

Univerzitet u Nišu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju

**Kinetički i ravnotežni parametri adsorpcionih procesa pri
uklanjanju pojedinih štetnih katjonskih sastojaka iz vodenih
rastvora aktivnim ugljevima dobijenih hemijsko-termičkom
obradom srži ploda divljeg kestena i šišarke crnog bora**

Doktorska disertacija

Milan Z. Momčilović

Niš, 2012



PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
NIŠ

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj, RBR:	
Identifikacioni broj, IBR:	
Tip dokumentacije, TD:	monografska
Tip zapisa, TZ:	tekstualni/grafički
Vrsta rada, VR:	Doktorska disertacija
Autor, AU:	Milan Momčilović, Dipl. hem.
Mentor	Dr Milovan Purenović
Naslov rada, NR:	Kinetički i ravnotežni parametri adsorpcionih procesa pri uklanjanju pojedinih štetnih katjonskih sastojaka iz vodenih rastvora aktivnim ugljevima dobijenih hemijsko-termičkom obradom srži ploda divljeg kestena i šišarke crnog bora
Jezik publikacije, JP:	srpski
Jezik izvoda, JI:	srpski i engleski
Zemlja publikovanja, ZP:	Srbija
Uže geografsko područje, UGP:	Srbija
Godina, GO:	2012.
Izdavač, IZ:	autorski reprint
Mesto i adresa, MA:	Niš, Višegradska 33
Fizički opis rada, FO: (poglavlja/strana/ citata/tabela/slika/grafika/priloga)	9 poglavlja, 173 strana, 54 tabela, 83 slika, 134 referenci
Naučna oblast, NO:	Hemija
Naučna disciplina, ND:	Materijali i hemijske tehnologije
Predmetna odrednica/Ključne reči, PO:	Aktivni ugalj, adsorpcija, komunalni otpad, olovo, metilen plavo
UDK	1.541.183 : 628.161.2 + 665.587 2.665.587 : 582.772.3 3.665.587 : 633.873
Čuva se, ČU:	biblioteka
Važna napomena, VN:	Eksperimenti u okviru ove disertacije su rađeni u laboratorijama Katedre za Primenjenu i industrijsku hemiju i Katedre za analitičku hemiju, PMF-a u Nišu, Laboratoriji za elektronsku mikroskopiju Medicinskog fakulteta u Nišu, Institutu za katalizu pri IHTM-u u Beogradu, i Tehnološkom fakultetu u Leskovcu.

Izvod, **IZ**:

Opisano je dobijanje praškastih aktivnih ugljeva iz šišarke crnog evropskog bora i srži ploda divljeg kestena hemijskom aktivacijom u inertnoj atmosferi uz fosfatnu kiselinu kao aktivirajuće sredstvo. Dobijeni ugljevi su detaljno karakterisani mokrim hemijskim i instrumentalnim tehnikama među kojima su FTIR, SEM, ispitivanje poroznosti i elementarnog sastava. Određeni su kinetički i ravnotežni parametri adsorpcije jona olova i metilen plavog na dobijenim adsorbensima u šaržnom sistemu. Parametri su upoređeni sa tri ravnotežna i četiri kinetička teorijska modela radi utvrđivanja mehanizma adsorpcije. Prema modelu Langmuirove adsorpcione izoterme utvrđeni su sledeći maksimalni adsorpcioni kapaciteti: olova na PCAC 27,53 mg g⁻¹, olova na CKAC 25,51 mg g⁻¹, metilen plavog na PCAC 233,1 mg g⁻¹, i metilen plavog na CKAC 168,93 mg g⁻¹. Studija je pokazala da se opisanim postupkom dobija aktivni ugalj razvijene mikroporoznosti, visoke specifične površine i izraženih adsorpcionih sposobnosti za uklanjanje ispitivanih katjonskih vrsta iz vodenih rastvora.

Datum prihvatanja teme, **DP**:Datum odbrane, **DO**:Članovi komisije, **KO**:

Predsednik:

Član:

Član, mentor:



PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

NIŠ

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO:	
Identification number, INO:	
Document type, DT:	Monography
Type of record, TR:	textual/graphic
Contents code, CC:	Ph.D. dissertation
Author, AU:	Milan Momčilović, MSc
Mentor, MN:	Milovan Purenović, PhD
Title, TI:	Kinetic and equilibrium parameters of adsorption processes under removal of certain harmful cationic ingredients from aqueous solutions using activated carbons derived by thermochemical treatment of chestnut kernel and Black pine cones
Language of text, LT:	Serbian
Language of abstract, LA:	Serbian and English
Country of publication, CP:	Serbia
Locality of publication, LP:	Serbia
Publication year, PY:	2012.
Publisher, PB:	Author's reprint
Publication place, PP:	Niš, Višegradska 33
Physical description, PD:	9 chapters, 173 pages, 54 tables, 83 pictures, 134 references
Scientific field, SF:	Chemistry
Scientific discipline, SD:	Material Science and Chemical Technology
Subject/Key words, S/KW:	Activated Carbon, Adsorption, Municipal Waste, Lead, Methylene Blue
UC	1.541.183 : 628.161.2 + 665.587 2.665.587 : 582.772.3 3.665.587 : 633.873
Holding data, HD:	library
Note, N:	Experiments in this thesis were conducted in the following laboratories: Department for Applied and Industrial Chemistry and Department for Analytical Chemistry of Faculty of Sciences and Mathematics in Niš, Laboratory for Electronic Microscopy on Medical Faculty in Niš, Institute for Catalysis on ICTM in Belgrade, Faculty of Technology in Leskovac



Abstract, AB:	Synthesis of powdered activated carbons from European black pine cones and horse chestnut kernel using phosphoric acid activation under inert atmosphere was described. Obtained activated carbons were characterized in detail using set of wet chemical and instrumental techniques, such as FTIR, SEM, texture analysis, and elemental content determination. Kinetic and equilibrium parameters for batch adsorption of methylene blue and lead(II) onto obtained adsorbents were determined. Three equilibrium and four kinetic theoretical models were used in order to determine mechanism of adsorption. According to Langmuir isotherm maximum adsorption capacities are: 27,53 mg g ⁻¹ for lead adsorption onto PCAC, 25.11 mg g ⁻¹ for lead adsorption onto CKAC, 233.1 mg g ⁻¹ for methylene blue adsorption onto PCAC and 168.93 mg g ⁻¹ for methylene blue adsorption onto CKAC. This study indicates that described synthesis yields activated carbons of pronounced microporosity, high specific surface area and good adsorption affinities for removal of certain cationic species from aqueous solutions.
Accepted by the Scientific Board on, ASB:	
Defended on, DE:	
Defended Board, President:	
Member:	
Member,	

Za one koje volim i za one koje ću tek voleti

Ova doktorska disertacija je rađena u laboratoriji Katedre za primenjenu i industrijsku hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu.

Radom je rukovodio dr Milovan Purenović, redovni profesor PMF-a u Nišu kome se srdačno zahvaljujem na sugestijama i savetima u toku doktorskih studija.

Uz kritičko sagledavanje ove disertacije od strane članova Katedre za primenjenu i industrijsku hemiju, nadam se da smo ostvarili dobar pristup izučavanju adsorpcije na aktivnim ugljevima. Iskreno im se zahvaljujem na pomoći.

Želim da se posebno zahvalim dragom prijatelju i kolegi Marjanu Randeloviću na saradnji i vremenu koje smo zajedno proveli u nadanju da će nove stranice srpske nauke biti ispisane uz naš skromni doprinos.

Zahvalnost dugujem i prijateljima na razumevanju, kolegama na motivaciji i svojoj porodici na materijalnoj podršci i veri u mene i moj rad.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1. Dobijanje pijaće vode	5
2.2. Sorpcioni procesi	7
2.2.1. Vrste adsorpcije.....	8
2.2.2. Adsorpciona ravnoteža	9
2.2.2.1. Langmuirova izoterma.....	9
2.2.2.2. Freundlichova izoterma	10
2.2.2.3. Temkinova izoterma.....	11
2.2.3. Kinetički modeli adsorpcije	11
2.2.3.1. Model pseudo-prvog reda	11
2.2.3.2. Model pseudo-drugog reda	12
2.2.3.3. Elovichev model.....	12
2.2.3.4. Model međučestične difuzije	13
2.2.4. Modeli naelektrisanja na površini	13
2.2.5. Kapilarna kondenzacija	13
2.2.6. Uticaj sternog efekta pri adsorpciji	14
2.2.7. Orijentacija adsorbovanih molekula.....	14
2.3. Aktivni ugalj.....	15
2.3.1. Osnovna svojstva aktivnog uglja	15
2.3.2. Istorijski aspekt upotrebe aktivnih ugljeva	16
2.3.3. Ugljenik	17
2.3.4. Vrste aktivnih ugljeva.....	19
2.3.4.1. Praškasti aktivni ugljevi.....	19
2.3.4.2. Granulisani aktivni ugljevi.....	20
2.3.5. Struktura aktivnih ugljeva.....	21
2.3.6. Sirovine za dobijanje aktivnih ugljeva	22
2.3.7. Predtretman prekursora	23
2.3.8. Karbonizacija	23
2.3.9. Aktivacija.....	24
2.3.10. Proizvodnja aktivnih ugljeva u svetu	26
2.4. Funkcionalne grupe na površini aktivnih ugljeva	26
2.4.1. Kiseonične funkcionalne grupe.....	27
2.4.2. Azotne funkcionalne grupe.....	28
2.4.3. Vodonične funkcionalne grupe	28
2.4.4. Sumporne funkcionalne grupe	29
2.4.5. Fosforne funkcionalne grupe	29

2.4.6. Funkcionalne grupe halogenih elemenata	30
2.5. Zagađenje životne sredine teškim metalima i bojama	30
2.5.1. Olovo	31
2.5.2. Metilen plavo	34
2.6. Tehnike karakterizacije aktivnih ugljeva	35
2.6.1. Elementarna analiza	36
2.6.2. Opšta fizičko-hemijska karakterizacija	36
2.6.3. Infracrvena spektroskopija.....	38
2.6.4. Tehnike za određivanje specifične površine i dimenzija pora.....	39
2.6.4.1. Određivanje zapremine mezopora.....	42
2.6.4.2. Izračunavanje distribucije mezopora.....	43
2.6.4.3. Određivanje mikropora.....	44
2.6.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	45
2.6.6. Ostale tehnike karakterizacije aktivnih ugljeva	46
3. EKSPERIMENTALNI DEO	48
3.1. Dobijanje aktivnih ugljeva	50
3.1.1. Dobijanje aktivnog uglja iz šišarke crnog evropskog bora.....	50
3.1.2. Dobijanje aktivnog uglja iz srži ploda divljeg kestena.....	50
3.2. Karakterizacija dobijenih aktivnih ugljeva	51
3.2.1. Elementarna analiza	51
3.2.2. Određivanje sadržaja vlage.....	51
3.2.3. Određivanje sadržaja pepela	51
3.2.4. Određivanje gustine.....	52
3.2.5. Boehmove titracije	52
3.2.6. Katjonoizmenjivački kapacitet.....	53
3.2.7. Određivanje potencijala nultog naelektrisanja.....	53
3.2.8. Određivanje pH suspenzije	53
3.2.9. Određivanje prinosa	54
3.2.10. Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija	54
3.2.11. Ispitivanje specifične površine i raspodele pora aktivnih ugljeva	54
3.2.12. SEM analiza aktivnih ugljeva	55
3.3. Kinetika adsorpcije na ispitivanim aktivnim ugljevima	56
3.3.1. Kinetika adsorpcije jona olova.....	56
3.3.2. Kinetika adsorpcije metilen plavog.....	56
3.4. Izoterme adsorpcije na ispitivanim aktivnim ugljevima.....	58
3.4.1. Izoterme adsorpcije jona olova	58
3.4.2. Izoterme adsorpcije metilen plavog	58
3.5. Ispitivanje uticaja pH rastvora na adsorpciju	59

4. REZULTATI I DISKUSIJA	60
4.1. Elementarni sastav ispitivanih aktivnih ugljeva	61
4.2. Opšte fizičko-hemijske osobine ispitivanih aktivnih ugljeva	62
4.2.1. Sadržaj vlage	63
4.2.2. Sadržaj pepela	63
4.2.3. Gustina	64
4.2.4. Rezultati Boehmovih titracija	64
4.2.5. Katjonoizmenjivački kapacitet	65
4.2.6. Potencijal nultog naelektrisanja	65
4.2.7. pH suspenzije	66
4.2.8. Prinos	66
4.3. Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija	67
4.3.1. FTIR analiza za PCAC	67
4.3.2. FTIR analiza za CKAC	70
4.4. Ispitivanje specifične površine i raspodele pora za PCAC	73
4.4.1. Adsorpciono-desorpciona izoterma	73
4.4.2. BET metoda sa dva parametra	75
4.4.3. BET metoda sa tri parametra	76
4.4.4. Barrett, Joyner i Halenda metoda	77
4.4.5. Dollimore i Heal metoda	78
4.4.6. Horvath i Kawazoe metoda	79
4.4.7. Metoda Dubinina i Radaskevicha	80
4.4.8. Metoda Lippensa i de Boera	81
4.4.9. α -s-grafik po Singovoj metodi	82
4.5. Ispitivanje specifične površine i raspodele pora za CKAC	84
4.5.1. Adsorpciono-desorpciona izoterma	84
4.5.2. BET metoda sa dva parametra	86
4.5.3. BET metoda sa tri parametra	87
4.5.4. Barrett, Joyner i Halenda metoda	88
4.5.5. Dollimore i Heal metoda	89
4.5.6. Metoda Horvath i Kawazoe	90
4.5.7. Metoda Dubinina i Radaskevicha	91
4.5.8. Metoda Lippensa i de Boera	92
4.5.9. α -s-grafik po Singovoj metodi	93
4.6. SEM analiza aktivnih ugljeva	95
4.6.1. SEM analiza za PCAC	95
4.6.2. SEM analiza za CKAC	97
4.7. Kinetika adsorpcije na ispitivanim aktivnim ugljevima	100
4.7.1. Kinetika adsorpcije jona olova na PCAC	100
4.7.2. Kinetika adsorpcije metilen plavog na PCAC	104
4.7.3. Kinetika adsorpcije jona olova na CKAC	108

4.7.4. Kinetika adsorpcije metilen plavog na CKAC.....	112
4.8. Izoterme adsorpcije na ispitivanim aktivnim ugljevima.....	116
4.8.1. Izoterme adsorpcije jona olova na PCAC.....	116
4.8.2. Izoterme adsorpcije metilen plavog na PCAC.....	119
4.8.3. Izoterme adsorpcije jona olova na CKAC.....	122
4.8.4. Izoterme adsorpcije metilen plavog na CKAC.....	125
4.9. Uticaj pH na adsorpciju.....	128
4.10. Poređenje sa rezultatima sličnih istraživanja.....	131
5. ZAKLJUČAK.....	136
6. SUMMARY.....	140
7. PRILOZI.....	143
8. LITERATURA.....	159
9. BIOGRAFIJA SA BIBLIOGRAFIJOM.....	171

1. UVOD

Zagađenje čovekove okoline, a naročito vodnih resursa je često rezultat nekontrolisanog i neracionalnog ispuštanja toksičnih materija iz raznih industrijskih postrojenja u neposrednu okolinu. Politička elita današnjice teži da u okviru međunarodnih projekata u saradnji sa istaknutim stručnjacima iz oblasti zaštite životne sredine pomogne u pronalaženju rešenja za zaštitu i očuvanje planete. Neposredni kontakt sa samim problemom imaju istraživači koji, suočeni sa velikim izazovom da čoveku obezbede čistiji vazduh, vodu i hranu, rade na novim takozvanim zelenim tehnologijama baziranim na ekološki prihvatljivim standardima u svim granama privrede. Uveliko se radi na menjanju starih i uvođenju novih tehnoloških principa u prečišćavanju voda. Savremeni naučni trendovi u domenu separacionih tehnologija stavljaju akcenat na ekonomsku isplativost rada postrojenja za prečišćavanje vode, a samim tim i na cenu korišćenih tehnika. U spektru razvijenih metoda za uklanjanje teških metala, pesticida, boja i organskih jedinjenja adsorpcijom, aktivni ugalj je jedno od najefikasnijih i najisplativijih sredstava da se dođe do željenog cilja.

Aktivni ugalj adsorbuje veliki broj organskih i neorganskih supstanci iz vode, uklanja neprijatan miris i ukus, smanjuje mutnoću i tvrdoću vode, vezuje mikroorganizme i produkte njihove aktivnosti, kao i ostatke nastale nakon njihovog razlaganja drugim tehnikama. Ovakva adsorpciona sposobnost aktivnog uglja se ogleda u njegovoj visoko razvijenoj poroznosti i hemijskoj reaktivnosti njihove površine.

Aktivni ugalj se dobija iz prirodnih sirovina bogatih ugljenikom organskog porekla. Najčešće se koriste drvo, kokosova ljuska, treset i kameni ugalj. Međutim, postoji globalna težnja da se aktivni ugalj proizvede i iz mnogobrojnih poljoprivrednih izvora biomase. Naime, u procesu gajenja nekih biljnih kultura kao što su kukuruz, pšenica, koštičavo voće i slično, javlja se velika količina sporednih otpadnih proizvoda koji nemaju praktičan značaj. Stvorena je ideja o termohemijskoj konverziji ovakvog otpada u aktivni ugalj. Sličan slučaj se javlja i kod komunalnog otpada biljnog porekla (eng. *brown waste*) gde se ubrajaju plodvi, seme i lišće nerodnog dekorativnog drveća koje raste na gradskim zelenim površinama. Poseban značaj ima činjenica da vrsta polazne sirovine utiče na strukturu dobijenog aktivnog uglja. Ovo saznanje je u poslednje dve decenije iniciralo proizvodnju aktivnih ugljeva iz raznih otpadnih sirovina, karakterizaciju dobijenih proizvoda i ispitivanje adsorpcije raznih polutanta iz vodene sredine. U te svrhe, vršena su ispitivanja raznih lignoceluloznih prekursora poput korenova, kore, lišća, i plodova mnogih biljaka. Dobijenim okarakterisanim ugljevima su uklanjani mnogi štetni sastojci koji se mogu javiti u pijaćoj ili otpadnoj industrijskoj vodi. Najčešće su u pitanju praškasti aktivni ugljevi specifične površine koja neretko prelazi $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, izražene mikroporoznosti (više od 80%), dimenzija čestica od nekoliko desetina mikrometara, sa mnoštvom kiselobaznih centara na površini koji uglavnom potiču od kiseoničnih funkcionalnih grupa, niskog sadržaja vlage itd. Polazne osnove ove disertacije se baziraju na ideji poređenja pojedinih rezultata iz te oblasti i rezultata dobijenih u slučaju ovde ispitivanih sirovina.

U ovoj disertaciji izvršena je termohemijska konverzija šišarke crnog evropskog bora i srži ploda divljeg kestena koji se smatraju komunalnim otpadom u praškasti aktivni ugalj visoke specifične površine, a zatim je izvršena njegova detaljna karakterizacija. Za dobijanje aktivnih ugljeva je korišćena hemijska aktivacija fosfatnom kiselinom. Dobijeni aktivni ugalj je

upotrebljen kao adsorbens pri uklanjanju katjonske fenotiazinske boje metilen plavo, odnosno, dvovalentnih jona olova iz vodenih rastvora. Adsorpcija je ispitana u šaržnom (eng. *batch*) sistemu uz naknadno filtriranje suspenzija i određivanje rezidualnih koncentracija filtrata u funkciji polaznih koncentracija rastvora, vremena kontaktiranja, i polaznih pH vrednosti rastvora.

Imajući u vidu da su adsorpciona svojstva materijala determinisana njegovim hemijskim sastavom i strukturom, primenjene su standardne metode karakterizacije dobijenih aktivnih ugljeva. Funkcionalne grupe na površinama aktivnih ugljeva su ispitane FTIR metodom. Kisele kiseonične grupe su kvantitativno određene Boehmovim titracijama. Oblik i raspored čestica mikrometarskih dimenzija su posmatrani skenirajućim elektronskim mikroskopom. Na osnovu fizisorpcije azota je određena specifična površina i raspodela dimenzija pora aktivnih ugljeva. Niz mokrih karakterizacionih tehnika je primenjen sa ciljem da se stekne uvid u hemijsko ponašanje ovih materijala. Napravljeno je šire poređenje sa drugim aktivnim ugljevima dobijenim iz različitih polaznih sirovina uz poseban akcenat na njihovu strukturu, funkcionalnost i efikasnost u adsorpciji istih jona iz vodenih rastvora.

