слика 53. 3D дијаграм одзивне површине и контурни 2D дијаграм утицаја почетне концентрације и времена контакта на ефикасност уклањања олова

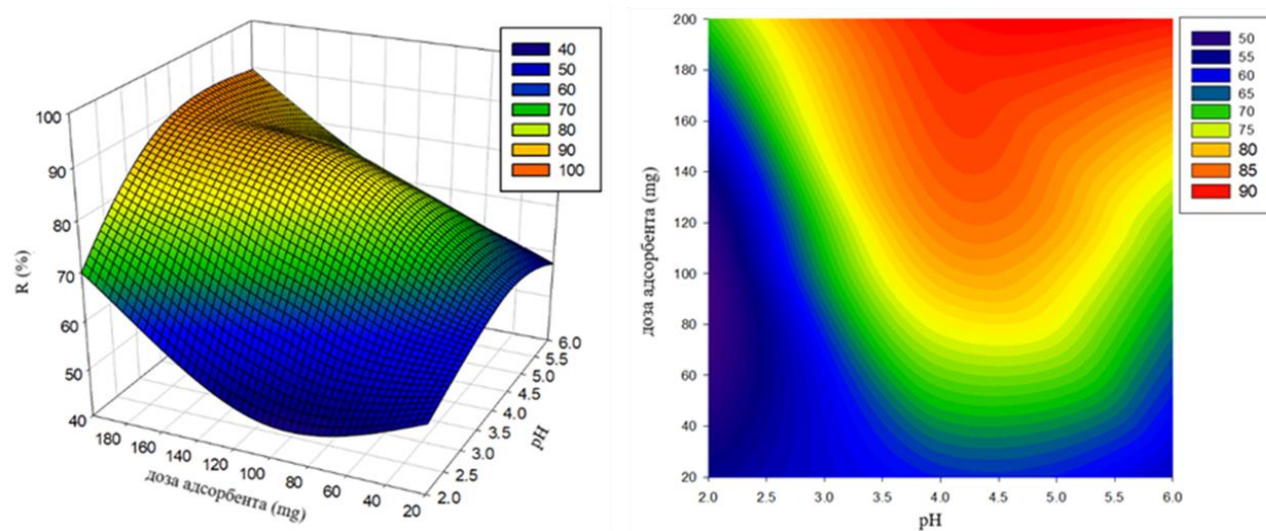
Тродимензионални (3D) дијаграми и контурни 2D дијаграм конструисани су и за модел који описује уклањање Cu активираним угљеничним материјалом. Сlike 54, 55 и 56 приказују интеракцију између pH вредности и почетне концентрације, времена контакта и дозе адсорбента. Највећи проценат уклањања добијен је при pH вредности од 4 до 5, док је промена почетне концентрације јона бакра имала незнатан утицај на промену ефикасности уклањања, са повећањем почетне концентрације на вредност од 300 mg/L, ефикасност уклањања се смањила на око 70%. Стога је највећи проценат уклањања бакра добијен у временском интервалу од 150 до 300 минута за опсег pH вредности од 4 до 5, што се може видети на дијаграму приказаном на слици 55. Слика 57 показује да се повећањем дозе адсорбента повећава проценат уклањања бакра. Највећи проценат уклањања добијен је при дози већој од 160 mg у интервалу pH вредности од 3,5 до 6. Без обзира на почетну концентрацију и време контакта, највећи проценат уклањања бакра остварен је при вредности дозе адсорбента од 180 и 200 mg (слика 57, 58, 59).



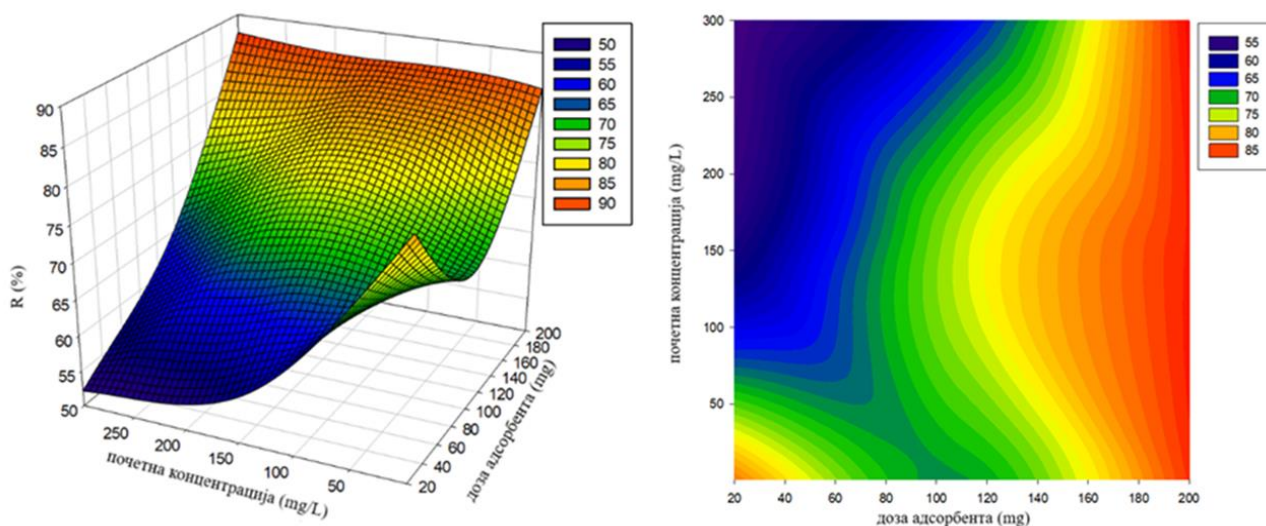
Слика 54. 3D дијаграм одзивне површине и контурни 2D дијаграм утицаја почетне концентрације и pH вредности на ефикасност уклањања бакра



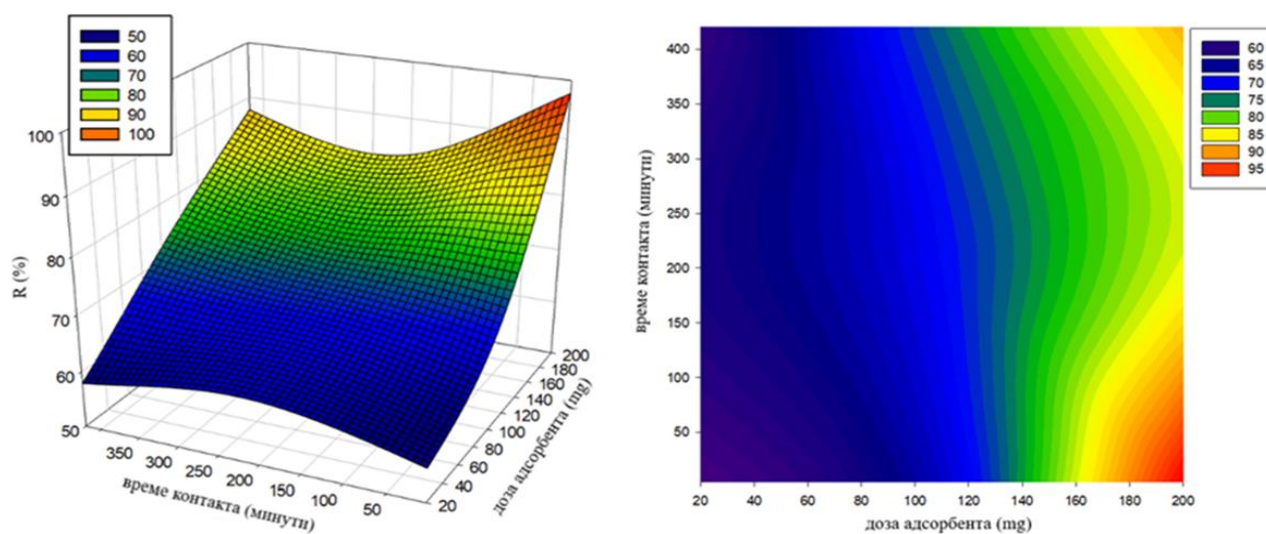
Слика 55. 3D дијаграм одзивне површине и контурни 2D дијаграм утицаја времена контакта и рН вредности на ефикасност уклањања бакра



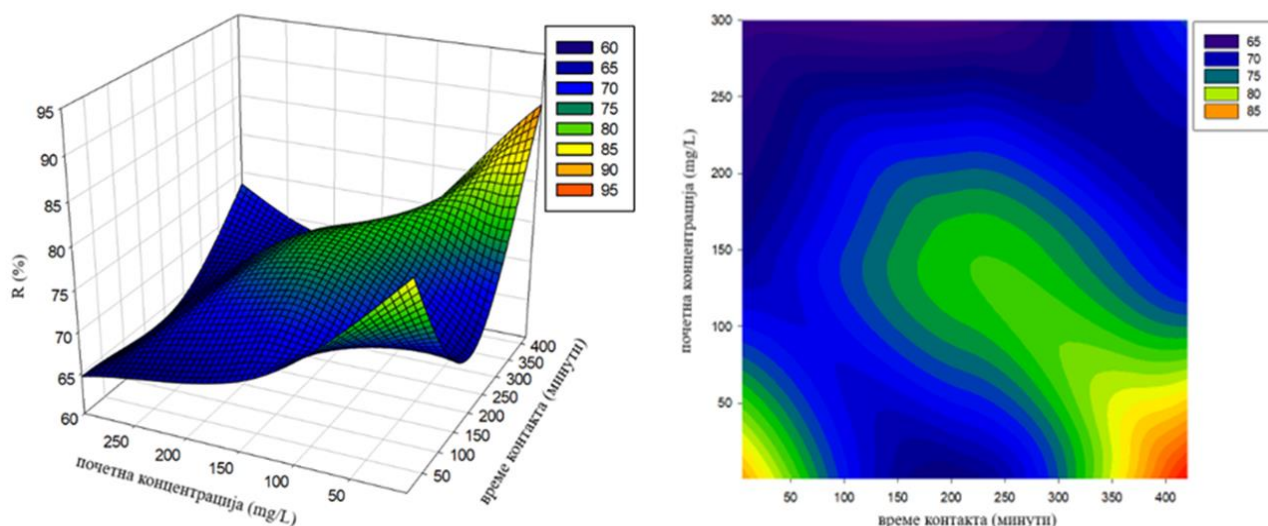
Слика 56. 3D дијаграм одзивне површине и контурни 2D дијаграм утицаја дозе адсорбента и рН вредности на ефикасност уклањања бакра



Слика 57. 3D дијаграм одзивне површине и контурни 2D дијаграм утицаја почетне концентрације и дозе адсорбента на ефикасност уклањања бакра



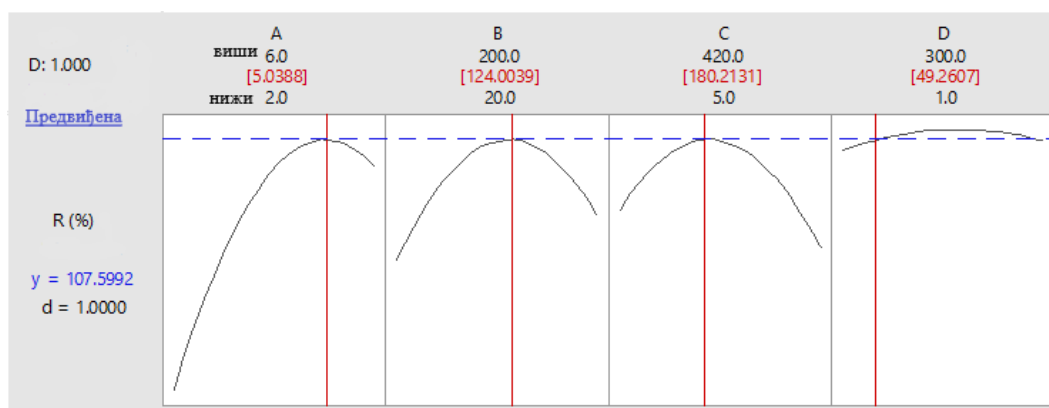
Слика 58. 3D дијаграм одзивне површине и контурни 2D дијаграм утицаја времена контакта и дозе адсорбента на ефикасност уклањања бакра



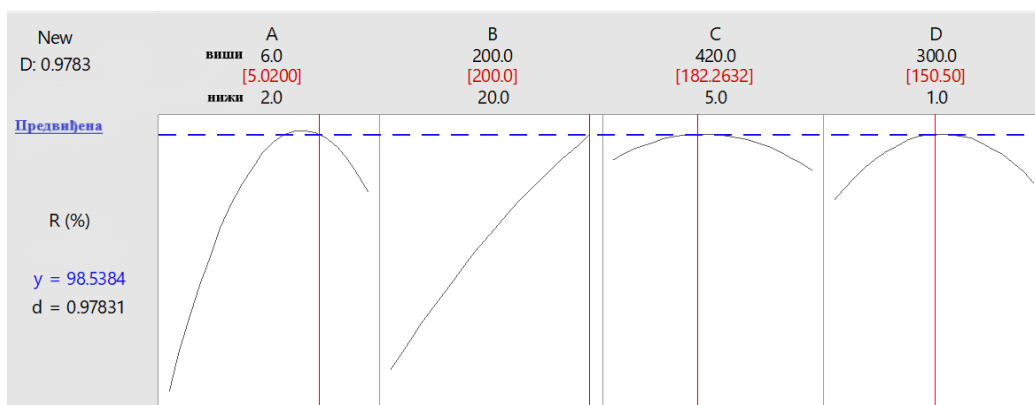
Слика 59. 3D дијаграм одзивне површине и контурни 2D дијаграм утицаја почетне концентрације и времена контакта на ефикасност уклањања бакра

4.2.2.2. Верификација развијених модела

Да би се утврдила најбоља могућа комбинација експерименталних исхода (највећи проценат уклањања олова и бакра) примењена је метода функције пожељности. Како би се постигла највећа ефикасност уклањања адсорбата, опсег рН вредности постаљен је између 5 и 6. Остали параметри су подешени као и при експериментима адсорпције. Највећа вредност жељене функције за уклањање олова добијена је при следећим вредностима параметара од $A = 5$, $B = 124 \text{ mg}$, $C = 180 \text{ min}$, $D = 50 \text{ mg/L}$. У тим условима постигнуто је максимално уклањање од 100% ефикасности адсорпције олова са укупном жељеном функцијом која има вредности 1 (слика 60). За уклањање бакра, задате вредности радних параметара су $A = 5$, $B = 200 \text{ mg}$, $C = 180 \text{ min}$, и $D = 150 \text{ mg/L}$ са предвиђеном ефикасношћу уклањања од 98,5% и функцијом пожељности од 0,978 (слика 61). Добијене експерименталне вредности при условима одређеним моделом износиле су 99,1% за олово, што је веома близу предвиђене вредности од 100%, док је добијена ефикасност уклањања бакра 99,7% што је близу предвиђене вредности од 98,5%. Ови резултати потврђују применљивост модела.



