

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Marija M. Vukčević

**UTICAJ MORFOLOGIJE I  
POVRŠINSKIH GRUPA  
NANOPOROZNIH UGLJENIČNIH  
MATERIJALA NA ADSORPCIJU  
PESTICIDA IZ VODE**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Marija M. Vukčević

**INFLUENCE OF NANOPOROUS  
CARBON MATERIALS SURFACE  
MORPHOLOGY AND FUNCTIONAL  
GROUPS ON PESTICIDE ADSORPTION  
FROM WATER SOLUTION**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

**Mentor**

---

Redovni profesor, dr Mila Laušević  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

**Članovi komisije:**

---

Vandredni profesor, dr Tatjana Vasiljević  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

---

Vandredni profesor, dr Mirjana Kostić  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

---

Naučni savetnik, dr Zoran Laušević,  
Institut za nuklearne nauke Vinča

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

## **Uticaj morfologije i površinskih grupa nanoporoznih ugljeničnih materijala na adsorpciju pesticida iz vode**

### **Rezime**

Cilj ovog rada je razvoj metode dobijanja i funkcionalizacije površine nanostrukturisanih ugljeničnih materijala različitih morfologija u cilju postizanja maksimalne adsorpcije pesticida na tako dobijenim materijalima. Hemijska modifikacija kratkih vlakana konoplje pre karbonizacije, korišćena je u cilju ispitivanja uticaja hemijske strukture i morfologije ugljeničnog prekursora na svojstva karbonizovanog materijala.

U cilju ispitivanja uticaja parametara dobijanja na površinske karakteristike rezultujućih ugljeničnih materijala, variranjem temperature karbonizacije, temperature aktivacije i odnosa količina aktivirajućeg agensa i karbonizovanog materijala, dobijeni su uzorci ugljeničnih materijala različitih površinskih karakteristika, a optimalni parametri dobijanja izabrani su na osnovu efikasnosti uklanjanja pesticida iz vodenih rastvora. Aktivirana vlakna konoplje i karbon monolit okarakterisani su sa aspekta specifične površine i poroznosti, određenih na osnovu adsorpcionih i desorpcionih izoterma azota, i količine površinskih grupa, dobijene metodom temperaturno-programirane desorpcije.

Kao specifičan test za ispitivanje površinske aktivnosti dobijenih ugljeničnih materijala, korišćena je adsorpcija srebra na njihovoj površini, a potom je ispitana i mogućnost dezinfekcije vode ugljeničnim materijalima impregniranim srebrom.

Mogućnost korišćenja dobijenih ugljeničnih materijala u prečišćavanju vode ispitana je i sa aspekta adsorpcije teških metala i pesticida. Adsorpcija teških metala okarakterisana je adsorpcionim izotermama i adsorpcionom kinetikom. Dobijeni eksperimentalni podaci iskorišćeni su za matematičko modelovanje samog procesa transporta jona kroz poroznu matricu, kao i za karakterizaciju površinske strukture karbonizovanih vlakana konoplje. Za ispitivanje adsorpcije pesticida, korišćena je smeša rastvora pet pesticida različitih hemijskih struktura: acetamiprida, dimetoata, nikosulfurona, karbofurana i atrazina. Koncentracija pesticida u rastvoru određivana je metodom tečne hromatografije u kombinaciji sa tandem masenom spektrometrijom. Takođe, ispitana je i mogućnost korišćenja karbonizovanih i aktiviranih vlakana

konoplje kao sorbenata u metodi ekstrakcije na čvrstoj fazi, pri analizi pesticida iz vodenih rastvora.

Pokazano je da hemijska struktura ugljeničnog prekursora ima višestruki uticaj na karakteristike karbonizovanog materijala. Značajnije uklanjanje lignina iz strukture prekursora utiče na povećanje količine kiseoničnih površinskih grupa, dok polimorfna transformacija celuloze iz Cell I u Cell II izaziva povećanje specifične površine karbonizovanog materijala. Promene hemijskog sastava prekursora indirektno utiču i na morfologiju karbonizovanih vlakana konoplje, što je detektovano skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM).

Variranjem parametara karbonizacije i aktivacije dobijeni su različiti uzorci aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita. Optimalni parametri proizvodnje odabrani su na osnovu kapaciteta materijala za adsorpciju pesticida: temperatura karbonizacije od 1000°C, odnos aktivacioni agens : karbonizovani materijal – 2:1 i temperatura aktivacije od 900°C. Na ovaj način dobijeni su mikroporozni materijali visokih vrednosti specifične površine ( $S_{\text{BET}}$ , = 2192 m<sup>2</sup>/g) i količine kiseoničnih površinskih grupa.

Pokazano je da kiseonične grupe imaju dominantan uticaj na adsorpciju srebra, i da se povećanjem količine kiseoničnih grupa koje termalnom dekompozicijom otpuštaju CO može povećati količina i smanjiti veličina kristalita depozita Ag. Aktivirana vlakna konoplje i karbon monolit impregnirani srebrom pokazuju jako antimikrobno dejstvo na smešu *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* i *Candida albicans*.

Karbonizovana vlakna konoplje pokazuju dobre karakteristike u adsorpciji jona teških metala, pri čemu je efikasnost sorpcije uslovljena veličinom specifične površine. Matematički model razvijen u cilju opisivanja samog procesa transporta jona teških metala, kao i strukture adsorbenta pokazuje jako dobra slaganja između eksperimentalnih podataka i predikcije modela, pa se na zadovoljavajući način može koristiti za modelovanje procesa adsorpcije teških metala na karbonizovanim vlaknima konoplje. Svi ispitivani uzorci pokazuju visoku efikasnost adsorpcije pesticida, pri čemu vrsta i količina površinskih grupa imaju dominantan uticaj na adsorpciju pesticida, dok specifična površina nema presudnog uticaja u ovom procesu. Visoka efikasnost u uklanjanju pesticida i teških metala, kao i mogućnost dezinfekcije vode, omogućavaju uspešno korišćenje ovih materijala u izradi filtera za prečišćavanje vode.

Rezultati dobijeni u SPE eksperimentu pokazuju da se aktivirana vlakna konoplje mogu koristiti kao sorbent za predkoncentrisanje pesticida, što ih čini adekvatnom zamenom za skupe komercijalne kertridže.

**Ključne reči:** karbonizacija, aktivacija, kratka vlakna konoplje, karbon monolit, površinske karakteristike, adsorpcija, ekstrakcija na čvrstoj fazi, pesticidi, teški metali, antimikrobna aktivnost.

**Naučna oblast:** Hemija i hemijska tehnologija

**UDK:** 665.777 : 541.183 : 543.393 : 546.212

## **Influence of nanoporous carbon materials surface morphology and functional groups on pesticide adsorption from water solution**

### **Abstract**

Due to the fact that surface characteristics of carbon material depend of carbon precursor nature and manufacturing parameters, the main objective of this work was to find appropriate carbonization and activation parameters in order to obtain activated hemp fibers (ACh) and carbon monolith (CM) with good adsorption properties toward pesticides. Chemical modification of short hemp fibers prior to carbonization was used to examine the influence of carbon precursor chemical structure and morphology on carbonized material characteristics.

The factor of the influence on the final porous texture and adsorptive properties of activated carbon materials by production conditions are as follows: carbonization temperature, activating agent/carbon material ratio and activation temperature. Optimal production conditions were selected based on the adsorption properties of carbonized materials toward pesticides. Activated hemp fibers and carbon monolith surface were characterized by specific surface area and porosity, obtained from adsorption and desorption isotherms of N<sub>2</sub> and by the amount and nature of surface oxygen groups, obtained by temperature-programmed desorption (TPD). As a specific test for surface activity, adsorption of silver was used. Obtained carbon materials impregnated with silver were also used for water disinfection.

The possibility of using obtained materials in water purification was tested through adsorption of heavy metals and pesticides. Adsorption of heavy metal ions was tested through adsorption isotherms and kinetics. The experimental data obtain in this way was used for development of the mathematical model that would describe both the phenomenon of metal ions transport through the porous matrices, and the structure of carbonized hemp fibers. For the pesticides adsorption study, pesticides with different chemical structure were chosen: acetamiprid, dimethoate, nicosulfuron, carbofuran and atrazine. Decrease of pesticide concentration, as a consequence of the adsorption, was determined by liquid chromatography–tandem mass spectrometry technique. The possibility of using carbonized and activated hemp fibers as a sorbent in the solid-phase extraction (SPE) for pesticide analysis in water samples were also tested.

The removal of lignin by chemical modification of carbon precursor brings the increase in the amount of surface oxygen groups, while polymorphic transformation of Cell I to Cell II increases specific surface area. Scanning electron microscopy (SEM) showed that the main feature of the carbonized samples are partial or complete fibrillation, caused by alteration of carbon precursor chemical structure.

By varying the parameters of carbonisation and activation, different ACh and CM samples were obtained. Based on the adsorption capacities of ACh and CM samples toward pesticides, the optimal production parameters were chosen: carbonization temperature of 1000 °C, activated agent/carbon material ratio of 2/1 and activation temperature of 900 °C. It was shown that by following optimal production parameters microporous samples with high specific surface area ( $S_{\text{BET}} = 2192 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and amount of surface oxygen groups were obtained.

Surface oxygen groups have dominant influence on silver deposition on the carbon material surface. Increased amount of CO yielding groups leads to the increased amount of Ag deposit and decreases its crystallite sizes. Activated hemp fibers and carbon monolith impregnated with silver are suitable for water disinfection due to the strong antimicrobial activity against *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Candida albicans*.

Carbonized hemp fibers show good adsorption properties toward heavy metal ions, which is mostly influenced by specific surface area. A good agreement between model prediction and the experimental data indicates that the proposed mathematical model can be used for optimization of heavy metal ions adsorption process by correlating the model parameters to the carbonized hemp fibers performances.

All tested samples have good adsorption properties toward pesticides. The nature and the amount of surface oxygen groups show dominant effect on pesticide adsorption, while specific surface area is not the crucial factor. Due to the good adsorption properties toward heavy metals and pesticides, along with the strong antimicrobial effect, examined materials could be successfully used as filter materials in water purification. Also, results obtained from SPE experiments indicate that the activated hemp fibers could be successfully applied as a solid-phase sorbent for the pesticides analysis in water samples. For some pesticides, recoveries obtained by these cartridges were even higher than recoveries obtained by commercial cartridges.



**Keywords:** carbonization, activation, short hemp fibers, carbon monolith, surface properties, adsorption, solid phase extraction, pesticides, heavy metals, antimicrobial activity.

**Scientific Field:** Chemistry and Chemical Technology

**UDC:** 665.777 : 541.183 : 543.393 : 546.212

**Sadržaj**

<b>Uvod</b> .....	1
<b>1. Teorijski deo</b> .....	3
1.1. Ugljenični materijali.....	3
1.1.1. Dobijanje ugljeničnih materijala – karbonizacija.....	3
1.1.2. Ugljenični materijali na bazi celuloze.....	4
1.1.3. Ugljenični materijali na bazi otpadnih materijala.....	7
1.1.4. Karbon monolit.....	8
1.1.5. Procesi aktivacije ugljeničnih materijala.....	10
1.2. Karakteristike ugljeničnih materijala.....	13
1.2.1. Poroznost.....	13
1.2.2. Površinske grupe.....	15
1.2.2.1. Određivanje sadržaja površinskih grupa.....	17
1.2.3. Površinsko naelektrisanje.....	18
1.3. Adsorpcija kao fizičko-hemijski proces.....	19
1.3.1. Adsorpcija na čvrstoj površini.....	19
1.3.2. Adsorpcione izoterme.....	19
1.3.3. Kinetika adsorpcije.....	22
1.3.4. Ugljenični materijali kao sorbenti zagađujućih materija iz vodene faze.....	24
1.3.4.1. Adsorpcija pesticida na površini ugljeničnih materijala.....	25
1.3.4.2. Ugljenični materijali kao sorbenti pesticida u metodi ekstrakcije na čvrstoj fazi.....	27
1.3.4.3. Adsorpcija teških metala na površini ugljeničnih materijala.....	30
1.3.4.4. Matematičko modelovanje adsorpcije teških metala.....	32
1.4. Spontano taloženje srebra na površini ugljeničnih materijala.....	32
1.4.1. Dezinfekcija vode ugljeničnim materijalima impregnisanim srebrom.....	35
<b>2. Eksperimentalni deo</b> .....	37
2.1. Materijal.....	37
2.1.1. Ispitivanje uticaja strukturnih parametara ugljeničnog prekursora na karakteristike karbonizovanog materijala.....	37
2.1.2. Mehanizam procesa aktivacije karbonizovanih vlakana konoplje.....	38

2.1.3. Ispitivanje uticaja parametara karbonizacije i aktivacije ugljeničnih materijala na adsorpciju pesticida .....	39
2.1.4. Hemijska modifikacija površine karbon monolita.....	40
2.1.5. Priprema uzoraka aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita impregnisanih srebrom .....	41
2.2. Karakterizacija površine ugljeničnih materijala .....	42
2.2.1. Ispitivanje poroznosti površine.....	43
2.2.1.1. Određivanje specifične površine dinamičkom metodom .....	43
2.2.1.2. Određivanje specifične površine i poroznosti .....	43
2.2.2. Određivanje površinskih grupa.....	45
2.2.2.1. Temperaturno programirana desorpcija – masena spektrometrija .....	45
2.2.2.2. Metoda kiselo/bazne titracije.....	46
2.2.3. Određivanje tačke nultog naelektrisanja .....	46
2.2.4. Određivanje pH vrednosti vodene suspenzije uzoraka ugljeničnih materijala .....	46
2.2.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	47
2.2.6. Rendgenska difrakciona analiza .....	47
2.3. Izdvajanje srebra na površini aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita..	47
2.3.1. Dezinfekcija vode korišćenjem ugljeničnih materijala impregnisanih srebrom .....	48
2.4. Adsorpcija teških metala na karbonizovanim vlaknima konoplje.....	51
2.5. Adsorpcija pesticida .....	51
2.5.1. Adsorpcija iz vodenog rastvora smeše pesticida .....	51
2.5.2. Adsorpcija pesticida na aktiviranim vlaknima konoplje – adsorpcioni kapacitet i kinetika adsorpcije.....	53
2.5.3. Određivanje vremena proboja .....	53
2.5.4. Metoda ekstrakcije na čvrstoj fazi .....	54
2.5.4.1. Optimizacija SPE procedure.....	55
2.5.5. Metoda tačne hromatografije visoke performanse u kombinaciji sa tandem masenom spektroskopijom – HPLC-MS/MS .....	56
2.5.5.1. Praćenje pada koncentracije pesticida u rastvoru tokom adsorpcije .....	56

2.5.5.2. Analiza pesticida iz vode korišćenjem karbonizovanih vlakana konoplje kao sorbenata u metodi ekstrakcije na čvrstoj fazi .....	57
<b>3. Rezultati i diskusija .....</b>	<b>60</b>
3.1. Ispitivanje uticaja polazne sirovine na karakteristike karbonizovanih vlakana konoplje .....	60
3.1.1. Morfološke karakteristike karbonizovanih vlakana konoplje .....	61
3.1.2. Specifična površina i poroznost karbonizovanih vlakana konoplje .....	62
3.1.3. Površinske kiseonične grupe karbonizovanih vlakana konoplje .....	64
3.1.4. Određivanje tačke nultog naelektrisanja .....	67
3.1.5. Adsorpcija teških metala .....	68
3.2. Dobijanje uzoraka aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita.....	69
3.2.1. Mehanizam procesa aktivacije.....	69
3.2.2. Uticaj parametara karbonizacije i aktivacije ugljeničnih materijala na adsorpciju pesticida.....	73
3.3. Karakterizacija površine aktiviranih ugljeničnih materijala.....	78
3.3.1. Specifična površina i poroznost.....	78
3.3.2. Određivanje sadržaja kiseoničnih površinskih grupa .....	82
3.3.3. Određivanje tačke nultog naelektrisanja .....	87
3.3.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija uzoraka aktiviranih vlakana konoplje.....	88
3.4. Izdvajanje srebra na površini aktiviranih ugljeničnih materijala.....	90
3.4.1. Dezinfekcija vode korišćenjem ugljeničnih materijala impregniranih srebrom .....	94
3.5. Adsorpcija teških metala .....	98
3.5.1. Adsorpcione izoterme i kinetika adsorpcije .....	98
3.5.2. Matematički model .....	102
3.6. Adsorpcija pesticida .....	115
3.6.1. Adsorpcija pesticida na uzorcima aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita.....	115
3.6.2. Ispitivanje uticaja funkcionalizacije površine karbon monolita na adsorpciju pesticida.....	117
3.6.3. Adsorpcione izoterme i kinetika adsorpcije .....	121

3.6.4. Određivanje vremena proboja .....	129
3.7. Metoda ekstrakcije na čvrstoj fazi .....	130
<b>4. Zaključak.....</b>	<b>136</b>
<b>Literatura .....</b>	<b>140</b>
<b>Prilog I .....</b>	<b>148</b>
<b>Prilog II.....</b>	<b>149</b>
<b>Prilog III.....</b>	<b>151</b>
<b>Biografija autora .....</b>	<b>160</b>
<b>Izjava o autorstvu .....</b>	<b>161</b>
<b>Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada.....</b>	<b>162</b>
<b>Izjava o korišćenju .....</b>	<b>163</b>

## Uvod

Cilj istraživanja ove doktorske disertacije je razvoj metode dobijanja i funkcionalizacije površine nanoporoznih ugljениčnih materijala različitih morfologija u cilju postizanja maksimalne adsorpcije pesticida na tako dobijenim materijalima.

Posljednjih godina sve više pažnje se poklanja korišćenju jeftinih i lako dostupnih materijala kao polaznih sirovina u proizvodnji aktivnog uglja kao i razvoju novih ugljениčnih materijala koji se, zahvaljujući svojim poboljšanim karakteristikama, mogu koristiti kao alternativa aktivnom uglju. Mogućnost korišćenja različitih polaznih sirovina u proizvodnji ugljениčnih materijala nanoporozne strukture, razvijene specifične površine, visokih vrednosti adsorpcionog kapaciteta i nivoa površinske aktivnosti, proširuje oblast primene ovih materijala. Veliki broj ispitivanja odnosi se na mogućnost upotrebe biomase i različitih otpadnih materijala, pre svega lignoceluloznih, kao prekursora za proizvodnju ugljениčnih materijala. Iako postoji veliki broj ispitivanja vezanih za dobijanje ugljениčnih materijala polazeći od jeftinih i lako dostupnih sirovina, ona i dalje ne gube na aktuelnosti jer ovakva upotreba otpadnog materijala predstavlja svojevrsan način reciklaže i uklanjanja otpada. Polazeći od literaturnih podataka u ovoj doktorskoj disertaciji razvijena je metoda za dobijanje karbonizovanih vlakana konoplje, polazeći od kratkih i zamršenih vlakna konoplje. Kratka vlakna konoplje, koja predstavljaju otpad pri preradi konoplje u tekstilnoj industriji, sa ekonomskog i ekološkog stanovišta predstavljaju primamljivu sirovinu za dobijanje aktiviranog ugljениčnog materijala. Istovremeno sa razvojem ugljениčnih materijala na bazi otpadne biomase, razvijen je novi ugljениčni materijal, karbon monolit, koji poseduje kompaktnu (monolitnu) strukturu, razvijenu specifičnu površinu i specifičan oblik, pa se kao takav može koristiti kao alternativa aktivnim ugljениčnim materijalima. Dok karbonizovana vlakna konoplje predstavljaju porozni vlaknasti ugljениčni materijal, karbon monolit je samonosivi ugljениčni materijal sa velikim brojem kapilarnih kanala širine 80  $\mu\text{m}$ . Svaka kapilara je sa unutrašnje strane obložena aktivnim ugljem, koji predstavlja osnovu adsorpcione moći karbon monolita. Razlike u morfologiji ova dva materijala dovode do razlike u njihovim površinskim osobinama i performansama.

Karbon monolit i karbonizovana vlakna konoplje dobijena su karbonizacijom polaznih sirovina. Obzirom da karakteristike ugljениčnih materijala zavise od polazne sirovine, ispitan je uticaj modifikacije polazne sirovine na karakteristike dobijenih

ugljeničnih materijala. Naknadna aktivacija karbonizovanog materijala dovela je do nanostrukturisanja površine ovih materijala. Sam proces aktivacije, ispitan je praćenjem oslobađanja gasovitih proizvoda sa površine karbonizovanog materijala. Izborom odgovarajućih parametara aktivacije i modifikacije izvršeno je ciljano uvođenje i supstitucija površinskih oksidnih grupa na nezasićenim ugljenikovim atomima. Na taj način postignuto je maksimalno prilagođavanje hemije površine za adsorpciju pesticida. Površinske osobine ugljeničnih materijala ispitane su standardnim metodama, a kao specifičan test površinske aktivnosti korišćena je adsorpcija srebra. Ispitivanjem površinskih karakteristika i adsorpcione efikasnosti dobijenih ugljeničnih materijala, prikazan je i uticaj parametara dobijanja (temperature karbonizacije, temperature aktivacije i koncentracije aktivirajućeg agensa) na performanse materijala. U cilju dizajniranja kako osobina ugljeničnih materijala kao sorbenta, tako i samog procesa adsorpcije, na osnovu eksperimentalnih podataka dobijenih adsorpcijom teških metala, razvijen je matematički model.

Realizacija ove doktorske disertacije omogućila je razvoj efikasne metode za dobijanje i ciljanu funkcionalizaciju površine nanoporoznih ugljeničnih materijala različitih morfologija. Rezultati ispitivanja pružaju uvid u sam proces aktivacije, kao i u uticaj promene parametara karbonizacije i aktivacije na površinske, naročito sorpcione, karakteristike ugljeničnih materijala. Izborom optimalnih parametara, dobijeni su jeftini ugljenični materijali koji mogu naći primenu u procesu prečišćavanja vode zagađene organskim polutantima i teškim metalima. Mogućnost korišćenja ovih materijala i u dezinfekciji vode postignuta je deponovanjem srebra na njihovoj površini. Takođe, prilagođavanje hemije površine dobijenih ugljeničnih materijala za efikasnu sorpciju pesticida omogućava korišćenje ovih materijala kao jeftinih sorbenta za predkoncentrisanje analita metodom ekstrakcije na čvrstoj fazi pri analizi pesticida iz vodenih rastvora.

## 1. Teorijski deo

### 1.1. Ugljenični materijali

Ugljenični materijali nalaze veoma široku primenu u životu savremenog čoveka. Pod ugljeničnim materijalima se podrazumevaju materijali sastavljeni od elementarnog ugljenika sa strukturom koja sadrži ravne ugljenične slojeve (grafenske ravni). Veze među atomima ugljenika unutar grafenskog sloja su vrlo jake i teško se kidaju. Za razliku od njih, veze među slojevima su vrlo slabe, pa slojevi lako mogu da se pomeraju i razdvajaju, usled čega se struktura grafita veoma lako *kvari*, tako da umesto idealnog rasporeda atoma, vrlo često postoji struktura sa mnogo različitih defekata. Međuatomske veze između grafenskih slojeva čine da on bude jako anizotropan, tj. da u različitim pravcima ima različite osobine. Zahvaljujući anizotropnosti i prisustvu defekata, omogućeno je stvaranje niza novih materijala koji u osnovi imaju strukturu grafita, ali se međusobno razlikuju u stepenu anizotropije i prisustvu različitih defekata u strukturi. Sve prirodne i sintetičke supstance koje se sastoje uglavnom od atoma ugljenika i imaju strukturu grafita, ili se bar sastoje od dvodimenzionalno uređenih slojeva ugljenikovih atoma nazivamo karbonima, odnosno karbonskim materijalima.

#### 1.1.1. Dobijanje ugljeničnih materijala - karbonizacija

Kao polazna sirovina za dobijanje karbona mogu se koristiti različite supstance koje u svom sastavu sadrže ugljenik. Procesom karbonizacije, odnosno zagrevanjem u inertnoj atmosferi, iz polaznih supstanci se uklanja većina drugih elemenata, što kao rezultat daje proizvod sa visokim sadržajem ugljenika. Karbonizacija je proces sličan procesu ugljenisanja, pri kome u prirodi od drveta i drugog rastinja nastaje ugalj. Razlika je u brzini procesa, temperaturi i *čistoći* dobijenog proizvoda. Naime, za razliku od ugljenisanja koji je spor proces (traje hiljadama godina), karbonizacija je brza (njeno trajanje se meri satima) i vrši se na visokoj temperaturi. Takođe, ugalj može da bude vrlo *prljav*, dok karbon kao proizvod karbonizacije može da sadrži malo drugih elemenata, tj. da bude *čist* [1].

Razlike između karbona mogu da potiču kako od polaznih materijala tako i od načina njihovog dobijanja. Jedna od glavnih razlika je što se od nekih karbona može dobiti grafit (grafitizacijom, odnosno daljim zagrevanjem do 2500°C), dok se od drugih



grafit ne dobija čak ni pri veoma visokim temperaturama (3300°C). Stoga se i pravi razlika između grafitabilnih i negrafitabilnih karbona.

Grafitabilni karbon dobija se procesom karbonizacije, zagrevanjem polazne supstance (ugljeničnog prekursora) u inertnoj atmosferi. Tokom procesa karbonizacije, već na 300°C dolazi do izdvajanja gasova pirolize koji sadrže pretežno neugljenične atome, pa materijal postaje sve bogatiji ugljenikom. Tokom procesa pirolize dolazi do topljenja materijala, a nakon karbonizacije (tj. zagrevanja do 1000°C) dobija se karbonizovani materijal bogat ugljenikom, koji se daljim termičkim tretiranjem iznad 2500°C prevodi u grafitabilni proizvod, grafitni karbon (*meki* karbon), koji je mek i lako se obrađuje. Nasuprot tome, ako pri procesu pirolize materijal ne prolazi kroz tečnu fazu (fazu topljenja), posle karbonizacije nastaje negrafitabilni, *tvrdi* karbon koji se ni termičkim tretiranjem do 3000°C ne može grafitizovati, već ostaje tvrd i teško se obrađuje. Samo 10% negrafitabilnog karbona se može transformisati u grafit, dok se najveći deo njegove mase ne menja pri termičkom tretiranju, jer toplotna energija nije dovoljna da raskine čvrste C – C veze.

U karbonu može postojati niz različitih defekata: ivični defekti, odnosno defekti na krajevima slojeva, koji potiču od nezasićenih veza atoma a najčešće se zasite vezivanjem stranih atoma ili atomskih grupa (OH, O itd.); defekti u heksagonalnoj strukturi slojeva, defekti izomernih veza, hemijski defekti, tj ugrađivanje stranih atoma u kristalnu rešetku, promena orijentacije grupe ugljeničnih slojeva.

Pored sasvim uređenih, ugljenik može da gradi neuređene, izotropne mikrostrukture koje imaju veoma zanimljive osobine. Različite kombinacije mikrostrukturnih domena uređenosti i neuređenosti u karbonskim materijalima čine ih zadivljujuće različitim i dozvoljavaju da se osobine materijala podešavaju tako da materijal ispunjava specijalne zahteve, odnosno da ima željene mehaničke, termičke, elektronske ili čak biokompatibilne osobine.

### **1.1.2. Ugljenični materijali na bazi celuloze**

Ugljenični vlaknasti materijali dobijaju se kontrolisanom termičkom razgradnjom polimernih vlakana, najčešće vlakana celuloze, poliakrilonitrila, katranskih smola, poliamida, polivinil alkohola i sl. Celuloza je pored poliakrilonitrila najčešće korišćena sirovina za dobijanje ugljeničnih vlaknastih materijala, zahvaljujući

dostupnosti i širokim mogućnostima izbora kvaliteta i tekstilnog oblika. Prirodna celulozna vlakna nisu pogodna zbog niskog stepena orijentacije i prisutnih nečistoća. Daleko bolja su se pokazala hemijska celulozna vlakna: viskozna, bakaramonijačna, kao i vlakna tipa fortizan, polinozno i acetatno [1]. Viskozna vlakna se dobijaju regeneracijom celuloze pri čemu se stepen polimerizacije celuloze sa oko 3000 glukozidnih jedinica smanjuje na 300. Smanjenje stepena polimerizacije smanjuje i kristaličnost što povećava kvalitet dobijenih ugljeničnih vlakana.

Kontrolisana termička razgradnja celuloze odvija se u dve faze. Prva faza, piroliza celuloze, praćena je oslobađanjem velikog broja jedinjenja ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , smolasti proizvodi) i velikim gubitkom mase uz obrazovanje karbonskog ostatka sa 60-70% ugljenika, a završava se u temperaturnom intervalu do  $400^\circ\text{C}$ . Karbonizacija predstavlja drugu fazu razgradnje i odvija se na temperaturama do  $900\text{-}1500^\circ\text{C}$ . U ovoj fazi odigravaju se hemijski procesi u kojima se sadržaj ugljenika povećava preko 90% i formira se defektna grafitna struktura.

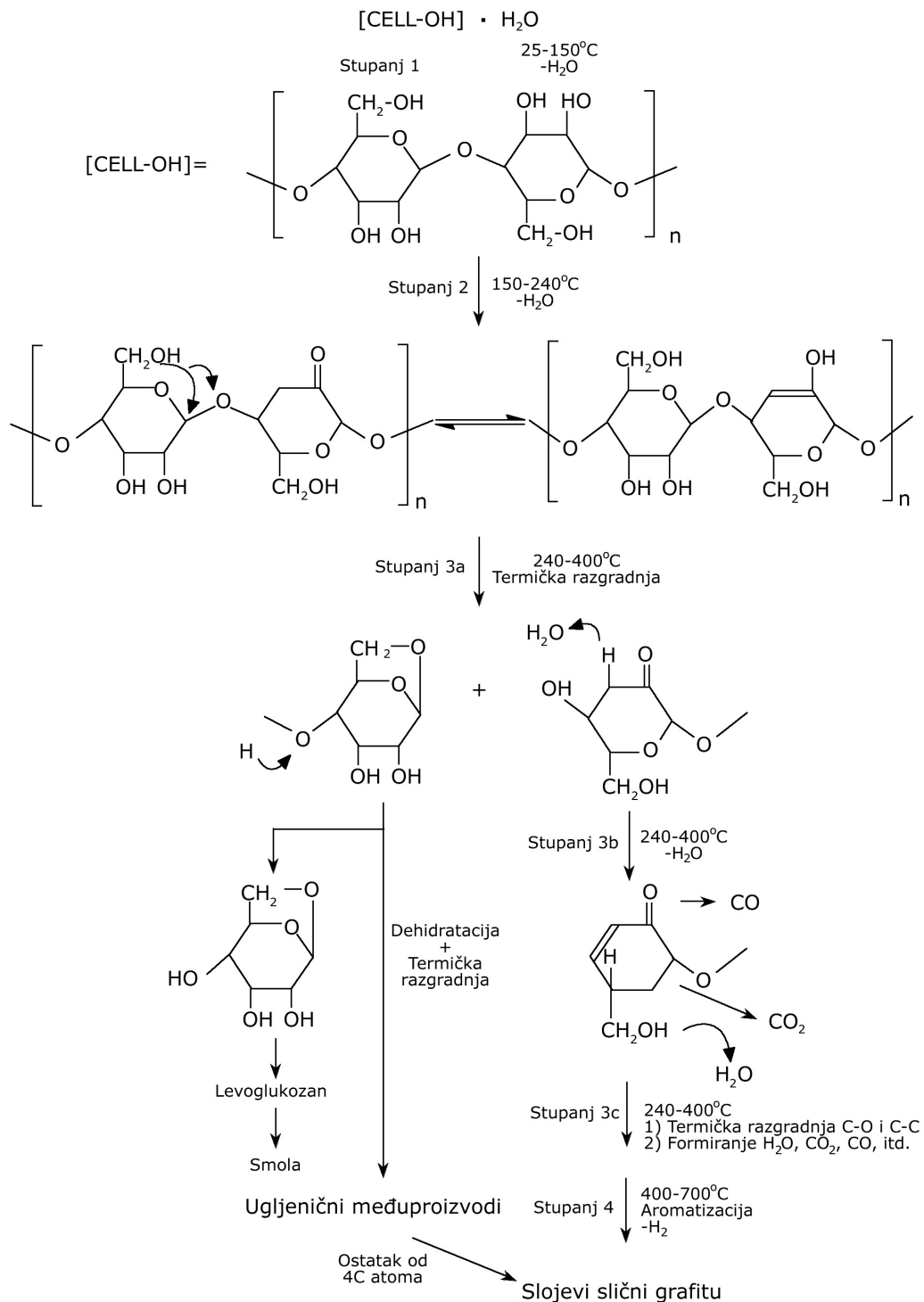
Mehanizam pirolize i karbonizacije još uvek nije potpuno jasan. Najprihvatljiviji mehanizam pretvaranja celuloznih vlakana u karbon dali su Bakon (Bacon) i Tang [2]. Ovi autori ističu četiri faze u procesu pretvaranja celuloze u polimerni karbon:

1. Desorpcija fizički vezane vode ( $25\text{-}150^\circ\text{C}$ );
2. Dehidratacija celuloze, izdvajanje hemijski vezane vode i formiranje fragmenata sa karbonilnim grupama i vezama  $\text{C}=\text{C}$  ( $150\text{-}240^\circ\text{C}$ );
3. Depolimerizovanje i raskidanje lanaca dehidrovanjem, dekarbonilacijom i dekarboksilacijom ( $240\text{-}400^\circ\text{C}$ );
4. Dehidrogenacija i demetanizacija pri čemu nastaje osnovna jedinka od četiri C atoma koja predstavlja ostatak svakog celuloznog prstena i učestvuje, uz aromatizaciju, u izgradnji grafitnih slojeva (iznad  $400^\circ\text{C}$ ).

Šema pirolize i karbonizacije celuloze predložena od strane Bakona i Tanga prikazana je na Slici 1. Na ovaj način se reakcija dobijanja ugljeničnih vlakana može opisati kao postepeno odstranjivanje atoma vodonika i kiseonika iz molekula celuloze.

Na proces razgradnje celuloze utiču karakteristike polazne sirovine (struktura makromolekula, međumolekulsko pakovanje, kristaličnost, stepen orijentacije), temperatursko-vremenski režim zagrevanja, sredina i različiti dodaci.

Struktura celuloze, stepen uređenosti i orijentacija strukturnih elemenata utiču na relativnu brzinu i temperaturnu zavisnost niske temperaturnih pirolitičkih reakcija.



Slika 1. Mehanizam termičke razgradnje celuloze [1]

Takođe, stepen orijentacije polazne celuloze značajno utiče na orijentaciju strukturnih elemenata karbonskih vlakana, a time i na njihove osobine.

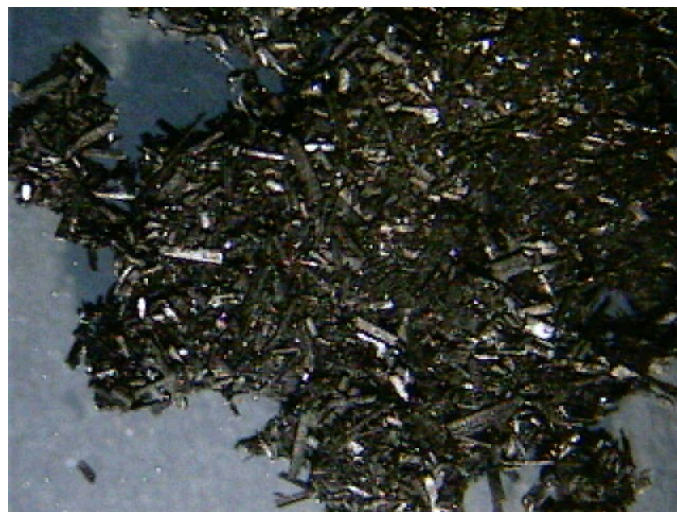
Sredina u kojoj se razgradnja odvija, treba da bude inertna (najčešće se koriste Ar, N<sub>2</sub>) i da omogući brzo udaljavanje gasovitih i tečnih proizvoda iz reakcione zone, pre svega vode i ugljovodonika, jer pri temperaturi iznad 800°C vodena para oksidiše ugljenični ostatak, a ugljovodonici, podvrgavajući se pirolizi, uslovljavaju taloženje karbona na vlaknima, što slabi mehaničke karakteristike.

Temperaturno-vremenski režim reguliše prenos toplote ka zoni reakcije i prenos mase iz zone reakcije, te ima suštinski uticaj na prinos, strukturu i osobine karbonskih vlakana. Uticaj dodataka na karakteristike karbonizovanog materijala, uslovljen je hemijskom prirodom dodataka, specifičnim promenama u toku termičkog tretiranja i mogućim interakcijama sa materijalom u toku termičke razgradnje. Kao dodaci se koriste organske i neorganske kiseline, Luisove kiseline, jedinjenja fosfora i bora, amonijačne soli, hlorsilani, halogenidi prelaznih metala itd. Prisustvo dodataka značajno smanjuje gubitak mase, odnosno povećava prinos materijala [1].

### **1.1.3. Ugljenični materijali na bazi otpadnih materijala**

Aktivirani ugljenični materijali razvijene specifične površine i poroznosti se mogu dobiti polazeći od različitih materijala sa visokim sadržajem ugljenika kao što su: ugalj, kokosove ljuske, drvo, poljoprivredni i industrijski otpad. Poslednjih godina raste interesovanje za korišćenje jeftinih i lako dostupnih otpadnih materijala kao prekursora za dobijanje ugljeničnih materijala [3]. Ovakvo korišćenje otpadnih materijala predstavlja specijalni vid reciklaže i ponovnog dobijanja korisnih proizvoda, uz istovremeno smanjenje troškova odlaganja otpada. Takođe, korišćenjem jeftinih sirovina i odabirom odgovarajućih parametara proizvodnje, mogu se dobiti ekonomski atraktivniji materijali, sličnih ili čak boljih karakteristika od aktivnog uglja koji je najrasprostranjeniji komercijalni adsorbent. Veliki broj ispitivanja bavi se korišćenjem različitih vrsta otpadne biomase u proizvodnji ugljeničnih materijala [3-13]. Ovakvo dobijeni ugljenični materijali mogu se primeniti za uklanjanje specifičnih zagađujućih materija iz vodene faze i to pre svega boja [14-16], teških metala [17-19], pesticida [20,21] i fenola [22].

U ovom radu će se za dobijanje ugljeničnih materijala koristiti kratka i zamršena vlakna konoplje koja predstavljaju otpad u tekstilnoj industriji. Vlakna konoplje predstavljaju lignocelulozni materijal koji se tradicionalno koristi u tekstilnoj industriji. Otpadna vlakna konoplje su se pokazala kao dobar biosorbent za uklanjanje jona teških metala iz vodenog rastvora [23,24] i kao prekursor za dobijanje aktiviranog ugljeničnog materijala razvijene specifične površine [4]. Na Slici 2. prikazana su karbonizovana vlakna konoplje korišćena u ovom radu.



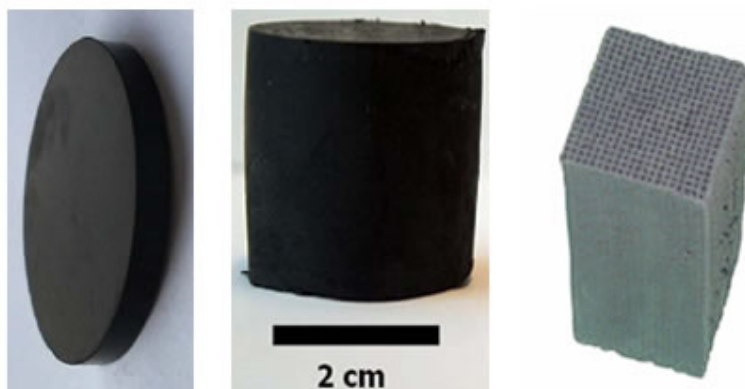
**Slika 2.** Izgled karbonizovanih vlakana konoplje

#### **1.1.4. Karbon monolit**

Porozni karbonski materijali primenjuju se u katalizi, adsorpciji ili elektrohemiji. Najčešće se dobijaju karbonizacijom prirodnih sirovina (prekursora) i iz tog razloga njihove osobine najčešće nisu u potpunosti zadovoljavajuće. U poslednje vreme velika pažnja se poklanja razvoju karbonskih materijala koji bi imali bolje osobine od konvencionalnih karbonskih materijala. Poslednjih desetak godina razvijen je novi karbonski materijal, karbon monolit koji poseduje samodržecu strukturu, obezbeđuje nizak pad pritiska kroz materijal, razvijenu specifičnu površinu i zahtevani oblik, pa se kao takav može koristiti kao alternativa standardnim karbonskim materijalima. Karbon monolit se može koristiti kao: nosač katalizatora, hromatografska kolona, u adsorpciji, separaciji, prečišćavanju, za izradu poroznih elektroda i senzora [25-28].

Karbon monolit može imati različite osobine, veličinu i oblik. Izrađuje se u obliku tableta [25], cilindra [28], cilindra sa strukturom pčelinjeg saća [26],

paralelopipeda [29] ili sunderastom strukturom [30] (Slika 3). Uopšteno, monolitni materijali se mogu dobiti istiskivanjem ili u sol-gel procesu [31], a osobine monolita zavise od načina dobijanja. U skorije vreme razvijene su nove metode pripreme karbon monolita koje se uglavnom zasnivaju na korišćenju čvrstih kalupa.

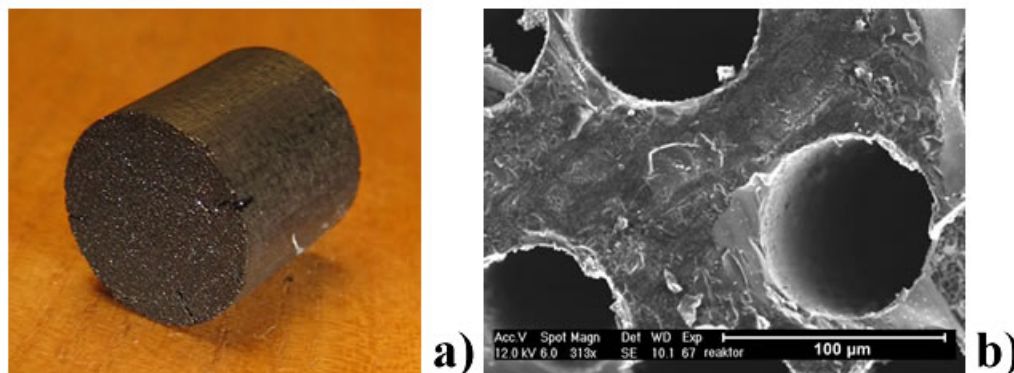


**Slika 3.** Različiti oblici karbon monolita: tableta [25], sunderasta struktura [30], paralelopiped [29]

Makroporozna ili mezoporozna struktura ovako dobijenog karbon monolita zavisi od morfologije kalupa, pa se izborom odgovarajućeg kalupa postižu željene osobine monolita. Kalupi mogu biti izrađeni od silicijum dioksida, zeolita, stabilnih emulzija, polimera lateksa itd [27], a na njih se impregnacijom nanosi ugljenični prekursor, najčešće neki polimerni materijali: saharoza, fenolne smole, rezorcinol, furfural alkohol [27,32]. Impregnisani kalupi se karbonizuju, a zatim se kalup uklanja na odgovarajući način, čime se dobija porozni karbon monolit. Međutim, sinteza monolitnih kalupa može biti veoma kompleksna, pa se kao alternativni metod za dobijanje monolita definisanog oblika koristi metoda presovanja praha koji predstavlja smešu polazne sirovine i karbonskog prekursora [24]. Tonanon i saradnici [27] daju novi metod za pripremu karbon monolita koji se zasniva na ultrasoničnom ozračivanju. Ovaj metod ima nekih predosti u odnosu na ostale: kraće vreme geliranja polimernih monolita, nizak procenat skupljanja, nema potrebe za pripremom i uklanjanjem kalupa.

U ovom radu korišćen je komercijalni karbon monolit (CM) proizveden u Fractal Carbon, London, UK (Slika 4). To je kompozitni materijal čiju osnovu čini staklasti karbon. Karbon monolit je izrađen u obliku cevi kružnog poprečnog preseka prečnika 18 mm i promenljive dužine. U unutrašnjosti cevi se nalazi 8600 kapilarnih

kolona. Svaka kapilara je sa unutrašnje strane obložena aktivnim ugljem, koji predstavlja osnovu adsorpcione moći karbon monolita. Prečnik kapilare iznosi 80  $\mu\text{m}$ .



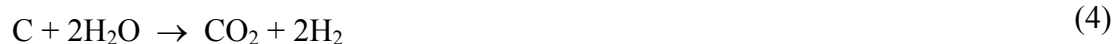
**Slika 4.** Izgled karbon monolita korišćenog u ovom radu: a) optička i b) SEM fotografija poprečnog preseka

#### 1.1.5. Procesi aktivacije ugljeničnih materijala

Jedan od osnovnih kvaliteta ugljeničnih materijala je razvijena poroznost površine i odlične sorpcione karakteristike. Aktivacija predstavlja proces kojim se postiže povećanje zapremine i prečnika pora koje se formiraju prilikom procesa karbonizacije a samim tim i specifične površine.

U toku procesa aktivacije dolazi do interakcije između ugljenikovih atoma na površini materijala i aktivirajućeg agensa. Atomi ugljenika koji se nalaze na krajevima aromatičnih slojeva ili na mestima defekata u strukturi i dislokacijama podložniji su oksidaciji od atoma ugljenika koji se nalaze u uređenoj strukturi grafenskog sloja. Ovi manje uređeni, nezasićeni atomi ugljenika reaguju sa aktivacionim sredstvom i napuštaju površinu u obliku gasovitih oksida, ostavljajući iza sebe nove nezasićene ugljenikove atome koji dalje reaguju. Pri procesu aktivacije vrši se oksidacija spoljašnje površine i površine unutar pora. Smatra se da se pore formiraju u ranim stupnjevima procesa karbonizacije (400-600°C), ali se na ulazima u pore deponuju smolasti proizvodi, tako da ugljenični materijal ima zatvorenu poroznost. U procesu aktivacije oksiduje se i amorfni karbon, formiran u toku procesa pirolize na ulazima pora, što dovodi do povećanja ukupne poroznosti.

Kao aktivatori se mogu koristiti kiseonik iz vazduha, ugljen-dioksid, vodena para i njihove kombinacije [1]. Aktivacija gasom ili vodenom parom na visokim temperaturama (800-1100°C) obuhvata fizičke procese (isparavanje sa površine materijala, uklanjanje smolastih proizvoda kondenzovanih u porama, povećanje zapremine pora usled difuzije i isparavanja smola) i hemijske (interakcija sa površinom karbona, hemijska reakcija sa smolastim proizvodima u porama). Hemijske reakcije između gasa aktivatora i ugljenika na površini materijala mogu se predstaviti sledećim jednačinama:



Često se aktivacija vrši u prisustvu neorganskih dodataka (alkalnih i zemnoalkalnih metala ili metala iz grupe gvožđa i platine). Uloga ovih dodataka je da kontrolišu kinetiku i mehanizam aktivacije. Ne postoji opšte prihvaćen mehanizam delovanja dodataka, ali se uglavnom smatra da oni predstavljaju katalitičke centre preko kojih se vrši prenos kiseonika iz aktivatora (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) do ugljenika preko formiranja oksida, peroksida, karbonata itd.

Hemijska aktivacija podrazumeva impregnaciju ugljeničnog prekursora odabranim aktivirajućim agensom i njegovo termičko tretiranje (pirolizu). Proces pirolize daje materijal sa većim sadržajem ugljenika i znatno uređenijom strukturom. Takođe, tokom hemijske aktivacije aktivirajući agens razgrađuje nekarbonizovane oblasti u materijalu uz stvaranje isparljivih jedinjenja, što dovodi do razvoja poroznosti [33,34]. Pored fosforne kiseline i cink-hlorida koji su najčešće korišćeni hemijski aktivatori, mogu se koristiti i kalijum-hidroksid i natrijum-hidroksid [35].

U poređenju sa aktivacijom uz korišćenje gasa kao aktivatora, hemijska aktivacija ima niz prednosti: temperature pirolize mogu biti znatno niže, uglavnom se vrši istovremeno sa karbonizacijom, prinosi materijala su znatno viši, dobija se aktivirani materijal jako razvijene specifične površine i mikroporoznosti, pri čemu se mikroporoznost i veličina pora mogu kontrolisati [35].



U poslednje vreme se za dobijanje aktiviranih ugljeničnih materijala, polazeći od pripodnih lignoceluloznih prekursora, sve više koristi tzv. dvostepeni proces karbonizacije i hemijske aktivacije [8-10,36]. Prvi korak dvostepenog procesa je karbonizacija ugljeničnog prekursora. Nakon karbonizacije, dobijeni ugljenični materijal se meša sa aktivirajućim agensom nakon čega sledi aktivacija. Istraživanja su pokazala da se dvostepenim procesom dobijaju bolji prinosi aktiviranog materijala, razvijenija specifična površina i poroznost, a samim tim i veći adsorpcioni kapacitet [8].

U zavisnosti od polazne sirovine, korišćene za dobijanje aktiviranih ugljeničnih materijala, i hemijskog agensa korišćenog za aktivaciju, moguće je izabrati odgovarajuće eksperimentalne uslove aktivacije kako bi se dobio materijal željenih površinskih karakteristika. Za dobijanje aktiviranog ugljeničnog materijala, polazeći od lignoceluloznih materijala, za aktivaciju se najčešće koriste natrijum-hidroksid ili kalijum-hidroksid. Primećno je da se aktivacijom sa KOH dobijaju mikroporozni materijali sa malim udelom mezoporoznosti [36].

Mehanizam procesa aktivacije, kao i njegove osnove, zavise od tipa korišćenog ugljeničnog prekursora kao i aktivirajućeg agensa. Marsh i saradnici [37] su ispitivali uticaj KOH na različite ugljeve i došli do zaključka da prisustvo kiseonika u KOH doprinosi uklanjanju umreženosti i stabilizaciji ugljenikovih atoma u kristalitima. Metalni kalijum koji se oslobađa na reakcionoj temperaturi ugrađuje se između lamela kristalita i razdvaja ih. Uklanjanje kalijumovih soli (ispiranjem dobijenog materijala) i atoma ugljenika (u reakciji aktivacije) iz unutrašnjosti karbona dovodi do obrazovanja mikroporozne strukture [10]. Lillo-Rodenas i saradnici [35] su, ispitivanjem procesa aktivacije korišćenjem natrijum- i kalijum-hidroksida kao aktivirajućeg agensa, došli do zaključka da se mehanizam aktivacije sastoji iz reakcije između NaOH, odnosno KOH, i ugljenika pri čemu se kao proizvod dobija vodonik, karbonat i metalni Na, odnosno K (jednačine 6 i 7).



Takođe, Otowa i saradnici [38,39] su, ispitujući aktivaciju korišćenjem KOH, primetili da dolazi do obrazovanja znatne količine  $\text{K}_2\text{CO}_3$  i vodonika, i neznatne količine  $\text{CO}_2$ , i predložili nekoliko mogućih reakcija:

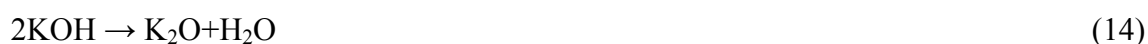




Kada temperatura aktivacije pređe 700°C, dolazi do obrazovanja metalnog kalijuma, prema sledećim mogućim reakcijama:



Tokom aktivacionog procesa dolazi najpre do dekompozicije molekula KOH, nakon čega sledi proces gasifikacije na visokoj temperaturi:



Povećanje količine KOH korišćenog pri aktivaciji, do neke optimalne vrednosti, dovodi do povećanja specifične površine i poroznosti [40]. Međutim, daljim povećanjem količine KOH može doći do smanjenja poroznosti što je najverovatnije posledica prekomerenog procesa gasifikacije usled kog dolazi do urušavanja zidova pora i njihovog zatvaranja [41,42].

## 1.2. Karakteristike ugljeničnih materijala

Karakteristike ugljeničnih materijala, pre svega adsorpcione, zavise od vrste polaznog materijala i načina proizvodnje [3]. Najvažniji parametri koji određuju veličinu i intenzitet adsorpcije su specifična površina, oblik i veličina pora, kao i vrsta i količina funkcionalnih grupa na površini materijala.

### 1.2.1. Poroznost

Efikasnost ugljeničnih materijala, kao dobrih adsorbenasa, potiče od jedinstvenih svojstava, kao što su razvijena specifična površina i visok stepen površinske aktivnosti. Vrednosti specifične površine ovih materijala se obično kreću od 500 do 1400 m<sup>2</sup>/g, mada je poznato da specifična površina aktivnog uglja može imati vrednost i veću od 2500 m<sup>2</sup>/g [43].

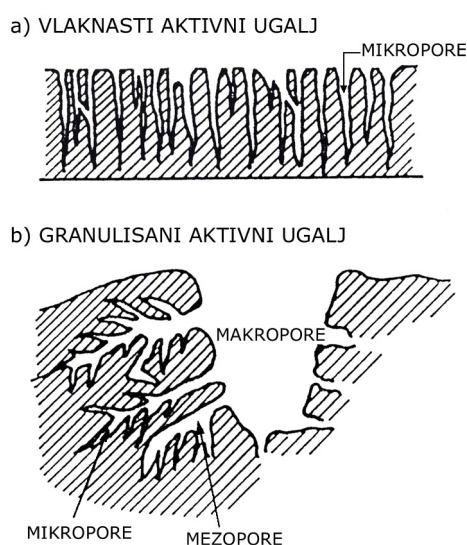
Veličina specifične površine je posledica prisustva pora različite veličine. Veličina i oblik pojedinih pora različite su za različite adsorbente. Pore se obično karakterišu svojom širinom, što znači prečnikom za pore cilindričnog preseka, odnosno

rastojanjem između dve strane za pore oblika proreza. Dubinin [44] je na osnovu toga predložio sledeću klasifikaciju pora (Tabela 1), koja je kasnije usvojena od strane IUPAC-a (International Union of Pure and Applied Chemistry). Osnova za ovakvu klasifikaciju je da svaka veličina rastojanja odgovara različitim adsorpcionim efektima, što je primećeno pomoću adsorpcionih izoterma.

**Tabela 1.** Klasifikacija pora prema širini [44]

Klasifikacija pora	Širina pora
Mikropore	Manje od ~ 2 nm
Mezopore	Između ~ 2 i ~50 nm
Makropore	Više od ~50 nm

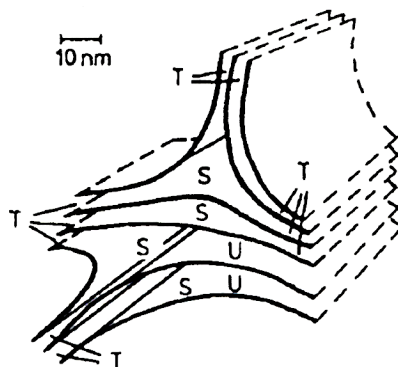
Na Slici 5. prikazana je struktura pora kod ugljeničnih vlakana i granulisanog aktivnog uglja. Granulisani aktivni ugalj sadrži sve tri vrste pora dok se ugljenična vlakna odlikuju uglavnom mikroporama [45,46].



**Slika 5.** Struktura pora kod ugljeničnih vlakana (a) i granulisanog aktivnog uglja (b) [1]

Prisustvo mikropora na molekulsom nivou je osnovna adsorpciona karakteristika vlaknastih karbonskih materijala. Mikropore se mogu predstaviti sistemom finih, uzanih (slit-like) pora između grafenskih slojeva. Model na Slici 6. prikazuje ultramikropore (U) koje čine uzani paralelni prostori dimenzija 0,35-0,6 nm;

supermikropore (S) kao šire paralelne i neparalelne prostore dimenzija 0,6-2,0 nm, dok niskotemperaturni karboni pokazuju i mali broj rastojanja čije dimenzije odgovaraju rastojanjima između slojeva u grafitu (T) dimenzija manjih od 0,34 nm [47].



**Slika 6.** Model fine strukture mikroporoznih karbona [1]

U – ultramikropore (0,35-0,6 nm), S – supermikropore (0,6-2,0 nm), T - rastojanje između slojeva u grafitu (manja od 0,34 nm)

Pri aktivaciji, sagorevanjem zidova koji razdvajaju manje mikropore, stvaraju se pore većih dimenzija, supermikropore. U porama ovakvog oblika i dimenzija dolazi do povećanja adsorpcionog potencijala usled preklapanja polja sila suprotnih zidova pora. Potencijal interakcije u mikroporama je mnogo veći nego u porama veće širine, zbog blizine zidova pora. Molekul adsorbata se drži unutar pora adsorpcionim silama koje potiču od približno deset najbližih atoma. Sile koje deluju na adsorbovani molekul su funkcija rastojanja između atoma adsorbata i adsorbenta (veličine pora), i njihove polarnosti. Što su pore uže, efekat je izraženiji.

Veličina i oblik pora mogu se analizirati određivanjem izoterma adsorpcije gasova i para, merenjem toplote sorpcije, praćenjem adsorpcije u dinamičkim uslovima preko krivih proboja ili živinom porozimetrijom.

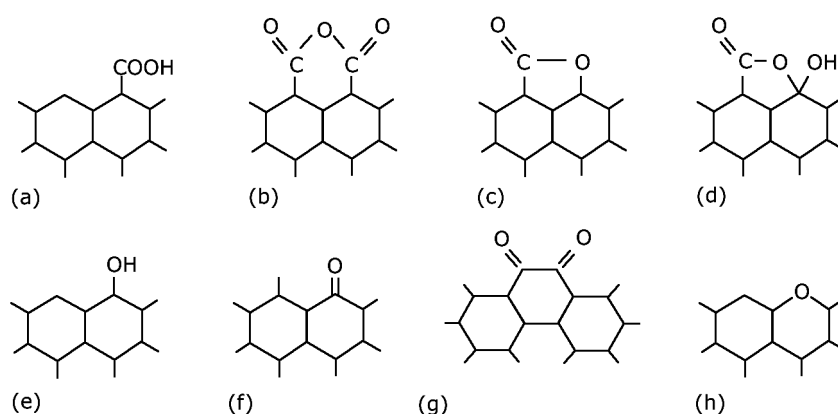
### 1.2.2. Površinske grupe

Struktura i oblik pora, odnosno veličina specifične površine, su dominantni parametri u slučaju fizičke adsorpcije nepolarnih organskih molekula. Pri adsorpciji neorganskih i polarnih organskih molekula pored strukture pora od izuzetnog značaja je i hemijska priroda površine karbonskih materijala. Zbog delimično uređene aromatične

strukture, defekti u strukturi predstavljaju aktivna mesta na površini materijala na kojima atomi ugljenika stupaju u reakciju sa različitim atomima prisutnim u okolini, najčešće sa kiseonikom i vodonikom. Takođe su prisutni i heteroatomi O, H, Cl, N, S. Heteroatomi mogu da potiču od polaznog materijala i da postanu deo hemijske strukture zbog neidealne karbonizacije, ili da se hemijski vežu za površinu tokom aktivacije ili prethodnog tretmana materijala.