Ispitivanje interakcije sistema aktivni ugalj - vodeni rastvor je bazirano na modeliranju adsorpcionih procesa sa ciljem da se dobije potvrda o tipu hemijske veze, odnosno, prirodi privlačenja između dve faze. U tu svrhu su primenjeni Langmuirov, Freundlichov i Temkinov teorijski ravnotežni model, kao i kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, Elovichev model, i model međučestične difuzije. Uticaj pH na adsorpciju je dodatno ispitan. Dobijeni parametri procesa su upoređeni sa parametrima uklanjanja istih adsorptiva drugim adsorbensima pri istim ili sličnim eksperimentalnim uslovima. Time je stvorena mogućnost da se utvrdi korelacija između metode pripreme aktivnog uglja i njegove detaljno definisane strukture. Kada se kaže metoda pripreme, u vidu se ima niz tehnoloških parametara gde spadaju temperatura i vreme žarenja, brzina promene temperature, vrsta aktivirajućeg sredstva, i impregnacioni odnos aktivirajućeg sredstva i polazne sirovine.

Dakle, ideja o konverziji jeftinih i dostupnih otpadnih sirovina u materijal koji ima izražene adsorpcione afinitete prema jonskim formama boje metilen plavo i olova je sprovedena u delo uz detaljno ispitivanje strukture materijala i interakcije između materijala i rastvora dotičnih jona. Time je stvorena baza za poređenje metodologije, principa rada i dobijenih rezultata sa sličnim studijama iz ove oblasti.

U skladu sa nazivima aktivnih ugljeva koji su navedeni u naučnim radovima objavljenim u međunarodnim časopisima, na samom početku disertacije definišu se sledeće skraćenice:

PCAC – *Pine cone activated carbon* – Aktivni ugalj dobijen iz šišarke crnog bora

CKAC – *Chestnut kernel activated carbon* – Aktivni ugalj dobijen iz srži ploda divljeg kestena

2. TEORIJSKI DEO

2.1. DOBIJANJE PIJAĆE VODE

Snabdevanje stanovništva higijenski ispravnom vodom za piće je jedan od osnovnih preduslova dobrog zdravlja. Zakoni, preporuke i smernice o kvalitetu pijaće vode se donose od strane svake države posebno i imaju za cilj da obezbede vodu ispravnu za piće i koja dugoročnom upotrebom ne predstavlja rizik po zdravlje ljudi. Kvalitet pijaće vode je definisan parametrima ispravnosti vode koji podrazumevaju mikrobiološke, fizičke i hemijske osobine vode u opsegu zakonom propisanih vrednosti. Ostatak koagulacionih i flokulacionih sredstava, kao i ostatak dezinfekcionih sredstava i sporednih proizvoda dezinfekcije su veoma značajni parametri hemijske ispravnosti prečišćene vode [1].

Hemijska jedinjenja u vodi mogu biti neorganskog ili organskog porekla. Neorganska jedinjenja koja prema svim zakonskim normama imaju najnepoželjnije prisustvo u pijaćoj vodi su soli teških metala, barijuma, arsena, bora, kalijuma, molibdena, selen, mangana, urana, zatim, jedinjenja poput amonijaka, cijanida, fluorida, nitrata, nitrita, fosfata, fosfita itd. Organska jedinjenja koja se sreću u malim koncentracijama u pijaćoj vodi mogu biti prirodnog ili sintetskog porekla ili nastaju u toku prečišćavanja vode (npr. hlorni proizvodi). Iz industrijskih izvora vode poreklo sintetska jedinjenja poput raznih rastvarača, odmašćivača, površinski aktivnih materija, naftnih derivata, polimera i slično, a pesticidi (herbicidi, fungicidi, insekticidi) dospevaju u izvorišta izluživanjem poljoprivrednih površina. Pritom je najveći akcenat na kontroli i uklanjanju aromatičnih ugljovodonika (naročito policikličnih), hlorovanih ugljovodonika, akrilamida, epihlorhidrina i nusproizvoda dezinfekcije [1].

Izvorišta odakle se voda crpe i priprema za distribuciju ka potrošačima se mogu zagaditi na razne načine. Neki od njih su izluživanje poljoprivrednih površina i stena u podzemne ili površinske vode, akcidentni industrijski izlivi, nesavesno ispuštanje fabričkih otpadnih voda (efluenata) u prirodne vodotokove, otpadne vode iz domaćinstava, ispiranje industrijskog i gradskog otpada sa deponija, i slično.

Mikrobiološki aspekt ispravnosti vode obuhvata praćenje takozvanog mikrobiološkog indeksa koji ukazuje na opšte prisustvo patogenih mikroorganizama u ispitivanoj vodi, dok bi praćenje svakog patogena ponaosob bilo veoma dugotrajno i skupo. Inače, najopasniji zagađivači mogu biti koliformne bakterije, indikatori fekalnog zagađenja, sulfido-redukujuće klostridije, razni virusi, alge, cijanobakterije, gljive, i helminti.

Dezinfekcija je jedan od najvažnijih koraka u pripremi voda za javno snabdevanje, ali dezinfekciona sredstva, osim toga što su jaki biocidi, sposobna su da reaguju i sa drugim sastojcima u vodi i pritom formiraju jedinjenja sa potencijalno štetnim efektima po zdravlje ljudi. Pritom se prvenstveno misli na trihalometane, hlorovane sirćetne kiseline, halogenovane acetonitrile, formaldehid i bromate. Dezinfekcija se izvodi hlorisanjem, hlordioksidom, ozonom ili UV zračenjem.

Postupci koagulacije i flokulacije za posledicu imaju neželjeno prisustvo određene količine u te svrhe upotrebljenih sredstava kao što su razne soli gvožđa i aluminijuma, akrilamid i epihlorhidrin.

Značajan aspekt kvaliteta vode za piće predstavlja njen hemijski sastav i parametri njene upotrebne vrednosti koji su bazirani i na organoleptičkim kriterijumima, korozivnom delovanju, tendenciji ka stvaranju kamenca i slično.

Tehnologije pripreme vode za piće zasnovane su na znanjima iz fundamentalnih nauka koja su nadgrađena praktičnim iskustvima iz inženjerskih oblasti. Trend moderne tehnologije pripreme vode podrazumeva što veću zastupljenost postupaka zasnovanih na fizičkim tehnološkim operacijama i procesima, gde spadaju mikrofiltracije, ultrafiltracije, nanofiltracije i reversne osmoze, kao i uvođenje u praksu bioloških procesa, naročito uklanjanje niza materija na biološki aktivnom granulisanom aktivnom uglju.

Šema tipičnog postrojenja za prečišćavanje vode započinje rešetkom gde se mehanički uklanjaju veće nečistoće. Sledi bistrenje koje kod konvencionalnog načina pripreme obuhvata koagulaciju, flokulaciju, separaciju nastalih flokula gravitacionim taloženjem i završno bistrenje peščanim filtrom. Membranska filtracija se kod nas zbog visoke cene procesa ne primenjuje u vodovodima, ali se koristi u industriji. Ukoliko je potrebno otkloniti mutnoću vode, smanjiti broj bakterija i cisti protozoa, primenjuje se mikrofiltracija obično sa porama filtra nominalnog prečnika od 0,2 μm . Ukoliko u površinskoj vodi ima i virusa, onda se primenjuje i ultrafiltracija. Nanofiltracijom se iz vode uklanjaju organski polutanti i obojenje, dok se za uklanjanje neorganskih polutanata koristi reversna osmoza. Zavisno od karakteristika vode, moguće su brojne kombinacije [1].

Na listi savremenih postupaka prečišćavanja voda se navode sledeće tehnike: ozonizacija [2], aeracija [3] i flotacija [4] kao najstarije tehnike, zatim, elektrohemijske metode poput elektrokoagulacije [5], elektroflotacije [6], elektrooksidacije [7], zračenje γ i x zracima [8], destilovanje [8], elektrodijaliza [8], reversna osmoza [9], biosorpcija [10], adsorpcija [11], jonska izmena [12], i membranske tehnologije [13].

Upotreba aktivnog uglja, u granulisanom (GAU) ili praškastom (PAU) obliku, je od posebnog značaja u svakodnevnoj praksi prerade vode u vodovodima. Neprijatan miris vode, uzrokovan biološkim faktorima kao što su alge, diatomeje, aktinomicete i slično, koje stvaraju organske nusproizvode, se uspešno uklanja dodavanjem praškastog aktivnog uglja u bazen za koagulaciju u dozi od 50 mg dm^{-3} . GAU se često postavlja u sloju od 30 cm na vrhu sloja brzog peščanog filtra. Za ekonomično i efikasno uklanjanje tragova sintetskih organskih materija neophodni su duboki slojevi GAU i duža vremena kontaktiranja. Pad pritiska kroz GAU filter je u funkciji veličine zrna uglja, dubine (debljine) sloja, brzine filtracije i temperature vode. Uobičajena doza za PAU je 1-5 mg dm^{-3} , a u izuzetnim prilikama kada je za kratko vreme potrebno izvršiti prečišćavanje vode do nekog višeg stepena, doza može biti i 20-30 mg dm^{-3} . Predtretman ozonom ispred GAU filtra može produžiti radni vek šarže za 10 do 20%. Prilikom koncipiranja šeme tehnološkog procesa mora se imati u vidu da hlor oksidiše aktivni uglj [14].

Učestala opasnost od prodora hemijskih polutanata u vodne resurse koji se koriste u lancu pripreme vode za piće, kao i veliki broj već prisutnih organskih i neorganskih jedinjenja u pijaćoj vodi, ukazuju na neophodnost integralnog pristupa pri upravljanju rizikom u postpku obezbeđivanja vode za piće koja je bezbedna sa zdravstvenog aspekta. Kvalitet vode za piće se strateški kontroliše kombinacijom zaštite izvorišta, primenom odgovarajućih tehnologija

pripreme vode i optimalnim upravljanjem distribucionim sistemom. Pritom je od posebne važnosti operativni monitoring koji obuhvata sprovođenje planova, posmatranja i merenja radi dobijanja informacija koje služe za upravljanje i preduzimanje mera u cilju boljeg rada sistema za vodosnabdevanje.

Nameće se stav da je materija posvećena dobijanju pijaće vode složena i zahteva više naučnih oblasti, teorijski i praktični pristup, saradnju više stručnjaka, odgovornost i posvećenost. Takođe, iz ovih redova se apostrofira da je za dobijanje vode željenog kvaliteta neophodna sprega više metoda uklanjanja štetnih sastojaka. Poseban značaj među svim ovim metodama zauzimaju adsorpcioni procesi koji se sprovode u kontaktorima ili filtrima, najčešće baziranim na GAU, kvarcnom ili zelenom pesku, antracitu, ili još češće njihovoj kombinaciji. Posebna istraživanja su fokusirana na fenomene adsorpcije sa ciljem da se ovlada tehnikama koje su efikasnije, ekonomičnije, a sa teorijske tačke gledišta pritom potpuno jasne i definisane.

2.2. SORPCIONI PROCESI

Priroda međučestičnih interakcija u čvrstom telu uslovljava postojanje specifičnog energetskog polja na njegovoj površini. Ovo polje se može shvatiti kao složena oblast sila definisanog porekla i jačine koja imaju neuravnotežen i nezasićen karakter, pa se na površini manifestuju kao težnja čvrstog tela da privlači i zadržava čestice koje iz susedne faze dolaze sa njim u kontakt. Pri kontaktu ovih dveju faza, koncentracija čestica na površini čvrste faze raste. Proces „nadogradnje“ površine ovim putem je uopšteno poznat pod terminom adsorpcija.

Molekuli rastvarača i rastvorene supstance na površini rastvora su stalno pod uticajem privlačnih sila molekula iz dubine rastvora. Rezultanta ovih sila teži da smanji površinu i naziva se sila površinskog napona. Ova sila uslovljava postojanje površinske energije kao razlike energija potrebnih da bi se jedan mol neke supstance ugradio u unutrašnjost tečne faze ili u površinu čvrstog tela. S obzirom na opštu težnju sistema ka smanjenju slobodne energije i u ovom slučaju će sistem favorizovati izlazak na površinu molekula koji obezbeđuju najmanju površinsku energiju [15].

Adsorpcija gasa na površini tečnosti ili čvrstog tela je spontan proces koji prati smanjenje slobodne energije sistema. Adsorbovane čestice uvek imaju manji stepen slobode kretanja nego u gasnoj ili tečnoj fazi, pa sledi da je ΔH , entalpija adsorpcije, uvek negativna, a sam proces egzoterman. Kao izuzeci se navode primeri endotermnih adsorpcija, i to, vodonika na gvožđu ili staklu, i kiseonika na srebru. Priroda ovih procesa je verovatno uslovljena disocijacijom molekula pri adsorpciji što dovodi do porasta entropije [16].

Neke od pojava, veličina i strukturnih činioca koji se često javljaju u adsorpcionim procesima su u jasnim crtama definisani u prilogu 1.

Kao i svi drugi procesi namenjeni prečišćavanju vode, i adsorpcioni procesi imaju svoje suštinske prednosti i nedostatake. Prednosti se ogledaju u visokoj efikasnosti uklanjanja polutanata, posebno organskih, mogućnosti regeneracije adsorbovane materije, jednostavnoj instalaciji i održavanju, mogućnosti potpunog automatskog upravljanja, i dostupnosti velikog broja adsorbenasa. Nedostaci podrazumevaju da adsorbensi vremenom gube adsorpcioni

kapacitet, zahtevaju regeneraciju koja je skupa ili odlaganje što stvara čvrsti otpad, moguće je spaljivanje nekih organskih jedinjenja prilikom procesuiranja, a materijalna ulaganja za pravljenje postrojenja baziranog na adsorpcionim procesima su visoka [17].

2.2.1. Vrste adsorpcije

Adsorpcija je zasnovana na vrstama i prirodi interakcija između adsorbensa i čestica adsorbata. U zavisnosti od vrsti interakcija, adsorpcija može biti fizička (fizisorpcija) i hemijska (hemisorpcija). Fizisorpcija se bazira na van der Waalsovima silama, dok hemijske sile kod hemisorpcije podrazumevaju interakcije elektronskih oblaka uz preraspodelu naelektrisanja i uspostavljanje hemijskih veza. Najbitnije razlike između fizisorpcije i hemisorpcije su definisane na sledeći način:

- Fizisorpcija je uopšten fenomen sa niskim stepenom specifičnosti, dok je hemisorpcija bazirana na hemijskoj reakciji između adsorbensa i adsorptiva iz rastvora;
- Hemisorbovane čestice su vezane za reaktivna mesta na površini adsorbensa pretežno u monosloju, dok su kod fizičke adsorpcije prisutne u više adsorpcionih slojeva;
- Fizisorbovane čestice zadržavaju svoj hemijski identitet, to jest, početnu hemijsku strukturu tako da se desorpcijom mogu vratiti u svoje originalno stanje u rastvoru (reverzibilan proces). Nasuprot tome, hemisorbovane čestice su pretrpele hemijsku promenu (hemijska reakcija ili disocijacija) čime gube svoj hemijski identitet i ne mogu se vratiti u rastvor prostom desorpcijom.
- Energija hemisorpcije je istog reda veličine kao i prosečna hemijska reakcija i kreće se u rasponu od 40 do 400 KJ mol⁻¹. Energija fizisorpcije nije značajno veća od energije same kondenzacije adsorptiva (10 do 20 KJ mol⁻¹);
- Kod hemisorpcije je zastupljen klasičan reakcioni put koji podrazumeva izvesnu energiju aktivacije. Stoga na nižim temperaturama sistemu može nedostajati termalna energija da bi se dostigla termodinamička ravnoteža. Fizisorpciona ravnoteža se postiže relativno brzo sem ukoliko limitirajući korak procesa nije transport mase.

Da li će u određenom slučaju preovladati fizisorpcija ili hemisorpcija zavisi od prirode adsorbata, prirode adsorbensa, kao i temperature sistema. U slučaju da nije poznato koji se od ovih procesa odvija, ili ako se oba odvijaju u značajnoj meri, koristi se termin sorpcija [16].

2.2.2. Adsorpciona ravnoteža

Pri kontaktu rastvora i čvrste faze, rastvorene čestice iz rastvora u početku procesa bivaju usmerene ka površini čvrste faze, neke se odmah adsorbuju, neke dođu u kontakt sa površinom, a onda difunduju natrag u rastvor, ali je izvesno da vremenom koncentracija adsorbata na površini čvrste faze raste. Paralelno sa procesom adsorpcije, odvija se i proces desorpcije koji podrazumeva da se primarno adsorbovane čestice vraćaju natrag u tečnu fazu. Ova pojava dobija na intenzitetu u fazi kada je vezivanje adsorbata već dostiglo značajne razmere. U određenom trenutku postiže se termodinamička ravnoteža kada se brzine adsorpcije i desorpcije izjednačavaju [17].

Za dati sistem adsorbens-adsorbat, ravnotežna količina adsorbovanih čestica je u funkciji pritiska i temperature. Kada je pritisak sistema konstantan, a dolazi do promena temperature, onda se proces opisuje adsorpcionim izobarama. U slučaju da je temperatura sistema konstantna ravnoteža se opisuje adsorpcionim izotermama i predstavlja najčešće korišćeni pristup za opisivanje stanja pri adsorpciji jer daje značajne informacije o adsorbensu, adsorbatu i samom mehanizmu procesa. Na ovom pristupu se baziraju određivanja specifične površine materijala, zapremine pora i njihova raspodela, entalpija adsorpcije, kao i relativna moć adsorpcije određene gasovite ili tečne materije na datom adsorbensu.

Najpoznatije izotereme koje se vrlo često koriste u adsorpciono-desorpcionim analizama su Langmuirova, Freundlichova, Temkinova, Brunauer-Emmett-Tellerova (BET) i Dubininova izoterma. Prve tri su uveliko zastupljene u interpretaciji fizičke i hemijske adsorpcije, dok se BET i Dubininova izoterma uglavnom koriste pri opisivanju adsorpcije gasova i para na poroznim ugljeničnim materijalima.

2.2.2.1. Langmuirova izoterma

Irvin Langmuir je 1918. godine prvi postavio temelje razmatranja adsorpcionih procesa, tako da su kasnije na osnovu njegovih pretpostavki i saznanja kreirane i mnoge druge teorije u ovoj oblasti nauke. Koristeći dinamički pristup razmatranja adsorpciono-desorpcionih pojava koji se odvijaju u kontaktu čvrste faze i gasa, došlo se do vredne interpretacije mnogih hemisorpcionih i fisorpcionih procesa na međufazi. Langmuir je izveo funkciju koja opisuje zavisnost stepena pokrivenosti površine molekulima supstance adsorbovanim iz gasne faze pri konstantnoj temperaturi [15].

Langmuirov adsorpcioni model je predstavljen jednačinom 2.1:

$$q_e = \frac{K_L c_e}{1 + \alpha_L c_e} \quad (2.1)$$

Linearizacijom jednačine 2.1, dobija se linearni oblik:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{\alpha_L}{K_L} c_e \quad (2.2)$$

gde je c_e (mg dm^{-3}) ravnotežna koncentracija adsorptiva u fazi iz koje se adsorbuje, q_e (mg g^{-1}) je ravnotežni adsorpcioni kapacitet za dati adsorbat, K_L ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$) je Langmuirova ravnotežna konstanta, α_L ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) je Langmuirova konstanta koja se odnosi na energiju adsorpcije, a izraz K_L/α_L je takozvani teorijski monoslojni saturacioni kapacitet (q_0 ili q_{max}). Stoga, grafički prikaz c_e/q_e u funkciji c_e daje pravolinijsku zavisnost sa nagibom α_L/K_L i presekom ordinate $1/K_L$. Jednu od najznačajnijih karakteristika Langmuirove izoterme predstavlja bezdimenziona konstanta zvana separacioni faktor (R_L , poznat i kao ravnotežni parametar) koji se izražava jednačinom 2.3:

$$R_L = \frac{1}{1 + \alpha_L c_0} \quad (2.3)$$

Vrednost konstante R_L određuje oblik izoterme. Na osnovu njene vrednosti izoterma može biti nefavorizovana ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), favorizovana ($0 < R_L < 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$) [18].