Слика 60. Дијаграм оптимизације процеса адсорпције олова



Слика 61. Дијаграм оптимизације процеса адсорпције бакра

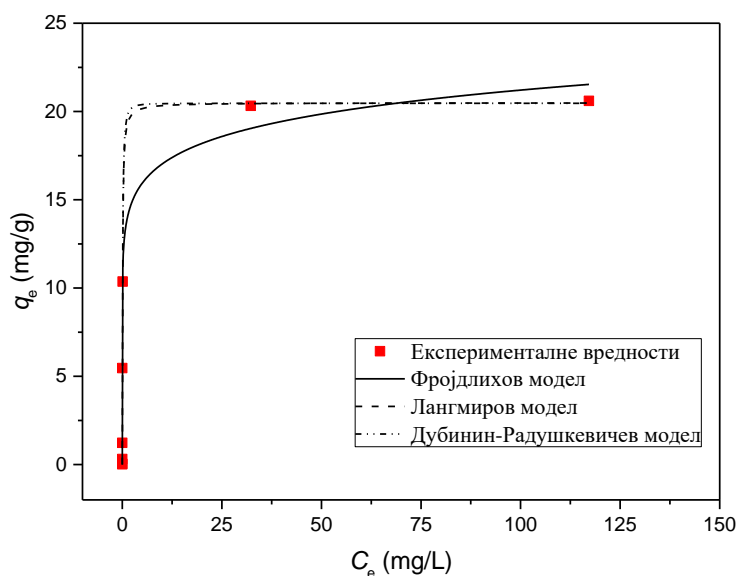
4.2.3. Адсорпциона равнотежа

Лангмирова [135], Фројндлихова [136] и Дубинин-Радушкевичев [137] нелинеарни облик једначине изотерме примењен је на равнотежне експерименталне податке како би се описала интеракција између испитиваних адсорбата и активiranог угљеничног материјала 1:3. Добијени параметри равнотежних модела приказани су у табели 11, док су добијени графици приказани на сликама 62 и 63.

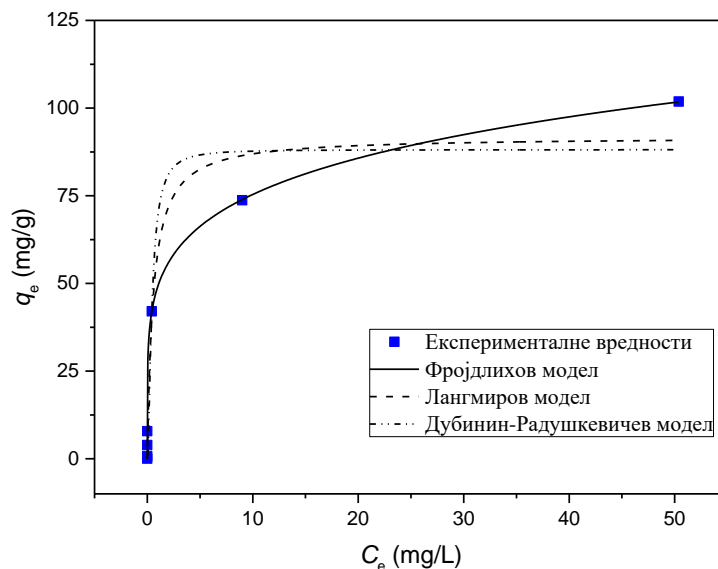
Табела 11. Параметри примењених равнотежних модела адсорпције бакра и олова

Адсорбат		Cu	Pb
$q_{\max, \text{експериментално}} \text{ (mg/g)}$		20,6	102
Лангмирова изотерма	$q_{\max} \text{ (mg/g)}$	20,5	91,8
	$K_L \text{ (L/mg)}$	12,5	1,79
	R^2	0,93	0,96
	$RMSE$	2,29	8,57
	χ^2	5,25	73,5
Фројндлихова изотерма	$K_F \text{ ((mg/g)/(mg/L)^n)}$	13,7	49,1
	$1/n$	0,09	0,19
	R^2	0,93	0,99
	$RMSE$	2,39	3,94
Дубинин-Радушкевичева изотерма	$q_{DR} \text{ (mg/g)}$	20,5	88,1
	$K_{DR} \text{ (mol}^2/\text{kJ}^2)(\times 10^{-8})$	1,72	8,58
	$E \text{ (kJ/mol)}$	5,39	2,41
	R^2	0,93	0,95
	$RMSE$	2,29	9,59
	χ^2	5,26	92,0

На основу добијених података и коефицијента корелације (табела 11) може се закључити да процес адсорпције олова на активираним угљеничним материјалу 1:3 боље описује Фројдлихов изотермни модел ($R^2 = 0,99$, $RMSE = 3,94$, $\chi^2 = 15,5$). Ово указује на вишеслојну адсорпцију олова на хетерогеној површини активираним угљеничним материјала. Висока вредност K_F нам указује на значајан афинитет олова према адсорбенту. При описивању адсорпције бакра, сви примењени изотермни модели фитовали су експерименталне податке са истом вредношћу коефицијента корелације ($R^2 = 0,93$) и блиском вредношћу грешке $RMSE$ и χ^2 . Моделом предвиђени максимални адсорпциони капацитет за бакар износио је 20,5 mg/g, док за олово 91,8 mg/g. Експериментално добијене и теоријски предвиђене вредности максималног капацитета адсорпције веома су блиске. Дубинин-Радушкевичев модел изотерме даје податке о средњој слободној енергије адсорпције, чија вредности може да укаже на потенцијални адсорпциони механизам. Вредност енергије које је мање од 8 kJ/mol подразумева физичку адсорпцију. Ако се енергија креће у распону од 8 – 16 kJ/mol то указује на јонску измену, док вредности између 16 и 40 kJ/mol представљају хемисорпцију [137]. Добијене енергије адсорпције олова и бакра износиле су 2,41 и 5,39 kJ/mol, што указује да су физичке интеракције доминантне при процесу адсорпције ових загађујућих супстанци.



Слика 62. Равнотежни модели адсорпције бакра



Слика 63. Равнотежни модели адсорпције олова

4.2.4. Адсорпциона кинетика

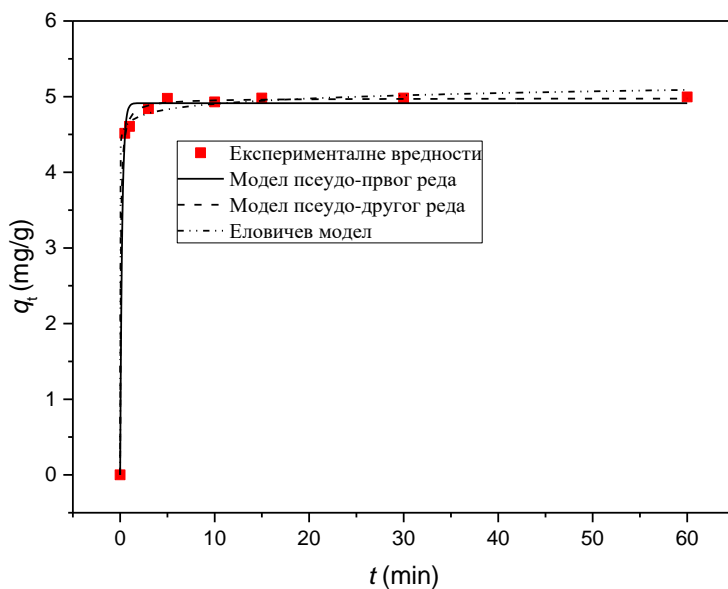
У циљу испитивања утицаја времена контакта на процес адсорпције примењени су следећи нелинеарни кинетички модели: модел псеудо-првог реда (Лагергренов модел) [138], модел псеудо-другог реда (Хо-Мекејев модел) [139], Еловичев [140] и Вебер-Морисов кинетички модел међучестичне дифузије [141]. Добијени параметри приказани су у табели 12. Графички прикази ових модела представљени су на сликама 64 и 65.

Табела 12. Параметри примењених кинетичких модела адсорпције бакра и олова

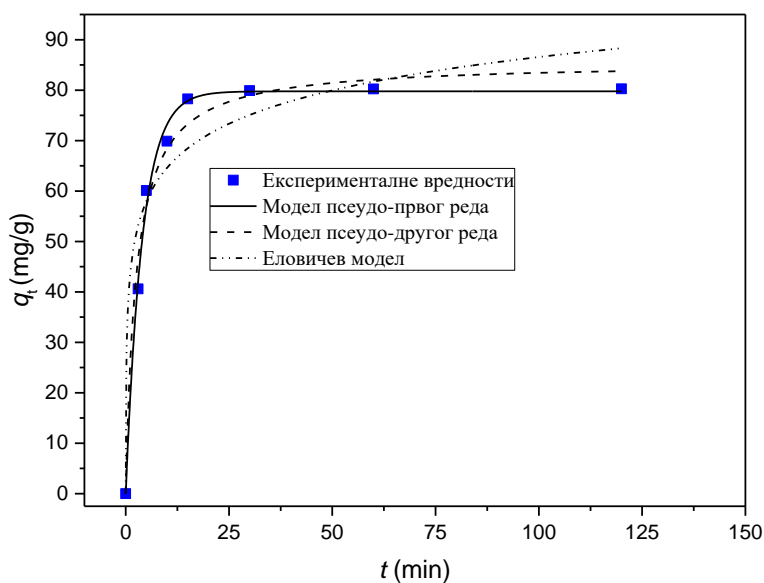
		Cu	Pb	
q_e, експериментално (mg/g)		4,99	80,2	
Кинетички модел	$q_{e,cal}$ (mg/g)	4,91	79,8	
псеудо првог реда	k_1 (1/min)	4,80	0,25	
	R^2	0,99	0,99	
	$RMSE$	0,12	2,01	
	χ^2	0,01	4,05	
	Кинетички модел		$q_{e,cal}$ (mg/g)	4,98
псеудо другог реда	k_2 (g/mg min)	3,44	$4,66 \times 10^{-3}$	
	h (mg/g min)	85,3	34,1	
	R^2	0,99	0,98	
	$RMSE$	0,05	3,87	
	χ^2 ($\times 10^{-3}$)	2,77	15,0	
Еловичев модел	α (mg/g min)	$3,85 \times 10^{18}$	827	
	β (mg/g)	9,66	0,11	
	R^2	0,99	0,92	
	$RMSE$	0,08	7,91	
	χ^2	0,01	62,6	
Вебер-Морисов кинетички модел	k_{1id} (mg/g min ^{1/2})	0,30	11,1	
	k_{2id} (mg/g min ^{1/2})	0,01	0,01	
	C_1 (mg/g)	4,31	35,2	
	C_2 (mg/g)	4,96	80,2	
	R_1^2	0,99	0,99	
	R_2^2	0,63	0,65	

На основу добијених резултата може се закључити да су различите почетне концентрације соли олова и бакра резултовале значајном разликом у адсорпционим капацитетима активираниог угљеничног материјала испитиваног за уклањање поменутих тешких метала. Овакав исход експеримената објашњава се тиме да већа почетна концентрација за олово обезбеђује већу покретачку силу (кроз концентрациони градијент) и на тај начин савладава отпор преноса масе у обе фазе [142]. Коефицијент корелације модела псеудо-првог реда и вредност грешке за олово ($R^2 = 0,99$, $RMSE = 2,01$, $\chi^2 = 4,05$) показују да овај кинетички модел боље описује експерименталне податке од модела псеудо-другог реда ($R^2 = 0,98$, $RMSE = 3,87$, $\chi^2 = 15,0$) и Еловичевог модела ($R^2=0,92$, $RMSE=7,91$, $\chi^2=62,6$). Код процеса адсорпције бакра, сви примењени модели су се уклапали у експерименталне податке са коефицијентом корелације од $R^2 = 0,99$ и сличном $RMSE$ и χ^2 вредностима. Експериментално добијене вредности адсорпционих капацитета ($q_{e,exp}$) и оне предвиђене моделом ($q_{e,cal}$) су веома

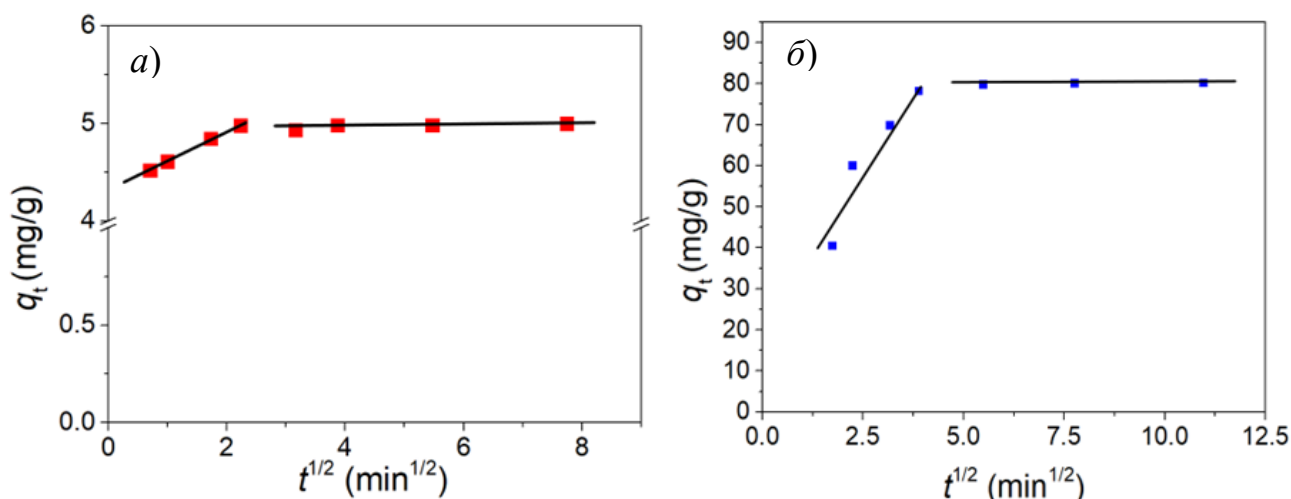
блиске, што указује на компатибилност моделом предвиђених и експериментално добијених резултата (табела 12). На основу свих прорачуна за адсорпцију Cu и Pb механизам адсорпције повезан је са преносом масе као и физичко-хемијском интеракцијом на интерфејсу течност-чврста супстанца. Вебер-Морисови дијаграми међучестичне дифузије кинетичког модела приказани су на слици 66 *a)* и *б)*. На основу дијаграма може се утврдити да се пренос масе одвија у два корака, јер линеарни делови не пролазе кроз координатни почетак. Ови дијаграми сугеришу да је међучестична дифузија значајна за одређивање укупне брзине адсорпције, али није једини корак који контролише брзину. Вредности k_{id} и C добијене из нагиба и одсечка праве линије дијаграма приказаних на слици 66 *a)* и *б)*, дати су у табели 12.