Oksidne grupe na površini su najbrojnije i od najvećeg značaja jer utiču kako na adsorpcione karakteristike, tako i na sposobnost vlaženja, katalitička i električna svojstva. Priroda i količina ovih grupa zavise od prirode karbona, njegove površine i načina formiranja (temperatura, aktivator), ali se one mogu formirati i naknadnim tretiranjem materijala, najčešće različitim oksidacionim agensima kao što su kiseonik, vazduh, kiseline, vodonik peroksid itd. Vezani kiseonik se sa površine karbona može ukloniti samo kao oksid (CO, CO<sub>2</sub>) i to na visokim temperaturama u vakuumu ili u inertnoj atmosferi.

Na Slici 7. prikazan je Bemov (Boehm) [48] model mogućih kiseoničnih grupa na površini karbona: to mogu biti jako kisele karboksilne grupe, slobodne (a) ili u obliku anhidrida (b); srednje kisele laktonske grupe (c i d); slabo kisele hidroksidne grupe fenolnog tipa (e); karbonilne grupe, izolovane (f), ili kombinovane u hinonski tip strukture (g); etarski ili ksantenski tip kiseoničnih grupa (h) koje spadaju u bazne.



**Slika 7.** Moguće strukture kiseoničnih površinskih grupa [1]:

kisele grupe – a) karboksilne, b) anhidridne, c) i d) laktonske, e) fenolne, f) karbonilne, g) hinonske i bazne grupe – h) etarske ili ksantenske

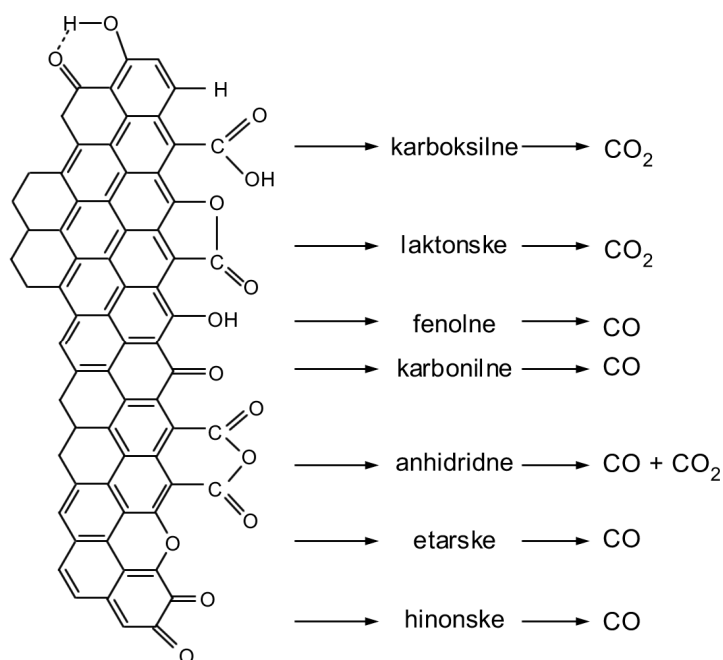
### 1.2.2.1. Određivanje sadržaja površinskih grupa

Sadržaj oksidnih grupa na površini ugljeničnih materijala može se odrediti različitim metodama kao što su: potenciometrija [49,50], infracrvena spektroskopija [51-53] fotoelektronska spektroskopija [54] i temperaturno programirana desorpcija [54]. Odličan pregled metoda za određivanje površinskih grupa dao je Bem [48].

Najjednostavnija i najčešće korišćena metoda za određivanje sadržaja kiseoničnih grupa na površini ugljeničnih materijala je Bemova metoda selektivne neutralizacije [48]. Ova metoda predstavlja kiselo-baznu titraciju. Neutralizacijom sa NaOH dobija se ukupan broj kiselih površinskih grupa; u rastvoru  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dolazi do neutralizacije karboksilnih i laktonskih grupa, a u rastvoru  $\text{NaHCO}_3$  samo karboksilnih. Neutralizacijom sa HCl dobija se ukupan broj baznih grupa.

Temperaturno programirana desorpcija (TPD) je metoda koja se u novije vreme sve više koristi za analizu površine ugljeničnih materijala [48,55-61] zato što daje korisne podatke o hemisorbovanim vrstama na površini. Ovi podaci pomažu boljem razumevanju strukture materijala, imajući u vidu da materijali sa uređenijom strukturom hemisorbuju manje. Zagrevanjem uzoraka u vakuumu ili struji helijuma, konstantnom brzinom grejanja (najčešće 10 K/min) sa površine uzorka dolazi do otpuštanja gasova. Za određivanje gasova se najčešće koristi kvadrupolni maseni spektrometar. TPD u sprezi sa masenom spektrometrijom (TPD-MS) pokazuje da su glavne hemijske vrste koje se otpuštaju sa površine različitih ugljeničnih materijala  $\text{H}_2\text{O}$ , CO,  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$  [62,63]. Na Slici 8. prikazane su površinske grupe i proizvodi koji nastaju njihovom dekompozicijom. Površinske grupe na ugljeničnim materijalima se zagrevanjem razlažu otpuštajući pri tome CO i  $\text{CO}_2$  na različitim temperaturama. Na pridruživanje specifičnih grupa TPD pikovima mogu uticati tekstura materijala, brzina zagrevanja i geometrija eksperimentalnog sistema. Međutim, neki generalni trend se može ustanoviti, pa se tako otpuštanje CO najčešće povezuje sa dekompozicijom fenolne, karbonilne, etarske i hinonske grupe;  $\text{CO}_2$  sa dekompozicijom laktonske, acetanhidridne i karboksilne grupe, dok dekompozicijom karboksilnih anhidrida dolazi do otpuštanja  $\text{CO}_2$  i CO [64,65]. De Fagan i Kuwana [66] radili su TPD sa ugljeničnih vlakana i pokazali da desorpcija CO potiče od bar četiri, a desorpcija  $\text{CO}_2$  od dve različite oksidne grupe. Prema podacima iz literature desorpcija  $\text{CO}_2$  odvija se u temperaturnom intervalu 473-873 K a CO 723–1273 K [55,59]. Szymanski sa saradnicima [55] dao je odličan literaturni pregled u kome je prikazana veza između

temperaturnih intervala u kojima se javljaju TPD pikovi i desorpcije određenih površinskih grupa.



**Slika 8.** Dekompozicija površinskih grupa na ugljeničnim materijalima prilikom temperaturno programirane desorpcije [59]

### 1.2.3. Površinsko naelektrisanje

Pri kontaktu materijala sa tečnom fazom površina materijala postaje hidratisana i naelektrisana zahvaljujući disocijaciji funkcionalnih grupa i adsorpciji molekula ili jona iz rastvora. Naelektrisanje na površini kompezuje se adsorpcijom suprotno naelektrisanih jona iz rastvora (kontra jona) i na međupovršini čvrsto-tečno formira se dvostruki električni sloj. Karakteristike sloja definišu se određivanjem površinskog naelektrisanja i potencijala površine.

Površinsko naelektrisanje,  $\sigma_0$ , može biti pozitivno, nulto i negativno. Pozitivno naelektrisanje predstavlja višak H<sup>+</sup> jona, a negativno naelektrisanje višak OH<sup>-</sup> jona. Tačka nultog naelektrisanja, PZC (point of zero charge), predstavlja pH vrednost rastvora pri kojoj je površinsko naelektrisanje jednako nuli.

Pri određivanju tačke nultog naelektrisanja treba praviti razliku u odnosu na izoelektričnu tačku, koja predstavlja vrednost pH pri kojoj je elektrokinetički potencijal jednak nuli. PZC se obično određuje metodom masene titracije [67-71].

### **1.3. Adsorpcija kao fizičko-hemijski proces**

#### **1.3.1. Adsorpcija na čvrstoj površini**

Adsorpcija označava promenu koncentracije nekih komponenti na graničnoj površini faza heterogenog sistema. Na površini čvrste faze prisutne su privlačne sile molekula, atoma ili jona koje nisu zasićene. Do zasićenja ovih privlačnih sila dolazi vezivanjem molekula gasova, kada se čvrsta faza nalazi u dodiru sa gasovitom fazom, ili molekula ili jona rastvora, kada je čvrsta faza u dodiru sa rastvorom. Na ovaj način dolazi do povećanja koncentracije stranih molekula, atoma ili jona na čvrstoj površini. Ova pojava poznata je pod nazivom adsorpcija. Faza na čijoj površini dolazi do povećanja koncentracije neke od komponentata naziva se adsorbent, a komponenta koja se adsorbira adsorbovana faza ili adsorbat [72-74].

U zavisnosti od karaktera veza između adsorbenta i adsorbata, adsorpcija može biti fizička ili hemijska.

Fizička adsorpcija zasniva se na Vandervalsovima silama, kao što su Londonove sile (London), sile dipol-dipol, ili vodoničnim vezama. Zbog prirode ovih sila može doći do višeslojne adsorpcije, odnosno stvaranja višemolekulskog sloja adsorbata na površini adsorbenta. Za fizičku adsorpciju je karakteristična promena entalpije adsorpcije manja od 40 kJ/mol. Fizička adsorpcija izražena je samo na temperaturama ispod temperature ključanja adsorbata. Količina adsorbovane supstance zavisi uglavnom od osobina adsorbata, manje od osobina adsorbenta.

U slučaju hemijske adsorpcije (hemisorpcije) gradi se monosloj adsorbovane supstance i dolazi do ostvarivanja hemijskih veza. Za hemisorpciju je karakteristična promena entalpije adsorpcije veća od 85 kJ/mol. Može se odigrati i na visokoj temperaturi, a količina adsorbovane supstance zavisi od osobina i adsorbenta i adsorbata.

U mnogim slučajevima adsorpcija je mešovite prirode, delom fizička a delom hemisorpcija [72].

#### **1.3.2. Adsorpcione izoterme**

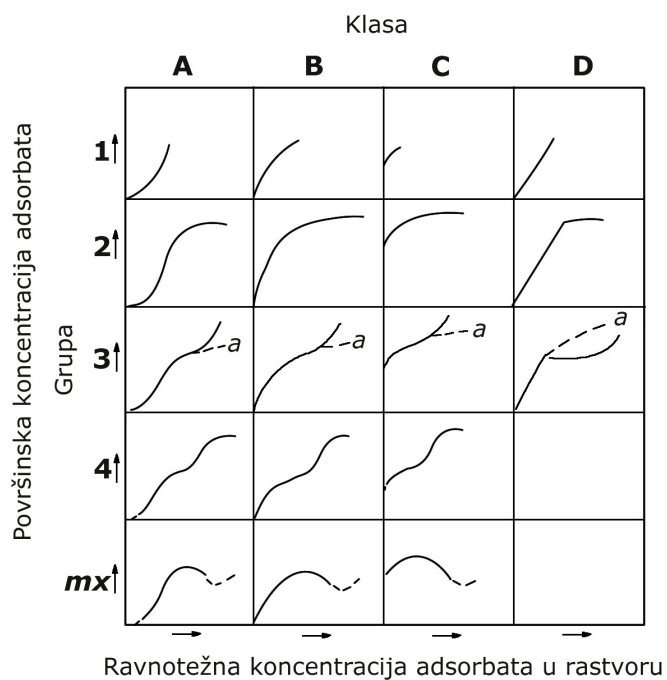
Adsorpcione izoterme predstavljaju zavisnost između količine adsorbovane supstance na adsorbentu i ravnotežne koncentracije u sistemu, pri konstantnoj temperaturi. Na osnovu adsorpcionih izoterma relativno lako se može utvrditi da li je



moguće primeniti određeni adsorbent za adsorpciju. U slučaju adsorpcije iz tečne faze, ravnotežne adsorpcione izoterme predstavljaju zavisnost adsorbovane količine materije od ravnotežne koncentracije adsorbata u rastvoru.

Adsorpcione izoterme klasifikuju se na osnovu njihovog oblika. Klasifikacija se vrši u odnosu na početni nagib i oblik adsorpcione krive u oblasti visokih koncentracija u rastvoru (Slika 9).

Izoterme tipa A i B (Slika 9) dobijaju se pri formiranju slabih veza između adsorbenta i adsorbata. Ovo je slučaj fizičke adsorpcije koja nastaje kao posledica vezivanja adsorbata disperzionim ili vodoničnim vezama. Jaka interakcija odgovara hemijskoj adsorpciji i u tim slučajevima dobijaju se izoterme tipa C. Kod hemisorpcije adsorbat se vezuje za adsorbent vezama koje mogu da budu kovalentnog, jonskog ili koordinacionog tipa. Tip D izoterme dobija se u slučajevima konstantne raspodele adsorbata između adsorbenta i rastvora. Izoterma može da pokaže i različite faze u jednom adsorpcionom procesu (faze su označene brojevima na Slici 9). Porast koncentracije adsorbata može da dovede do promene u orijentaciji adsorbovanog molekula na međupovršini, višeslojne adsorpcije kao i bočne interakcije između adsorbovanih komponenti [75,76]. Na osnovu dobijenih izoterme moguće je utvrditi kapacitet adsorbenta za adsorpciju.



**Slika 9.** Klasifikacija izoterme za adsorpciju iz tečne faze

Za adsorpciju rastvorene supstance na čvrstom adsorbentu najčešće važi *Frojdlihova adsorpciona izoterma*. Frojdlihova jednačina predstavlja eksperimentalni izraz koji se koristi da opiše adsorpcionu izotermu kod koje postoji linearna zavisnost između adsorpcionog kapaciteta i koncentracije adsorbata, kada se ova zavisnost predstavi u logaritamskoj skali. Frojdlihova jednačina glasi:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (16)$$

gde je:

$q_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbovane faze

$K_f, n$  – empirijske konstante

$C_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbata

Logaritmovanjem gornje jednačine dobijamo:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (17)$$

Ova jednačina predstavlja jednačinu prave u koordinatnom sistemu  $\ln q_e - \ln C_e$ . Koeficijente  $K_f$  i  $n$  možemo odrediti iz odsečka na ordinatnoj osi ( $\ln K_f$ ), odnosno iz nagiba prave ( $1/n$ ). Odsečak predstavlja indikator adsorpcionog kapaciteta, a nagib intenziteta adsorpcije. Relativno mali nagib (a otuda velika vrednost  $n$ ) pokazuje da je adsorpcija dobra u celokupnom opsegu ispitivanih koncentracija, dok strmi nagib (mala vrednost  $n$ ) pokazuje da je adsorpcija dobra za velike koncentracije, a mnogo manja za niže koncentracije. Velika vrednost odsečka (konstante  $K_f$ ) znači visok kapacitet adsorpcije, dok za nižu vrednost odsečka imamo nizak kapacitet adsorpcije [77].

*Lengmir* je izveo savršeniju jednačinu za adsorpcionu izotermu:

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (18)$$

gde su:

$C_e$  – ravnotežna koncentracija rastvora

$q_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbovane faze

$Q_0$  – količina adsorbovane supstance po gramu adsorbenta

$b$  – Lengmirova konstanta

Preuređivanjem ove jednačine dobijemo:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left( \frac{1}{b \cdot Q_0} \right) + \left( \frac{1}{Q_0} \right) \cdot C_e \quad (19)$$

što predstavlja jednačinu prave u koordinatnom sistemu  $C_e/q_e - C_e$ . Konstante  $Q_0$  i  $b$  dobićemo iz vrednosti nagiba ( $1/Q_0$ ), odnosno odsečka na ordinatnoj osi  $1/bQ_0$ .  $Q_0$  predstavlja količinu adsorbovane supstance po gramu adsorbenta, i odnosi se na celu površinu adsorbenta. Lengmirova konstanta,  $b$  je energetska konstanta i pokazuje adsorptivnost rastvora.

Slaganje sa Lengmirovom ili Frojndlihovom adsorpcijom izotermom ukazuje na karakteristike površine adsorbenta, naime, Lengmirova jednačina je validna pri opisivanju adsorpcije na potpuno homegenoj površini, dok je Frojndlihova jednačina primenjiva na adsorpciju na heterogenoj površini. Vrednost konstante  $1/n$  koji se može odrediti iz Frojndlihove jednačine, predstavlja faktor heterogenosti čije se vrednosti kreću između 0 i 1. Za heterogeniju površinu vrednost  $1/n$  je bliža 0 [78].

Adsorpcioni kapacitet predstavlja jedan od najznačajnijih parametara u karakterizaciji sorbenata, jer predstavlja količinu zagađujućih materija koja se može ukloniti jediničnom masom izabranog sorbenta. Međutim, vrlo često, a u zavisnosti od primene, sorpcioni kapacitet nije dovoljan za opisivanje sorpcionih performansi adsorbenta. Drugi parametar koji u mnogome utiče na primenljivost sorbenta je kinetika adsorpcije. Niska kinetika sorpcije u mnogome produžava vreme potrebno za adsorbovanje zagađujućih materija, pa je proces sorpcije na takvom adsorbensu nezadovoljavajući.

### 1.3.3. Kinetika adsorpcije

Prilikom dizajniranja adsorpcionih tretmana, potrebno je poznavati i kinetiku adsorpcionog procesa. U cilju boljeg razumevanja adsorpcionog mehanizma i procesa koji kontroliše brzinu adsorpcije primenjuju se različiti kinetički modeli. Najčešće se kinetika adsorpcije ispituje pomoću Lagergrenovog modela pseudo-prvog reda i pseudo-drugog reda [21,79-81], i modela intračestične (eng. intraparticulate) difuzije [82,83].

Lagergren je predložio metod za analizu adsorpcije kao jednačinu pseudo-prvog reda u linearnoj formi:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left( \frac{k_1}{2.303} \right) \cdot t \quad (20)$$

gde  $q_e$  i  $q_t$  predstavljaju ravnotežno adsorbovanu količinu adsorbata, odnosno količinu adsorbata, u mg/g, adsorbovanu u nekom vremenu  $t$  u min, a  $k_1$  (1/min) je konstanta brzine pseudo-prvog reda. Iz nagiba linearne zavisnosti  $\log(q_e - q_t)$  od vremena moguće je dobiti konstantu brzine. Linearne zavisnosti, odnosno visoki korelacioni koeficijent, pokazuju da se Lagergrenovom jednačinom može opisati ispitivani proces adsorpcije.

Kinetika pseudo-drugog reda se može predstaviti jednačinom:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \left( \frac{1}{q_e} \right) \cdot t \quad (21)$$

gde je  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) konstanta brzine adsorpcije,  $q_e$  (mg/g) ravnotežno adsorbovana količina adsorbata i  $q_t$  (mg/g) količina adsorbata adsorbovana u vremenu  $t$ . Ravnotežni sorpcioni kapacitet ( $q_e$ ) i konstanta brzine pseudo-drugog reda  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) se mogu odrediti iz nagiba i odsečka prave  $t/q_t$  u funkciji od  $t$ . Ako je korelacioni koeficijent ove linearne zavisnosti dovoljno visok, može se reći da se proces adsorpcije pokorava kinetici pseudo-drugog reda.

Treći model korišćen za ispitivanje kinetike i mehanizma adsorpcije je model intračestične difuzije. Ovaj model zanemaruje uticaj brzine eksternog transporta mase iz vodenog rastvora, jer se adsorpcija obično odigrava u sistemima sa konstantnim mešanjem. Intračestična difuzija predstavlja veoma uprošćen model, obzirom da čestice adsorbenta posmatra kao amorfne i homogene sfere, a prenos mase modeluje kao difuziju adsorbata kroz ove čvrste sfere. Model je zasnovan na drugom Fikovom zakonu, sa pretpostavkom da je koeficijent difuzije kroz sfernu česticu u svim tačkama čestice konstantan. Jednačina koja predstavlja model intračestične difuzije data je kao:

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C_i \quad (22)$$

gde je  $q_t$  (mg/g) količina adsorbata adsorbovana u vremenu  $t$ ,  $k_{id}$  ( $\text{gmg}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ ) konstanta brzine intračestične difuzije,  $C_i$  konstanta koja pruža uvid u debljinu graničnog sloja, što je  $C_i$  veće veći je i efekat graničnog sloja odnosno veći je uticaj površinske adsorpcije u kontroalisanju brzine procesa. Kada zavisnost  $q_t - t^{1/2}$  daje pravu liniju koja prolazi kroz nulu tada se adsorpcioni proces pokorava modelu intračestične difuzije.

#### 1.3.4. Ugljenični materijali kao sorbenti zagađujućih materija iz vodene faze

Ugljenični materijali predstavljaju izuzetne sorbente zahvaljujući visoko razvijenoj poroznosti, veličini specifične površine, karakteristikama hemije površine i visokom stepenu površinske aktivnosti [43]. Mogućnost dobijanja ugljeničnih materijala različitih površinskih karakteristika proširuje oblast primene ovih materijala. Tako se ugljenični materijali mogu koristiti i kao katalizatori ili nosači katalizatora u uklanjanju zagađujućih materija iz gasovite ili tečne faze, kao i za prečišćavanje i koncentrisanje različitih supstanci. Ipak, usled ograničenosti zaliha čiste pijaće vode, najznačajnija primena ovih materijala je u procesu adsorpcije organskih i neorganskih jedinjenja iz vodene sredine, odnosno u prečišćavanju otpadnih i zagađenih površinskih voda. Pri korišćenju ugljeničnih materijala kao adsorbenata, adsorpcioni proces predstavlja interakciju između ugljenične površine i adsorbata. U slučaju kada je adsorbat elektrolit koji disosuje u vodenoj sredini, dolazi do elektrostatičkih interakcija između površine materijala i adsorbata. Ove interakcije mogu biti privlačne ili odbojne i zavise od gustine naelektrisanja površine ugljeničnog materijala, hemijskih karakteristika adsorbata i jonske jačine rastvora. Neelektrostatične interakcije između ugljenične površine i adsorbata su uvek privlačne i podrazumevaju Vandervalsove sile, hidrofobne interakcije i nastajanje vodoničnih veza. Osobine adsorbata koje mogu uticati na proces adsorpcije su veličina molekula, rastvorljivost, pKa i priroda supstituenata kada se radi o aromatičnim adsorbatima [84]. Veličina molekula utiče na dostupnost porozne površine molekulima adsorbata, rastvorljivost određuje stepen hidrofobnih interakcija između ugljenične površine i adsorbata, dok pKa kontroliše disocijaciju adsorbata ako se radi o elektrolitu. Kod adsorbata koji u svom hemijskom sastavu sadrže aromatični prsten, supstituenti na prstenu imaju sposobnost da daju ili otpuste elektrone što utiče na interakcije između adsorbata i ugljenične površine. Kada se ugljenični materijal nađe u vodenoj sredini dolazi do obrazovanja električnog naboja na njegovoj površini. Ovaj naboj može biti rezultat disocijacije površinskih funkcionalnih grupa ili adsorpcije jona iz rastvora pa u mnogome zavisi od pH vrednosti rastvora i površinskih karakteristika adsorbenta [85]. Kada je u pitanju adsorpcija jona iz vodenog rastvora na površinu ugljeničnog materijala, postoje tri različita mehanizma koji opisuju ovaj proces. Prvi mehanizam prikazuje jono-izmenjivački proces baziran na elektrostatičkim interakcijama između adsorbata i adsorbenta i u potpunosti zavisi od prisustva

površinskih funkcionalnih grupa na ugljeničnom materijalu, pre svega kiseoničnih kompleksa. Drugi mehanizam pretpostavlja da je povećanje adsorpcionog potencijala do koga dolazi usled mikroporoznosti, dovoljno da adsorbuje i zadrži adsorbovane jone. Treći mehanizam je baziran na kiselo-baznom konceptu koji je posledica amfoternosti površine ugljeničnih materijala.

Hemija površine ugljeničnih materijala takođe ima znatnog uticaja na proces adsorpcije. Na površini ugljeničnih materijala prisutni su u različitim količinama tzv. heteroatomi koji potiču ili iz ugljeničnog prekursora ili mogu biti uvedeni tokom proizvodnje ugljeničnog materijala ili njegovim naknadnim tretmanom [86]. Prisustvo ovih heteroatoma utiče na hemiju površine a samim tim i na elektrostatične i neelektrostatične interakcije između ugljenične površine i adsorbata.

#### **1.3.4.1. Adsorpcija pesticida na površini ugljeničnih materijala**

Pesticidi su neorganska ili organska hemijska jedinjenja koja se koriste u poljoprivredi, šumarstvu, veterinarstvu, prehrambenoj industriji i ekologiji radi suzbijanja fitopatogenih organizama, štetnih insekata, nematoda, glodara, ptica, kao i za suzbijanje korova i regulisanje rasta biljaka.

Pesticidi se mogu podeliti na razne načine. U literaturi se susreću podele pesticida prema nameni, tj. prema grupi živih organizama koje suzbijaju, prema načinu i karakteru delovanja, prema toksičnosti, kancerogenosti, mutagenosti, perzistentnosti, pripadnosti hemijskoj grupi jedinjenja i mehanizmu delovanja [87].

Osnovna podela pesticida izvršena je prema namini ili grupi živih organizama čiju pojavu kontrolišu i suzbijaju [87]:

- herbicidi - jedinjenja za uništavanje korovskih biljaka;
- insekticidi - sredstva za suzbijanje insekata;
- akaricidi - sredstva koja se koriste za suzbijanje pregalija i razvojnih stadijuma;
- fungicidi - jedinjenja za suzbijanje i prevenciju fitopatogenih gljivica;
- baktericidi - jedinjenja za suzbijanje fitopatogenih bakterija;
- nematocidi - sredstva koja se koriste protiv nematoda (valjkastih glista);
- rodenticidi - sredstva koja se koriste za uništavanje glodara;
- antihelmintici - sredstva koja se koriste za suzbijanje glista;

- defolijanti - sredstva koja izazivaju prijevremeno opadanje lišća;
- desikanti - sredstva koja izazivaju sušenje biljaka.

Pesticidi mogu biti prirodne i sintetičke supstance. Prirodni pesticidi su supstance koje potiču iz biljaka, bakterija, gljiva i sl, dok sintetičkim pesticidima pripadaju neorganska i organska jedinjenja kao što su: triazini, organofosfati, karbamati, benzimidazoli, neonikotinoidi, benzohidrazidi, fenoluree i dr.

Usled intenzivne primene, zagađenost površinskih i podzemnih voda pesticidima postaje sve prisutniji problem. Postoji više standardnih metoda za uklanjanje pesticida iz zagađene vode: fotokatalitička degradacija [88], kombinovana foto-Fentonova i biološka oksidacija [89], aerobna degradacija [90], ozonizacija [91], adsorpcija [20,21,92-94] itd. U adsorpcionim procesima najčešće se koristi aktivni ugalj kao adsorbent [94-99], koji zahvaljujući razvijenoj specifičnoj površini i poroznosti, termičkoj stabilnosti i niskoj kiselo/baznoj reaktivnosti poseduje izuzetnu sposobnost uklanjanja organskih i neorganskih zagađujućih materija rastvorenih u vodi. U poslednje vreme ispituje se mogućnost korišćenja različitih karbonskih materijala u adsorpciji pesticida: aktivirana karbonska vlakna korišćena su u adsorpciji atrazina, aktivirana ugljenična tkanina u adsorpciji metribzina i atrazina, bentazona i propanila [91,100-102]. Posebna pažnja se poklanja dobijanju ugljeničnih materijala karbonizacijom otpadnih sirovina ili biomase i njihovoj primeni u prečišćavanju vode zagađene pesticidima [21].

Ispitivanjem mogućnosti adsorpcije ametrina, aldikarba, dinoseba i diurona na ugljeničnoj tkanini, Ayranci i Hoda [78,101] predlažu mehanizam adsorpcije pesticida na površini ugljeničnog materijala po kome je glavna pokretačka sila interakcija između delokalizovanih  $\pi$  elektrona na ugljeničnoj površini i  $\pi$  elektrona u strukturi pesticida. Prisustvo aromatičnih prstenova u strukturi pesticida povećava mogućnost postojanja ovakvih interakcija. Razgranati supstituenti na aromatičnim prstenovima takođe pozitivno utiču na adsorpciju pesticida. Takođe, Radovic i saradnici [86] kako sa eksperimentalnog tako i sa teorijskog stanovišta argumentuju da je adsorpcija aromatičnih jedinjenja delom fizičke a delom hemijske prirode, i da u odgovarajućim uslovima prevladavaju  $\pi$ - $\pi$  interakcije čija se jačina može modifikovati odgovarajućim supstituentima na prstenu, bilo na adsorbatu bilo na adsorbentu.

Ispitujući adsorpciju pesticida u binarnom ili višekomponentnom sistemu, Faur i saradnici [102] dolaze do zaključka da postoji kompeticija za slobodna mesta na ugljeničnoj površini. Pesticidi sa većom vrednošću potencijala jonske saturacije (eng. ionic potential saturation) zauzimaju većinu aktivnih mesta za adsorpciju sprečavajući tako dalju adsorpciju pesticida.

Ispitujući adsorpciju bentazona na aktiviranoj ugljeničnoj tkanini, Ania i Beguin [103] dolaze do zaključka da process adsorpcije zavisi od dva veoma važna faktora: pH vrednosti rastvora i funkcionalizacije ugljenične površine. Između ugljenične površine i bentazona su moguće dve vrste interakcija: već pomenute interakcije između aromatičnog prstena i delokalizovanih  $\pi$  elektrona ugljeničnog materijala, i elektrostatične privlačne i odbojne interakcije kada je pesticid u jonskom obliku. Elektrostatične interakcije su uslovljene jonizacijom adsorbata i površinskim nabojem ugljeničnog materijala. Do pada adsorpcije dolazi kada deprotonovane kisele grupe na ivičnim grafitnim ravnima odbijaju anjone bentazona. Površinske grupe takođe kontrolišu polarnost površine ugljeničnog materijala povlačeći delokalizovane  $\pi$  elektrone i sprečavajući njihovu interakciju sa aromatičnim prstenom u strukturi pesticida.

Može se sumirati da je adsorpcija pesticida uslovljena kako strukturom pesticida tako i specifičnom površinom, raspodelom pora i funkcionalizacijom površine ugljeničnih materijala.

#### **1.3.4.2. Ugljenični materijali kao sorbenti pesticida u metodi ekstrakcije na čvrstoj fazi**

Usled sve veće prisutnosti pesticida i njihovih produkata degradacije u životnoj sredini neophodno je razviti odgovarajuće metode za njihovo uklanjanje, naročito iz vode za piće. Takođe je neophodno razviti brze i pouzdane metode analize u cilju kontrole i monitoringa ovih zagađujućih materija. Direktivom Evropske Unije, Directive 2006/118/EC [104], propisane su maksimalne dozvoljene koncentracije pesticida u površinskoj vodi od 0,1  $\mu\text{g/L}$  za pojedinačne pesticide i 0,5  $\mu\text{g/L}$  za ukupne pesticide uključujući i aktivne supstance i njihove metabolite kao i proizvode degradacije. Ovako restriktivna regulativa ima za cilj smanjenje zagađenosti životne sredine pesticidima ali istovremeno iziskuje i sve veću potrebu za razvojem novih



osetljivih analitičkih metoda za određivanje tragova pesticida u vodenoj sredini [105]. Najčešće korišćene metode analize pesticida su gasna hromatografija i tečna hromatografija visoke performanse [105, 106]. I pored toga što su ovo jako moćne metode analize, najčešće je potrebno pre ispitivanja primeniti neku od metoda pripreme uzoraka, najčešće iz razloga što se ispitivani analit u uzorku nalazi u koncentracijama na nivou tragova ili zbog jako kompleksnih matrica. Metode pripreme uzoraka omogućavaju predkoncentrisanje i izolovanje analita kao i kompenzaciju uticaja matrice.

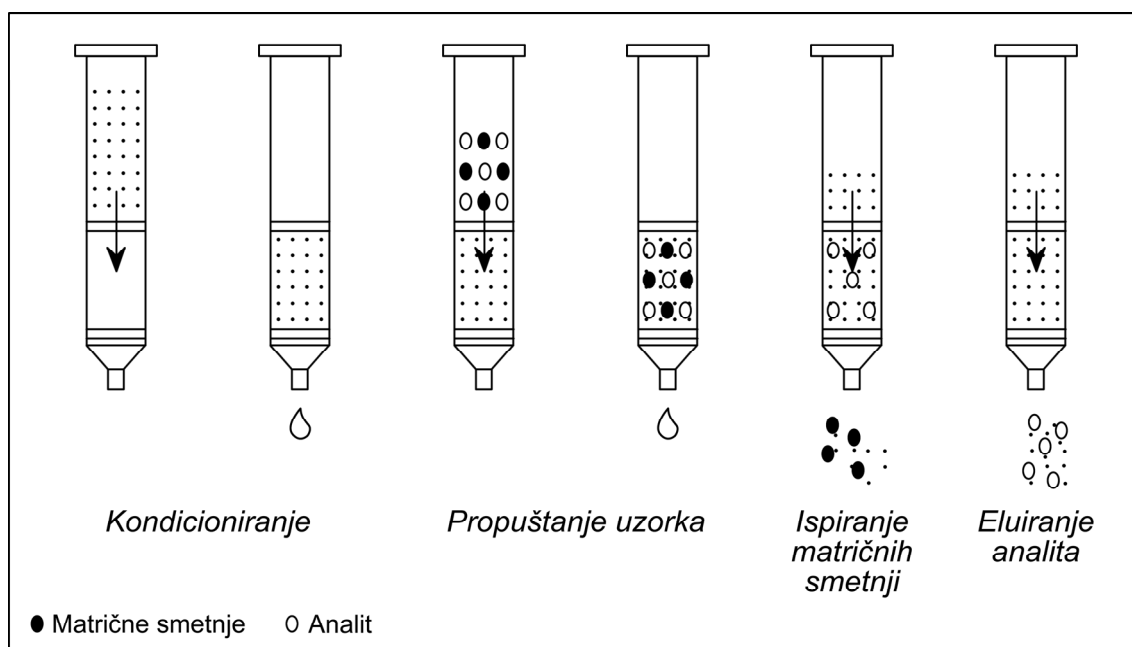
Ekstrakcija na čvrstoj fazi (Solid-phase extraction – SPE), predstavlja metodu pripreme uzoraka kojom se obezbeđuje predkoncentrisanje analita. Za razliku od standardnih metoda pripreme, kao što je ekstrakcija tečno-tečno, prednosti SPE metode su visok stepen koncentrisanja, smanjenje trajanja pripreme uzorka, smanjenje troškova i upotreba manjih zapremina rastvarača. SPE ima ulogu da koncentriše razblaženi analit, da ga izdvoji i prečisti uklanjanjem smetnji iz matrice. Predkoncentrisanje i izolovanje analita postiže se razdvajanjem komponenti iz tečnog uzorka na čvrstom SPE sorbentu, hromatografskim mehanizmom. SPE sorbent se pakuje u hemijski otporne polipropilenske kolone, a dve polietilenske frite drže čvrsti sorpcioni medijum. Uzorak se propušta kroz kolone pod dejstvom vakuuma, povećanog pritiska ili centrifuge. U zavisnosti od osobina analita bira se i sorpcioni medijum.

Nakon izbora odgovarajuće SPE kolone, eksperimentalna procedura sastoji se iz četiri koraka (Slika 10):

- kondicioniranje kolone – propuštanje male zapremine odgovarajućeg rastvarača kroz pakovanje kolone radi pripreme adsorbensa za adsorpciju analita;
- nanošenje uzorka – propuštanje uzorka kroz kolonu, pri čemu se analit adsorbuje na pakovanju kolone;
- ispiranje kolone – propuštanje minimalne zapremine odgovarajućeg rastvarača radi uklanjanja nečistoća koje su se zadržale na adsorbensu;
- eluiranje – propuštanje odgovarajućeg rastvarača u kojem se analit dobro rastvara i desorpcija analita sa kolone.

Propuštanjem uzorka kroz SPE kolonu, željena komponenta se zadržava na koloni dok se matrica spira rastvaračem u kom analit nije rastvoran. Kada je matrica uklonjena, komponenta se eluira sa kolone malom zapreminom rastvarača u kome je

analit rastvoran. Takođe, SPE kolone se mogu koristiti i za prečišćavanje uzorka, tako što propuštanjem uzorka kroz kolonu interferirajuća jedinjenja ostaju na koloni. Na ovaj način uzorak je samo prečišćen, ali ne i koncentrisan.



**Slika 10.** SPE postupak predkoncentrisanja

Odabir odgovarajućeg sorbenta, odnosno SPE kertridža je jedan od ključnih faktora koji utiče na visinu prinosa metode i na nivo koncentrisanja analita. Između ostalih sorbenata i ugljeni materijali se mogu koristiti kao punjenje SPE kertridža za predkoncentrisanje analita. U skorije vreme, ispituje se mogućnost korišćenja ugljeničnih nanotuba (multi-walled carbon nanotubes-MWCN) kao SPE sorbenta [107-109]. Zhou i saradnici [108] su razvili osetljivu i praktičnu metodu za analizu pet pesticida uz korišćenje MWCN kao sorbenta u SPE proceduri. Prinosi dobijeni korišćenjem MWCN za predkoncentrisanje metalaksila, dietofenkarba, miklobutanila, prometrina i tebukonazola, koji se u realnim uzorcima nalaze u tragovima, bili su izuzetno dobri. Za predkoncentrisanje analita u analizi organohlornih pesticida, Murayama i saradnici [110] koristili su aktivirana ugljenična vlakna kao SPE sorbente i dobili prinose od preko 80% sa relativnom standardnom devijacijom (RSD) od ispod 10%. Uporedno ispitivanje mogućnosti korišćenja MWCN, aktivnog uglja i C<sub>18</sub> silika sorbenata izvršili su El-Sheikh i saradnici [109]. Ispitali su, takođe, i uticaj oksidacije aktivnog uglja na SPE proces i došli su do zaključka da hemija površine ima uticaja na

adsorpcione performanse ispitivanog materijala. Na primer, karboksilne grupe na površini aktivnog uglja mogu da formiraju vodene klastere i na taj način smanje adsorpciju. Korišćenjem neoksidovanog aktivnog uglja za predkoncentrisanje propoksura, atrazina i metidationa dobili su sasvim zadovoljavajuće rezultate, koji su bili uporedivi sa prinosima dobijenim korišćenjem MWCN i C<sub>18</sub>. U ovom slučaju prednost su dali korišćenju aktivnog uglja kao SPE sorbenata jer objedinjuje dobre analitičke performanse i nisku cenu.

U cilju dobijanja što jeftinijih SPE sorbenata odgovarajućih analitičkih performansi, u ovom radu će biti ispitana mogućnost korišćenja karbonizovanih otpadnih vlakana konoplje kao SPE sorbenata za predkoncentrisanje analita pri analizi pesticide iz vode.

#### **1.3.4.3. Adsorpcija teških metala na površini ugljeničnih materijala**

Zagađenje vodenih tokova teškim metalima je jedan od najakutnijih ekoloških problema današnjice. Obzirom na to da teški metali nisu biorazgradivi, oni se akumuliraju u životnoj sredini i na taj način ulaze u lanac ishrane ljudi i životinja. Kao veoma toksične materije, teški metali izazivaju niz opasnih i često neizlečivih bolesti kod ljudi, kao što su: kancer, bubrežna disfunkcija, kožne bolesti, oštećenje vida i razne psihosomatske bolesti. Iz tog razloga, istraživači godinama u nazad razvijaju nove i usavršavaju postojeće tehnike za prečišćavanje otpadnih voda od ovih zagađujućih materija [111,112]. Za prečišćavanje vode zagađene teškim metalima mogu se koristiti različite metode: hemijska precipitacija, elektrohemijski tretmani, filtracija, reverzna osmoza, jonska izmena, membranski procesi, adsorpcija. Jedna od najčešće korišćenih metoda u prečišćavanju voda zagađenih teškim metalima je adsorpcija, koja zbog mogućnosti regenerisanja adsorbenta, odgovarajućim desorpcionim procesom, predstavlja veoma efektivnu i ekonomičnu metodu. Kao adsorbensi za uklanjanje teških metala iz vode, pored aktivnog uglja koji se već standardno koristi [113-115], između ostalih, mogu se koristiti i zeoliti [116], smole [117], kaolinit [118] i biomaterijali [119-120]. Poslednjih godina sve više se ispituje mogućnost korišćenja sorbenata na bazi biomase za adsorpciju teških metala. Posebna pažnja se poklanja korišćenju različite biomase koja se javlja kao otpad u poljoprivrednoj i industrijskoj proizvodnji, a koja se pokazala kao dobar sorbent za adsorpciju jona teških metala [23,24]. Negativna strana

ovih sorbenata je nizak adsorpcioni kapacitet, a samim tim i niska efikasnost za uklanjanje jona teških metala. Sa druge strane, aktivni ugalj pruža dobru efikasnost u uklanjanju teških metala, ali visoka cena ovog komercijalnog sorbenta često predstavlja ograničavajući faktor za njegovo korišćenje. Iz tog razloga, istraživanja vezana za iznalaženje sorbenata boljih karakteristika ne gube na aktuelnosti. Posebno su aktuelna istraživanja vezana za dobijanje aktiviranih ugljeničnih materijala polazeći od jeftinih i lako dostupnih sirovina pre svega biomase koja se javlja kao otpad u industrijskoj i poljoprivrednoj proizvodnji [5-7,17-19,121-124].

Zahvaljujući heterogenosti površine ugljeničnih materijala, nemoguće je u potpunosti predvideti adsorpcione kapacite ovih sorbenata pa se dizajniranje sistema za tretman vode zagađene teškim metalima najčešće oslanja na empirijska zapažanja. Ranija ispitivanja adsorpcije teških metala su pokazala da su specifična mesta kiselog karaktera na površini ugljeničnih materijala odgovorna za adsorpciju. U novije vreme ispitivanja pokazuju da pored hidrofilnih karbona, kisele prirode površine, i hidrofobni karboni mogu podjednako dobro da adsorbuju teške metale. Kao parametri koji mogu uticati na adsorpciju jona teških metala navedeni su: hemija površine adsorbenta predstavljena kroz količinu površinskih funkcionalnih grupa i njihov karakter, specifična površina i poroznost, pH vrednost rasvora, površinski naboj ugljeničnog materijala, kao i prisustvo nekog drugog elektrolita koji može ući u kompeticiju sa jonima metala za aktivna mesta na površini adsorbenta [43,125]. Ispitujući mehanizam adsorpcije Sanchez-Polo i Rivera-Utrila [125,126] dolaze do zaključka da na adsorpciju jona teških metala imaju uticaja i elektrostatičke i neelektrostatičke interakcije, pri čemu dominantnu ulogu imaju elektrostatičke interakcije. Rao i saradnici [127], ispitujući adsorpciju teških metala na ugljenične nanotube, navode da na adsorpciju pored elektrostatičkih interakcija utiču i hemijske interakcije između jona metala i površinskih funkcionalnih grupa sorbenta. Usled interakcije kiseoničnih grupa i jona teških metala dolazi do zamene protona iz fenolnih i karboksilnih grupa jonima teških metala iz vodenog rastvora. Kao dokaz postojanja ovakvih interakcija Rao i saradnici navode pad pH vrednosti rastvora iz kog se vrši adsorpcija: pad pH vrednosti je veći sa porastom početne koncentracije jona teških metala, što ukazuje na to da veća količina metala oslobađa više  $H^+$  jona i na taj način utiče na pad pH vrednosti.

Obzirom da elektrostatičke interakcija i hemija površine igraju ključnu ulogu u adsorpciji teških metala, pretpostavlja se da odgovarajuća funkcionalizacija površine može uticati na povećanje adsorpcionog kapaciteta ugljeničnih materijala.

#### **1.3.4.4. Matematičko modelovanje adsorpcije teških metala**

Proces sorpcije zavisi od tri konsektivna koraka: eksternog transporta mase, transporta kroz poroznu matricu adsorbenta i adsorpcije na aktivnim mestima. Eksterni transport mase (kada se adsorpcija vrši uz konstantno mešanje), kao i adsorpcija na aktivnim mestima na površini adsorbensa predstavljaju mnogo brže procese od transporta jona kroz matricu adsorbensa [128]. Na osnovu toga može se reći da proces sorpcije pre svega zavisi od difuzije jona kroz poroznu matricu. U ovom delu ispitivanja razvijen je matematički model koji ima za cilj opisivanje fenomena transporta jona metala, modelovanje profila koncentracije jona kroz matricu adsorbenta, kao i optimizaciju samog procesa sorpcije. Razvoj matematičkog modela, pored opisivanja transporta jona teških metala, uključuje u razmatranje i različite strukturne karakteristike ispitivanih karbonizovanih vlakana konoplje. Stoga se kao rezultat modelovanja, pored efektivnog koeficijenta difuzije i profila koncentracija, dobijaju i veličine koje karakterišu površinsku strukturu ispitivanih ugljeničnih materijala: zavisnost zapremine pora od prečnika pora, poroznost i prosečnu izuvijanost pora (eng. tortuosity).

Ovako razvijen matematički model od izuzetnog je značaja prilikom dizajniranja kako samog adsorbenta, tako i procesa sorpcije teških metala. Takođe, veličine dobijene kao rezultat matematičkog modela, pre svega efektivni koeficijent difuzije, pružaju bolji uvid u složeni proces transporta jona kroz poroznu matricu adsorbenta.

#### **1.4. Spontano taloženje srebra na površini ugljeničnih materijala**

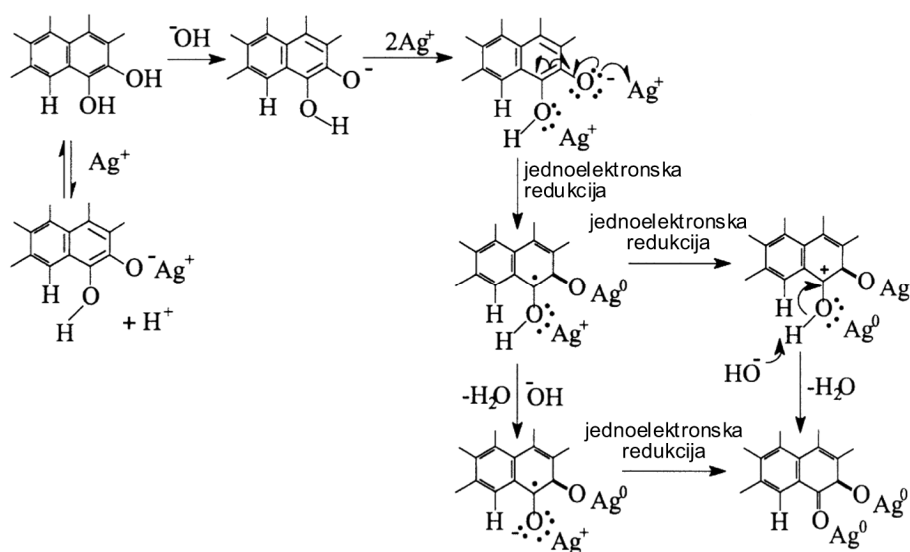
Poznata je sposobnost karbonskih materijala da spontano taloži plemenite metale iz rastvora njihovih soli [129-131]. Na izdvajanje srebra na površini karbonskih materijala u velikoj meri utiče koncentracija rastvora soli srebra, kao i vreme kontakta rastvora i površine materijala [132,133], specifična površina i prisustvo oksidnih funkcionalnih grupa. Srebro se u znatno većoj količini izdvaja na materijalima koji poseduju veću specifičnu površinu i veću količinu funkcionalnih grupa [131].

Međutim, mehanizam izdvajanja srebra još uvek nije poznat, ali se u literaturi mogu naći primeri mogućih mehanizama. Tako, Yue i saradnici [131] pretpostavljaju mogućnost odigravanja dva tipa reakcije pri adsorpciji  $\text{Ag}^+$ . Prva mogućnost je odigravanje jonoizmenjivačke reakcije između  $\text{Ag}^+$  i karboksilnih funkcionalnih grupe prisutnih na površini pora:



U ovom slučaju količina adsorbovanog srebra zavisice od početne koncentracije rastvora srebra, količine karboksilnih grupa prisutnih na površini, pH rastvora, kao i od sposobnosti  $\text{Ag}^+$  jona da prodru unutar mikropora karbonskog materijala.

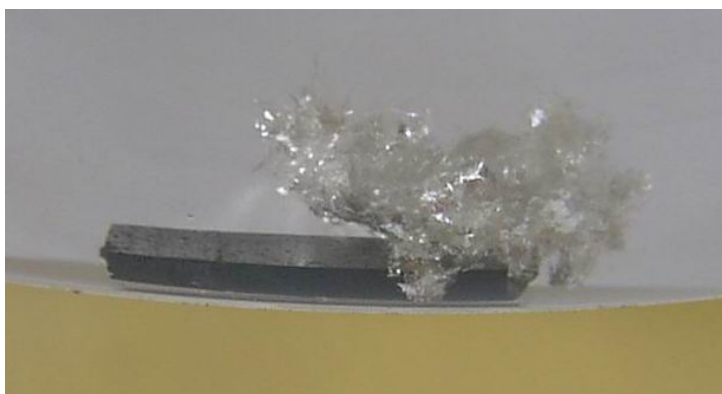
Drugi predloženi mehanizam je redoks adsorpcija jona srebra na površini karbonskog materijala [131,134]. Redukcija jona plemenitih metala na površinama različitih karbonskih materijala opisana je u literaturi [135,136]. Prilikom redukcionne adsorpcije dolazi do oksidacije fenolnih grupa prisutnih na površini u grupe hinonskog tipa, kao što je prikazano na Slici 11.



**Slika 11.** Mehanizam redukcionne adsorpcije  $\text{Ag}^+$  na površini karbonskih materijala [131]

Potvrda za odigravanje ovakvog mehanizma adsorpcije jona srebra dobijena je difrakcijom X zraka [137,138]. Prisustvo izraženih difrakcionih pikova metalnog srebra potvrđuju da je određena količina  $\text{Ag}^+$  redukovana na površini karbonskih materijala do  $\text{Ag}^0$ . Takođe, na površini karbonskih materijala mogu se skanirajućom elektronskom mikroskopijom, pa čak i golim okom (Slika 12), uočiti depoziti metalnog srebra [131,134,139]. Tokom redukcionne adsorpcije joni srebra se adsorbuju na funkcionalnim

grupama koje predstavljaju aktivna mesta za adsorpciju. Redukcijom, srebro blokira dalji pristup velikih  $\text{Ag}^+$  aktivnim mestima u porama. Obzirom da je srebro kao i karbonski materijal provodnik, elektroni za dalju redukciju  $\text{Ag}^+$  mogu dospeti iz mase karbonskog materijala, pa se dalja redukciona adsorpcija srebra odvija na površini kristalnog srebra, što dovodi do rasta depozita metalnog srebra.



**Slika 12.** Optička fotografija staklastog karbona na čijoj je površini istaloženo srebro u obliku razgranatog depozita

Dalja ispitivanja uzoraka karbonskih materijala modifikovanih srebrom, pokazala su da prisustvo deponovanog srebra povećava stabilnost oksidnih funkcionalnih grupa [139]. Za ovako modifikovane materijale proširuje se oblast njihove primene, pa staklasti karbon na kome je izdvojeno srebro ima elektrokatalitičke osobine i može da se koristi kao indikatorska elektroda u potenciometrijskim titracijama [140] i u komercijalne svrhe za izdvajanje plemenitih metala iz ruda koje ih sadrže [129]. Srebro istaloženo na aktivnom uglju i ugljeničnim vlaknima (u obliku filceva i tkanina) ima ulogu baktericida u prečišćavanju vode [141,142]. Na primenu ugljeničnih materijala u dezinfekciji vode, indirektnog uticaja ima i hemija površine, odnosno količina i vrsta površinskih kiseoničnih grupa. Antibakterijska aktivnost ugljeničnih materijala impregnisanih srebrom zavisi kako od količine istaloženog srebra, tako i od spiranja srebra sa površine materijala. Pokazano je da finije čestice srebra, u poređenju sa krupnijim depozitima, pružaju veći otpor spiranju sa površine [133]. Stoga, prisustvo krupnijih depozita srebra na površini ugljeničnih materijala ima negativno dejstvo na antibakterijsku aktivnost ovih materijala, jer ovakve čestice pokazuju veću verovatnoću

spiranja sa površine, pri čemu materijal gubi svoje baktericidno dejstvo [143]. Pokazano je da hemija površine ugljeničnih materijala ima uticaja kako na količinu izdvojenog srebra, tako i na veličinu kristalita srebra [138]. Funkcionalizacija površine ugljeničnih materijala u cilju povećanja količine površinskih grupa koje pri termalnoj dekompoziciji otpuštaju CO, dovodi kako do porasta količine izdvojenog srebra, tako i do obrazovanja finijih kristala. Ovakvom funkcionalizacijom površine ugljeničnih materijala, pre izdvajanja srebra, dobija se materijal dobrih baktericidnih karakteristika [137].

#### 1.4.1. Dezinfekcija vode ugljeničnim materijalima impregnisanim srebrom

Zahvaljujući dobrim adsorpcionim karakteristikama, različiti ugljenični materijali se koriste u procesu prečišćavanja vode za uklanjanje neorganskih i organskih zagađujućih materija (fenoli, deterdženti, pesticidi, ugljovodonici) [144]. Međutim, tokom procesa prečišćavanja, čvrste čestice ugljeničnih materijala postaju plodno tle za razvoj bakterija, pa sam ugljenični materijal postaje zagađivač [145]. U cilju održavanja dobre bakteriološke ispravnosti prečišćene vode, ugljenični materijal koji se koristi kao adsorbent može se impregnirati srebrom kao baktericidom.

Srebro je poznati baktericid [141,142,146-149]. Joni srebra kao i metalno srebro [148] su vrlo toksični za mikroorganizme i pokazuju jak baktericidni efekat prema mnogim vrstama bakterija uključujući i *Escherichia coli*. Mehanizam inhibitornog dejstva srebrovih jona na mikroorganizme može se objasniti na dva načina: prvi je da prilikom tretmana srebrovim jonima DNK mikroorganizama gubi sposobnost umnožavanja, a drugi da dolazi do deaktivacije ćelijskih proteina [148].

U *E. coli* tretiranoj  $Ag^+$  jonima dolazi do skupljanja ili odvajanja membrane citoplazme od ćelijskog zida, što se na TEM fotografiji (Slika 13) [149] vidi kao svetla regija u centru ćelije. U centru te svetle regije pozicionirani su kondenzovani molekuli DNK. Korišćenjem difrakcije X zraka u unutrašnjosti ćelije je potvrđeno prisustvo srebra. Ove pojave daju moguće objašnjenje dejstva srebra na bakterije, kao i odbrambenog mehanizma ćelije. DNK sadrži najvažnije genetičke informacije vezane za ćeliju. Bilo kakav negativan uticaj na DNK molekul može dovesti do mutacije ili izumiranja organizma. Iz tog razloga sasvim je prirodno da u ćeliji postoji mehanizam sprečavanja negativnih uticaja na DNK molekul. Svetla regija oko kondenzovanih

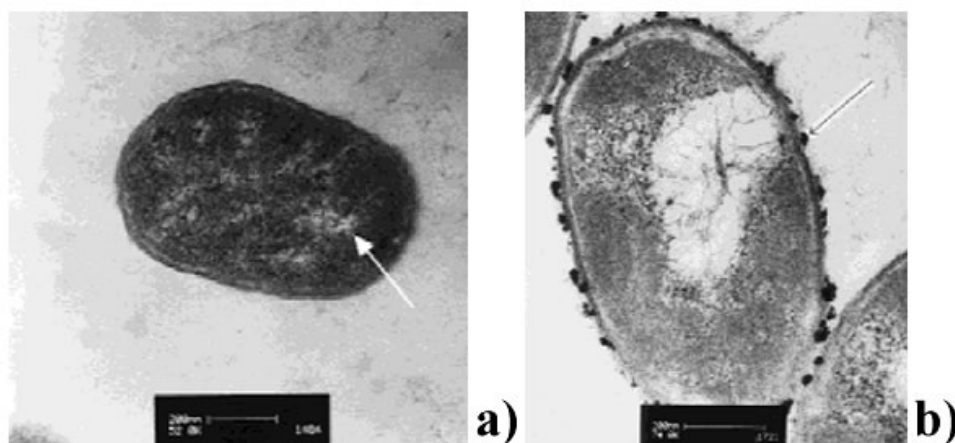


molekula DNK u ćeliji najverovatnije ima zaštitinu ulogu jer unutar svetle regije nema srebra.

Zagrevanjem ćelija mikroorganizama primećeno je da u ćeliji dolazi do nastajanja molekula proteina male molekulske mase koji konglomerišu okružujući jezgro ćelije sa DNK molekulima. Ovo predstavlja odbrambeni mehanizam ćelije pa će ona na sličan način odgovoriti i na dejstvo jona srebra. Međutim, ako je napad na ćeliju izuzetno jak, svetla centralna regija, pa čak i ćelijski zid, mogu popustiti i pući, pri čemu srebro prodire u unutrašnjost ćelije. Poznato je da se DNK može replicirati samo kada je molekul u normalnom stanju, a da kondenzovani molekuli gube sposobnost repliciranja, pa ćelije tretirane srebrom neće rasti, niti se umnožavati.

Jedan od mogućih mehanizama antibakterijskog dejstva srebra je da kondenzovanjem molekuli DNK gube sposobnost replikacije.