Shvatanje procesa reverzibilne adsorpcije je po Langmuirovoj zamisli matematički izraženo u obliku jednačine koja se zasniva na sledećim pretpostavkama:

- Na površini adsorbensa postoji tačno definisan broj lokalizovanih adsorpcionih centara;
- Svaki adsorpcioni centar može vezati samo jednu česticu;
- Energetsko stanje adsorbovanih čestica je identično za sve adsorbovane čestice bez obzira na položaj u prostoru ili stanje susednog adsorpcionog centra. Stoga, ovaj pristup podrazumeva da je površina adsorbensa ravna i homogena i da su interakcije među česticama adsorbata zanemarljive.

Pri eksperimentalnom izučavanju adsorpcije, Langmuirova izoterma pokazuje tri karakteristične forme, i to, linearni deo zavisnosti stepena pokrivenosti od pritiska supstance u gasnoj fazi u oblasti niskih pritisaka, krivolinijski deo u oblasti umerenih pritisaka, asimptotsku težnju ka izvesnom maksimalnom stepenu pokrivenosti u oblasti visokih pritisaka. Maksimalna vrednost odgovara situaciji kada je površina potpuno pokrivena, pa je stepen pokrivenosti jednak jedinici.

Ovim pristupom je ostvaren veliki uspeh u interpretaciji adsorpcije iz gasne faze. Međutim, nisu svi rezultati mogli biti adekvatno interpretirani upravo zbog jako uprošćenog pristupa na kome se ovaj model zasniva. Drugi adsorpcioni modeli su težili da otklone nedostatke u neslaganju očekivanih i dobijanih eksperimentalnih rezultata.

2.2.2.2. Freundlichova izoterma

Freundlichov model izoterme je empirijski i zasniva se na postojanju energetski heterogenih adsorpcionih centara na površini adsorbensa. Ovaj model dobro opisuje višeslojnu adsorpciju i adsorpciju na heterogenim površinama. Freundlichova izoterma je data sledećom jednačinom:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (2.4)$$

Linearni oblik ove izoterme je predstavljen jednačinom 2.5:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \log c_e$$

(2.5)

gde je K_F ((mg g⁻¹) (dm³ mg⁻¹)^{1/n}) Freundlichova konstanta, a n (g dm⁻³) je Freundlichov eksponent koji pokazuje koliko je adsorpcija favorizovana. Grafički prikaz log q_e prema log c_e daje vrednosti konstante K_F i eksponenta n [19].

2.2.2.3. Temkinova izoterma

Temkin je 1941. godine zaključio da osnovni razlog za odstupanja eksperimentalno dobijenih rezultata od predviđanih kod Langmuirovog modela leži u neopravdanoj pretpostavci da je cela površina na kojoj se odvija adsorpcija homogena sa energetskog stanovišta, odnosno da je energija kojom se svaka čestica adsorbuje na površini jednaka u svakoj tački površine. U skladu sa ovim nedostatkom, on je postavio teorijski model adsorpcije prema kojem se površina adsorbensa sastoji od mesta sa različitim silama delovanja na česticu adsorbata pri čemu za svako takvo mesto važe sva ostala pravila Langmuirovog modela, ali sa različitim vrednostima energije adsorpcije. Pokazalo se da se mesta sa vrlo velikim energijama adsorpcije moraju potpuno popuniti već pri vrlo niskim koncentracijama supstance u rastvoru, te su za zavisnost adsorpcije od koncentracije odgovorna mesta sa niskim energijama [15].

Temkinova jednačina ima oblik predstavljen jednačinom 2.6:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(Ac_e) \quad (2.6)$$

gde je R (J mol⁻¹ K⁻¹) gasna konstanta, T (K) je temperatura, a b i A su konstante. Linearan oblik ove jednačine je:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln c_e \quad (2.7)$$

Konstanta A i izraz RT/b se mogu odrediti sa grafika koji prikazuje zavisnost q_e od $\ln c_e$ [20].

2.2.3. Kinetički modeli adsorpcije

Kinetički modeli adsorpcije se koriste za analizu eksperimentalnih rezultata sa ciljem da se odredi mehanizam adsorpcije i korak koji određuje brzinu procesa. Taj korak može biti sama hemijska reakcija, difuzija ili prenos mase kroz granicu faza. Najčešće korišćeni kinetički modeli adsorpcije su modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, Elovichev model i model međučestične difuzije, i biće opisani i korišćeni u ovoj disertaciji.

2.2.3.1. Model pseudo-prvog reda

Model pseudo-prvog reda postavljen od strane Lagergreena se izražava sledećom jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.8)$$

Veličina k_1 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) je konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda, a t (min) je vreme kontaktiranja rastvora i adsorbensa. Nakon integracije za granične uslove od $t = 0$ do $t = t$ i $q = 0$ do $q = q_t$, jednačina 2.8 dobija oblik:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.9)$$

Za praktičnu upotrebu pri analizi kinetičkih parametara, jednačina 2.9 se prevodi u linearni oblik:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.10)$$

Konstanta k_1 se dobija sa grafika zavisnosti $\ln(q_e - q_t)$ od t [21].

2.2.3.2. Model pseudo-drugog reda

Model pseudo-drugog reda se izražava sledećom jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.11)$$

Integraljem jednačine 2.11 za granične uslove kao u slučaju modela pseudo-prvog reda se dobija oblik:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.12)$$

odnosno preuređenjem:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2.13)$$

Linearni oblik jednačine 2.13 je:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.14)$$

Veličina k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) je ravnotežna konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda. Grafički prikaz t/q_t u funkciji t daje linearnu zavisnost odakle se određuju q_e i k_2 kao nagib i odsečak. Model pseudo-drugog reda naročito dobro opisuje hemisorpciju na čvrstim materijalima [22,82].

2.2.3.3. Elovichev model

Iako se Elovichev kinetički model isprva koristio za izučavanje hemisorpcije gasova na čvrstoj podlozi, kasnije je uspešno primenjen i na sisteme tečno-čvrsto. Elovicheva jednačina je data kao:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (2.15)$$

Nakon integracije kao u prethodnim slučajevima, dobija se:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.16)$$

pri čemu je u ovim jednačinama α ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) početna sorpciona brzina, a parametar β (g mg^{-1}) izražava opseg pokrivenosti površine i aktivacione energije hemisorpcije [23].

2.2.3.4. Model međučestične difuzije

Kada je difuzija čestica adsorbata u strukturi adsorbensa korak koji ograničava brzinu adsorpcije, uputno je razmatrati model međučestične difuzije koji je predstavljen jednačinom 2.17:

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (2.17)$$

gde je k_i ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) konstanta brzine međučestične difuzije i dobija se sa grafika zavisnosti q_t od $t^{1/2}$ [24].

2.2.4. Modeli naelektrisanja na površini

Osnovu za razmatranje interakcija na granici faza predstavljaju i modeli koji se baziraju na elektrostatičkim interakcijama naelektrisane površine adsorbensa i jona u rastvoru. Jedan od tih modela je i model dvojnog električnog sloja, detaljno opisan od strane Gouya 1910. i Chapmana 1913. godine. Po ovom modelu rastojanje između naelektrisane površine adsorbensa i suprotno naelektrisanih jona u rastvoru prelazi molekulske dimenzije, a suprotno naelektrisani joni se ne grupišu u gust homojonski sloj uz površinu adsorbensa već postoje kao difuzioni oblak. Rastvarač uz površinu adsorbensa je kontinualan i ima iste osobine kao i u dubini rastvora, joni su samo matematičke tačke bez sopstvene zapremine, a potencijal opada sa rastojanjem od površine dok interakcije sa površinom mogu biti jedino elektrostatičke prirode.

Stern je 1924. godine pretpostavio da uz samu površinu čvrste faze postoji jedan sloj realne debljine koji se sastoji od vezanih molekula rastvarača i koji sprečava direktan kontakt jona i površine. U narednom sloju se vezuju joni naelektrisanja suprotnog od naelektrisanja površine, a u difuzionom sloju joni istog znaka kao i površina. Ovi modeli su značajni jer uzimaju u obzir realnu mogućnost da površina ima određeno dominantno naelektrisanje, a jonske čestice u rastvoru bivaju privučene elektrostatičkim silama i kasnije adsorbovane [25].

2.2.5. Kapilarna kondenzacija

Zsigmondy je 1911. godine postavio teoriju kapilarne kondenzacije kako bi objasnio adsorpciju gasova i para na poroznim materijalima i kako bi se razjasnio adsorpciono-desorpcioni histerezis kod IV tipa izoterma o kojoj će biti reči kasnije (Sekcija 2.6.4.). Teorija polazi od pretpostavke da se osim formiranja adsorpcionih slojeva, gas ili para kondenzuju u uskim

kapilarnim porama adsorbensa kao rezultat smanjenja napona pare usled efekta površinskog napona.

Pad napona pare je u direktnoj vezi sa smanjenjem slobodne energije čestica adsorbata u finim kapilarnim porama. Kada adsorbens idealno ravne površine dođe u kontakt sa gasovitim adsorptivom pri porastu relativnog pritiska, prvo dolazi do formiranja jednog adsorpcionog sloja čestica adsorbata. Kada se prvi početni sloj, u statističkom smislu potpuno formira, dolazi do formiranja sledećih slojava što se smatra višeslojnom adsorpcijom. Međutim, uočeno je da kod nekih materijala čija je frakcija pora po širini nekoliko puta veća od dimenzija adsorptiva, na višim relativnim pritiscima ($>0,3$), adsorbovana količina raste i prevazilazi kapacitet koji bi se teorijski mogao formirati u višeslojnoj adsorpciji. Razlog za ovu pojavu je kondenzovanje gasa u porama što je poznato kao kapilarna kondenzacija [26].

2.2.6. Uticaj sternog efekta pri adsorpciji

Wheeler i Lavy su proučavali uticaj sternog efekta prilikom adsorpcije supstituisanih aromatičnih prstenova, kao što su *o*- i *p*-ksilen, *t*-butilbenzen i izopropilbenzen iz njihovih benzenovih rastvora. Zaključili su da supstitucija umnogome utiče na adsorpciju usled toga što supstituisane grupe stvaraju barijeru između planarnih aromatičnih prstenova i površine adsorbensa. Slično ovome, pri adsorpciji fenola iz cikloheksanskog rastvora, fenolne grupe supstituisane u položaju 2 i 6 se slabije vezuju za površinu adsorbensa jer sterna efekat smanjuje mogućnost vodoničnog vezivanja. Puri je sa saradnicima takođe uočio da se nitrobenzen u manjoj meri adsorbuje na nekim prostijim formama aktivnog uglja u odnosu na metanol i etanol, upravo zbog oblika i dimenzija molekula [26].

2.2.7. Orijehtacija adsorbovanih molekula

Orijehtacija čestica pri adsorpciji je važna pojava koja dalje utiče na njihovu sudbinu na površini. Idealan adsorbat je sfernog oblika jer jedino tada orijentacija pri adsorpciji gubi smisao. Međutim, za vrlo asimetrične jonske i molekulske vrste orijentacija na površini čvrste faze određuje broj čestica koji se vezuju za jedinicu površine. Za slučaj adsorpcije molekula boje postoje tri opšta tipa orijentacije od kojih jedan tip podrazumeva zahvatanje najmanje površine adsorbensa. Molekul stearinske kiseline orijentisan tako da je ugljovodonični nepolarni lanac paralelan površini adsorbensa, zauzima oko pet puta veću površinu nego kada je lanac orijentisan normalno na površinu. Normalna orijentacija je moguća samo u slučaju jako polarnih adsorbensa ili ako se molekul hemijski adsorbuje na površini [26].

2.3. AKTIVNI UGALJ

2.3.1. Osnovna svojstva aktivnog uglja

Termin aktivni ugalj obuhvata široku grupu amorfnih ugljeničnih materijala koji imaju visok stepen poroznosti, velike vrednosti specifičnih površina i sposobnost da neselektivno uklanjaju veliki broj različitih polutanata iz zagađenih sredina. Funkcionalne grupe na njihovoj površini im pružaju amfotermni karakter, pa u zavisnosti od pH vrednosti rastvora i prirode adsorbata, mehanizam adsorpcije se može bazirati na dipol-dipol interakcijama, vodoničnom ili kovalentnom vezivanju, ili jonskoj izmeni [27].

Dobijaju se termičkim razlaganjem u inertnoj atmosferi raznih čvrstih sirovina koje imaju visok sadržaj ugljenika. Osnovna podela aktivnih ugljeva je prema njihovoj granulaciji. U skladu sa tim, razlikuju se praškasti i granulisani aktivni ugljevi (Slika 2.1). Osim ovih formi, aktivni ugljevi se prave u sferičnom i vlaknastom obliku, kao i u obliku tkanine kako bi se izašlo u susret nekim zahtevima koji se nameću pri njihovoj svakodnevnoj upotrebi.

Aktivni ugljevi se intenzivno koriste za uklanjanje mirisa, obojenja, neprijatnog ukusa i raznih neorganskih i organskih nečistoća prisutnih u vodama namenjenim domaćinstvima ili industrijskoj upotrebi. Takođe, značajna je njihova primena za prečišćavanje vazduha u objektima gde se procesira hrana, u hemijskoj industriji, pri uklanjanju boja iz sirupa i farmaceutskih proizvoda, u kontroli zagađenja vazduha u naseljenim i industrijskim zonama, u hidrometalurgiji, za regeneraciju zlata, srebra i drugih metala koji su korišćeni kao katalizatori ili nosači katalizatora i slično [28].

Tokom 2006. godine prosečna cena aktivnog uglja po cenovniku vodećih svetskih proizvođača (Calgon, Filtrasorb) je iznosila 2500 \$ po toni uz očekivani rast potrebe za njim od 5,2% godišnje što bi 2012. iznelo oko 1,2 miliona tona godišnje na svetskom nivou. Zaključno, aktivni ugalj se smatra skupim ali preko potrebnim proizvodom što opravdava veliki napor naučne zajednice da se on sintetiše u jeftinijoj verziji a da pritom ima iste ili još bolje adsorpcione osobine [29].



Slika 2.1. Izgled tipičnog granulisanog i praškastog aktivnog uglja

2.3.2. Istorijski aspekt upotrebe aktivnih ugljeva

Upotreba aktivnih ugljeva je verovatno stara koliko i sama ljudska civilizacija. I pre korišćenja onoga što danas nazivamo aktivnim ugljevima, pepeo ugljenisanog drveta, kamenog uglja ili delimično devolatilizovani materijali sa visokim sadržajem ugljenika su od davnina bili korišćeni kao veoma efikasni adsorbensi.

Prvi zapisi o upotrebi aktivnih ugljeva datiraju 3750 godina pre nove ere kada su Egipćani i Sumeri koristili ugljenisani prah drveta za redukciju bakra, cinka i kalaja u postupku proizvodnje bronzine. Ugljenisano drvo se u to vreme koristilo za grejanje u zatvorenim prostorima jer ne daje dim pri sagorevanju. Papirus pronađen u Tebi u Grčkoj 1550 godina pre nove ere svedoči o upotrebi preteča aktivnih ugljeva u medicinske svrhe. Hipokrat je oko 400 godina pre nove ere preporučivao da se voda namenjena za piće pre konzumiranja tretira ugljenisanim drvetom kako bi se eliminisli neprijatan miris i ukus i kako bi se vršila prevencija pojedinih zaraznih bolesti. U vezi sa tim je i skorašnja studija o tome da su Feničani još 450 godina pre nove ere vodu za piće na brodovima čuvali u burićima sa ugljenisanim drvetom. Ova praksa se očuvala sve do XVIII veka kao sredstvo za čuvanje pijaće vode na prekookeanskim putovanjima.

Prva upotreba aktivnih ugljeva u industrijskom sektoru se desila u proizvodnji šećera 1794. godine u Engleskoj. Masovna primena za adsorpciju iz gasne faze se vezuje za 1854. godinu kada je gradonačelnik Londona naredio postavljanje filtera od ugljenisanog drveta u sistem za ventilaciju kanalizacije kako bi se uklonio jako neprijatan miris. Godine 1872. su gas maske sa filterima od aktivnog uglja korišćene u hemijskoj industriji radi prevencije trovanja parama žive [16].

Aktivni ugalj, u formi u kojoj nam je poznat i danas, je 1881. godine otkrio van Ostrejko koji se i smatra pronalazačem savremene forme aktivnog uglja. Prvi komercijalni aktivni ugalj pod nazivom Karborafin je proizveden u Ausigu u Češkoj 1914. godine korišćenjem piljevine drveta kao prekursora i cink hlorida kao aktivirajućeg sredstva. Prvi svetski rat je dodatno stimulisao njihovu proizvodnju i primenu s obzirom da je nemačka armija u bitkama koristila otrovne gasove, pa su se saveznici susreli sa hitnom potrebom da razviju gas maske u čije kanistere su pakovali aktivni ugalj po ideji moskovskog profesora N. Zelinskog.

Brzi industrijski razvoj društva tokom XX veka je išao ukorak sa razvojem aktivnih ugljeva i njihovim mnogobrojnim primenama. Tako su sve strožije zakonske regulative u domenu zaštite vodnih resursa, primene izuzetno čistih gasova i regeneracije skupocenih hemikalija samo neke od onih koje diktiraju potrebu za razvojem novih i usavršavanje postojećih ugljeničnih materijala. Tako su nastale nano cevi, ugljenična vlakna, granulirani aktivni ugljevi, ugljenični nanokompoziti itd. [16].

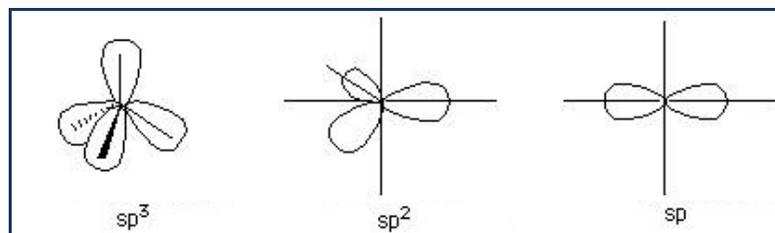
2.3.3. Ugljenik

Ugljenik je element koji je pronađen u meteoritima, kometama, na Suncu, i u atmosferama mnogih planeta. Planeta Mars se sastoji od čak 96,2% ugljen-dioksida. S obzirom na široku rasprostranjenost može se zaključiti da je atom ugljenika izuzetno stabilan. Postoje tri poznata izotopa, i to: ^{12}C , ^{13}C i radioaktivni ^{14}C . Ugljenik u prirodi najviše reaguje sa kiseonikom, vodonikom i azotom gradeći više od deset miliona jedinjenja što ga čini elementom koji gradi najveći broj jedinjenja u prirodi. Najveće količine ugljenika na Zemlji su deponovane u formi karbonata i ugljen-dioksida. Osobine ugljenika su predstavljene u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Osnovne osobine ugljenika

Parametar/Veličina	Vrednost
Hemijski simbol	C
Atomski broj	6
Standardna atomska masa (A_R) / g mol^{-1}	12,0107
Elektronska konfiguracija	[He] $2s^2 2p^2$
Gustina / g cm^{-3}	2,267 (grafit) 3,515 (dijamant)
Oksidaciona stanja	4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4
Elektronegativnost (Paulingova skala)	2,55
Energije jonizacije / kJ mol^{-1}	I: 1086,5 II: 2352,6 III: 4620,5
Kovalentni radijus / pm	77 (sp^3), 73 (sp^2), 69 (sp)
Van der Wallsov radijus / pm	170
Magnetne osobine	Dijamagnetičan
Termalna provodljivost na 300 K / $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	119-165 (grafit) 900-2300 (dijamant)
Jungov modul / Gpa	1050 (dijamant)
Tvrdoća (Mosova skala)	1-2 (grafit) 10 (dijamant)

Usled malih energetske razlike između $2s$ i $2p$ orbitala u elektronskom omotaču ugljenika postoji mogućnost njihove hibridizacije (sp , sp^2 , sp^3) koja podrazumeva energetske rekombinaciju uz nastanak energetski identičnih hibridizovanih orbitala sa oksidacionim stanjem +4 što se i smatra osnovom organske hemije i uopšte živog sveta na Zemlji (Slika 2.1). Na atomskom nivou, većina ugljeničnih materijala ima alotropsku formu grafita baziranu na sp^2 hibridizaciji [30].