Слика 64. Кинетички модели адсорпције бакра



Слика 65. Кинетички модели адсорпције олова

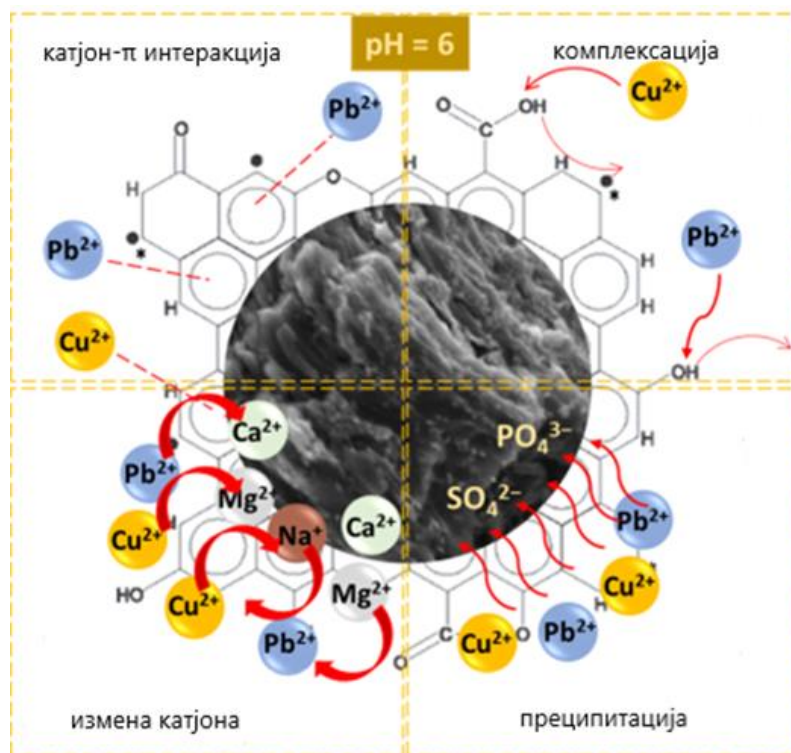


Слика 66. Вебер-Морисови дијаграми а) адсорпције бакра б) адсорпције олова

4.2.5. Адсорпциони механизам

Адсорпциони механизми тешких метала представљају сложен процес који је одређен природом загађујуће супстанце и хемијским својствима површине адсорбента [143], [144]. Разумевање механизма адсорпције је од великог значаја за оптимизацију процеса и примену ових материјала у реалним системима различитих индустријских постројења за пречишћавање отпадних вода. Досадашња истраживања адсорпције тешких метала међу којима је и адсорпција бакра и олова на угљеничним материјалима указују на могуће механизме као што су: (а) преципитација на минералима активiranог угљеничног материјала (нпр., CO_3^{2-} , OH^- , PO_4^{3-} и SO_4^{2-}) [145]; (б) измена катјона (нпр., Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , $-\text{COOM}$, и $-\text{R}-\text{O}-\text{M}$) са јонима бакра и олова [146]; в) површинско комплексирање са функционалним групама које садрже кисеоник ($-\text{OH}$ и COOH) [147]; и г) катјон- π интеракција (нпр. интеракције са структурама ароматичних система ($\text{C}=\text{C}$, и $\text{C}=\text{O}$)) [148]. На основу добијених података равнотежних модела, као и метода карактеризације примењених у овој дисертацији, укратко ће бити објашњен механизам интеракције испитиваних метала и површине произведеног материјала. SEM-EDS анализа (слика 37) није детектовала присуство честица или минералних кристала на површини адсорбента нити било којих других елемената осим угљеника и кисеоника, стога преципитација са CO_3^{2-} , PO_4^{3-} неће бити могући механизам интеракције. Одсуство елемената као што су K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} на нетретираним материјалу искључује могућност било каквог већег доприноса катјонске измене у свеобухватном адсорпционом механизму. Улога спољашње (електростатичке интеракције) и унутрашње комплексације са функционалним групама које садрже кисеоник у процесу адсорпције бакра и олова процењена је на основу вредности pH_{pzc} (слика 45) и FTIR спектра (слика 44) добијених пре и након адсорпције. За pH_{pzc} 7, и при експерименталном опсегу pH вредности од 2-6, површина активiranог угљеничног материјала је протонована (позитивно наелектрисана) што изазива електростатичко одбијање. То значи да спољашње комплексирање није могући механизам интеракције. Међутим, при $\text{pH} > 4$ електростатичко одбијање слаби и други механизми преузимају значајнију улогу у процесу адсорпције. Према добијеним FTIR спектрима, након адсорпције метала интензитет $\text{O}-\text{H}$ трака на 3410 cm^{-1} слаби, док се траке које припадају $\text{C}=\text{O}$ на 1640 cm^{-1} и $\text{C}-\text{O}$ на 1050 cm^{-1} значајно померају на друге вредности таласних бројева што указује на то да метали формирају унутрашње комплексе са функционалним групама које садрже кисеоник током адсорпционог процеса. Током процеса карбонизације и хемијске активације долази до формирања ароматичних структура на активiranом угљеничном материјалу. Циклични ароматични π -системи имају улогу π -донора јонима бакра и олова током адсорпције [149]. Како би се утврдио допринос овог механизма (катјон- π интеракције), анализирани су и XPS спектри $\text{C } 1s$ активiranог угљеничног материјала 1:3 пре и након адсорпције бакра и олова (слика 42 б), в), з)).

Утврђено је присуство незасићених структура као што су C=O, C–OH, C=C, и π - π^* на његовој површини. Енергије везивања ароматичног карбонилног угљеника (C=O) и хидроксилног угљеника (C–OH) промениле су се након адсорпције метала, што представља јасан доказ да су M^+ - π интеракције главни механизам процеса адсорпције бакра и олова. Предложени механизми адсорпције приказани су на слици 67.



Слика 67. Потенцијални адсорпциони механизам везивања бакра и олова из водених раствора коришћењем активираниог угљеничног материјала 1:3

Бројне студије истражују могуће механизме интеракције адсорпције тешких метала на угљеничним материјалима са сличним запажањима као и у овој докторској дисертацији. Тренутна истраживања подржавају важност катјон- π интеракција као кључног механизма адсорпције различитих метала. Занг (енг. Zhang) и сарадници истражују допринос унутрашњих катјон- π интеракција у адсорпцији олова коришћењем угљеничних нанопеве као адсорбента. Њихови резултати показују да је ова интеракција доминантна поред унутрашње комплексације који је представљен као главни механизам интеракције [150]. Даи (енг. Dai) и сарадници проучавају механизам адсорпције кадмијума коришћењем биоугљева добијених од пиринчане сламе, листова еукалиптуса и траве као почетне сировине и предвиђају да су преципитација, јонска измена и катјон- π интеракција доминантни механизми адсорпције [151]. Ксиа (енг. Xia) и сарадници указују да је реакција комплексације са хидроксилним и карбоксилним групама, као и катјон- π интеракција најзначајнији механизми уклањања олова адсорпцијом на узорцима хидроугља [152]. Динг (енг. Ding) и сарадници указују да је катјон- π интеракција један од водећих механизма адсорпције олова на биоугљевима добијеним од водених зумбула као полазне сировине [153].

4.2.6. Примена активираниог угљеничног материјала у реалним условима и регенерација адсорбента

Како би се проценила могућност практичне примене активираниог угљеничног материјала 1:3 за уклањање загађујућих супстанци при реалним условима, у експериментима адсорпције и десорпције коришћен је узорак процедурне отпадне воде језера Робуле. Сви експерименти

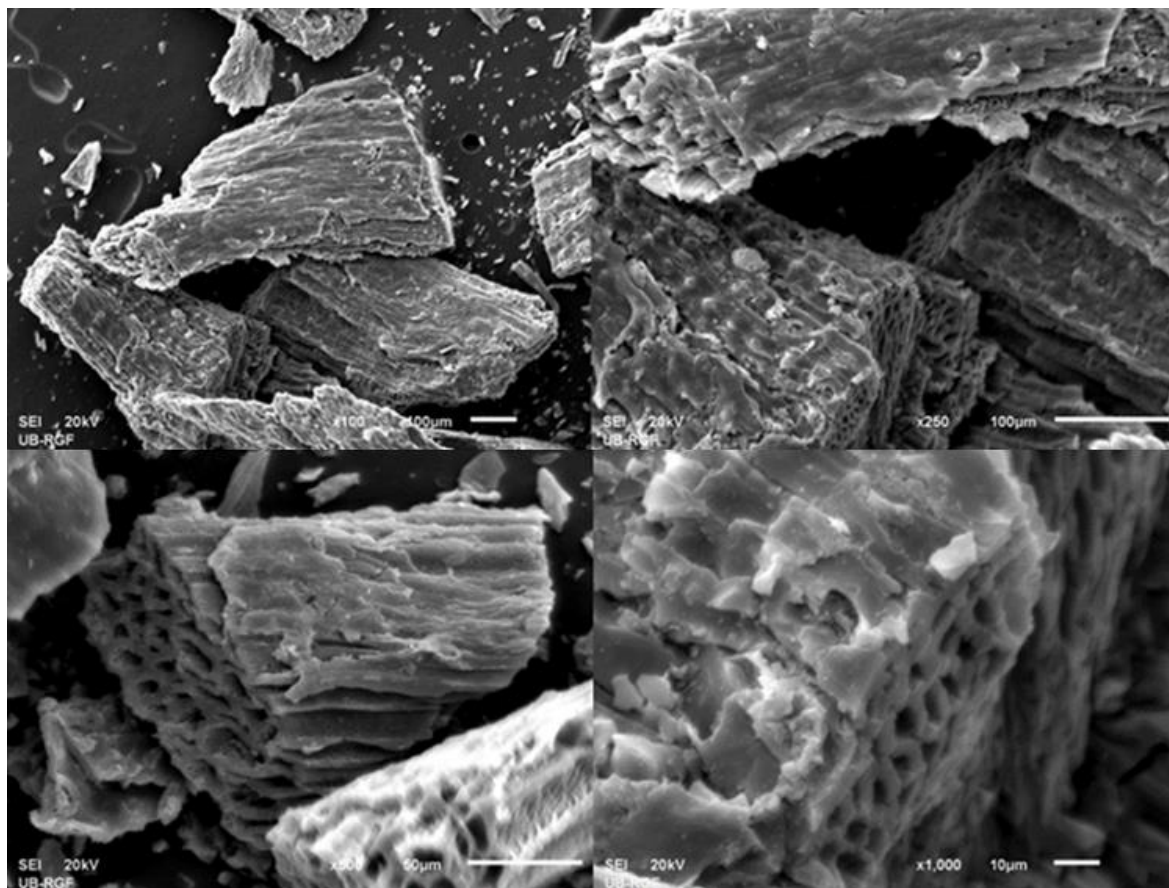
адсорпције и десорпције изведени су у трипликату. За уклањање бакра из реалног узорка отпадне воде при оптималним условима добијена ефикасност уклањања износила је $98,6 \pm 2,0$ %. Висока ефикасност уклањања може се објаснити великом специфичном површином адсорбента и доступношћу функционалних група за везивање бакра. 0,1 М HNO_3 се показала као добар десорпциони реагенс са ефикасношћу уклањања од 83% при једном циклусу десорпције. Добијени резултати указују на високи потенцијал активiranог угљеничног материјала за уклањање тешких метала из узорка индустријских отпадних вода и могућност његове регенерације за вишекратну употребу.

4.3. Коришћење активiranог угљеничног материјала 1:2 за уклањање метала из водених раствора

4.3.1. Морфолошке и структурне особине активiranог угљеничног материјала 1:2

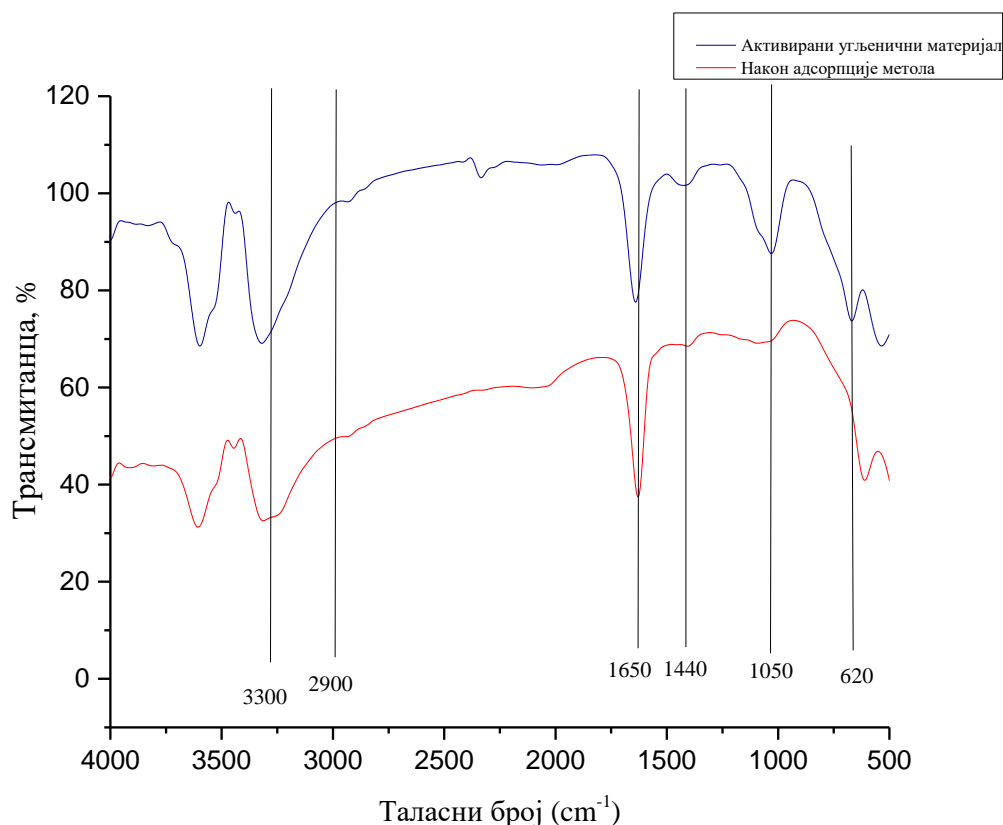
4.3.1.1. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектрометријом

Како би се испитала структура активiranог угљеничног материјала 1:2 коришћена је скенирајућа електронска микроскопија, а добијени микрографи су приказани при увећањима од 100, 250, 500, 1000 пута (слика 68). На основу приказаних слика може се утврдити хетерогеност површине испитиваног материјала. Поређењем са SEM микрографима полазне сировине (слика 36) може се закључити да је карбонизација и хемијска активација узроковала стварање пукотина на материјалу, односно делова на површина материјала које подсећају на саће са присуством макрошупљина које се сужавају у поре мањих димензија.