Drugo moguće objašnjenje mehanizma dejstva srebra na bakterije je vezivanje srebra za tiolne grupe proteina pri čemu dolazi do deaktivacije enzima. Tiolne grupe predstavljaju delove proteina odgovorne za enzimsku aktivnost. Prodiranje srebra u ćeliju bakterije može dovesti do stvaranja depozita proteina u ćeliji koji se na TEM fotografijama (Slika 13) vide kao tamne granule [149].



**Slika 13.** TEM fotografije *E.coli* a) netretirane b) tretirane srebrovim jonima [149]

Ukupan spektar delovanja srebra još uvek nije potpuno procenjen tako da se u budućnosti očekuje još šira upotreba srebra kao moćnog kliničkog sredstva protiv infekcija.

## **2. Eksperimentalni deo**

### **2.1. Materijal**

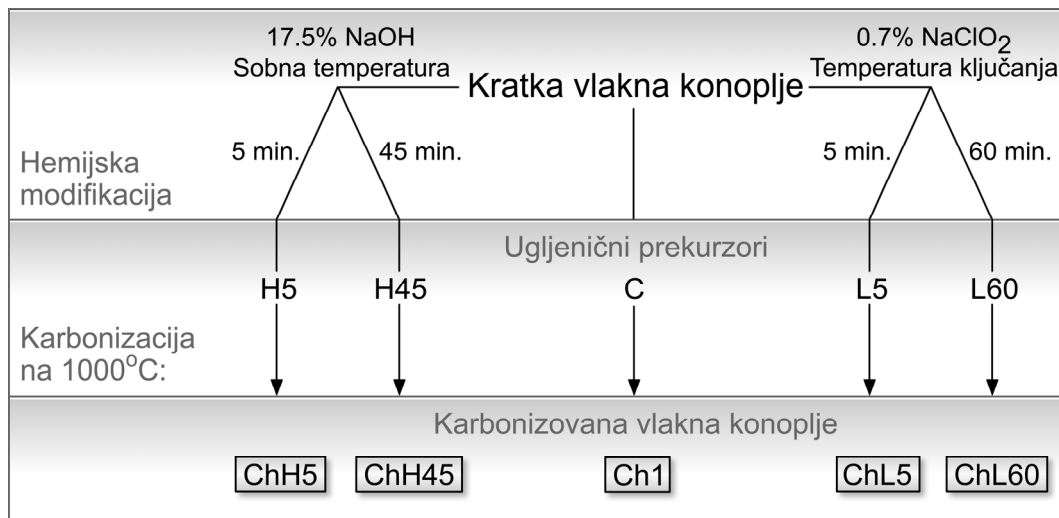
U ovom radu korišćena su dva ugljenična materijala različite morfologije: karbon monolit i karbonizovana vlakna konoplje.

Korišćeni karbon monolit (CM), u obliku cilindra ( $L=3$  cm,  $d=1,8$  cm) sa 8600 kapilarnih kolona unutar materijala, proizveden je u “Fractal Carbon”, London, UK. Karbon monolit je kompozitni material izrađen od staklastog karbona, dok je unutrašnjost kapilarnih kolona obložena aktivnim ugljem. Uzorci karbon monolita korišćeni u ovom radu karbonizovani su na temperaturi od  $700^{\circ}\text{C}$  i  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Kao sirovina za dobijanje karbonizovanih vlakana konoplje korišćena su otpadna kratka i zamršena vlakna konoplje dobijena iz kompanije ITES iz Odžaka. Hemijski sastav korišćenih vlakana je: 1,50% komponenti rastvornih u vodi, 0,69% masti i voskova, 1,39% pektina, 78,15% celuloze, 6,06% lignina, 10,72% hemiceluloze [23,24].

#### **2.1.1. Ispitivanje uticaja strukturnih parametara ugljeničnog prekursora na karakteristike karbonizovanog materijala**

Obzirom da površinske, a samim tim i adsorpcione karakteristike ugljeničnih materijala zavise od karakteristika polazne sirovine [3], u ovom delu su, kao polazne sirovine za dobijanje ugljeničnih materijala, korišćena nemodifikovana i hemijski modifikovana kratka vlakna konoplje. Kratka vlakna konoplje podvrgnuta su hemijskom tretmanu u cilju dobijanja ugljeničnih prekursora različitog hemijskog sastava. Hemijski tretman je baziran na progresivnom uklanjanju hemiceluloze, odnosno lignina, kao što je opisano u literaturi [23]. Progresivno uklanjanje hemiceluloze postignuto je tretiranjem vlakana sa 17.5% NaOH, na sobnoj temperaturi tokom 5, odnosno 45 minuta. U cilju progresivnog uklanjanja lignina vlakna su tretirana sa 0.7%  $\text{NaClO}_2$ , na temperaturi ključanja tokom 5, odnosno 60 minuta. Rezultat hemijskog tretmana su vlakna izmenjenog hemijskog sastava u odnosu na polazno vlakno. Polazno i modifikovana vlakna su zatim karbonizovana do  $1000^{\circ}\text{C}$ , brzinom grejanja od  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  i pri konstantnom protoku azota. Na ovaj način dobijeno je pet uzoraka karbonizovanih vlakana konoplje. Lista uzoraka i šematski prikaz njihovog dobijanja dati su na Slici 14.



**Slika 14.** Uzorci karbonizovanih vlakana konoplje dobijeni karbonizacijom polaznih i modifikovanih vlakana

Ovako dobijeni uzorci ugljeničnih materijala ispitivani su sa aspekta površinskih karakteristika, adsorpcije teških metala i mogućnosti korišćenja ovih materijala kao sorbenata pesticida u metodi ekstrakcije na čvrstoj fazi.

### 2.1.2. Mehanizam procesa aktivacije karbonizovanih vlakana konoplje

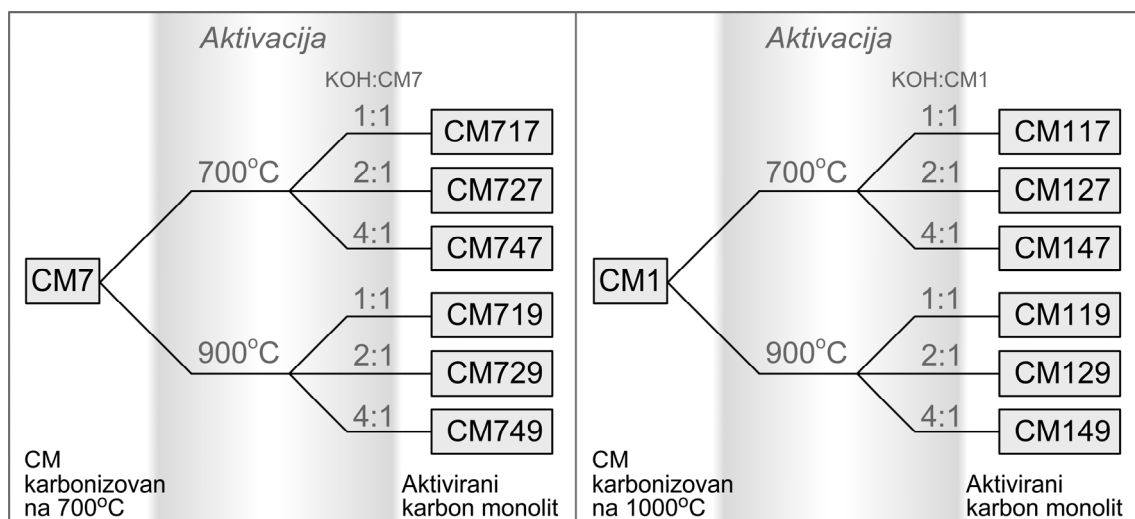
U cilju sticanja boljeg uvida u sam proces aktivacije, metodom TPD-MS je praćeno izdvajanje gasovitih proizvoda nastalih aktivacijom. Smeša dobijena mešanjem KOH i vlakana konoplje karbonizovanih na 1000°C (Ch1), u različitim odnosima KOH : Ch1, podvrgnuta je TPD analizi. Uslovi TPD eksperimenta su podešeni tako da simuliraju uslove aktivacije: zagrevanje smeše najpre je vršeno brzinom od 5°C/min u inertnoj atmosferi azota, do temperature od 900°C. Obzirom da do temperature od 500°C nije bilo značajnijeg izdvajanja gasovitih proizvoda, u ponovljenom eksperimentu je zagrevanje do 500°C vršeno nešto brže, a nakon 500°C, brzinom od 5°C/min. Izdvajanje gasovitih proizvoda, nastalih tokom procesa aktivacije, praćeno je Extorr 3000 kvadrupolnim masenim spektrometrom.

### 2.1.3. Ispitivanje uticaja parametara karbonizacije i aktivacije ugljeničnih materijala na adsorpciju pesticida

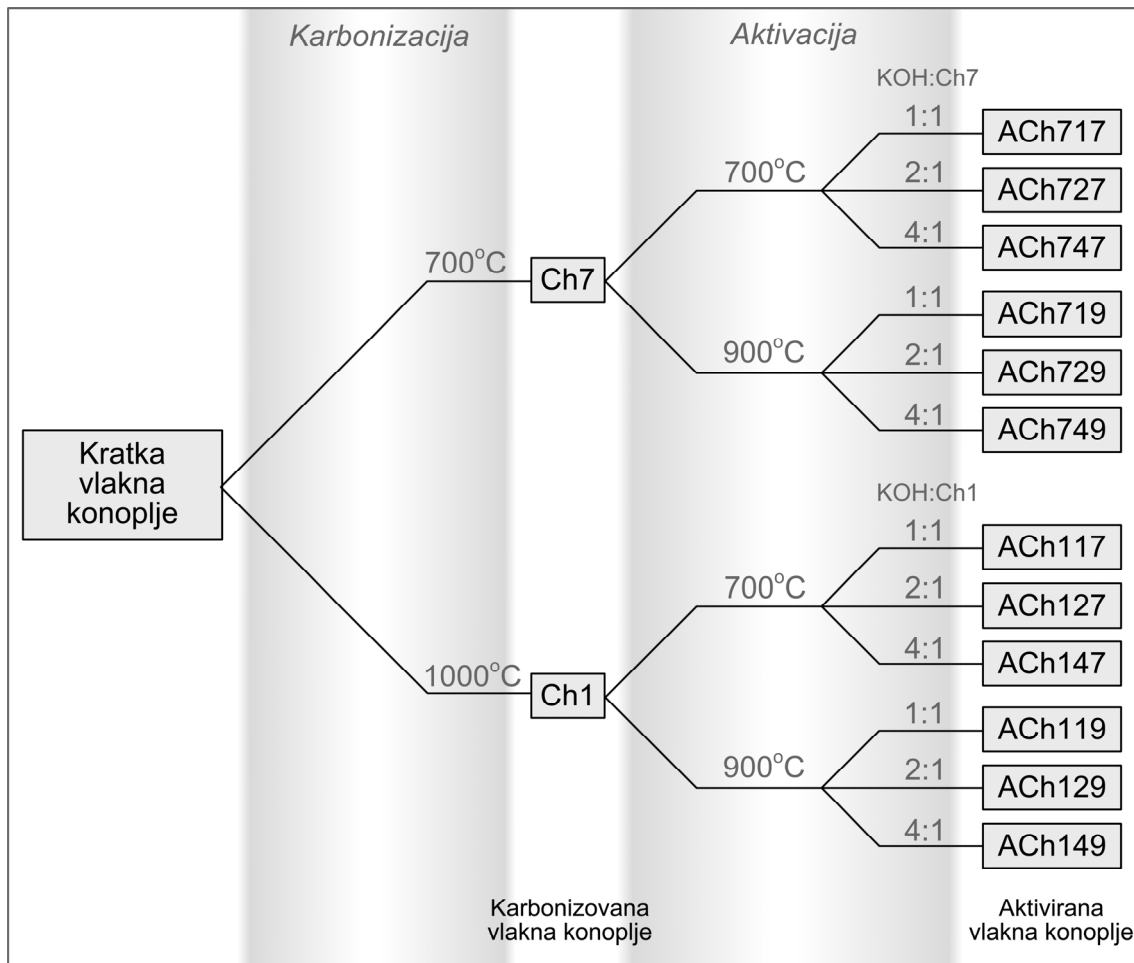
U cilju ispitivanja uticaja parametara proizvodnje ugljeničnih materijala na njihove adsorpcione karakteristike, variranjem parametara karbonizacije i aktivacije dobijeni su različiti uzorci aktiviranog karbon monolita i aktiviranih vlakana konoplje. Karbinizacija i aktivacija uzorka su vršene tzv. dvostepenim procesom [8]: ugljenični prekursori su najpre karbonizovani, nakon čega je vršena aktivacija karbonizovanog materijala. Karbonizacija i aktivacija su vršene u Laboratoriji za fiziku, Instituta za nuklearne nauke Vinča.

**Karbonizacija ugljeničnih prekursora.** Karbonizacija kratkih i zamršenih vlakana konoplje vršena je u električnoj peći, u inertnoj atmosferi azota pri brzini grejanja od 5°C/min. Za temperaturu karbonizacije odabrane su vrednosti od 700°C i 1000°C.

**Aktivacija karbonizovanog materijala.** Karbon monolit i karbonizovana vlakna konoplje aktivirana su korišćenjem kalijum-hidroksida kao aktivirajućeg agensa. Različiti uzorci ugljeničnih materijala dobijeni su variranjem odnosa aktivirajućeg agensa i karbonizovanog materijala (1:1, 2:1 i 4:1). Aktivacija je vršena u električnoj peći, u inertnoj atmosferi azota pri brzini grejanja od 5°C/min, do temperature od 700°C, odnosno 900°C.



**Slika 15.** Parametri karbonizacije i aktivacije i šematski prikaz dobijanja uzoraka aktiviranog karbon monolita



**Slika 16.** Parametri karbonizacije i aktivacije i šematski prikaz dobijanja uzoraka aktiviranih vlakana konoplje

Adsorpcione karakteristike tako dobijenih materijala ispitane su određivanjem specifične površine dinamičkom metodom i adsorpcijom pesticida iz smeše pet pesticida. Šematski prikaz i parametri dobijanja uzoraka aktiviranog karbon monolita i aktiviranih vlakana konoplje dati su na Slikama 15 i 16.

Nakon određivanja adsorpcionih kapaciteta ispitivanih materijala, za dalja ispitivanja izabrani su uzorci aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita, koji pokazuju visoku efikasnost u uklanjanju pesticida.

#### 2.1.4. Hemijska modifikacija površine karbon monolita

Hemijska modifikacija podrazumevala je tretiranje površine CM (uzorak CM719) rastvorima HNO<sub>3</sub>, KOH i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. CM/HNO<sub>3</sub> i CM/KOH dobijeni su četvoročasovnim zagrevanjem CM u rastvoru 5 M HNO<sub>3</sub>, odnosno 4 M KOH, dok je

CM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dobijen potapanjem u 4 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nakon hemijskog tretmana dobijeni uzorci (Tabela 2) su ispirani destilovanom vodom do neutralne pH vrednosti i sušeni 24 h na temperaturi od 110°C.

**Tabela 2.** Hemijska modifikacija površine karbon monolita

Uzorak	Hemijski agens	Temperatura modifikacije	Vreme modifikovanja, h
CM	Nemodifikovan	-	-
CM/HNO <sub>3</sub>	5 M HNO <sub>3</sub>	~ 80°C	4
CM/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sobna temperatura	36
CM/KOH	4 M KOH	~ 80°C	4

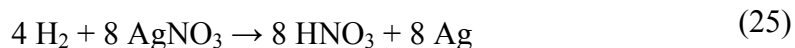
#### 2.1.5. Priprema uzoraka aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita impregniranih srebrom

Na osnovu rezultata dobijenih ispitivanjem kinetike, izabrane su optimalne koncentracije i zapremine rastvora srebro-nitrata kao i mase materijala za dobijanje ugljeničnih materijala impregniranih srebrom. Rastvor AgNO<sub>3</sub> koncentracije 100 mg/dm<sup>3</sup> propušan je kroz karbon monolit i ujedno je praćen sadržaj vezanog srebra, merenjem koncentracije srebra u propuštenom rastvoru. Kada je masa izdvojenog srebra dostigla odgovarajući vrednost, oko 5 mg/g, postupak je prekinut. Na ovaj način dobijena su dva uzorka karbon monolita impregniranog srebrom. Dva uzorka aktiviranih vlakana konoplje impregniranih srebrom dobijena su potapanjem 1,5 g materijala u 200 cm<sup>3</sup> rastvora AgNO<sub>3</sub> u kome je početna koncentracija srebra bila 50 mg/dm<sup>3</sup>. Proces impregnacije prekinut je nakon 20 h, kako bi se dobio materijal sa uporedivom količinom deponovanog srebra.

Nakon impregnacije po jedan uzorak CM/Ag i ACh129/Ag je ispran destilovanom vodom od rezidua AgNO<sub>3</sub>, dok je na preostalim uzorcima izvršena redukcija izdvojenog srebra korišćenjem NaBH<sub>4</sub>. Proces redukcije vršen je sa ciljem dobijanja uzoraka ugljeničnih materijala impregniranih srebrom na kojima je srebro bolje fiksirano na površini.

Rastvor natrijum bor-hidrida (0,1547 g NaBH<sub>4</sub> rastvoreno je u 50 ml destilovane vode) je u malim porcijama prelišan preko osušenih uzoraka ugljeničnih materijala

impregnisanih srebrom. Izvođenje ovog eksperimenta praćeno je blagim šuštanjem, koje je izazvano oslobađanjem molekula vodonika (H<sub>2</sub>) prema sledećoj reakciji:



Natrijum bor-hidrid je dodat u višku da bi se reakcija odigrala do kraja. Po završetku redukcije, materijal je ispran destilovanom vodom od viška NaBH<sub>4</sub>, i na taj način su dobijeni materijali za dalja ispitivanja. U Tabeli 3. dati su materijali korišćeni u ispitivanjima antimikrobne aktivnosti.

**Tabela 3.** Uzorci materijala korišćeni u ispitivanju antimikrobne aktivnosti

Materijal	Količina izdvojenog srebra, mg/g	Redukcija
CM/Ag	3,42	-
CM/Ag,h	3,42	+
ACh129/Ag	4,55	-
ACh129/Ag,h	4,55	+

## 2.2. Karakterizacija površine ugljeničnih materijala

Karakterizacija površine ispitivanih ugljeničnih materijala izvršena je sledećim ispitivanjima:

- određivanjem poroznosti površine ispitivanih materijala,
- određivanjem vrste i količine površinskih funkcionalnih grupa, metodom temperaturno programirane desorpcije (TPD) i kiselo/bazne titracije,
- određivanjem tačke nultog naelektrisanja površine, metodom masene titracije,
- ispitivanjem strukture površine i morfologije ugljeničnih materijala, kao i morfologije depozita srebra na površini ugljeničnih materijala, skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i
- rendgenskom difrakcionom analizom, za ispitivanje strukture i kristalčnosti depozita srebra na površini ugljeničnih materijala.

## **2.2.1. Ispitivanje poroznosti površine**

### **2.2.1.1. Određivanje specifične površine dinamičkom metodom**

Dinamička metoda određivanja specifične površine zasniva se na BET metodi i svodi se na merenje količine adsorbovanog azota u monomolekulskom sloju. Uzorci ugljeničnog materijala, tačno odmerene mase ( $\pm 0,001$  g) od oko 0,1 g, smešteni su u specijalne kivete i odgrejani na temperaturi  $150 \pm 5^\circ\text{C}$ . Specifična površina određivana je adsorpcijom azota na temperaturi tečnog azota na instrumentu Automatic Surface Area Analyzer, model 4200 (Leeds & Northrup Instruments, USA).

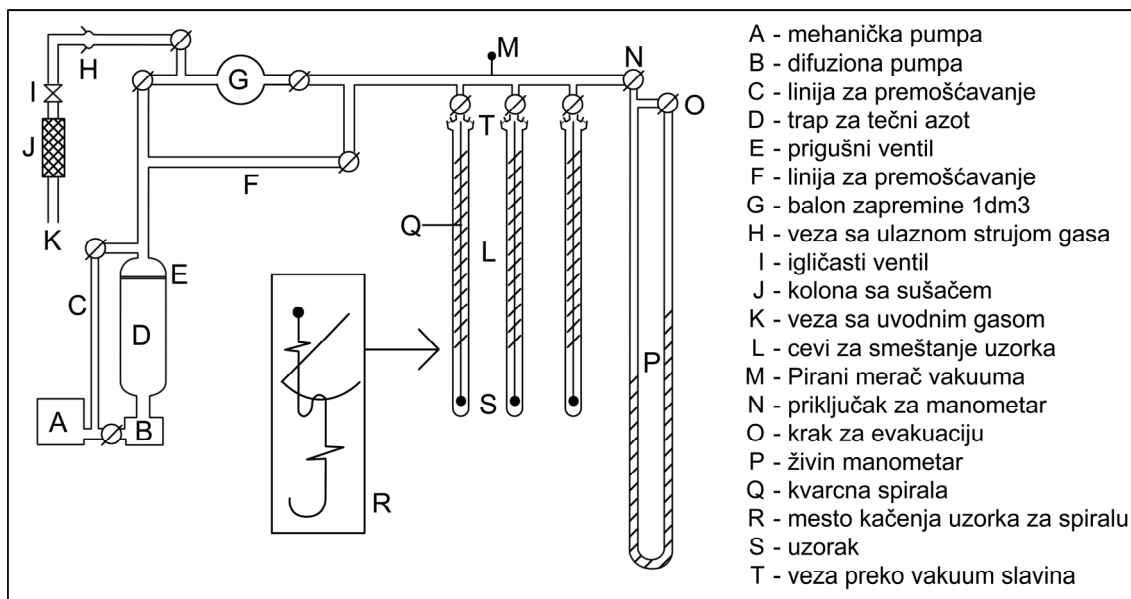
### **2.2.1.2. Određivanje specifične površine i poroznosti**

Merenja specifične površine ispitivanih ugljeničnih materijala izvršena su u Laboratoriji za materijale, Instituta za nuklearne nauke Vinča (Mak Benova vaga) i na Katedri za neorgansku-hemijsku tehnologiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta (Surface and Porosity Analyzer, Micromeritics ASAP 2020, Micromeritics Instrument Corporation, U.S.), Univerziteta u Beogradu.

Određivanje specifične površine ugljeničnih materijala vršeno je određivanjem adsorpcionih i desorpcionih izoterma azota, u statičkim uslovima, na temperaturi tečnog azota ( $-196^\circ\text{C}$ ). Prilikom korišćenja Mak Benova (McBain) vage, čiji je šematski prikaz dat na Slici 17, promena mase uzorka usled adsorpcije ili desorpcije gasa određivana je iz promene dužine kvarcne spirale na koju je okačen uzorak. Promena dužine spirale očitavana je pomoću katetometra.

Pre početka merenja uzorak ugljeničnog materijala je degasiran na  $120^\circ\text{C}$  i vakuumiran u toku 24 h. Postignuti vakuum meren je pomoću Pirani merača (opseg merenja  $5,6 \times 10^{-3}$  -  $1 \times 10^3$  mbar, sa greškom merenja 2% za pritisak  $\leq 10^{-2}$  mbar). U opsegu veličina reda *mbar* merenje pritiska vršeno je živinim manometrom.





**Slika 17.** Šematski prikaz aparature za merenje specifične površine – Laboratorija za materijala, Institut za nuklearne nauke Vinča

Analiza rezultata podrazumevala je određivanje specifične površine uzorka korišćenjem BET jednačine [150]. Raspodela pora određena je iz desorpcione grane izoterme, korišćenjem metode koju su predložili Baret, Džojner i Halenda (Barret, Joyner, Halenda) - BJH metode [151]. Ova metoda daje vezu između desorpcione izoterme azota na temperaturi tečnog azota i raspodele zapremine pora i specifične površine u odnosu na prečnik pora. Metoda se zasniva na pretpostavkama da je ravnoteža između gasovite i adsorbovane faze tokom desorpcije određena mehanizmima fizičke adsorpcije na zidovima pora i kapilarnom kondenzacijom u unutrašnjosti pora. Mezoporozna površina (zajedno sa spoljašnjom površinom) i mikroporozna zapremina određene su  $\alpha_s$  metodom [152-154].  $\alpha_s$  metoda visoke rezolucije zasniva se na poređenju adsorpcije na ispitivanom uzorku i na referentnom uzorku dobro definisane površine. U ovoj metodi, adsorpciona izoterma za dati porozni materijal,  $v(P)$ , izražava se kao funkcija standardne relativne adsorpcije,  $\alpha_s$ , za makroporozni, referentni adsorbent. Standardna relativna adsorpcija,  $\alpha_s$ , definiše se kao odnos adsorbovanog udela na referentnom uzorku u funkciji od relativnog pritiska,  $v_{ref}(P)$ , i adsorbovanog udela na relativnom pritisku  $P/P_0 = 0,4$ ,  $v_{0,4ref}$ .

$$\alpha_s = \frac{v_{ref}(P)}{v_{0,4ref}} \quad (27)$$

Prelaz iz  $\nu(P)$  u  $\nu(\alpha_s)$  je jednostavan jer veza između  $P$  i  $\alpha_s$  može da se nađe iz adsorpcijske izoterme za referentni uzorak. Određivanjem nagiba  $\eta$ , i odsečka  $\nu_{mi}$ ,  $\alpha_s$  prave omogućeno je izračunavanje spoljašnje i mezoporozne površine korišćenjem jednačine (28) kao i mikroporozne zapremine korišćenjem jednačine (29):

$$S_{meso} = \frac{\eta S_{BET,ref}}{V_{0,4ref}} \quad (28)$$

$$V_{mi} = \nu_m C_f \quad (29)$$

gde je:  $S_{BET,ref}$ ,  $m^2 g^{-1}$  – specifična površina referentnog uzorka  
 $C_f$  – konverzioni faktor, za  $N_2$  na 77 K  $C_f = 0,0015468$ .

Mikroporozna površina izračunata je oduzimanjem mezoporozne površine od ukupne površine izračunate primenom BET jednačine.

## 2.2.2. Određivanje površinskih grupa

### 2.2.2.1. Temperaturno programirana desorpcija – masena spektrometrija

Temperaturno programirana desorpcija u kombinaciji sa masenom spektrometrijom (TPD-MS) korišćena je za određivanje prirode i termalne stabilnosti funkcionalnih grupa na površini ugljeničnih materijala. Merenja su izvršena u Laboratoriji za fiziku Instituta za nuklearne nauke Vinča. TPD aparatura se sastoji od kvarcne cevi koja se smešta u električnu peć. Tačno odmerena masa uzorka od 0,1 g smešta se u kvarcnu cev i najpre se degasira na pritisku od  $10^{-7}$  torr i sobnoj temperaturi, a zatim podvrgava temperaturno programiranoj desorpciji sa linearnom brzinom grejanja od  $10^\circ C/min$  sve dok temperatura ne dostigne  $900^\circ C$ . Sva merenja se izvode pod visokim vakuumom. Količina otpuštenih CO i CO<sub>2</sub> sa površine materijala prati se Extorr 3000 kvadrupolnim masenim spektrometrom.

Temperatura na kojoj dolazi do dekompozicije funkcionalnih grupa zavisi od jačine veza u odgovarajućoj kiseoničnoj grupi, dok količina otpuštenih gasova odgovara količini funkcionalnih grupa. U cilju dobijanja kvantitativnih rezultata, najpre je izvršena kalibracija instrumenta na osnovu količine CO i CO<sub>2</sub> oslobođenih pri termičkoj dekompoziciji kalcijum karbonata i kalcijum oksalata *p.a.* čistoće. Eksperimentalni uslovi slični su onima opisanim u literaturi [155]. Tačno odmerene količine CaCO<sub>3</sub> i CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> najpre su degazirane u kvarcnoj cevi na pritisku od  $10^{-7}$  torr i sobnoj temperaturi. Posle degaziranja uzorci hemikalija su podvrgnuti temperaturno

programiranoj desorpciji do 900°C pri brzini zagrevanja od 10°C/min. Kalibracijom sistema dobijene su konstante sistema neophodne za izračunavanje količine kiseoničnih funkcionalnih grupa.

#### **2.2.2.2. Metoda kiselo/bazne titracije**

Za određivanje količine kiselih i baznih površinskih grupa korišćena je metoda kiselo/bazne titracije.

Za određivanje kiselih grupa uzorci ugljeničnih materijala mase 0,1 g prelivevi su sa 10,0 cm<sup>3</sup> baze (0,1M NaOH) i vršeno je uravnoteženje u toku 24 h. Posle isteka 24 h rastvori sa uzorcima materijala procedeni su u normalne sudove od 50,0 cm<sup>3</sup>, uzorci isprani i normalni sudovi dopunjeni destilovanom vodom do oznake. Odpipetirano je po 25,0 cm<sup>3</sup> svakog od rastvora i titrisano rastvorom 0,1 M HCl.

Bazne grupe su određivane na sličan način, potapanjem 0.1 g ugljeničnih materijala u 10 cm<sup>3</sup> 0.1 M rastvora HCl. Posle uravnoteženja procedeni rastvori su titrisani rastvorom 0.1 M NaOH. Paralelno su titrisane i slepe probe (rastvori baze i kiseline bez uzoraka materijala).

#### **2.2.3. Određivanje tačke nultog naelektrisanja**

Tačka nultog naelektrisanja (point of zero charge – PZC) određivana je metodom masene titracije.

Odmerene su različite mase (0.05, 0.1, 0.5, 1 i 10 masenih procenata) uzoraka ugljeničnih materijala i prelivevi sa 10 cm<sup>3</sup> 0.1 M rastvora KCl u odgovarajućim sudovima. Rastvor KCl je pripremljen sa prokuvanom destilovanom vodom u cilju uklanjanja CO<sub>2</sub>. Kako bi se sprečio kontakt rastvora sa okolnim vazduhom, sudovi su držani u atmosferi argona. Rastvor sa materijalom je držan preko noći na konstantnoj temperaturi uz mešanje. Po uravnoteženju, merene su ravnotežne pH vrednosti smeša, a granična pH vrednost jednaka je vrednosti PZC.

#### **2.2.4. Određivanje pH vrednosti vodene suspenzije uzoraka ugljeničnih materijala**

Suspenzija ugljeničnog materijala i prokuvane destilovane vode (u cilju uklanjanja rastvorenog CO<sub>2</sub>) pripremljena je u odnosu 10 ml/g. pH vrednosti vodene suspenzije (eng. pH slurry) ugljeničnih materijala merene su do postizanja konstantne

vrednosti, uz konstantno mešanje. Vrednost pH dobijena nakon uravnoteženja predstavlja *pH slurry*.

### **2.2.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija**

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) je korišćen u cilju ispitivanja površinske strukture i morfologije ispitivanih ugljeničnih materijala. Ova ispitivanja su izvršena na Rudarsko-geološkom fakultetu (SEM JEOL JSM-6610LV), Univerziteta u Beogradu kao i na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju, (SEM JEOL JSM 5800 operated at 20 keV) na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu.

Takođe, skenirajuća elektronska mikroskopija je korišćena za ispitivanje depozita srebra, kao i razlika u njihovoj veličini i morfologiji, a koje se mogu javiti kao posledice vrste ugljeničnog materijala ili načina tretiranja uzoraka.

### **2.2.6. Rendgenska difrakciona analiza**

Rendgenska difrakciona analiza (difrakcija X-zraka) je korišćena za ispitivanje strukture i kristalčnosti depozita srebra na površini ugljeničnih materijala. Ova merenja su izvršena u Institutu za nuklearne nauke Vinča na Philips 1050 difraktometru. Uzorci karbonskih materijala su sprašeni, a difrakcione linije su merene korišćenjem  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  radijacijom sa Ni filtrom.

Obzirom da karbonski materijali nisu kristalni, očekuju se široke razvučene trake, a kristalno srebro izdvojeno na površini trebalo bi da pokaže oštre maksimume.

### **2.3. Izdvajanje srebra na površini aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita**

Ispitivani ugljenični materijali impregnisani su srebrom, procesom spontanog izdvajanja srebra iz rastvora srebro-nitrata. Ispitivanje kinetike adsorpcije srebra na površini aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita vršeno je u šaržnom sistemu uz konstantno mešanje. Impregnacija je vršena iz  $100 \text{ cm}^3$  rastvora  $\text{AgNO}_3$  u kom je početna koncentracija srebra bila  $50 \text{ mg/dm}^3$ . U određenim vremenskim intervalima uzimane su probe, i pad koncentracije usled adsorpcije ispitivan je korišćenjem atomskog absorpcionog spektrometra (Pye Unicam SP9, Ltd., UK). Količina deponovanog srebra ispitivana je u funkciji dužine vremena kontakta materijala sa rastvorom  $\text{AgNO}_3$ .

U cilju ispitivanja uticaja kiseoničnih grupa sa površine karbon monolita na količinu izdvojenog depozita srebra, kao i na veličinu kristalita metalnog depozita, korišćena je hemijska modifikacija karbon monolita. Metodom TPD-MS određena je količina površinskih grupa pre i posle deponovanja srebra na površini nemodifikovanog i modifikovanih uzoraka karbon monolita. Nakon određivanja količine deponovanog srebra i veličine kristalita Ag, metodom difrakcije X-zraka, uspostavljena je korelacija između ovih veličina i sadržaja kiseoničnih grupa.

Spontano izdvajanje srebra na površini aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita, iskorišćeno je za dobijanje ugljeničnih materijala impregnisanih srebrom i njihovu primenu u dezinfekciji vode.

### **2.3.1. Dezinfekcija vode korišćenjem ugljeničnih materijala impregnisanih srebrom**

Ispitivanja antibakterijske i antimikrobne aktivnosti uzoraka ugljeničnih materijala impregnisanih srebrom, u šaržnom i protočnom sistemu, izvedena su u Laboratoriji za mikrobiologiju, Katedre za biohemijsko inženjerstvo i biotehnologiju, na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu.

U ovom delu rada ispitivane su antibakterijske osobine uzoraka karbon monolita i aktiviranih vlakana konoplje modifikovanih srebrom kao baktericidom, i mogućnost njihovog korišćenja u izradi filtera za prečišćavanje vode zagađene bakterijama. Antibakterijske osobine dobijenih uzoraka materijala na bakteriju *Escherichia coli* ispitane su standardnim mikrobiološkim metodama. U slučaju karbon monolita ispitivanja su vršena u protočnom, dok su u slučaju aktiviranih vlakana konoplje ispitivanja vršena u šaržnom sistemu. Ispitano je, takođe, antimikrobno dejstvo uzoraka ugljeničnih materijala impregnisanih srebrom na smešu sledećih kultura: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* i *Candida albicans*. Preliminarna ispitivanja baktericidnog dejstva uzoraka karbon monolita impregnisanih srebrom sastojala su se u određivanju inhibitorne aktivnosti ispitivanog materijala metodom difuzije na agarnoj ploči.

***Određivanje inhibitorne aktivnosti uzoraka karbon monolita metodom difuzije na agarnoj ploči.*** Petrijeva kutija sa hranljivom podlogom je prelivena top-agarom (0,6% agara u hranljivom medijumu) inokulisanim prekonocnom kulturom *E. coli* ATCC 25922. Nakon očvršćavanja na podloge u Petrijevim kutijama naneti su uzorci

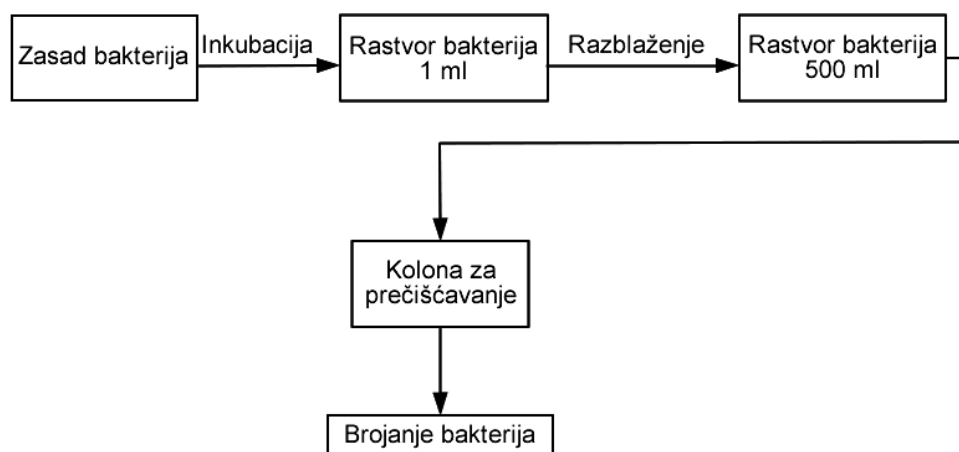
karbon monolita impregnirani srebrom. Antibakterijska aktivnost uzorka karbon monolita ispitana je isecanjem diskova sa vrha i dna CM cevčice i u tom obliku su naneti na podlogu. Ploče su inkubirane na 37°C 24 sata, nakon čega je očitavan rezultat. Pozitivan rezultat se ogleda u pojavi bistre zone (u kojoj nema rasta indikatorskog soja) oko diskova karbon monolita.

***Ispitivanje baktericidnog dejstva uzoraka karbon monolita i aktiviranih vlakana konoplje impregnisanih srebrom.*** Za izvođenje eksperimenta u protočnom sistemu korišćeni su uzorci CM/Ag i CM/Ag,h. Šematski prikaz izvođenja eksperimenta dat je na Slici 18. U erlenmajeru je odmereno 0,5 dm<sup>3</sup> destilovane vode koja je zatim sterilisana u autoklavu. Nakon sterilizacije destilovana voda (supstrat) je inokulisana sa 1 cm<sup>3</sup> prekončne kulture bakterije *E.coli* ATCC 25922. Na taj način su dobijeni:

- rastvor bakterije *E. coli* sa početnim brojem bakterija reda veličine 10<sup>4</sup>. Kroz svaki filterski materijal propušteno je 0,5 dm<sup>3</sup> rastvora bakterija, protokom od 6 cm<sup>3</sup>/min, odnosno 12 cm<sup>3</sup>/min.
- rastvor bakterija *E.coli* sa početnim brojem bakterija reda veličine 10<sup>2</sup>. Kroz svaki od filtera propušteno je po 0,2 dm<sup>3</sup> ovog rastvora pri protoku od 6 cm<sup>3</sup>/min, odnosno 12 cm<sup>3</sup>/min.

Početni broj bakterija reda veličine 10<sup>4</sup> je standardna veličina koja se koristi u ovoj vrsti eksperimenata, i prilično je visoka u poređenju sa realnim uslovima. U cilju ispitivanja antibakterijskog dejstva uzoraka karbonskih materijala u realnijim, relativno mogućim uslovima, korišćen je rastvor *E. coli* sa početnim brojem bakterija reda veličine 10<sup>2</sup>.

Voda zagađena bakterijama propuštanja je kroz uzorke karbon monolita i posle svakih 100 cm<sup>3</sup> uzimane su probe od 1 – 2 cm<sup>3</sup> propušenog rastvora. Probe uzimane pri propuštanju rastvora sa početnim brojem bakterija 10<sup>4</sup> razblaživane su i vršeno je zasejavanje Petrijevih kutija kako bi se odredio broj živih ćelija. Probe uzimane po propuštanju rastvora sa manjom koncentracijom bakterija, zasejavane su direktno na Petrijevim kutijama bez prethodnog razblaženja (razblaživanje nije izvršeno jer je početni broj bakterija nizak, te se očekuju pojedinačne i pregledne kolonije). Nakon 48 h vršeno je brojanje kolonija izraslih u Petrijevim kutijama.



Slika 18. Šema protočnog sistema

Antibakterijsko dejstvo uzoraka ACh129/Ag i ACh129/Ag,h na *E. coli* ispitivano je u šaržnom sistemu. U erlenmajerima od 200 cm<sup>3</sup> odmereno je po 1 g uzoraka materijala koji su preliveni sa po 100 cm<sup>3</sup> fiziološkog rastvora. Svaki od supstrata je inokulisan sa 1 cm<sup>3</sup> prekonoćne kulture bakterije *E.coli* ATCC 25922. Nakon 15, 30, 60, 120, 240 i 360 minuta uzimane su probe zapremine 1 cm<sup>3</sup> sterilnim pipetama. Izvršena su potrebna razblaženja i vršeno je zasejavanje Petrijevih kutija kako bi se odredio broj živih ćelija. Nakon inkubacije na 37°C u trajanju od 48 h, vršeno je brojanje kolonija izraslih u Petrijevim kutijama. Rezultat je izražen kao srednja vrednost broja sa dva uzastopna razblaženja.

**Ispitivanje antimikrobnog dejstva ugljeničnih materijala impregnisanih srebrom.** Ispitivanje antimikrobnog dejstva uzoraka CM119/Ag i ACh129/Ag (napomena: uzorci karbon monolita su isitnjeni) vršeno je u šaržnom sistemu. 0,1 g uzoraka je preliven sa 10 cm<sup>3</sup> fiziološkog rastvora koji je inokulisan sa kulturama: *E. coli* ATCC 25922, *S. aureus* ATCC 25923 i *C. albicans*. Nakon 60 minuta, na temperaturi od 37°C, uzimani su uzorci i zasejavani na selektivne podloge za date vrste mikroorganizama (Endo agar za *E. coli*, SMA agar za *C. albicans* i Beard-Parker agar sa K-teleuritom za *S. aureus*). Nakon 24-48 sati inkubacije, vršeno je brojanje izraslih (preživelih) kolonija mikroorganizama u poredjenju sa kontrolnim uzorcima (kontrola – fiziološki rastvor).

## **2.4. Adsorpcija teških metala na karbonizovanim vlaknima konoplje**

Adsorpcija jona teških metala ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ ), na uzorcima karbonizovanih vlakana konoplje (čije je dobijanje prikazano na Slici 14, Poglavlje 2.1.1.), vršena je iz 50 ml vodenog rastvora soli ovih metala. Eksperiment je izvođen u šaržnom sistemu, na sobnoj temperaturi uz konstantno mešanje. Sorpcija je vršena iz vodenog rastvora smeše jona pri čemu su početne koncentracije po svakom jonu bile 25, 50 i 100 mg/L. Pad koncentracije jona metala tokom adsorpcije praćen je korišćenjem atomskog apsorpcionog spektrometra (Pye Unicam SP9, Ltd., UK).

Obzirom da je adsorpcija vršena iz ternarne smeše jona, adsorpcione izoterme i kinetički parametri su određeni na primeru jona koji se pokazao kao najkonkurentniji. Na osnovu ravnotežnih podataka, dobijenih u ovom eksperimentu, konstruisane su adsorpcione izoterme jona metala. U cilju određivanja adsorpcionog kapaciteta karbonizovanih vlakana konoplje prema ispitivanom jonu teškog metala, eksperimentalni podaci su tretirani linearizovanim jednačinama Lengmira (jednačina 19) i Frojndliha (jednačina 17).

U cilju sticanja boljeg uvida u mehanizam adsorpcije na podatke dobijene u ovom eksperimentu primenjena su dva kinetička modela: Lagergrenova jednačina pseudo-prvog reda (jednačina 20) i jednačina pseudo-drugog reda (jednačina 21).

Ekperimentalni podaci dobijeni u okviru ispitivanja adsorpcije teških metala iskorišćeni su za matematičko modelovanje samog procesa transporta jona teških metala kroz poroznu matricu korišćenih adsorbenata, kao i karakteristika površinske strukture karbonizovanih vlakana konoplje.

## **2.5. Adsorpcija pesticida**

### **2.5.1. Adsorpcija iz vodenog rastvora smeše pesticida**

Za ispitivanje adsorpcije pesticida odabrani su pesticidi iz pet različitih hemijskih grupa. Odabrani pesticidi za analizu, sa svojim molekulskim formulama, molarnim masama, namenom i hemijskim grupama, predstavljeni su u Tabeli 4.

Adsorpcija pesticida na ugljeničnim materijalima (masa materijala – 0.5 g) vršena je iz 50 cm<sup>3</sup> vodenog rastvora pesticida uz konstantno mešanje. Početna koncentracija svakog pesticida u rastvoru iznosila je 500 µg/dm<sup>3</sup>. Količina pesticida adsorbovanih na površini po jednog od uzoraka karbon monolita i karbonizovanih



vlakana konoplje, u zavisnosti od vremena, praćena je kroz pad koncentracije rastvora pesticida u određenim vremenskim intervalima (45, 90, 120 min).

Količina pesticida adsorbovana na svim ispitivanim uzorcima određena je merenjem ravnotežne koncentracije pesticida zaostalih u rastvoru nakon adsorpcije. Određivanje koncentracije pesticida u rastvoru vršeno je metodom tečne hromatografije visoke performanse u kombinaciji sa tandem masenom spektrometrijom, HPLC-MS/MS [106]. Za razdvajanje pesticida korišćen je HPLC sistem (Thermo Fisher Scientific, USA), dok je za detekciju i kvantifikaciju pesticida korišćen LCQ Advantage (Thermo Fisher Scientific, USA) maseni spektrometar sa jonskim trapom). Princip određivanja i eksperimentalni, uslovi biće opisani u Poglavlju 2.5.5.

**Tabela 4.** Pesticidi korišćeni u adsorpciji

Pesticid	Molekulska formula	Molekulska masa	Namena	Hemijska grupa
Acetamiprid	$C_{10}H_{11}ClN_4$	222,70	Insekticid	Neonikotinoid
Dimetoat	$C_5H_{12}NO_3PS_2$	229,30	Insekticid	Organofosfat
Nikosulfuron	$C_{15}H_{18}N_6O_6S$	410,41	Herbicid	Sulfonilurea
Karbofuran	$C_{12}H_{15}NO_3$	221,26	Insekticid	Karbamat
Atrazin	$C_8H_{14}ClN_5$	215,7	Herbicid	Triazin

Obzirom da funkcionalizacija površine ugljeničnih materijala, u smislu izmene sadržaja površinskih kiseoničnih grupa, ima značajnog uticaja na efikasnost ovih materijala u adsorpciji pesticida [3], u cilju ispitivanja uticaja hemije površine na adsorpciju pesticida, površina karbon monolita modifikovana je različitim hemijskim tretmanima. Adsorpcija pesticida na površini nemodifikovanog i modifikovanih uzoraka CM (Tabela 2, Poglavlje 2.1.4.) vršena je iz rastvora tri insekticida (acetamiprid, dimetoat i karbofuran) i jednog herbicida (atrazin) (Tabela 4). Postupak adsorpcije pesticida opisan je u prethodnom poglavlju.

### **2.5.2. Adsorpcija pesticida na aktiviranim vlaknima konoplje – adsorpcioni kapacitet i kinetika adsorpcije**

Adsorpcija pesticida na aktiviranim vlaknima konoplje vršena je u šaržnom sistemu uz konstantno mešanje. Tačno odmerena masa materijala (oko 0,2 g) potopljena je u 50 cm<sup>3</sup> vodenog rastvora smeše pesticida. U ovom eksperimentu su korišćeni pesticidi prikazani u Tabeli 4. Početne koncentracije svakog pesticida bile su 10, 20, 25, 40 i 50 mg/dm<sup>3</sup>. Pad koncentracije u rastvoru pesticida tokom tročasovnog perioda adsorpcije praćen je korišćenjem HPLC-MS/MS metode.

Na osnovu ravnotežnih podataka dobijenih u ovom eksperimentu konstruisane su adsorpcione izoterme ispitivanih pesticida. U cilju određivanja adsorpcionog kapaciteta aktiviranih vlakana konoplje prema ispitivanim pesticidima, eksperimentalni podaci su tretirani linearizovanim jednačinama Lengmira (jednačina 19) i Frojndliha (jednačina 17).

U cilju sticanja boljeg uvida u mehanizam adsorpcije, na podatke dobijene u ovom eksperimentu primenjena su tri kinetička modela: Lagergrenova jednačina pseudo-prvog reda (jednačina 20), jednačina pseudo-drugog reda (jednačina 21) i jednačina intračestične difuzije (jednačina 22).

### **2.5.3. Određivanje vremena proboja**

Korišćenje ispitivanih aktiviranih vlakana konoplje kao filterskog materijala za uklanjanje pesticida zahteva određivanje vremena proboja, odnosno vremena za koje se proces adsorpcije mora prekinuti u cilju zamene ili regeneracije zagađenog filterskog materijala. Određivanje vremena proboja, preko krivih proboja izvršeno je korišćenjem aktiviranih vlakana konoplje (uzorak ACh129) i adsorpcijom dimetoata i nikosulfurona. Ova dva pesticida odabrana su na osnovu razlika u hemijskoj strukturi: dimetoat u svojoj strukturi ne poseduje aromatični prsten, dok nikosulfuron poseduje dva prstena. Adsorpcija pesticida je vršena u protočnom sistemu. Kroz kolonu koja je sadržala 0,5 g sorbenta, protokom od 1 cm<sup>3</sup>/min, propuštan je vodeni rastvor pesticida koncentracije 25 mg/dm<sup>3</sup>. U određenim vremenskim intervalima vršeno je uzorkovanje propuštenog rastvora pesticida. Koncentracija pesticida u prečišćenoj vodi određivana je metodom HPLC-MS/MS i na osnovu dobijenih podataka, konstruisana je kriva proboja kao zavisnost  $C/C_0$  od vremena.

#### 2.5.4. Metoda ekstrakcije na čvrstoj fazi

Ispitivanje mogućnosti korišćenja različitih uzoraka karbonizovanih vlakana konoplje kao sorbenata u metodi ekstrakcije na čvrstoj fazi ispitivano je korišćenjem vodenog rastvora smeše šesnaest pesticida. Nazivi pesticida, njihova molekulska formula, molekulska masa, namena i hemijska grupa kojoj pripadaju dati su u Tabeli 5.

**Tabela 5.** Pesticidi korišćeni u ispitivanjima mogućnosti korišćenja karbonizovanih vlakana konoplje kao SPE kertridža

Pesticid	Molekulska formula	Molekulska masa	Namena	Hemijska grupa
Acefat	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>3</sub> PS	183,17	insekticid	organofosfat
Metomil	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	162,21	insekticid	karbamat
Tiametoksam	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	291,71	insekticid	neonikotinoid
Monokrotofos	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub> P	233,16	insekticid, akaricid	organofosfat
Imidakloprid	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	255,70	insekticid	neonikotinoid
Acetampirid	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub>	222,70	insekticid	neonikotinoid
Dimetoat	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	229,30	insekticid	organofosfat
Simazin	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>	201,70	herbicid	triazin
Nikosulfuron	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S	410,41	herbicid	sulfonilurea
Karbofuran	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	221,26	insekticid	karbamat
Atrazin	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	215,70	herbicid	triazin
Propazin	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>	229,70	herbicid	organofosfat
Linuron	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	249,00	herbicid	karbamat
Malation	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub>	330,00	insekticid	neonikotinoid
Tebufenozid	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	352,50	insekticid	organofosfat
Fenheksamid	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	302,20	fungicid	neonikotinoid

SPE kertridži, sa karbonizovanim vlaknima konoplje kao sorbentom, pripremljeni su punjenjem praznih SPE kertridža sa po 0,2 g materijala. Sorbent je spakovan između dve polipropilenske frite.

U cilju postizanja što boljeg koncentrisanja analita a samim tim i viših prinosa, SPE metoda sa karbonizovanim vlaknima konoplje kao sorbentom je najpre

optimizovana. Pošto na efikasnost metode mogu uticati pH vrednost vodenog rastvora pesticida kao i organski rastvarač koji se koristi za eluiranje pesticida sa SPE kolone, ovi parametri se moraju optimizovati.

#### **2.5.4.1. Optimizacija SPE procedure**

Odgovarajući organski rastvarač za eluiranje analita sa SPE kolone izabran je nakon ispitivanja efikasnosti metode korišćenjem četiri različita rastvarača: metanola, dihlormetana, semeše metanol-dihlormetan u odnosu 1:1 i acetonitrila. U ovom eksperimentu korišćeno je 100 cm<sup>3</sup> rastvora pesticida u dejonizovanoj vodi (bez podešavanja pH), pripremljenog tako da je koncentracija svakog pesticida bila 1 ng/mL. SPE kertridži su najpre kondicionirani sa 5 cm<sup>3</sup> ispitivanog organskog rastvarača i 5 cm<sup>3</sup> dejonizovane vode. Vodeći računa da SPE kolona ne ostane suva, nakon kondicioniranja kroz kertridže je propušan vodeni rastvor pesticida protokom od 1 cm<sup>3</sup>/min. Po završenom propuštanju uzorka, kertridži su sušeni 10 minuta na vakuumu. Eluiranje analita vršeno je odabranim rastvaračem dok zapremina eluenta ne dostigne 15 cm<sup>3</sup>. Dobijeni ekstrat je zatim uparavan do suva i analit rekonstituisan sa 1 cm<sup>3</sup> metanola. Finalni ekstrat u metanolu se filtrira kroz 0.45 µm poliviniliden difluorid (PVDF) filtere u viala za autosempler i analizira HPLC-MS/MS metodom.

Nakon izbora optimalnog rastvarača, vršena je optimizacija pH vrednosti vodenog rastvora pesticida. pH vrednost rastvora pesticida je najpre podešena na 4,5; 6 i 8. Kroz SPE kolone je, nakon kondicioniranja (5 cm<sup>3</sup> organskog rastvarača, 5 cm<sup>3</sup> dejonizovane vode i 5 cm<sup>3</sup> dejonizovane vode pH vrednosti podešene na istu vrednost kao kod rastvora pesticida), propušan rastvor pesticida podešene pH vrednosti. Ekstrat analita je dobijen i analiziran na isti način kao u prethodnom eksperimentu.

Na osnovu prinosa metode dobijenih u ova dva eksperimenta odabrani su organski rastvarač za eluiranje pesticida i optimalna pH vrednost vodenog rastvora pesticida. Optimizovana SPE metoda korišćena je za ispitivanje mogućnosti upotrebe različitih uzoraka karbonizovanih vlakana konoplje kao sorbenata za predkoncentrisanje analita prilikom analize pesticida iz vode.

## 2.5.5. Metoda tačne hromatografije visoke performanse u kombinaciji sa tandem masenom spektroskopijom – HPLC-MS/MS

### 2.5.5.1. Praćenje pada koncentracije pesticida u rastvoru tokom adsorpcije

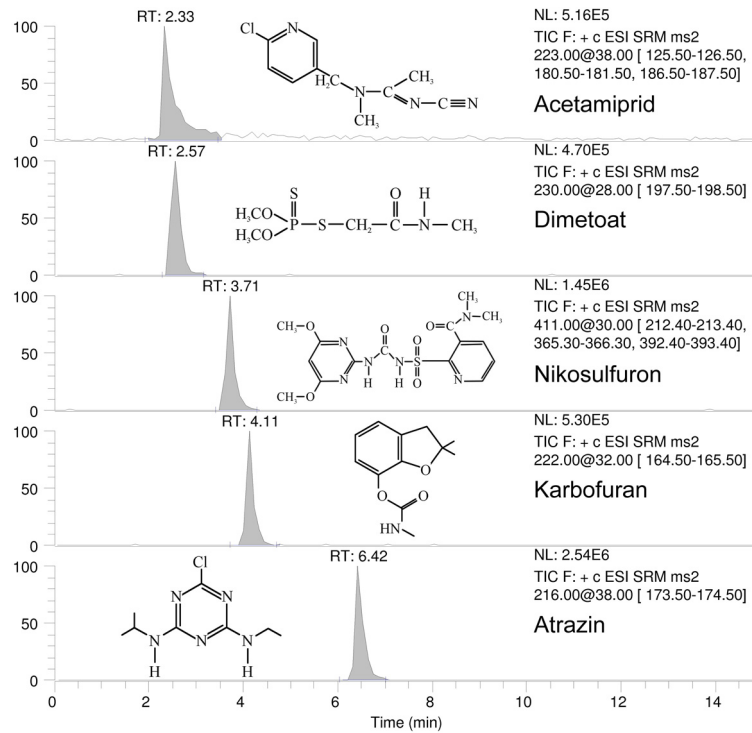
Pad koncentracije pesticida usled adsorpcije na površini ugljeničnih materijala, kao i ravnotežna koncentracija pesticida u rastvoru nakon adsorpcije praćena je metodom HPLC-MS/MS.

**Instrumentacija.** Razdvajanje odabranih pesticida izvršeno je HPLC sistemom (Thermo Fisher Scientific, USA) na reverzno-faznoj koloni Zorbax Eclipse XDB-C18, dužine 75 mm, 4.6 mm i.d. i veličine čestica 3.5  $\mu\text{m}$  (Agilent Technologies, USA). Korišćen je gradijent mobilne faze koja se sastojala od metanola (A), vode (B) i 10% sirćetne kiseline (C). Gradijent mobilne faze prikazan je u Tabeli 6.

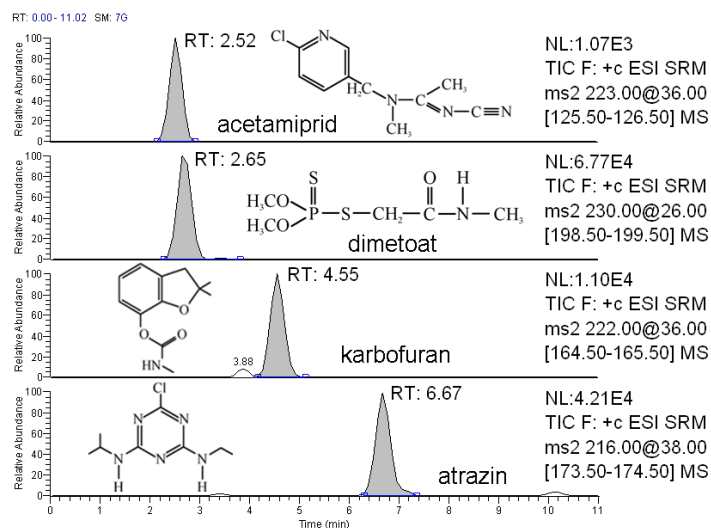
**Tabela 6.** Gradijent mobilne faze korišćen za određivanje koncentracije pet pesticida

Vreme, min	A, %	B, %	C, %
0	59	40	1
10	99	0	1
15	59	40	1

Protok mobilne faze bio je 0.5 ml/min. Alikvot od 10  $\mu\text{l}$  finalnog ekstrakta je injektiran u HPLC sistem. Za detekciju i kvantifikaciju pesticida korišćen je LCQ Advantage (Thermo Fisher Scientific, USA) maseni spektrometar sa jonskim trapom. Kao jonizaciona tehnika je korišćen elektrosprej, a pesticidi su analizirani u pozitivnom jonizacionom modu. Optimalni parametri rada masenog spektrometra, za praćenje svih analiziranih jona, bili su: napon jonskog izvora 4,5 kV; gas nosač 26 relativnih jedinica, pomoćni gas 4 relativne jedinice, temperatura kapilare 290°C. Na Slici 19. prikazan je maseni hromatogram odabranih pesticida sa LC-MS i MS<sup>2</sup> parametrima, kao i strukturnim formulama pesticida, kada je korišćena smeša pet pesticida (Tabela 4, Poglavlje 2.5.1.). Prilikom adsorpcije iz rastvora smeše četiri pesticida (acetamid, dimetoat, karbofuran i atrazin) dobijen je maseni hromatogram prikazan na Slici 20.