Slika 2.1. Vrste hibridizacije kod ugljenika

U zavisnosti od tipa hibridizacije, moguće je vezivanje sa drugim ugljenikovim atomima uz nastanak neke od tri glavne alotropske modifikacije ugljenika, dijamanta, grafita ili fulerena [30].

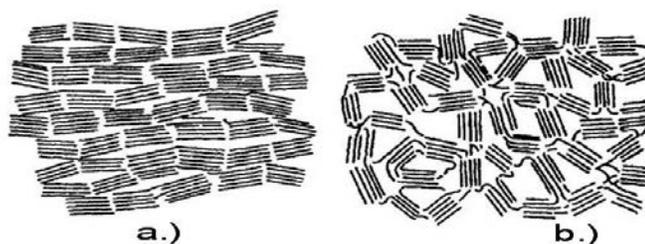
Dijamant je kruta izotropna forma ugljenika kod koje svaki C atom deli četiri σ -veze sa četiri susedna C atoma dajući kubični raspored atoma. Dijamant ima rastojanje između C atoma od 0,154 nm, najvišu poznatu tačku topljenja i tvrdoću, kao i visoku termalnu provodljivost. Tip hibridizacije je sp^3 .

Grafit je slojeviti ugljenični materijal sa σ i π hemijskim vezama između šestočlanih paralelno orijentisanih ugljeničnih prstenova povezanih disperznim i van der Wallsovim vezama. Ovi slojevi su u literaturi poznati kao grafenski slojevi sa međusobnim rastojanjem od 0,335 nm. Rastojanje između dva vezana ugljenikova atoma je 0,142 nm. Grafit ima visok nivo anizotropije, gustinu od 2,25 g cm⁻³ i veoma visoku električnu provodljivost.

Fulereni su ugljenični materijali trodimenzionalne strukture kod kojih su veze među ugljenikovim atomima savijene tako da se čini šuplji kavez od 60 C atoma. Ovo se postiže rehibridizacijom koja rezultuje u $sp^{2+\epsilon}$ tipu hibridizacije koji je intermedijer između sp^2 i sp^3 tipa hibridizacije.

Na osnovu kristalografske uređenosti u pravcu c -ose, ugljenični materijali bazirani na alotropskoj modifikaciji grafita se dele na grafitične i negrafitične. Grafitični ugljenični materijali imaju merljivo kristalografsko uređenje nezavisno od strukturnih defekata, dok negrafitični nemaju merljivo kristalografsko uređenje u pravcu c -ose osim manjeg ili većeg grupisanja. Nografitični ugljenični materijali mogu biti grafitabilni i negrafitabilni negrafitični ugljenični materijali (Slika 2.2).

Grafitabilni ugljenični materijali se mogu termičkim tretmanom (grafitizacijom) prevesti u grafitične ugljenične materijale, što nije izvodljivo u slučaju negrafitabilnih ugljeničnih materijala. Praškasti i granulirani aktivni ugljevi pripadaju grupi negrafitičnih negrafitabilnih ugljeničnih materijala sa visoko neuređenom strukturom [31].



Slika 2.2. Nografitični (a) grafitabilni i (b) negrafitabilni ugljenični materijali

2.3.4. Vrste aktivnih ugljeva

Aktivni ugljevi se prema granulaciji dele na praškaste i granulisane aktivne ugljeve. Vrsta aktivnih ugljeva je od izuzetnog značaja za specifične primene kao što je to slučaj sa kolonskim ispunama. Pri odabiru vrste aktivnog uglja u ovom slučaju, hemijske ili adsorpcione osobine adsorbensa nisu od primarnog značaja, imajući u vidu da bi upotreba praškastog aktivnog uglja u kolonama zahtevala izuzetno veliki pritisak. Sa druge strane, granulisani aktivni ugalj je u ovom slučaju mnogo bolje rešenje s obzirom da ima viši stepen tvrdoće i da ima manji abrazioni indeks.

Aktivni ugljevi koji su aktivirani na nižim temperaturama (200-400 °C) spadaju u *L*-tip aktivnih ugljeva koji uglavnom ima razvijenu kiselu površinsku strukturu i koji snižava pH vrednost neutralnih ili baznih rastvora. Oni dobro adsorbuju baze iz rastvora, hidrofilni su i imaju negativni zeta potencijal. Aktivni ugljevi koji su aktivirani na višim temperaturama (800-1000 °C) spadaju u *H*-tip aktivnih ugljeva, imaju razvijenu baznu površinsku strukturu i podižu pH vrednost neutralnih ili kiselih rastvora. Oni uglavnom dobro adsorbuju kiseline iz rastvora i imaju pozitivni zeta potencijal. Međutim, hlađenjem aktivnih ugljeva *H*-tipa u kontaktu sa vazduhom menja se njihov zeta potencijal ka negativnim vrednostima, verovatno usled formiranja kiselih površinskih oksida. Komercijalni aktivni ugljevi koji se najčešće koriste u rutinskim tretmanima za prečišćavanje vode za piće su dobijeni na temperaturama od 500 do 900 °C i imaju amfotermni karakter [32].

2.3.4.1. Praškasti aktivni ugljevi

Praškasti aktivni ugljevi (PAU) imaju veličinu čestica manju od 0,1 mm, a u praksi se najčešće sreće opseg čestica dimenzija od 0,015 do 0,1 mm. Zvanični podaci govore da polovina od ukupne svetske proizvodnje aktivnih ugljeva otpada na njih. Glavni razlozi upotrebe praškastih aktivnih ugljeva imaju u osnovi izbegavanje mogućih problema u difuziji fluida od transportnih pora do mikropora. Njihova upotreba se opravdava i u svim slučajevima kada bi upotreba granulisanih aktivnih ugljeva zahtevala puno vremena za postizanje ravnoteže.

Praškasti aktivni ugljevi se upotrebljavaju u reaktorima velikih zapremina gde postoji mehaničko mešanje. Tip i količina aktivnog uglja kao i vreme kontaktiranja zavise od toga koji se stepen prečišćenja želi. Efikasnost tretmana se može poboljšati uvođenjem posebnog vida kontaktiranja koji podrazumeva kontinualno strujanje ugljениčne suspenzije u smeru suprotnom od smera strujanja fluida. Pomoćni filter od dijatomejske zemlje se ponekad koristi radi poboljšanja procesa. Za slučaj prečišćavanja gasova, praškasti aktivni ugalj se dodaje brzoj struji gasa koji se pneumatski transportuje do mesta gde se odvaja uz pomoću posebne okvirne opreme ili upotrebom elektrostatičkih taložnika [33].

Primena praškastih aktivnih ugljeva je tipična kod prečišćavanja industrijskih i komunalnih otpadnih voda, u industriji šećera za obezbojavanje, u industriji hrane i lekova, kao i za uklanjanje žive i dioksina iz struje gasa u dimnjacima. Napominje se da su visoka gustina, tvrdoća i abrazioni indeks faktori koji ne utiču na primenljivost PAU [16].

Primarne prednosti PAU su niski investicioni troškovi i mogućnost menjanja doze u zavisnosti od polaznog kvaliteta sirove vode što je posebno značajno za postrojenja koja ga ne trebaju tokom cele godine. Nedostatak je što je regeneracija često ekonomski neisplativa, nizak je procenat uklanjanja ukupnog organskog ugljenika, mogući su problemi sa odlaganjem nakon upotrebe, a ponekad se javljaju i teškoće sa njegovim potpunim uklanjanjem iz tretirane vode. PAU se dodaje u čvrstoj ili suspendovanoj formi, doza je u proseku oko 10-15 mg dm⁻³ i nakon 5-45 min se izdvaja filtracijom ili spontanom taloženjem [33].

2.3.4.2. Granulisani aktivni ugljevi

Granulisani aktivni ugljevi (GAU) imaju dimenzije čestica od 1 do 5 mm. Uglavnom se koriste kao ispuna u filterskim kolonama sa kontinualnim protokom i niskim pritiskom proboja. Podjednako se često koriste za pečišćavanje tečnosti i gasova. Između ostalog, granulisani aktivni ugljevi se koriste za izradu gas maski i kao nosači katalizatora. Osnovna prednost granulisanih nad praškastim aktivnim ugljevima leži u znatno nižem pritisku proboja pri upotrebi u kolonskim protočnim sistemima, i mogućnosti regeneracije i reaktivacije. Pored odgovarajuće distribucije mikropora, GAU moraju imati visoku gustinu, visoku tvrdoću i nizak abrazioni indeks.

GAU se dele na neoblikovane (lomljene) i oblikovane granulisane aktivne ugljeve koji imaju specifičan oblik. Kod oblikovanog aktivnog uglja se vrši posebno precesuiranje polaznog materijala kao što je peletizacija ili ekstruzija praškastog aktivnog uglja sa odgovarajućim vezivnim sredstvima u cilju dobijanja željenog oblika. Lomljeni granulisani aktivni ugalj se odlikuje nepravilnim česticama kojima je prethodilo samo blago mrvljenje i sejanje. Osnovni razlog za proizvodnju GAU u slučaju termalne aktivacije vodenom parom, je da se dobije aktivni ugalj sa relativno visokom poroznošću, većom gustinom i tvrdoćom i nižim abrazionim indeksom nego lomljeni GAU.

Nakon mlevenja sirovog prekursora, prvo se vrši devolatilizacija na visokim temperaturama, a nakon toga i pulverizacija kojom se dobija praškasti katranski prethodnik aktivnog uglja (eng. *char*). Dalje, on se meša sa odgovarajućim vezivnim sredstvima kako bi se stvorila pasta koja kasnije podleže ekstruziji. Često se koristi veći broj različitih vezivnih sredstava za pravljenje pasti. Svako od ovih sredstava ima različitu ulogu. Neka od njih služe da obezbede lubrikantska svojstva paste za ekstruziju, neka da tokom sušenja obezbede prelaz vlažnih ekstrudata u kratke, čvrste i konzistentne cilindre, a neka da deluju kao visoko temperaturno vezivno sredstvo za proces aktivacije. Vrsta i sastav vezivnog sredstva direktno utiču na tvrdoću i abrazioni indeks finalnog proizvoda [16].

Najčešće korišćeno vezivno sredstvo za ekstruziju u postupku dobijanja granulisanih aktivnih ugljeva pravlinog oblika je katran (eng. *tar*). Ekstrudati se u ovom slučaju preoksidisu na nižim temperaturama kako bi se stabilizovao katran. Naime, ovde dolazi do uspostavljanja veza između grafenskih slojeva kako bi došlo do kristalizacije i kako bi se sprečila kompletna piroliza katrana. Nakon stabilizacije ekstrudata sledi visokotemperaturna aktivacija vodenom parom kojom se razvija poroznost u strukturi.

Tokom adsorpcionog procesa čestice GAU značajno povećavaju svoju gustinu. Gušće granule koje su zasićene adsorbatom će tokom procesa migrirati ka dnu kolone. Najčešći tipovi kolona pritom su gravitacione kolone sa fiksiranim ležištem, i kolone sa fiksiranim ili fluidnim ležištem i smerom kretanja fluida pod pritiskom na gore [34].

Adsorpcija gasova na granulisanim aktivnim ugljevima zahteva hlađenje, odvlaživanje i redukciju volatilnih organskih jedinjenja. Hlađenjem sistema se uspešno favorizuje adsorpcija volatilnih organskih jedinjenja. Kako se vlaga kompetitivno adsorbuje zajedno sa organskim jedinjenjima na adsorpcionim centrima aktivnog uglja, količina vodene pare u struji gasa se mora smanjiti hlađenjem ili njenom kondenzacijom [35].

2.3.5. Struktura aktivnih ugljeva

Aktivni ugljevi spadaju u anizotropne materijale. To znači da se njihove strukturne osobine menjaju u zavisnosti od pravca posmatranja, za razliku od kristalnih izomornih materijala koji se odlikuju pravilnom građom u svim pravcima i kristalnom rešetkom ponovljivom u prostoru. Rendgenografskim ispitivanjima je utvrđeno da su osnovne jedinice građe aktivnih ugljeva nasumično raspoređeni mikrokristaliti, sastavljeni iz slojeva kondenzovanih heksagonalnih ugljeničnih prstenova (grafenski slojevi), slično grafitu. Rastojanje između grafenskih slojeva u grafitu iznosi 0,335 nm, dok se to rastojanje kod aktivnih ugljeva kreće u rasponu od 0,34 do 0,35 nm. Slojevi su povezani slabim van der Waalsovima. Pritom su ugljenikovi prstenovi upakovani u heksagonalnu rešetku a svaki sloj je polinuklearna aromatična jedinica. Tri od četiri ugljenikova elektrona učestvuju u izgradnji σ veze sa susednim ugljenikovim atomima rešetke, dok je četvrti elektron delokalizovan u π elektronskoj matrici čime svaka veza dobija i delimično nezasićen karakter. Elektron spinskom rezonancom je dokazano prisustvo slobodnih radikala i nesparenih elektrona na ivicama grafenskih ravni koji nastaju raskidanjem veza u procesu karbonizacije i koje brzo reaguju sa kiseonikom, vodonikom, sumporom ili azotom iz prekursora formirajući pritom karakteristične organske funkcionalne grupe. Od većeg značaja u strukturi aktivnih ugljeva su i kompleksne alifatično-aromatične formacije koje pomešane sa mikrokristalitima čine osnovu nehomogenosti aktivnih ugljeva [36].

Mikrokristalit ima debljinu od 2 do 5 nm i sastoji se iz 5 do 15 grafenskih slojeva pri čemu svaki od slojeva ima prečnik takođe u opsegu od 2 do 5 nm, što je desetak puta duže od jednog ugljeničnog prstena. Mikrokristalna struktura aktivnih ugljeva se razlikuje od strukture grafita u postojanju vakancija (šupljina). Nastanak vakancija u mikrokristalnoj strukturi aktivnih ugljeva je osnova njihove anizotropnosti i zavisi od prisustva nečistoća u prekursoru kao i metodi pripreme aktivnog uglja. Terminalne funkcionalne grupe učestvuju u međusobnom povezivanju mikrokristalita [36].

Veličina mikrokristalita je najviše uslovljena temperaturom karbonizacije. Kod celuloznih prekursora, veličina mikrokristalita raste sa porastom temperature karbonizacije. Makroporozna struktura aktivnih ugljeva se uglavnom formira tokom sagorevanja materije koja je prisutna u intersticijama između mikrokristalita. Sa druge strane, mikropore se uglavnom formiraju pri oksidaciji baznih grafenskih ravni u toku aktivacije [36].

2.3.6. Sirovine za dobijanje aktivnih ugljeva

Kako je aktivni ugalj negrafitni ugljenični materijal, pretpostavlja se da se bilo koji čvrsti materijal koji ima visok sadržaj ugljenika može koristiti kao sirovina (prekursor) za njegovo dobijanje. Kao mogući izvor se često razmatraju drvo, lignocelulozna biomasa, treset, kokosova ljuska, lignit i kameni ugalj. Piroliza lignoceluloznog materijala je složen proces u kome nastaje veliki broj produkata koji se mogu klasifikovati kao katran, isparljive tečnosti, gasovi i čvrsti ugljenični ostatak [37].

Veliki broj naučnih radova je publikovan u vodećim međunarodnim časopisima na temu ispitivanja raznih biljnih materijala od kojih se mogu dobiti aktivni ugljevi karakteristične strukture i visoke adsorpcione efikasnosti. U ove materijale spadaju: središnji deo klipa kukuruza [38], koštice urme [39], koštice kajsijske [40], ljuska badema [41], ljuska oraha [42], koštica breskve [43], ljuske zrna ovasa [44], stabljika kukuruza [45], ljuska lešnika [46], koštica višnje [47], koštica masline [48], ljuska zrna pirinča [49], bambus [50], koštica šljive [51], vlakno jute [52], kora palminog drveta [53], suncokret [54], morske alge [55], biomasa od raznih gljiva [56], paprat [57], i slično. Lignin ima visok sadržaj ugljenika i molekulsku strukturu sličnu bitumenskom uglju čime skreće pažnju na sebe kao teorijski idealan, jeftin i dostupan prekursor za masovnu proizvodnju aktivnog uglja [58].

Osobine dobijenog proizvoda umnogome zavise od vrste polazne sirovine, kao i vrste i stepena aktivacije. Odabir odgovarajuće sirovine se bazira na sledećim kriterijumima:

- Da se iz date sirovine može dobiti aktivni ugalj velike gustine, tvrdoće i visokog adsorpcionog kapaciteta;
- Da sirovina ima nizak sadržaj neorganske materije. Soli alkalnih metala, kvarc, prašina i silikati prisutni u prekursoru smanjuju adsorpcioni kapacitet dobijenog aktivnog uglja;
- Da sirovina bude jeftina i lako dostupna;
- Da prinos bude zadovoljavajuć. Dobar prinos je onaj preko 50%. Kada se drvo koristi kao polazna sirovina prinos može biti svega 5-10% [16].

Crni evropski bor (*Pinus nigra Arn.*) i divlji kesten (*Aesculus hyppocastanum L.*) spadaju u grupu drveća koja se često sreće u gradskim parkovima i na ulicama. Njihovi plodovi nemaju praktičnu primenu i kada padnu na tlo moraju biti sakupljeni i transportovani na deponiju, te se smatraju biljnim komunalnim otpadom. S obzirom da se većim delom sastoje iz lignina i celuloze, šišarka bora i plod divljeg kestena su bogati u organskom ugljeniku, na osnovu čega je ovde i stvorena ideja o njihovoj karbonizaciji.

Crni evropski bor je četinarsko drvo koje raste do visine od 40 m i raste prirodno u Republici Srbiji. Šišarka opada sa drveta u toku jeseni, razlistava se, puca i oslobađa seme. Na tlu može opstati duže vremena s obzirom da je otporna na biorazgradnju usled sadržanja specifičnih smola.

Divlji kesten je listopadno drvo koje prirodno raste jedino na teritoriji Balkana. Poznato je po svom tvrdom mrkom plodu koji se u jesen može naći u gradskim parkovima. Srž ploda je svetlo žute boje i sastoji se uglavnom iz vode i ugljenih hidrata.

2.3.7. Predtretman prekursora

Prekursor se pre impregnacije, odnosno, žarenja mora obavezno pripremiti na određeni način. Priprema obuhvata ispiranje prekursora vodom ili rastvorima kiselina sa ciljem da se uklone mineralne nečistoće i na taj način smanji udeo neorganske materije u finalnom proizvodu. Osušeni prekursor se zatim melje specijanim električnim mlinovima i seje kroz odgovarajuća sita kako bi se dobile čestice u određenom opsegu dimenzija. U slučaju derivata crnog uglja (eng. *coking coal*) kao polazne sirovine, predkorak oksidacije u atmosferi vazduha na umerenim temperaturama (oko 250 °C) stabilizuje masu formirajući veze i mostove u strukturi uglja i time sprečava nastanak tečne faze u toku karbonizacije. Prekursor koji sadrži lako isparljive materije se pulverizuje, briketizuje i ponovo melje do čestica određenih dimenzija kako bi se mreža mezo- i makropora dovoljno dobro razvila u prvoj fazi i omogućila pristup aktivirajućem sredstvu u fazi aktivacije [16].

2.3.8. Karbonizacija

Gasovita frakcija koja nastaje u fazi karbonizacije je bogata vodonikom, lakim ugljovodonicima i slobodnim radikalima koji u zavisnosti od temperature i vremena žarenja mogu međusobno reagovati i davati različite sekundarne proizvode. Na nižim temperaturama (do 500 °C) je moguće nekoliko sekundarnih reakcija kojima se dobija nekoliko stabilnih primarnih proizvoda. Na višim temperaturama (npr. 1000 °C), sekundarne reakcije dobijaju veći značaj dajući metan, vodonik i čađ (eng. *soot*). Na temperaturama između 800 i 900 °C intermedijeri pri nastanku čađi, kao što su razna stabilizovana poliaromatična jedinjenja, se mogu javiti zajedno sa olefinima, metanom, vodonikom, vodom i ugljenikovim oksidima. S obzirom da su temperature relativno visoke, reakcije krakovanja mogu biti toliko brze da se vrši depozicija čađi na drugim česticama prisutnim tokom karbonizacije [16].