Слика 68. SEM микрографи при увећању од 100, 250, 500 и 1000 пута активiranог угљеничног материјала 1:2 агроиндустријског отпада сунцокрета

4.3.1.2. Одређивање функционалности површине инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом



Слика 69. FTIR спектар активираниог угљеничног материјала 1:2 пре и након адсорпције метола

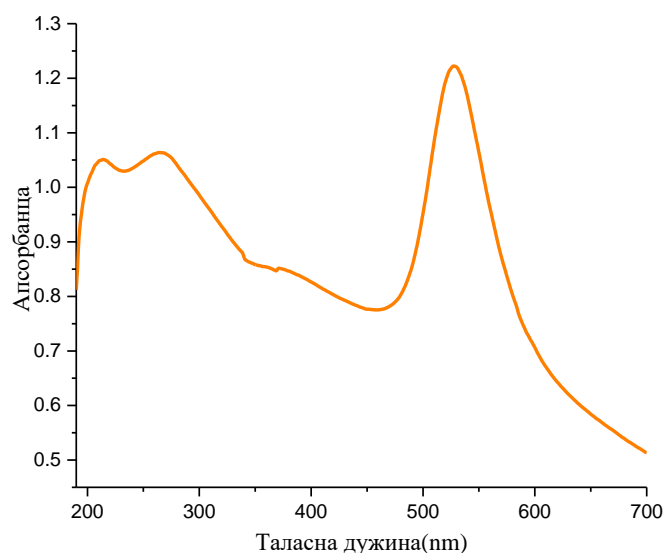
На слици 69 приказан је инфрацрвени спектар активираниог угљеничног материјала 1:2 пре и након адсорпције метола. FTIR спектар испитиваниог материјала пре адсорпције приказује траку која се појављује на таласном броју око 3300 cm^{-1} и може се приписати вибрацијама истезања хидроксилне групе. Трака које се појављују на таласном броју од 2900 cm^{-1} одговара C-H вибрацијама, док пик који се појављује на 1650 cm^{-1} потиче од C=C истезања ароматичног прстена, или C=O група које су коњуговане са ароматичним прстеном [154]. Слични инфрацрвени спектри добијени су за оба угљенична материјала која су предмет истраживања ове докторске дисертације, а активирани су са КОН у различитим масеним односима (слика 44 и 69). Пикови на 1440 , 1050 , 620 cm^{-1} односе се на C-H вибрације, C-O истезања и C-H вибрације ароматичних прстенова. Након адсорпције метола јасно се уочавају смањени интензитети трака, појављују се деформације и померања пикова ка вишим или нижим вредностима таласних бројева. Пикови који се јављају на таласним бројевима од 1650 , 1440 , 1050 и 620 cm^{-1} померени су на вредности од 1620 , 1402 , 1032 , 602 cm^{-1} као резултат интеракције површинских група активираниог угљеничног материјала 1:2 са метолом. Уочљиво је и смањене интензитета трака на таласним бројевима 1440 и 1050 cm^{-1} , што се може објаснити π - π слагањем ароматичних прстенова угљеничног скелета адсорбента и метола, као и интеракцијом са C-O везама. Ово указује на то да адсорбат стабилно везује и пријања за површину адсорбента [155].

4.3.2. Карактеризација наночестица злата и модификоване електроде

4.3.2.1. Карактеризација наночестица UV-Vis спектроскопијом

Оптичке особине синтетизованих наночестица злата одређене су UV-Vis спектроскопијом. Добијени раствор је црвене боје што указује на то да су наночестице злата малих димензија.

Црвена боја колоидног раствора злата приписује се површинској плазмонској резонанцији која настаје осцилацијом слободних електрона изазваном интеракцијом са електромагнетним пољем [156]. На овај ефекат утичу бројни фактори попут површине наночестица, као и врсте растварача који се користи за синтезу [157]. Позиција и интензитет трака спектра зависе од величине, површинске морфологије и односа површине и дијаметра наночестица [156]. UV-Vis спектар наночестица злата представљен је на слици 70. Спектар приказује карактеристичан пик на 525 nm, који одговара апсорпцији површинског плазмона наночестица злата.

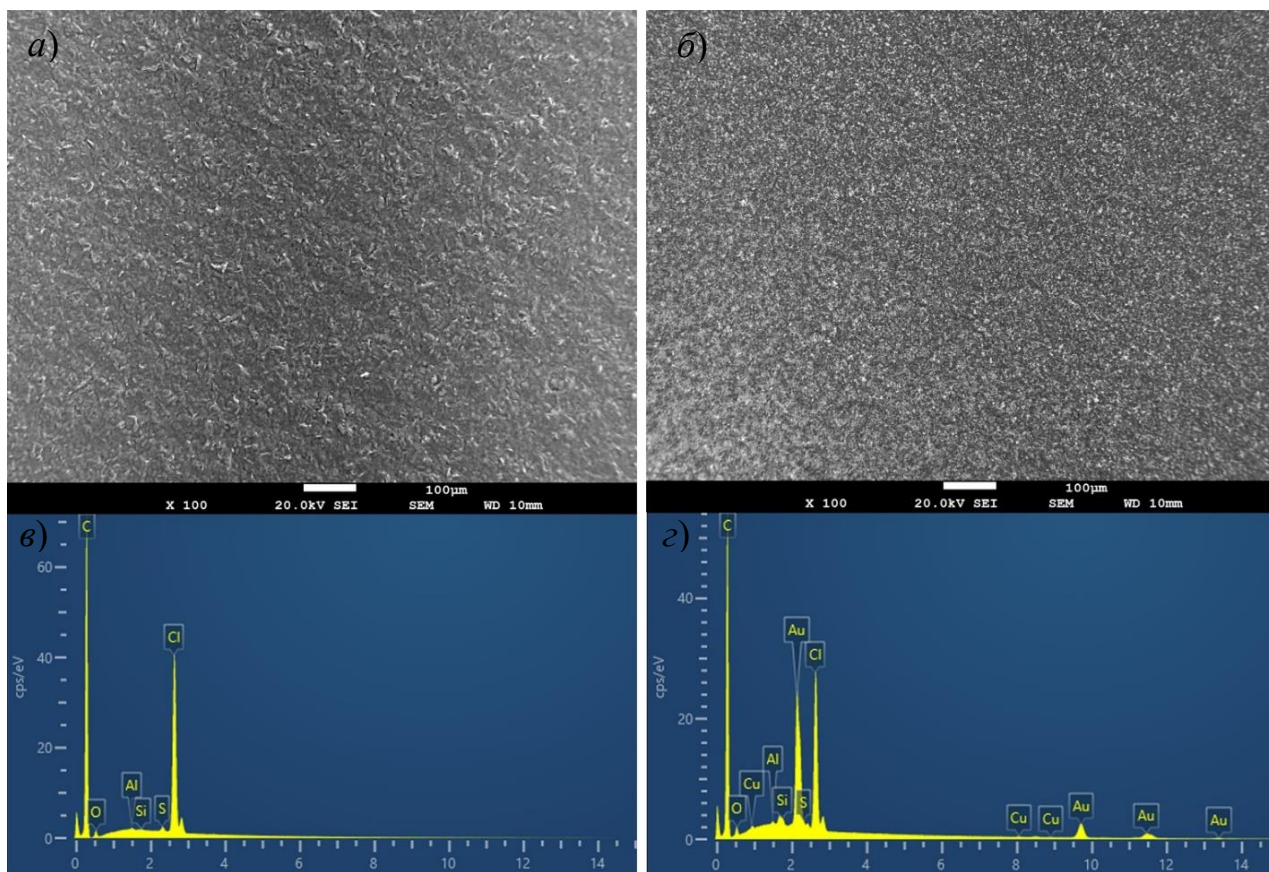


Слика 70. UV-Vis спектар наночестица злата

Анализом раствора наночестица злата ICP-OES методом одређена је концентрација од 125 mg/L.

4.3.2.2. SEM-EDS анализа немодификоване и модификоване штампане угљеничне електроде

На основу добијених SEM микрографа при увећању од 100 пута, не може се јасно утврдити разлика у структури немодификоване и модификоване електроде наночестицама злата (слика 71 а) и б)). Док на основу добијених EDS спектра пре и након модификације (слика 71 в) и г)) јасно видимо присуство злата на површини угљеничног дела штампане електроде чији удео износи 12,3 %, што је јасан доказ успешне модификације електроде наночестицама злата.

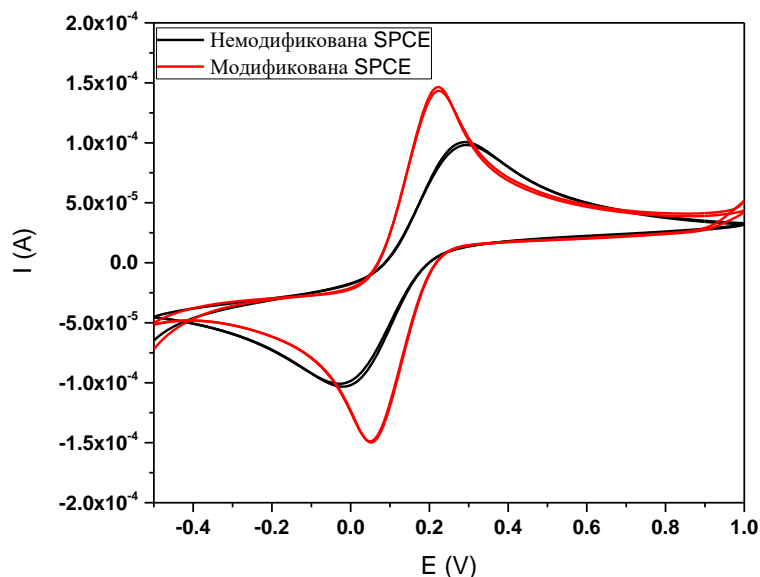


Слика 71. SEM микрографи а) немодификоване штампане угљеничне електроде б) модификоване штампане угљеничне електроде, EDS спектри в) немодификоване штампане угљеничне електроде г) модификоване штампане угљеничне електроде

4.3.3. Развој сензора и електрохемијска оптимизација детекције метола

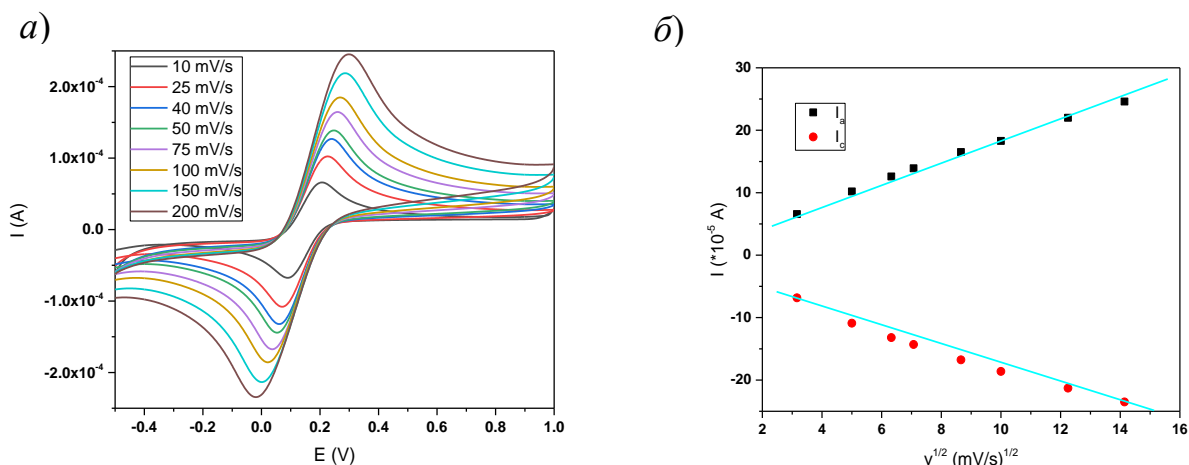
4.3.3.1. Електрохемијске карактеристике немодификоване и модификоване штампане угљеничне електроде

4.3.3.1.1. Циклична волтаметрија



Слика 72. Циклични волтамограми немодификоване и модификоване штампане угљеничне електроде у раствору $5 \text{ mmol/L } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ и $0,1 \text{ mol/L KCl}$

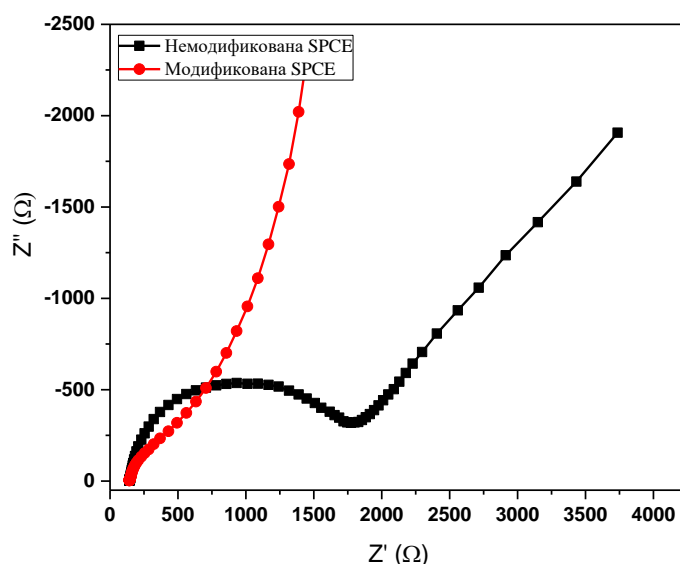
На слици 72 приказане су разлике у интензитетима струје при коришћењу немодификоване и модификоване електроде, као и поновљивост односно ефикасност електрода при вишеструким мерењима. На основу добијеног цикличног волтамограма може се уочити да су интензитети струје оксидације и редукције виши код модификоване електроде за 30%. Такође, при поновном скенирању обе електроде под истим условима добијене су идентичне вредности, што указује на то да се електроде могу користити више пута. Ови резултати сугеришу да је развијена електрода имала већу електрокаталитичку активност од немодификоване штампане угљеничне електроде.



Слика 73. а) циклични волтамограми модификоване штампане угљеничне електроде у раствору 5 mmol/L $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ и 0,1 mol/L KCl при различитим брзинама скенирања б) дијаграм зависности интензитета струје од квадратног корена брзине скенирања

На слици 73 а) приказана је зависност електричне струје од примењеног потенцијала за модификовану электроду при различитим брзинама скенирања. Са повећањем брзине скенирања струја оксидације и редукције се континуирано повећава. На слици 73 б) приказана је линеарна зависности струје оксидације и редукције од квадратног корена брзине скенирања модификоване угљеничне електроде. Добијени интензитети струје су линеарни са квадратним кореном брзине скенирања што указује да је електродна реакција контролисана дифузијом.