Slika 19. Maseni hromatogram vodenog rastvora odabranih pesticida



Slika 20. Maseni hromatogram vodenog rastvora acetamirida, dimetoata, karbofurana i atrazina

### 2.5.5.2. Analiza pesticida iz vode korišćenjem karbonizovanih vlakana konoplje kao sorbenata u metodi ekstrakcije na čvrstoj fazi

Za simultano određivanje šesnaest pesticida, iz vodenog rastvora smeše pesticida, koji pripadaju različitim hemijskim grupama, korišćena je osetljiva analitička

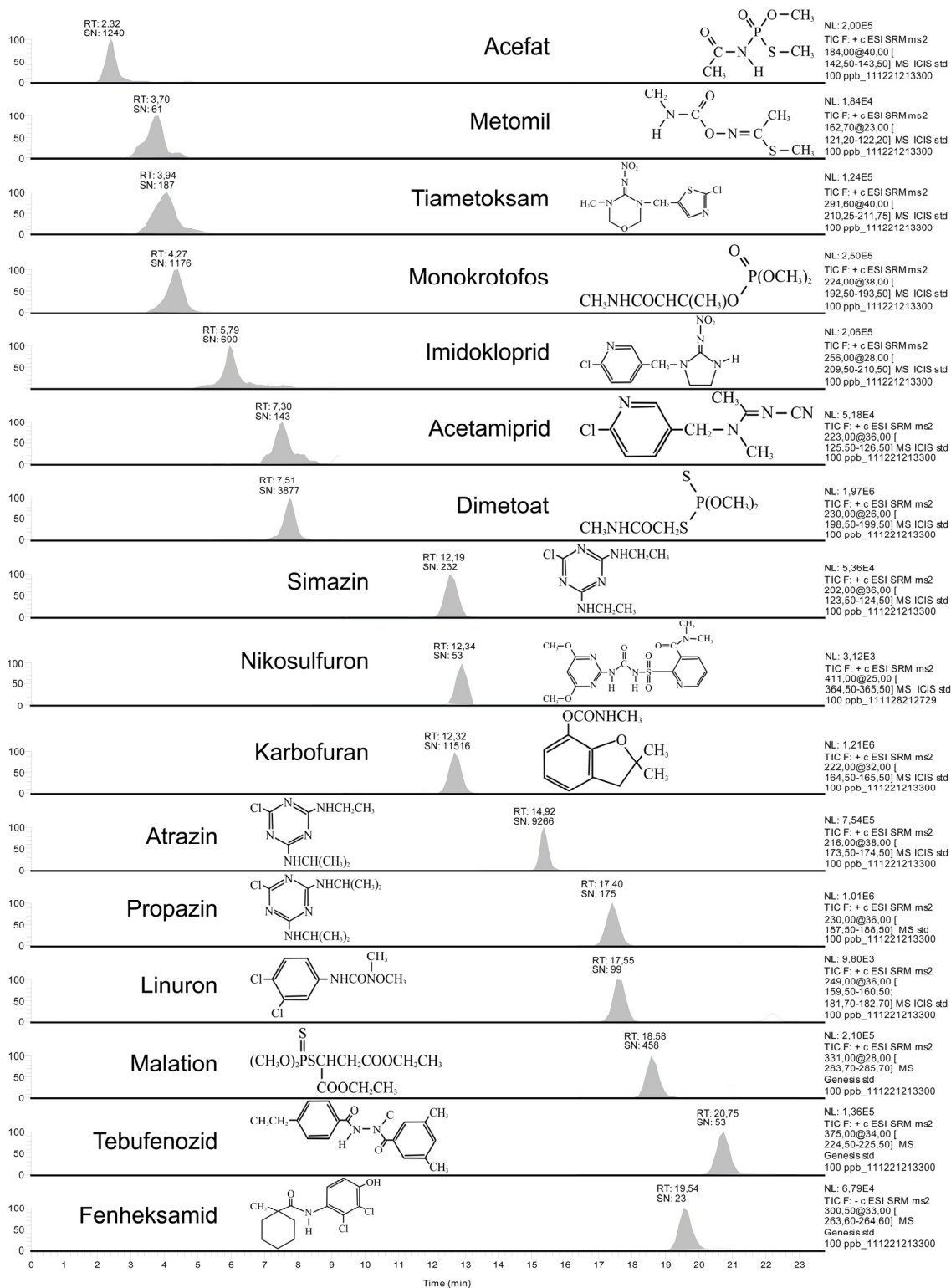
metoda bazirana na SPE metodi pripreme uzorka i HPLC-MS/MS analizi. Da bi se pokazalo da se ova metoda može adekvatno koristiti za analizu pesticida, ona mora da zadovolji nekoliko osnovnih zahteva [156]:

- Za svaku reprezentativnu matricu iz relevantne grupe uzoraka prinos metode mora biti u opsegu od 70 do 120%.
- Ponovljivost metode, izražena preko relativne standardne devijacije (RSD),  $\leq 20\%$ .
- Niske granice detekcije i kvantifikacije. Granica detekcije (LOD, Limit of detection) definiše se kao koncentracija pri kojoj je odnos signala i šuma jednak 3, dok se granica kvantifikacije (LOQ, Limit of quantification) definiše kao koncentracija pri kojoj je odnos signala i šuma jednak 10.
- Linearnost je još jedan parametar valjanosti analitičke metode i definiše se kao mogućnost da se u datom opsegu detektuje signal koji je direktno proporcionalan koncentraciji ili količini analita.

Obzirom da se svaka analitička metoda sastoji od nekoliko stupnjeva (priprema uzorka, separacija, kvantifikacija i analiza podataka), svaki od ovih koraka je podjednako kritičan za dobijanje i tačnih i reproduktivnih rezultata. Iz tog razloga, metoda ekstrakcije na čvrstoj fazi, korišćenjem karbonizovanih vlakana konoplje, u kombinaciji sa HPLC-MS/MS analizom optimizovana je tako da zadovolji ove kriterijume. Nakon predkoncentrisanja pesticida, korišćenjem SPE metode, dobijeni ekstrakti analizirani su korišćenjem HPLC-MS/MS metode. Instrumentacija metode opisana je u Poglavlju 2.5.5.1, a gradijent mobilne faze korišćen u simultanoj analizi 16 pesticida dat je u Tabeli 7. Maseni hromatogram rastvora smeše 16 pesticida prikazan je na Slici 21.

**Tabela 7.** Gradijent mobilne faze korišćen u simultanoj analizi 16 pesticida.

Vreme, min	A, %	B, %	C, %
0	33	66	1
7,5	58	41,4	0,6
25	100	0	0
25,01	33	66	1



**Slika 21.** Maseni hromatogram vodenog rastvora smeše šesnaest pesticida



### **3. Rezultati i diskusija**

Cilj istraživanja ove doktorske disertacije bio je razvoj metode dobijanja i funkcionalizacije površine nanoporoznih ugljeničnih materijala različitih morfologija u cilju postizanja maksimalne adsorpcije pesticida na tako dobijenim materijalima. Iznaženje optimalnih parametara karbonizacije i aktivacije omogućice dobijanje aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita takvih sorpcionih karakteristika koje omogućavaju njihovu primenu u procesu prečišćavanja vode za uklanjanje organskih polutanata i teških metala i dezinfekciju vode, i kao sorbenata za predkoncentrisanje analita metodom ekstrakcije na čvrstoj fazi pri analizi pesticida iz vodenih rastvora.

Karbon monolit i karbonizovana vlakna konoplje dobiće se karbonizacijom polaznih sirovina. Kao ugljenični prekursor za dobijanje monolitne strukture karbon monolita korišćen je polifurfuril alkohol, dok je sloj aktivnog uglja na unutrašnjosti kapilarnih kolona dobijen karbonizacijom celuloze. Karbonizovana vlakna konoplje dobijena su karbonizacijom kratkih vlakana konoplje, čije su komponente hemijskog sastava celuloza, hemiceluloza i lignin. Obzirom da karakteristike ugljeničnih materijala zavise od polazne sirovine [3], najpre će se ispitati uticaj osobina polazne sirovine na karakteristike dobijenih ugljeničnih materijala.

#### **3.1. Ispitivanje uticaja polazne sirovine na karakteristike karbonizovanih vlakana konoplje**

U cilju ispitivanja uticaja karakteristika polazne sirovine na karakteristike karbonizovanog materijala izvršeno je hemijsko modifikovanje kratkih vlakana konoplje pre karbonizacije. Primena alkalnog i oksidnog hemijskog tretmana kratkih vlakana konoplje, dovodi do promena kako u hemijskom sastavu vlakana konoplje, tako i u strukturi vlakana [23,24].

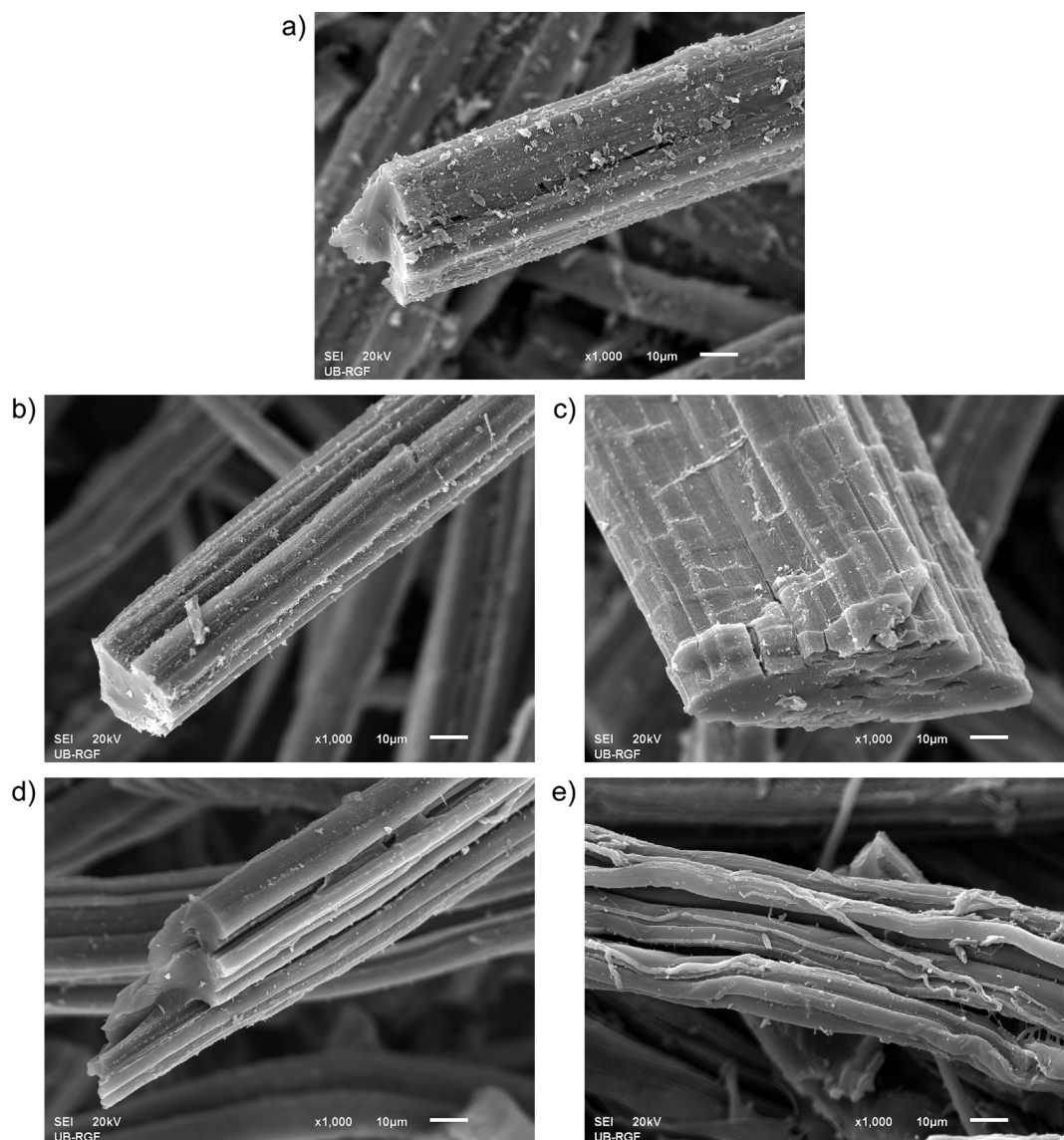
Nakon alkalnog tretmana sadržaj hemiceluloza u vlaknima konoplje je za oko 70% niži nego u polaznim vlaknima, dok sadržaj lignina ostaje gotovo nepromenjen usled postojanja jakih C-C veza i aromatičnih prstenova u njegovoj strukturi [157]. Međutim, oksidisanjem vlakana konoplje, dolazi do progresivnog uklanjanja lignina za oko 50%, dok sadržaj hemiceluloza ostaje gotovo nepromenjen. Promene u sadržaju hemiceluloza i lignina, imaju značajan uticaj na strukturu (morfologiju površine i indeks

kristalnosti). Na ove promene značajno utiče i položaj hemiceluloza i lignina u strukturi vlakana. Tokom oksidisanja vlakana konoplje, dolazi do uklanjanja određene količine lignina iz srednje lamele i sekundarnog zida, što rezultira većom homogenošću srednje lamele, manjom krutošću sekundarnog zida i postupnim uklanjanjem mikro pora sa površine vlakana uz stvaranje novih pukotina i kapilarnih prostora između parcijalno ili potpuno razvlaknjenih elementarnih vlakana. Sa druge strane, tokom alkalnog tretmana, dolazi do uklanjanja hemiceluloza iz interfibrilarnih oblasti, čime one postaju manje guste i stvara se više amorfnih oblasti u strukturi vlakana [157-159]. Oba hemijska tretmana korišćena za modifikaciju polazne sirovine, uklanjanjem hemiceluloza i lignina, dovode do fibrilacije vlakana, što je naročito izraženo u slučaju alkalnog tretmana.

### **3.1.1. Morfološke karakteristike karbonizovanih vlakana konoplje**

Nakon karbonizacije polaznih i modifikovanih vlakana konoplje, karbonizovana vlakna konoplje zadržavaju vlaknastu strukturu prekursora, što se može primetiti sa SEM fotografija (Slika 22). Uklanjanje lignina iz srednje lamele ugljeničnih prekursora uzoraka ChL5 i ChL60 (Slika 22b i 22c) dovodi do delimičnog razvlaknjivanja, pa se na površini ovih uzoraka uočavaju delimično razdvojene fibrile. Viši stepen fibrilacije uočava se kod uzoraka ChH5 i ChH45 (Slika 22d i 22e), čiji su prekursori alkalno tretirani, pri čemu je fibrilacija najizraženija kod uzorka ChH45.

Na osnovu SEM fotografija može se zaključiti da se karbonizacijom polaznih i modifikovanih vlakana konoplje dobijaju uzorci različite morfologije. Obzirom da efikasnost adsorpcije zavisi od dostupnosti površine materijala rastvoru iz koga se vrši adsorpcija, može se pretpostaviti da će na kapacitet adsorpcije izvestan uticaj imati i morfologija ispitivanih karbonizovanih vlakana konoplje.



Slika 22. SEM fotografije uzoraka a) Ch1, b) ChL5, c) ChL60, d) ChH5 i e) ChH45

### 3.1.2. Specifična površina i poroznost karbonizovanih vlakana konoplje

Vrednosti specifične površine, dobijene korišćenjem BET metode, date su u Tabeli 8. Za sve uzorke, osim ChH45, vrednosti specifične površine niže su nego kod uzorka karbonizovanih nemodifikovanih vlakana konoplje (Ch1), što ukazuje na to da hemijska modifikacija polaznih vlakana konoplje, pre karbonizacije, utiče na smanjenje specifične površine rezultujućih karbonizovanih materijala. Ovo smanjenje specifične površine praćeno je i smanjenjem površine mikropora ( $S_{\text{micro}}$ ), kao i površine mezopora ( $S_{\text{meso}}$ ). Takođe, hemijska modifikacija pre karbonizacije utiče i na smanjenje prosečne

veličine pora ( $r_p$ ). Međutim, na osnovu vrednosti  $S_{\text{micro}}/S_{\text{BET}}$  i  $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$ , može se primetiti da se udeo mikroporoznosti u ukupnoj poroznosti ovih uzoraka neznatno povećava. U literaturi [160] je primećeno da količina lignina, hemiceluloza i celuloze u ugljeničnom prekursoru ima uticaja na specifičnu površinu rezultujućih ugljeničnih materijala. Kennedy i saradnici [161] su primetili da je prisustvo lignina zaslužno za nastajanje pora. Takođe, Reed i Williams [162] zaključuju da je vrednost specifične površine veća kod onih ugljeničnih materijala čiji ugljenični prekursori sadrže više lignina. Na osnovu ovih literaturnih zapažanja i rezultata prikazanih u Tabeli 8. može se zaključiti da su niže vrednosti  $S_{\text{BET}}$  uzoraka ChL5 i ChL60 posledica uklanjanja lignina iz polaznih kratkih vlakana konoplje.

**Tabela 8.** Karakteristike poroznosti uzoraka karbonizovanih vlakana konoplje

Uzorak	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$S_{\text{meso}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$S_{\text{micro}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$S_{\text{micro}}/S_{\text{BET}}$	$V_{\text{total}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{micro}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$	$r_p$ , nm
Ch1	518,5	132,2	386,3	0,75	0,291	0,180	0,62	2,24
ChL5	428,6	93,8	334,8	0,78	0,208	0,156	0,75	1,94
ChL60	388,6	86,1	302,5	0,78	0,194	0,140	0,72	1,99
ChH5	425,9	88,9	337,0	0,79	0,207	0,157	0,76	1,94
ChH45	573,5	137,6	435,9	0,76	0,290	0,203	0,70	2,02

U slučaju uzoraka ChH5 i ChH45, vrednost specifične površine raste sa porastom količine uklonjene hemiceluloze. Tokom alkalnog tretmana polaznih kratkih vlakana konoplje, kristalna struktura celuloze, nazvana celuloza I (Cell I) može se transformisati u celulozu II (Cell II) [163,164]. Polimorfna transformacija Cell I u Cell II uslovljena je koncentracijom alkalija i trajanjem tretmana [165]. Prilikom hemijskog tretmana, u kom je dobijen ugljenični prekursor uzorka ChH45, koncentracija NaOH je bila dovoljno visoka a trajanje tretmana dovoljno dugo da bi se obezbedili potrebni uslovi za odigravanje pomenute polimorfne transformacije. Ova transformacija Cell I u znatno reaktivniju Cell II je najverovatnije uzrok visoke vrednosti specifične površine uzorka ChH45. Takođe, Khezami i saradnici [166] smatraju da je mikroporoznost ugljeničnih materijala posledica prisustva celuloze, a ne lignina i hemiceluloze.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da hemijski tretman kratkih vlakana konoplje, izvršen pre karbonizacije, menjanjem hemijskog sastava i morfologije prekursora, utiče na morfologiju i poroznost rezultujućih ugljeničnih materijala. Ipak, usled kompleksnosti strukture i sastava vlakana konoplje, kao i svih pomenutih zapažanja, ne može se uspostaviti jednostavna korelacija između saržaja lignina, hemiceluloza i celuloze, u ugljeničnom prekursoru, i specifične površine rezultujućih ugljeničnih materijala.

### 3.1.3. Površinske kiseonične grupe karbonizovanih vlakana konoplje

Ispitivanje sadržaja površinskih kiseoničnih grupa vršeno je metodom TPD-MS. Na Slici 23. prikazani su TPD profili otpuštanja CO i CO<sub>2</sub>.

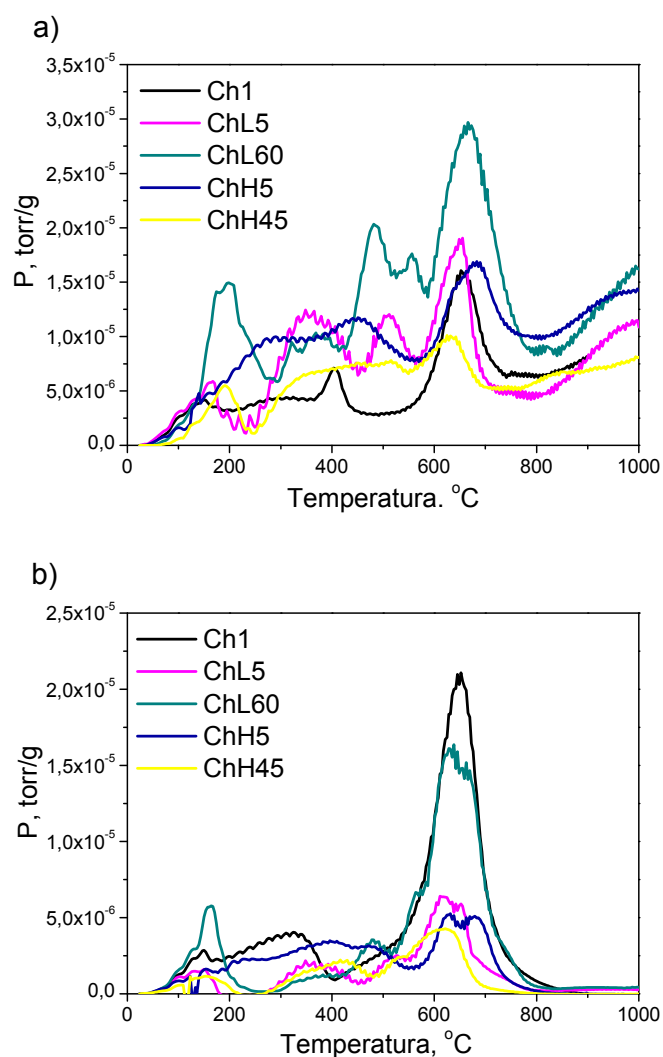
TPD profili otpuštanja CO<sub>2</sub> (Slika 23b) za sve ispitivane uzorke pokazuju prisustvo intenzivnog pika na oko 650°C. Prisustvo pika na istoj temperaturi i kod TPD krivih otpuštanja CO (Slika 23a) ukazuje na prisustvo anhidridnih grupa koje termalnom dekompozicijom otpuštaju jednake količine CO i CO<sub>2</sub>. Takođe, otpuštanje ugljen-monoksida u ovom temperaturnom intervalu može ukazivati i na prisustvo fenolnih, etarskih, karbonilnih i hinonskih grupa [58]. TPD profili otpuštanja CO pokazuju takođe prisustvo pikova nešto slabijeg intenziteta na nižim temperaturama. Ovi pikovi mogu biti posledica termalne dekompozicije karbonilnih grupa u  $\alpha$ -supstituisane ketone i aldehide [55].

Količina otpuštenih CO i CO<sub>2</sub>, dobijena integracijom ispod TPD krivih, prikazana je u Tabeli 9.

**Tabela 9.** Količina CO i CO<sub>2</sub> desorbovanih sa površine karbonizovanih vlakana konoplje

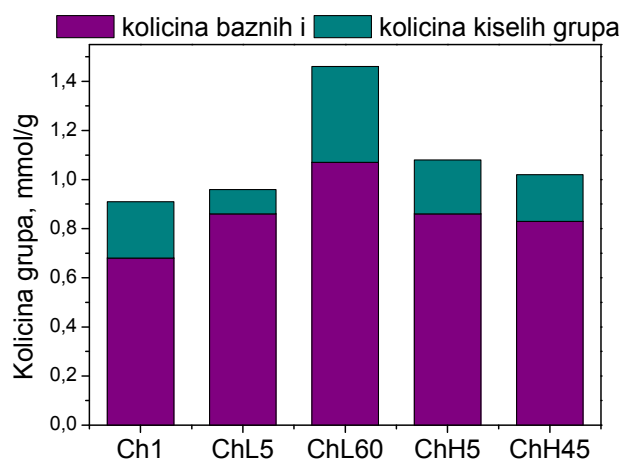
Uzorak	CO (mmol/g)	CO <sub>2</sub> (mmol/g)	CO+CO <sub>2</sub> (mmol/g)
Ch1	1,718	2,192	3,910
ChL5	2,641	0,812	3,453
ChL60	4,364	1,851	6,215
ChH5	3,513	1,119	4,632
ChH45	2,054	0,613	2,667

Modifikacija polazne sirovine utiče na povećanje količine grupa koje termičkom razgradnjom otpuštaju CO i na smanjenje količine grupa koje otpuštaju CO<sub>2</sub>. Najveća količina površinskih grupa nađena je kod uzorka ChL60, a najmanja kod uzorka ChH45, što je u suprotnosti sa trendom vrednosti specifičnih površina za ova dva uzorka. Takođe, primećeno je da produženje trajanja hemijskog tretmana oksidacije dovodi do porasta količine površinskih grupa, dok kod alkalnog tretmana produženje vremena modifikacije dovodi do smanjenja količine funkcionalnih grupa.



**Slika 23.** TPD profili otpuštanja a) CO i b) CO<sub>2</sub>

Sadržaj kiselih i baznih grupa ispitan je i metodom kiselo/bazne titracije. Rezultati dobijeni ovom metodom prikazani su grafički na Slici 24.



**Slika 24.** Količina baznih i kiselih grupa određena kiselo/baznom titracijom

Rezultati dobijeni kiselo/baznom titracijom pokazuju da svi ispitivani uzorci imaju bazni karakter. Najveća količina grupa nađena je na uzorku ChL60 a najmanja na uzorku Ch1. Upoređujući vrednosti specifične površine materijala i količine funkcionalnih grupa na njihovoj površini dobijene kiselo/baznom titracijom, dolazi se do zaključka da količina grupa nije proporcionalna specifičnoj površini jer uzorak ChL60 sa najvećom količinom grupa ima najmanju specifičnu površinu, dok Ch1 ima znatno veću specifičnu površinu. Generalno, može se primetiti da modifikacija polazne sirovine utiče na povećanje ukupnog broja grupa, pri čemu se količina baznih grupa povećava a kiselih smanjuje. Upoređujući rezultate TPD i kiselo/bazne metode, dobijene za ukupnu količinu grupa opaža se da:

- ukupna količina otpuštenih CO i CO<sub>2</sub> tokom dekompozicije površinskih grupa prati poredak: ChL60>ChH5>Ch1>ChL5>ChH45,
- ukupna količina funkcionalnih grupa dobijena kiselo/baznom titracijom prati sledeći poredak: ChL60>ChH5>ChH45>ChL5>Ch1,
- ukupna količina površinskih grupa dobijena TPD metodom i do nekoliko puta je veća od one dobijene kiselo/baznim titracijama.

Različiti faktori mogu dovesti do razlike u rezultatima dobijenim TPD metodom i kiselo/baznom titracijom. Najpre, ograničenije titracione metode na određivanje funkcionalnih grupa koje imaju bazni ili kiseli karakter, pri čemu se kao kisele određuju samo karboksilne, laktanske i fenolne grupe. Ostale kisele kao i neutralne grupe se

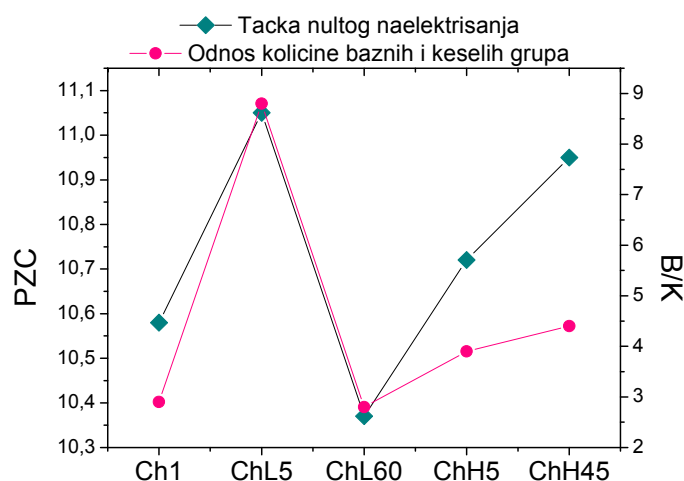
ovom metodom ne mogu odrediti. Razlike u rezultatima mogu poticati i od strukture površine, jer postoji mogućnost da rastvori korišćeni u kiselo/baznoj titraciji ne mogu da dopru do mikroporozne strukture ispitivanih uzoraka [64].

I pored razlika u rezultatima dobijenim kiselo/baznom titracijom i TPD metodom, kombinacija ove dve metode može pružiti značajne informacije o hemiji površine karbonskih materijala.

### 3.1.4. Određivanje tačke nultog naelektrisanja

Primenom metode masene titracije određena je tačka nultog naelektrisanja (point of zero charge – PZC). U cilju određivanja PZC, tačno odmerene mase ugljeničnih materijala potopljene su u rastvor KCl. Po uravnoteženju, merene su ravnotežne pH vrednosti smeša, a granična pH vrednost jednaka je vrednosti PZC.

Rezultati dobijeni masenom titracijom pokazuju da su površine ispitivanih uzoraka bazne, što je u saglasnosti sa rezultatima kiselo/bazne titracije, kojom je utvrđeno da na površini ovih materijala preovlađuju bazne grupe. Na Slici 25. prikazane su vrednosti PZC ispitivanih materijala. Takođe je prikazan i odnos ukupnih baznih i kiselih grupa (B/K) dobijenih kiselo/baznom titracijom. Može se primetiti da vrednosti ovih parametara prate isti trend i da je za najmanju vrednost odnosa baznih i kiselih grupa vrednost PZC najniža (uzorak ChL60) dok najvišu vrednost PZC ima uzorak ChL5 kod kog je vrednost B/K najviša.



**Slika 25.** Vrednosti PZC i njihova zavisnost od odnosa ukupnih baznih i kiselih grupa



### **3.1.5. Adsorpcija teških metala**

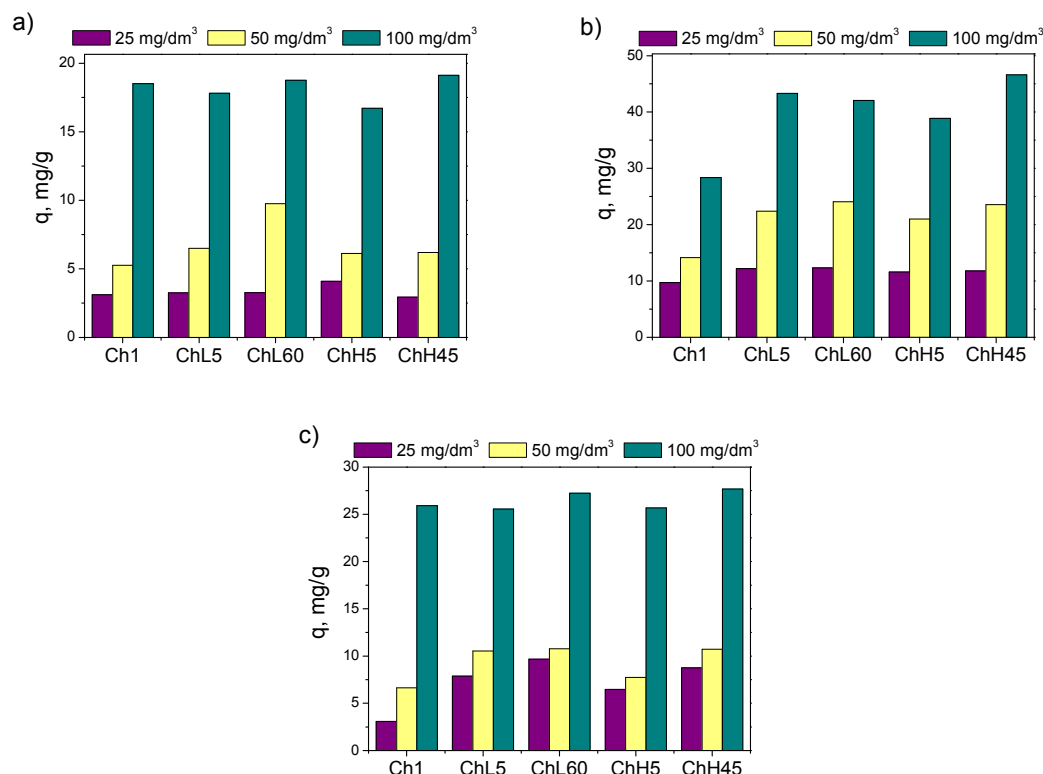
Uticaoj strukturnih promena, kao i promena površinskih karakteristika izazvanih hemijskim modifikovanjem polaznog vlakna, na adsorpcione karakteristike karbonizovanih vlakana konoplje ispitana je u odnosu na ravnotežne adsorpcione kapacitete prema jonima teških metala:  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  (Slika 26).

Iz vrednosti za ravnotežne adsorpcione kapacitete, može se приметiti da je olovo najkonkurentnije prilikom adsorpcije teških metala iz smeše, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [127]. Očekivano, porastom početne koncentracije teških metala u rastvoru, raste i ravnotežni adsorpcioni kapacitet. Pri početnim koncentracijama od 25 i 50 mg/dm<sup>3</sup> za sva tri jona najviši ravnotežni kapacitet pokazali su uzorci ChL60 i ChH5 koji ujedno poseduju i najveću količinu površinskih grupa. Porastom početne koncentracije na 100 mg/dm<sup>3</sup>, najveći ravnotežni adsorpcioni kapacitet primećen je kod uzoraka ChH45 koji ima i najveću specifičnu površinu.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da pri adsorpciji jona teških metala iz rastvora niže koncentracije veći uticaj ima sadržaj površinskih funkcionalnih grupa, dok je u slučaju koncentrovanijih rastvora adsorpcija uslovljena vrednošću specifične površine. Takođe, uticaj morfologije ispitivanih karbonizovanih vlakana na adsorpciju jona teških metala je zanemarljiv u odnosu na uticaj specifične površine i sadržaja površinskih grupa.

Hemijska modifikacija polaznih vlakana konoplje pre karbonizacije, utiče kako na morfologiju karbonizovanih vlakana, tako i na poroznost i hemiju površine ovih vlakana. Razlike u površinskim karakteristikama koje su posledica osobina ugljeničnog prekursora, dovode do razlika u adsorpcionim osobinama karbonizovanog materijala. Pokazano je da se odabirom odgovarajućih parametara modifikacije polazne sirovine, može izvršiti funkcionalizacija površine i dizajniranje strukturnih parametara karbonizovanog materijala, u cilju dobijanja materijala željenih adsorpcionih karakteristika.

Kako modifikacija kratkih vlakana konoplje, pre karbonizacije, ne dovodi do drastičnog poboljšanja adsorpcionih karakteristika karbonizovanog materijala, sa ekološkog i ekonomskog stanovišta potpuno je opravdano koristiti nemodifikovana kratka vlakna konoplje kao prekursor za dobijanje uzoraka aktiviranih vlakana konoplje.



**Slika 26.** Ravnotežni sorpcioni kapacitet uzoraka karbonizovane konoplje za jone  
a) kadmijuma, b) olova i c) cinka.

### 3.2. Dobijanje uzoraka aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita

Različiti uzorci aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita dobijeni su dvostepenim postupkom karbonizacije izabranih polaznih sirovina i aktivacije karbonizovanog materijala, uz variranje parametara karbonizacije i aktivacije. Najpre je ispitan sam proces aktivacije praćenjem gasovitih proizvoda oslobođenih sa površine karbonizovanog materijala tokom aktivacije. Takođe, na osnovu detektovanih gasovitih proizvoda predložen je mehanizam aktivacije.

Uticaj parametara dobijanja na karakteristike aktiviranih ugljeničnih materijala ispitan je kroz uticaj temperature karbonizacije, temperature aktivacije i količine aktivirajućeg agensa na efikasnost sorpcije pesticida na ispitivanim materijalima.

#### 3.2.1. Mehanizam procesa aktivacije

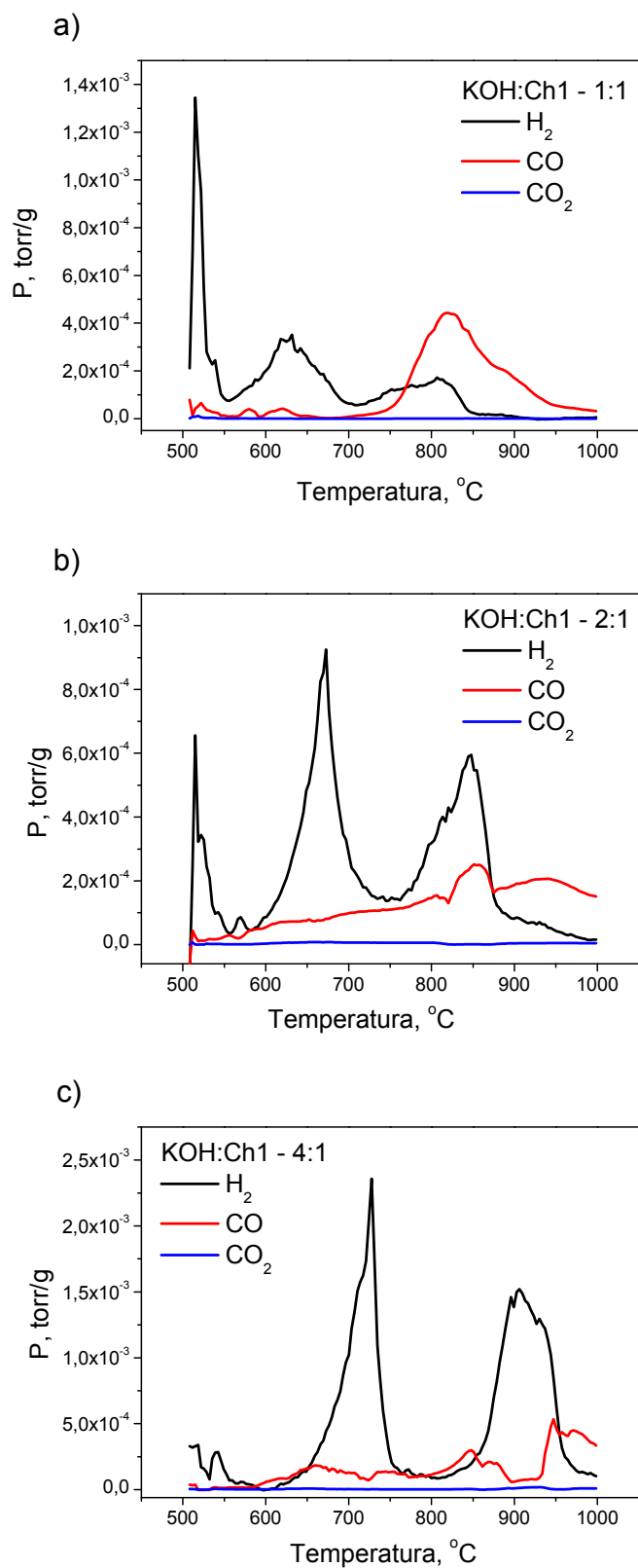
Pripremljene su smeše KOH i karbonizovanih vlakana konoplje u odnosima 1:1, 2:1 i 4:1. Ovako pripremljene smeše podvrgnute su temperaturno-programiranoj

desorpciji. Masenim spektrometrom je praćeno izdvajanje H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO i CO<sub>2</sub>, nastalih u procesu aktivacije uzorka Ch1. Na Slici 27. prikazani su TPD profili otpuštanja H<sub>2</sub>, CO i CO<sub>2</sub> za smeše sa 1, 2 i 4 udela KOH. TPD profili otpuštanja H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO i CO<sub>2</sub>, za sve ispitivane smeše materijala i aktivirajućeg agensa, dati su na Slici 1, Prilog I.

Može se primetiti da osim jednog pika na 516°C za smešu 1:1 (Slika 1a, Prilog I), značajnije izdvajanje vode nije detektovano. Iz tog razloga je ona izuzeta iz razmatranja na Slici 27. Dobijeni TPD profili pokazuju da je za sve tri smeše izdvajanje CO<sub>2</sub> zanemarljivo malo u poređenju sa izdvajanjem CO i H<sub>2</sub>. TPD profil H<sub>2</sub> ima tri izrazita pika, pri čemu prvi pik vodonika potiče od vode jer se temperatura na kojoj se javlja prvi pik H<sub>2</sub> poklapa sa temperaturom na kojoj dolazi do izdvajanja vode. Intenziteti i temperaturni opsezi u kojim se javljaju pikovi vodonika zavise od količine KOH korišćenog u aktivaciji. Povećanjem udela KOH raste intenzitet ovih pikova a temperaturni opsezi se pomeraju ka višim temperaturama. U Tabeli 10. prikazane su relativne količine oslobođenih H<sub>2</sub> i CO, za sve tri smeše, dobijene integraljenjem površine ispod TPD krivih.

**Tabela 10.** Relativne količine oslobođenih H<sub>2</sub> i CO tokom aktivacije u zavisnosti od količine KOH

KOH:Ch1	Površina ispod TPD krive	
	H <sub>2</sub> (torr*s)	CO (torr*s)
1:1	0,0401	0,0390
2:1	0,1909	0,0593
4:1	0,2392	0,0545



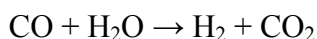
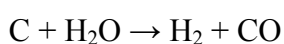
Slika 27. TPD profili otpuštanja  $H_2$ , CO i  $CO_2$  za smešu Ch1 sa a) 1, b) 2 i c) 4 udela KOH

Upoređujući krive izdvajanja gasovitih proizvoda može se primetiti sledeće:

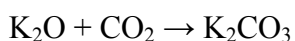
- Za smešu 1:1 na 580°C javlja se slabo izražen pik CO i CO<sub>2</sub>, i rame na krivoj izdvajanja H<sub>2</sub>; na 620°C mali pik CO i intenzivni pik H<sub>2</sub>; u intervalu 810-820°C intenzivni pikovi CO i H<sub>2</sub>.
- Za smešu 2:1 kriva izdvajanja CO odlikuje se stalnim rastom pri čemu je nešto intenzivnije izdvajanje CO primećeno na 810, 850 i 950°C. TPD profil vodonika odlikuje se pikom na 675°C, ramenom na 810°C i intenzivnim pikom na 840°C.
- Za smešu 4:1 kriva izdvajanja H<sub>2</sub> ima pik na 730 i 910°C i rame na 940°C; nešto intenzivnije otpuštanje CO daje pik na 650, 850 i 950°C; kriva izdvajanja CO<sub>2</sub> ima pikove slabog intenziteta na 650, 850 i 930°C.

U slučaju izdvajanja CO, TPD profili svih smeša pokazuju prisustvo pika na oko 850°C. Kod smeše 1:1 dolazi do skoro istovremene pojave pika CO i H<sub>2</sub>. Slično ponašanje primećeno je i kod smeše 2:1. Kod smeše 4:1 do pojave pika CO dolazi na oko 850 i 950°C, dok do izdvajanja H<sub>2</sub> dolazi između ove dve temperature. Ovakav pad količine izdvojenog CO uz istovremeni rast količine H<sub>2</sub> može ukazati na odigravanje reakcije u kojoj je CO reaktant a vodonik proizvod reakcije. Istovremena pojava H<sub>2</sub> i CO ukazuje na odigravanje reakcije u kojoj se oba gasa javljaju kao proizvodi reakcije.

Na osnovu eksperimentalnih zapažanja, i u literaturi predloženog mehanizma [38,39] može se zaključiti da u ispitivanom sistemu dolazi do odigravanja sledećih reakcija:



Obzirom da je u rezultujućem aktiviranom materijalu detektovan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, i da je TPD-MS-om detektovana samo neznatna količina CO<sub>2</sub>, najverovatnije dolazi do odigravanja i sledeće reakcije:



Ako se pretpostavi da je količina izdvojenog CO srazmerna količini C atoma, koji bivaju uklonjeni tokom aktivacije, i na taj način doprinose razvoju poroznosti [37], onda se na osnovu relativnih količina izdvojenog CO, datih u Tabeli 10, može predvideti da će najrazvijeniju specifičnu površinu imati uzorak aktiviran sa dva udela KOH.

### 3.2.2. Uticaj parametara karbonizacije i aktivacije ugljeničnih materijala na adsorpciju pesticida

U ovom delu ispitivanja korišćeni su ugljenični materijali (Slike 15 i 16) dobijeni variranjem temperature karbonizacije, temperature aktivacije i udela KOH korišćenog za aktivaciju. Vrednosti specifične površine, određivane dinamičkom metodom, ispitivanih uzoraka aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita prikazani su u Tabelama 11 i 12. Ispitivani uzorci aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita korišćeni su za adsorpciju pesticida iz rastvora smeše acetamiprida, dimetoata, nikosulfurona, karbofurana i atrazina.

**Tabela 11.** Ravnotežne količine pesticida adsorbovane na površini uzoraka aktiviranih vlakana konoplje

Uzorak	Spec.povr., m <sup>2</sup> /g	Acetamiprid	Dimetoat	Nikosulfuron	Karbofuran	Atrazin
		q, µg/g				
Ch7	5	7,63	16,41	2,89	47,64	4,94
Ch1	22,64	38,47	50,90	29,01	50,77	30,13
ACh717	272,63	37,72	16,28	9,59	38,30	19,92
ACh727	504,72	49,62	43,70	24,64	44,65	47,64
ACh747	102,2	12,42	39,66	1,50	50,17	4,64
ACh719	432,9	64,45	63,62	63,75	64,13	64,15
ACh729	608,33	66,31	66,31	66,31	66,29	66,24
ACh749	453,76	49,18	49,18	49,18	49,10	49,14
ACh117	158,1	44,88	46,42	26,14	49,66	37,39
ACh127	318,46	40,71	22,55	5,16	48,61	26,40
ACh147	161,18	46,57	28,22	25,70	30,03	33,27
ACh119	261	68,25	68,27	64,42	69,65	66,89
ACh129	456,7	72,25	71,54	71,31	72,19	71,39
ACh149	323,16	60,36	58,13	57,23	58,97	58,74

Početa koncentracija svakog pesticida u smeši bila je 500 µg/dm<sup>3</sup> a ravnotežno adsorbonana količina pesticida određivana je merenjem koncentracije pesticida u rastvoru nakon tročasovnog perioda adsorpcije. Koncentracija pesticida određivana je

korišćenjem HPLC-MS/MS metode. Posmatrani su MS<sup>2</sup> spektri pesticida, i tom prilikom odabrani najintenzivniji fragmentni joni. Praćenjem odabranih fragmentnih jona u toku hromatografske analize dobijeni su hromatogrami proizvoda odabranih reakcija fragmentacije (SRM, engl. selected reaction monitoring), koji su korišćeni za kvantifikaciju. Maseni hromatogrami i strukturne formule odabranih pesticida prikazani su na Slici 19, Poglavlje 2.5.5.1.

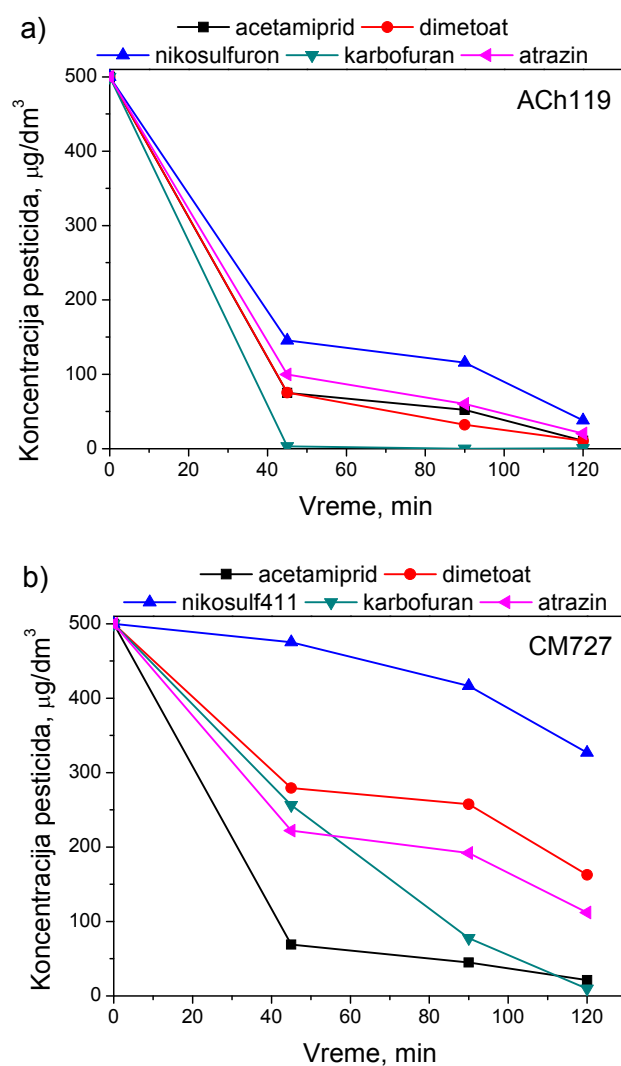
Vrednosti ravnotežnih količina pesticida adsorbovana na površini ispitivanih uzoraka karbon monolita i aktiviranih vlakana konoplje prikazani su u Tabelama 11 i 12. Količine izdvojenih pesticida na ispitivanim materijalima prikazane su grafički na Slikama 1-5, datim u Prilogu II.

**Tabela 12.** Ravnotežne količine pesticida adsorbovane na površini uzoraka karbon monolita

Uzorak	Spec.površ., m <sup>2</sup> /g	Acetamidrid	Dimetoat	Nikosulfuron	Karbofuran	Atrazin
		q, µg/dm <sup>3</sup>				
CM7	4,17	11,23	0,00	17,80	1,96	12,05
CM1	6,42	14,92	2,90	2,30	9,19	14,98
CM717	1,44	9,65	7,58	11,09	22,84	5,59
CM727	320,6	51,37	36,17	18,57	52,59	41,62
CM747	323,7	38,54	18,63	12,41	34,96	24,91
CM719	437,7	47,78	48,03	47,72	47,93	48,03
CM729	713,65	44,64	44,91	44,58	44,82	44,79
CM749	609,24	44,88	44,88	44,88	44,88	44,69
CM117	93,65	39,04	26,30	13,11	43,68	30,07
CM127	109,67	28,47	46,46	8,05	63,63	21,05
CM147	132,99	28,46	22,71	5,50	47,56	16,34
CM119	105,39	44,62	44,42	43,67	44,67	44,30
CM129	615,8	66,57	62,00	58,17	68,24	64,74
CM149	59,24	41,15	43,71	26,20	74,97	27,34

Na dva ispitivana uzorka, ACh119 i CM727 praćena je i kinetika izdvajanja pesticida. Pad koncentracije pesticida prikazan je u funkciji vremena kontakta

ugljeničnih materijala i rastvora pesticida (Slika 28). Adsorpcija pesticida je nešto brža na uzorku aktiviranih vlakana konoplje, mada ni na jednom od ispitivanih materijala posle 120 min nije postignuta ravnotežna koncentracija. Na osnovu količine adsorbovanih pesticida i na osnovu rezultata dobijenih ispitivanjem kinetike, može se zaključiti da uzorci aktiviranih vlakana konoplje pokazuju bolju efikasnost adsorpcije pesticida od uzoraka karbon monolita.



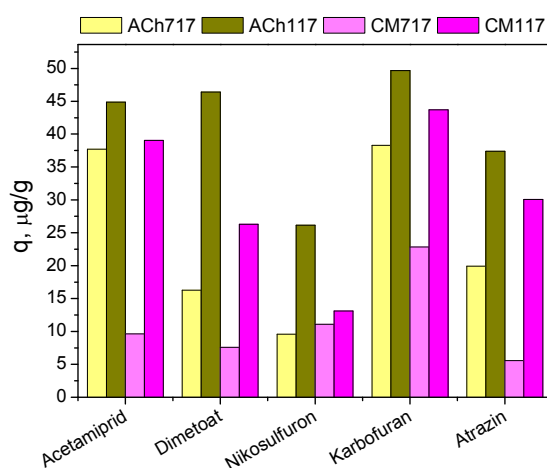
**Slika 28.** Kinetika izdvajanja pesticida na uzorku a) ACh119 i b) CM727

Rezultati ispitivanja specifične površine, određivane dinamičkom metodom, pokazuju rast specifične površine kao posledicu aktivacije. Najviše vrednosti specifične površine kod obe vrste materijala dobijene su karbonizacijom na 700°C i aktivacijom na

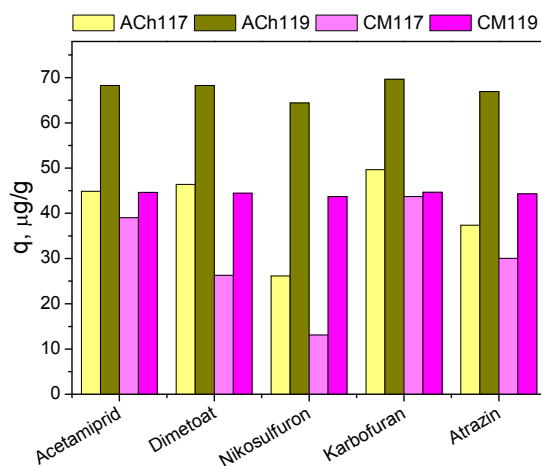


900°C. Takođe, i najveće vrednosti ravnotežno adsorbovane količine pesticida primećene su kod uzoraka materijala koji su aktivirani na 900°C, za obe temperature karbonizacije. Obzirom da adsorbovane količine pesticida nisu srazmerne vrednostima specifične površine, može se pretpostaviti da specifična površina ne predstavlja jedini faktor u adsorpciji pesticida.

Prikazani rezultati nedvosmisleno pokazuju da promena parametara karbonizacije i aktivacije utiče kako na vrednosti specifične površine tako i na adsorpcione karakteristike ispitivanih ugljeničnih materijala. Sa Slike 29. može se primetiti da porast temperature karbonizacije utiče na porast adsorbovane količine pesticida, a samim tim i na efikasnosti sorbenta. Takođe, efikasnost sorpcije na aktiviranim vlaknima konoplje i karbon monolitu raste sa porastom temperature aktivacije (Slika 30).

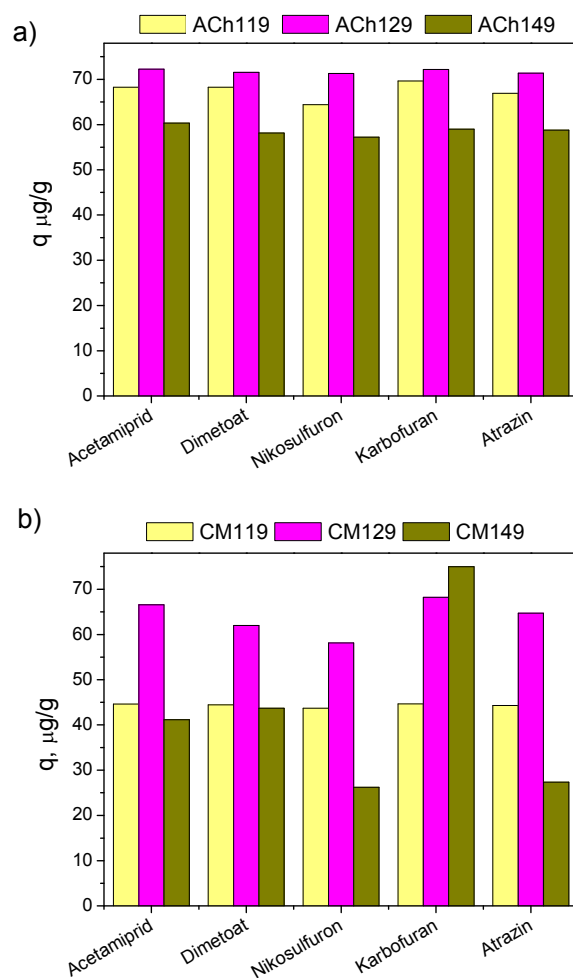


**Slika 29.** Uticaj temperature karbonizacije na efikasnost sorpcije pesticida



**Slika 30.** Uticaj temperature aktivacije na efikasnost sorpcije pesticida

Uticaj količine KOH korišćenog za aktivaciju na adsorpcione karakteristike ispitivanih uzoraka, prikazan je kroz količinu pesticida adsorbovanih na površini aktiviranih vlakana konoplje: ACh119, ACh129 i ACh149 (Slika 31a) i karbon monolita: CM119, CM129 i CM149 (Slika 31b).



**Slika 31.** Uticaj količine aktivirajućeg agensa na efikasnost sorpcije pesticida na uzorcima a) aktiviranih vlakana konoplje i b) karbon monolita

Za sve ispitivane pesticide najveću efikasnost sorpcije imaju uzorci aktiviranih vlakana konoplje, dobijeni aktivacijom uz korišćenje odnosa KOH: karbonizovani materijal = 2:1. Kod uzoraka karbon monolita, najveću efikasnost sorpcije acetamidrida, dimetoata, nikosulfurona i atrazina pokazuju uzorci aktivirani korišćenjem odnosa

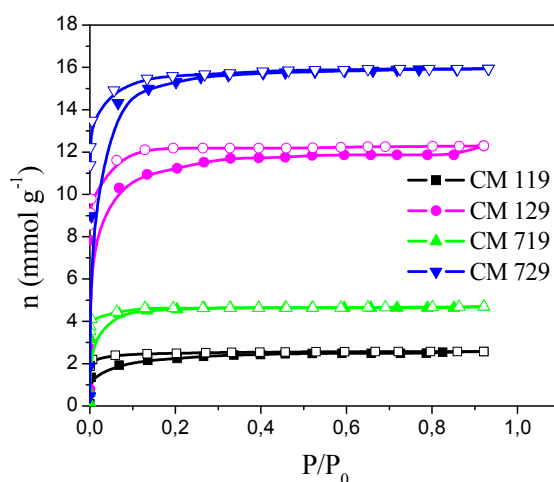
KOH: karbonizovani materijal = 2:1, dok u slučaju adsorpcije karbofurana najveću efikasnost pokazuje uzorak CM149, aktiviran sa 4 masena udela KOH.