Drugi mnogo značajniji produkt koji se javlja u fazi karbonizacije je čvrsti ugljenični ostatak (eng. *char*). Kod ovog ostatka postoji znatno veći procenat sadržaja ugljenika i aromatičnosti u odnosu na polazni prekursor. Ovaj ostatak se sastoji iz dezorijentisanih grafitnih kristalnih klastera, pri čemu se prostor između njih definiše kao oblast vakancija koji i čine osnovu mikroporoznosti. Ove šupljine nisu dostupne za adsorbat koji dolazi od spolja jer su mezo- i makropore blokirane depozitima čađi koji naročito lako nastaje na višim temperaturama žarenja i pri brzim režimima zagrevanja [16].

Zaključeno je da žarenje na nižim temperaturama, sa sporijim režimom zagrevanja i dužim vremenom zadržavanja na definisanoj temperaturi pruža najoptimalnije uslove za dobijanje ostatka koji će u fazi aktivacije koja sledi dati aktivni ugalj zadovoljavajuće poroznosti, gustine i tvrdoće. U industrijskoj proizvodnji aktivnih ugljeva, uobičajeno je da se koriste velike pećnice sa direktnom oksidacionom atmosferom za aktivaciju (npr. vodenom parom) na temperaturi od 600 °C i režimom zagrevanja od 100-300 °C h⁻¹ [16].

2.3.9. Aktivacija

Porozna struktura čvrstog proizvoda karbonizacije se u fazi aktivacije koja sledi dodatno prečišćava i uređuje, odnosno, „aktivira“. Tokom ovog procesa se narušava uobičajena valentnost bočnih ugljenikovih atoma, što rezultuje nastankom slobodnih radikala. Kanali koji na ovaj način nastaju u grafenskoj oblasti, kao i intersticije između mikrokristalita, zajedno sa fisurama unutar i paralelno grafenskim slojevima čine poroznu strukturu aktivnog uglja odgovornu za visoke vrednosti njegove specifične površine.

Fizička (termička) aktivacija podrazumeva parcijalnu oksidaciju proizvoda karbonizacije uz pomoću sledećih gasova: vodene pare, ugljen dioksida, kiseonika ili vazduha. Najveću reaktivnost i uticaj na promene u strukturi ispoljava kiseonik, a najslabiju ugljen dioksid. Ovi gasovi uklanjaju nepravilno umeštenu materiju u kanalima mikropora formirajući na taj način dobro razvijeni mikroporozni materijal. U isto vreme deo elementarnog ugljenika odlazi iz sistema u obliku gasovitog proizvoda [16].

Pri fizičkoj aktivaciji kiseonikom, kiseonik egzotermno reaguje sa ugljenikom iz čvrstog proizvoda karbonizacije dajući ugljen monoksid i ugljen dioksid, tako da se odnos CO/CO₂ povećava sa porastom temperature. Za dobijanje mikroporoznih aktivnih ugljeva se primarno hemisorbuje kiseonik na temperaturama od 200 do 300 °C, nakon čega se atmosfera kiseonika zamenjuje pogodnom inertnom atmosferom i podiže temperatura zagrevanja. U ovoj kratkotrajnoj fazi, primarno hemisorbovani kiseonik sagoreva dajući karakteristične kiseonične funkcionalne grupe. Proizvod se zatim u inertnoj atmosferi hladi do sobne temperature. Iako su osobine ovako dobijenog aktivnog uglja izuzetne, industrijska primena ovog načina dobijanja je prilično skupa, pa se stoga retko koristi [16].

Aktivacija vodenom parom je u svetu najčešće korišćeni vid aktivacije pri industrijskoj proizvodnji aktivnih ugljeva. Specifična površina i zapremina mikropora raste sa stepenom konverzije, mada pritom raste i veličina mikropora. Stepem konverzije se definiše kao odnos mase ugljenika koji je izreagovao i polazne mase ugljenika u prekursoru. Većina prekursora sadrži mineralne soli, koje su obično katalizatori aktivacije vodenom parom što utiče na sam način razvijanja mikropora. Utvrđeno je da se iz kokosove ljuske dobija aktivni ugalj izuzetne tvrdoće i visoko razvijene mikroporoznosti upravo zato što ovaj prekursor sadrži značajnu količinu kalijuma u sebi. Aktivni ugljevi dobijeni korišćenjem vodene pare kao aktivirajućeg sredstva često imaju specifičnu površinu preko 1000 m² g⁻¹ pri 50% stepena konverzije bez obzira na prinos karbonizacije, a u slučaju da polazna sirovina sadrži manje od 10% pepela [16].

Aktivacija ugljen dioksidom može biti pod hemijskom ili difuzionom kontrolom. U slučaju hemijske kontrole procesa, razvoj poroznosti je dobar koliko i u slučaju kada se koristi vodena para. Sa druge strane, kod difuzione kontrole procesa, poroznost je slaba i nedovoljna, i omogućava sagorevanje čestica na površini. Aktivacija vodenom parom ima bržu kinetiku gasifikacije i u širokom opsegu temperatura je pod hemijskom kontrolom, za razliku od aktivacije ugljen dioksidom koja se najčešće odvija pod neželjenom difuzionom kontrolom procesa [16].

Hemijska aktivacija je jednofazni proces koji se svodi na žarenje prekursora impregniranog odgovarajućim aktivirajućim sredstvom (agensom) u inertnoj atmosferi gasa. Za razliku od industrijske, uglavnom termičke aktivacije koja zahteva dve različite pećnice, od kojih se u jednoj vrši karbonizacija, a u drugoj aktivacija, hemijska aktivacija se izvodi u jednom koraku i u jednoj pećnici. Kao najčešća aktivirajuća sredstva se koriste cink-hlorid, fosfatna kiselina i kalijum hidroksid, a za dobijanje aktiviranih ugljeničnih tkanina i vlakana iz viskoze se često koriste slabe Lewisove kiseline poput aluminijum-hlorida i feri-hlorida.

Hemijska aktivacija uz korišćenje cink-hlorida kao aktivirajućeg sredstva je do 1970. godine bila najčešće korišćen vid hemijske aktivacije, koji se i danas veoma intenzivno primenjuje u Kini. Najbolje rezultate aktivacije cink-hloridom daju prekursori koji imaju visok sadržaj isparljivih materija i kiseonika, kao što je to slučaj sa lignoceluloznim prekursorima. Glavni nedostaci ovog vida aktivacije su kasnija nedovoljna efikasnost regeneracije upotrebljenog cink-hlorida, prisustvo rezidualnog cinka u dobijenom aktivnom uglju i problemi sa korozijom. Sam postupak se svodi na impregnaciju samlevenog prekursora sa presićenim rastvorom cink-hlorida, predzagrevanju dobijene smese na nižim temperaturama pri čemu se hidrolizuju veze u lignoceluloznoj strukturi uz povećanje elastičnosti i bubrenje mase, i žarenju u inertnoj atmosferi na temperaturama od 400 do 700 °C. Dobijeni materijal se temeljno ispira razblaženim rastvorima kiselina i vodom kako bi se uklonio zaostali aktivirajući agens, zatim se suši i homogenizuje. Ovako dobijeni aktivni ugalj uglavnom ima viši adsorpcioni kapacitet i širu raspodelu pora nego u slučaju termičke aktivacije [16].

Najpodesniji prekursor za aktivaciju fosfatnom kiselinom treba da poseduje visok sadržaj lako isparljivih materija (na primer ljuska lešnika, koštica masline). Aktivni ugalj koji se na ovaj način dobija često u prinosu višem od 50%, uglavnom ima specifičnu površinu oko 1500 m² g⁻¹, manju gustinu od drugih, manji abrazivni otpor i razvijenu mezoporoznost. Postupak dobijanja se zasniva na mlevenju polazne sirovine, mešanju sa fosfatnom kiselinom, predzagrevanju dobijene smese u rasponu temperatura od 100 do 200 °C u inertnoj atmosferi u trajanju od jednog sata, zatim, nastavku zagrevanja u rasponu temperatura od 400 do 500 °C u istom trajanju, potom, hlađenju, pranju dobijenog proizvoda radi uklanjanja i regeneracije (recikliranja) korišćenog agensa, kao i neophodnog sušenja i sejanja aktivnog uglja na kraju. Maseni odnos fosfatne kiseline i prekursora koji se najčešće koristi u praksi je 1,5:1. Tokom predzagrevanja kiselina razara lignin i hemicelulozu hidrolizujući aril-etarske veze, odnosno, glikozidne veze. Tokom ove faze se oslobađa ugljen-dioksid, ugljen-monoksid i metan uz gubitak mase i smanjenje zapremine čestica. Na višim temperaturama opada brzina konverzije mase i dolazi do razvijanja pora [16].

Čestice prvo podležu kontrakciji, nakon čega na 200 °C sledi intenzivno širenje mikropora koje posle 450 °C prerastaju u mezopore. Nakon 450 °C mikro- i mezopore podležu skupljanju koje ide uporedo sa skupljanjem čestica. Ove promene su praćene suženom raspodelom pora zato što se prethodno formirane fosfatne veze između celuloznih vlakana kidaju dovodeći do reorganizacije u strukturi i porastu aromatičnosti [16].

Sedamdesetih godina prošlog veka, stručnjaci iz američke korporacije AMOCO su razvili efikasan način proizvodnje aktivnih ugljeva čija specifična površina iznosi preko 3000 m² g⁻¹, sa izrazitom mezoporoznošću i veoma slabo razvijenom mezoporoznošću. Kao aktivirajuća

sredstva su korišćeni hidroksidi alkalnih metala, a naročito kalijum hidroksid. Za razliku od prethodnih vidova hemijske aktivacije, u ovom slučaju bi idealan prekursor trebalo da ima nizak sadržaj lako isparljivih materija i visok udeo elementarnog ugljenika, kao što je to kod bitumenskog uglja ili prethodno devolatilizovanog proizvoda karbonizacije.

2.3.10. Proizvodnja aktivnih ugljeva u svetu

Na osnovu procene svetske proizvodnje aktivnog uglja iz 1993. godine, tada je proizvedeno oko 350 000 tona. Isti izvori navode da se tada kao sirovina najviše koristila ljuska kokosa (34%), a da je sledio ugalj (31%) i drvo (24%). U Evropi se za proizvodnju aktivnih ugljeva najviše koristio treset (36 000 tona godišnje, to jest, 36% ukupne proizvodnje u Evropi), a proizvodnja iz kokosove ljuske je bila tek na četvrtom mestu sa 12%. Kokosova ljuska se mnogo više koristila za proizvodnju u Aziji, gde je čak 60% ukupne količine aktivnog uglja dobijano iz kokosove ljuske. Severna Amerika je u to vreme skoro u istom procentu koristila ugalj, kokosove ljuske i drvo za proizvodnju aktivnih ugljeva.

Na osnovu podataka prikupljenih 2002. godine, svetska proizvodnja aktivnih ugljeva se povećala na 750 000 tona godišnje, što čini više nego dvostruko povećan obim proizvodnje u vremenskom periodu manjem od 10 godina. Ovakav skok u proizvodnji aktivnih ugljeva ide ukorak sa prenosom težišta njihove proizvodnje sa zapadnih zemalja na Kinu i jugoistočnu Aziju gde su sirovine, električna energija i radna snaga mnogo jeftiniji. Gledano prema regijama sveta, Azija je postala vodeći nosilac proizvodnje sa 54% od ukupne svetske proizvodnje, a prate je Amerika sa 32% i Evropa sa 14%.

Skoro 80% svetske proizvodnje aktivnih ugljeva je usmereno na prečišćavanje tečnih medijuma, dok je 20% namenjeno za prečišćavanje gasova [16].

2.4. FUNKCIONALNE GRUPE NA POVRŠINI AKTIVNIH UGLJEVA

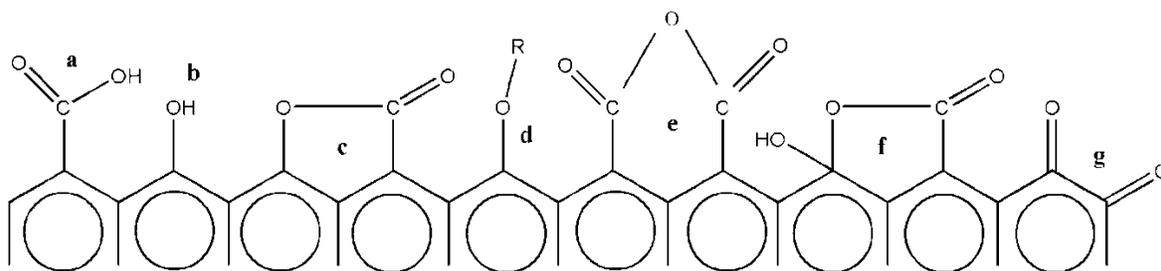
Pored amorfne porozne i kristalne strukture aktivnih ugljeva, postoji i aspekt hemijske strukture, posebno značajan element u tesnoj vezi sa njihovom reaktivnošću i primenom. Površina već opisane grafenske matrice predstavlja osnovu reaktivnosti heteroatoma koji doprinose razvoju funkcionalnosti, veoma značajne za aktivne ugljeve. Heteroatomi poput kiseonika, azota, vodonika, sumpora, fosfora i drugih, reaguju sa nezasićenim ugljeničnim reziduama površine dajući karakteristične funkcionalne grupe.

Stanje površinskih funkcionalnih grupa se može menjati raznim fizičkim, hemijskim i elektrohemijskim tretmanima. Najčešći tretmani podrazumevaju dejstvo nitratne kiseline i vodonik-peroksida u tečnoj fazi i oksidaciju sa kiseonikom i azot-monoksidom u gasnoj fazi [59]. Efikasan način za uvođenje kiseoničnih grupa u strukturu aktivnih ugljeva predstavlja refluktovanje u nitratnoj kiselini [60]. Za poboljšanje katalitičkih osobina aktivnih ugljeva najčešće korišćena tehnika je njihova impregnacija sa natrijum- ili kalijum-hidroksidom, kao i solima natrijuma [61].

2.4.1. Kiseonične funkcionalne grupe

Kiseonične funkcionalne grupe su na površini aktivnog uglja zastupljene u najvećoj meri i predstavljaju odraz njegove izražene sposobnost da reaguje sa kiseonikom iz vazduha. Aktivni ugljevi izloženi vazduhu podležu adsorpciji atmosferskog kiseonika što rezultuje povećanjem broja površinskih funkcionalnih grupa kao što su fenolne, laktonske i karboksline. Ova pojava se naziva induktivni efekat [62].

Fizička adsorpcija malih količina kiseonika iz vazduha je moguća na nižim temperaturama i raste sa porastom temperature dostižući maksimum u opsegu od 400 do 500 °C. Garten i Weis su još 1957. godine pretpostavili da je kiseonik adsorbovan na površini aktivnog uglja formirao izvesne funkcionalne grupe, a ova pretpostavka je kasnije detaljno izučavana i dokazana od strane Boehma 1966. godine i Donneta 1968. godine.



Slika 2.3. Kiseonične funkcionalne grupe na površini aktivnih ugljeva: (a) karboksilne (b) hidroksilne (c) laktonske (d) alkoksidne (e) anhidridne (f) laktolne (g) hinonske

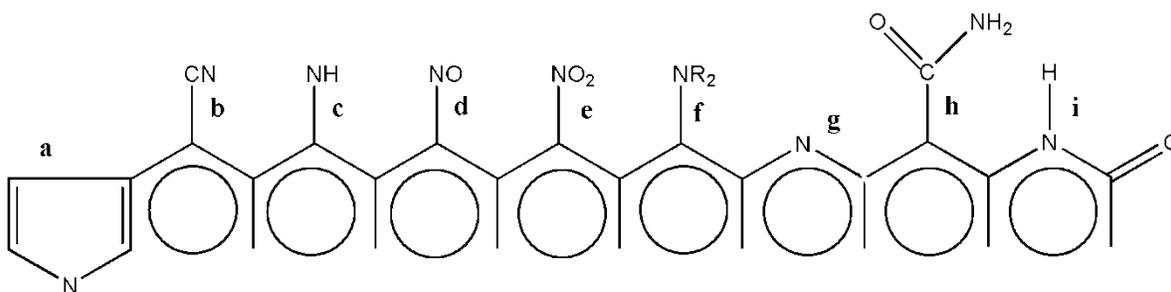
Koncept kiselih i baznih funkcionalnih grupa je kod aktivnih ugljeva prvi definisao Steenberg 1944. godine. Dok su kisele kiseonične grupe detaljno ispitane i opisane, kod baznih funkcionalnih grupa i dalje postoje mnoge nedoumice, a time i prostor za dalja istraživanja. Naime, ustanovljeno je da baznim osobinama aktivnih ugljeva doprinose kiseonične funkcionalne grupe kao što su hromenske, pionske i hinonske grupe, kao i aktivni Luisovi bazni centri u čiju građu ne ulaze heteroatomi već potiču od π elektronske gustine grafenskih ravni.

Kiseli površinski oksidi se formiraju kada se grafit tretira na visokim temperaturama ili kada se dešava reakcija sa oksidacionim agensima iz rastvora, bilo na sobnoj ili povišenoj temperaturi.

Bazni površinske kiseonične grupe se dobijaju tretiranjem površine aktivnog uglja na visokim temperaturama. Tom prilikom se dešava razlaganje kiselih grupa što ostavlja reaktivna mesta na ivicama grafenskih ravni. Prilikom hlađenja ovakvog supstrata u inertoj atmosferi i ponovnom izlaganju vazduhu, kiseonik se vezuje za pomenuta aktivna mesta i gradi bazne funkcionalne grupe [16].

2.4.2. Azotne funkcionalne grupe

Za razliku od kiseonika stepen spontanog vezivanja azota iz vazduha na površini aktivnog uglja je minimalan. Azotne funkcionalne grupe koje postoje u ugljeničnom matriksu su uglavnom posledica prisustva azota u samom prekursoru iz koga je dati aktivni ugalj dobijen. Aktivni ugalj koji sadrži značajan udeo azotnih funkcionalnih grupa se dobija na dva načina, i to: tretiranjem prekursora sa jedinjenjima koja imaju visok sadržaj azota (amonijak, urea, melamin, cijanovodonik) ili sintezom uglja iz prekursora koji sadrži azot u velikom procentu (karbazol, azotni polimeri ili akridin) što je u oba slučaja predmet opsežnih istraživanja u poslednjoj deceniji.



Slika 2.4. Azotne funkcionalne grupe na površini aktivnih ugljeva: (a) pirolne (b) nitrilne (c) prim. amino (d) nitro (e) nitrozo (f) terc. amino (g) piridinske (h) amidne (i) laktamske

Vrsta azotnih funkcionalnih grupa na površini aktivnih ugljeva umnogome zavisi od postupka njegovog dobijanja. Amidne grupe se formiraju amoksidacijom, a pri žarenju je proces praćen prelazom u pirolne i piridinske grupe. Laktamske i imidne grupe se formiraju aminacijom.

Modifikacija aktivnih ugljeva azotnim reagensima u cilju dobijanja dirigovanih acidobaznih karakteristika materijala je od posebnog značaja. Na primer, tretiranjem uglja azotnim reagensima na nižim temperaturama se formiraju blago kisele laktamske, amidne i amino grupe, dok visokotemperaturni tretman povećava sadržaj kvaternernog azota (izmena sa ugljenikom iz grafenskih slojeva), piridina i pirolnih struktura koje se smatraju baznim grupama koje ujedno i povećavaju polarnost krajnjeg proizvoda [16].