4.3.3.1.2. Електрохемијска импедансна спектроскопија



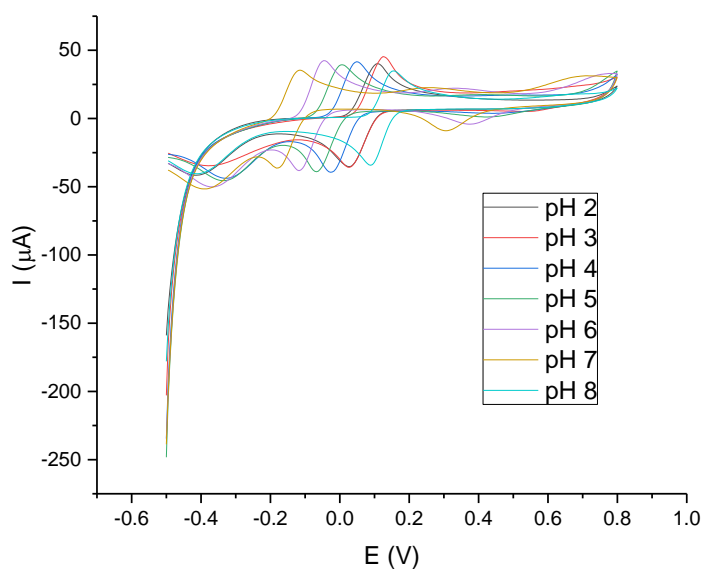
Слика 74. Никуистов дијаграм електрохемијске импедансне спектроскопије немодификоване и модификоване електроде

Импедансна спектроскопија коришћена је како би се одредиле карактеристике површине електроде. На Никуистовим дијаграмима електрохемијске импедансне спектроскопије, процеси ограничени преносом електрона као што је отпор преноса наелектрисања (R_{ct}) на површини електроде повезани су са пречником полукруга, док је линеарни део везан за дифузију редокс пара ($[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$) у раствору [158]. Импедансни спектри за

немодификовану штампану угљеничну электроду и ону модификовану наночестицама приказани су на слици 74. Отпор при преносу електрона добијен је из разлике нискофреквенцијске (Z'_{\max}) и високофреквенцијске (Z'_{\min}) компоненте реалног дела импедансе. Израчунате R_{ct} – вредности од 1627 Ω и 112 Ω за немодификовану электроду и электроду модификовану наночестицама злата, указују на већу проводљивост и далеко мањи отпор при преносу електрона модификоване електроде. Ови резултати указују на то да су наночестице злата обећавајући катализатор за примену у електрохемијским сензорима.

4.3.3.2. Електрохемијска оптимизација детекције метола применом модификоване штампане угљеничне електроде

4.3.3.2.1. Утицај рН вредности на електрохемијску детекцију метола



Слика 75. Цикловолтамограм метола при различитим рН вредностима (BRB пуфер рН=2-8)

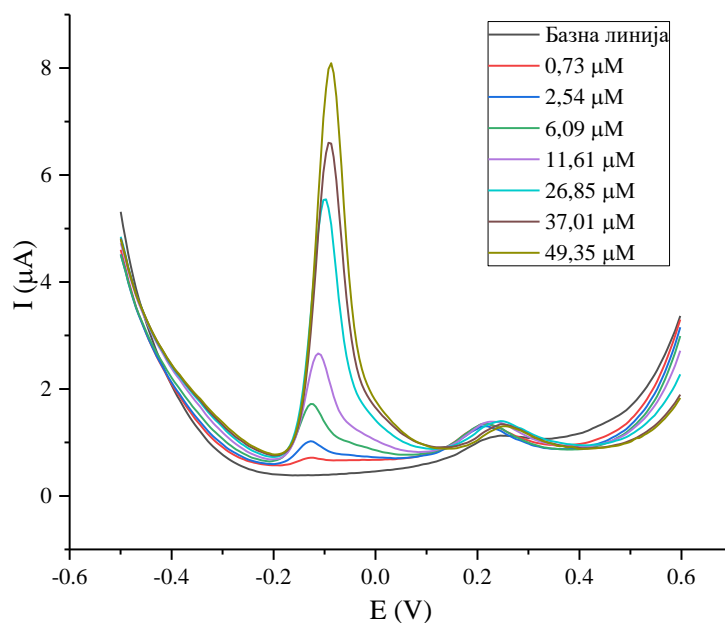
Како би се проценио електрохемијски одговор штампане угљеничне електроде модификоване наночестицама злата према метолу концентрације 1×10^{-3} mol/L у зависности од рН вредности, коришћен је Бритон-Робинсон пуфер у опсегу од 2-8. Графички приказ дат је на слици 75. У опсегу потенцијала од -0,2 до 0,2 V, метол показује волтаметријски одговор, при чему се са повећањем рН вредности пик метола помера ка негативнијим вредностима потенцијала. Изабрана оптимална вредност је рН 6 јер је за дату вредност добијен нешто већи интензитет струје.

Како би се оптимизовали услови адсорпције активираним угљеничним материјалом 1:2, уклањање метола из водених раствора праћено је помоћу UV-Vis спектроскопије са максимумом апсорпције на таласној дужини од 271 nm. На основу добијених прелиминарних резултата и графика приказаних на слици 78 а) и б), највећа ефикасност адсорпције постигнута је при рН 8, док је равнотежа адсорпције метола успостављена након 120 минута.

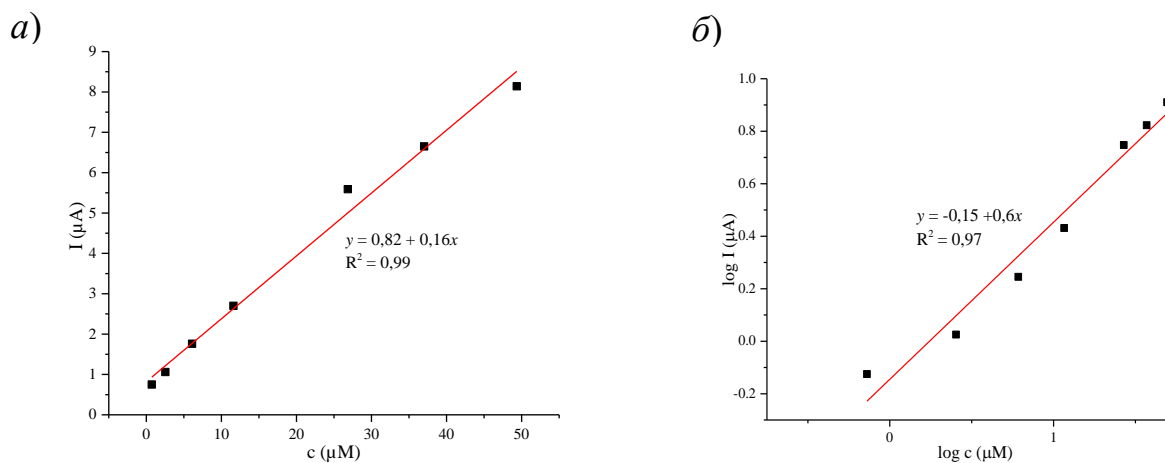
4.3.4.2. Квантификација метола методом диференцијалне пулсне волтаметрије

У поређењу са другим волтаметријским методама, диференцијалну пулсну волтаметрију карактерише висока селективност, осетљивост и веома добра резолуција [92]. Како би се квантификовао метол након адсорпције са активираним угљеничним материјалом 1:2, снимљени су волтамограми познатих концентрација метола. Добијени волтамограми приказани су на слици 79. За задати опсег концентрација калибрациона права (слика 80 а)) показује линеарну зависност коју описује једначина праве $I = 0,16 * C + 0,82$, а добијени коефицијент корелације износи 0,99. Лимити детекције и квантификације израчунати су према следећим једначинама $LOD = \frac{3SD}{b}$ и $LOQ = \frac{10SD}{b}$ где је b нагиб калибрационе праве, а SD је стандардна девијација бланка. Добијене вредности за LOD и LOQ износе 0,06 μM и 0,2 μM .

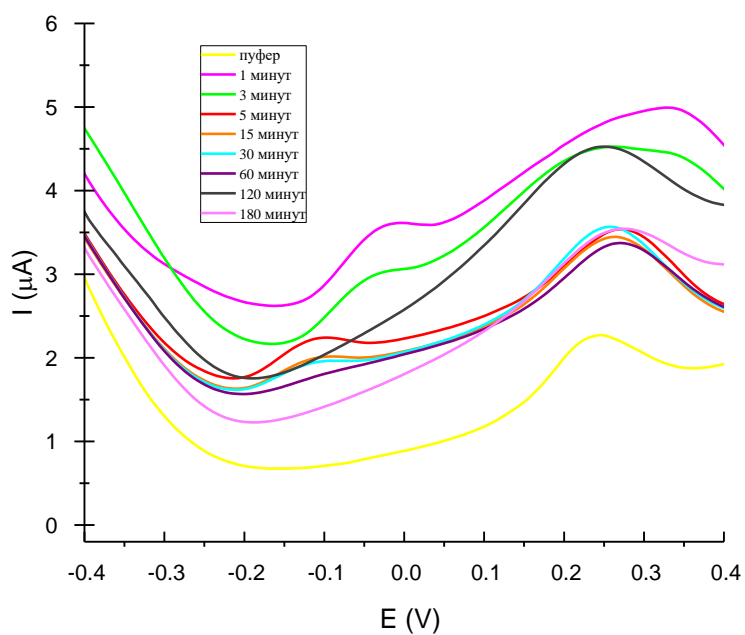
Са графика (слика 80 б)) зависности логаритма јачине електричне струје од логаритма концентрације метола добија се једначина праве са нагибом блиским вредности од 0,5, што указује на то да анализирани електрохемијски сензор има кинетику квази – првог реда током детекције метола и потврђује улогу дифузије у механизму оксидоредукционе реакције.



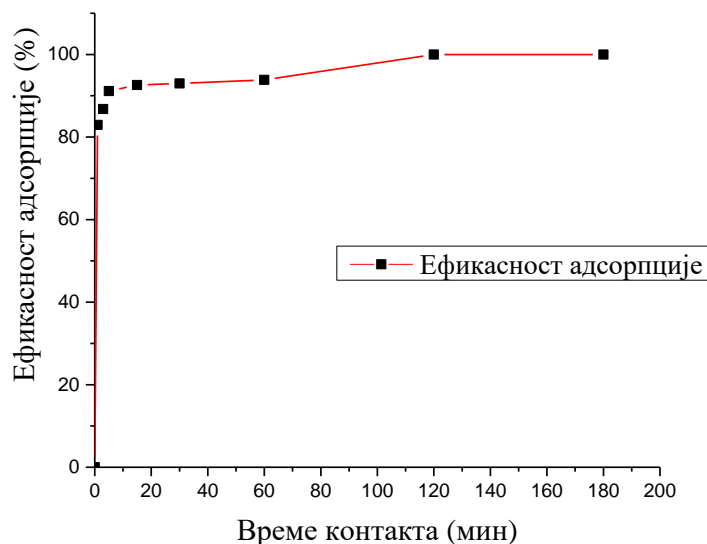
Слика 79. Резултати диференцијалне пулсне волтаметрије за различите концентрације метола у опсегу од 0,73-49,35 μM при рН 6



Слика 80. а) калибрациона права детекције метола б) график зависности логаритма јачине електричне струје од логаритма концентрације метола



Слика 81. Резултати диференцијалне пулсне волтаметрије за праћење адсорпције метола при различитим временима контакта (1-180 минута)



Слика 82. Дијаграм зависности ефикасности уклањања од времена контакта

Сва волтаметријска снимања изведена су мешањем супернатанта након адсорпције и Бритон-Робинсон пуфера у запреминском односу 1:1. На слици 81 приказан је график зависности интензитета струје од примењеног потенцијала након третмана адсорпције метола почетне концентрације 100 mg/L активираним угљеничним материјалом 1:2. При волтаметријској детекцији аликвота након адсорпције од 1 минута утврђено је присуство пика који одговара оксидацији метола, на потенцијалу од око $-0,05$ V. Са повећањем времена контакта током адсорпције пик се померао ка негативнијим потенцијалима. Имајући у виду почетно разблажење, читавањем интензитета струје и интеграцијом у једначину калибрације праве (слика 80 a)) израчунате су концентрације заосталог метола након адсорпције при испитиваним временским интервалима (табела 13). На основу добијених резултата утврђено је са повећањем времена контакта током адсорпције концентрација метола смањује, при чему је ефикасност уклањања метола након једног минута 82,9%, док је метол у потпуности адсорбован након времена контакта од 120 минута (слика 82).

Табела 13. Концентрације метола добијене диференцијалном пулсном волтаметријом и ефикасност уклањања

Време контакта (минути)	Интензитет струје (μ A)	Израчуната концентрација (μ M)	Ефикасност уклањања (%)
1	3,572	35,39	82,9
3	2,944	27,85	86,8
5	2,235	18,67	91,2
15	1,998	15,60	92,6
30	1,938	14,83	93
60	1,795	12,97	93,8
120	0	0	100
180	0	0	100

5. Закључци

У овој докторској дисертацији испитана је могућност примене сунцокретевог љуске за уклањање олова, бакра, кадмијума и никла, као и активiranог угљеничног материјала 1:3 добијеног од агроиндустријског отпада сунцокрета за уклањање олова и бакра из водених раствора. Након карактеризације испитиваних материјала, одређени су оптимални радни параметри адсорпције анализираних метала. Спроведене су и равнотежне и кинетичке студије процеса адсорпције. За одређивање ефикасности биосорпције никла уз помоћ љуске сунцокрета примењена је и LIBS метода, а резултати су упоређени са онима добијеним референтном ICP-OES методом. За оптимизацију радних параметра адсорпције уз помоћ активiranог угљеничног материјала 1:3 коришћен је статистички приступ. Такође, код истраживања која се тичу овог угљеничног материјала детаљно је анализиран и механизам адсорпције бакра и олова, а одређена је и ефикасност уклањања бакра из реалног узорка процедурне отпадне воде језера Робуле. Развијен је и електрохемијски сензор за детекцију метала након адсорпције активираним угљеничним материјалом 1:2. Испитано је електрохемијско понашање модификоване електроде, а након адсорпције концентрација метала одређена је методом диференцијалне пулсне волтаметрије.

На основу добијених резултата могу се извести следећи закључци:

- ❖ Карактеризација материјала (FTIR и SEM-EDS анализа сунцокретевог љуске) потврдила је сложену лигноцелулозну структуру биосорбента са обиљем присутних функционалних група на површини. Након адсорпције, утврђено је померање и нестајање пикова, што указује на учешће функционалних група у адсорпцији бакра.
- ❖ SEM микрографи пре и након адсорпције указују на повећање хетерогености површине након везивања бакра, док EDS спектри на којима је приказано присуство бакра указују на његову адсорпцију.
- ❖ Оптимална адсорпција постигнута је при времену контакта од 15 минута на $\text{pH} = 6$ за све испитиване метале, осим за Ni где је оптимум на $\text{pH} = 7$.
- ❖ Ефикасност уклањања Pb, Cu, Cd за $\text{pH} = 6$ је 98,7%, 90,3%, 80,0%, док ефикасност уклањања Ni при $\text{pH} = 7$ је 94,0%.
- ❖ Лангмирови и Фројндлихови модели се добро уклапају у експерименталне податке, при чему се добијени резултати боље описују Лангмировим изотермним моделом за све испитиване метале, осим за олово чију адсорпцију боље описује Фројндлихова изотерма.
- ❖ Добијени максимални адсорпциони капацитети за Cu, Pb, Ni, Cd износе 4,17; 9,91; 2,43; 5,33 mg/g.
- ❖ Кинетичке студије указују да се модел псеудо-другог реда одлично уклапа у експерименталне податке пошто се ове вредности адсорпционог капацитета поклапају са вредностима добијеним теоријским моделом.
- ❖ Добијене вредности концентрације Ni за адсорпцију из реалних узорака отпадне воде одређене помоћу LIBS и ICP-OES методе у оквиру су несигурности LIBS методе. Ово указује да се LIBS метода, која је у складу са принципима зелене аналитичке хемије, може користити за поуздана мерења ефикасности биосорпције.
- ❖ Карактеризацијом активiranог угљеничног материјала 1:3, утврђена је микропорозност материјала са великом специфичном површином. XPS спектри показују да се смањено садржај кисеоника на активiranом угљеничном материјалу у односу на карбонизован узорак, а са површине су нестали калцијум и калијум након активације. Активирани угљенични материјал на својој површини садржи искључиво угљеник и кисеоник. FTIR и XPS анализа указују на померање одређених трака и пикова што потврђује учешће функционалних група као што су C=O, C-O, C=C у процесу адсорпције бакра и олова.