Obzirom da specifična površina nema presudnog uticaja na adsorpcione karakteristike ispitivanih materijala, potrebno je ispitati i uticaj hemije površine ugljeničnih materijala na adsorpciju pesticida. Na osnovu adsorpcionih karakteristika, za dalja ispitivanja odabrano je šest uzoraka aktiviranih vlakana konoplje: ACh119, ACh129, ACh149, ACh127, ACh719, ACh729 i četiri uzorka karbon monolita CM119, CM729, CM719 i CM729.

### 3.3. Karakterizacija površine aktiviranih ugljeničnih materijala

#### 3.3.1. Specifična površina i poroznost

Adsorpcione izoterme azota, ispitivanih uzoraka karbon monolita, date su kao količina adsorbovanog azota u funkciji relativnog pritiska na temperaturi  $-196^{\circ}\text{C}$  (Slika 32). Prema IUPAC-ovoj klasifikaciji [167] ove izoterme su tipa I koji je vezan za mikroporozne materijale. Specifična površina određena BET jednačinom,  $S_{\text{BET}}$ , data je u Tabeli 13. Vrednosti specifične površine uzoraka karbon monolita kreću se u opsegu  $172\text{--}1144\text{ m}^2/\text{g}$ . Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da uzorci karbonizovani na  $700^{\circ}\text{C}$  imaju razvijeniju specifičnu površinu od uzoraka CM karbonizovanih na  $1000^{\circ}\text{C}$ . Takođe, aktivacija CM uz korišćenje većeg udela aktivirajućeg agensa utiče na povećanje specifične površine.

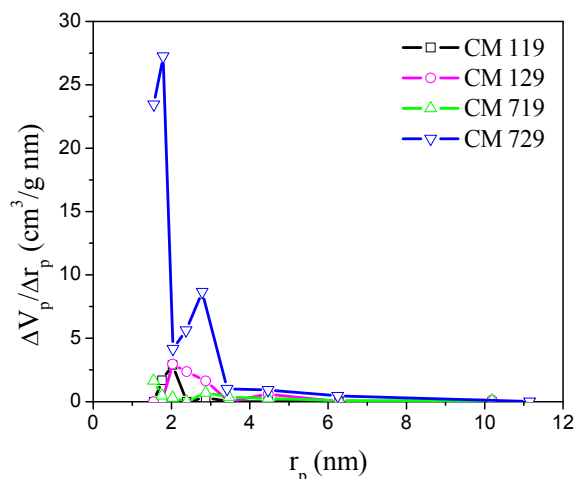


Slika 32. Adsorpcione izoterme azota ispitivanih uzoraka CM

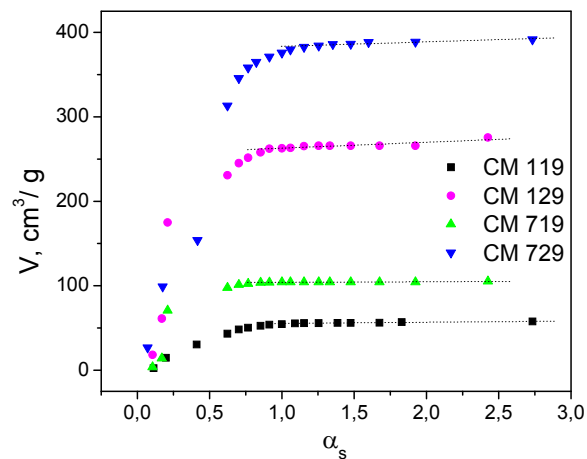
**Tabela 13.** Poroznost ispitivanih uzoraka karbon monolita

Uzorak	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$	$S_{\text{meso}}, \text{m}^2/\text{g}$	$S_{\text{mic}}, \text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{mic}}, \text{cm}^3/\text{g}$
CM119	172	4	168	0,084
CM129	843	20	823	0,396
CM719	398	2	396	0,160
CM729	1144	11	1133	0,540

Raspodela veličine pora (eng. pore size distribution – PSD) za uzorke aktiviranih karbon monolita prikazana je na Slici 33. Površina ispitivanih uzoraka karbon monolita je mikroporozna sa radijusom pora ispod 2 nm, i zanemarljivim udelom mezoporoznosti, koji se neznatno povećava povećanjem udela KOH.

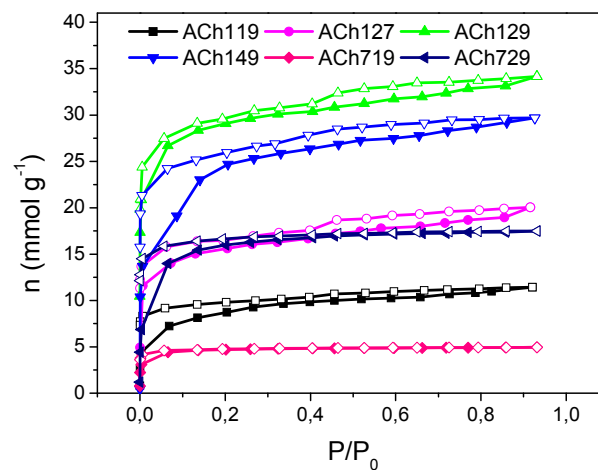
**Slika 33.** Raspodela veličine pora uzoraka CM

Na osnovu adsorpcionih izoterma azota dobijene su i zavisnosti zapremine pora od standardne relativne adsorpcije ( $\alpha_s$ ), tzv.  $\alpha_s$  – prave, prikazane na Slici 34. U oblasti visokih vrednosti standardne adsorpcije ( $\alpha_s$ ) povlači se pravolinijska zavisnost. Iz nagiba tako dobijene pravolinijske zavisnosti određena je vrednost mezoporožne i eksterne površine,  $S_{\text{meso}}$ , dok je iz odsečka ove zavisnosti dobijena vrednost zapremine mikropora,  $V_{\text{mic}}$ . Izračunati parametri poroznosti ( $S_{\text{meso}}$ ,  $S_{\text{mic}}$ ,  $V_{\text{mic}}$ ) dati u Tabeli 13. potvrđuju da je površina uzoraka CM mikroporožna sa zanemarljivim udelom mezopora.



**Slika 34.** Zavisnost zapremine pora od standardne relativne adsorpcije,  $\alpha_s$  – prave, za adsorpcione izoterme azota uzoraka CM

Adsorpcione izoterme azota ispitivanih uzoraka aktiviranih vlakana konoplje date su kao količina adsorbovanog azota u funkciji relativnog pritiska na temperaturi tečnog azota (Slika 35).



**Slika 35.** Adsorpcione izoterme azota ispitivanih uzoraka aktiviranih vlakana konoplje

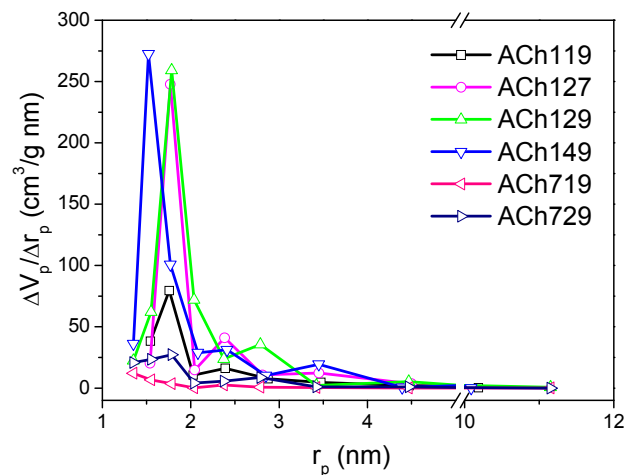
Prema IUPAC-ovoj klasifikaciji, izoterme dobijene za uzorke ACh119, ACh719 i ACh729 su tipa I, karakterističnog za mikroporozne materijale, dok su izoterme uzoraka ACh127, ACh149 i ACh129 tipa IV sa histerezisom, što se vezuje za mezoporozne materijale. Vrednosti specifične površine, izračunate BET jednačinom i

date u Tabeli 14, kreću se u opsegu 352-2192 m<sup>2</sup>/g. Za razliku od CM uzoraka, karbonizacija vlakana konoplje na 1000°C daje uzorke razvijenije specifične površine od onih karbonizovanih na 700°C. Upoređujući vrednosti specifične površine uzoraka ACh127 i ACh129 može se zaključiti da aktivacija na 900°C daje uzorke veće specifične površine. I kod uzoraka aktiviranih vlakana konoplje udeo KOH ima uticaja na specifičnu površinu i poroznost. Povećanje udela KOH utiče na povećanje udela mezoporoznosti i specifične površine, sem u slučaju uzorka ACh149. Upoređujući uzorke ACh119, ACh129 i ACh149, kod kojih se udeo KOH povećava (1:1, 2:1 i 4:1, redom), može se zaključiti da povećanje udela KOH do vrednosti 2:1 dovodi do povećanja specifične površine. Međutim, daljim povećanjem udela KOH, na odnos 4:1, specifična površina se smanjuje. Usled povećane količine aktivirajućeg agensa može doći do prekomerenog procesa gasifikacije koji se odigrava pri visokim temperaturama (jednačine 14 i 15) i koji za rezultat ima obrušavanje pora i smanjenje specifične površine [41]. Takođe, vrednosti S<sub>BET</sub> dobijene za uzorke ACh119, ACh129 i ACh149 su u skladu sa zaključcima izvedenim na osnovu ispitivanja procesa aktivacije uzorka Ch1 sa 1, 2 i 4 udela KOH.

**Tabela 14.** Poroznost ispitivanih uzoraka aktiviranih vlakana konoplje

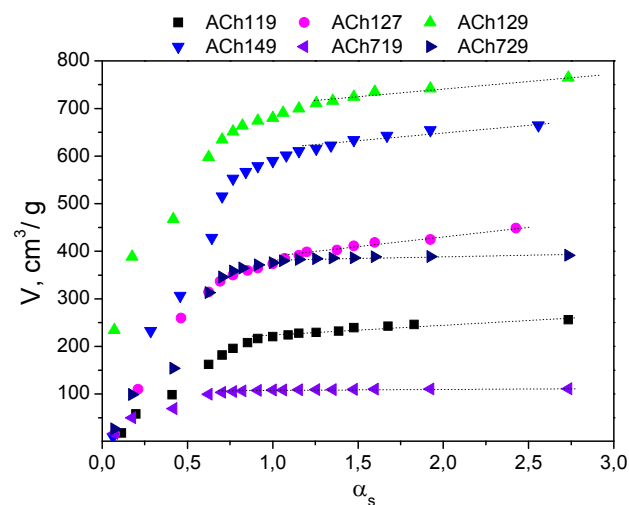
Uzorak	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	S <sub>meso</sub> , m <sup>2</sup> /g	S <sub>mic</sub> , m <sup>2</sup> /g	V <sub>mic</sub> , cm <sup>3</sup> /g
ACh119	673	47	626	0,327
ACh127	1178	111	1067	0,542
ACh129	2192	81	2111	1,059
ACh149	1858	101	1757	0,891
ACh719	352	4	348	0,166
ACh729	1210	13	1197	0,587

Raspodela veličine pora aktiviranih vlakana konoplje (Slika 36) pokazuje da je površina ispitivanih uzoraka mikroporozna sa prosečnim radijusom pora ispod 2 nm. Do neznatnog rasta mezoporoznosti dolazi povećanjem udela aktivirajućeg agensa.



**Slika 36.** Raspodela veličine pora uzoraka aktiviranih vlakana konoplje

Na osnovu adsorpcionih izoterma azota dobijene su i  $\alpha_s$  – prave, prikazane na Slici 37. Izračunati parametri poroznosti ( $S_{\text{meso}}$ ,  $S_{\text{mic}}$ ,  $V_{\text{mic}}$ ) dati u Tabeli 14. potvrđuju da je površina uzoraka aktiviranih vlakana konoplje uglavnom mikroporozna.

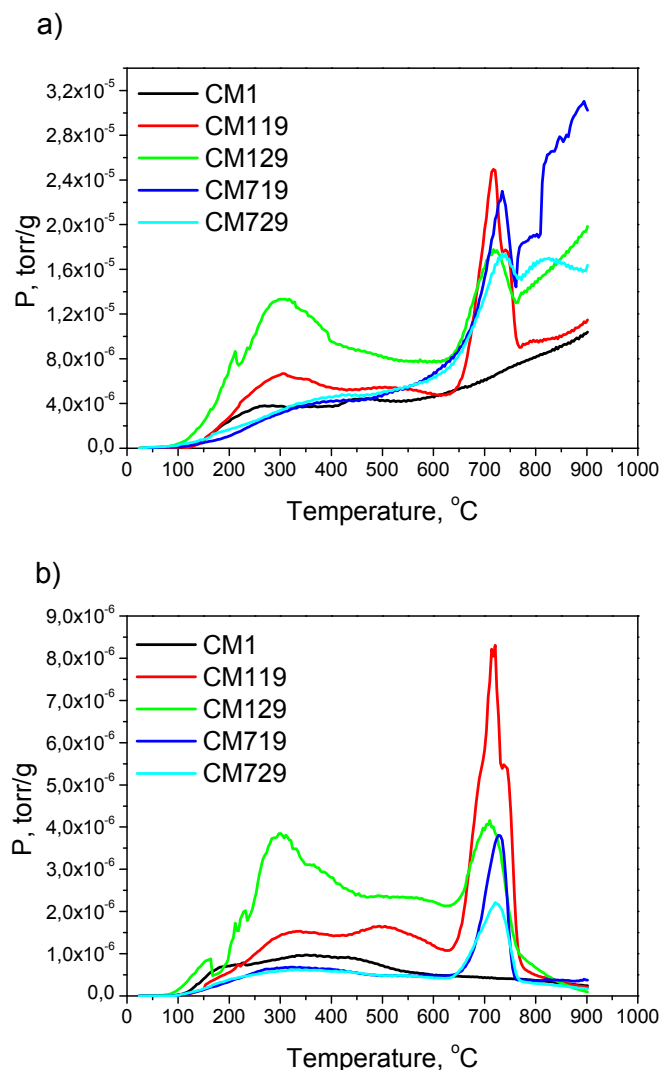


**Slika 37.** Zavisnost zapremine pora od standardne relativne adsorpcije,  $\alpha_s$  – prave, za adsorpcione izoterme azota uzoraka aktiviranih vlakana konoplje

### 3.3.2. Određivanje sadržaja kiseoničnih površinskih grupa

Kiseonične površinske grupe određivane su metodom TPD-MS. Na Slici 38. prikazane su TPD krive dobijene zagrevanjem uzoraka karbon monolita u

temperaturnom intervalu 0 – 900°C, u vakuumu. U cilju ispitivanja uticaja aktivacije na sadržaj površinskih grupa, pored TPD krivih aktiviranih uzoraka CM prikazani su i TPD profili uzoraka CM karbonizovanog na 1000°C (CM1). Obzirom da uzorak CM7 nije u potpunosti karbonizovan, jer je karbonizacija vršena samo do 700°C, on je izuzet iz razmatranja.



**Slika 38.** TPD profili uzoraka aktiviranog CM: a) CO i b) CO<sub>2</sub> desorpcioni profili

TPD profili otpuštanja CO i CO<sub>2</sub>, kod svih ispitivanih uzoraka aktiviranog karbon monolita, pokazuju intenzivan pik na relativno visokoj temperaturi (650°C – 780°C). Za svaki od ispitivanih uzoraka, u ovom temperaturnom intervalu primećeno je poklapanje temperaturnih maksimuma TPD krivih desorpcije CO i CO<sub>2</sub>. Istovremeno otpuštanje ugljen-dioksida i ugljen-monoksida na relativno visokim temperaturama



posledica je termalne dekompozicije anhidridnih grupa [58], pa ovo poklapanje temperaturnih maksimuma otpuštanja CO i CO<sub>2</sub> ukazuje na prisustvo anhidridnih grupa na površini aktiviranih uzoraka CM.

TPD profili neaktiviranog uzorka CM1 ne pokazuju prisustvo anhidridnih grupa [64]. Na osnovu ovih zapažanja se može pretpostaviti da je obrazovanje znatne količine anhidridnih grupa posledica procesa aktivacije kalijum-hidroksidom. Pojava desorpcionog pika na nižim temperaturama (oko 300°C) kod CO desorpcionih profila (Slika 38a) svih ispitivanih uzoraka može biti posledica termalne dekompozicije karbonilnih grupa u  $\alpha$ -supstituisane aldehide i ketone [55]. Desorpcioni profili CO<sub>2</sub> (Slika 38b) uzorka CM129 pokazuju intenzivni pik na oko 300°C, koji ukazuje na moguće prisustvo karboksilnih grupa [64,168,169]. Kod uzoraka CM1 i CM119 pikovi na 300°C su takođe prisutni, ali su slabijeg intenziteta, dok kod uzoraka karbonizovanih na 700°C (CM719 i CM729), na ovoj temperaturi nije primećeno prisustvo pikova.

Integracijom odgovarajućih TPD krivih, dobijene su količine CO i CO<sub>2</sub> otpuštenih sa površine uzoraka CM (Tabela 15). Kod uzoraka CM, karbonizovanih na 1000°C, povećanje količine aktivirajućeg agensa utiče na povećanje količine kiseoničnih površinskih grupa. Sa druge strane, kod uzoraka koji su karbonizovani na 700°C, povećanje količine KOH, korišćenog pri aktivaciji, dovodi do smanjenja količine kiseoničnih grupa.

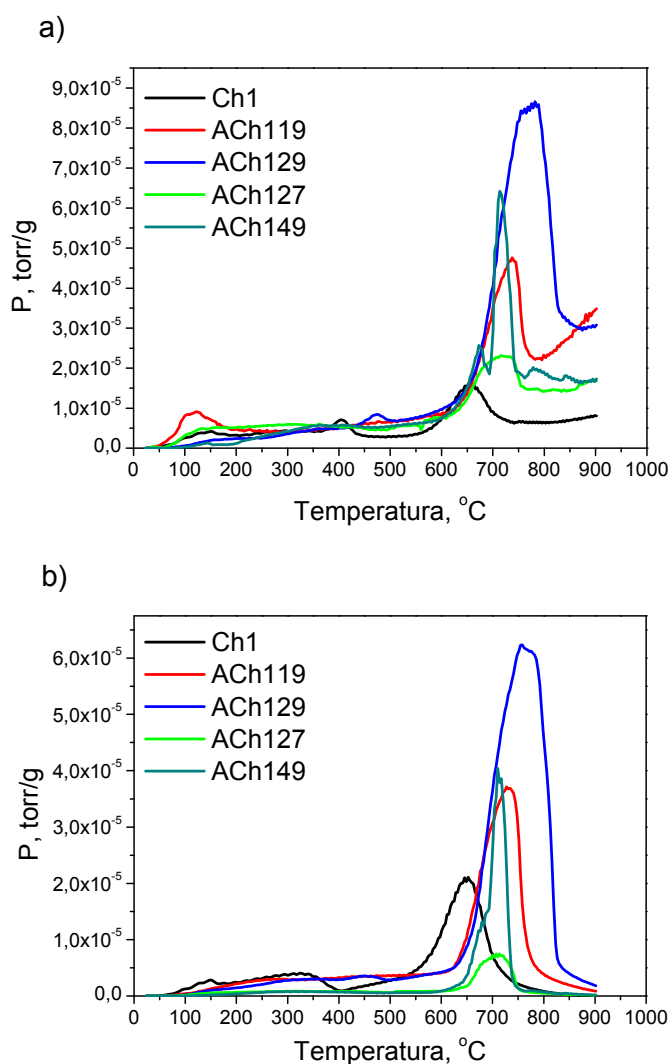
**Tabela 15.** Količine kiseoničnih grupa na površini CM koje otpuštaju CO i CO<sub>2</sub>

Uzorak	Količina grupa, mmol/g		
	otpuštanje CO	otpuštanje CO <sub>2</sub>	CO + CO <sub>2</sub>
CM1	1,404	0,297	1,701
CM119	2,068	0,772	2,840
CM129	3,103	1,031	4,134
CM719	2,637	0,335	2,972
CM729	2,173	0,283	2,456

Upoređujući rezultate dobijene određivanjem specifične površine i termo-programirane desorpcije, primećuje se da nema direktne zavisnosti između dobijenih

rezultata. Može se zaključiti da razvoj poroznosti i specifične površine tokom procesa aktivacije nije proporcionalno ispraćen formiranjem kiseoničnih površinskih grupa.

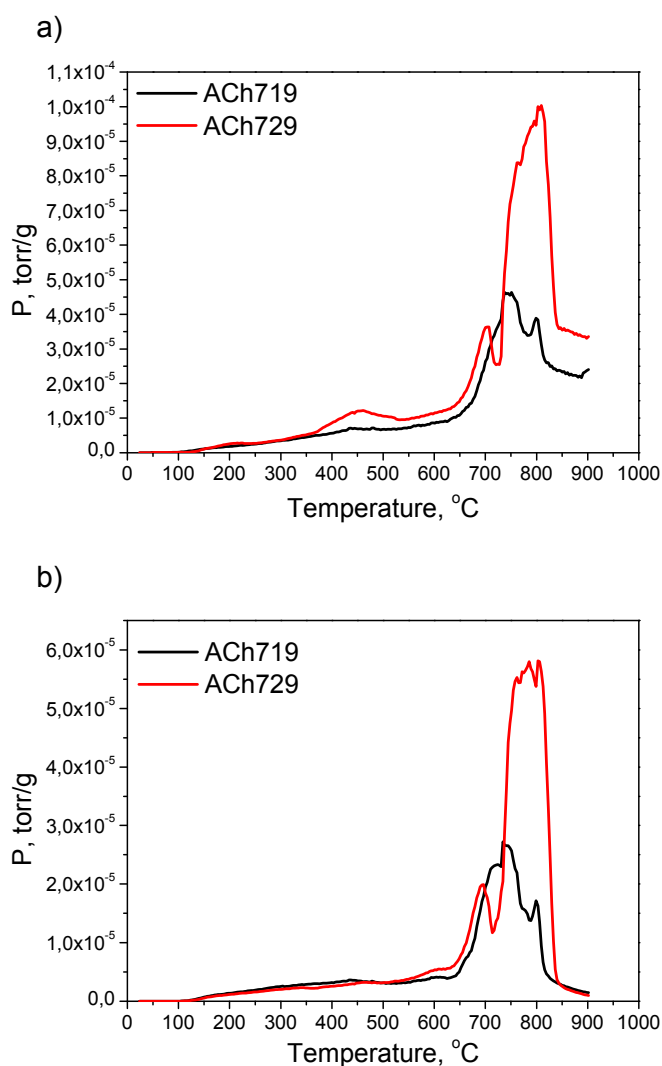
TPD profili otpuštanja CO i CO<sub>2</sub> sa uzoraka aktiviranih vlakana konoplje, karbonizovanih na 1000°C dati su na Slici 39, dok su TPD profili za uzorke karbonizovane na 700°C dati na Slici 40. Kao i kod karbon monolita, u cilju ispitivanja uticaja aktivacije na sadržaj površinskih grupa, pored TPD krivih aktiviranih vlakana konoplje, prikazani su i TPD profili konoplje karbonizovane na 1000°C (Ch1). Obzirom da uzorak Ch7 nije u potpunosti karbonizovan, jer je karbonizacija vršena samo do 700°C, on je izuzet iz razmatranja.



**Slika 39.** TPD profili aktiviranih vlakana konoplje, karbonizovanih na 1000 °C:

a) CO i b) CO<sub>2</sub> desorpcioni profili

Za sve ispitivane uzorke, za obe temperature karbonizacije, TPD profili pokazuju intenzivni pik na relativno visokim temperaturama. Temperaturni opseg u kome dolazi do pojave pikova kod uzoraka aktiviranih na 1000°C (Slika 39) je 650 – 800°C, dok je za uzorke karbonizovane na 700°C (Slika 40) ovaj opseg 750 – 850°C. Obzirom da se temperaturni maksimumi kod TPD desorpcionih profila CO i CO<sub>2</sub> poklapaju, može se pretpostaviti da svi ispitivani uzorci sadrže anhidridne grupe. Povećanje količine KOH, kao aktivirajućeg agensa, dovodi do pomeranja temperaturnih maksimuma ka višim temperaturama (izuzimajući uzorak ACh149), što ukazuje na stabilizaciju površinskih grupa



**Slika 40.** TPD profili aktiviranih vlakana konoplje, karbonizovanih na 700 °C:

a) CO i b) CO<sub>2</sub> desorpcioni profili

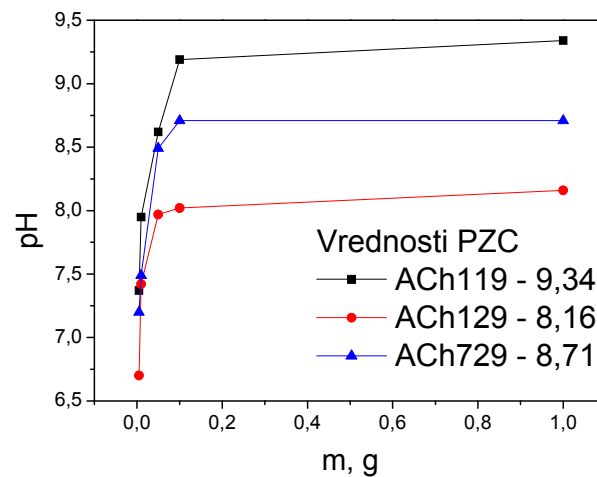
Integracijom odgovarajućih TPD krivih, dobijene su količine CO i CO<sub>2</sub> otpušenih sa površine uzoraka aktiviranih vlakana konoplje (Tabela 16). Dobijeni rezultati pokazuju da, generalno, sa porastom količine aktivirajućeg agensa raste i količina kiseoničnih površinskih grupa. Za obe temperature karbonizacije, i aktivaciju na 900°C, najveća količina grupa dobija se korišćenjem dva udela KOH za aktivaciju. Dalje povećanje količine KOH utiče na smanjenje količine kiseoničnih grupa. Razlog ovog smanjenja je najverovatnije prekomerena gasifikacija koja utiče i na smanjenje specifične površine kod istog uzorka (ACh149). Takođe, niža temperatura aktivacije, od 700°C, kod uzorka ACh127 utiče na drastično smanjenje količine površinskih grupa.

**Tabela 16.** Količine kiseoničnih grupa na površini aktiviranih vlakana konoplje koje otpuštaju CO i CO<sub>2</sub>

Uzorak	Količina grupa, mmol/g		
	otpuštanje CO	otpuštanje CO <sub>2</sub>	CO + CO <sub>2</sub>
Ch1	1,718	2,192	3,910
ACh119	4,044	3,282	7,326
ACh129	5,598	5,660	11,258
ACh127	2,754	0,640	3,394
ACh149	3,123	1,330	4,453
ACh719	3,602	2,798	6,400
ACh729	6,033	4,749	10,782

### 3.3.3. Određivanje tačke nultog naelektrisanja

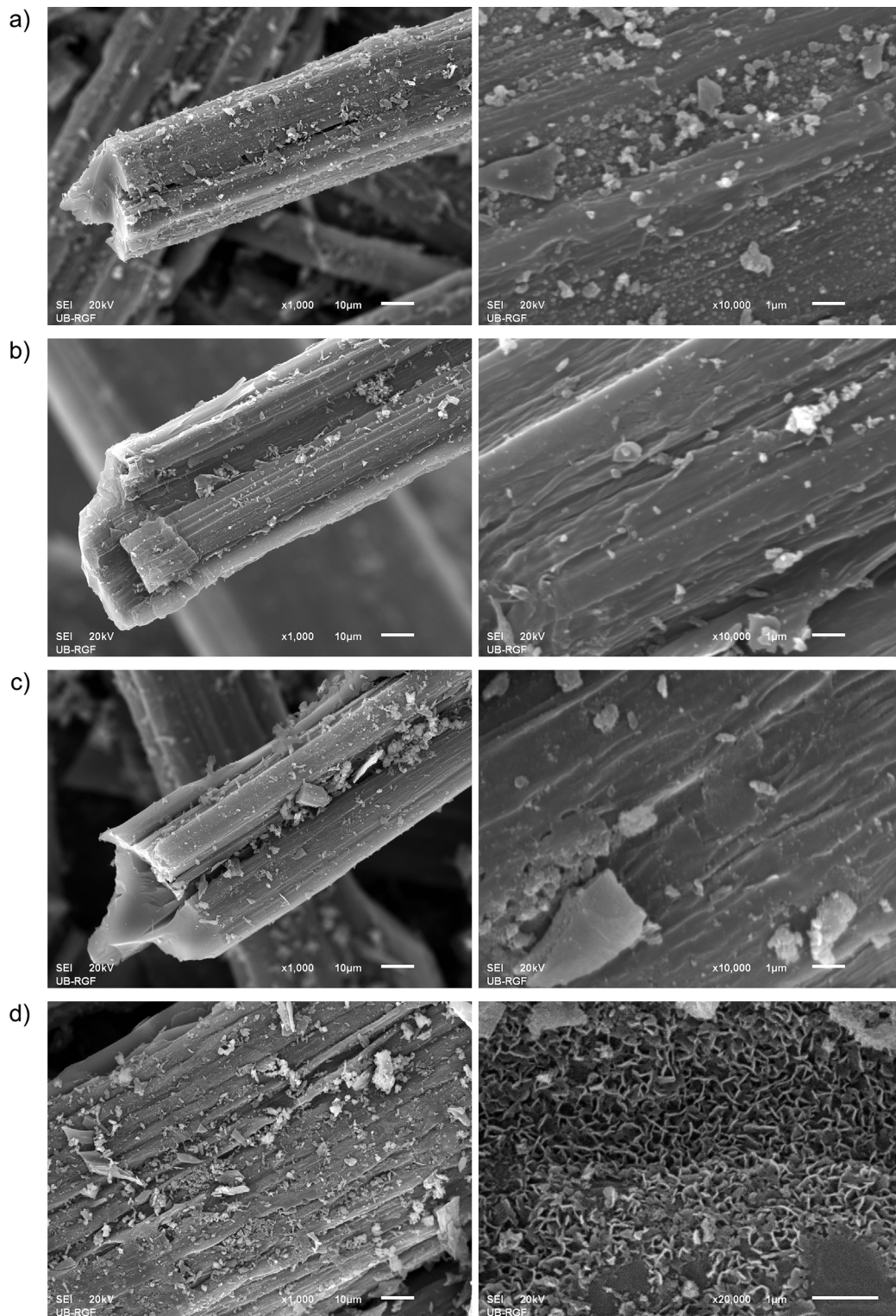
Primenom metode masene titracije određena je tačka nultog naelektrisanja za uzorke aktiviranih vlakana konoplje, ACh119, ACh129 i ACh729, koji su odabrani za ispitivanje adsorpcije pesticida preko adsorpcionih izoterma i kinetike adsorpcije. Na osnovu dobijenih rezultata konstruisane su krive masene titracije prikazane na Slici 41. Vrednosti tačke nultog naelektrisanja, prikazane na Slici 41, pokazuju da svi ispitivani uzorci imaju bazni karakter.



Slika 41. Vrednosti tačke nultog naelektrisanja

### 3.3.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija uzoraka aktiviranih vlakana konoplje

Na Slici 42. prikazane su SEM fotografije uzoraka aktiviranih vlakana konoplje pri različitim uvećanjima. U cilju upoređivanja izgleda površine aktiviranih i neaktiviranog uzorka, prikazane su i SEM fotografije neaktiviranog uzorka Ch1 (Slika 42a). U odnosu na strukturu uzorka Ch1 kod uzoraka ACh119 i ACh129 (Slika 42b i 42c, redom) prisutna je delimična fibrilacija, nešto izraženija kod uzorka ACh129. Pri većem uvećanju kod uzorka ACh119 moguće je uočiti čak i prisustvo elementarnih fibrila. Svi aktivirani uzorci pokazuju prisustvo uzdužnih pukotina duž površine vlakana. Obzirom da na površini uzorka Ch1 nije primećeno prisustvo pukotina, može se pretpostaviti da su one posledica aktivacije. Interesantna pojava primećena je na površini izorka ACh729. SEM fotografija površine ovog uzorka (Slika 42d sa uvećanjem od 20000 puta) jasno pokazuje prisustvo uniformne umrežene nanostrukture koja se u literaturi označava kao nanozidovi (eng. CNWs – carbon nanowalls) [170-172].

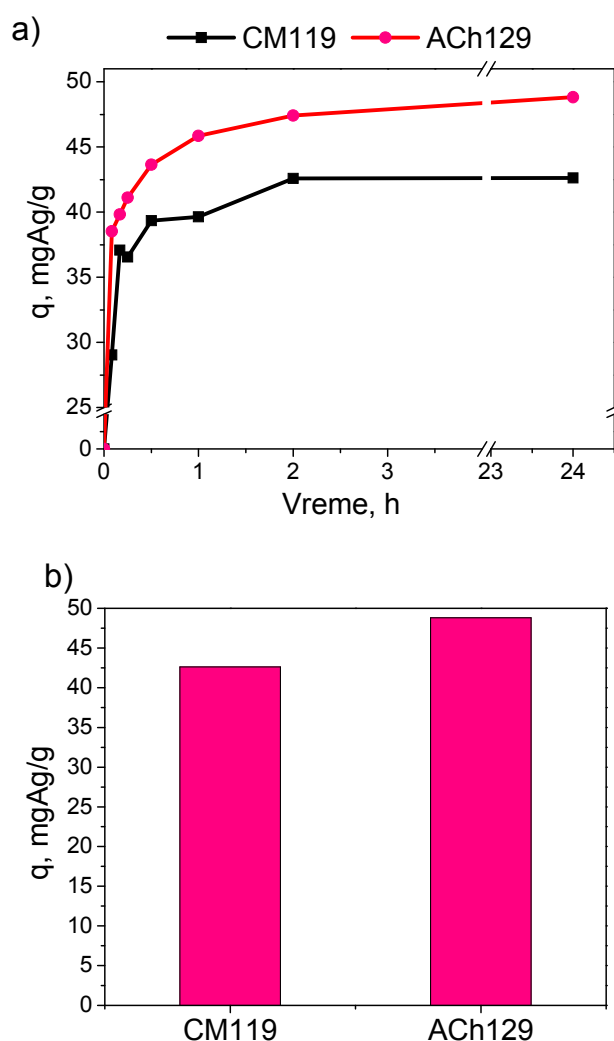


**Slika 42.** SEM fotografije karbonizovanih i aktiviranih vlakana konoplje pri uvećanju od 1000 i 10000 (20000) puta:

a) Ch1, b) ACh119, c) ACh129 i d) ACh729

### 3.4. Izdvajanje srebra na površini aktiviranih ugljeničnih materijala

Adsorpcija srebra na površini aktiviranih ugljeničnih materijala korišćena je kao specifičan test za ispitivanje aktivnosti površine. Na površini karbonskih materijala srebro je spontano taloženo izdvajanjem iz rastvora srebro-nitrata. Zavisnost količine srebra, deponovane na površini aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita, od vremena, prikazana je na Slici 43a. Količina srebra izdvojena na površini ispitivanih materijala nakon uravnoteženja prikazana je na Slici 43 b.



**Slika 43.** Količina srebra deponovana na površini CM119 i ACh129 a) u funkciji od vremena i b) nakon uravnoteženja

Iako mehanizam izdvajanja srebra na površini ugljeničnih materijala još uvek nije poznat, na količinu izdvojenog srebra mogu uticati veličina specifične površine i količina kiseoničnih grupa prisutnih na površini, pre svega kiselih grupa koje, po u literaturi predloženom mehanizmu, igraju ključnu ulogu u adsorpciji srebra [131]. Na osnovu količina deponovanog srebra dobijenih u ovom eksperimentu i uzimajući u obzir jako velike razlike u vrednostima  $S_{BET}$  ispitivanih materijale ( $S_{BET}(CM119)=172 \text{ m}^2/\text{g}$  i  $S_{BET}(ACh129)=2192 \text{ m}^2/\text{g}$  – Tabele 13 i 14, Poglavlje 3.3.1.) može se zaključiti da adsorpcija srebra nije direktno zavisna od veličine specifične površine. Prethodna ispitivanja [139] izdvajanja srebra na površini različitih ugljeničnih materijala takođe su pokazala da izdvojena količina srebra ne zavisi od specifične površine materijala. Pokazano je takođe, da iako karboksilne grupe učestvuju u adsorpciji srebra, za izdvajanje srebra na površini ugljeničnih materijala nisu zaslužne isključivo kisele grupe.

Uticao kiseoničnih površinskih grupa na izdvajanje srebra biće ispitan adsorpcijom srebra na uzorcima karbon monolita koji su modifikovani različitim hemijskim tretmanima u cilju promene hemije površine. U ovom ispitivanju korišćeni su materijali dati u Tabeli 2, Poglavlje 2.1.4. Količine srebra adsorbovanog na površini ispitivanih uzoraka CM prikazane su u Tabeli 17 [138].

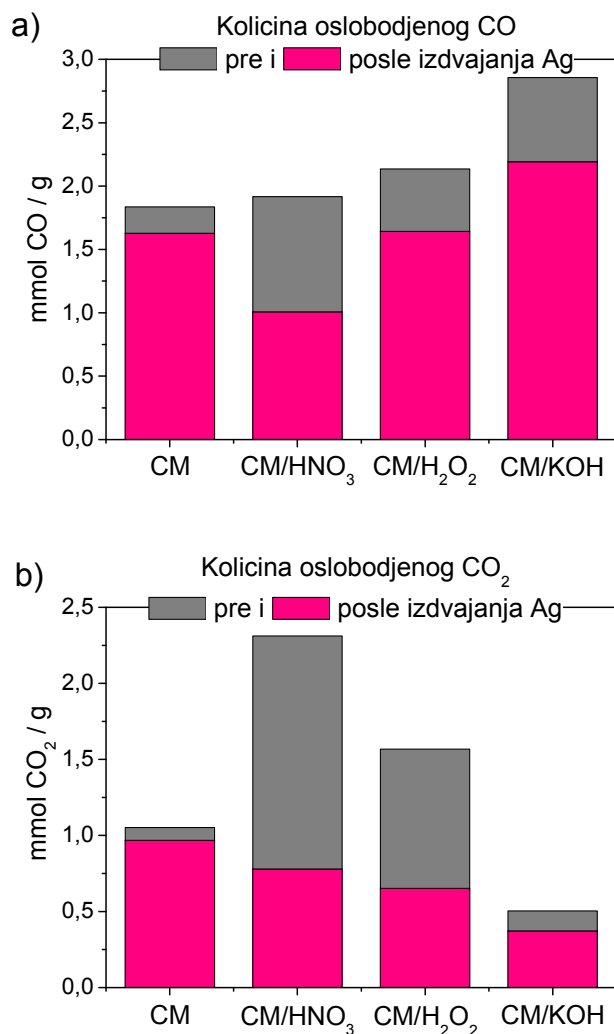
**Tabela 17.** Količine srebra izdvojene na površini uzoraka CM i veličina kristalita (L) depozita metalnog srebra

Sample	Ag (mmol/g)	L (nm)
CM	0,406	30,98
CM/HNO <sub>3</sub>	2,523	23,31
CM/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,290	29,43
CM/KOH	1,828	26,58

Količina grupa prisutna na površini nemodifikovanog i modifikovanih uzoraka karbon monolita, pre i posle adsorpcije srebra, određivana je metodom TPD-MS. Na Slici 44. prikazan je pad količine kiseoničnih grupa na površini ispitivanih uzoraka nastao nakon adsorpcije srebra. Na svim tretiranim uzorcima karbon monolita primetan



je rast količine površinskih kiseoničnih grupa. Tretmanom sa KOH dolazi do povećanja površinskih grupa koje termalnom dekompozicijom otpuštaju CO, uz uklanjanje značajne količine kiselih grupa. Modifikacijom uz korišćenje HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dolazi do oksidacije površine i uvođenja kiselih površinskih grupa, što utiče na rast količine otpuštenog CO<sub>2</sub>.

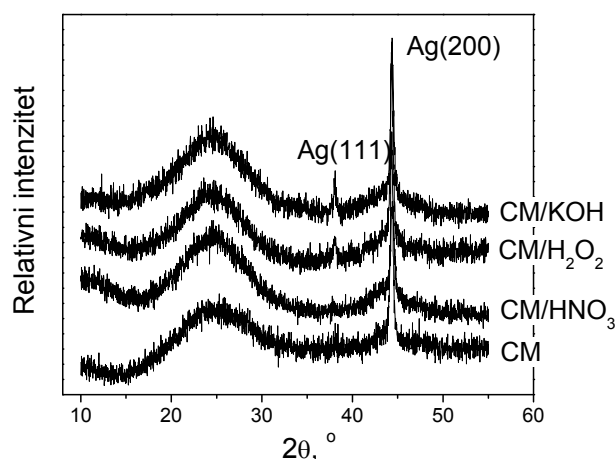


**Slika 44.** Količina otpuštenih a) CO i b) CO<sub>2</sub> pre i posle izdvajanja srebra

TPD anailaza uzoraka CM nakon adsorpcije srebra pokazuje smanjenje količine otpuštenih CO i CO<sub>2</sub>. Najveći pad količine površinskih grupa primećen je kod uzoraka CM/HNO<sub>3</sub> i CM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, i to posebno kiselih grupa. Ovaj rezultat potvrđuje da pri adsorpciji srebra dolazi do jono-izmenjivačke reakcije na kiselim karboksilnim grupama [131]. Značajna količina srebra izdvojena na uzorku CM/KOH, kod kog izdvajanje

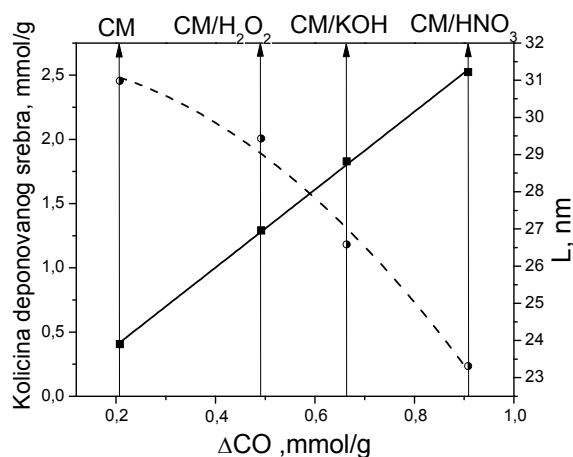
srebra utiče na značajniji pad količine grupa koje otpuštaju CO, ukazuje da do adsorpcije srebra dolazi i na ovim grupama.

Prisustvo metalnog srebra potvrđeno skenirajućom elektronskom mikroskopijom i rezultatima difrakcije X-zraka (Slika 45), ukazuje da prilikom adsorpcije srebra dolazi i do redoks adsorpcije jona srebra na površini ispitivanih uzoraka CM [131,134,137,138]. Veličine kristalita srebra prikazane su u Tabeli 17 [138].



**Slika 45.** X-ray difraktogrami uzoraka karbon monolita impregniranih srebrom

Zavisnost količine srebra izdvojenog na površini uzoraka karbon monolita od količine CO otpuštajućih grupa, utrošenih pri adsorpciji srebra ( $\Delta\text{CO}$ ), prikazana je na Slici 46. Nezavisno od hemijskog tretmana primenjenog za modifikaciju karbon monolita i ukupne količine grupa koje su učestvovala u adsorpciji srebra, postoji linearna zavisnost između količine izdvojenog srebra i vrednosti  $\Delta\text{CO}$ . Zavisnost veličine kristalita srebra od vrednosti  $\Delta\text{CO}$  (Slika 46) pokazuje da sa porastom količine CO otpuštajućih grupa koje učestvuju u adsorpciji srebra opada veličina kristalita deponovanog srebra.



**Slika 46.** Količina izdvojenog Ag i veličina kristalita kao funkcija  $\Delta\text{CO}$

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se modifikovanjem površine karbon monolita u smislu povećanja količine kiseoničnih grupa koje termalnom dekompozicijom otpuštaju CO, povećava količina depozita srebra izdvojenog u vidu finih kristala niskih vrednosti veličine kristalita.

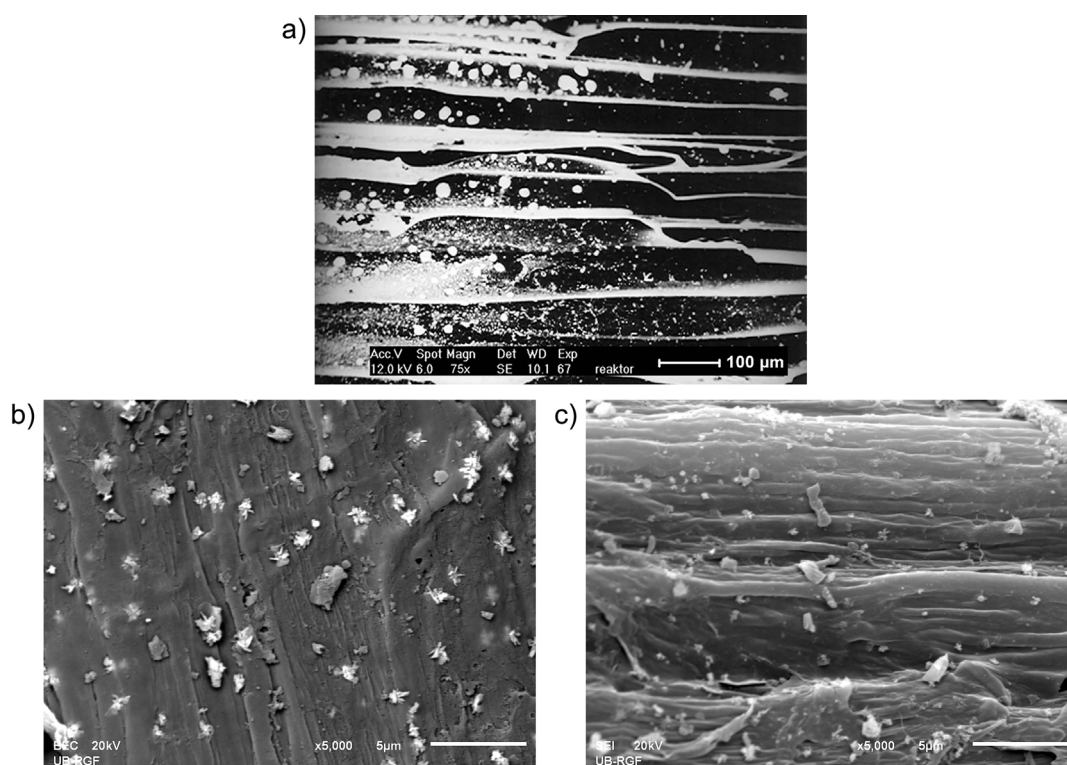
### 3.4.1. Dezinfekcija vode korišćenjem ugljeničnih materijala impregniranih srebrom

Ugljenični materijali impregnirani srebrom uspešno se koriste u dezinfekciji vode, a izdvajanje srebra u obliku finih kristala doprinosi većoj otpornosti na spiranje srebra sa površine, što produžava baktericidno dejstvo ovakvih materijala.

Izdvajanjem srebra, kao baktericida, na površini odabranih ugljeničnih materijala, dobijeni su uzorci materijala korišćeni za ispitivanje antimikrobnog dejstva. Karakteristike i način dobijanja uzoraka karbon monolita i aktiviranih vlakana konoplje impregniranih srebrom dati su u Tabeli 3, Poglavlje 2.1.5. Antimikrobno dejstvo ovih materijala, zajedno sa dobrim adsorpcionim karakteristikama u adsorpciji zagađujućih materija preporučiće ih kao odlične materijale u izradi filtera za prečišćavanje vode. Dodatna pogodnost u korišćenju ovih materijala su i specifičan oblik karbon monolita, kao i niska cena aktiviranih vlakana konoplje, obzirom da se kao polazna sirovima za njihovo dobijanje koriste otpadna vlakna konoplje.

Razlike u morfologiji depozita srebra izdvojenih na površini uzoraka aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita impregniranih srebrom detektovane su skenirajućom elektronskom mikroskopijom (Slika 47).

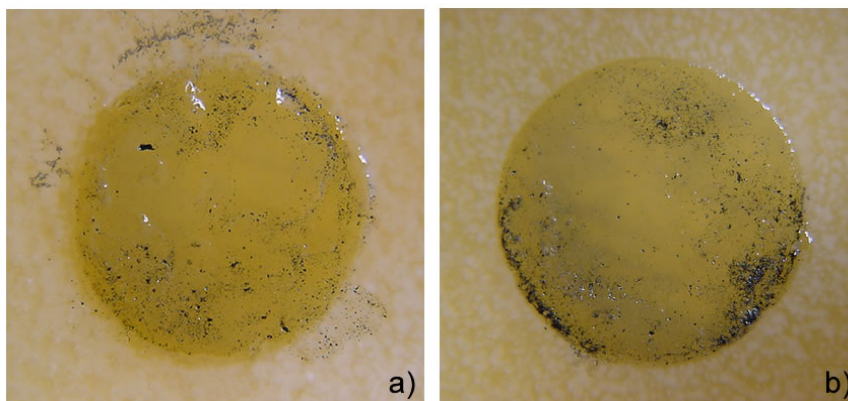
Na površini karbon monolita (Slika 47a) srebro je izdvojeno u obliku krupnijih depozita, dok je na površini aktiviranih vlakana konoplje, ACh129 (Slika 47b), srebro izdvojeno u obliku finih kristalita. Spontanom taloženjem srebra na površini aktiviranih vlakana konoplje, izdvajaju se sitni, pahuljasti depoziti, kod kojih je primetno prisustvo dendritne strukture. Nakon hemijske redukcije ovih depozita srebra, oni postaju kompaktniji i gube na dendričnosti (Slika 47c).



**Slika 47.** SEM fotografije uzoraka a) CM119/Ag, b)ACh129/Ag i c) ACh129/Ag.h

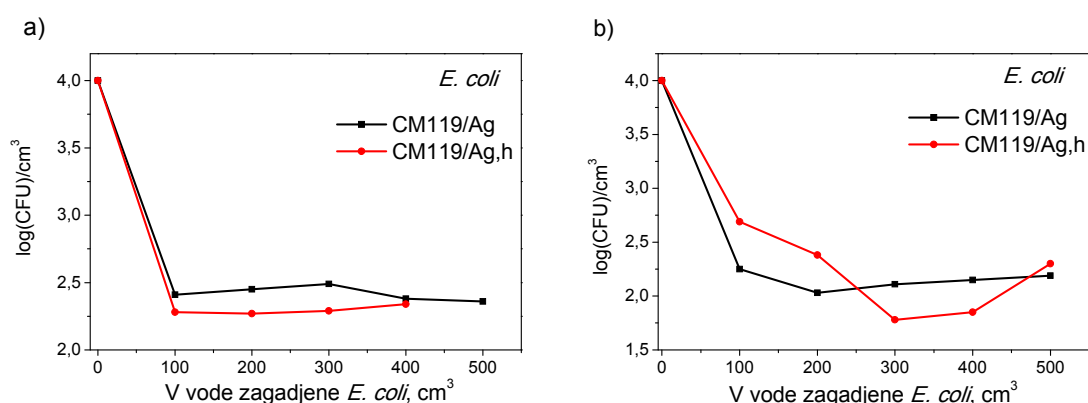
Preliminarno ispitivanje sastojalo se od ispitivanja baktericidnog dejstva karbon monolita impregnisanog srebrom metodom difuzije na agarnoj ploči. Rezultat ovog ispitivanja prikazan je na Slici 48. Uklanjanjem diskova sa podloge primećeno je prisustvo bistre zone, što predstavlja pozitivan rezultat ispitivanja. Ovo ispitivanje pokazuje da je srebro ravnomerno naneto čitavom dužinom cevčice karbon monolita jer

i donji i gornji disk imaju antibakterijsko dejstvo na *E. coli*. Ova preliminarna ispitivanja metodom difuzije na agarnoj ploči pokazala su da karbon monolit impregnisan srebrom pokazuje jako antibakterijsko dejstvo.



**Slika 48.** Inhibicija rasta *E. coli* izazvana antibakterijskim dejstvom a) gornjeg i b) donjeg diska CM119/Ag

Antibakterijsko dejstvo na bakteriju *E. coli* ispitivano je na svim uzorcima ugljeničnih materijala datim u Tabeli 3, Poglavlje 2.1.5. Prečišćavanje zagađene vode, na uzorcima CM119/Ag i CM119/Ag,h, izvršeno je u protočnom sistemu pri protocima od 6 i 12 cm<sup>3</sup>/min. Rezultati ispitivanja za oba protoka predstavljeni su padom vrednosti logaritamskog broja kolonija u zavisnosti od propuštene zapremine zagađene vode (Slika 49).

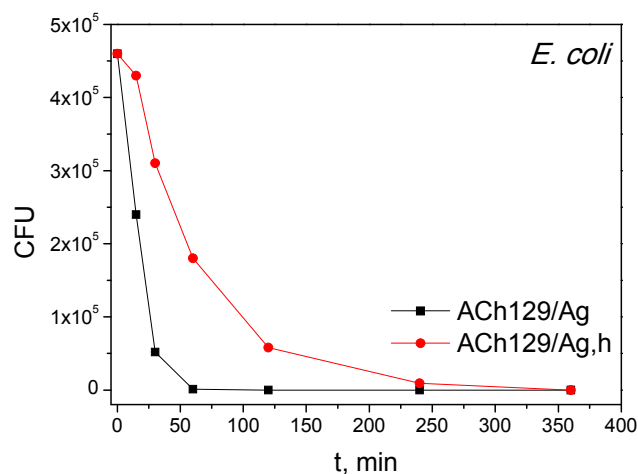


**Slika 49.** Antibakterijsko dejstvo uzoraka karbon monolita impregnisanih srebrom na bakteriju *E. coli* pri protoku od a) 6 cm<sup>3</sup>/min i b) 12 cm<sup>3</sup>/min

Svi uzorci karbon monolita pokazuju snažno antibakterijsko dejstvo, jer smanjuju broj bakterija za oko 40% pri protoku od 6 cm<sup>3</sup>/min, odnosno za oko 50% pri protoku od 12 cm<sup>3</sup>/min. Jače antibakterijsko dejstvo pri prečišćavanju vode zagađene sa *E. coli* pokazao je uzorak CM119/Ag,h.

Ispitivanja su ponovljena korišćenjem vode u kojoj je broj bakterija bio bliži realnim uslovima (početni broj bakterija 10<sup>2</sup>). Nakon propuštanja zagađene vode kroz uzorke karbon monolita impregniranih srebrom, bakterije su potpuno uništene i u prečišćenoj vodi nije bilo bakterija.

Antibakterijska aktivnost uzoraka ACh129/Ag i ACh129/Ag,h ispitivana je u šaržnom sistemu i prikazana je na Slici 50, kao pad broja kolonija *E. coli* u funkciji od vremena prečišćavanja.



**Slika 50.** Zavisnost broja kolonija *E. coli* od vremena prečišćavanja

Kao što se može primetiti, uzorak aktiviranih vlakana konoplje na kome izdvojeno srebro nije redukovano (ACh129/Ag), jako brzo smanjuje broj bakterija i nakon 60 minuta voda je potpuno dezinfikovana. Uzorak kod kog je izvršena redukcija srebra nešto sporije smanjuje broj bakterija, pa je prečišćavanje potpuno tek nakon 300 min. Uzimajući u obzir da je početni broj bakterija jako visok, može se zaključiti da oba uzorka aktiviranih vlakana konoplje impregniranih srebrom imaju jako baktericidno dejstvo i u potpunosti dezinfikuju vodu.

Antimikrobno dejstvo uzoraka CM119/Ag i ACh129/Ag na *E. coli*, *S. aureus* i *C. albicans* posle 60 minuta kontakta materijala i vode zagađene ovim kulturama prikazano je u Tabeli 18.

Efikasnost uklanjanja mikroorganizama iz zagađene vode kod uzorka CM119/Ag veća je od 96% dok je kod uzorka ACh129/Ag efikasnost prčišćavanja vode čak iznad 99%. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da pored izuzetnog baktericidnog dejstva, ispitivani uzorci ugljeničnih materijala impregnirani srebrom pokazuju i izvanrednu antimikrobnu aktivnost.