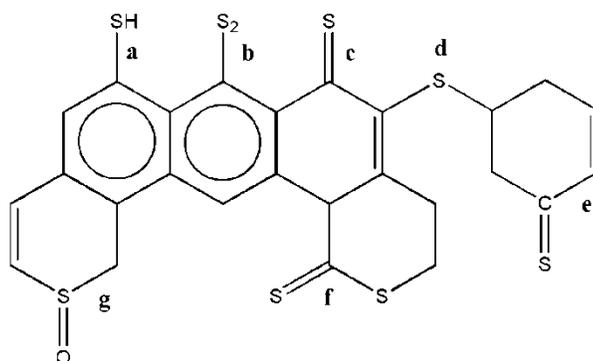
2.4.3. Vodonične funkcionalne grupe

Vodonik je na površini aktivnih ugljeva prisutan kao deo funkcionalnih grupa (karboksilne, laktamske), u obliku molekula hemisorbovane vode ili direktno vezan za ugljenikove atome. Hemijska veza C – H je veoma jaka i termolitički se raskida tek na temperaturama višim od 1200 °C. Utvrđeno je da se adsorpcija vodonika odvija prvenstveno na rubovima kristalita [16].

2.4.4. Sumporne funkcionalne grupe

Sumpor je prisutan u strukturi aktivnih ugljeva u elementarnom obliku (0-5%) i u vidu neorganskih ili organskih jedinjenja. Kompleksi ugljenika sa sumporom su u strukturi aktivnih ugljeva veoma stabilni i ne uklanjaju se ni na temperaturama višim od 1100 °C, osim ukoliko nije prisutna redukciona atmosfera vodonika.

Sumpor ulazi u strukturu aktivnog uglja kapilarnom kondenzacijom, adsorpcijom, hemisorpcijom, kao i reagovanjem sa površinskim kiseoničnim funkcionalnim grupama. Takođe, moguća je i direktna adicija na nezasićene aktivne centre kojom se formiraju sulfidne i sulfoksidne grupe. Supstitucijom u kojoj učestvuju hinonske i fenolne grupe se dobijaju tiohinonske i tiofenolne funkcionalne grupe [16].

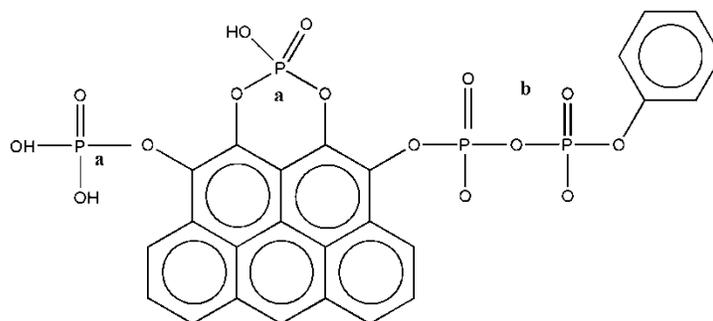


Slika 2.5. Sumporne funkcionalne grupe na površini aktivnih ugljeva: (a) tiofenolne (b) disulfidne (c) tiohinonske (d) sulfidne (e) tiohinonske (f) tiolaktanske (g) sulfoksidne

Značaj sumpornih kompleksa na površini aktivnih ugljeva se ogleda u sprečavanju adsorpcije vode i promociji adsorpcije jona kadmijuma, žive i olova iz vodenih rastvora. Naime, adsorpcioni kapacitet pri adsorpciji ovih metala se povećava usled formiranja jakih veza između jona metala i sumpornih grupa na površini aktivnog uglja [16].

2.4.5. Fosforne funkcionalne grupe

Fosfor se u strukturu aktivnih ugljeva obično uvodi samim aktom hemijske aktivacije sa određenim fosfornim agensom koji se manjim delom transformiše u određenu funkcionalnu grupu. Ovako generesani fosfor u strukturi aktivnog uglja je stabilan na temperaturama ispod 1000 °C. Dokazano je da je fosfor u ugljeničnom matriksu prisutan kao slobodan u obliku alotropske modifikacije crvenog fosfora, kao i hemijski vezanih formi kao što su $-C - P -$ ili $-C - O - P$ [16].



Slika 2.6. Fosforne funkcionalne grupe na površini aktivnih ugljeva:
(a) fosfouglični estri (b) pirofosforna jedinjenja

2.4.6. Funkcionalne grupe halogenih elemenata

Poznato je da tretiranje aktivnih ugljeva parama halogenih elemenata dovodi do stvaranja ugljenično-halogenidnih kompleksa na površini čvrste faze. Reaktivnost halogena, a ujedno i stabilnost dobijenih kompleksa opada u nizu hlor > brom > jod. Vezivanje atoma hlora za ugljenični matriks i nastajanje veoma stabilnih kompleksa se odvija reakcijom adicije na nezasićenim centrima nastalim eliminacijom oksida sa ivica grafenskih slojeva ili supstitucijom vodonika hlorom u alifatičnim grupama na niskim temperaturama. Vezivanje broma iz rastvora se dešava isključivo na nezasićenim centrima grafenskih slojeva, dok se vezivanje broma iz gasovite faze dešava uz izmenu vodonika. Jod se reverzibilno adsorbuje. Kompoziti fluora i ugljeničnih materijala su posebno značajni zbog svojih primena u izradi prevlaka za hard-diskove, u izradi automobilskih delova, poluprovodnika i biomedicinskih implanta [16].

2.5. ZAGAĐENJE ŽIVOTNE SREDINE TEŠKIM METALIMA I BOJAMA

Složena mreža industrijskih, komunalnih, akcidentnih, kao i u krajnjoj liniji, prirodnih faktora dovodi do neželjenog prisustva raznih štetnih materija u životnoj sredini. Značajan broj hemijskih elemenata i jedinjenja se u formi katjona mogu naći u koncentracijama iznad dozvoljenih u proizvodima namenjenim ljudskoj konzumaciji. Rastvoreni katjoni teških metala su stavka na koje se stavlja poseban akcenat prilikom prečišćavanja pijaće vode.

Glavni izvori zagađenja vodnih resursa teškim metalima su železare, galvanizaciona postrojenja, proizvodnja hemikalija, kao i prirodno rastvaranje i izluživanje tla. Kako su teški metali nerazgradivi, njihova koncentracija u industrijskim otpadnim vodama mora biti ispod zakonom definisanih graničnih vrednosti pre ispuštanja u prirodne vodotokove. Teški metali u ljudski organizam mogu dospeti putem hrane, pijaće vode, kože ili udisanjem. Prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji (SZO) u najtoksičnije metale spadaju aluminijum, kobalt, nikal, bakar, cink, kadmijum, živa i olovo. Svi ovi metali se u vodenim rastvorima češće javljaju u jonskoj, a ređe u koloidnoj formi. Osmišljeni su mnogi načini za njihovo uklanjanje iz rastvora. Tu spadaju

taloženje, jonska izmena, filtracija, membransko odvajanje i adsorpcija, kao jedan od najefikasnijih načina uklanjanja [63].

Sintetske boje se svakodnevno koriste u proizvodnji i obradi tekstila, kože, papira, gume, plastike, kozmetike, lekova i hrane [64]. Završni procesi u industrijskoj proizvodnji zahtevaju velike količine vode. U štampanju i bojenju se godišnje prosečno potroši 100-150 m³ vode po toni završnog proizvoda, dok je ukupna godišnja potrošnja sveže vode u Evropi 600 miliona m³. Tekstilna industrija je jedan od najvećih globalnih izvora zagađenja s obzirom na jednak odnos mase tekstilnog proizvoda i hemikalije koja se koristi. U Evropi se godišnje proizvede 108 miliona tona otpadne vode, a 36 miliona tona hemikalija i raznih dodataka mora biti uklonjeno iz te vode. Tekstilna voda predstavlja složen matriks brojnih organskih i neorganskih jedinjenja koji čini procese recikliranja ove otpadne vode veoma teškim za izvođenje. Organski sastojci tekstilne vode su naročit problem zbog svoje toksičnosti, bioakumulacije i nemogućnosti biodegradacije. Cena tretmana ove otpadne vode iznosi u proseku 0,5-2,5 € m⁻³ i ima tendenciju rasta u budućnosti. Otpadne vode često imaju visoke ili niske pH vrednosti, visoke temperature i koncentracije boja koje idu i do 200 mg dm⁻³ [65].

Postoji 100.000 komercijalno dostupnih boja sa godišnjom proizvodnjom od 700 hiljada tona [66]. Tačan podatak o količini boja koja se ispušta u životnu sredinu nije poznat, ali se procenjuje da se 2% korišćenih boja ispušta direktno, dok se dodatnih 10% gubi naknadno tokom bojenja [67].

Boje su u životnoj sredini izvor mnogih problema s obzirom da u koncentracijama manjim od 1 mg dm⁻³ mogu izazvati obojenje prirodne vode sprečavajući prodor sunčevih zraka u dubinu i remeteći fotosintezu kod algi i time negativno utičući na lanac ishrane [68]. Dalje, neke boje su veoma stabilne u prirodnoj sredini poput Reactive Blue 19 čije je poluvreme razlaganja 46 godina na 25 °C i pH 7 [69]. Mnoge boje i produkti njihove eventualne razgradnje su kancerogeni, mutageni ili otrovni za žive organizme [70]. Stoga su boje postale predmet strogih zakonskih regulativa koje obavezuju sve industrijske grane koje koriste boje u velikim količinama da uvedu postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. U konvencionalne tehnike za uklanjanje boja se ubrajaju koagulacija i flokulacija, oksidacija, ozonizacija, membransko odvajanje, kao i adsorpcija na aktivnom uglju [20].

2.5.1. Olovo

Olovo (lat. *plumbum*) je mek, kovan metal plavičasto sive boje koji stajanjem na vazduhu brzo oksiduje i potamni. Predstavlja najteži poznati hemijski element i ujedno element sa najvišim atomskim brojem. U poređenju sa drugim metalima ima slabu električnu provodljivost. Olovo se u prirodi izuzetno retko javlja u elementarnom obliku, a njegove najčešće rude su galenit (PbS), anglezit (PbSO₄), ceruzit (PbCO₃) i minijum (Pb₃O₄) [30]. U tabeli 2.2 su predstavljena osnovna svojstva olova.

Tabela 2.2. Osnovna svojstva olova

Parametar/Veličina	Vrednost/Oznaka
Hemijski simbol	Pb
Atomski broj	82
Standardna atomska masa (A_R) / g mol ⁻¹	207,2
Izotopi	²⁰⁴ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb
Elektronska konfiguracija	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Gustina / g cm ⁻³	11,34
Tačka topljenja / °C	327,46
Tačka ključanja / °C	1749
Oksidaciona stanja	+2, +4
Elektronegativnost (Paulingova skala)	2,33
Energije jonizacije / kJ mol ⁻¹	I: 715,6 II: 1450,5 III: 3081,5
Atomski radijus / pm	175
Kovalentni radijus / pm	146 ± 5
Van der Wallsov radijus / pm	202
Kristalna orijentacija	Kubična
Magnetne osobine	Dijamagnetičan
Električna rezistivnost na 20 °C / nΩ m ⁻¹	208
Termalna provodljivost na 300 K / W m ⁻¹ K ⁻¹	35,3
Jungov modul / GPa	16
Tvrdoća (Mosova skala)	1,5

Primena olova je intenzivna i mnogostruka. Koristi se za izradu baterija i akumulatora, omotača kablova, vodovodnih cevi, u proizvodnji naoružanja, kao zaštita od rendgenskog i radioaktivnog zračenja, u industriji stakla i boja, itd. Tetrametil- i tetraetil-olovo se dodaju benzinskim gorivima kao antidetonatori koji poboljšavaju sagorevanje u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem [71]. Olovo je veoma otporno na koroziju, pa se jaki korozioni agensi poput sulfatne kiseline ponekad čuvaju u sudovima od olova.

Najraniji slučajevi trovanja olovom datiraju još iz antičkih vremena. Trovanje olovom je uglavnom profesionalnog karaktera, mada može biti izazvano i na druge načine. Opasnost od trovanja olovom preko vode za piće postoji kada se u vodovodnoj mreži koriste nove olovne cevi ili kada je protok kroz mrežu sistema mali. Usled korozije olovnih cevi, voda se obogaćuje jonskim formama olova često prelazeći dozvoljeni limit koncentracije. Glavni efekat ovako unešenog olova se kod čoveka manifestuje kroz inhibiciju sinteze hemoglobina i porfirina. Na male količine olova su naročito osetljiva mala deca, odojčad, fetusi i trudne žene, jer je, inače, i sama apsorpcija olova kod dece 4-5 puta veća nego kod odraslih. Prenos olova na plod preko placente počinje već u dvanaestoj nedelji života i nastavlja se tokom razvoja [1].

Olovo se akumulira u skeletu ulazeći u strukturu kostiju umesto kalcijuma što direktno utiče na metabolizam vitamina D. Akutno trovanje olovom je veoma retko, ali kada se desi javljaju se simptomi kao što su zatvor, anemija, gastrointestinalne smetnje, i postepena paraliza mišića, posebno mišića ruku, letargija, i slično. Takođe, kao posledica akutnih trovanja, mogu se javiti teška oštećenja u radu bubrega, jetre, mozga i centralnog nervnog sistema, dok dugotrajno izlaganje manjim količinama olova vodi ka sterilitetu, spontanim pobačajima i poremećajima u razvoju ploda. Rezultati dugotrajnih epidemioloških studija ukazuju da prenatalna izlaganja olovu mogu dati rane efekte na mentalni razvoj dece do četvrte godine. Dodatni zdravstveni efekti su primećeni kod dece sa koncentracijom olova u krvi od $400 \mu\text{g dm}^{-3}$. Gastrointestinalni simptomi kod radnika izloženih olovu su primećeni pri koncentraciji olova u krvi od $400\text{-}600 \mu\text{g dm}^{-3}$. Inače, nema dokaza da je olovo kancerogeno niti teratogeno za čoveka, a dokazi o njegovoj mutagenosti su ograničeni [1].

Izmerene koncentracije olova u prirodnim vodama se kreću u opsegu $0,4\text{-}0,8 \text{ mg dm}^{-3}$ i mogu poticati od rastvaranja krečnjaka i depozita galenita. U površinskim i podzemnim vodama ga ima u tragovima (oko $0,04 \text{ mg dm}^{-3}$). Industrijski izvori, a naročito rudarski kopovi mogu da dovedu do lokalnih zagađenja. USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) navodi da ljudi koji žive u ruralnoj sredini u organizam dnevno unose $40\text{-}60 \mu\text{g}$ olova putem vazduha, hrane, vode i prašine. Ista agencija procenjuje dnevni unos olova na $0,1 \mu\text{g}$ kod odraslih, odnosno, $0,5 \mu\text{g}$ kod dvogodišnje dece. Sa druge strane, SZO smatra da je uobičajeni dnevni unos za gradsko stanovništvo u opsegu $6\text{-}9 \mu\text{g}$. Dokazano je da 90% olova koje se u organizam unese udisanjem vodi poreklo iz izduvnih gasova automobila koje koriste benzin sa dodatkom olova. USEPA navodi kao podatak da 44% osnovnog dnevnog unosa olova kod dece potiče od unošenja prašine, i to u proseku oko $0,1 \text{ g}$ prašine dnevno [1].

Olovo se u česmenskoj vodi retko javlja u koncentracijama većim od $5 \mu\text{g dm}^{-3}$ sem ukoliko nije prisutan efekat rastvaranja olovnih vodovodnih cevi koji kao posledicu daje daleko veće koncentracije. Na efekat rastvaranja olovnih cevi utiču pH vrednost vode, temperatura, tvrdoća vode, vreme njenog zadržavanja u cevima, itd. Meke i kisele vode rastvaraju više olova iz cevi. Koncentracija olova u česmenskoj vodi je najveća u jutarnjim časovima jer se akumulacija velikim delom odvija preko noći [1].

USEPA je pronašla olovo u koncentracijama većim od $5 \mu\text{g dm}^{-3}$ u $75,5\%$ od 1200 raznih izvorišta podzemne vode, sa srednjom vrednošću od $26 \mu\text{g dm}^{-3}$ gde je raspon koncentracija bio od 5 do $380 \mu\text{g dm}^{-3}$. Dalje, ista agencija je 1988. godine procenila da manje od 1% javnih vodovoda u SAD sadrži olovo u koncentracijama većim od $5 \mu\text{g dm}^{-3}$ [1].

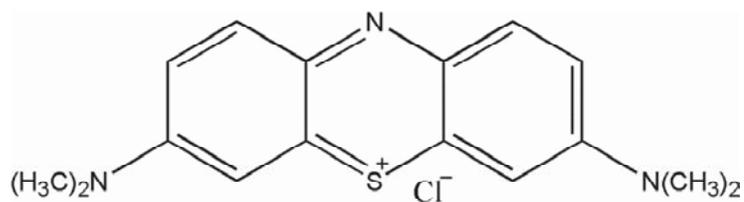
Dozvoljena koncentracija olova u pijaćoj vodi je pitanje zakonskih regulativa i imala je veoma različite vrednosti tokom vremena u različitim državama. U prvom izdanju Smernica za kvalitet voda za piće iz 1984. godine data je preporuka od $50 \mu\text{g dm}^{-3}$ bazirana na zdravstvenim razlozima. USEPA donosi 1988. godine preporučenu maksimalno dozvoljenu koncentraciju od $20 \mu\text{g dm}^{-3}$. Godine 1991. je usvojena neobavezujuća maksimalno dozvoljena koncentracija od $0 \mu\text{g dm}^{-3}$, a maksimalno dozvoljena koncentracija od $15 \mu\text{g dm}^{-3}$ kao nivo vrednosti koju rutinske tehnike prečišćavanja voda treba da dostignu. Godine 1993. SZO je predložila vrednost od $10 \mu\text{g dm}^{-3}$, imajući u vidu činjenicu da je olovo kumulativni otrov. Ista vrednost je zadržana u

Smernicama iz 2004. godine. Prema preporuci EU (Directive 98/83/EC) i po srpskom Pravilniku o higijenskoj ispravnosti voda za piće (Sl. List SRJ 42/98) granična vrednost za olovo je trenutno $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ [1].

Uklanjanje jona olova iz zagađenih voda adsorpcijom je ispitano na mnogim jeftinim adsorbensima specifične strukture, a rezultati uklanjanja su prezentovani u značajnim naučnim radovima. Među ove materijale se ubrajaju: treset [72], mineral geotit [73], hidratizirani gvožđe i aluminijum oksidi [74], granulirani gvožđe oksid [75], veštačke anjonske gline [76], biopolimeri [77], crveni mulj [78], prirodni i modifikovani zeoliti [79], koralni pesak [80], i slično.

2.5.2. Metilen plavo

Metilen plavo (MP) je heterociklično aromatično jedinjenje koje pripada grupi katjonskih fenotiazinskih boja. Na sobnoj temperaturi, metilen plavo predstavlja maslinasto zeleni prah sa karakterističnim mestimičnim svetlucavim odsjajem. U vodi lako disosuje na MP katjon i Cl^- i rastvara se dajući tamno plavu boju rastvora. Važnija svojstva ovog jedinjenja su data u tabeli 2.3 [81], a njegova strukturna formula je predstavljena na slici 2.7.



Slika 2.7. Strukturna formula boje metilen plavo

Akutno izlaganje ovoj boji, kod čoveka može dovesti do ubrzanog rada srca, povraćanja, cianoze, žutice, i nekroze tkiva. Kada se proguta ova boja može izazvati mučninu, dijareju i gastritis, a veće doze mogu dovesti do bolova u stomaku i grudima, glavobolju, izraženo znojenje, dezorijentisanost, i methemoglobinemiju. U kontaktu sa kožom nisu uočena negativna dejstva, a u kontaktu sa očima može doći do mehaničke iritacije oka. Nisu poznata dejstva dugotrajnog izlaganja čoveka metilen plavom [82].

Dobijanje metilen plavog je proces zanimljiv i sa naučne i sa tehničke strane. Tretiranjem dimetilanilina solima nitritne kiseline se prvo dobija *p*-aminodimetilanilin koji se dalje oksiduje u kiseloj sredini sa drugim molekulom dimetilanilina uz simultano uvođenje tiosulfonske grupe. Oksidacijom tiosulfonske kiseline dolazi do zatvaranja prstena i formiranja molekula boje [83].