- ❖ SEM-EDS анализа открива агресивну природу активационог агенса, где се на SEM микрографима активираниог угљеничног материјала 1:3 јасно види развијена порозност, са велики бројем шупљина и микроотвора. Такође, EDS спектри потврђују присуство бакра и олова након адсорпције.
- ❖ Примењен је статистички приступ оптимизације процесних параметера коришћењем BBD и методологије одзивне површине. Оптимални услови адсорпције бакра за испитиване радне параметре су при дози адсорбента од 200 mg, почетној концентрацији од 150 mg/L при pH = 5 и времену контакта од 180 минута, док за адсорпцију олова максимална ефикасност уклањања добијена је при pH = 5, дози адсорбента од 124 mg, времену контакта од 180 минута и почетној концентрацији од 50 mg/L.
- ❖ Добијени резултати равнотежних и кинетичких експеримената у бољој су корелацији са Фројндлиховим изотермним моделом и са кинетичким моделом псеудо-првог реда за адсорпцију олова, док за адсорпцију бакра сви изотермни ($R^2 = 0,93$) и кинетички модели ($R^2 = 0,99$) имају исте вредности коефицијента детерминације.
- ❖ Максимални адсорпциони капацитети за адсорпцију олова и бакра износе 91,8 и 20,5 mg/g.
- ❖ На основу детаљне карактеризације адсорбента пре и након адсорпције предвиђен је механизам адсорпције бакра и олова на активираниог угљеничном материјалу 1:3. Утврђено је да је катјон–π интеракција главни механизам адсорпције бакра и олова, поред унутрашњег комплексирања са функционалним групама које садрже кисеоник.
- ❖ Применом адсорбента за уклањање бакра из реалног узорка процедурне отпадне воде језера Робуле постигнута је ефикасност уклањања од 98% и ефикасност регенерације од 83% са 0,1 M HNO₃ као ефлуентом.
- ❖ На основу добијених резултата ових истраживања успешно је произведен високо ефикасан активирани угљенични материјал за адсорпцију бакра и олова.
- ❖ Анализом структуре и морфологије површине активираниог угљеничног материјала 1:2 утврђено је присуство структура отвора и пора различитих димензија, као и функционалних група које учествују у адсорпцији метола.
- ❖ Потврђена је одлична електрохемијска активност модификоване штампане угљеничне електроде.
- ❖ Метол је електрохемијски активан на модификованој штампаној угљеничној електроди, при чему показује највећу активност на pH = 6 BRB пуфера.
- ❖ Оптимални услови адсорпције метола су при pH = 8, док се равнотежа успоставила након времена контакта од 120 минута.
- ❖ Диференцијална пулсна волтаметрија коришћена је за квантификацију метола, а линеарна зависност калибрационе праве добијена је за опсег вредности од 0,73 – 49,35 μM, док су постигнуте границе детекције и квантификације 0,06μM и 0,2μM.
- ❖ Коришћењем активираниог угљеничног материјала за уклањање метола, и детекцијом помоћу развијеног електрохемијског сензора добијена ефикасност уклањања након само једног минута износила је 82,9%, док након 180 минута 100%, праћењем са доступном аналитичком методом.

Биосорбенти често имају разнолику и сложену структуру, што отежава њихову примену у системима за пречишћавање отпадних вода на индустријском нивоу. Стога је важно испитати што више отпадних материјала и адсорбената како би научна заједница утврдила одређени пресек и сличност у њиховом понашању при адсорпцији. Ова докторска дисертација тичала се истраживања адсорпције метала применом сунцокретевог љуске и стога даје допринос у проучавању процеса биосорпције и биосорбената. Такође, успешно су произведени активирани угљенични материјали са високом порозношћу и великом специфичном површином. Резултати су показали да сунцокретева љуска и активирани угљенични материјали, добијени од агроиндустријског отпада, представљају

ефикасне и економски одрживе адсорбенте за уклањање тешких метала и органских загађујућих супстанци из водених раствора. Развијен је и сензор за детекцију метала, а за модификацију електроде коришћене су наночестице злата које због својих јединствених особина показују велики потенцијал за развој економичнијих, осетљивијих и селективнијих електрохемијских сензора. Развој електрохемијског сензора за детекцију метала представља значајан допринос мониторингу квалитета воде. У овој дисертацији, примењене су и еколошки прихватљиве методе попут LIBS-а и диференцијалне пулсне волтаметрије за квантификацију загађујућих супстанци које су предмет истраживања, и показало се да су њихове аналитичке могућности конкурентне са конвенционалним методама анализе. Истраживање је отворило могућности за даљу примену материјала који су предмет истраживања ове докторске дисертације у индустријском третману отпадних вода, као и унапређење метода детекције у будућим студијама. Ови резултати указују на потенцијалну примену у решавању глобалних проблема загађења и пружају основу за развој одрживих технологија у заштити животне средине.

6. Литература

- [1] A. E. Burakov *et al.*, “Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 148, pp. 702–712, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.11.034.
- [2] B. Wang, J. Lan, C. Bo, B. Gong, and J. Ou, “Adsorption of heavy metal onto biomass-derived activated carbon: review,” *RSC Adv.*, vol. 13, no. 7, pp. 4275–4302, 2023, doi: 10.1039/D2RA07911A.
- [3] C. F. Carolin, P. S. Kumar, A. Saravanan, G. J. Joshiba, and M. Naushad, “Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 2782–2799, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.05.029.
- [4] H. Khatoon and J. P. N. Rai, “Agricultural waste materials as biosorbents for the removal of heavy metals and synthetic dyes—a review,” *Octa J. Environ. Res.*, vol. 4, no. 3, pp. 208–229, 2016.
- [5] A. M. Elgarahy, K. Z. Elwakeel, S. H. Mohammad, and G. A. Elshoubaky, “A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process,” *Clean. Eng. Technol.*, vol. 4, p. 100209, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.clet.2021.100209.
- [6] H. Ali, E. Khan, and I. Ilahi, “Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation,” *J. Chem.*, vol. 2019, pp. 1–14, Mar. 2019, doi: 10.1155/2019/6730305.
- [7] U. C. Nkwunonwo, P. O. Odika, and N. I. Onyia, “A Review of the Health Implications of Heavy Metals in Food Chain in Nigeria,” *Sci. World J.*, vol. 2020, pp. 1–11, Apr. 2020, doi: 10.1155/2020/6594109.
- [8] Ihsanullah *et al.*, “Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 157, pp. 141–161, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2015.11.039.
- [9] T. Liu *et al.*, “Adsorption of cadmium and lead from aqueous solution using modified biochar: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 1, p. 106502, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jece.2021.106502.
- [10] L. Järup, “Hazards of heavy metal contamination,” *Br. Med. Bull.*, vol. 68, no. 1, pp. 167–182, Dec. 2003, doi: 10.1093/bmb/ldg032.
- [11] R. A. Wuana and F. E. Okieimen, “Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation,” *ISRN Ecol.*, vol. 2011, pp. 1–20, Oct. 2011, doi: 10.5402/2011/402647.
- [12] P. S. Kumar, S. Ramalingam, S. D. Kirupha, A. Murugesan, T. Vidhyadevi, and S. Sivanesan, “Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design,” *Chem. Eng. J.*, vol. 167, no. 1, pp. 122–131, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2010.12.010.
- [13] H. Hasar, “Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 97, no. 1–3, pp. 49–57, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0304-3894(02)00237-6.

- [14] S. Alagarsamy *et al.*, “Facile synthesis of gadolinium molybdate embedded reduced graphene oxide composite for ultrasensitive detection of hazardous metal,” *Microchem. J.*, vol. 193, p. 108960, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.microc.2023.108960.
- [15] K. Venkatesh *et al.*, “Spinel CoMn₂O₄ nano-/micro-spheres embedded RGO nanosheets modified disposable electrode for the highly sensitive electrochemical detection of metal,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 106, pp. 287–296, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jiec.2021.11.005.
- [16] M. Aceituno, C. D. Stalikas, L. Lunar, S. Rubio, and D. Pérez-Bendito, “H₂O₂/TiO₂ photocatalytic oxidation of metal. Identification of intermediates and reaction pathways,” *Water Res.*, vol. 36, no. 14, pp. 3582–3592, Aug. 2002, doi: 10.1016/S0043-1354(02)00061-1.
- [17] N. K. Haro, I. V. J. Dávila, K. G. P. Nunes, M. A. E. de Franco, N. R. Marcilio, and L. A. Féris, “Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the adsorption of paracetamol in activated carbon in batch model and fixed-bed column,” *Appl. Water Sci.*, vol. 11, no. 2, p. 38, Feb. 2021, doi: 10.1007/s13201-020-01346-5.
- [18] H. Hu and K. Xu, “Physicochemical technologies for HRP and risk control,” in *High-Risk Pollutants in Wastewater*, Elsevier, 2020, pp. 169–207.
- [19] I. Holclajtner Antunović, *Opšti kurs fizičke hemije*. Beograd: Zavod za učenike i nastavna sredstva, 2000.
- [20] C. E. Dryden and W. B. Kay, “Kinetics of Batch Adsorption and Desorption,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 46, no. 11, pp. 2294–2300, Nov. 1954, doi: 10.1021/ie50539a023.
- [21] M. A. Al-Ghouti and D. A. Da’ana, “Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 393, p. 122383, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
- [22] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [23] M. Radenković *et al.*, “Removal of heavy metals from aqueous media by sunflower husk: A comparative study of biosorption efficiency by using ICP-OES and LIBS,” *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 87, no. 7–8, pp. 939–952, 2022, doi: 10.2298/JSC220105022R.
- [24] S. Pap, “New adsorption mediums for the separation of inorganic pollutants of wastewaters based on thermochemical conversion of biomass,” University of Novi Sad, 2017.
- [25] Q. Hu and Z. Zhang, “Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis,” *J. Mol. Liq.*, vol. 277, pp. 646–648, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.01.005.
- [26] S. Sen Gupta and K. G. Bhattacharyya, “Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 162, no. 1–2, pp. 39–58, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.cis.2010.12.004.
- [27] J. Wang and X. Guo, “Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 390, p. 122156, May 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
- [28] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, and Q. Zhang, “Critical review in adsorption kinetic models,” *J. Zhejiang Univ. A*, vol. 10, no. 5, pp. 716–724, May 2009, doi: 10.1631/jzus.A0820524.
- [29] M. Radenković *et al.*, “Waste biomass derived highly-porous carbon material for toxic metal

- removal: Optimisation, mechanisms and environmental implications,” *Chemosphere*, vol. 347, p. 140684, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.140684.
- [30] A. T. Hoang *et al.*, “Remediation of heavy metal polluted waters using activated carbon from lignocellulosic biomass: An update of recent trends,” *Chemosphere*, vol. 302, p. 134825, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134825.
- [31] C. Duan, T. Ma, J. Wang, and Y. Zhou, “Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review,” *J. Water Process Eng.*, vol. 37, p. 101339, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101339.
- [32] B. S. Rathi and P. S. Kumar, “Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater,” *Environ. Pollut.*, vol. 280, p. 116995, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116995.
- [33] E. Rápó and S. Tonk, “Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021),” *Molecules*, vol. 26, no. 17, p. 5419, Sep. 2021, doi: 10.3390/molecules26175419.
- [34] S. Afroze and T. K. Sen, “A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents,” *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 229, no. 7, p. 225, Jul. 2018, doi: 10.1007/s11270-018-3869-z.
- [35] T. G. Ambaye, M. Vaccari, E. D. van Hullebusch, A. Amrane, and S. Rtimi, “Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 10, pp. 3273–3294, Oct. 2021, doi: 10.1007/s13762-020-03060-w.
- [36] J. Wang, J. Zhang, L. Han, J. Wang, L. Zhu, and H. Zeng, “Graphene-based materials for adsorptive removal of pollutants from water and underlying interaction mechanism,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 289, p. 102360, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.cis.2021.102360.
- [37] G. L. Dotto and G. McKay, “Current scenario and challenges in adsorption for water treatment,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 4, p. 103988, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103988.
- [38] I. Michalak, K. Chojnacka, and A. Witek-Krowiak, “State of the Art for the Biosorption Process—a Review,” *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 170, no. 6, Jul. 2013, doi: 10.1007/s12010-013-0269-0.
- [39] I. Anastopoulos *et al.*, “Agricultural biomass/waste as adsorbents for toxic metal decontamination of aqueous solutions,” *J. Mol. Liq.*, vol. 295, p. 111684, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111684.
- [40] A. Demirbas, “Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, no. 2–3, pp. 220–229, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.024.
- [41] I. Anastopoulos *et al.*, “Sunflower-biomass derived adsorbents for toxic/heavy metals removal from (waste) water,” *J. Mol. Liq.*, vol. 342, p. 117540, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117540.
- [42] M. Feizi and M. Jalali, “Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 54, pp. 125–136, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.jtice.2015.03.027.
- [43] S. Stanković, T. Šoštarić, M. Bugarčić, A. Janičijević, K. Pantović-Spajić, and Z. Lopičić,

- “Adsorption of Cu(II) ions from synthetic solution by sunflower seed husks,” *Acta Period. Technol.*, no. 50, pp. 268–277, 2019, doi: 10.2298/APT1950268S.
- [44] M. Jain, V. K. Garg, and K. Kadirvelu, “Removal of Ni(II) from aqueous system by chemically modified sunflower biomass,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 52, no. 28–30, pp. 5681–5695, Aug. 2014, doi: 10.1080/19443994.2013.811112.
- [45] I. Hasanov, M. Raud, and T. Kikas, “The Role of Ionic Liquids in the Lignin Separation from Lignocellulosic Biomass,” *Energies*, vol. 13, no. 18, p. 4864, Sep. 2020, doi: 10.3390/en13184864.
- [46] J. Jjagwe, P. W. Olupot, E. Menya, and H. M. Kalibbala, “Synthesis and Application of Granular Activated Carbon from Biomass Waste Materials for Water Treatment: A Review,” *J. Bioresour. Bioprod.*, vol. 6, no. 4, pp. 292–322, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jobab.2021.03.003.
- [47] M. Gayathiri, T. Pulingam, K. T. Lee, and K. Sudesh, “Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism,” *Chemosphere*, vol. 294, p. 133764, May 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133764.
- [48] J. A. Menéndez-Díaz and I. Martín-Gullón, “Chapter 1 Types of carbon adsorbents and their production,” 2006, pp. 1–47.
- [49] T. J. Bandoz, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Elsevier, 2006.
- [50] S. Bubanale and M. Shivashankar, “History, Method of Production, Structure and Applications of Activated Carbon,” *Int. J. Eng. Res.*, vol. V6, no. 06, pp. 495–498, Jun. 2017, doi: 10.17577/IJERTV6IS060277.
- [51] T. J. Bandoz and C. O. Ania, “Chapter 4 Surface chemistry of activated carbons and its characterization,” 2006, pp. 159–229.
- [52] A. Ertas, C. T. R. Boyce, and U. Gulbulak, “Experimental Measurement of Bulk Thermal Conductivity of Activated Carbon with Adsorbed Natural Gas for ANG Energy Storage Tank Design Application,” *Energies*, vol. 13, no. 3, p. 682, Feb. 2020, doi: 10.3390/en13030682.
- [53] A. Lim, J. J. Chew, L. H. Ngu, S. Ismadji, D. S. Khaerudini, and J. Sunarso, “Synthesis, Characterization, Adsorption Isotherm, and Kinetic Study of Oil Palm Trunk-Derived Activated Carbon for Tannin Removal from Aqueous Solution,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 44, pp. 28673–28683, Nov. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c03811.
- [54] L. Pellenz *et al.*, “A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 305, p. 122435, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.seppur.2022.122435.
- [55] C. Bläker, J. Muthmann, C. Pasel, and D. Bathen, “Characterization of Activated Carbon Adsorbents – State of the Art and Novel Approaches,” *ChemBioEng Rev.*, vol. 6, no. 4, pp. 119–138, Aug. 2019, doi: 10.1002/cben.201900008.
- [56] S. Mentus and Lj. Damjanovic, *Fizičkohemijska analiza*. Beograd: Univerzitet u Beogradu-Fakultet za fizičku hemiju, 2015.
- [57] Z. Anfar *et al.*, “Recent trends on numerical investigations of response surface methodology for pollutants adsorption onto activated carbon materials: A review,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 10, pp. 1043–1084, May 2020, doi: 10.1080/10643389.2019.1642835.
- [58] A. Witek-Krowiak, K. Chojnacka, D. Podstawczyk, A. Dawiec, and K. Bubała, “Application of response surface methodology and artificial neural network methods in modelling and optimization of biosorption process,” *Bioresour. Technol.*, vol. 160, pp. 150–160, May 2014,

doi: 10.1016/j.biortech.2014.01.021.