**Tabela 18.** Antimikrobna efikasnost uzoraka karbon monolita i aktiviranih vlakana konoplje impregniranih srebrom

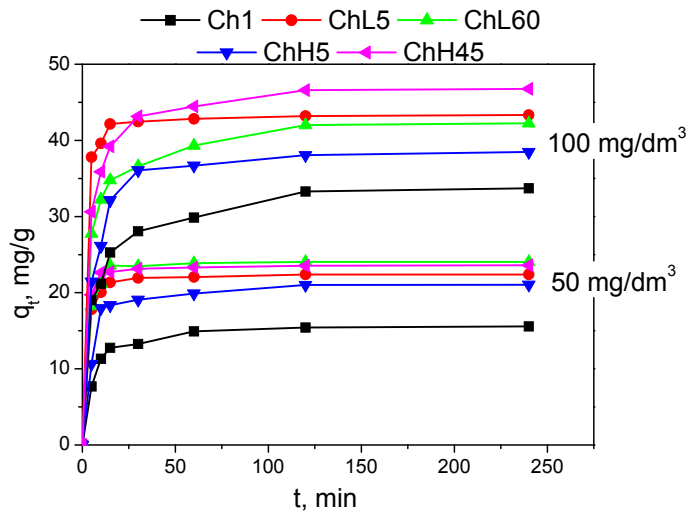
Uzorak	Efikasnost, %		
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>C. albicans</i>
CM119/Ag	99,90	97,36	96,49
ACh129/Ag	99,95	99,76	99,28

### 3.5. Adsorpcija teških metala

#### 3.5.1. Adsorpcione izoterme i kinetika adsorpcije

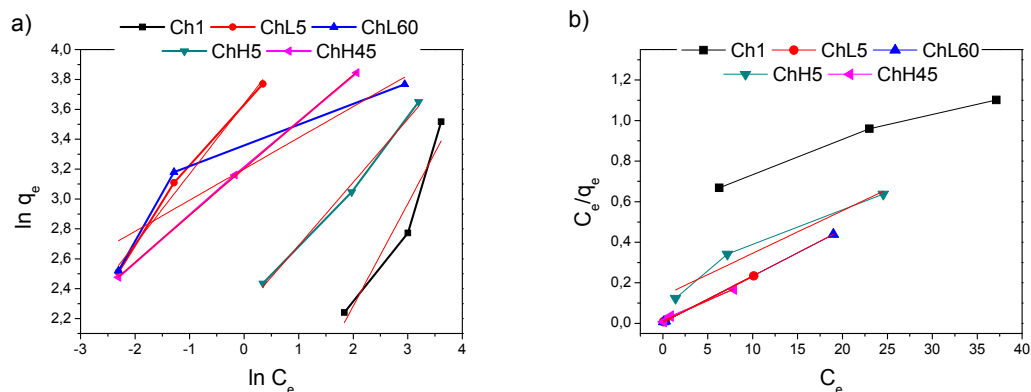
Na osnovu rezultata ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta karbonizovanih vlakana konoplje dobijenih za jone  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  (Slika 26, Poglavlje 3.1.5.), joni olova pokazali su se kao najkonkurentniji u procesu adsorpcije iz ternarne smeše. Nivo adsorpcije jona olova prikazan je kao zavisnost količine izdvojenog olova na ispitivanim uzorcima karbonizovane konoplje tokom vremena adsorpcije (Slika 51).

Do uravnoteženja procesa adsorpcije dolazi posle 60 min u slučaju početne koncentracije olova od  $50 \text{ mg/dm}^3$ , dok se povećanjem početne koncentracije produžava vreme potrebno za dostizanje ravnoteže na 120 minuta. Najbrže izdvajanje jona olova primećeno je kod uzoraka ChL60 i ChH45 na kojima je ujedno izdvojena i najveća količina metala, dok je najsporija adsorpcija zabeležena na uzorku Ch1 kod kog je izdvojena najmanja količina olova na površini vlakna.



**Slika 61.** Zavisnost adsorbovane količine olova od vremena adsorpcije

Na osnovu ravnotežnih podataka, dobijenih za adsorpciju jona olova, konstruisane su adsorpcione izoterme. Slaganje eksperimentalnih podataka sa Frojndlihovom i Lengmirovom izotermom (jednačine 17 i 19, redom) prikazani su na Slici 52, dok su parametri ovih izotermi dati u Tabeli 19.



**Slika 52.** Slaganje ravnotežnih podataka adsorpcije jona olova sa a) Frojndlihovom i b) Lengmirovom adsorpcionom izotermom

Dobijene vrednosti korelacionih koeficijenata pokazuju da se ravnotežni podaci dobijeni adsorpcijom na uzorcima Ch1, ChL5 i ChL60 bolje slažu sa Lengmirovom adsorpcionom izotermom dok je kod uzoraka ChH5 i ChH45 primećeno bolje slaganje sa Frojndlihovom adsorpcionom izotermom. Vrednosti parametra  $Q_0$  pokazuju da se maksimalni sorpcioni kapaciteti kreću u opsegu od 43,821 mg/g, za uzorak ChL60, do



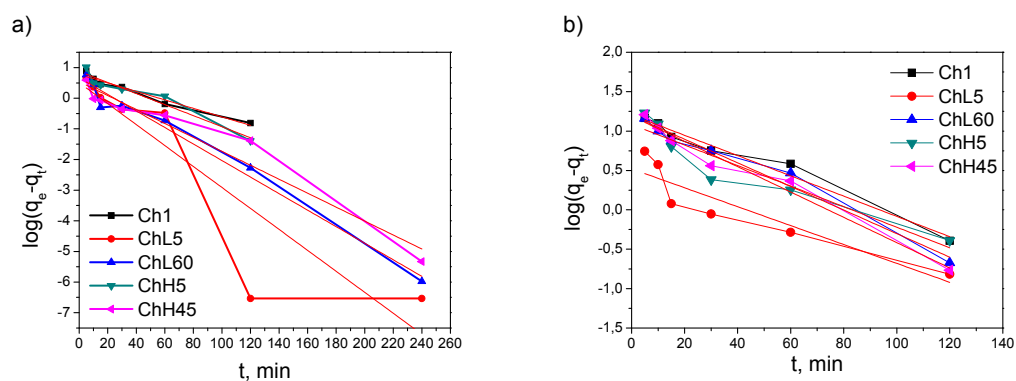
58,309 mg/g za uzorak Ch1. Upoređujući vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta i vrednosti specifične površine (Tabela 8, Poglavlje 3.1.2.) uočava se prilično dobra zavisnost rasta adsorpcionog kapacitet sa rastom  $S_{BET}$ , za sve uzorke osim za ChH45.

**Tabela 19.** Parametri Lengmirove i Frojndlihove adsorpcione izoterme i korelacioni koeficijenti za adsorpciju jona olova na površini uzoraka karbonizovanih vlakana konoplje

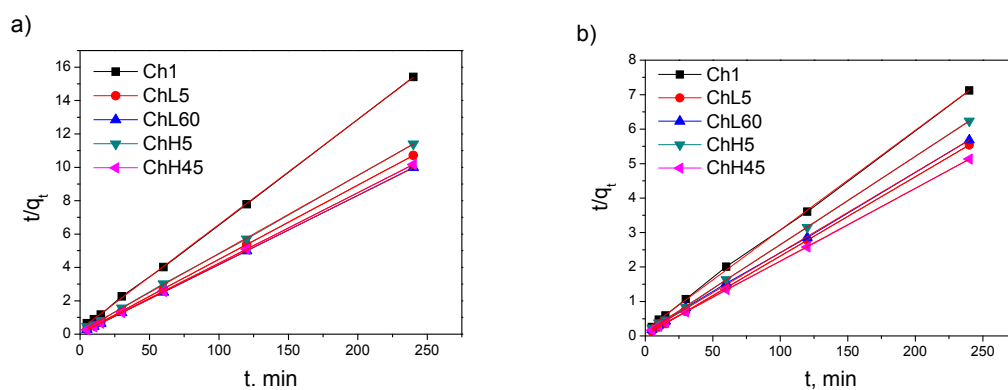
Uzorak	Lengmirova ads. izoterma			Frojndlihova ads. izoterma		
	$R^2$	$b$	$Q_0$ , mg/g	$R^2$	$K_f$	$1/n$
Ch1	0,95558	0,029	58,309	0,854	2,499	0,684
ChL5	1	3,739	44,504	0,97826	37,977	0,469
ChL60	1	4,172	43,821	0,73375	24,561	0,209
ChH5	0,92567	0,156	47,529	0,98811	9,647	0,423
ChH45	0,98915	1,607	50,277	0,99962	24,622	0,314

Kinetika adsorpcije ispitivana je upoređivanjem eksperimentalno dobijenih podataka, za adsorpciju olova iz rastvora koncentracije 50 i 100 mg/dm<sup>3</sup>, sa kinetičkim modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Na Slici 53. dat je grafički prikaz slaganja eksperimentalnih podataka sa pseudo-prvim redom za obe ispitivane koncentracije, dok je na Slici 54. predstavljen grafički prikaz slaganja sa pseudo-drugim redom za obe koncentracije.

Na osnovu dobijenih pravolinijskih zavisnosti u slučaju primene jednačine pseudo-drugog reda, za obe koncentracije, može se zaključiti da se kinetika procesa adsorpcije olova na ispitivanim uzorcima karbonizovane konoplje može opisati modelom pseudo-drugog reda. Odgovarajući korelacioni koeficijeni dobijeni su linearizacijom dobijenih zavisnosti, dok su parametri kinetike ispitivanog adsorpcionog procesa određeni iz nagiba i odsečka tako linearizovanih zavisnosti. Korelacioni koeficijenti koji pokazuju slaganje sa ispitivanim modelima, konstanta brzine pseudo-drugog reda, kao i ravnotežni adsorpcioni kapaciteti (izračunati po modelu i dobijeni eksperimentalno) ispitivanih uzoraka, za početne koncentracije jona olova od 50 i 100 mg/dm<sup>3</sup>, prikazani su u Tabelama 20 i 21.



**Slika 53.** Slaganje eksperimentalnih podataka sa pseudo-prvim redom za adsorpciju olova iz rastvora polazne koncentracije od a)  $50 \text{ mg/dm}^3$  i b)  $100 \text{ mg/dm}^3$



**Slika 54.** Slaganje eksperimentalnih podataka sa pseudo-drugim redom za adsorpciju olova iz rastvora polazne koncentracije od a)  $50 \text{ mg/dm}^3$  i b)  $100 \text{ mg/dm}^3$

**Tabela 20.** Parametri kinetike adsorpcije jona olova na uzorcima karbonizovanih vlakana konoplje, iz rastvora koncentracije  $50 \text{ mg/dm}^3$

Uzorak	Pseudo-prvi red	Pseudo-drugi red		$q_e, \text{ exp,}$ $\text{mg/g}$
	$R^2$	$R^2$	$q_e,$ $\text{mg/g}$	
Ch1	0,95200	0,99987	15,888	15,567
ChL5	0,78379	0,99999	22,502	22,388
ChL60	0,97974	0,99997	24,184	24,058
ChH5	0,92163	0,99976	21,372	21,047
ChH45	0,94280	0,99999	23,669	23,594

**Tabela 21.** Parametri kinetike adsorpcije jona olova na uzorcima karbonizovanih vlakana konoplje, iz rastvora koncentracije 100 mg/dm<sup>3</sup>

Uzorak	Pseudo-prvi red	Pseudo-drugi red			q <sub>e, exp</sub> , mg/g
	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> , mg/g	k <sub>2</sub> , g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	
Ch1	0,96993	0,99949	34,554	4,73E-03	33,705
ChL5	0,81396	1	43,478	3,01E-02	43,352
ChL60	0,97344	0,99979	42,937	6,09E-03	42,238
ChH5	0,87747	0,9999	39,124	6,82E-04	38,483
ChH45	0,97198	0,99995	47,416	6,85E-03	46,775

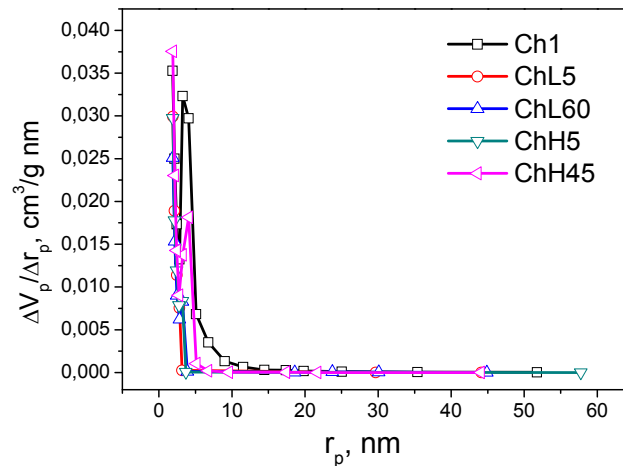
Vrednosti korelacionih koeficijenata, i naročito dobro slaganje vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta izračunatih preko modela i eksperimentalno dobijenih, potvrđuju konstataciju da adsorpcioni proces prati kinetiku pseudo-drugog reda.

U cilju sticanja uvida u sam proces difuzije jona kroz poroznu matricu adsorbenta, kao i povezivanja parametara transporta jona tokom procesa adsorpcije sa strukturnim parametrima adsorbenta, eksperimentalni podaci dobijeni adsorpcijom jona olova iskorišćeni su za razvoj matematičkog modela.

### 3.5.2. Matematički model

Hemijsko modifikovanje vlakana konoplje pre karbonizacije, utiče na strukturu karbonizovanih vlakana (Poglavlje 3.1.1.). Polazeći od uzorka Ch1, kod kog nema pojave fibrilacije, do uzorka ChH45, kod kog je razdvajanje vlakana najpotpunije, u cilju razvoja modela karbonizovana vlakna će biti predstavljena kao snop većeg broja manje ili više razdvojenih vlakana. Prostor koji razdvaja ova vlakana predstavljajuće pore mikro-dimenzija dok će pore na površini karbonizovanih vlakana predstavljati pore nano-dimenzija. Pore unutar materijala kvantifikovane su zapreminom pora  $V(r)$  (ukupna zapremina svih pora prečnika  $r$ ). Ove vrednosti su eksperimentalno određene kroz raspodelu veličine pora (Slika 55). Strukturni parametri potrebni za razvoj modela određeni su eksperimentalno i dati su u Tabeli 22. Kao što se na osnovu prikazanih podataka može videti, modifikacija polazne sirovine dovodi do formiranja

mikroporozne površine, manjeg prečnika pora nego u slučaju Ch1. Međutim, modifikacija površine dovodi i do smanjenja kako ukupne zapremine pora, tako i zapremine mikropora, kod svih uzoraka sem kod ChH45. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim za  $S_{\text{BET}}$  (Tabela 22).



**Slika 55.** Raspedela veličine pora za uzorke karbonizovanih vlakana konoplje

**Tabela 22.** Parametri strukture površine potrebni za razvoj modela

Uzorak	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$S_{\text{mikro}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$S_{\text{ekster}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$r_p$ , nm	$V_{\text{mikro}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{ukupna}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$
Ch1	518,5	386,28	132,18	2,24	0,180022	0,290565
ChL5	428,6	334,79	93,80	1,91	0,155684	0,208164
ChL60	388,6	302,48	86,13	1,99	0,140368	0,193566
ChH5	425,9	337,01	88,86	1,95	0,156698	0,207040
ChH45	573,5	435,90	137,63	2,02	0,203180	0,290233

Razvoj matematičkog modela podrazumevao je dva uzastopna koraka: karakterizaciju strukture karbonizovanih vlakana konoplje i razmatranje transporta jona olova tokom procesa adsorpcije iz vodenog rastvora. Transport jona zavisi kako od koncentracije rastvora, tako i od strukture adsorbenta koja je u slučaju ovog modela opisana kroz: zavisnost zapremine pora od veličine radijusa pora, poroznost i prosečnu izuvijanost pora (eng. tortuosity). Transport jona kroz strukturu karbonizovana vlakna konoplje biće okarakterisan preko efektivnog koeficijenta difuzije. Prvi korak u razvoju

modela bio je modelovanje strukture korišćenih adsorbenata. Na osnovu eksperimentalnih zapažanja, najveći deo ukupne zapremine pora predstavlja zapremina mikropora. U razmatranje su uvedene dve oblasti: oblast I, za pore dimenzija do 15 nm i oblast II, za pore prečnika iznad 15 nm. Zapremina pora u funkciji prečnika pora data je kao:

$$\begin{aligned} \text{za oblast I: } V(r) &= V(r_{\min}) e^{-k_1(r-r_{\min})} \\ \text{za oblast II: } V(r) &= V(r_c) e^{-k_1^*(r-r_c)} \end{aligned} \quad (30)$$

gde je  $r$  prečnik pore,  $r_{\min}$  najmanji merljivi prečnik pore,  $r_c$  granična vrednost prečnika pora između uvedenih oblasti I i II,  $r_c = 15$  nm. Specifična smanjenja zapremine pora za oblasti I i II date su kao  $k_I$  i  $k_I^*$ , redom. Ukupna zapremina pora  $V(r)$  izražena je kao  $V(r) = N(r)\langle v(r) \rangle$ , pri čemu je  $N(r)$  broj pora i  $\langle v(r) \rangle$  prosečna zapremina pore prečnika  $r$ . Ukupna zapremina mikropora  $V(r_{\min}) = N(r_{\min})\langle v(r_{\min}) \rangle$ , gde je  $N(r_{\min})$  broj mikropora a  $\langle v(r_{\min}) \rangle$  prosečna zapremina pora prečnika  $r_{\min}$ . Pretpostavljeno je da broj pora opada eksponencijalno sa porastom prečnika pora, što je u saglasnosti sa prikazanom raspodelom pora (Slika 55):

$$\begin{aligned} \text{za oblast I: } N(r) &= N(r_{\min}) e^{-k_2(r-r_{\min})} \\ \text{i za oblast II: } N(r) &= N(r_c) e^{-k_2^*(r-r_c)} \end{aligned} \quad (31)$$

gde  $k_2$  i  $k_2^*$  predstavljaju specifični pad prečnika pora u oblasti I i II. Prosečna zapremina jedne pore raste sa padom prečnika pore i može se izraziti na osnovu jednačina 30 i 31:

$$\begin{aligned} \text{za oblast I: } \langle v(r) \rangle &= \langle v(r_{\min}) \rangle e^{(k_2-k_1)(r-r_{\min})} \\ \text{i za oblast II: } \langle v(r) \rangle &= \langle v(r_c) \rangle e^{(k_2^*-k_1^*)(r-r_c)} \end{aligned} \quad (32)$$

pri čemu je  $k_2 > k_1$  za oblast I i  $k_2^* > k_1^*$  za oblast II. Pošto je pretpostavljeno da su pore cilindričnog oblika, prosečna zapremina pore je:

$$\langle v(r) \rangle = \frac{1}{4} \pi r^2 L(r) \quad (33)$$

gde je  $L(r)$  dužina pore. Dužina pore može se preko jednačina 32 i 33 izraziti kao:

$$\text{oblast I: } L(r) = L(r_{\min}) \left( \frac{r_{\min}}{r} \right)^2 e^{(k_2-k_1)(r-r_{\min})}$$

$$\text{i oblast II: } L(r) = L(r_C) \left( \frac{r_C}{r} \right)^2 e^{(k_2^* - k_1^*)(r - r_C)} \quad (34)$$

Dalje razmatranje strukture karbonizovanih vlakana konoplje uključuje formulaciju poroznosti i izuvijanosti (eng. tortuosity) karbonizovanih vlakana. Poroznost,  $\varepsilon$ , se može prikazati kao odnos : ukupne zapremine pora,  $V_{PT}$ , i zapremine vlakana,  $V_F$  :

$$\varepsilon = \frac{V_{PT}}{V_F} \quad (35)$$

Pošto je ukupna zapremina pora  $V_{PT} = \int_1^{N_{tot}} \frac{1}{4} \pi r^2 L(r) dN$ , finalna jednačina ukupne zapremine pora data je kao:

$$V_{PT} = A \left( 1 - e^{-k_1(r_C - r_{min})} \right) + A^* \left( 1 - e^{-k_1^*(r_{max} - r_C)} \right) \quad (36)$$

gde su  $A$  i  $A^*$  parametri modela za oblast I, odnosno II, i  $A = V(r_{min}) \frac{k_2}{k_1}$  odnosno

$$A^* = V(r_C) \frac{k_2^*}{k_1^*}.$$

Izuvijanost jedne pore data je kao:

$$\tau(r) = \frac{L(r)}{L_T(r)} \quad (37)$$

gde je  $L(r)$  dužina pore izražena jednačinom 34, a  $L_T(r)$  predstavlja rastojanje između krajnjih tačaka pore. Prosečna izuvijanost može se predstaviti sledećim izrazom:

$$\langle \tau \rangle = \int_{r_{min}}^{r_{max}} \tau(r) f(r) dr \quad (38)$$

gde  $f(r)$  predstavlja raspodelu prečnika pora. Usled prisustva pora različitih prečnika, i pored uvedene podele na dve oblasti veličine pora, poroznost karbonizovanih vlakana je i dalje jako kompleksna. Stoga je jako teško odrediti potrebna rastojanja i dužine pora, a samim tim i prosečnu izuvijanost pora.

Međutim, prosečna izuvijanost pora utiče na transport jona kroz poroznu matricu adsorbenta, pa se na osnovu tog uticaja, prosečna izuvijanost pora može formulisati preko efektivnog koeficijenta difuzije ispitivane jonske vrste. Više vrednosti prosečne izuvijanosti daju veći otpor transportu jona kroz matricu, dok veća poroznost utiče na

efektivniji transport jona kroz karbonizovana vlakna. Da bi se odredile vrednosti prosečne izuvijanosti pora, najpre je potrebno odrediti efektivni koeficijent difuzije. Određivanje efektivnog koeficijenta difuzije predstavlja drugi korak u formulaciji ovog matematičkog modela, i bazira se na transportu jona olova iz vodenog rastvora do karbonizovanih vlakana konoplje, i dalje, kroz poroznu matricu adsorbenta do aktivnih mesta za adsorpciju. Razmatranje ovog drugog koraka matematičkog modela počinje postavljanjem jednačine masenog bilansa za jone olova u rastvoru i na adsorbentu.

Matematički model je formulisan na osnovu drugog Fikovog zakona i predstavlja modifikaciju već postojećeg matematičkog modela [24]. Koncentracije jona olova u rastvoru, dobijene eksperimentalno tokom ispitivanog procesa adsorpcije, iskorišćene su za određivanje efektivnog koeficijenta difuzije i za predviđanje profila koncentracija jona na vlaknu.

Bilansna jednačina promene koncentracije jona olova na karbonizovanom vlaknu data je kao:

$${}_0^c D_t^\beta \Delta C_F(r, t) = D_{eff\beta} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \Delta C_F(r, t)}{\partial r} \right) \quad (39)$$

gde je  ${}_0^c D_t^\beta$  Kaputov (Caputo) frakcioni izvod,  $\beta$  parametar modela koji predstavlja koeficijent prigušenja i može se kretati u opsegu  $0 \leq \beta < 1$ . Koeficijent prigušenja predstavlja uticaj poroznosti na opadanje, prigušenje, transporta jona. Na osnovu Kaputove definicije frakcioni izvod funkcije  $\Delta C_F(r, t)$ , i za  $0 \leq \beta < 1$ , dat je kao [176]:

$${}_0^c D_t^\beta (\Delta C_F(r, t)) = \frac{1}{\Gamma(\beta - 1)} \int_0^t \frac{\Delta C_F(r, t')^{(1)}}{(t - t')^\beta} dt',$$

gde su:

- $\Gamma(\beta - 1)$  gama funkcija
- $\Delta C_F(r, t)$  promena koncentracije na vlaknu, odnosno  $\Delta C_F(r, t) = C_{F_{eq}} - C_F(r, t)$ ,
- $C_F(r, t)$  lokalna koncentracija na vlaknu
- $C_{F_{eq}}$  ravnotežna koncentracija na vlaknu
- $D_{eff\beta}$  u  $\frac{m^2}{s^\beta}$ , efektivni koeficijent difuzije jona u vlaknu.

Bilansna jednačina promene koncentracije jona olova u rastvoru data je kao:

$$V_R {}^C D_t^\beta \Delta C_S(t) = \left( -D_{eff} \beta \frac{\partial \Delta C_F(r,t)}{\partial r} \right)_{r=R} P_{eff} \quad (40)$$

gde su:

- $\Delta C_S(t)$  promena koncentracije jona u rastvoru, odnosno  $\Delta C_S(t) = C_S(t) - C_{Seq}$ ,
- $C_S(t)$  koncentracija jona olova u rastvoru,
- $C_{Seq}$  ravnotežna koncentracija jona u rastvoru,
- $V_S$  zapremina rastvora,
- $P_{eff}$  efektivna površina kontakta između adsorbenta i rastvora,  $P_{eff} = \frac{2V_F}{R}$  ( $R$  je prečnik vlakna,  $V_F$  ukupna zapremina karbonizovanih vlakana).

Za adsorpciju jona olova na karbonizovanim vlaknima konoplje postavljeni su sledeći granični uslovi:

- u  $t = 0$ , početna koncentracija jona olova u rastvoru jednaka je  $C_S(0) = C_{S0}$ .
- u  $t = 0$ , početna koncentracija jona olova na vlaknu za  $r = 0$  je  $C_F(0, 0) = 0$ .
- za svako  $t$ , koncentracija jona metala u vlaknu, za  $r = R$ , jednaka je  $C_F(R, t) = \alpha(t) C_S(t)$ , pri čemu  $\alpha(t)$  predstavlja efektivnost adsorpcije.
- za  $t = t_{eq}$ , ravnotežna koncentracija jona olova u rastvoru je  $C_S(t_{eq}) = C_{Seq}$ .
- za  $t = t_{eq}$ , ravnotežna koncentracija jona olova na vlaknu je  $C_F(t_{eq}) = C_{F_{eq}}$ , pri čemu je ravnotežna koncentracija jona olova na vlaknu  $C_{F_{eq}} = \frac{(C_{S0} - C_{Seq}) V_S}{V_F}$ .

Bilansna jednačina modela, jednačina 39, analitički je rešena Furijeovim razdvajanjem promenljivih kao:

$$\Delta C_F(r,t) = \xi(r) \psi(t) \quad (41)$$

gde je  $\xi(r)$  prostorni i  $\psi(t)$  vremenski deo promenljive  $\Delta C_F(r,t)$ . Nakon uvođenja jednačine 41 u jednačinu 39 dobijene su sledeće parcijalne diferencijalne jednačine:

$${}^C D_t^\beta \psi(t) + \lambda_\beta^2 \psi(t) = 0 \quad (42a)$$



$$\frac{\partial^2 \xi(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \xi(r)}{\partial r} + \frac{\lambda_\beta^2}{D_{eff \beta}} = 0 \quad (42b)$$

gde je  $\lambda_\beta^2$  ( $s^{-\beta}$ ) parametar modela.

Rešenje jednačine 42a dato je u sledećoj formi:

$$\psi(t) = C_1 E_{1,\beta}(-\lambda_\beta^2 t^\beta) \quad (43)$$

gde je  $E_{1,\beta}(-\lambda_\beta^2 t^\beta)$  Mittag-Lefflerova (Mittag-Leffler) funkcija [173] koja je jednaka

$$E_{1,\beta}(-\lambda_\beta^2 t^\beta) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\lambda_\beta^2 t^\beta)^k}{\Gamma(1 + \beta k)}. \text{ Optimalna vrednost koeficijenta prigušenja } \beta \text{ može se}$$

odrediti upoređivanjem eksperimentalnih rezultata i predikcije modela za koncentraciju jona metala u rastvoru u funkciji od vremena.

Rešenje jednačine 42b dobijeno korišćenjem Baselove (Baseles) funkcije dato je kao:

$$\xi(r) = \{C_2 J_0(ra) + C_3 N_0(ra)\} \quad (44)$$

gde su  $J_0(ra)$  i  $N_0(ra)$  Baselove funkcije, dok je parametar  $a$  jednak  $a = \sqrt{\frac{\lambda_\beta^2}{D_{eff \beta}}}$ .

Opšte rešenje jednačine 39 određuje profil koncentracija jona metala na vlaknu, i predstavljeno je kao:

$$C_F(r, t) = C_{F_{eq}} - E_{1,\beta}(-\lambda_\beta^2 t^\beta) \{C_1 * J_0(ra) + C_2 * N_0(ra)\} \quad (45)$$

gde su:

- konstante iz jednačine 18  $C_1 * = C_1 C_2$  i  $C_2 * = C_1 C_3$
- $\lambda_\beta^2$  je parametar modela koji predstavlja specifičnu brzinu promene koncentracije jona metala.

Samo Baselova funkcija  $J_0(ra) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k!)^2} \left(\frac{ra}{2}\right)^{2k}$  ima određenu vrednost za  $r = 0$ , i  $J_0(0) = 1$ . Sa druge strane, partikularno rešenje jednačine 34 formulisano je kao:

$$C_F(r, t) = C_{F_{eq}} - E_{1,\beta}(-\lambda_\beta^2 t^\beta) C_1 * \left[ 1 - \frac{(ra)^2}{4} + \frac{(ra)^4}{64} - \frac{(ra)^6}{2304} \right] \quad (46)$$

gde je  $C_1^*$  određeno graničnim uslovom (2), a vrednost  $C_1$  je data kao:

$$C_1^* = C_{Feq} \quad (47)$$

Posle uvođenja jednačine 47 u jednačinu 46, za  $r=R$ , dobijeno je:

$$C_F(R, t) = C_{Feq} - E_{1,\beta}(-\lambda_\beta^2 t^\beta) C_{Feq} \left[ 1 - \frac{(Ra)^2}{4} + \frac{(Ra)^4}{64} - \frac{(Ra)^6}{2304} \right] \quad (48)$$

Vremenska promena koncentracije jona u rastvoru predstavljena jednačinom 48 i graničnim uslovom (3):

$$C_S(t) = \alpha(t)^{-1} C_F(R, t) \quad (49)$$

Parametar  $\alpha(t)$  predstavljen je kao:

$$\alpha(t) = \frac{C_{Feq} - E_{1,\beta}(-\lambda_\beta^2 t^\beta) C_{Feq} \left[ 1 - \frac{(Ra)^2}{4} + \frac{(Ra)^4}{64} - \frac{(Ra)^6}{2304} \right]}{C_{S0} - (C_{S0} - C_{Seq}) (1 - E_{1,\beta}(-\lambda_\beta^2 t^\beta))} \quad (50)$$

Nakon uvođenja jednačine 50 u jednačinu 49, dobijena je sledeća jednačina za koncentraciju jona metala u rastvoru

$$C_S(t) = C_{S0} - (C_{S0} - C_{Seq}) (1 - E_{1,\beta}(-\lambda_\beta^2 t^\beta)) \quad (51)$$

Uvođenjem jednačina 46 i 51 u jednačinu 39 dobijena je sledeća formulacija:

$$\frac{V_S(C_{S0} - C_{Feq})}{P_{eff} C_{Feq}} = \frac{1}{2} R - \frac{1}{16} R^3 a^2 + \frac{1}{384} R^5 a^4 \quad (52)$$

Koristeći iterativnu proceduru, efektivni koeficijent difuzije dobijen je iz jednačine 47 za sve eksperimentalne uslove. Procedura je predstavljena kroz uvođenje funkcije greške iz jednačine 52 kao:

$$\varepsilon(a) = \frac{V_S(C_{S0} - C_{Feq})}{P_{eff}(C_{Feq} - C_{S0})} - \left( \frac{1}{2} R - \frac{1}{16} R^3 a^2 + \frac{1}{384} R^5 a^4 \right) \quad (53)$$

Optimalna vrednost koeficijenta difuzije izračunava se iz uslova  $\frac{\partial \varepsilon(a)}{\partial a} /_{a=a_{eff}} \approx 0$

takvog da je  $D_{eff\beta} = \frac{\lambda_\beta^2}{a_{eff}^2}$ .

Nakon određivanja efektivnog koeficijenta difuzije, prosečna izuvijanost pora može se odrediti kao:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\varepsilon}{D_{eff\beta} / D_0} \quad (54)$$

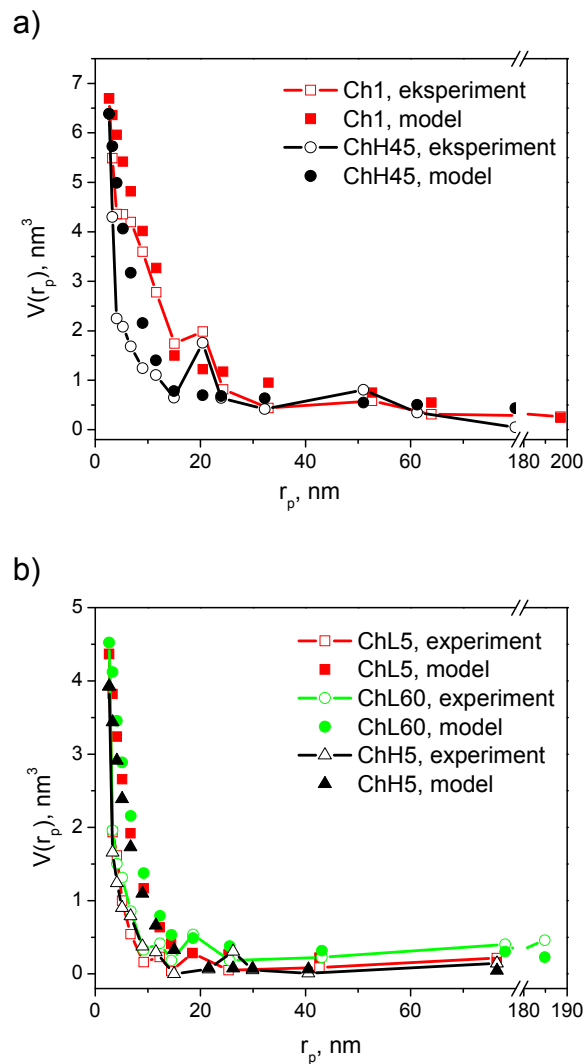
gde je  $D_{eff\beta}$  efektivni koeficijent difuzije ispitivane jonske vrste kroz poroznu strukturu matrice adsorbenta, a  $D_0$  koeficijent difuzije iste jonske vrste u rastvoru.

Eksperimentalni podaci koji su bili potrebni za formulaciju ovog modela a tiču se strukture površine karbonizovanih vlakana konoplje prikazani su u Tabeli 22. Takođe, eksperimentalno su određene i vrednosti poroznosti i koncentracije jona olova u rastvoru  $C_s(t)$ . Na osnovu razvijenog modela, kao rezultat su dobijeni sledeći parametri:

- a) Parametri modela  $k_1$  i  $k_1^*$  (specifični pad zapremine pora) određeni su upoređivanjem eksperimentalnih podataka za  $V(r)$  sa predikcijom modela izračunatom iz jednačine 30;
- b) Parametri modela A i A\* dobijeni su upoređivanjem eksperimentalno dobijenih ukupnih zapremina pora sa predikcijom modela izračunatom iz jednačine 36. Parametri modela  $k_2$  i  $k_2^*$  (specifični pad broja pora sa porastom prečnika pora) mogu se izračunati iz parametara A i A\*.
- c) Efektivni difuzioni koeficijent transporta jona kroz karbonizovana vlakna  $D_{eff\beta}$ , izračunat je simultanim rešavanjem jednačina modela 39 i 40, uz granične uslove.
- d) Koristeći dobijene vrednosti efektivnog koeficijenta difuzije, na osnovu jednačine 54 izračunate su prosečne vrednosti izuvijanosti pora.
- e) Koeficijent prigušenja  $\beta$ , koji kvantifikuje uticaj pora na transport jona kroz vlakno, dobijen je upoređivanjem eksperimentalnih podataka i predikcije modela (jednačina 51) za zavisnosti  $C_s(t)$  vs.  $t$ .

Kao rezultati modela, najpre će biti predstavljeni parametri modela vezani za strukturne karakteristike karbonizovanih vlakana konoplje. Slaganje eksperimentalnih rezultata i rezultata dobijenih primenom modela za određivanje zavisnosti zapremine pora od prečnika pora, predstavljeni su na Slici 56. Na Slici 56a predstavljena su slaganja eksperimenta i modela za uzorak Ch1, koji je nerazvlaknjen, i uzorak ChH45 kao najpotpunije razvlaknjen. Uzorci ChL5, ChL60 i ChH5 sa približnim stepenom razdvojenosti vlakana prikazani su na Slici 56b. Kao što se sa prikazanih grafika može

uočiti, rezultati dobijeni primenom modela se dobro slažu sa eksperimentalnim podacima uz grešku manju od 10%.



**Slika 56.** Slaganje eksperimentalnih podataka i predikcije modela za zavisnost ukupne zapremine pora od prečnika pora za uzorke a) Ch1 i ChH45 i b) ChL5, ChL60 i ChH5

Parametri modela koji predstavljaju strukturnu karakterizaciju karbonizovanih vlakana konoplje dati su u Tabeli 23.

Niže vrednosti parametra  $k_1$  i više vrednosti parametra  $k_2$  ukazuju na porozniju strukturu ispitivanih karbonizovanih vlakana konoplje. Takođe, niže vrednosti parametra  $k_1^*$  i više vrednosti  $k_2^*$  ukazuju na niži stepen povezanosti vlakana u okviru strukture karbonizovanog vlakna. Rezultati predikcije modela prikazani u Tabeli 23. u dobroj su saglasnosti sa eksperimentalno dobijenim rezultatima za

poroznost površine i morfološkim karakteristikama ispitivanih karbonizovanih vlakana. Vrednosti  $k_1$  i  $k_2$ , kao i vrednosti  $\varepsilon$ , ukazuju da je površina uzoraka Ch1 i ChH45 najporoznija, dok je najmanja poroznost dobijena za uzorak ChL60, što je u saglasnosti sa eksperimentalnim vrednostima (Tabela 22). Prosečna izuvijanost pora,  $\tau$ , predstavlja meru otpora transportu jona kroz karbonizovana vlakna, a najveća vrednost dobijena je u slučaju uzorka Ch1.

**Tabela 23.** Karakteristike površinske strukture karbonizovanih vlakana konoplje dobijene kao predikcija modela

Uzorak	$k_1, \text{nm}^{-1}$	$k_1^*, \text{nm}^{-1}$	$k_2, \text{nm}^{-1}$	$k_2^*, \text{nm}^{-1}$	$\varepsilon$	$\tau, \text{s}^{1-\tau}$
Ch1	0,08	0,01	0,940	0,58	0,306	3,362
ChL5	0,18	0,009	0,749	0,45	0,265	1,507
ChL60	0,20	0,008	0,264	0,43	0,238	1,400
ChH5	0,19	0,009	0,623	0,51	0,267	2,723
ChH45	0,15	0,006	0,953	0,63	0,345	1,885

U drugom delu formulacije modela, dobijeni su parametri modela vezani za karakteristike transporta jona olova tokom procesa adsorpcije. U Tabeli 24. prikazana je specifična brzina promene koncentracije jona metala,  $\lambda_\beta^2$ , koeficijent prigušenja,  $\beta$ , efektivni koeficijent difuzije  $D_{eff\beta}$ , i ravnotežna koncentracija jona olova na vlaknu (izražena u mg po g vlakna), za adsorpciju jona olova iz rastvora koncentracije 50 mg/dm<sup>3</sup>. U Tabeli 25. prikazani su isti parametri modela dobijeni predikcijom, za adsorpciju jona olova iz rastvora koncentracije 100 mg/dm<sup>3</sup>. U navedenim tabelama je u cilju upoređivanja prikazana i eksperimentalno dobijena koncentracija olova na vlaknu, takođe izražena kao masa olova po g vlakna.

Upoređujući vrednosti prosečne izuvijanosti pora i efektivni koeficijent difuzije, može se primetiti da više vrednosti parametra  $\tau$  uslovljavaju manju brzinu promene koncentracije jona i niže vrednosti efektivnog koeficijenta difuzije, a samim tim i niže vrednosti ravnotežno adsorbovane količine olova. Najveći efektivni koeficijent difuzije dobijen je za uzorak ChH45 koji je ujedno i najporozniji. Koeficijent prigušenja ima najveću vrednost takođe u slučaju uzorka ChH45, što je i očekivano, jer usled najmanje povezanosti vlakanaca unutar vlakna (koeficijenti  $k_1$  i  $k_2$ ), najveće poroznosti i relativno

niskog parametra  $\tau$ , otpor kretanju jona olova je najmanji pa su i izdvojene količine metala na ovom uzorku najveće.

**Tabela 24.** Parametri modela koji opisuju transport jona olova kroz karbonizovana vlakna konoplje ( $C_0(\text{Pb}^{2+}) = 50 \text{ mg/dm}^3$ )

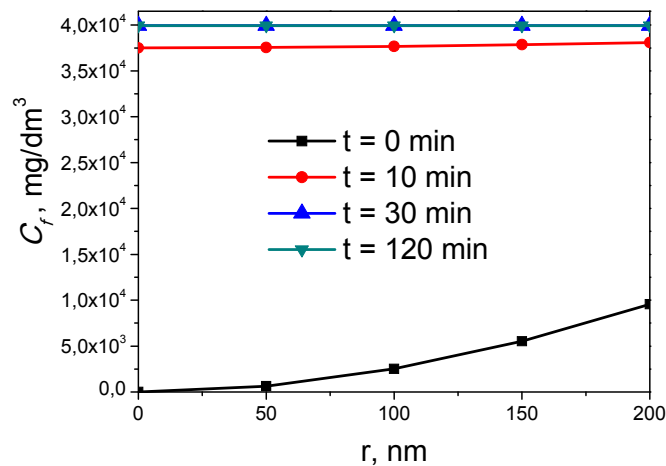
Uzorak	$\lambda_{\beta}^2, \text{min}^{-\beta}$	$\beta$	$D_{eff\beta} \times 10^{12}, \text{m}^2/\text{s}^{\beta}$	$C_{\text{feq}}, \text{mg/g}$	$C_{\text{feq, exper}}, \text{mg/g}$
Ch1	0,14	0,83	0,91	13,471	15,567
ChL5	0,27	0,86	1,76	22,176	22,388
ChL60	0,26	0,84	1,70	24,000	24,058
ChH5	0,15	0,81	0,98	20,294	21,047
ChH45	0,28	0,90	1,83	23,471	23,594

**Tabela 35.** Parametri modela koji opisuju transport jona olova kroz karbonizovana vlakna konoplje ( $C_0(\text{Pb}^{2+}) = 100 \text{ mg/dm}^3$ )

Uzorak	$\lambda_{\beta}^2, \text{min}^{-\beta}$	$\beta$	$D_{eff\beta} \times 10^{12}, \text{m}^2/\text{s}^{\beta}$	$C_{\text{feq}}, \text{mg/g}$	$C_{\text{feq, exper}}, \text{mg/g}$
Ch1	0,11	0,78	0,72	29,529	33,705
ChL5	0,19	0,83	1,24	43,176	43,356
ChL60	0,15	0,78	0,98	40,000	43,276
ChH5	0,13	0,79	0,85	35,706	38,483
ChH45	0,19	0,90	1,24	45,824	46,775

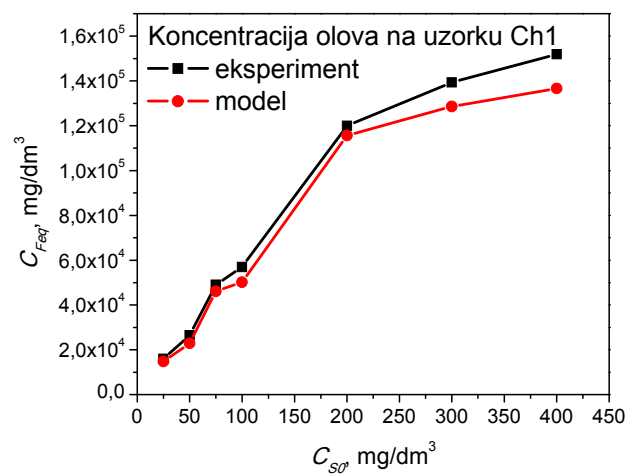
Obzirom da model aproksimira karbonizovano vlakno konoplje na snop vlaknaca koja se više ili manje dodiruju, kao rezultat modela može se dobiti i raspodela koncentracija jona metala kroz vlakno. Uzimajući za primer uzorak ChH45 kod koga je stepen povezanosti vlaknaca najmanji pa joni mogu prodreti i unutar vlakna, na Slici 66. prikazana je raspodela koncentracija olova kroz vlakno.

Kao što se sa Slike 57. može uočiti, do uravnoteženja dolazi relativno brzo, i već nakon 30 minuta koncentracija olova kroz vlakno je skoro konstantna. Naravno, korišćenje modela u cilju dobijanja profila koncentracija moguće je samo u slučaju razvlakljenih uzoraka, jer u suprotnom nema mogućnosti prodiranja jona u unutrašnjost karbonizovanog vlakna konoplje.



**Slika 57.** Profil koncentracija jona olova na uzorku ChH45, dobijeni primenom modela

Na osnovu vrednosti koncentracija jona na vlaknu, dobijenih predikcijom modela i eksperimentalnim putem (Tabele 24 i 25), može se zaključiti da model daje dobro slaganje sa eksperimentom. Dodatna ispitivanja slaganja modela i eksperimenta izvršena su proširivanjem ispitivanog opsega koncentracija jona olova. Na Slici 58. prikazano je slaganje eksperimentalno dobijenih koncentracija jona olova adsorbovanih na uzorku Ch1 i koncentracija olova na vlaknu dobijenih kroz predikciju modela.



**Slika 58.** Slaganje vrednosti koncentracija olova na vlaknu dobijenih eksperimentalno i korišćenjem matematičkog modela

Za početne koncentracije jona olova u rastvoru do  $200 \text{ mg/dm}^3$ , razlike između eksperimentalnih i izračunatih vrednosti su jako male i slaganje sa modelom je jako dobro. Povećanjem početne koncentracije olova iznad  $200 \text{ mg/dm}^3$  uočavaju se veće razlike između izračunatih i eksperimentalnih vrednosti. Na osnovu ovih zapažanja, može se zaključiti da razvijeni matematički model adekvatno opisuje proces adsorpcije pri početnim koncentracijama nižim od  $200 \text{ mg/dm}^3$ , dok su pri višim koncentracijama slaganja eksperimenta i modela nešto lošija.

### **3.6. Adsorpcija pesticida**

#### **3.6.1. Adsorpcija pesticida na uzorcima aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita**

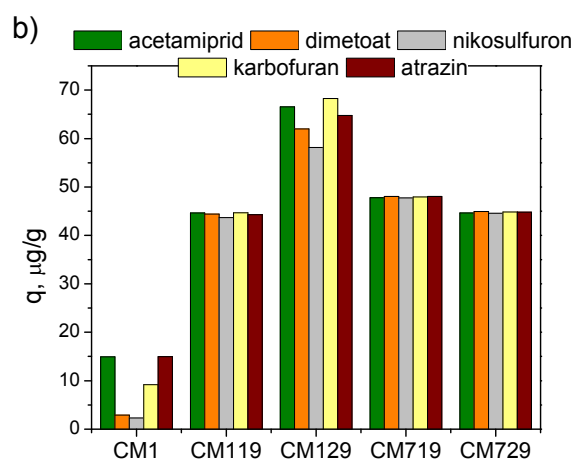
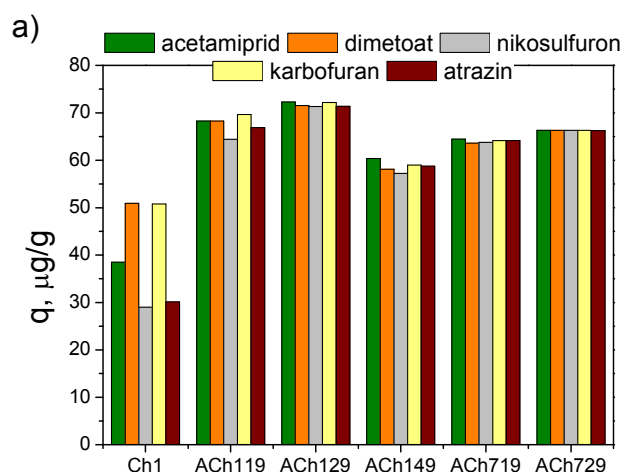
Određivanjem koncentracije pesticida u rastvoru nakon adsorpcije na površini aktiviranih uzoraka konoplje i karbon monolita, dobijene su količine pesticida adsorbovane na površini materijala (Slika 59). Koncentracija pesticida tokom adsorpcije određivana je korišćenjem HPLC-MS/MS metode, na način opisan u Poglavlju 3.2.2. Maseni hromatogrami i strukturne formule odabranih pesticida prikazani su na Slici 19, Poglavlje 2.5.5.1. U cilju upoređivanja rezultata, na Slici 59. predstavljeni su i adsorpcioni kapaciteti neaktiviranih vlakana konoplje (Ch1) i neaktiviranog karbon monolita (CM1).

Kao što je i očekivano, aktivacijom karbon monolita i karbonizovanih vlakana konoplje dolazi do povećanja adsorpcionog kapaciteta materijala, pri čemu aktivirana vlakna konoplje pokazuju nešto veće adsorpcione kapacitete u odnosu na uzorke karbon monolita. Na svim aktiviranim uzorcima adsorpcija ispitivanih pesticida prilično je ujednačena i, obzirom da je adsorpcija vršena iz rastvora smeše pesticida, nema izražene kompeticije u adsorpciji između ispitivanih pesticida.

Rezultati dobijeni u ovim ispitivanjima pokazuju da adsorpcioni kapaciteti aktiviranih vlakana konoplje (Slika 59a) prate sledeći trend:  $ACh129 > ACh729 > ACh119 > ACh719 > ACh149$ . Iako je adsorpcioni kapacitet najveći za uzorak sa najvećom specifičnom površinom (Tabela 14, Poglavlje 3.3.1), kod ostalih uzoraka aktiviranih vlakana konoplje ne uočava se direktna zavisnost između adsorpcionog kapaciteta i specifične površine uzoraka. Upoređivanjem rezultata dobijenih TPD analizom (Tabela 16, Poglavlje 3.3.2) i adsorpcionih kapaciteta aktiviranih vlakana



konoplje, može se primetiti da povećanje količine površinskih kiseoničnih grupa dovodi do povećanja adsorpcionog kapaciteta: najmanji adsorpcioni kapacitet aktiviranih vlakana konoplje zabeležen je kod uzorka ACh149 koji ima i najmanje grupa, dok uzorak ACh129, koji pokazuje najveći adsorpcioni kapacitet, na svojoj površini poseduje najveću količinu kiseoničnih grupa.



**Slika 59.** Količina pesticida adsorbovana na uzorcima a) aktiviranih vlakana konoplje i b) karbon monolita

U slučaju aktiviranog karbon monolita, uzorci CM119, CM719 i CM729 pokazuju jako bliske vrednosti adsorpcionih kapaciteta (Slika 59b). Ispitivanja površinskih karakteristika su pokazala da i pored razlika u vrednostima specifične površine (Tabela 13, Poglavlje 3.3.1) ovi uzorci poseduju jako slične količine kiseoničnih površinskih grupa (Tabela 15, Poglavlje 3.3.2). Najveći adsorpcioni

kapacitet pokazao je uzorak CM129, koji ujedno poseduje i najveću količinu kiseoničnih grupa na svojoj površini. Dobijeni rezultati pokazuju da kod svih ispitivanih uzoraka aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita, adsorpcioni kapacitet i količina površinskih grupa prate isti trend, što ukazuje na dominantan uticaj količine površinskih grupa u adsorpciji pesticida, dok specifična površina nema primarnog uticaja na adsorpcioni kapacitet.

### 3.6.2. Ispitivanje uticaja funkcionalizacije površine karbon monolita na adsorpciju pesticida

U cilju ispitivanja uloge kiseoničnih površinskih grupa u procesu adsorpcije pesticida, izvršeno je modifikovanje površine uzorka karbon monolita CM719. Parametri hemijskog modifikovanja i uzorci karbon monolita dobijeni nakon modifikacije prikazani su u Tabeli 2, Poglavlje 2.1.4.

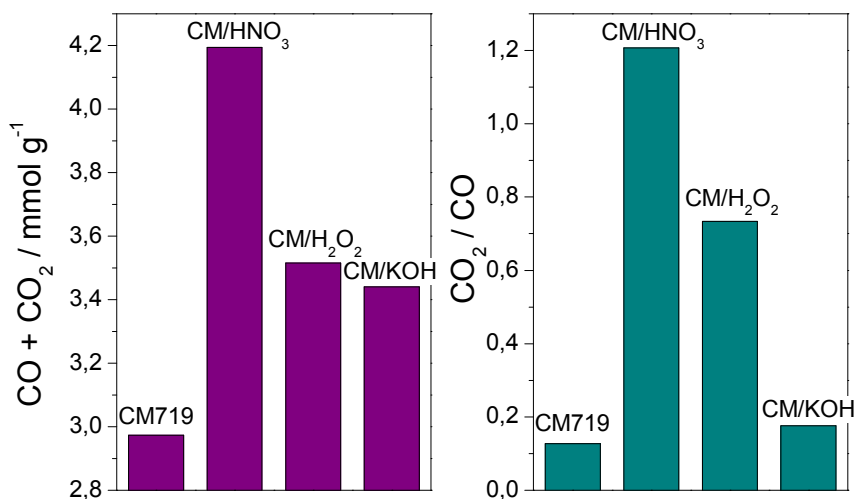
Nakon izvršenog hemijskog tretmana, ispitane su površinske karakteristike polaznog i tretiranih uzoraka CM. BET analiza je pokazala da hemijski tretman ne izaziva drastične promene u veličini specifične površine (Tabela 26), pa se može zaključiti da primenjeni hemijski tretmani ne utiču na promenu poroznosti ispitivanog karbon monolita. Vrednosti za pH slurry (Tabela 26) pokazuju da je površina netretiranog uzorka, CM719, i uzorka CM/KOH bazna, pri čemu nešto izraženiji bazni karakter pokazuje karbon monolit tretiran kalijum-hidroksidom. Sa druge strane, uzorci CM/HNO<sub>3</sub> i CM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pokazuju kisele površinske karakteristike, ukazujući da oksidacioni tretman utiče na formiranje kiselih površinskih grupa.

**Tabela 26.** Specifična površina i pH vodene suspenzije uzorka CM

Uzorak	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	pH slurry
CM719	437	9,1
CM/HNO <sub>3</sub>	430	4,3
CM/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	404	5,0
CM/KOH	443	9,3

Sadržaj kiseoničnih grupa prisutnih na površini tretiranih i netretiranog uzorka karbon monolita ispitan je korišćenjem TPD metode. Uticaj hemijskog modifikovanja

na hemiju površine karbon monolita predstavljen je kroz promenu ukupne količine površinskih grupa, kao i kroz odnos količine grupa koje otpuštaju CO<sub>2</sub> i količine grupa koje otpuštaju CO (Slika 60).



**Slika 60.** Ukupna količina površinskih kiseoničnih grupa i odnos količina otpuštenih CO<sub>2</sub> i CO sa površine uzoraka CM

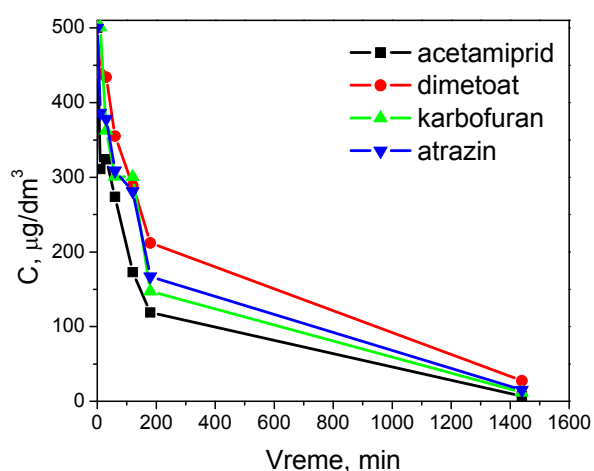
TPD rezultati pokazuju da je na svim modifikovanim uzorcima došlo do povećanja ukupne količine kiseoničnih grupa na površini, pri čemu je najveća količina grupa nađena na površini CM/HNO<sub>3</sub>. Tretmanom sa HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dolazi do oksidacije površine karbon monolita, što rezultuje povećanjem količine otpuštenog CO<sub>2</sub>. Ovi rezultati su saglasni sa rezultatima za pH slurry i pokazuju da prilikom tretmana sa HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> najverovatnije dolazi do formiranja kiselih grupa, kao što su karboksilne i laktanske, koje termalnom dekompozicijom otpuštaju CO<sub>2</sub>. U poređenju sa netretiranim uzorkom, tretman sa KOH dovodi do povećanja ukupne količine površinskih grupa ali odnos CO<sub>2</sub>/CO ostaje skoro nepromenjen, što je u saglasnosti sa vrednostima za pH slurry.

Rezultati karakterizacije površine nemodifikovanog i modifikovanih uzoraka CM pokazali su da je izvršena funkcionalizacija površine, u smislu promene vrste i količine površinskih funkcionalnih grupa, uz istovremeno zadržavanje skoro

nepromenjene poroznosti karbon monolita. Pri ovim uslovima moguće je ispitati ulogu površinskih kiseoničnih grupa u procesu adsorpcije pesticida.

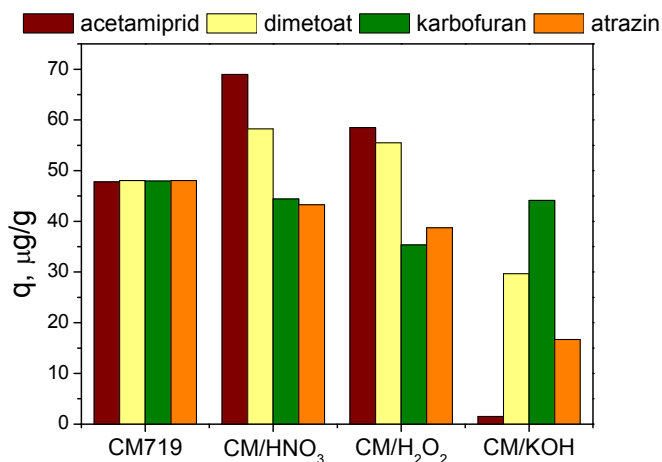
Ispitivani uzorci karbon monolita korišćeni su za adsorpciju pesticida iz rastvora smeše acetamiprida, dimetoata, karbofurana i atrazina. Koncentracija pesticida tokom adsorpcije određivana je korišćenjem HPLC-MS/MS metode. Maseni hromatogrami i strukturne formule ova četiri pesticida prikazani su na Slici 20, Poglavlje 2.5.5.1.

Pad koncentracije pesticida usled adsorpcije na CM719 u zavisnosti od vremena prikazan je na Slici 61. Može se primetiti da nakon 24 h ispitivani uzorak karbon monolita skoro potpuno uklanja sve ispitivane pesticide. Međutim, u prvih 200 minuta primetna je razlika u brzini adsorpcije ispitivanih pesticida, najbrži pad koncentracije primećen je kod acetamiprida a najsporije se adsorbuje dimetoat. Razlike u brzini adsorpcije mogu se objasniti razlikama u strukturi ispitivanih pesticida. Prema predloženom mehanizmu [78,86,101] glavnu adsorpcionu silu čini interakcija između  $\pi$  elektrona u strukturi pesticida i  $\pi$  elektrona na površini karbonskog materijala. Prisustvo aromatičnog prstena u strukturi pesticida povećava mogućnost ovakve interakcije zahvaljujući delokalizovanim  $\pi$  elektronima. Iz tog razloga se dimetoat, koji nema aromatični prsten u svojoj strukturi, najsporije adsorbuje, dok prisustvo aromatičnog prstena i razgranatog supstituenta na aromatičnom prstenu u strukturi acetamiprida povećavaju nivo adsorpcije ovog pesticida na površini CM.