Metilen plavo se koristi u štamparskoj industriji za bojenje, u hemiji kao redoks indikator, i u medicini za lečenje nekih oboljenja. Jedna od značajnijih primena ove boje u domenu karakterizacije nekih poroznih materijala se svodi na ispitivanje adsorpcije metilen plavog na tom materijalu pod definisanim uslovima. Adsorpcija metilen plavog na aktivnim ugljevima, glinama, oksidnim kompozitima, i drugim poroznim materijalima obezbeđuje grub uvid u nivo poroznosti

ovih materijala i njihove opšte adsorpcione osobine, a dobijeni podaci su lako uporedivi sa rezultatima sličnih ispitivanja.

Tabela 2.3. Osnovna svojstva metilen plavog

	Izraz/Vrednost
Generički naziv	Methylene Blue
Hemijski naziv (IUPAC)	3,7-bis(Dimetilamino)-fenotiazin-5-ium hlorid
Kolor indeks (CI)	52015
λ_{\max} / nm	668
Molekulska formula	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Molekulska težina / $g\ mol^{-1}$	320
Tačka topljenja / $^{\circ}C$	100-110 (uz razlaganje)
Tačka ključanja / $^{\circ}C$	Razlaže se
Zapremina molekula / $cm^3\ mol^{-1}$	241,9
Prečnik molekula / nm	0,8
Dužina molekula / nm	1,69
Visina molekula / nm	0,74
Debljina molekula / nm	0,38

2.6. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE AKTIVNIH UGLJEVA

Površina aktivnih ugljeva poseduje i kisela i bazna svojstva koja umnogome diktiraju i njihovu reaktivnost, a time i oblast njihove primene. Amfoterni karakter aktivnih ugljeva je u bliskoj vezi sa funkcionalnim grupama prisutnim na njihovoj površini. Određivanje tipa, vrste i koncentracije funkcionalnih grupa na površini aktivnih ugljeva zahteva spregu nekoliko različitih metoda. Struktura površine ugljeničnih materijala, pored njihove specifične površine i poroznosti, dobija sve veći značaj od osamdesetih godina prošlog veka. Nije preterano reći da je u poslednjih par decenija lavina novih karakterizacionih tehnika iskorišćena za proučavanje aktivnih centara na površini ugljeničnih materijala, njihove građe, reaktivnosti i mogućnosti ciljane modifikacije, a sve ovo u kontekstu različitih oblasti primene. Uzimajući u obzir složenost strukture ugljeničnih materijala, kao i širinu oblasti njihove primene, jedna metoda je nedovoljna za njihovu potpunu karakterizaciju. Stoga se u praksi koristi veći broj komplementarnih karakterizacionih metoda koje se zasnivaju na kiselinsko-baznim titracijama, instrumentalnim tehnikama koje koriste razne vrste zračenja ili jako elektromagnetno polje, sistemima za ispitivanje termodinamičkih parametara itd. [84].

Cikličnom voltametrijom je na površini aktivnih ugljeva dokazano prisustvo red-oks parova koji nakon termičkog tretmana (oksidacije) nestaju, ali se javlja povećanje i katodne i anodne

struje kao posledica prisustva samo oksidovanih elektrohemijski aktivnih vrsta. Prisustvo hinonskih grupa je dokazano polarografskom tehnikom.

2.6.1. Elementarna analiza

Elementarnom analizom aktivnog uglja se vrši određivanje hemijskih elemenata i njihovog masenog udela u strukturi uzorka. Postupak se svodi na određivanje sadržaja ugljenika, vodonika, azota i sumpora. Veoma mala količina uzorka se spaljuje na visokim temperaturama (npr. 1200 °C) u struji kiseonika, pri čemu se sav ugljenik konvertuje u ugljen-dioksid, vodonik u vodenu paru, sumpor u sumpor-dioksid, a organski azot se redukuje do gasovitog azota. Detekcija dobijenih gasova zavisi od samog instrumenta i može biti kulometrijska, hemiluminiscentna ili bazirana na elektrohemijskim senzorima. Apsolutna greška merenja komercijalnim instrumentima je 0,3% od mase uzorka, a granica detekcije je 0,01-0,1%. Sadržaj kiseonika se izračunava oduzimanjem zbira procenata drugih elemenata od 100% [16].

2.6.2. Opšta fizičko-hemijska karakterizacija

Metoda koju je šezdesetih godina XX veka razvio H. P. Boehm se zasniva na selektivnoj neutralizaciji kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini aktivnog uglja serijom baza različite jačine uz pretpostavku da se svaka kiselna funkcionalna grupa date konstante pKa može neutralizovati bazom koja ima veću vrednost ove konstante. U metodi se koriste sledeće baze: natrijum-hidrogenkarbonat (pKa=6,37), natrijum-karbonat (pKa=10,25) i natrijum hidroksid (pKa=15,74). Pretpostavlja se da natrijum-hidrogenkarbonat neutralizuje samo karboksilne grupe, natrijum-karbonat karboksilne i fenolne grupe, a natrijum-hidroksid sve prisutne kisele grupe na površini aktivnog uglja. Baze natrijuma su odabrane jer neutralizacijom ne daju taloge, niti stupaju u druge specifične reakcije sa aktivnim ugljem. Nedostatak ove metode leži u samoj pretpostavci da se vrši neutralizacija samo kiseoničnih kiselih funkcionalnih grupa, zanemarujući azotne, fosforne, sumporne i druge kisele funkcionalne grupe. Inače, metoda je brza, jednostavna i ima dobru reproduktivnost [85].

Na osnovu Boehmovih titracija je dokazano da se različiti tipovi funkcionalnih grupa javljaju na površini uzoraka kada se vrsta i jačina oksidacionog sredstva u pripremi drastično razlikuju. Tako je značajan porast u broju kiselih grupa uočen kod velikog broja ispitivanih uzoraka aktivnih ugljeva nakon oksidacije, uz smanjenje broja baznih grupa.

Po analogiji sa titracijom bazama različite jačine, vremenom je razvijena ideja određivanja i baznih funkcionalnih grupa na površini aktivnih ugljeva koja se zasniva na njihovoj neutralizaciji kiselinama različite jačine. Porast u adsorpcionom kapacitetu kiselina (odnosno nastanku soli) je ustanovljen da raste u nizu: hlorovodonična < azotna < perhlorna kiselina. Određivanje jakih baznih grupa na površini uzorka je proučavano i u nevodnim rastvaračima, kao što je, na primer, toluen kod koga se minimizira fizička adsorpcija kiselina na materijalu i omogućuje direktno određivanje baznih centara. Metoda koja je najčešće korišćena u praksi i koja se najčešće sreće u literaturi je titracija rastvorom hlorovodonične kiseline na osnovu koje se određuju ukupne bazne

funkcionalne grupe aktivnih ugljeva, a njihovo razvrstavanje, odnosno, detaljna identifikacija se zaobilazi radi pojednostavljenja.

Iako se Boehmove titracije često primenjuju, do danas nije izvršena standardizacija ove metode, pa nema jasno definisane metodologije, to jest, postupka za njihovo izvođenje. Sve reference se u većini modernih radova pozivaju na radove H. P. Boehma, iako sama procedura nije u potpunosti ispoštovana. Ovaj minhenski naučnik se već dugo godina bavi strukturnom analizom površina i njegova metoda se često primenjuje i citira u mnogim radovima gde se prezentuje ispitivanje aktivnih ugljeva u različite svrhe. Jedini problem usled nedostatka standardnog postupka za izvođenje Boehmovih titracija je nemogućnost, odnosno, neefikasnosti upoređivanja literaturnih podataka zato što u eksperimentima odnos količina aktivnog uglja i baze u reakcionom sudu, vreme kontaktiranja, način određivanja završne tačke titracije, kao i način uklanjanja ugljen-dioksida iz sistema nije uvek isti [86].

Određivanje gustine aktivnih ugljeva, sadržaja pepela i vlage, katjonoizmenjivačkog kapaciteta i slično su tehnike kojima se dobija slika o strukturi ispitivanih uzoraka, ali i njihovoj reaktivnosti i mogućnosti primene u odgovarajućim situacijama. Gustina aktivnog uglja je veličina koja govori o makroskopskoj ekspresiji njegove poroznosti, a time i o izgledima za odgovarajuću primenu. Gustina može biti nasipna i čestična što se i obavezno navodi pored prikazanog rezultata. Nasipna gustina predstavlja odnos na vagi izmerene mase materijala i njegove grubo određene zapremine u graduisanom sudu (najčešće menzuri), dok se čestična gustina određuje piknometrom i odnosi se na gustinu same čvrste faze pri čemu se vazduh prisutan između čestica na ovaj način eliminiše.

Sadržaj pepela i vlage su strukturna kategorija i mogu ukazivati na put konverzije iz korišćenog prekursora, odnosno na reaktivnost površine kada je u pitanju vezivanje vlage iz spoljašnje sredine. Obično ugljevi koji imaju visoke vrednosti sadržaja pepela, pokazuju i slabiju adsorpcionu moć prema nekim adsorptivima. Isto važi i za sadržaj vlage. Udeo pepela u strukturi aktivnog uglja varira od 1 do 12%. Pepeo se uglavnom sastoji iz silicijum-dioksida, aluminijum-oksida, i soli gvožđa, alkalnih i zemnoalkalnih metala. Pepeo povećava hidrofilnost aktivnih ugljeva što mu daje priličnu prednost kada se u praškastoj formi koristi u tretmanu vode. Gvožđe, alkalni i zemnoalkalni metali imaju katalitički efekat tokom faze aktivacije menjajući raspodelu pora tako što favorizuju nastanak većih pora. Inače, izvesni rastvorni sastojci pepela se mogu ukloniti ispiranjem uglja rastvorima slabih kiselina [87].

Katjonoizmenjivačka sposobnost adsorbensa je definisana vrednošću katjonoizmenjivačkog kapaciteta koja se izražava po jedinici ekvivalenta, odnosno broju izmenjenih jonskih vrsta po jedinici mase adsorbensa. Što je ova vrednost veća, opravdano je očekivati i uklanjanje određenih katjona iz rastvora u većoj meri uz njihovu izmenu sa protonima ili katjonima iz neorganske frakcije uzorka.

Sve ove veličine se kao standardene stavke deklariraju pri prodaji aktivnog uglja. Sa druge strane, o praktičnom značaju ovih veličina govori i to da se danas retko može naći citiraniji naučni rad koji je baziran na proučavanju adsorpcionih svojstava određenog aktivnog uglja, njegove sinteze iz odgovarajućeg originalnog prekursora ili instrumentalne strukturne karakterizacije, a da pritom autori nisu naveli rezultate određivanja ovih opštih parametara.

2.6.3. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija (IR) se rutinski primenjuje za kvalitativnu analizu mnogih ugljeničnih materijala. Uzorak se ispituje pri raznim frekvencama infracrvenog zračenja, tako da se na vrednostima koje odgovaraju pojedinim energijama veza, očekuje apsorpcija zračenja i javljanje pika karakterističnog za datu funkcionalnu grupu. Različiti pikovi u spektru odgovaraju različitim fenomenima hemijske veze u molekulu. Na primer, valencione vibracije (γ), simetrične i asimetrične, potiču od promene dužine, a deformacione vibracije (δ) od promena uglova hemijske veze [88].

Dodatak za Furijeovu analizu obezbeđuje smanjenje šuma, upotrebu viših energija u postupku i bolju rezoluciju spektara. Dobijeni pikovi u spektru se pripisuju određenim funkcionalnim grupama na osnovu tabličnih podataka i neophodnog iskustva u tumačenju IR spektara. Nekada nije moguće nedvosmisleno dokazati prisustvo određene grupe, naročito u spektralnom opsegu $1550-1700\text{ cm}^{-1}$. Značajne promene u površinskoj strukturi ugljeničnih materijala usled modifikacije, su često prezentovane u skorije vreme u radovima objavljenim u vrhunskim međunarodnim časopisima. Spektri aktivnih ugljeva snimljeni u transmisionom modu se tradicionalno dobijaju uz pomoć KBr pilule. Uglavnom se sprašeni i osušeni uzorak pod visokim pritiskom komprimuje u smešu sa čvrstim kalijum-bromidom visoke čistoće. Međutim, kako vlaga, koja se prilikom ovakvog „tabletiranja“ ne može izbeći, utiče na rezultate snimanja, često se koriste alternativne ili modifikovane IR tehnike gde se ubrajaju DRIFT (diffuse reflectance), FTIR-PAS (photoacoustic spectroscopy) ili ATR (Attenuated total reflectance) infracrvena spektroskopija i slično. U tabeli 2.4 su dati tipični spektralni opsezi javljanja signala najčešćih organskih grupa [88].

Tabela 2.4. Tipični opsezi javljanja signala nekih funkcionalnih grupa

Funkcionalna grupa	Spektralni opseg pika (cm^{-1})		
	1000-1500	1500-2050	2050-3700
Valenciona vibracija C – O kod etara	1000-1300		
Etarski mostovi između prstenova	1230-1250		
Ciklični etri koji sadrže C-O-C-O-C grupe	1025-1141		
Alkoholi	1049-1276		3200-3640
Valenciona vibracija C – OH	1000-1220		
Veza O – H	1160-1200		2500-3620
Veza C = O	1100-1500	1590-1600	
Valenciona vibracija aromatične C=C veze		1585-1600	
Hinoni		1550-1680	
Karboksilne kiseline	1120-1200	1665-1760	2500-3300
Laktioni	1160-1370	1675-1790	
Anhidridi	980-1300	1740-1880	
Ketoni			2080-2200
Valenciona vibracija C – H veze			2600-3000

2.6.4. Tehnike za određivanje specifične površine i dimenzija pora

Pionirski poduhvati u oblasti određivanja površine prahova i poroznih materijala su se isprva bazirali na upotrebi radioaktivnih indikatora i adsorpciji raznih boja. Paneth je još 1910. godine postavio tezu da zasićenje koje nastaje pri adsorpciji boje na neorganskom prahu odgovara formiranju monomolekulskog adsorpcionog sloja. Uprkos mnogim nerešenim problemima, adsorpcija boje je postala prva tehnika za određivanje površine prahova.

Nastup Langmuirove predstave o adsorpciji 1916. i 1918. godine je kod drugih naučnika toga doba razvio ideje o upotrebi adsorpcije gasa za određivanje površine materijala. Najčešći gasovi koji se koriste su azot i argon jer obezbeđuju nabolje rezultate. U specijalnim instrumentima za merenje poroznosti, osušeni uzorak poznate mase se dovodi u kontakt sa gasom na različitim pritiscima i pritom se meri na kom odnosu pritisaka se koja zapremina gasa adsorbovala. Na osnovu toga nije moguće odmah zaključiti kolika je specifična površina materijala i kakva je njegova raspodela pora, već se u radu moraju primeniti određeni teorijski modeli koji imaju važne matematičke, strukturne i analitičke elemente [89]. Ti modeli se uglavnom baziraju na konstruisanju grafika sa različitim zavisnostima. U ovoj studiji je korišćeno ukupno osam modela, tj. osam različitih pristupa kako bi se odredili različiti elementi poroznosti ispitivanih aktivnih ugljeva.

Raznolikost načina za određivanje specifične površine i veličine pora poroznih materijala se isprva može činiti zastrašujućim. Stoga je za najosnovnije potrebe karakterizacije praškastih materijala koji su predmet ove disertacije neophodno izvršiti kratko upoznavanje sa najčešćim tehnikama i metodama izračunavanja specifične površine i svojstvima dimenzija pora. U tabeli 2.5 je navedena međuzavisnost nekih osnovnih parametara koji su uobičajeni u svakodnevnom laboratorijskom radu [89].

Tabela 2.5. Korelacija relativnog pritiska, fenomena i modela adsorpcije

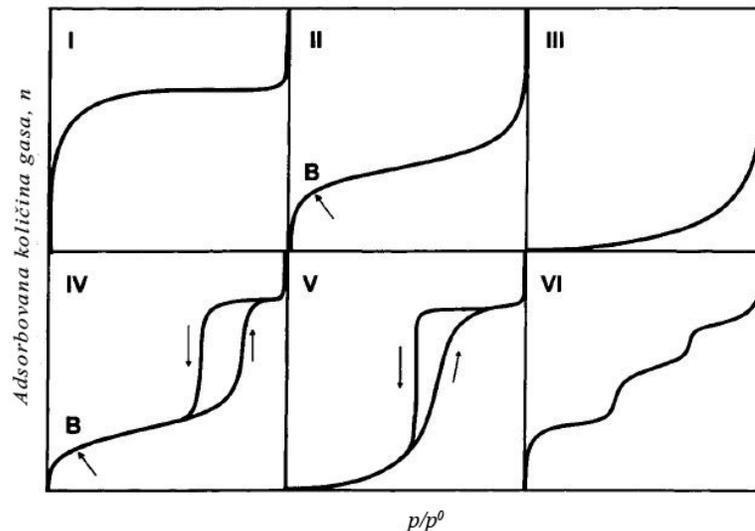
Odnos p/p^0	Mehanizam	Model računanja
$1 \cdot 10^{-7}$ do 0,02	Ispuna mikropora	HK, DR
0,01 do 0,1	Formiranje submikrosloja	DR
0,05 do 0,3	Potpuno formiranje monosloja	BET
>0,1	Formiranje više slojeva	t -grafik, α_s -grafik
>0,35	Kapilarna kondenzacija	BJH, DH
0,1 do 0,5	Kapilarna ispuna	BJH

Metoda Brunauer, Emmetta i Teller (BET metoda) je najpoznatiji i najčešće korišćen model za interpretaciju višeslojne adsorpcije gasa pri porozimetrijskim analizama. Temelji ove teorije su postavljeni 1938. godine zajedničkim radom ove trojice naučnika, a metoda se do danas održala kao najidealnija metoda za određivanje površine adsorbenasa, katalizatora i uopšteno mnogih poroznih materijala. Ova metoda daje korisnu osnovu za specifikaciju patenata ili poređenje adsorbenasa koji se ispituju u dve ili više različitih laboratorija [89].

Eksperimentalni rad pri određivanju površine BET metodom se bazira na fizisorpciji azota na niskim temperaturama (77 K) i odvija se u dve faze. Pre svega je neophodno konstruisati dijagram i sa njega odrediti monoslojni kapacitet azota (n_m), a potom i preračunati specifičnu površinu što zahteva poznavanje prosečne površine (σ) koju zauzima svaki molekul u monosloju. BET jednačina je u svojoj linearnoj formi data kao:

$$\frac{p/p^\circ}{n(1-p/p^\circ)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p^\circ) \quad (2.18)$$

Veličine p i p° su ravnotežni i saturacioni pritisak gasa na temperaturi adsorpcije, n je ukupna količina adsorbovanog gasa, dok se veličina n_m odnosi na količinu jednog adsorbovanog sloja (monosloj). Veličina C je BET konstanta. Grafički prikaz $(p/p^\circ)/[n(1-p/p^\circ)]$ u zavisnosti od p/p° bi trebao imati manje-više pravolinijski karakter sa nagibom $s=(C-1)/n_m C$ i odsečkom na ordinati $i=1/n_m C$. Zapremina monosloja V_m je data kao $1/(s+i)$. Na slici 2.7 je prikazano šest osnovnih tipova izoterme koji se mogu dobiti u radu. Na prikazanim graficima se uviđa takozvana B-tačka koja označava granicu između monoslojne i višeslojne adsorpcije i definisana je na početku srednjeg, skoro linearnog dela adsorpcione izoterme [89].



Slika 2.7. Osnovni tipovi izoterme

Tip I izoterme se sreće kod čvrstih materijala koji imaju vrlo fine čestice. Kod njih se između susednih zidova pora javlja preklapanje polja sila izazivajući porast u energiji interakcije između površine čvrste faze i molekula gasa. Ova pojava za posledicu favorizuje adsorpciju, naročito na nižim pritiscima. Tip I karakteriše skoro horizontalni plato na izotermi usled toga što adsorpcija postiže graničnu vrednost jer su pore nedovoljno široke da bi omogućile formiranje više od jednog sloja. Ovaj tip izoterme je generalno svojstven hemisorpciji, ali i fizisorpciji na

izrazito mikroporoznim aktivnim ugljevima i ugljeničnim molekulskim sitima, takođe, može dati ovakav oblik izoterme [90].