- [59] D. Podstawczyk, A. Witek-Krowiak, A. Dawiec, and A. Bhatnagar, “Biosorption of copper(II) ions by flax meal: Empirical modeling and process optimization by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) simulation,” *Ecol. Eng.*, vol. 83, pp. 364–379, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.ecoleng.2015.07.004.
- [60] S. L. C. Ferreira *et al.*, “Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 597, no. 2, pp. 179–186, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.aca.2007.07.011.
- [61] C.-N. Wang, N.-A.-T. Nguyen, and T.-T. Dang, “Solving Order Planning Problem Using a Heuristic Approach: The Case in a Building Material Distributor,” *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 24, p. 8959, Dec. 2020, doi: 10.3390/app10248959.
- [62] K. Chaudhary, S. Z. H. Rizvi, and J. Ali, “Laser-Induced Plasma and its Applications,” in *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*, InTech, 2016.
- [63] D. W. Hahn and N. Omenetto, “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 66, no. 4, pp. 347–419, Apr. 2012, doi: 10.1366/11-06574.
- [64] M. Momčilović, “Interaction of impulse TEA CO₂ laser radiation with copper target: spectroscopy of plasma and morphological effects,” University of Belgrade, Faculty of physical chemistry, 2014.
- [65] S. Živković, “Spectroscopy of plasma induced by pulsed carbon dioxide laser radiation: Application for qualitative and quantitative analysis of solid samples,” University of Belgrade, Faculty of Chemistry, 2019.
- [66] Y. Zhang, T. Zhang, and H. Li, “Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in environmental monitoring,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 181, p. 106218, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.sab.2021.106218.
- [67] M. Markiewicz-Keszycka *et al.*, “Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for food analysis: A review,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 65, pp. 80–93, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.tifs.2017.05.005.
- [68] X. Hou, R. S. Amais, B. T. Jones, and G. L. Donati, “Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry,” in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Chichester: Wiley, 2016, pp. 1–25.
- [69] D. Velimirović, “Optimization, validation and application of ICP-OES method for metal content determination in real samples,” University of Niš, Faculty of Sciences and Mathematics, 2013.
- [70] C. B. Boss and K. J. Fredeen, *Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, 3rd ed. PerkinElmer, Inc, 2004.
- [71] R. Singh, R. Gupta, D. Bansal, R. Bhateria, and M. Sharma, “A Review on Recent Trends and Future Developments in Electrochemical Sensing,” *ACS Omega*, Feb. 2024, doi: 10.1021/acsomega.3c08060.
- [72] L. Rassaei, F. Marken, M. Sillanpää, M. Amiri, C. M. Cirtiu, and M. Sillanpää, “Nanoparticles in electrochemical sensors for environmental monitoring,” *TrAC Trends*

- Anal. Chem.*, vol. 30, no. 11, pp. 1704–1715, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.trac.2011.05.009.
- [73] J. Baranwal, B. Barse, G. Gatto, G. Broncova, and A. Kumar, “Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review,” *Chemosensors*, vol. 10, no. 9, p. 363, Sep. 2022, doi: 10.3390/chemosensors10090363.
- [74] M. Momčilović *et al.*, “Laser ablation in water for silver and gold nanoparticle synthesis and their application for improvement of TEA CO₂ LIBS setup performance,” *Appl. Phys. B*, vol. 129, no. 4, p. 62, Apr. 2023, doi: 10.1007/s00340-023-08007-w.
- [75] J. Zhang, M. Chaker, and D. Ma, “Pulsed laser ablation based synthesis of colloidal metal nanoparticles for catalytic applications,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 489, pp. 138–149, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2016.07.050.
- [76] S. P. Kounaves, “Voltammetric techniques,” in *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, USA, 1997, pp. 709–726.
- [77] B. Rezaei and N. Irannejad, “Electrochemical detection techniques in biosensor applications,” in *Electrochemical Biosensors*, Elsevier, 2019, pp. 11–43.
- [78] S. Parhi, N. Dash, S. Praharaj, and D. Rout, “An overview of voltammetric techniques to the present era,” in *Electrochemical Sensors Based on Carbon Composite Materials*, IOP Publishing, 2022, pp. 1–24.
- [79] S. Mentus, *Elektrohemija*. Fakultet za fizičku hemiju, 1999.
- [80] J. Liu, Y. Xu, S. Liu, S. Yu, Z. Yu, and S. S. Low, “Application and Progress of Chemometrics in Voltammetric Biosensing,” *Biosensors*, vol. 12, no. 7, p. 494, Jul. 2022, doi: 10.3390/bios12070494.
- [81] H. S. Magar, R. Y. A. Hassan, and A. Mulchandani, “Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications,” *Sensors*, vol. 21, no. 19, p. 6578, Oct. 2021, doi: 10.3390/s21196578.
- [82] B. J. Venton and D. J. DiScenza, “Voltammetry,” in *Electrochemistry for Bioanalysis*, 2021, pp. 27–50.
- [83] A. Othmani, S. Magdouli, P. Senthil Kumar, A. Kapoor, P. V. Chellam, and Ö. Gökkuş, “Agricultural waste materials for adsorptive removal of phenols, chromium (VI) and cadmium (II) from wastewater: A review,” *Environ. Res.*, vol. 204, p. 111916, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.envres.2021.111916.
- [84] S. A. Abdulhusein and A. I. Al wared, “Single and Binary Adsorption of Cu(II) and Ni(II) Ions from Aqueous Solutions by Sunflower Seed Husk,” *Assoc. Arab Univ. J. Eng. Sci.*, vol. 26, no. 1, pp. 35–43, Mar. 2019, doi: 10.33261/jaar.2019.26.1.005.
- [85] A. A. Mohammed, “Biosorption of lead, cadmium, and zinc onto sunflower shell: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies,” *Iraqi J. Chem. Pet. Eng.*, vol. 16, pp. 91–105, 2015.
- [86] R. A. Rezk, A. H. Galmed, M. Abdelkreem, N. A. Abdel Ghany, and M. A. Harith, “Detachment of Cu (II) and Co (II) ions from synthetic wastewater via adsorption on Lates niloticus fish bones using LIBS and XRF,” *J. Adv. Res.*, vol. 14, pp. 1–9, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.jare.2018.05.002.
- [87] N. Mahesh *et al.*, “Carbon-based adsorbents as proficient tools for the removal of heavy metals from aqueous solution: A state of art-review emphasizing recent progress and prospects,” *Environ. Res.*, vol. 213, p. 113723, Oct. 2022, doi:

- 10.1016/j.envres.2022.113723.
- [88] M. E. Saleh, A. A. El-Refaey, and A. H. Mahmoud, “Effectiveness of sunflower seed husk biochar for removing copper ions from wastewater: a comparative study,” *Soil Water Res.*, vol. 11, no. 1, pp. 53–63, Mar. 2016, doi: 10.17221/274/2014-SWR.
- [89] H. Yankovych *et al.*, “New perception of Zn(II) and Mn(II) removal mechanism on sustainable sunflower biochar from alkaline batteries contaminated water,” *J. Environ. Manage.*, vol. 292, p. 112757, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112757.
- [90] P. Tupkanjana and C. Phalakornkule, “Development of Activated Carbons from Sunflower Seed Husk for Metal Adsorption,” *J. Chem. Eng. JAPAN*, vol. 40, no. 3, pp. 222–227, 2007, doi: 10.1252/jcej.40.222.
- [91] Z. Zou, Y. Tang, C. Jiang, and J. Zhang, “Efficient adsorption of Cr(VI) on sunflower seed hull derived porous carbon,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 898–905, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.jece.2015.02.025.
- [92] C. Koventhan *et al.*, “Efficient Hydrothermal Synthesis of Flake-Like Molybdenum Disulfide for Selective Electrochemical Detection of Metol in Water Real Samples,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 15, no. 8, pp. 7390–7406, Aug. 2020, doi: 10.20964/2020.08.43.
- [93] X. Niu *et al.*, “Voltammetric Determination of Metol on a Gold Nanoparticle Modified Carbon Molecular Wire Electrode,” *Anal. Lett.*, vol. 50, no. 2, pp. 325–335, Jan. 2017, doi: 10.1080/00032719.2016.1177536.
- [94] L. Lunar, “Identification of metol degradation products under Fenton’s reagent treatment using liquid chromatography-mass spectrometry,” *Water Res.*, vol. 34, no. 13, pp. 3400–3412, Sep. 2000, doi: 10.1016/S0043-1354(00)00089-0.
- [95] L. Lunar, “Degradation of photographic developers by Fenton’s reagent: condition optimization and kinetics for metol oxidation,” *Water Res.*, vol. 34, no. 6, pp. 1791–1802, Apr. 2000, doi: 10.1016/S0043-1354(99)00339-5.
- [96] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, Minnesota, United States, 1995.
- [97] S. Afshin *et al.*, “Application of Box–Behnken design for optimizing parameters of hexavalent chromium removal from aqueous solutions using Fe₃O₄ loaded on activated carbon prepared from alga: Kinetics and equilibrium study,” *J. Water Process Eng.*, vol. 42, p. 102113, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102113.
- [98] S. Pap *et al.*, “Synthesis optimisation and characterisation of chitosan-calcite adsorbent from fishery-food waste for phosphorus removal,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 9, pp. 9790–9802, Mar. 2020, doi: 10.1007/s11356-019-07570-0.
- [99] M.-W. Wan, C.-C. Kan, B. D. Rogel, and M. L. P. Dalida, “Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 80, no. 3, pp. 891–899, May 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.12.048.
- [100] A. K. Thakur, R. Singh, R. Teja Pullela, and V. Pundir, “Green adsorbents for the removal of heavy metals from Wastewater: A review,” *Mater. Today Proc.*, vol. 57, pp. 1468–1472, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.11.373.
- [101] G. Kyzas and M. Kostoglou, “Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 1, pp. 333–364, Jan. 2014, doi: 10.3390/ma7010333.

- [102] W. S. Chai *et al.*, “A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application,” *J. Clean. Prod.*, vol. 296, p. 126589, May 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126589.
- [103] M. S. Reza *et al.*, “Preparation of activated carbon from biomass and its’ applications in water and gas purification, a review,” *Arab J. Basic Appl. Sci.*, vol. 27, no. 1, pp. 208–238, Jan. 2020, doi: 10.1080/25765299.2020.1766799.
- [104] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, 3rd ed. John Wiley & Sons, 2001.
- [105] K. V. Sarkanen, H.-M. Chang, and B. Ericsson, “Species variation in lignins. I. Infrared spectra of guaiacyl and syringyl models,” *Tappi*, vol. 50, pp. 572–575, 1967.
- [106] S. G. Wi, E. J. Cho, D.-S. Lee, S. J. Lee, Y. J. Lee, and H.-J. Bae, “Lignocellulose conversion for biofuel: a new pretreatment greatly improves downstream biocatalytic hydrolysis of various lignocellulosic materials,” *Biotechnol. Biofuels*, vol. 8, no. 1, p. 228, Dec. 2015, doi: 10.1186/s13068-015-0419-4.
- [107] D. Thi To Nu, N. Phi Hung, C. Van Hoang, and B. Van der Bruggen, “Preparation of an Asymmetric Membrane from Sugarcane Bagasse Using DMSO as Green Solvent,” *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 16, p. 3347, Aug. 2019, doi: 10.3390/app9163347.
- [108] K. D. Kowanga, E. Gatebe, G. O. Mauti, and E. M. Mauti, “Kinetic, sorption isotherms, pseudo-first-order model and pseudo-second-order model studies of Cu (II) and Pb (II) using defatted Moringa oleifera seed powder,” *J. Phytotherm.*, vol. 5, pp. 71–78, 2016.
- [109] Y. Du, F. Lian, and L. Zhu, “Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells,” *Environ. Pollut.*, vol. 159, no. 7, pp. 1763–1768, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.envpol.2011.04.017.
- [110] D. Marković, D. Bojić, A. Bojić, and G. Nikolić, “The biosorption potential of waste biomass young fruit walnuts for lead ions: Kinetic and equilibrium study,” *Hem. Ind.*, vol. 70, no. 3, pp. 243–255, 2016, doi: 10.2298/HEMIND150225030M.
- [111] S. Živković, J. Savović, M. Kuzmanović, J. Petrović, and M. Momčilović, “Alternative analytical method for direct determination of Mn and Ba in peppermint tea based on laser induced breakdown spectroscopy,” *Microchem. J.*, vol. 137, pp. 410–417, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.microc.2017.11.020.
- [112] Z. Peng, Z. Guo, W. Chu, and M. Wei, “Facile synthesis of high-surface-area activated carbon from coal for supercapacitors and high CO₂ sorption,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 48, pp. 42019–42028, 2016, doi: 10.1039/C5RA26044B.
- [113] G. Selvaraju and N. K. A. Bakar, “Production of a new industrially viable green-activated carbon from Artocarpus integer fruit processing waste and evaluation of its chemical, morphological and adsorption properties,” *J. Clean. Prod.*, vol. 141, pp. 989–999, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.09.056.
- [114] R. Bardestani, G. S. Patience, and S. Kaliaguine, “Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 97, no. 11, pp. 2781–2791, Nov. 2019, doi: 10.1002/cjce.23632.
- [115] K. S. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, pp. 603–619, 1985.