**Slika 61.** Pad koncentracije pesticida izazvan adsorpcijom na površini uzorka CM

Uticaj primenjenih hemijskih tretmana na adsorpciju pesticida prikazan je na Slici 62. Na osnovu vrednosti količina adsorbovanih pesticida može se zaključiti da hemijska modifikacija ima uticaja na adsorpcioni kapacitet karbon monolita.



**Slika 62.** Količina pesticida adsorbovana na površini nemodifikovanog i modifikovanih uzoraka CM

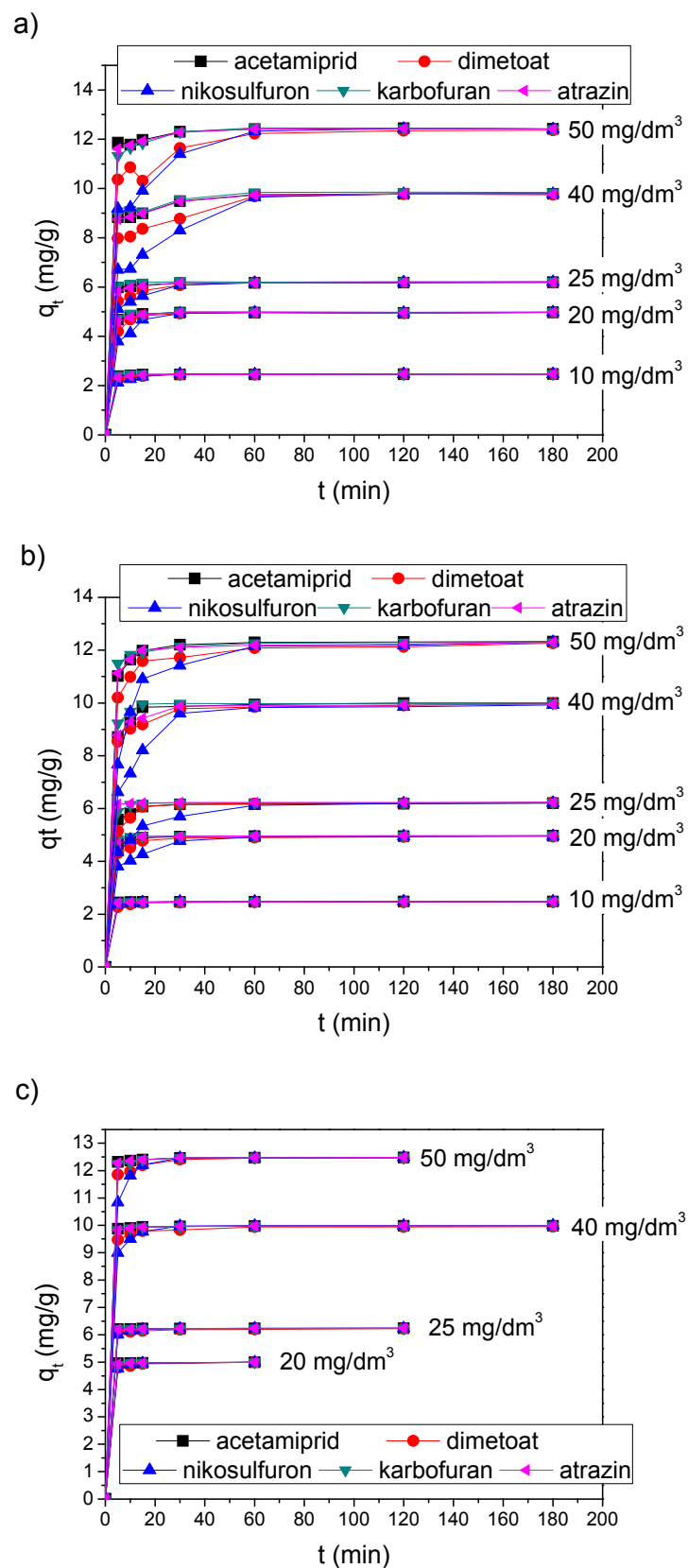
U poređenju sa netretiranim CM719, CM/KOH ima lošije adsorpcione karakteristike dok CM/HNO<sub>3</sub> i CM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pokazuju bolju adsorpciju acetamiprida i dimetoata. Kod svih modifikovanih uzoraka efikasnost sorpcije karbofurana i atrazina opada. Obzirom da oba pesticida u svojoj strukturi imaju aromatični prsten, bilo bi očekivano da interakcija između delokalizovanih  $\pi$  elektrona iz aromatičnog prstena i  $\pi$  elektrona grafenskih slojeva CM utiče na povećanje efikasnosti sorpcije. Primećeni pad efikasnosti sorpcije karbofurana i atrazina nakon modifikacije najverovatnije je posledica promene  $\pi$  elektronske gustine izazvane funkcionalizacijom ugljenične površine. Kako većina površinskih grupa uvedenih funkcionalizacijom predstavljaju akceptore elektrona, one povlače  $\pi$  elektrone iz grafenskih slojeva materijala što utiče na smanjenje  $\pi$ - $\pi$  interakcija, a samim tim i na efikasnost adsorpcije. Međutim, u slučaju acetamiprida, koji u svojoj strukturi pored aromatičnog prstena poseduje i razgranati supstituent na prstenu, povećanje ukupne količine i količine kiselih grupa na uzorcima CM/HNO<sub>3</sub> i CM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> povoljno utiče na efikasnost sorpcije. Slično ponašanje je primećeno i u slučaju dimetoata koji u svojoj strukturi nema aromatičnog prstena. Efikasnost sorpcije dimetoata takođe je povećana u slučaju oksidovanih uzoraka

(CM/HNO<sub>3</sub> i CM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) i prati trend odnosa CO<sub>2</sub>/CO. Na osnovu povećanja vrednosti odnosa CO<sub>2</sub>/CO kao i vrednosti za pH sllury dobijenih za oksidovane uzorke može se zaključiti da kisele grupe koje termalnom dekompozicijom otpuštaju CO<sub>2</sub> imaju značajnu ulogu u adsorpciji atrazina i dimetoata.

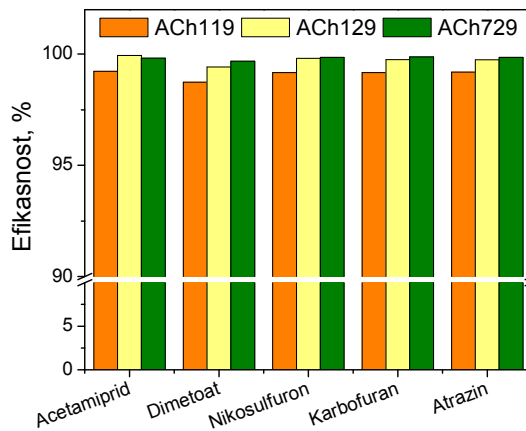
### 3.6.3. Adsorpcione izoterme i kinetika adsorpcije

Na osnovu dobijenih adsorpcionih kapaciteta i površinskih karakteristika, za ispitivanje ravnotežnih parametara i kinetike adsorpcije odabrani su uzorci aktiviranih vlakana konoplje ACh119, ACh129 i ACh729. Adsorpcija je vršena iz rastvora smeše pet pesticida: acetamiprida, dimetoata, nikosulfurona, karbofurana i atrazina. Koncentracija pesticida tokom vremena adsorpcije određivana je metodom HPLC-MS/MS. Nivo adsorpcije predstavljen je kao količina adsorbovanih pesticida na površini aktiviranih vlakana konoplje tokom tročasovnog procesa adsorpcije (Slika 63). Povećanje početne koncentracije pesticida utiče na povećanje količine adsorbovanih pesticida, kao i na produženje vremena potrebnog za postizanje ravnotežne adsorpcije. Kod uzorka ACh729 do uravnoteženja dolazi relativno brzo, već nakon 20 minuta postiže se ravnoteža pri svim ispitivanim koncentracijama pesticida, dok je kod uzoraka ACh119 i ACh129 za postizanje ravnoteže potrebno više vremena, u slučaju viših koncentracija čak oko 60 minuta. Takođe, najsporiji rast količine izdvojenih pesticida primećen je u slučaju nikosulfurona, što je posebno primetno pri adsorpciji iz koncentrovanijih rastvora na uzorcima ACh119 i ACh129.

Efikasnost uzoraka aktiviranih vlakana konoplje u uklanjanju ispitivanih pesticida iz rastvora smeše pesticida u kom je početna koncentracija svakog pesticida bila 50 mg/dm<sup>3</sup>, prikazana je grafički na Slici 64. Po postizanju ravnotežne adsorpcije efikasnost uklanjanja pesticida veća je od 98 % kod svih ispitivanih uzoraka.



Slika 63. Količina pesticida adsorbovana na površini a) ACh119, b) ACh129 i c) ACh729 u funkciji od vremena



**Slika 64.** Efikasnost uklanjanja pesticida iz rastvora smeše pesticida  
( $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$  po pesticidu)

U cilju određivanja maksimalnog adsorpcionog kapaciteta kao i parametara adsorpcionih izoterma, ravnotežni podaci dobijeni u ovom eksperimentu tretirani su linearizovanim jednačinama Frojndliha i Lengmira (jednačine 17 i 19). Parametri adsorpcionih izoterma i odgovarajući koeficijenti linearne regresije za uzorke ACh119, ACh129 i ACh729 dati su u Tabelama 27 – 29, redom. Grafički prikazi slaganja ravnotežnih eksperimentalnih podataka dobijenih za adsorpciju pet pesticida na ispitivanim uzorcima sa Lengmirovom i Frojndlihovom adsorpcionom izotermom prikazani su na Slikama 1-3, Prilog III.

**Tabela 27.** Parametri Lengmirove i Frojndlihove adsorpcione izoterme i korelacioni koeficijenti za adsorpciju pesticida na površini uzorka ACh119.

Pesticid	Lengmirova ads. izoterma			Frojndliхова ads. izoterma		
	$R^2$	$b$	$Q_0$	$R^2$	$K_f$	$1/n$
Acetamiprid	0,99758	3,1582	19,2715	0,98397	23,9357	0,7460
Dimetoat	0,91441	5,7380	14,7319	0,98259	14,4465	0,4816
Nikosulfuron	0,99077	16,3798	11,6509	0,98107	17,9457	0,4654
Karbofuran	0,98689	46,6667	12,9870	0,89548	17,2985	0,3336
Atrazin	0,99948	5,0529	14,5518	0,97032	20,0693	0,6491



**Tabela 28.** Parametri Lengmirove i Frojndlihove adsorpcione izoterme i korelacioni koeficijenti za adsorpciju pesticida na površini uzorka ACh129

Pesticid	Lengmirova ads. izoterma			Frojndlihova ads. izoterma		
	$R^2$	$b$	$Q_0$	$R^2$	$K_f$	$1/n$
Acetamiprid	0,99901	4,9292	16,8890	0,98397	8869,9106	2,0859
Dimetoat	0,34451	6,2327	14,1985	0,98259	47,0156	1,0887
Nikosulfuron	0,99648	17,2505	11,6171	0,98107	17,3696	0,4313
Karbofuran	0,99712	25,0236	15,7332	0,89548	40,0084	0,0798
Atrazin	0,56678	7,2213	14,5921	0,97032	38,3659	0,9777

**Tabela 29.** Parametri Lengmirove i Frojndlihove adsorpcione izoterme i korelacioni koeficijenti za adsorpciju pesticida na površini uzorka ACh729

Pesticid	Lengmirova ads. izoterma			Frojndlihova ads. izoterma		
	$R^2$	$b$	$Q_0$	$R^2$	$K_f$	$1/n$
Acetamiprid	0,98530	48,4294	12,1462	0,922400	30,6352	0,4190
Dimetoat	0,82942	19,8298	11,7550	0,626160	18,8253	0,3643
Nikosulfuron	0,92330	23,1622	19,4477	0,634890	62,5940	0,5963
Karbofuran	0,90679	49,1591	15,4107	0,418740	25,6197	0,3557
Atrazin	0,57879	31,0817	15,4679	0,694790	28,2994	0,3828

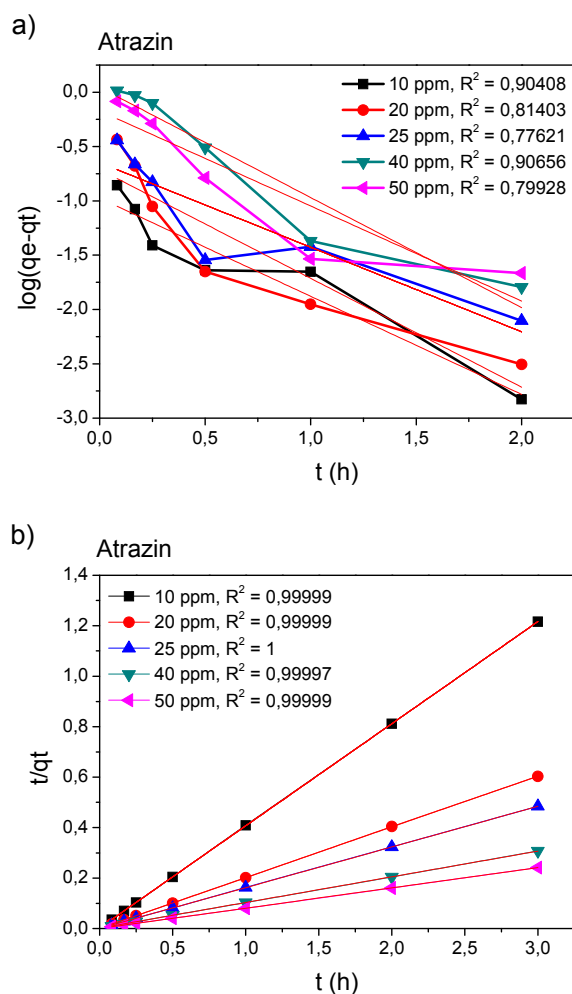
Ravnotežni podaci dobijeni pri adsorpciji dimetoata na uzorcima ACh119 i ACh129 i atrazina na uzorcima ACh129 i ACh729 pokazuju bolje slaganje sa Frojndlihovom adsorpcionom izotermom. Kod adsorpcije svih ostalih pesticida na ispitivanim uzorcima materijala, na osnovu korelacionih koeficijenata može se zaključiti da eksperimentalni podaci uglavnom imaju bolje slaganje sa Lengmirovom adsorpcionom izotermom, što je u saglasnosti sa literaturom [21,98]. Na osnovu vrednosti parametara  $Q_0$  i  $K_f$ , može se zaključiti da uzorci ACh119 i ACh129 pokazuju najveći adsorpcioni kapacitet u slučaju acetamiprida, dok uzorak ACh729 ima najveći adsorpcioni kapacitet prema nikosulfuronu. Prema podacima iz literature [21,94,98] vrednosti adsorpcionih kapaciteta aktiviranih vlakana konoplje, dobijene u ovom eksperimentu, kreću se u okvirima adsorpcionih kapaciteta aktiviranih ugljeničnih

materijala. Adsorpcione izoterme acetamiprida, dimetoata i atrazina dobijene za adsorpciju na uzorku ACh129 imaju najveće vrednosti parametra  $1/n$ . Obzirom da vrednost  $1/n$  predstavlja meru heterogenosti površine [78], može se zaključiti da karbonizacijom na  $1000^{\circ}\text{C}$  i aktivacijom uz dva udela KOH do  $900^{\circ}\text{C}$ , dobijamo materijal koji ima homogeniju raspodelu aktivnih mesta za adsorpciju pesticida.

Na osnovu dobijenih vrednosti adsorpcionih kapaciteta, kao i na osnovu efikasnosti sorpcije, može se zaključiti da aktivirana vlakna konoplje pokazuju dobre sorpcione karakteristike prema pesticidima i da se kao takva mogu koristiti kao filteri za uklanjanje pesticida iz vode.

U cilju sticanja uvida u kinetiku procesa adsorpcije, na rezultate dobijene u ovom eksperimentu, primenjena su tri modela: jednačina pseudo-prvog reda, jednačina pseudo-drugog reda i model intračestične difuzije. Slaganje eksperimentalnih podataka, dobijenih pri adsorpciji, sa kinetikom pseudo-prvog, odnosno pseudo drugog reda, ilustrovano je adsorpcijom atrazina na uzorku ACh119 (Slika 65). Grafički prikazi slaganja eksperimentalnih podataka, adsorpcije svih ispitivanih pesticida na uzorcima ACh119, ACh129 i ACh729, sa primenjenim kinetičkim modelima dati su na Slikama 4-18, Prilog III. Na osnovu pravolinijske zavisnosti i visokih korelacionih koeficijenata dobijenih u slučaju slaganja sa jednačinom pseudo-drugog reda, zaključujemo da se adsorpcija pesticida na ispitivanim uzorcima može opisati korišćenjem ovog modela, što je u saglasnosti sa podacima iz literature [83,93,98]. Iz odsečka i nagiba dobijenih pravolinijskih zavisnosti, određene su konstante brzine i ravnotežne količine adsorbovanih pesticida.

Za adsorpciju ispitivanih pesticida (početna koncentracija pesticida  $50 \text{ mg/dm}^3$ ) na uzorku ACh729, odgovarajući korelacioni koeficijenti dobijeni slaganjem eksperimentalnih podataka sa primenjenim modelima, konstanta brzine pseudo-drugog reda kao i vrednosti ravnotežnih količina adsorbovanih pesticida izračunate primenom ovog modela, date su u Tabeli 30. U Tabeli 30. su date i eksperimentalne vrednosti adsorbovane količine pesticida, u cilju njihovog upoređivanja sa izračunatim vrednostima  $q_e$ .



**Slika 65.** Adsorpcija atrazina na uzorku ACh119, kinetika a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda

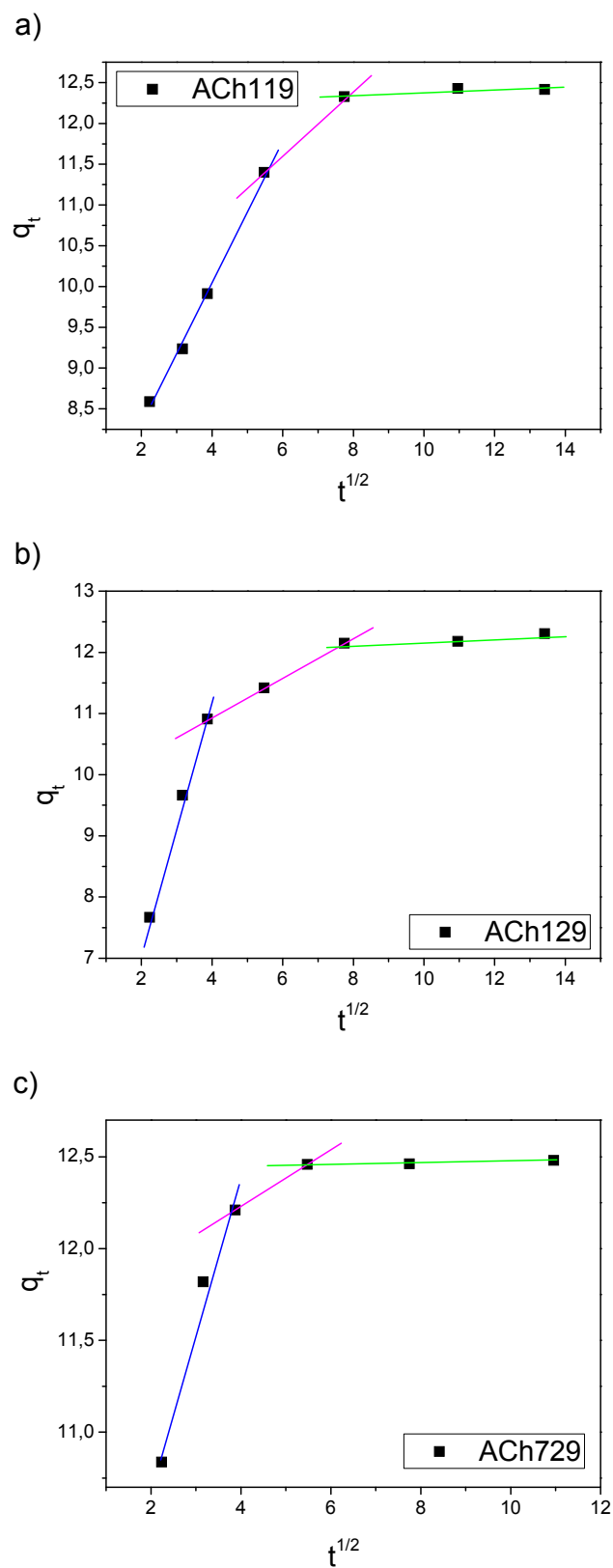
**Tabela 30.** Parametri kinetike adsorpcije pesticida ( $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ ) na uzorku ACh729

Pesticid	Pseudo-prvi red	Pseudo-drugi red		$q_e, \text{ exp,}$ mg/g	
	$R^2$	$R^2$	$q_e, \text{ mg/g}$		
Acetamiprid	0,90266	1	12,4875	57,5243	12,4775
Dimetoat	0,99800	0,99999	12,4984	15,2271	12,4598
Nikosulfuron	0,70191	0,99997	12,5471	9,3606	12,4811
Karbofuran	0,96972	1	12,4984	40,5003	12,4833
Atrazin	0,92064	1	12,4906	53,2063	12,4816

Parametri dobijeni ispitivanjem kinetike adsorpcije svih pesticida za sve ispitivane uzorke dati su u Tabelama 1-3, Prilog III. Vrednosti konstanti brzine pseudo-drugog reda pokazuju da je brzina izdvajanja pesticida najveća na uzorku ACh729. Primećen je i generalni trend pada vrednosti konstante brzine sa povećanjem koncentracije pesticida, što je verovatno posledica kako otežanog transporta molekula adsorbata usled učestalijih sudara, tako i veće kompeticije za aktivna mesta na površini adsorbenta. Ravnotežno adsorbovane količine pesticida dobijene upotrebom modela pseudo-drugog reda se jako dobro slažu sa eksperimentalnim vrednostima  $q_e$ , što dodatno potvrđuje da se ispitivani proces adsorpcije pokorava kinetici pseudo-drugog reda.

Ispitivanje kinetike korišćenjem ova dva modela ne daje informacije o tome koji korak adsorpcionog procesa utiče na brzinu celokupnog procesa adsorpcije. Kao što je već pomenuto, adsorpcija iz vodenog rastvora na poroznom adsorbentu može se predstaviti kroz tri uzastopna koraka: eksterni transport mase, difuziju kroz film tečnosti koji okružuje čestice adsorbenta i sorpciju i desorpciju u unutrašnjosti pora i eksternoj površini [24]. Najsporiji od ovih koraka kontrolisaće brzinu adsorpcije. Činjenica da je adsorpcija pesticida vršena u sistemu sa konstantnim mešanjem, eliminiše mogućnost uticaja eksternog transporta mase na brzinu adsorpcije. Treći korak adsorpcionog procesa predstavlja ravnotežnu reakciju za koju se pretpostavlja da je brza, pa samim tim nema uticaja na celokupni proces adsorpcije [174]. Na osnovu ovih zapažanja može se pretpostaviti da na brzinu procesa adsorpcije utiče difuzija adsorbata kroz film ili kroz pore adsorbenta.

U cilju ispitivanja mehanizma difuzije tokom procesa adsorpcije, na eksperimentalne podatke je primenjen model intračestične difuzije dat jednačinom 22. Na Slici 66. prikazane su zavisnosti  $q_t - t^{1/2}$  za adsorpciju nikosulfurona iz rastvora koncentracije  $50 \text{ mg/dm}^3$  za sve ispitivane uzorke aktiviranih vlakana konoplje.

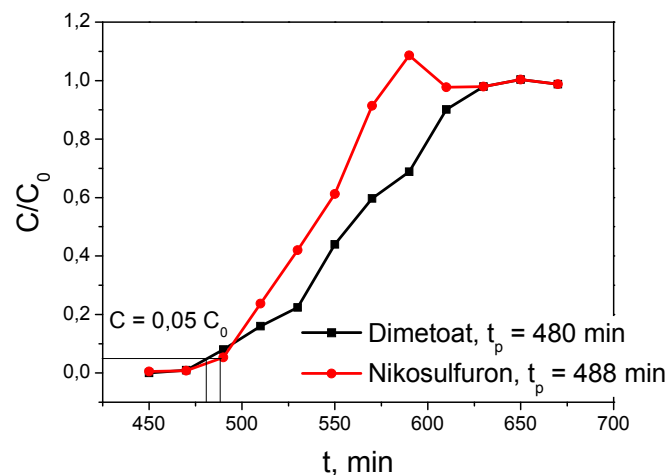


Slika 66. Intračestična difuzija nikosulfurona ( $C_0=50 \text{ mg/dm}^3$ ) na uzorcima: a) ACh119, b) ACh129 i c) ACh729

Sve tri zavisnosti pokazuju da se proces sorpcije na sva tri materijala odvija po sličnom obrazcu. Multi-linearnost zavisnosti  $q_t - t^{1/2}$  navodi na pretpostavku da se proces adsorpcije pesticida odvija kroz tri različite faze [80,175]. Prvi linearni deo zavisnosti može se pripisati brznoj površinskoj adsorpciji, drugi – intračestičnoj difuziji, dok poslednji linearni deo zavisnosti predstavlja finalni ravnotežni stupanj. Obzirom da su prikazane zavisnosti multi-linearne, i obzirom da ne prolaze kroz koordinatni početak, može se zaključiti da intračestična difuzije nije jedini proces koji kontroliše brzinu adsorpcije. Slična zapažanja izneta su i u literaturi [98,92].

### 3.6.4. Određivanje vremena proboja

Krive proboja dobijene merenjem koncentracije dimetoata i nikosulfurona na izlazu iz kolone koja je sadržala uzorak ACh129 kao adsorbent, prikazane su na Slici 67. U trenutku proboja, koncentracija pesticida u prečišćenoj vodi dostiže vrednost od  $0,05 C_0$ , pri čemu je  $C_0$  koncentracija pesticida u napojnom rastvoru.



**Slika 67.** Kriva proboja dimetoata i nikosulfurona ( $m(\text{ACh129})=0,5 \text{ g}$ ;  $C_0=25 \text{ mg/dm}^3$ )

Eksperimentalno određeno vreme proboja za oba ispitivana pesticida pokazuje da do proboja dolazi skoro istovremeno za oba pesticida. Vreme proboja dimetoata je 480 minuta a nikosulfurona 488 minuta. U vremenu  $t > t_p$ , koncentracija pesticida jako brzo raste, sve dok ne dostigne vrednost ulazne koncentracije, kada adsorbent postaje potpuno zasićen. Takođe, može se primetiti da je kriva proboja nikosulfurona nešto strmija od krive proboja dimetoata što ukazuje na manji otpor prenosu mase u slučaju

adsorpcije nikosulfurona [176]. Ako se na ovaj slučaj adsorpcije primeni predloženi mehanizam [78,86,101], po kome je glavna pokretačka sila za adsorpciju interakcija između  $\pi$  elektrona sa površine aktiviranih vlakana konoplje i delokalizovanih  $\pi$  elektrona u aromatičnoj strukturi pesticida, onda je sasvim očekivano da se adsorpcija nikosulfurona odigrava brže od adsorpcije dimetoata koji u svojoj strukturi nema aromatični prsten.

Na osnovu krivih proboja određen je sorpcioni kapacitet ispitivanog materijala u trenutku proboja. U Tabeli 31. data su vremena proboja i sorpcioni kapacitet materijala za ispitivane pesticide.

**Tabela 31.** Vreme proboja i sorpcioni kapacitet ACh129 u trenutku proboja

Pesticid	Vreme proboja $t_p$ , min	Sorpcioni kapacitet, mg/g
Dimetoat	480	24,0
Nikosulfuron	488	24,4

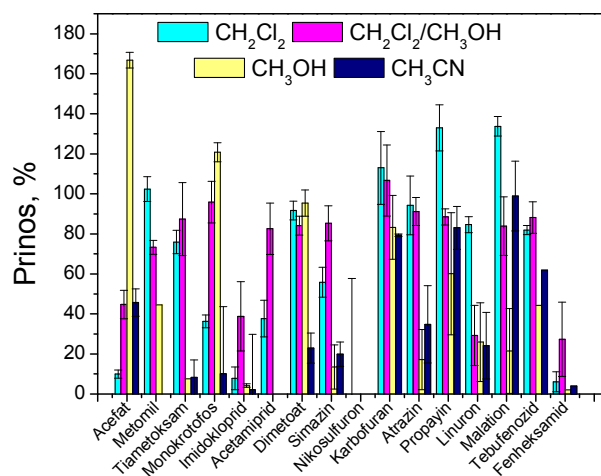
Dobijene vrednosti sorpcionog kapaciteta aktiviranih vlakana konoplje niže su za oko 40% od sorpcionog kapaciteta aktivnog uglja [177], ali još uvek dovoljno visoke da kvalifikuju aktivirana vlakna konoplje kao zadovoljavajuću alternativu aktivnom uglju.

### 3.7. Metoda ekstrakcije na čvrstoj fazi

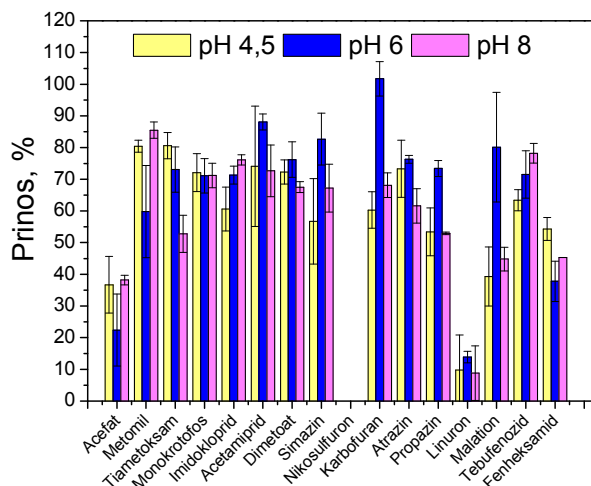
Uzorak ACh129 je, na osnovu dobrih površinskih i sorpcionih karakteristika, odabran kao sorbent za optimizaciju metode ekstrakcije na čvrstoj fazi. Najpre je izvršena optimizacija rastvarača za eluiranje analita sa površine sorbenta. Na Slici 68. prikazani su prinosi pesticida dobijeni korišćenjem dihlormetana, smeše dihlormetan-metanol (1:1), metanola i acetonitrila kao rastvarača za eluiranje. Najprihvatljiviji prinosi dobijeni su korišćenjem dihlormetana i smeše dihlormetan-metanol. Veća toksičnost dihlormetana, kao i kancerogenost i visoka cena ovog rastvarača u odnosu na metanol, daje prednost korišćenju smeše dihlormetan-metanol kao rastvarača za eluiranje. Za sve pesticide, sem acefata, imidokloprida, linurona, fenheksamida i nikosulfurona, visina prinosa dobijena korišćenjem ove smeše rastvarača, kretala se u

okviru 73,3 – 106,7 %. Na osnovu dobijenih rezultata, smeša dihlormetan-metanol je izabrana kao optimalni rastvarač za eluiranje analita u metodi ekstrakcije na čvrstoj fazi.

Nakon odabira odgovarajućeg rastvarača, izvršena je optimizacija pH vrednosti vodenog rastvora pesticida. Na osnovu visine prinosa dobijenih podešavanjem vrednosti pH vodenog rastvora pesticida na 4,5; 6 i 8, određena je optimalna pH vrednost. Kao što se sa Slike 69. može videti najviši prinosi su dobijeni podešavanjem pH vrednosti rastvora na vrednost 6, pa je ta pH vrednost i odabrana kao optimalna.



Slika 68. Optimizacija rastvarača za eluiranje



Slika 69. Optimizacija pH vrednosti rastvora pesticida

Na osnovu prethodnih rezultata dobijena je konačno optimizovana procedura za ekstrakciju ispitivanih pesticida: SPE kolone sa karbonizovanim vlaknima konoplje kao



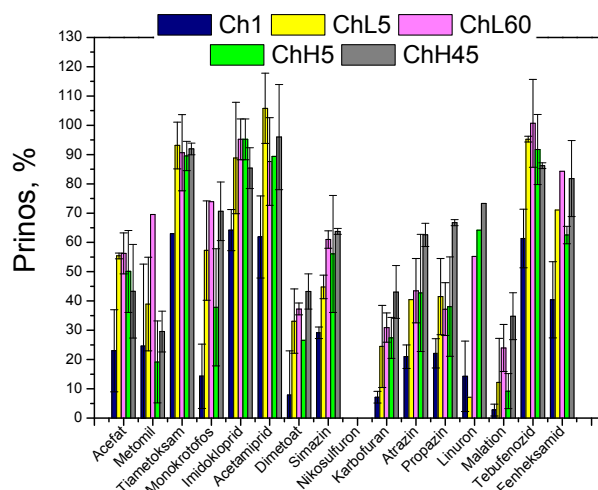
sorbentom (masa sorbenta – 0,2 g) kondicioniraju se propuštanjem 5 cm<sup>3</sup> smeše dihlormetan-metanol, 5 cm<sup>3</sup> dejonizovane vode i 5 cm<sup>3</sup> dejonizovane vode pH vrednosti podešene na 6. Vodeći računa da se pakovanje kertridža ne osuši, odmah nakon kondicioniranja sledi propuštanje 100 cm<sup>3</sup> vodenog rastvora pesticida, pH vrednosti podešene na pH 6, protokom od 1 cm<sup>3</sup>/min. Nakon propuštanja rastvora, kertridži se suše 10 minuta na vakuumu. Eluiranje pesticida vrši se odabranom smešom rastvarača, dihlormetan-metanol, dok se ne sakupi 15 cm<sup>3</sup> eluiranog ekstrakta. Ekstrakt se upari do suva i rekonstituiše u 1 cm<sup>3</sup> metanola, nakon čega se procedi kroz 0.45µm PVDF filtere i analizira HPLC-MS/MS metodom.

Ovako optimizovana SPE procedura [178] korišćena je za ispitivanje mogućnosti upotrebe različitih uzoraka karbonizovanih i aktiviranih vlakana konoplje kao SPE sorbenata. Prinosi koji su na taj način dobijeni, upoređivani su sa prinosima dobijenim na komercijalnim ugljeničnim kertridžima, pri istim eksperimentalnim uslovima. U tu svrhu korišćena su dva komercijalna kertridža: Supelclean ENVI-18 (C18, 500 mg/6 mL; Supelco, Bellefonte, PA, USA) i HyperSep\*Hypercarb\* (porous graphitic carbon, 500 mg/6 mL, Thermo Fisher Scientific, USA). Prinosi dobijeni korišćenjem karbonizovane konoplje, modifikovane pre karbonizacije, kao SPE sorbenata dati su u Tabeli 32. Takođe, ovi rezultati su dati i grafički na Slici 70. Rezultati dobijeni korišćenjem aktiviranih vlakana konoplje kao SPE sorbenta, kao i korišćenjem komercijalnih kertridža, dati su u Tabeli 32. i Slici 71.

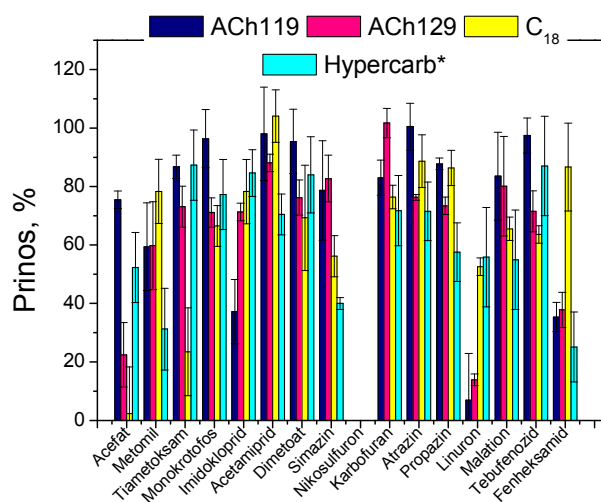
Korišćenjem uzorka Ch1 dobijeni su jako niski prinosi, pa se on ne može upotrebljavati kao sorbent u metodi ekstrakcije na čvrstoj fazi. Na osnovu jako male specifične površine, kao i količine funkcionalnih grupa prisutnih na površini ovog uzorka, ovako ponašanje Ch1 uzorka je očekivano. Karbonizovana vlakna konoplje dobijena nakon modifikacije prekursora, mogu se koristiti kao SPE sorbenti za ekstrakciju tiametoksama, monokrotofosa, imidokloprida, acetamiprida, tebufenozida i fenheksamida, jer su prinosi metode za ove pesticide zadovoljavajućih vrednosti. Kao što se iz Tabele 32. može primetiti, za predkoncentrisanje nikosulfurona ne može se koristiti ni jedan od ispitanih kertridža jer su prinosi jednaki nuli. Razlog za ovakvo ponašanje je možda u činjenici da je nikosulfuron pesticid nove generacije, koji su dizajnirani tako da se jako brzo raspadaju i da imaju kratak period karence. Obzirom da je eksperimentalno pokazano da se nikosulfuron adsorbuje na površini karbonizovanih

vlakana konoplje, razlog ovakvih prinosa može biti u nemogućnosti odabranog rastvarača da eluira nikosulfuron sa površine sorbenta.

U slučaju linurona, od svih ispitivanih SPE kertridža, zadovoljavajući prinosi dobijeni su samo u slučaju uzorka ChH45.



**Slika 70.** Prinosi SPE metode dobijeni korišćenjem različitih uzoraka karbonizovane konoplje kao SPE sorbenata



**Slika 71.** Prinosi SPE metode dobijeni korišćenjem različitih uzoraka aktiviranih vlakana konoplje kao SPE sorbenata i dva komercijalna SPE kertridža

**Table 32.** Prinosi odabranih pesticida dobijeni korišćenjem različitih uzoraka karbonizovane konoplje kao SPE sorbenata i komercijalnih kertridža

Pesticidi	Ch1	ChL5	ChL60	ChH5	ChH45	ACh1	ACh2	C <sub>18</sub>	Hypercarb*
	Prinos, % (RSD, %)								
Acefate	23,0 (14)	55,4 (1)	56,3 (7)	50,1 (14)	43,3 (16)	75,4 (3)	22,4 (11)	2,3 (16)	52,3 (12)
Metomil	24,6 (28)	38,9 (16)	69,6 (0)	19,2 (14)	29,5 (7)	59,4 (15)	59,8 (15)	78,3 (11)	31,2 (14)
Tiametoksam	62,9 (0)	93,1 (8)	90,7 (13)	89,5 (5)	91,9 (2)	86,7 (4)	73,1 (7)	23,5 (15)	87,3 (12)
Monokrotofos	14,3 (11)	57,2 (17)	73,9 (0)	37,8 (20)	70,7 (10)	96,4 (10)	71,1 (5)	66,5 (7)	77,3 (12)
Imidocloprid	64,2 (7)	88,8 (19)	95,2 (7)	95,2 (7)	85,3 (7)	37,2 (11)	71,3 (3)	78,3 (11)	84,6 (8)
Acetamiprid	61,9 (14)	105,8 (12)	87,6 (15)	89,4 (0)	96,0 (18)	98,0 (16)	88,1 (3)	104,1 (9)	70,4 (7)
Dimetoat	7,9 (15)	33,1 (11)	37,3 (2)	26,6 (0)	43,2 (6)	95,4 (11)	76,2 (6)	69,3 (18)	84,0 (13)
Simazin	29,1 (2)	44,8 (4)	61,0 (3)	56,1 (20)	63,8 (1)	78,6 (17)	82,7 (8)	56,1 (7)	40,0 (2)
Karbofuran	7,1 (2)	24,5 (14)	30,9 (5)	27,4 (7)	43,0 (9)	83,0 (6)	101,7 (5)	76,4 (4)	71,7 (12)
Atrazin	20,9 (4)	40,5 (0)	43,5 (11)	42,7 (20)	62,6 (4)	100,5 (8)	76,3 (1)	88,7 (9)	71,5 (10)
Propazin	22,1 (5)	41,5 (13)	37,2 (9)	38,1 (17)	66,7 (1)	87,7 (2)	73,4 (3)	86,4 (6)	57,5 (10)
Linuron	14,3 (12)	7,1 (0)	55,2 (0)	64,2 (0)	73,3 (0)	6,9 (16)	13,9 (2)	52,6 (3)	55,8 (17)
Malation	2,8 (2)	12,2 (15)	24,0 (8)	9,2 (6)	34,8 (8)	83,5 (15)	80,1 (17)	65,5 (4)	55,0 (17)
Tebufenozid	61,4 (10)	95,3 (1)	100,7 (15)	91,7 (12)	86,2 (1)	97,4 (6)	71,5 (7)	63,6 (3)	87,0 (17)
Fenheksamid	40,4 (13)	71,1 (0)	84,3 (0)	62,5 (3)	81,8 (13)	35,4 (5)	37,8 (6)	86,7 (15)	25,1 (12)

Uzorci aktiviranih vlakana konoplje, ACh119 i ACh129, daju zadovoljavajuće prinose za jedanaest ispitivanih pesticida. Takođe, vrednosti tih prinosa uporedive su sa prinosima dobijenim korišćenjem komercijalnih kertridža. U slučaju acefata, dimetoata, simazina, karbofurana, propazina, malationa i tebufenozida, prinosi dobijeni korišćenjem aktiviranih vlakana konoplje kao SPE sorbenta, viši su od prinosa dobijenih komercijalnim kertridžima [178].

Dobijeni rezultati pokazuju da se aktivirana vlakna konoplje mogu uspešno koristiti kao sorbenti u metodi ekstrakcije na čvrstoj fazi za određivanje: acefata, tiametoksama, monokrotofosa, imidokloprida, acetamiprida, dimetoata, simazina, karbofurana, atrazina, propazina, malationa i tebufenozida iz vodenih rastvora.

## 4. Zaključak

### *Uticaj parametara dobijanja na karakteristike ugljeničnih materijala*

- Promene u strukturnim parametrima ugljeničnog prekursora, imaju višestruki uticaj na karakteristike rezultujućeg karbonizovanog materijala. Glavna morfološka karakteristika karbonizovanih vlakana konoplje je delimična ili potpuna fibrilacija, koja se javlja kao posledica uklanjanja lignina i hemiceluloza iz strukture polazne sirovine. Značajnije smanjenje sadržaja lignina dovodi do povećanja količine kiseoničnih grupa, dok transformacija kristalne strukture celuloze iz Cell I u Cell II dovodi do povećanja specifične površine.
- Na osnovu rezultata dobijenih praćenjem procesa aktivacije, predložen je mehanizam aktivacije, a na osnovu količine CO oslobođenog tokom aktivacije karbonizovanih vlakana konoplje sa različitim udelima KOH, moguće je pretpostaviti trend vrednosti specifične površine rezultujućih uzoraka.
- Ispitivanjem uticaja parametara dobijanja na adsorpcione karakteristike aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita, određeni su optimalni parametri karbonizacije i aktivacije za postizanje maksimalne adsorpcije pesticida: temperatura karbonizacije 1000°C, odnos aktivirajućeg agensa i karbonizovanog materijala 2:1 i temperatura aktivacije 900°C.

### *Karakterizacija površine aktiviranih ugljeničnih materijala*

- Dvostepenim procesom karbonizacije i aktivacije, u prisustvu KOH kao aktivirajućeg agensa, dobijaju se mikroporozni materijali sa neznatnim udelom mezoporoznosti. Korišćenjem optimalnih parametara karbonizacije i aktivacije dobijeni su materijali jako razvijene specifične površine ( $S_{\text{BET}}(\text{ACh129}) = 2192 \text{ m}^2/\text{g}$ ).
- Razvoj poroznosti i specifične površine tokom procesa aktivacije karbonizovanih vlakana konoplje i karbon monolita, nije proporcionalno ispraćen formiranjem kiseoničnih površinskih grupa. Sa porastom količine KOH, korišćenog za aktivaciju karbonizovanih vlakana konoplje, dolazi do stabilizacije površinskih grupa i povećanja njihove količine. Za obe temperature karbonizacije, i aktivaciju na 900°C sa dva udele KOH, dobija se najveća količina površinskih grupa. Kod svih

ispitivanih uzoraka prisutno je poklapanje temperaturnih maksimuma TPD krivih desorpcije CO i CO<sub>2</sub>, što ukazuje na prisustvo anhidridnih grupa na površini aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita.

- Skenirajuća elektronska mikroskopija pokazala je da na površini aktiviranih vlakana konoplje, karbonizovanih na 1000°C, dolazi do obrazovanja uzdužnih pukotina koje su najverovatnije posledica aktivacije. Karbonizacijom kratkih vlakana konoplje na 700°C i aktivacijom sa dva udela KOH na 900°C, dolazi do nanostrukturisanja površine i obrazovanja nanozidova.

### ***Ispitivanje adsorpcionih karakteristika***

- Kao specifičan test za ispitivanje aktivnosti površine korišćeno je izdvajanje srebra na površini aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita. Pokazano je da pri adsorpcije srebra, pored jonoizmenjivačkih reakcija na kiselim grupama, dolazi i do redoks adsorpcije, kao i da veličina specifične površine nema dominantnog uticaja na količinu izdvojenog srebra. Takođe, povećanjem količine kiseoničnih grupa koje termalnom dekompozicijom otpuštaju CO, povećava se količina depozita srebra i smanjuje veličina kristalita Ag.
- Aktivirana vlakna konoplje i karbon monolit impregnirani srebrom, korišćeni za dezinfekciju vode, pored snažnog baktericidnog dejstva pokazali su i izvanredno antimikrobno dejstvo na smešu *E. coli*, *S. aureus* i *C. Albicans*. Efikasnost uklanjanja mikroorganizama iz zagađene vode kod uzorka CM119/Ag veća je od 96%, dok je kod uzorka ACh129/Ag efikasnost prečišćavanja vode čak iznad 99%.
- Adsorpcija teških metala iz ternarne smeše na površini karbonizovanih vlakana konoplje prati kinetiku pseudo-drugog reda. Maksimalni sorpcioni kapacitet kreće se u opsegu od 43,821 mg/g do 58,309 mg/g, i generalno prati trend porasta specifične površine karbonizovanih vlakana konoplje. Matematički model razvijen u cilju opisivanja samog procesa transporta jona teških metala, kao i strukture adsorbenta pokazuje jako dobra slaganja između eksperimentalnih podataka i predikcije modela, pa se može koristiti za modelovanje procesa adsorpcije teških metala na karbonizovanim vlaknima konoplje.
- Rezultati dobijeni adsorpcijom iz smeše pesticida na površini aktiviranih vlakana konoplje i karbon monolita, pokazuju da kod svih ispitivanih uzoraka adsorpcioni

kapacitet i količina površinskih grupa prate isti trend, što ukazuje na dominantan uticaj količine površinskih grupa u adsorpciji pesticida. Prilikom adsorpcije pesticida, koji u svojoj strukturi sadrže aromatični prsten, pokretačka sila za adsorpciju je interakcija između  $\pi$  elektrona u strukturi pesticida i  $\pi$  elektrona na površini karbonskog materijala, pa povećanje količine kiseoničnih grupa na površini materijala dovodi do pada adsorpcionog kapaciteta. Prilikom adsorpcije pesticida koji u svojoj strukturi pored aromatičnog prstena poseduju i razgranati supstituent na prstenu, kao i pesticida koji nemaju aromatičnu strukturu, povećanje ukupne količine i količine kiselih grupa povoljno utiče na efikasnost sorpcije.

- Adsorpcija pesticida iz vodenog rastvora smeše pesticida prati kinetiku pseudo-drugog reda i odvija se kroz: brzu površinsku adsorpciju, intračestičnu difuziju i finalni ravnotežni stupanj, pri čemu intračestična difuzija nije jedini proces koji kontroliše brzinu adsorpcije. Brzina izdvajanja pesticida najveća je na uzorku ACh729, a najveću efikasnost u uklanjanju pesticida pokazuju ACh129 i ACh729. Analizom ravnotežnih podataka pokazano je slaganje sa Lengmirovom adsorpcionom izotermom, kao i da se karbonizacijom na 1000°C i aktivacijom uz dva udela KOH do 900°C, dobija materijal homogenije raspodele aktivnih mesta za adsorpciju pesticida.

#### ***Metoda ekstrakcije na čvrstoj fazi***

- U cilju ispitivanja mogućnosti primene aktiviranih i karbonizovanih vlakana konoplje kao sorbenta u metodi ekstrakcije na čvrstoj fazi pri analizi pesticida, najpre je izvršena optimizacija SPE metode. Na osnovu dobijenih prinosa ispitivanih pesticida, kao optimalni rastvarač za eluiranje analita odabrana je smeša dihlormetan-metanol (1:1), dok je za optimalnu pH vrednost vodenog rastvora pesticida odabrana pH 6.
- Optimizovana SPE procedura korišćena je za ispitivanje mogućnosti upotrebe različitih uzoraka karbonizovanih i aktiviranih vlakana konoplje kao SPE sorbenata. Karbonizovana vlakna konoplje dobijena nakon modifikacije prekursora, mogu se koristiti kao SPE sorbenti za ekstrakciju tiametoksama, monokrotofosa, imidokloprida, acetamiprida, tebufenozida i fenheksamida. Aktivirana vlakna konoplje mogu se uspešno koristiti kao sorbenti u metodi ekstrakcije na čvrstoj fazi

za određivanje: acefata, tiametoksama, monokrotofosa, imidokloprida, acetamiprida, dimetoata, simazina, karbofurana, atrazina, propazina, malationa i tebufenozida iz vodenih rastvora. U slučaju acefata, dimetoata, simazina, karbofurana, propazina, malationa i tebufenozida, prinosi dobijeni korišćenjem aktiviranih vlakana konoplje kao SPE sorbenta, viši su od prinosa dobijenih komercijalnim kertridžima.

Na osnovu rezultata dobijenih u ovom radu uspostavljena je korelacija između strukturnih parametara ugljeničnog prekursora i karakteristika ugljeničnog materijala dobijenog njegovom karbonizacijom. Omogućen je bolji uvid u sam proces aktivacije i dat predlog mehanizma aktivacije karbonizovanih vlakana konoplje. Adsorpcioni procesi na površini ispitivanih ugljeničnih materijala prikazani su sa aspekta adsorpcionih izoterma i kinetike adsorpcije, i pružen je uvid u mehanizam adsorpcije pesticida različitih hemijskih struktura. Razvojem matematičkog modela omogućeno je dizajniranje poroznih karakteristika sorbenta kao i transporta adsorbata kroz poroznu matricu adsorbenta. Optimizacijom parametara dobijanja, kao i funkcionalizacijom površine, u smislu izmene hemije površine, dobijeni su materijali koji pokazuju visoku efikasnost u uklanjanju teških metala i pesticida iz vode. Spontanom izdvajanjem srebra na površini ugljeničnih materijala obezbeđeno je i dodatno antimikrobno dejstvo, što ih zajedno sa dobrim adsorpcionim karakteristikama preporučuje kao odlične materijale za izradu filtera koji se mogu koristiti u procesu prečišćavanja vode. Prilagođavanjem hemije površine dobijenih ugljeničnih materijala za efikasnu sorpciju pesticida, omogućeno je dobijanje jeftinih sorbenta za predkoncentrisanje analita metodom ekstrakcije na čvrstoj fazi pri analizi pesticida iz vodenih rastvora.



**Literatura**

1. S. Marinković, Z. Laušević, M. Polovina, "Savremeni karbonski materijali", Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd, 1999.
2. M.M. Tang, R. Bacon, Carbon, 2 (1964) 211.
3. E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Aktas, Fuel 87 (2008) 3278.
4. J.M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Fuel 88 (2009) 19.
5. M. Madhava Rao, A. Ramesh, G. Purna Chandra Rao, K. Seshiah, J. Hazard. Mater. B 129 (2006) 123.
6. F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, H. Ait-Amar, J. Environ. Manage. 90 (2009) 3031.
7. X. Chen, G. Chen, L. Chen, Y. Chen, J. Lehmann, M.B. McBride, G. Anthony, A.G. Hay, Bioresource Technol. 102 (2011) 8877.
8. A.H. Basta, V. Fierro, H. El-Saied, A. Celzard, Bioresource Technol. 100 (2009) 3941.
9. G.H. Oh, C.R. Park, Fuel 81 (2002) 327.
10. T. Yang, A.C. Lua, Micropor. Mesopor. Mat. 63 (2003) 113.
11. A.P. Carvalho, B. Cardoso, J. Pires, M.B. de Carvalho, Carbon 41 (2003) 2873.
12. M. Olivares-Marin, C. Fernandez-Gonzalez, A. Macias-Garcia, V. Gomez-Serrano, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 5980.
13. P. Nowicki, R. Pietrzak, H. Wachowska, Catal. Today 150 (2010) 107.
14. A.S. Franca, L.S. Oliveira, A.A. Nunes, C.C.O. Alves, Bioresource Technol. 101 (2010) 1068.
15. R. Xu, S. Xiao, J. Yuan, A. Zhao, Bioresource Technol. 102 (2011) 10293.
16. Y. Qiu, Z. Zheng, Z. Zhou, G.D. Sheng, Bioresource Technol. 100 (2009) 5348.
17. A. Kongsuwan, P. Patnukao, P. Pavasant, J. Ind. Eng. Chem. 15 (2009) 465.
18. I. Kula, M. Ugurlu, H. Karaoglu, A. Celik, Bioresource Technol. 99 (2008) 492.
19. K. Li, X. Wang, Bioresource Technol. 100 (2009) 2810.
20. H. El Bakouri, J. Usero, J. Morillo, A. Ouassini, Bioresource Technol. 100 (2009) 4147.
21. B.H. Hameed, J.M. Salman, A.L. Ahmad, J. Hazard. Mater. 163 (2009) 121.
22. S. Aber, A. Khataee, M. Sheydaei, Bioresource Technol. 100 (2009) 6586.
23. B. Pejic, M. Vukcevic, M. Kostic, P. Skundric, J. Hazard. Mater. 164 (2009) 146.

24. B. Pejic, M. Vukcevic, I. Pajic-Lijakovic, M. Lausevic, M. Kostic, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 354.
25. O. Klepel, H. Strauß, A. Garsuch, K. Böhme, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2037.
26. K.M. de Lathouder, D. Lozano-Castello, A. Linares-Solano, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Carbon* 44 (2006) 3053.
27. N. Tonanon, A. Siyasukh, Y. Wareenin, T. Charinpanitkul, W. Tanthapanichakoon, H. Nishihara, S.R. Mukai, H. Tamon, *Carbon* 43 (2005) 2808.
28. Z.G. Shi, Y.Q. Feng, L. Xu, S.L. Da, Y. Liu, *Mater. Chem. Phys.* 97 (2006) 472.
29. F.D. Yu, L. Luo, G. Grevillot, *Chem. Eng. Process.* 46 (2007) 70.
30. J. Amadou, D. Begin, P. Nguyen, J.P. Tessonier, T. Dintzer, E. Vanhaecke, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Carbon* 44 (2006) 2587.
31. H.D. Gesser, P.C. Goswami, *Chem. Rev.* 89 (1989) 765.
32. A.H. Lu, W.C. Li, W. Schmidt, F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Mat.* 95 (2006) 187.
33. D. Lozano-Castello, M.A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon* 39 (2001) 741.
34. L. Chunlan, X. Shaoping, G. Yixiong, L. Shuqin, L. Changhou, *Carbon* 43 (2005) 2295.
35. M.A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon* 41 (2003) 267.
36. F.C. Wu, R.L. Tseng, C.C. Hu, *Micropor. Mesopor. Mat.* 80 (2005) 95.
37. H. Marsh, D.S. Yan, T.M. O'Grady, A. Wennerberg, *Carbon* 22 (1984) 603.
38. T. Otowa, Y. Nojima, T. Miyazaki, *Carbon* 35 (1997) 1315.
39. T. Otowa, R. Tanibata, M. Itoh, *Gas Sep. Purif.* 7 (1993) 241.
40. M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. MacDonald, *Carbon* 37 (1999) 269.
41. J. Guo, A.C. Lua, *Micropor. Mesopor. Mat.* 32 (1999) 111.
42. J. Laine, A. Calafat, *Carbon* 29 (1991) 949.
43. J.M.Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sanchez-Polo, *J. Environ. Manage.* 85 (2007) 833.
44. M.M. Dubinin, *Chem. Rev.* 60 (1960) 235.
45. S.K. Ryu, *High Temp.-High Press.* 22 (1990) 345.

46. D. Atkinson, A.J. McLead, K.S.W. Sing, A. Capon, *Carbon*, 20 (1982) 339.
47. I.N. Ermolenko, I.P. Lyublina, N.V. Gulko, *Chemically Modified Carbon Fibers and their Applications*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, FR Germany, 1990.
48. H.P. Boehm, *Carbon* 40 (2002) 145.
49. B. Babić, Z. Laušević, M. Laušević, T. Đurkić, *J. Serb. Chem. Soc.* 60 (1995) 133.
50. A. Contescu, C. Contescu, K. Putyera, J.A. Schwarz, *Carbon* 35 (1997) 83.
51. P.E. Fening, M.A. Vannice, *Carbon* 31 (1993) 721.
52. C. Moreno-Castilla, M.V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, *Carbon* 38 (2000) 1995.
53. T.J. Bandoz, J. Jagiello, K. Putyera, J. Schwarz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 3573.
54. T. Đurkić, A. Perić, M. Laušević, A. Dekanski, O. Nešković, M. Veljković, Z. Laušević, *Carbon* 35 (1997) 1567.
55. G. S. Szymanski, Z. Karpinski, S. Biniak, A. Swiatkowski, *Carbon* 40 (2002) 2627.
56. I.I. Salame, T.J. Bandoz, *J. Colloid Interface Sci.* 240 (2001) 252.
57. M.F.R. Pereira, S.F. Soares, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, *Carbon* 41 (2003) 811.
58. M. Domingo-Garcia, F.J. Lopez Garzon, M.J. Perez-Mendoza, *J. Colloid Interface Sci.* 248 (2002) 116.
59. J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, *Carbon* 37 (1999) 1379.
60. Y.H. Li, C.W. Lee, B.K. Gullet, *Fuel* 82 (2003) 451.
61. A.E. Aksoylu, M. Madalena, A. Freitas, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Carbon* 39 (2001) 175.
62. N.V. Beck, S.E. Meech, P.R. Norman, L.A. Pears, *Carbon* 40 (2002) 531.
63. M. Laušević, A. Popović, Z. Laušević, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 4 (1990) 15.
64. A. Kalijadis, M. Vukčević, Z. Jovanović, Z. Laušević, M. Laušević, *J. Serb. Chem. Soc.* 76 (2011) 757.
65. Q.L. Zhuang, T. Kyotani, A. Tomita, *Carbon* 32 (1994) 539.

66. T. De Fagan, T. Kuwana, *Anal. Chem.* 61 (1989) 1017.
67. H. Seki, A. Suzuki, *J. Colloid Interface Sci.* 206 (1998) 297.
68. S.S. Barton, M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. MacDonald, *Carbon* 35 (1997) 1361.
69. S. Wang, G.Q. (Max)Lu, *Carbon* 36 (1998) 283.
70. J.W. Shim, S.J. Park, S.K. Ryu, *Carbon* 39 (2001) 1635.
71. S. Wang, Z.H. Zhu, A. Coomes, F. Haghseresht, G.Q. Lu, *J. Colloid Interface Sci.* 284 (2005) 440
72. S. Đ. Đorđević, V. J. Dražić, "Fizička hemija", TMF Beograd, 1990
73. W.J. Moor, "Fizička hemija", II izdanje, Naučna knjiga, Beograd, 1976.B.
74. S. Gleston, "Udžbenik fizičke hemije", Naučna knjiga, Beograd, 1967
75. C.H. Giles, T.H. Mac Ewans, S.N. Nakhwa, D. Smith, *J. Chem. Soc.* 60 (1960) 3973.
76. C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 755.
77. N. Darakhshan, "Comparison of Activated Carbon and Clays for the Removal of Organic Contaminants from Water", The University Of Queensland, Australia, 1999.
78. E. Ayranci, N. Hoda, *Chemosphere* 60 (2005) 1600.
79. A. Witek-Krowiak, R.G. Szafran, S. Modelski, *Desalination* 265 (2011) 126.
80. A.E. Ofomaja, *React. Funct. Polym.* 70 (2010) 879.
81. P. Luo, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, Y. Yang, J. Liu, *Water Res.* 44 (2010) 1489.
82. R. Han, L. Zhang, C. Song, M. Zhang, H. Zhu, L. Zhang, *Carbohydr. Polym.* 79 (2010) 1140.
83. M.A. Fontecha-Camara, M.V. Lopez-Ramon, L.M. Pastrana-Martinez, C. Moreno-Castilla, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 472.
84. C. Moreno-Castilla, *Carbon* 42 (2004) 83.
85. L. Li, P.A. Quinlivan, D.R.U. Knappe, *Carbon* 40 (2002) 2085.
86. L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, 2000. *Carbon materials as adsorbents in aqueous solution*, Marcel Dekker, New York
87. M. Janjić, S. Mitrić, *Pesticidi u poljoprivredi i šumarstvu*, Poljoprivredni fakultete, Banja Luka, 2004

88. M. Mahalakshmi, B. Arabindo, M. Palanichamy, V. Murugesan, J. Hazard. Mater. 143 (2007) 240.
89. M.M. Ballesteros Martin, J.A. Sanchez Perez, J.L. Garcia Sanchez, L. Montes de Oca, J.L. Casas Lopez, I. Oller, S. Malato Rodriguez, J. Hazard. Mater. 155 (2008) 342.
90. H.M. Rajashekara Murthy, H.K. Manonmani, J. Hazard. Mater. 149 (2007) 18.
91. M.I. Maldonado, S. Malato, L.A. Perez-Estrada, W. Gernjak, I. Oller, X. Domenech, J. Peral, J. Hazard. Mater. 155 (2008) 730.
92. A. Jusoh, W.J.H. Hartini, N. Ali, A. Endut, Bioresource Technol. 102 (2011) 5312.
93. N. Daneshvar, S. Aber, A. Khani, A.R. Khataee, J. Hazard. Mater. 144 (2007) 47.
94. K.Y. Foo, B.H. Hameed, J. Hazard. Mater. 175 (2010) 1.
95. I. Martin-Gullon, R. Font, Water Res. 35 (2000) 516.
96. C. Campos, V.L. Snoeyink, B. Marinas, I. Baudin, J.M. Laine, Water Res. 34 (2000) 4070.
97. S. Baup, D. Jaffre, D. Wolbert, A. Laphanche, Adsorption 6 (2000) 219.
98. J.M. Salman, B.H. Hameed, Desalination 256 (2010) 129.
99. J.L. Sotelo, G. Ovejero, J.A. Delgado, I. Martinez, Water Res. 36 (2002) 599.
100. C. Palaekani, V. L. Snoeyink, Carbon 38 (2000) 1423.
101. E. Ayrañci, N. Hoda, Chemosphere 57 (2004) 755.
102. C. Faur, H.M. Pignon, P.L. Cloirec, Adsorption 11 (2005) 479.
103. C.O. Ania, F. Beguin, Water Res. 41 (2007 ) 3372.
104. Council of the European Communities, Off. J. Eur. Commun. L372 (2006) 19.
105. N. Dujaković, S. Grujić, M. Radišić, T. Vasiljević, M. Laušević, Anal. Chim. Acta 678 (2010) 63.
106. M. Radišić, S. Grujić, T. Vasiljević, M. Laušević, Food Chem. 113 (2009) 712.
107. Y.Q. Cai, G.B. Jiang, J.F. Liu, Q.X. Zhou, Anal. Chim. Acta 494 (2003) 149.
108. Q. Zhou, J. Xiao, Y. Ding, Anal. Chim. Acta 602 (2007 ) 223.
109. A.H. El-Sheikh, J.A. Sweileh, Y.S. Al-Degs, A.A. Insisi, N. Al-Rabady, Talanta 74 (2008) 1675.
110. H. Murayama, N. Moriyama, H. Mitobe, H. Mukai, Y. Takase, K. Shimizu, Y. Kitayama, Chemosphere 52 (2003) 825.

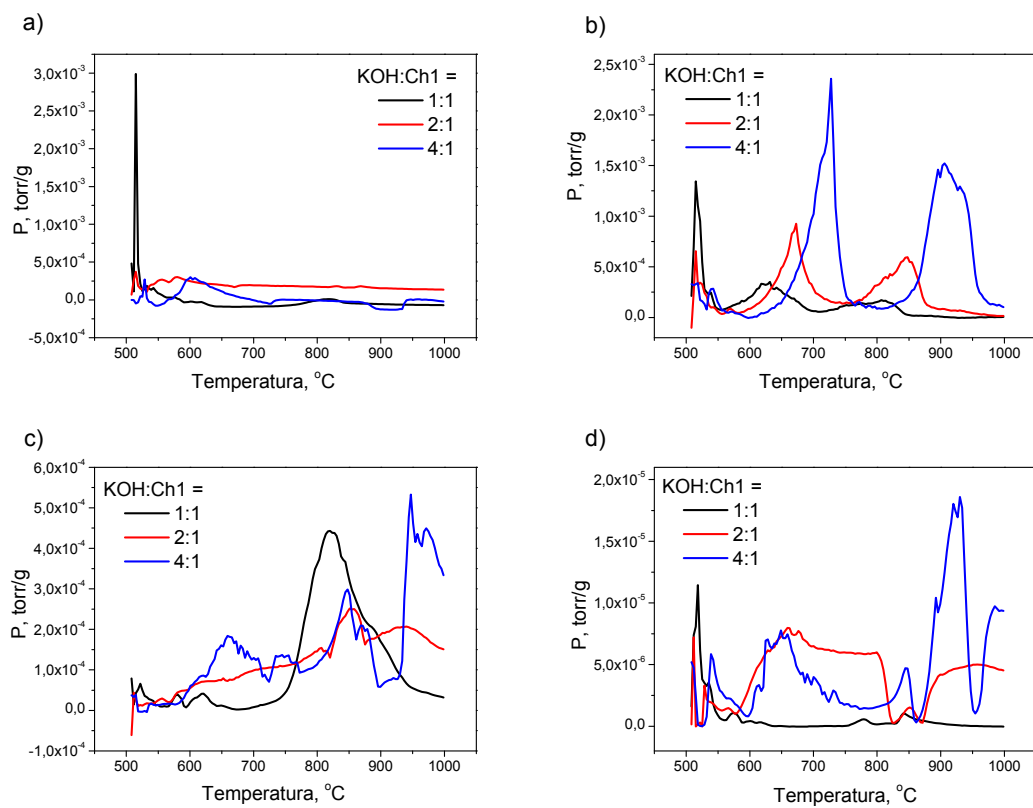
111. A.K. Krishna, M. Satyanarayanan, P.K. Govil, *J Hazard Mater* 167 (2009) 366.
112. J. Liu, Y. Ma, T. Xu, G. Shao, *J Hazard Mater* 178 (2010) 1021.
113. J.C. Igwe, A.A. Abia, *Afr. J. Biotechnol.* 5 (2006) 1167.
114. W.S. Wan Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, *J. Environ. Sci.* 20 (2008) 1168.
115. J.C. Igwe, A.A. Abia, *Electron. J. Biotechnol.* 10 (2007) DOI: 10.2225/vol10-issue4-fulltext-15
116. B. Biskup, B. Subotic, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2004) 925.
117. C.V. Diniz, F.M. Doyle, V.S.T. Ciminelli, *Sep. Sci. Technol.* 37 (2002) 3169.
118. M. Arias, M.T. Barral, J.C. Mejuto, *Chemosphere* 48 (2002) 1081.
119. Q. Li, S. Wu, G. Liu, X. Liao, X. Deng, D. Sun, Y. Hu, Y. Huang, *Sep. Purif. Technol.* 34 (2004) 135.
120. F. Ekmekyapar, A. Aslan, Y.K. Bayhan, A. Cakici, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 293.
121. B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S.S. Shukla, K.L. Dorris, *J. Hazard. Mater.* 80 (2000) 33.
122. K. Kadirvelu, C. Namasivayam, *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) 471.
123. K.K. Wong, C.K. Lee, K.S. Low, M.J. Haron, *Chemosphere* 50 (2003) 23.
124. M.A. Ferror Garcia, J. Rivera-Utrill, *Carbon* 26 (1988) 363.
125. J. Rivera-Utrilla, M. Sanchez-Polo, *Water Res.* 37 (2003) 3335.
126. M. Sanchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3850.
127. G.P. Rao, C. Lu, F. Su, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 224.
128. R. Leyva-Ramos, J.R. Rangel-Mendez, L.A. Bernal-Jacome, M.S. Berber Mendoza, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 924.
129. N. Kononova, A.G. Kholmogorov, N.V. Danilenko, S.V. Kachin, Y.S. Kononov, Zh.V. Dmitreva, *Carbon* 43 (2005) 17.
130. Tatjana Đurkić, Magistarski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd 1996.
131. Z.R. Yue, W. Jiang, L. Wang, H. Toghiani, S.D. Gardner, C.U. Pittman Jr., *Carbon* 37 (1999) 1607.
132. G. Chakrapani, P.L. Mahanta, D.S.R. Murty, B. Gomathy, *Talanta* 53 (2001) 1139.
133. Y.L. Wang, Y.Z. Wan, X.H. Dong, G.X. Cheng, H.M. Tao, T.Y. Wen, *Carbon* 36 (1998) 1567.

134. C.U. Pittman Jr., W. Jiang, Z.R. Yue, S. Gardner, L. Wang, H. Toghiani, C.A. Leon y Leon, *Carbon* 37 (1999) 1797.
135. P. Ehrburger, J. Dentzer, J. Lahage, *Carbon* 25 (1987) 129.
136. R. Fu, H. Zeng, Y. Lu, *Carbon* 32 (1994) 593.
137. M. Vukčević, A. Kalijadis, S. Dimitrijević-Branković, Z. Laušević, M. Laušević, *Sci. Technol. Adv. Mat.* 9 (2008) 015006 (7pp)
138. Marija Vukčević, Ana Kalijadis, Zoran Jovanović, Zoran Laušević, Mila Laušević, *Acta Phys. Pol. A* 120 (2) (2011) 284.
139. Bačić-Vukčević, A. Udovičić, Z. Laušević, A. Perić-Grujić, M. Laušević, *Mat. Sci. Forum* 518 (2006) 217.
140. A. Dekanski, J. Stevanović, R. Stevanović, V.M. Jovanović, *Carbon* 39 (2001) 1207.
141. S.J. Park, Y.S. Jang, *J. Colloid Interface Sci.* 261 (2003) 238.
142. C. Brasquet, B. Rousseau, H. Estrade-Szwarckopf, P. Le Cloirec, *Carbon* 38 (2000) 407.
143. S. Pal, J. Joardar, J.M. Song, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 6091.
144. W.J. Hassler, *Purification with ACTIVATED CARBON*, Chemical Publishing CO., INC., New York, 1974.
145. A. Oya, S. Yoshida, Y. Abe, T. Ikzuka, N. Makiyama, *Carbon* 31 (1993) 71.
146. A. Oya, T. Wakahara, S. Yoshida, *Carbon* 31 (1993) 1243.
147. Ch.Y. Li, Y.Z. Wan, J. Wang, Y.L. Wang, X.Q. Jiang, L.M. Han, *Carbon* 36 (1998) 61.
148. I. Sondi, B. Salopek-Sondi, *J. Colloid Interface Sci.* 275 (2004) 177.
149. Q.L. Feng, J. Wu, G.Q. Chen, F.Z. Cui, T.N. Kim, J.O. Kim, *Inc. J. Biomed. Mater. Res.* 52 (2000) 662.
150. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
151. E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
152. K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, H. Kuwabara, *Carbon* 30 (1992) 1075.
153. M. Kruk, M. Jaroniec, K.P. Gadakaree, *J. Colloid Interface Sci.* 192 (1997) 250.
154. K. Kaneko, C. Ishii, H. Kanoh, Y. Hanzawa, N. Setoyama, T. Suzuki, *Adv. Colloid Interfac.* 76-77 (1998) 295.
155. J. Wang and B. McEnaney, *Thermochim. Acta*, 190 (1991) 143.

156. J. Tekel, Š. Hatrik, *J. Chromatogr. A*, 754 (1996) 397
157. H. Wang, R. Postle, R. Kessler, W. Kessler, *Textile Res. J.* 73 (2003) 664.
158. G. Buschle Diller, C. Fanter, F. Loth, *Textile Res. J.* 69 (1999) 244.
159. M. Kostic, B. Pejic, P. Skundric, *Bioresour Technol.* 99 (2008) 94.
160. P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, *Bioresource Technol.* 98 (2007) 2301.
161. L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, G. Sekaran, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1832.
162. A.R. Reed, P.T. Williams, *Int. J. Energ. Res.* 28 (2004) 131.
163. A. Ishikawa, T. Okano, J. Sugiyama, *Polymer* 38 (1997) 463.
164. S. Borysiak, J. Garbarczik, *Fibres Text. East. Eur.* 11 (2003) 104.
165. J. Gassan, A.K. Bledzki, *J. Appl. Polym. Sci.* 71 (1999) 623.
166. L. Khezami, A. Chetouani, B. Taouk, R. Capart, *Powder Technol.* 157 (2005) 48.
167. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
168. Y. Otake, R.G. Jenkins, *Carbon* 31 (1993) 109.
169. U. Zielke, K.J. Hüttinger, W.P. Hoffman, *Carbon* 34 (1996) 983.
170. H.G. Jain, H. Karacuban, D. Krix, H.W. Becker, H. Nienhaus, V. Buck, *Carbon* 49 (2011) 4987.
171. G. Compagnini, M. Sinatra, P. Russo, G.C. Messina, O. Puglisi, S. Scalese, *Carbon* 50 (2012) 2347.
172. A.T.H. Chuang, J. Robertson, B.O. Boskovic, K.K.K. Koziol, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 123107-1-3.
173. I. Podlubny (1999) *Fractional Differential Equations*, Mathematics in Science and Engineering, Vol 198, Academic Press ISBN 0-12 558840-2.
174. A.E. Ofomaja, *Chem. Eng. J.* 143 (2008) 85.
175. M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A Ahmad, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 969.
176. C. Brasquet, P. Le Cloirec, *Carbon* 35 (1997) 1307.
177. M. Ninković, R. Petrović, M. Laušević, *Journal of the Serbian Chemical Society* 4 (2010) 75.
178. M. Vukcevic, A. Kalijadis, M. Radisic, B. Pejic, M. Kostic, Z. Lausevic, M. Lausevic, *Chemical Engineering Journal* 211-212 (2012) 224.



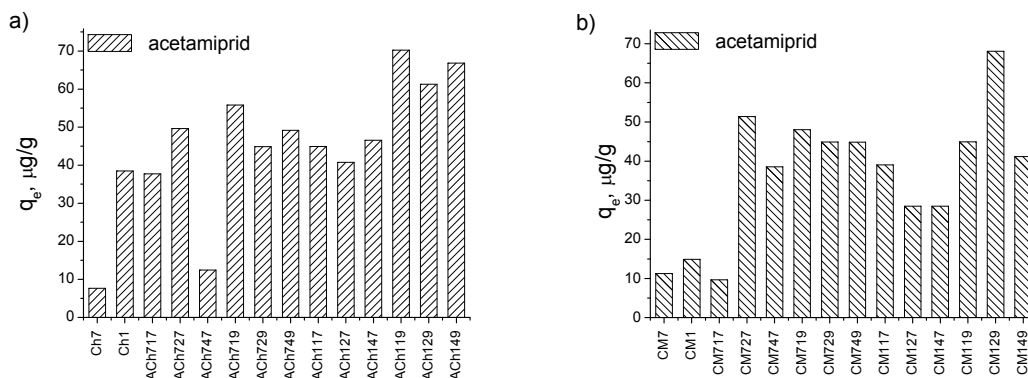
## Prilog I



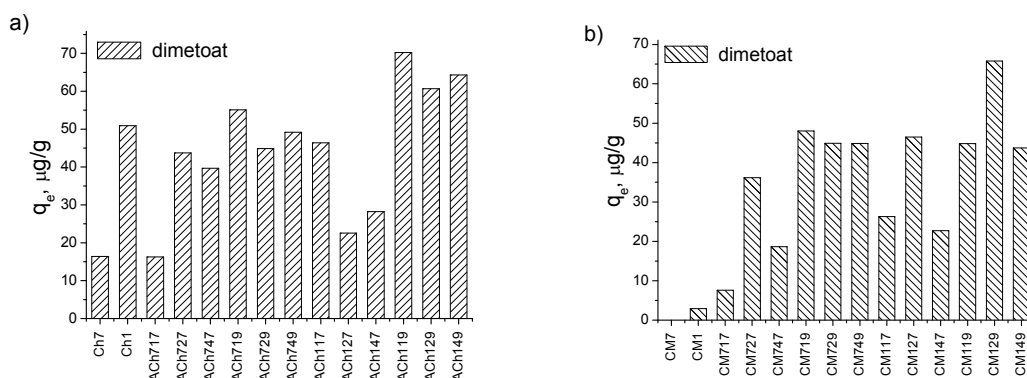
Slika 1. TPD profili gasovitih proizvoda otpuštenih tokom procesa aktivacije:

a) H<sub>2</sub>O, b) H<sub>2</sub>, c) CO i d) CO<sub>2</sub>

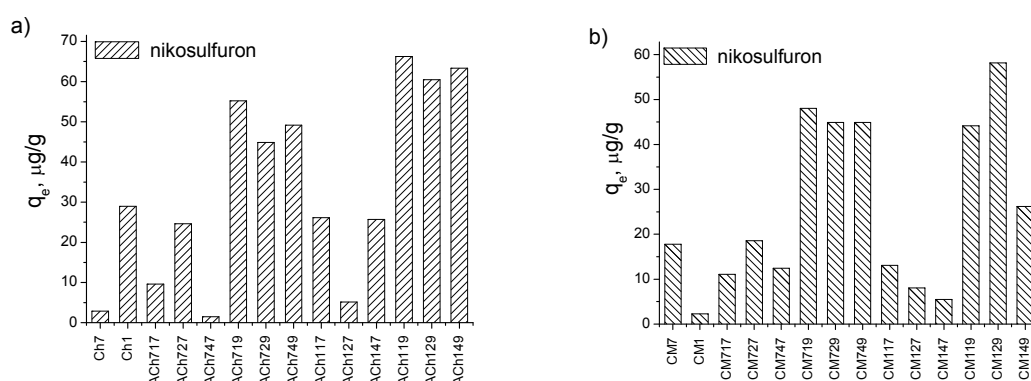
## Prilog II



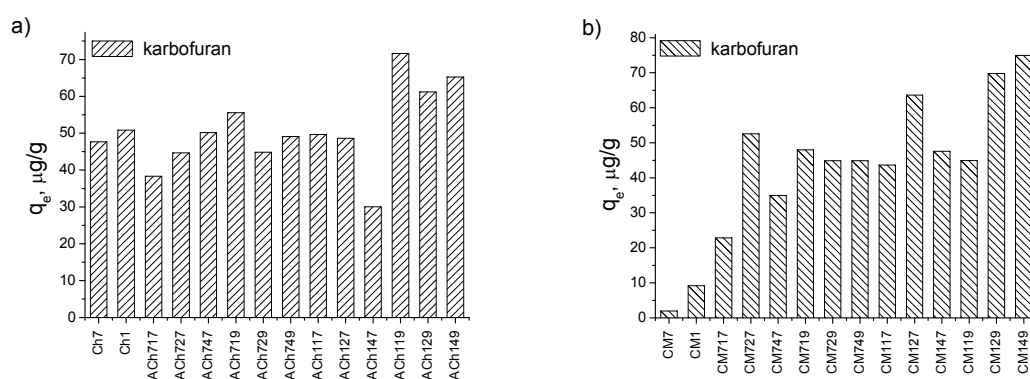
**Slika 1.** Količina adsorbovanog acetamiprida na površini aktiviranih vlakana konoplje (a) i karbon monolita (b) posle 120 min kontakta sa vodenim rastvorom pesticida



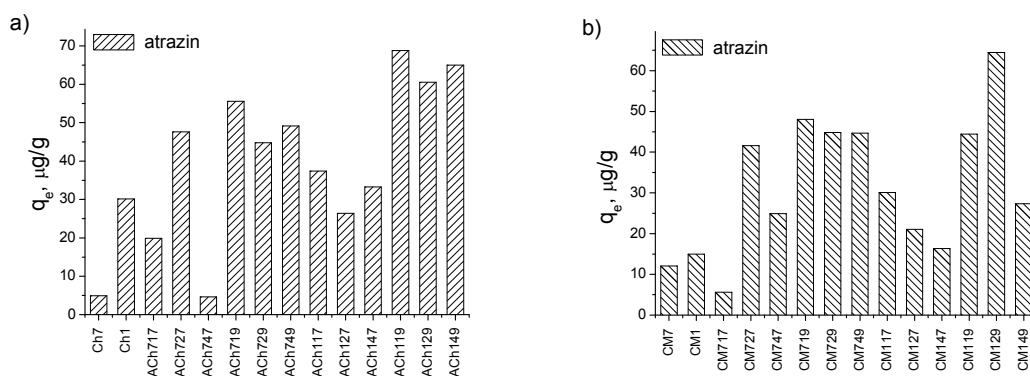
**Slika 2.** Količina adsorbovanog dimetoata na površini aktiviranih vlakana konoplje (a) i karbon monolita (b) posle 120 min kontakta sa vodenim rastvorom pesticida



**Slika 3.** Količina adsorbovanog nikosulfurona na površini aktiviranih vlakana konoplje (a) i karbon monolita (b) posle 120 min kontakta sa vodenim rastvorom pesticida

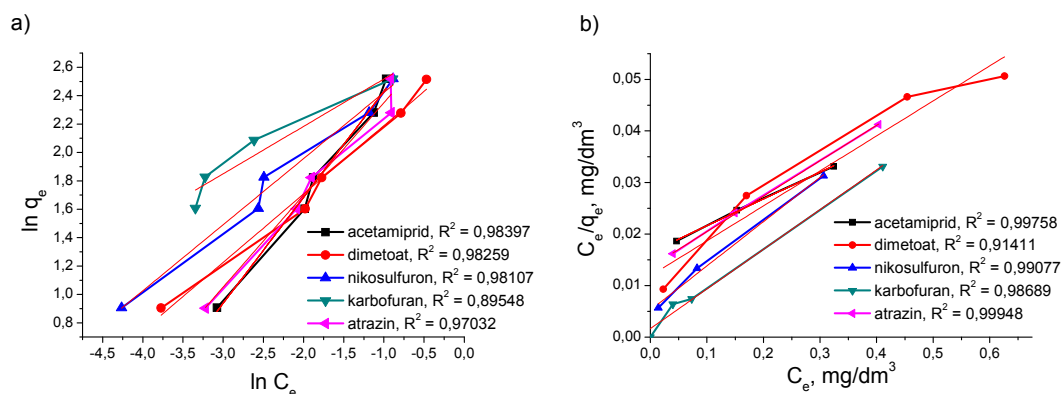


**Slika 4.** Količina adsorbovanog karbofurana na površini aktiviranih vlakana konoplje (a) i karbon monolita (b) posle 120 min kontakta sa vodenim rastvorom pesticida

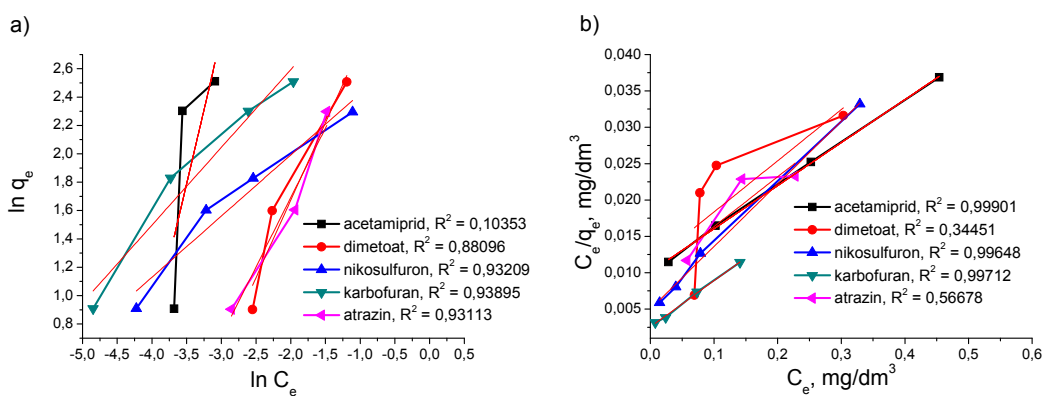


**Slika 5.** Količina adsorbovanog atrazina na površini aktiviranih vlakana konoplje (a) i karbon monolita (b) posle 120 min kontakta sa vodenim rastvorom pesticida

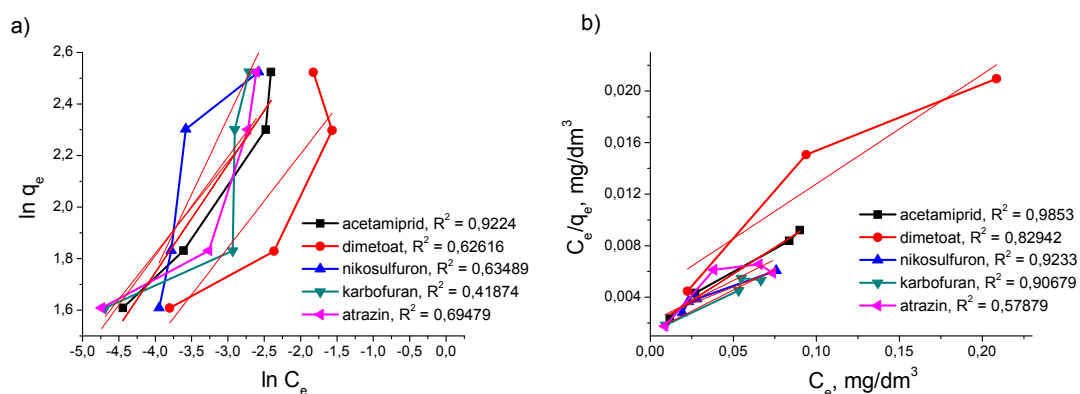
## Prilog III



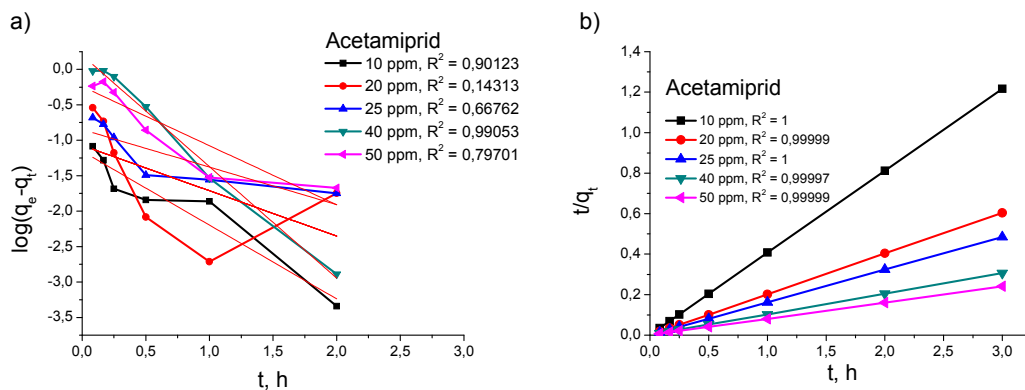
**Slika 1.** Slaganje ravnotežnih eksperimentalnih podataka dobijenih za adsorpciju pet pesticida na uzorku ACh119 sa a) Frojndlihovom i b) Lengmirovom adsorpcionom izotermom



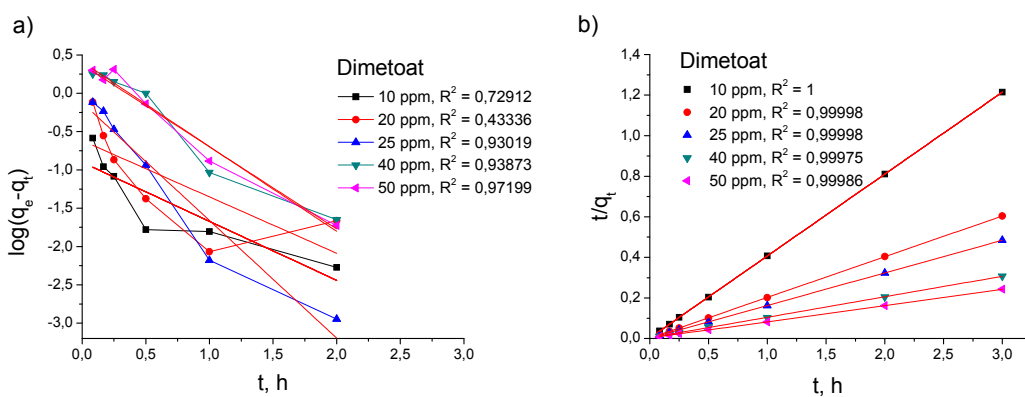
**Slika 2.** Slaganje ravnotežnih eksperimentalnih podataka dobijenih za adsorpciju pet pesticida na uzorku ACh129 sa a) Frojndlihovom i b) Lengmirovom adsorpcionom izotermom



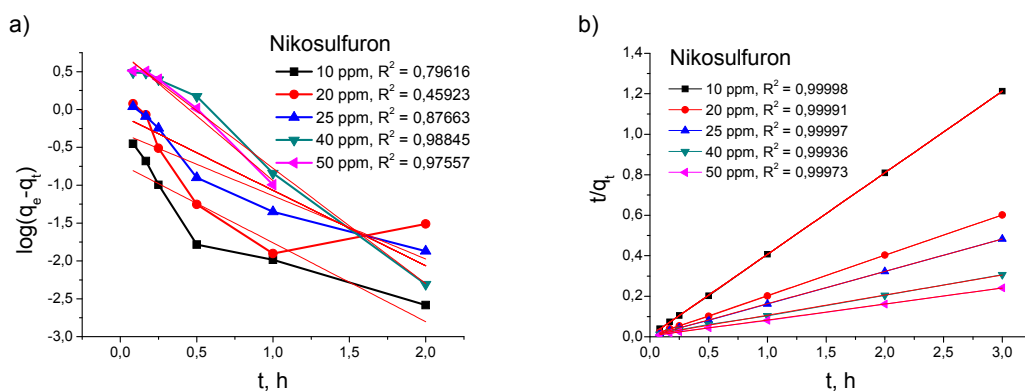
**Slika 3.** Slaganje ravnotežnih eksperimentalnih podataka dobijenih za adsorpciju pet pesticida na uzorku ACh729 sa a) Frojndlihovom i b) Lengmirovom adsorpcionom izotermom



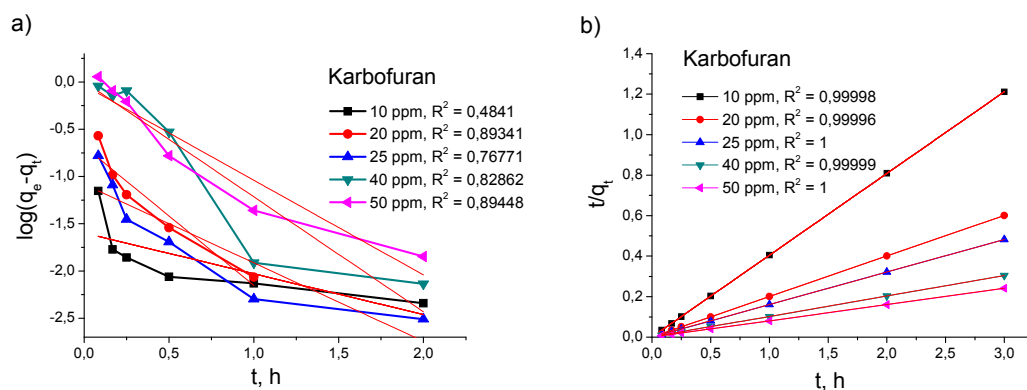
**Slika 4.** Adsorpcija acetamidrida na uzorku ACh119, kinetika a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda



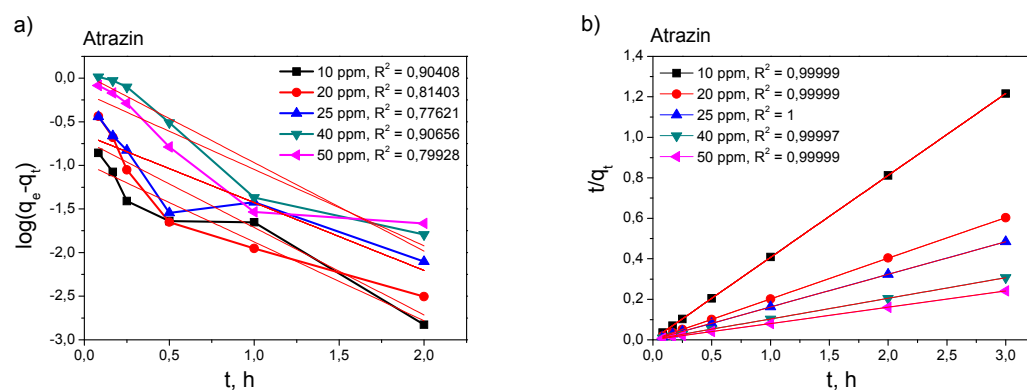
**Slika 5.** Adsorpcija dimetoata na uzorku ACh119, kinetika a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda



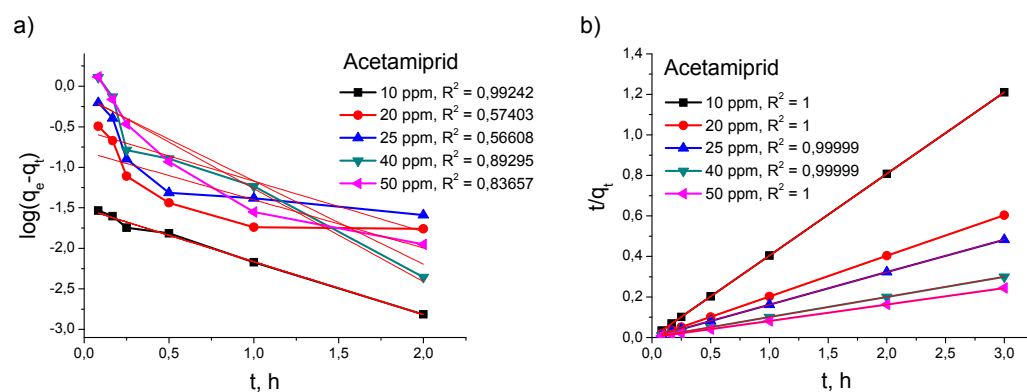
**Slika 6.** Adsorpcija nikosulfurona na uzorku ACh119, kinetika a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda



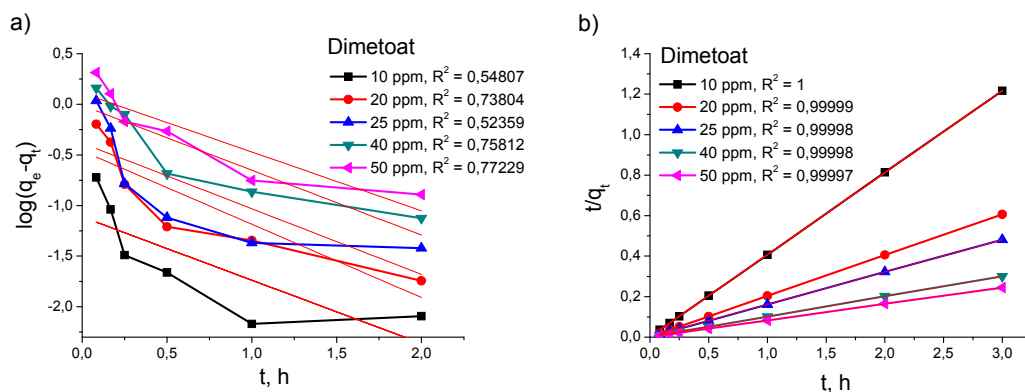
**Slika 7.** Adsorpcija karbofurana na uzorku ACh119, kinetika a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda



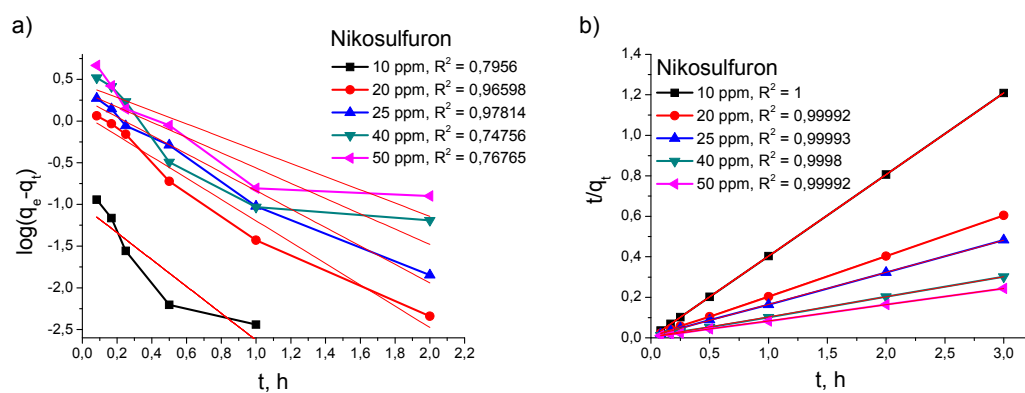
**Slika 8.** Adsorpcija atrazina na uzorku ACh119, kinetika a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda



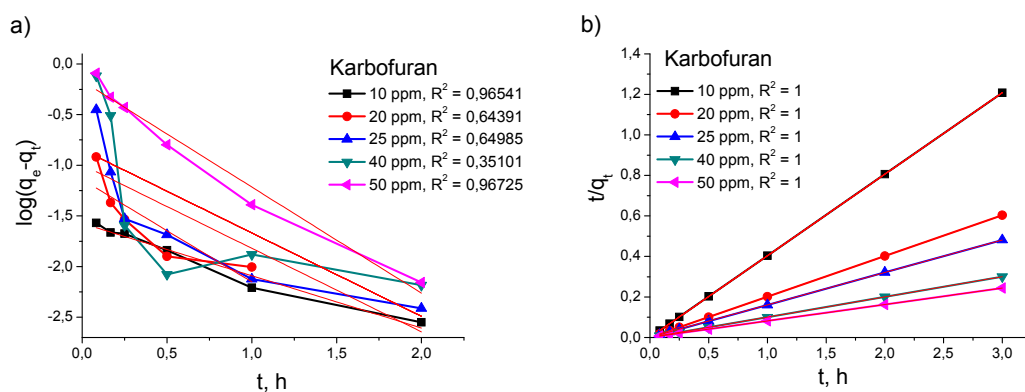
**Slika 9.** Adsorpcija acetamidrida na uzorku ACh129, kinetika a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda



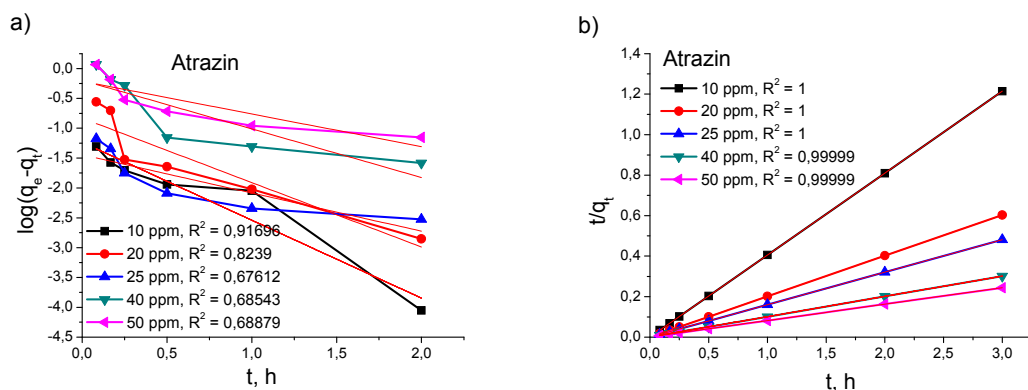
**Slika 10.** Adsorpcija dimetoata na uzorku ACh129, kinetika a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda



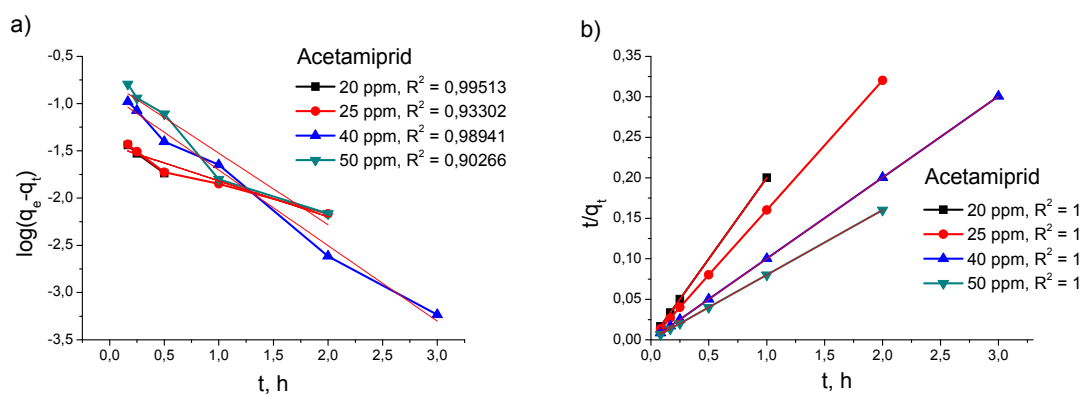
**Slika 11.** Adsorpcija nikosulfurona na uzorku ACh129, kinetika a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda



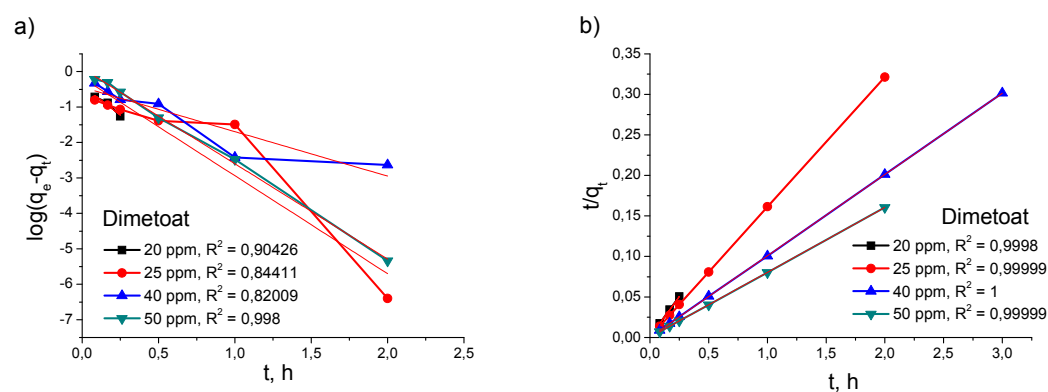
**Slika 12.** Adsorpcija karbofurana na uzorku ACh129, kinetika a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda



Slika 13. Adsorpcija atrazina na uzorku ACh129, kinetika a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda

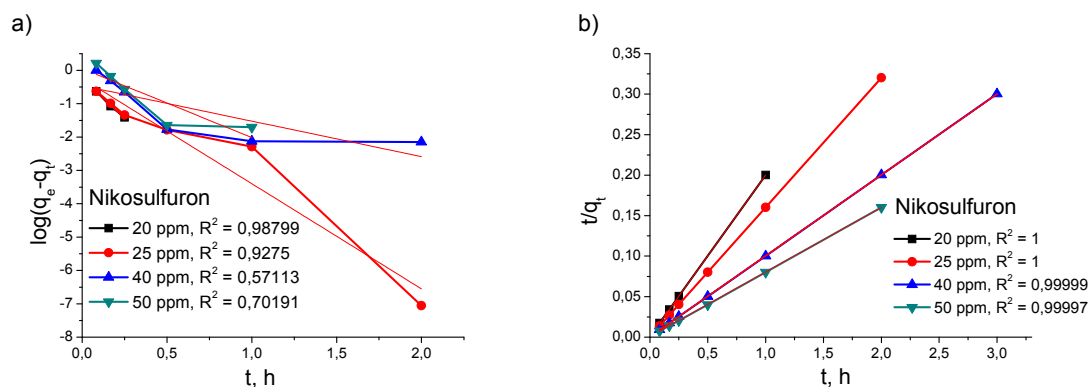


Slika 14. Adsorpcija acetamidrida na uzorku ACh729, kinetika a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda

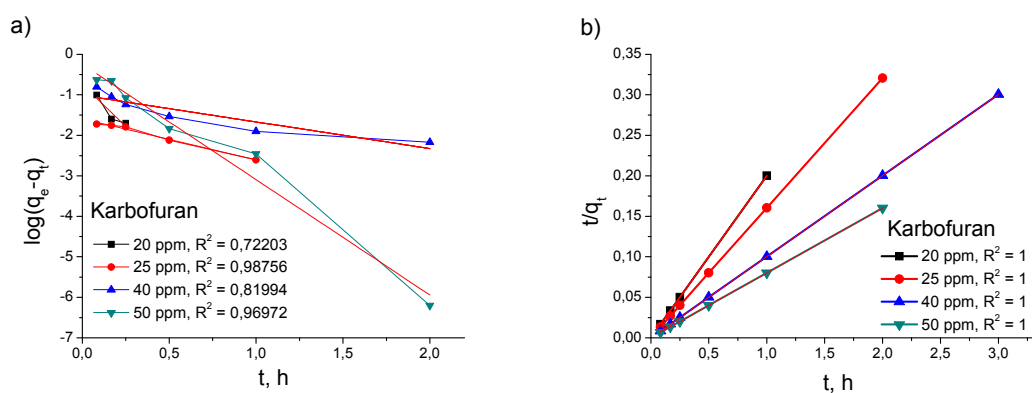


Slika 15. Adsorpcija dimetoata na uzorku ACh729, kinetika a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda

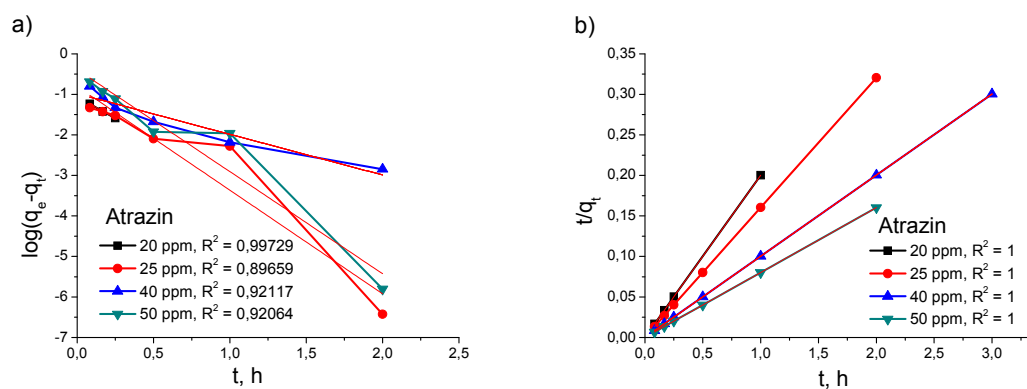




**Slika 16.** Adsorpcija nicosulfurona na uzorku ACh729, kinetika a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda



**Slika 17.** Adsorpcija karbofurana na uzorku ACh729, kinetika a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda



**Slika 18.** Adsorpcija atrazina na uzorku ACh729, kinetika a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda

**Tabela 1.** Parametri kinetike adsorpcije pesticida na uzorku ACh119

Pesticid	$C_0$ , mg/dm <sup>3</sup>	Pseudo-prvi red		Pseudo-drugi red		$q_{e,exp}$ , mg/g
		$R^2$	$R^2$	$q_e$ , mg/g	$k_2$ , g/mgh	
Acetamiprid	10	0,90123	1	2,4679	1,8559	2,4765
	20	0,14313	0,99999	4,9722	0,8091	4,9682
	25	0,6672	1	6,1977	0,6242	6,1933
	40	0,99053	0,99997	9,8454	0,1042	9,7820
	50	0,79701	0,99999	12,4642	0,1963	12,4239
Dimetoat	10	0,72912	1	2,4773	48,06769	2,4708
	20	0,43336	0,99998	4,9821	20,9836	4,9680
	25	0,93019	0,99998	6,2235	12,12116	6,1890
	40	0,93873	0,99975	9,8981	2,693156	9,7500
	50	0,97199	0,99986	12,5047	2,58915	12,3620
Nikosulfuron	10	0,79616	0,99998	2,4835	35,7896	2,4730
	20	0,45923	0,99991	5,0211	9,2029	4,9832
	25	0,87663	0,99997	6,2590	8,2343	6,2107
	40	0,98845	0,99936	10,0685	1,3550	9,7864
	50	0,97557	0,99973	12,6678	1,5978	12,4155
Karbofuran	10	0,4841	1	2,4770	190,8758	2,4765
	20	0,89341	0,99999	4,9950	67,4687	4,9906
	25	0,76771	1	6,2243	78,1016	6,2214
	40	0,82862	0,99996	9,9030	7,0324	9,8439
	50	0,89448	0,99998	12,4719	9,4636	12,4159
Atrazin	10	0,90408	0,99999	2,4711	66,0314	2,4666
	20	0,851403	0,99999	4,9764	38,8278	4,9715
	25	0,77621	1	6,2050	27,6350	6,1941
	40	0,90656	0,99997	9,8299	6,3104	9,7785
	50	0,79928	0,99999	12,4642	10,3538	12,4401

**Tabela 2.** Parametri kinetike adsorpcije pesticida na uzorku ACh129

Pesticid	$C_0$ , mg/dm <sup>3</sup>	Pseudo-prvi red	Pseudo-drugi red			$q_{e,exp}$ , mg/g
		$R^2$	$R^2$	$q_e$ , mg/g	$k_2$ , g/mgh	
Acetamiprid	10	0,99242	1	2,4794	183,1677	2,4780
	20	0,57403	1	4,9788	34,7765	4,9727
	25	0,56608	0,99999	6,2224	18,7157	6,2089
	40	0,89295	0,99999	10,0371	9,9639	9,9987
	50	0,83657	1	12,3609	9,7863	12,3223
Dimetoat	10	0,54807	1	2,4690	71,0135	2,4657
	20	0,73804	0,99999	4,9648	16,6955	4,9469
	25	0,52359	0,99998	6,2566	12,1646	6,2344
	40	0,75812	0,99998	1,0034	551,7842	9,9877
	50	0,77229	0,99997	12,3138	4,0214	12,2587
Nikosulfuron	10	0,7956	1	2,4850	116,4991	2,4815
	20	0,96598	0,99992	5,0266	6,1743	4,9627
	25	0,97814	0,99993	6,3195	3,5568	6,2148
	40	0,74756	0,9998	10,0898	2,2173	9,9226
	50	0,76765	0,99992	12,4875	1,8270	12,3064
Karbofuran	10	0,96541	1	2,4841	188,2543	2,4831
	20	0,64391	1	4,9759	109,1215	4,9727
	25	0,64985	1	6,2344	58,0943	6,2284
	40	0,35101	1	10,0000	27,3421	9,9866
	50	0,96725	1	12,3305	11,4926	12,2988
Atrazin	10	0,91696	1	2,4727	167,1662	2,4708
	20	0,8239	1	4,9808	47,5290	4,9727
	25	0,67612	1	6,2360	164,0217	6,2344
	40	0,68543	0,99999	9,9850	9,2019	9,9481
	50	0,68879	0,99999	12,3198	8,6997	12,2980

**Tabela 3.** Parametri kinetike adsorpcije pesticida na uzorku ACh729

Pesticid	$C_0$ , mg/dm <sup>3</sup>	Pseudo-prvi red	Pseudo-drugi red			$q_{e,exp}$ , mg/g
		$R^2$	$R^2$	$q_e$ , mg/g	$k_2$ , g/mgh	
Acetamiprid	20	0,99513	1	5,0018	203,6915	4,9971
	25	0,93302	1	6,2453	172,1057	6,2432
	40	0,98941	1	9,9830	89,5552	9,9791
	50	0,90266	1	12,4875	57,5243	12,4775
Dimetoat	20	0,90426	0,9998	5,0118	48,2583	4,9944
	25	0,84411	0,99999	6,2336	44,1592	6,2265
	40	0,82009	1	9,9661	21,2965	9,9479
	50	0,998	0,99999	12,4984	15,2271	12,4598
Nikosulfuron	20	0,98799	1	5,0143	54,5891	4,9952
	25	0,9275	1	6,2535	59,8492	6,2443
	40	0,57113	0,99999	10,0190	15,6638	9,9930
	50	0,70191	0,99997	12,5471	9,3606	12,4811
Karbofuran	20	0,72203	1	5,0050	139,2781	4,9977
	25	0,98756	1	6,2383	29,0665	6,2367
	40	0,81994	1	9,9900	62,8328	9,9863
	50	0,96972	1	12,4984	40,5003	12,4833
Atrazin	20	0,99729	1	5,0045	144,0078	4,9978
	25	0,89659	1	6,2434	156,8656	6,2404
	40	0,92117	1	9,9880	75,0199	9,9836
	50	0,92064	1	12,4906	53,2063	12,4816

### **Biografija autora**

Kandidat mr Marija Vukčević, rođena je 22.03.1975. godine u Trsteniku. Na Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu upisala se 1994. godine, na odsek za Neorgansku hemijsku tehnologiju. Diplomirala je 2002. godine, sa temom „Ispitivanje karakteristika aktivne površine ugljeničnih tkanina“. Poslediplomske studije, smer Analitička hemija u tehnološkoj kontroli, upisala je školske 2002/2003. na Tehnološko-metalurškom fakultetu. Magistarsku tezu pod nazivom „Karbonski materijali u procesu dezinfekcije vode“ uspešno je odbranila jula 2007. godine, pod mentorstvom prof. dr Mile Laušević i stekla zvanje magistra tehničkih nauka. Od 2003. godine zaposlena je na Tehnološko-metalurškom fakultetu, gde je decembra 2003. godine izabrana u zvanje istraživač pripravnik. U zvanje istraživač saradnik prvi put je izabrana novembra 2007. a u maju 2011. ponovo je izabrana u isto zvanje. Oblast naučno-istraživačkog rada Marije Vukčević obuhvata razvoj metoda dobijanja nanoporoznih materijala i modifikacije njihove površine u cilju primene tako dobijenih materijala kao filtera za uklanjanje zagađujućih materija i dezinfekciju vode, i kao sorbenata za predkoncentrisanje analita metodom ekstrakcije na čvrstoj fazi pri analizi pesticida iz vodenih rastvora.

Od 2003. godine Marija Vukčević je uključena u projekte finansirane od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, odnosno Ministarstva za prosvetu i nauku Republike Srbije. Angažovana je kao saradnik na eksperimentalnim vežbama iz predmeta Instrumentalne metode i Instrumentalne metode II na Katedri za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta Tehnološko-metalurškog fakulteta.

Član je Srpskog hemijskog društva. Govori engleski jezik.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Марија Вукчевић  
број индекса \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом  
Утицај морфологије и површинских група нанопорозних угљеничних материјала  
на адсорпцију пестицида из воде

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

Потпис докторанда

У Београду, 10.01.2013.год.

Марија Вукчевић

**Прилог 2.**

**Изјава о истоветности штампане и електронске  
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Марија Вукчевић  
Број индекса \_\_\_\_\_  
Студијски програм \_\_\_\_\_  
Наслов рада Утицај морфологије и површинских група нанопорозних  
угљеничних материјала на адсорпцију пестицида из воде  
Ментор проф. др Мила Лаушевић

Потписани/а Марија Вукчевић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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 докторанда**

У Београду, 10.01.2013.год.

*Марија Вукчевић*

Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

Утицај морфологије и површинских група нанопорозних угљеничних материјала на адсорпцију пестицида из воде

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 10.01.2013.год.

*Марија Вукчевић*

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

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

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу



дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

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

5. Ауторство – без прераде. Дозвољава 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. Дозвољава 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.