- [116] M. M. Vukčević, A. M. Kalijadis, T. M. Vasiljević, B. M. Babić, Z. V. Laušević, and M. D. Laušević, "Production of activated carbon derived from waste hemp (*Cannabis sativa*) fibers and its performance in pesticide adsorption," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 214, pp. 156–165, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2015.05.012.
- [117] X. Chen, X. Wang, and D. Fang, "A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials," *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*, vol. 28, no. 12, pp. 1048–1058, Dec. 2020, doi: 10.1080/1536383X.2020.1794851.
- [118] R. Pietrzak, "XPS study and physico-chemical properties of nitrogen-enriched microporous activated carbon from high volatile bituminous coal," *Fuel*, vol. 88, no. 10, pp. 1871–1877, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.fuel.2009.04.017.
- [119] Q. Li and A. D. Lueking, "Effect of Surface Oxygen Groups and Water on Hydrogen Spillover in Pt-Doped Activated Carbon," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 10, pp. 4273–4282, Mar. 2011, doi: 10.1021/jp105923a.
- [120] G.-H. Oh, C.-H. Yun, and C.-R. Park, "Role of KOH in the One-Stage KOH Activation of Cellulosic Biomass," *Carbon Lett.*, vol. 4, no. 4, pp. 180–184, 2003.
- [121] Y. Chen *et al.*, "Novel Magnetic Pomelo Peel Biochar for Enhancing Pb(II) And Cu(II) Adsorption: Performance and Mechanism," *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 231, no. 8, p. 404, Aug. 2020, doi: 10.1007/s11270-020-04788-4.
- [122] M. Pakuła, M. Walczyk, S. Biniak, and A. Świątkowski, "Electrochemical and FTIR studies of the mutual influence of lead(II) or iron(III) and phenol on their adsorption from aqueous acid solution by modified activated carbons," *Chemosphere*, vol. 69, no. 2, pp. 209–219, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.04.028.
- [123] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, and J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press, 1991.
- [124] D. Prokić, M. Vukčević, A. Kalijadis, M. Maletić, B. Babić, and T. Đurkić, "Removal of Estrone, 17 β -Estradiol, and 17 α -Ethinylestradiol from Water by Adsorption onto Chemically Modified Activated Carbon Cloths," *Fibers Polym.*, vol. 21, no. 10, pp. 2263–2274, Oct. 2020, doi: 10.1007/s12221-020-9758-2.
- [125] E. N. Bakatula, D. Richard, C. M. Neculita, and G. J. Zagury, "Determination of point of zero charge of natural organic materials," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 8, pp. 7823–7833, Mar. 2018, doi: 10.1007/s11356-017-1115-7.
- [126] I. Bautista-Toledo, M. A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, and F. J. Vegas Fernández, "Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 16, pp. 6246–6250, Aug. 2005, doi: 10.1021/es0481169.
- [127] M. Khanal, D. Rai, R. Khanal, and A. Bhattarai, "Determination of point zero charge (PZC) of homemade charcoals of *shorea robusta* (sakhua) and *pinus roxburghii* (Salla)," *Int. J. Eng. Res. Technol.*, vol. 9, no. 10, pp. 153–155, 2020, doi: 10.17577/IJERTV9IS100046.
- [128] D. T. C. Nguyen *et al.*, "Box–Behnken design, kinetic, and isotherm models for oxytetracycline adsorption onto Co-based ZIF-67," *Appl. Nanosci.*, vol. 11, no. 8, pp. 2347–2359, Aug. 2021, doi: 10.1007/s13204-021-01954-w.
- [129] L. Adlnasab, N. Shekari, and A. Maghsodi, "Optimization of arsenic removal with Fe₃O₄@Al₂O₃@Zn-Fe LDH as a new magnetic nano adsorbent using Box-Behnken design," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 2, p. 102974, Apr. 2019, doi:

10.1016/j.jece.2019.102974.

- [130] S. Pap *et al.*, “Optimising production of a biochar made from conifer brush and investigation of its potential for phosphate and ammonia removal,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 185, p. 115165, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.indcrop.2022.115165.
- [131] W. T. Tee *et al.*, “Effective remediation of lead(II) wastewater by *Parkia speciosa* pod biosorption: Box-Behnken design optimisation and adsorption performance evaluation,” *Biochem. Eng. J.*, vol. 187, p. 108629, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.bej.2022.108629.
- [132] S. Pap, K. G. Boyd, M. A. Taggart, and M. Turk Sekulic, “Circular economy based landfill leachate treatment with sulphur-doped microporous biochar,” *Waste Manag.*, vol. 124, pp. 160–171, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.wasman.2021.01.037.
- [133] G. A. Dissanayake Herath, L. S. Poh, and W. J. Ng, “Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology,” *Chemosphere*, vol. 227, pp. 533–540, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.078.
- [134] X. Deng *et al.*, “Optimization of Cd(II) removal from aqueous solution with modified corn straw biochar using Plackett-Burman design and response surface methodology,” *Desalin. WATER Treat.*, vol. 70, pp. 210–219, 2017, doi: 10.5004/dwt.2017.20499.
- [135] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, Sep. 1918, doi: 10.1021/ja02242a004.
- [136] H. Freundlich, “Über die Adsorption in Lösungen,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 57U, no. 1, pp. 385–470, Oct. 1907, doi: 10.1515/zpch-1907-5723.
- [137] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, and L. V. Radushkevich, “Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors,” *Zhurnal Fiz. Khimii*, vol. 21, pp. 1351–1362, 1947.
- [138] Lagergren S., “About the theory of so-called adsorption of soluble substances,” *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, vol. 24, no. NII Article ID10016440244, pp. 1–39, 1898.
- [139] G. Blanchard, M. Maunaye, and G. Martin, “Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites,” *Water Res.*, vol. 18, no. 12, pp. 1501–1507, Jan. 1984, doi: 10.1016/0043-1354(84)90124-6.
- [140] S. Roginsky and Y. B. Zeldovich, “The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide,” *Acta Physico-Chimica Sin.*, vol. 1, p. 554, 1934.
- [141] W. J. Weber and J. C. Morris, “Closure to ‘Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution,’” *J. Sanit. Eng. Div.*, vol. 89, no. 6, pp. 53–55, Dec. 1963, doi: 10.1061/JSEDAI.0000467.
- [142] Y. Mei, B. Li, and S. Fan, “Biochar from Rice Straw for Cu²⁺ Removal from Aqueous Solutions: Mechanism and Contribution Made by Acid-Soluble Minerals,” *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 231, no. 8, p. 420, Aug. 2020, doi: 10.1007/s11270-020-04791-9.
- [143] M. Mariana *et al.*, “Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption,” *J. Water Process Eng.*, vol. 43, p. 102221, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102221.
- [144] Y. Dai, N. Zhang, C. Xing, Q. Cui, and Q. Sun, “The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review,” *Chemosphere*, vol. 223, pp. 12–27, May 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.161.

- [145] B. Qiu, X. Tao, H. Wang, W. Li, X. Ding, and H. Chu, “Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 155, p. 105081, May 2021, doi: 10.1016/j.jaap.2021.105081.
- [146] M. B. Shakoor *et al.*, “A review of biochar-based sorbents for separation of heavy metals from water,” *Int. J. Phytoremediation*, vol. 22, no. 2, pp. 111–126, Jan. 2020, doi: 10.1080/15226514.2019.1647405.
- [147] M. I. Inyang *et al.*, “A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 4, pp. 406–433, Feb. 2016, doi: 10.1080/10643389.2015.1096880.
- [148] N. Kasera, P. Kolar, and S. G. Hall, “Nitrogen-doped biochars as adsorbents for mitigation of heavy metals and organics from water: a review,” *Biochar*, vol. 4, no. 1, p. 17, Dec. 2022, doi: 10.1007/s42773-022-00145-2.
- [149] P. Zhang, X. Zhang, X. Yuan, R. Xie, and L. Han, “Characteristics, adsorption behaviors, Cu(II) adsorption mechanisms by cow manure biochar derived at various pyrolysis temperatures,” *Bioresour. Technol.*, vol. 331, p. 125013, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125013.
- [150] J. Zhang *et al.*, “A key role of inner-cation- π interaction in adsorption of Pb(II) on carbon nanotubes: Experimental and DFT studies,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 412, p. 125187, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125187.
- [151] W. Dai *et al.*, “Characteristics and quantification of mechanisms of Cd²⁺ adsorption by biochars derived from three different plant-based biomass,” *Arab. J. Chem.*, vol. 14, no. 5, p. 103119, May 2021, doi: 10.1016/j.arabjc.2021.103119.
- [152] Y. Xia *et al.*, “Enhanced adsorption of Pb(II) onto modified hydrochar: Modeling and mechanism analysis,” *Bioresour. Technol.*, vol. 288, p. 121593, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121593.
- [153] Y. Ding *et al.*, “Competitive removal of Cd(II) and Pb(II) by biochars produced from water hyacinths: performance and mechanism,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 7, pp. 5223–5232, 2016, doi: 10.1039/C5RA26248H.
- [154] Y. Ji, T. Li, L. Zhu, X. Wang, and Q. Lin, “Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 2, pp. 506–512, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.06.034.
- [155] L. Spessato *et al.*, “KOH-super activated carbon from biomass waste: Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 371, pp. 499–505, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.102.
- [156] A. Woźniak *et al.*, “Size and shape-dependent cytotoxicity profile of gold nanoparticles for biomedical applications,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 28, no. 6, p. 92, Jun. 2017, doi: 10.1007/s10856-017-5902-y.
- [157] D. Philip, “Synthesis and spectroscopic characterization of gold nanoparticles,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 71, no. 1, pp. 80–85, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.saa.2007.11.012.
- [158] M. Ognjanović, K. Nikolić, M. Radenković, A. Lolić, D. Stanković, and S. Živković, “Picosecond laser-assisted synthesis of silver nanoparticles with high practical application as electroanalytical sensor,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 35, p. 102464, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.surfin.2022.102464.

Биографија

Марина Б. Раденковић рођена је 23.11.1994. године, у Београду. Основну школу завршила је 2009. године, док је средњу „Фармацеутско-физиотерапеутску школу” завршила 2013. године. Основне академске студије на Универзитету у Београду, Хемијском факултету, студијски програм Хемија животне средине, уписала је 2013. године. Основне студије завршила је 2017. године са просечном оценом 8,85 и оценом 10 на завршном раду. Мастер академске студије уписала је исте године на Универзитету у Београду – Хемијском факултету, смер Хемија животне средине. Мастер студије завршила је 2018. године са просечном оценом 10,00 и оценом 10 на завршном раду. Докторске академске студије Универзитета у Београду – Хемијског факултета уписала је 2019. године. У периоду од јуна 2020. године до децембра исте године била је стипендиста Министарства просвете, науке и технолошког развоја. Од децембра 2020. године запослена је као истраживач у Институту за нуклеарне науке „Винча”- Институт од националног значаја за Републику Србију и ангажована на истраживачкој теми под називом „Развој ласерских метода за детекцију загађења и праћење стања животне средине”.

Члан је Српског хемијског друштва, као и Клуба младих хемичара Србије.

Марина Раденковић је коаутор 4 научна рада, од којих су 3 публикована у врхунским међународним часописима, као и 18 саопштења на скуповима од међународног и националног значаја.

Листа радова

Као резултат ове дисертације проистекла су два рада, једно саопштење на међународним скуповима штампано у изводу, и пет саопштења на скуповима националног значаја штампани у изводу:

Рад у врхунском међународном часопису:

1. **Radenković, M., et al.** (2024). Waste biomass derived highly-porous carbon material for toxic metal removal: Optimisation, mechanisms and environmental implications. *Chemosphere*, 347, 140684

Рад у међународном часопису:

1. **Radenković, M., et al.** (2022). Removal of heavy metals from aqueous media by sunflower husk: A comparative study of biosorption efficiency by using ICP-OES and LIBS. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 87(7-8), 939-952

Саопштења на међународним скуповима штампани у изводу (M34):

1. **Radenković, M., et al.** (2021). Comparative study of removal efficiency for Ni and Cd from industrial wastewater and aqueous solution by sunflower husk using ICP-OES and LIBS. *21st European Meeting on Environmental Chemistry*, Novi Sad, Serbia, November 30 – December 3, 2021, *Book of Abstracts*, p. 100, ISBN 978-86-7132-078-8.

Саопштења на скуповима националног значаја штампани у изводу (M64):

1. **Radenković, M., et al.** (2021). Suncokretova ljuska kao biosorbent za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora. *57th Meeting of the Serbian Chemical Society*, Kragujevac, Serbia, June 18-19, *Book of Abstracts and Proceedings*, p. 68, ISBN 978-86-7132-077-1
2. **Radenković, M., et al.** (2022). Procena efikasnosti uklanjanja teških metala iz vodenih rastvora i industrijske otpadne vode korišćenjem suncokretove ljuske kao biosorbenta. *58th Meeting of the Serbian Chemical Society*, Belgrade, Serbia, June 9-10, *Book of Abstracts and Proceedings* p. 164, ISBN 978-86-7132-079-5
3. **Radenković, M., et al** (2022). Characterization and application of sunflower husk for removing heavy metals from aqueous solution and wastewater. *8 th Conference of Young Chemists of Serbia*, Belgrade, Serbia, 29th October, *Book of Abstracts*, p.127, ISBN 978-86-7132-080-1
4. **Radenković, M., et al** (2023). Statistička optimizacija adsorpcije bakra iz vodenih rastvora korišćenjem aktiviranog ugljeničnog materijala agroindustrijskog otpada suncokreta. *59th Meeting of the Serbian Chemical Society*, Novi Sad, Serbia, June 1-2, *Book of Abstracts and Proceedings* p. 118 ISBN 978-86-7132-081-8
5. **Radenković, M., et al** (2023). Highly microporous sunflower-derived activated carbon for lead and copper removal: Synthesis, characterization, and adsorption mechanism. *9 th Conference of Young Chemists of Serbia*, Novi Sad, Serbia, 4th November, *Book of Abstracts* p. 84, ISBN 978-86-7132-084-9
6. **Radenković, M., et al** (2024). Development and application of electrochemical sensor for metol detection in adsorption studies. *10th Conference of Young Chemists of Serbia*, Belgrade, Serbia, 26th October, *Book of Abstracts* p. 101, ISBN 978-86-7132-087-0

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Марина Раденковић

Број индекса ДХ09/2019

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Уклањање загађујућих супстанци из водених раствора применом биомасе и угљеничног материјала агроиндустријског отпада сунцокрета

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Марина Раденковић

Број индекса ДХ09/2019

Студијски програм Хемија

Наслов рада Уклањање загађујућих супстанци из водених раствора применом биомасе и угљеничног материјала агоиндустријског отпада сунцокрета

Ментори др Сања Живковић, др Дубравка Релић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

Уклањање загађујућих супстанци из водених раствора применом биомасе и угљеничног материјала агроиндустријског отпада сунцокрета

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.