Tip II odgovara višeslojnoj adsorpciji. Generalno, na ovom tipu krivih se uviđa jedan izrazito linearni deo čiji je početak od strane Emmetta i Brunauera nazvan B-tačka. Smatra se da je na ovoj tački monosloj potpuno formiran što se i koristi za određivanje monoslojnog kapaciteta [90].

Kod tipa III se konveksnost prema x -osi proteže dužinom cele izoterme, dok kod tipa V izoterma postiže plato pri dosta visokim relativnim pritiscima (na primer, višim od 0,5) i to u polju kome odgovara višeslojna adsorpcija. Konveksnost izoterme se tumači tako da čestice koje su se već adsorbovale, teže da poboljšaju adsorpciju drugih čestica iz dubine faze. Zaključuje se da su ovde interakcije između čestica adsorbata od primarnog značaja. Slabe interakcije na početku adsorpcije (pri nižem relativnom pritisku) rezultuju u slabije izraženoj adsorpciji. Kako pritisak raste i nove čestice se adsorbuju, privlačenje među česticama adsorbata sve više favorizuje adsorpciju pa izoterma postaje konveksna. Tip III se postiže u slučaju nepolarnih adsorbena, a tip V na mezoporoznim ili mikroporoznim adsorbensima, pri adsorpciji i polarnih i nepolarnih adsorbata. Ovim tipovima izoterma su sklone adsorpcije vodene pare na raznim vrstama aktivnih ugljeva [90].

Tip IV je karakterističan za mezoporozne adsorbense. Ovaj tip izoterme prati isti put kao i izoterma II za niske vrednosti relativnih pritisaka sve do pada nagiba na višim pritiscima. Na pritisku zasićenja, izoterma zalazi u deo kontinualne adsorpcije. Ovaj deo izoterme, paralelan x -osi, se pripisuje ispuni velikih pora kapilarnom kondenzacijom. IV tip izoterme se sreće kod oksidnih gelova i nekih poroznih ugljeničnih materijala [89,90,91].

Za dati sistem adsorbens-adsorbat za koji je energija adsorpcije za prvi sloj visoka, pa je kao posledica toga vrednost C takođe visoka, relativni pritisak koji odgovara monoslojnom kapacitetu je nizak ($<0,05$) pa je i B tačka na grafiku na određeni način oštra. Nasuprot ovome, kada su energija adsorpcije i vrednost C niske ($C < 20$), a relativni pritisak koji odgovara monoslojnom kapacitetu je visok, onda je i B tačka loše definisana [89].

Argon se često spominje kao alternativa za određivanje površine materijala jer je hemijski inertan, a njegovi molekuli su simetrični i monoatomske. Iako je polarizabilnost argona i azota veoma slična, njihove elektronske strukture se razlikuju. Azot je po IUPAC-u prihvaćen kao standardni adsorptiv za BET metodu jer ima permanentni kvadrupolni momenat odgovoran za dobro definisani monosloj na većini ispitivanih površina [91].

U ranom radu Brunauera, Emmetta i Teller je potvrđeno da II tip izoterme azota na različitim adsorbensima daje linearnu BET krivu u opsegu p/p° odnosa od 0,05 do 0,35. Oblast i dužina opsega linearnosti BET krive zavisi od ispitivanog sistema i radne temperature. Preporučena procedura je da se napravi statistička analiza onog dela krive koji uključuje i B tačku. Ovakav pristup uključuje i određen stepen subjektivne kvalitativne procene i iz tog razloga uvek je bitno dobiti razne p/p° odnose za koje je BET grafik linearan [89].

Metoda sa jednom tačkom se nekada primenjuje kao uporišni pristup BET metode za rutinske analize i obuhvata određivanje jedne tačke na izoterma uglavnom u okviru BET opsega

uz pretpostavku da je C dovoljno veliko da da skoro nulto presecanje sa ordinatom. U tom slučaju je $C-1 \sim C$, pa se može napisati:

$$n_m = n(1 - p/p^\circ) \quad (2.19)$$

Validnost ovako pojednostavljenog pristupa je svakako jako zavisna od samog oblika izoterme, ali greške nisu značajne ukoliko je $C \sim 100$.

Teoretski značaj B-tačke je opravdan kada je za 12 različitih adsorbena utvrđeno da vrednosti n_m odgovaraju B tačkama na izotermama u opsegu manjem od 10%. Ova teorija se ne odnosi na VI tip izoterme koji je najprostiji tip sloj-po-sloj višeslojne adsorpcije [89].

Specifična površina materijala, a , se BET metodom dobija iz monoslojnog kapaciteta, n_m , upotrebom jednačine 2.20:

$$a(BET) = n_m N_a \sigma \quad (2.20)$$

gde je N_a Avogadrov broj, a σ je prosečna površina zauzeta od strane svakog molekula u popunjenom monosloju. Upotreba jednačine 2.20 je u svakom slučaju zavisna od činjenice da li je vrednost za σ već poznata ili se može odrediti nekom drugom dostupnom tehnikom. Emmett i Teller su 1937. godine predložili da se σ izračunava iz gustine tečnog adsorptiva u dubini tečne faze, pa je onda:

$$\sigma = f \left(\frac{M}{\rho N_a} \right)^{2/3} \quad (2.21)$$

gde je f faktor pakovanja koji za heksagonalno blisko pakovanje iznosi 1,091, ρ je apsolutna gustina tečnog adsorptiva na radnoj temperaturi, a M je molarna masa adsorptiva. Veličina σ je do izvesne mere zavisna od prirode interakcija između adsorbensa i adsorbata, površinske strukture adsorbensa i radne temperature. Monosloj se najbolje gradi ukoliko su interakcije između adsorbensa i adsorbata relativno jake, a radna temperatura nije previše visoka. Gustina monosloja je kontrolisana i površinskom strukturom adsorbensa, iako adsobat ne mora biti striktno „kompatibilan“ sa kristalnom strukturom adsorbensa [89].

Pokretljivost (mobilnost) adsorbovanih molekula je uslovljena visinom energetske barijere, ψ_b među adsorpcionim mestima i zavisi od dostupne termalne energije, kT . Visoka energetska barijera postoji u slučaju kada postoje jake interakcije između adsorbensa i adsorbata [89,91].

2.6.4.1. Određivanje zapremine mezopora

Najčešće se ukupna specifična zapremina pora (V_p) kod poroznih adsorbensa određuje kao zapremina tečnosti adsorbovane na prethodno definisanom odnosu p/p° (obično 0,95). Ukoliko IV tip ima izražen plato koji seče y -osu pod uglom bliskim 90° , može se izvršiti određivanje sa prihvatljivom tačnošću za ukupnu zapreminu mezopora. Količina adsorbata (n) na platou je mera adsorpcionog kapaciteta i smatra se da bi se vrednost za V_p odredila, adsobat mora da ima normalnu zapreminu tečnosti V_m na radnoj temperaturi. Ovo pravilo je poznato kao Gurvichevo pravilo.

Poroznost (ε) se definiše kao odnos ukupne dostupne zapremine pora V_p i zapremine adsorbensa koju on zauzima u prostoru na makroskopskom nivou. Data je jednačinom 2.22:

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_p + V_s}$$

(2.22)

gde je V_s nedostupna zapremina čvrstog tela.

Odnos specifične zapremine pora i specifične površine materijala, V_p/a , se već godinama koristi kao jednostavan način za karakterizaciju veličine pora. Ovaj odnos, kada se primeni na grupu pora, je poznat i kao hidraulički radijus, r_h . Na primer, ako je mezoporozna struktura sastavljena iz većeg broja raznih pora sa otvorenim krajevima i cilindrima koji nisu povezani, onda se srednji radijus pora može predstaviti jednačinom 2.23:

$$r_p = \frac{2V_p}{a}$$

(2.23)

Ovaj pristup se bazira na pretpostavci da je specifična površina (a) ograničena na zidove cilindričnih pora [89,91].

2.6.4.2. Izračunavanje distribucije mezopora

U periodu od 1945. do 1970. godine su predstavljene mnoge zanimljive matematičke procedure za izračunavanje distribucije pora iz izotermi adsorpcije azota. Sve teorije su se bazirale na primeni Kelvinove jednačine za procenu veličine pora. Najpoznatije metode su: Barrett, Joyner i Halenda (1951.) koja se i danas ubedljivo najviše koristi, Cranston i Inklez (1957.), Dollimore i Heal (1964.) i Robertsova metoda (1967.). U ranom radu u ovoj oblasti je dominirala aproksimacija da su sve pore cilindričnog oblika [91].

Iako bi u idealnom slučaju bilo najbolje koristiti dva ili više adsorptiva za dobijanje izotermi, od kojih se kao najbolji spominju azot i argon, azot je ipak priznat kao standardni adsorptiv koji se koristi u BET metodi i koji daje relevantne i uporedive rezultate. Njegove glavne prednosti u ovom slučaju se svode na to da je debljina monosloja koju on gradi pri adsorpciji na ispitivanom čvrstom materijalu, umnogome nezavisna od dimenzija čestica tog materijala, kao ni od njegove površinske strukture. Pri radu postoje izvesne pretpostavke ili ograničenja kojih se treba pridržavati. To su:

- Da je Kelvinova jednačina primenljiva u celom opsegu dimenzija mezopora;
- Meniskus krive je kontrolisan veličinom i oblikom pora;
- Pore su stabilne, čvrsto građenih zidova i jasno izraženih oblika;
- Distribucija je ograničena na oblast mezoporoznosti;
- Ispuna ili oslobađanje adsorptiva iz pora su nezavisni od mesta u sistemu pora;
- Adsorpcija na zidovima pora se odvija na identičan način kao i na otvorenoj površini.

Relacija između zapremine i dimenzija pora se predstavlja grafički kao funkcija zapremine pora u zavisnosti od srednje dimenzije pora (V_p prema r_p) ili kao dV_p/dr_p prema r_p . Pre pokušaja da se procenjuje distribucija pora, neophodno je odlučiti koja grana petlje histerezisa koji pripada tipu IV će se uzeti za analizu [89,91].

2.6.4.3. Određivanje mikropora

Ispuna mikropora molekulima gasa se dešava u onom delu na izotermi fizisorpcije kome odgovara oblast prekapilarne kondenzacije. Ako širina pora, w , nije veća od nekoliko molekulskih prečnika, onda se ispuna pora dešava pri vrlo niskim odnosima p/p^0 .

Da bi se razumeo mehanizam ispunje mikropora, u obzir je neophodno uzeti strukturu adsorbensa, površinski sastav, širinu i oblik pora, polarizabilnost i polarnost centara na adsorbensu koji stupaju u interakciju sa gasom, veličinu i oblik molekula adsorptiva, i radnu temperaturu. Osim toga, uvek treba imati u vidu da je kapacitet ispunje mikropora zavisian od zapremine pora, kao i načina pakovanja adsorbovanih molekula.

U početku je načinjeno nekoliko pokušaja da se metoda t -grafika adaptira za analizu mikropora. U njihovom originalnom radu, Lippens i de Boer su 1965. godine pretpostavili da je ukupna površina poroznog materijala direktno proporcionalna nagibu početnog linearnog dela na t -grafiku [89].

Metoda Barrett, Joyner i Halende (BJH metoda) se primenjuje za analizu mezoporoznih materijala uz pretpostavku da su pore cilindričnog oblika. Adsorpcija se zamišlja kao dvostepeni proces koji primarno obuhvata izgradnju adsorpcionog sloja na površini zidova pore praćenu kapilarnom kondenzacijom. Ovaj model se zasniva na modifikovanoj Kelvinovoj jednačini. Kelvinova jednačina opisuje promene u naponu pare na dodiru međufaza gasa i tečnosti i ima oblik dat jednačinom 2.24:

$$\ln p / p^0 = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad (2.24)$$

gde je γ površinski napon, r je prečnik kapi, a R je gasna konstanta. Dakle, ravnotežni napon pare zavisi od dimenzija kapi. Ako je p^0 manje od p , tečnost isparava iz kapi, odnosno, ako je p^0 veće od p , gas kondenzuje u zapremini kapi. Onda sa porastom r , pritisak p opada. Kod BJH modela se zanemaruje deo srednjih i sve male mezopore, dok je primenljivost metode prvenstveno usmerena na većinu srednjih i velikih mezopora [92].

Dubinina i Radushkevicheva (DR) jednačina je isprva zamišljena kao empirijski izraz Polanyieve teorije adsorpcionog potencijala. Zbog svoje jednostavnosti i praktičnosti ova jednačina se često primenjuje. DR grafici prikazuju zavisnost $\log^2(p/p^0)$ od V_{ads} , a najboljim poklapanjem se vrši ekstrapolacija na apscisu sa ciljem da se odredi zapremina mikropora. Jednačina se bazira na pretpostavci da adsorpcija gasa u mikroporama radije prati mehanizam ispunje pora, negoli molekulska naslojavanje ili kapilarnu kondenzaciju kao što je to predloženo za mezoporozne materijale. Jednačina je data kao:

$$\theta = \frac{V}{V_0} = \exp \left[- \left(\frac{RT \ln p_0 / p}{E_0 \beta} \right)^2 \right] \quad (2.25)$$

gde je V/V_0 odnos zapremine mikropora zauzete adsorbovanim molekulima, β je tzv. konstanta sličnosti, a E_0 je karakteristična energija koja je u vezi sa srednjom veličinom pora. DR jednačina prilično dobro opisuje adsorpciju gasova na ugljeničnim materijalima koji imaju široku raspodelu dimenzija pora [92].

Model Horvath i Kawazoe (HK) polazi od pretpostavke da su sve pore izduženog oblika. Pri tome svaka pora je ili sasvim prazna, ili je totalno zasićena adsorbovanim molekulima. Pritisak koji uslovljava razliku između ova dva stanja se naziva pritiskom ispunje pora. Ovaj pritisak je u funkciji širine pora. Metoda uzima u obzir magnetnu susceptibilnost ispitivanog praha. Proračun je ograničen na region širine manji od 2 nm. Ovaj model ima pretežno istorijski značaj, ali je u ovoj studiji ipak primenjen radi poređenja rezultata [92].

Model Lippensa i de Boera predstavljen 1965. godine i njihov t -grafik zastupaju teoriju da se formiranje više slojeva pri adsorpciji gasa matematički modelira radi dobijanja debljine multisloja referentnog neporoznog materijala na korespondentnom pritisku, t . Eksperimentalna adsorpciona izoterma se transformiše u t -grafik tako što se adsorbovana količina gasa, n , predstavlja u funkciji t . Na taj način, bilo kakva razlika između eksperimentalne i derivatizovane forme grafika biva uočena kao nelinearni deo na t -grafiku. Linearni odnos leži između monoslojne i kapilarne kondenzacije. Nagib prave na grafiku je jednak spoljašnjoj površini. Mezopore, makropore i spoljna površina su sposobne da adsorbuju molekule gasa u više slojeva, dok mikropore, koje su već ispunjene, ne mogu dalje učestvovati u adsorpciji [92].

Metoda α -grafika kao i druge slične metode polazi od pretpostavke formiranja više slojeva pri adsorpciji. Ovaj model predstavlja blago modifikovanu formu opisanog t -grafika koji se može primeniti na skoro svaki fizisorpcioni sistem. Ovde se umesto do sada korišćene veličine n , koristi bezdimenziona veličina n_s , koja predstavlja količinu adsorbovanog gasa na prethodno određenom relativnom pritisku $(p/p^0)_s$, koji je u praksi obično 0,4. Relativna adsorbovana količina $(n/n_{0,4})$ se onda obeležava kao α_s . Adsorbovana količina u funkciji relativnog pritiska se prikazuje na grafiku i poredi sa normalizovanom referentnom izotermom neporoznog analoga. Linearni deo leži između formiranja monosloja i kapilarne kondenzacije. U principu, ova metoda je primenljiva i na druge gasove osim azota, kao i na bilo koje sisteme gas-čvrsto telo, tako da se može upotrebiti za proveru validnosti BET metode. Osim toga, α -grafik daje mogućnost identifikacije mehanizma adsorpcije tj. zaključivanja da li je u pitanju monoslojna ili višeslojna adsorpcija, da li postoji adsorpcija u mikroporama ili se dešava kapilarna kondenzacija [89,90,91].

2.6.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM - *scanning electron microscope*) je vrsta mikroskopa koja produkuje mikrografije površine uzorka uz pomoću snopa elektrona visoke energije koji interagujući sa površinom uzorka daje signal na osnovu koga se stiču informacije o

topografiji, sastavu i drugim svojstvima ispitivanog uzorka. Vrste signala koji daje SEM podrazumeva sekundarne elektrone, pozadinski rasejane elektrone, karakteristično X-zračenje, katodoluminiscentno zračenje i transmitovane elektrone. Zbog vrlo uskog elektronskog snopa, SEM mikrografije imaju vrlo veliku dubinu u polju što daje karakterističan trodimenzionalni prikaz koristan za razumevanje površinske strukture. Na skenirajućem elektronskom mikroskopu su moguća uvećanja od 10 do 500.000 puta, što je oko 250 puta više od najboljeg svetlosnog mikroskopa. Uočeni elementi na mikrografiji odgovaraju posmatranim detaljima do reda veličine 1 nm.

U tipičnom SEM-u, elektronski snop se termojonski emituje sa katodnog filameta od tungstena. Elektronski zrak obično ima energiju od 0,5 do 40 keV. Prilikom interakcije primarnog elektronskog snopa sa uzorkom, elektroni gube svoju energiju u toku skeniranja, to jest, ponavljano nasumično rasejanje elektrona i njihove apsorpcije u takozvanoj interakcionoj zapremini uzorka koja ima oblik kapi i koja seže u dubinu uzorka od 100 nm do 5 μ m. Veličina interakcione zapremine zavisi od energije elektrona, atomskog broja hemijskog elementa u uzorku, kao i gustine uzorka. Razmena energije između elektronskog snopa i uzorka ima za posledicu refleksiju elektrona visoke energije putem elastičnog rasejanja, emisiju sekundarnih elektrona putem neelastičnog rasejanja, kao i emisiju elektromagnetnog zračenja. Svaka od ove tri vrste zračenja može biti detektovana uz pomoću odgovarajućeg tipa detektora. Slika površine uzorka se kod modernih SEM instrumenata vidi na monitoru i može se sačuvati na hard disku računara [93].

Da bi se uzorak mogao posmatrati SEM-om, mora bar po površini biti električno provodan i ne sme akumulirati elektrostatičko naelektrisanje na površini. Uzorci koji ne provode struju se prevlače ultratankim slojem elektroprovodnog materijala, najčešće zlata. Na ovaj način se osim povećanja provodljivosti površine, pojačavaju signal i rezolucija, a naročito kod elemenata koji imaju niske atomske brojeve [93].

2.6.6. Ostale tehnike karakterizacije aktivnih ugljeva

Rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS, ESCA) se meri različita energija vezivanja atoma na površini aktivnih ugljeva, odnosno, njihova stanja i hemijska priroda.

Kada je materijal paramagnetičan jer poseduje nesparene elektrone, primenom elektron spinske rezonance je moguće indukovati prelaze u spinskim stanjima koji se naknadnom analizom snimaju dajući EPR ili ESR spektre. Izgled EPR spektra zavisi od hemijskih, mehaničkih i termičkih tretmana uzorka. Na primer, spektar grafita zavisi od toga kako je uzorak samleven [94].

NMR je spektroskopska tehnika bazirana na apsorpciji i emisiji elektromagnetnog zračenja od strane ispitivanog analita u opsegu frekvenci od 4 do 900 MHz. Tokom analize, atomska jezgra se pobuđuju indukujući karakteristična spinska stanja čijim izučavanjem se stiče uvid u površinsku prirodu ispitivanog materijala. Frekvencija rezonancije atomskih spinova je direktno proporcionalna jačini primenjenog magnetnog polja.

Elektronska fluorescencija X-zraka (XRF) se često koristi za određivanje elemenata sa atomskim brojem većim od 8 koji su prisutni u uzorku. Kod ove tehnike karakterizacije, hemijski elementi prisutni na površini uzorka se ekscituju X-zracima nakon čega svaki element emituje karakteristično fluorescentno zračenje [95].

Kod disperzione varijante ove tehnike (EDX) instrument je strukturno prostiji, može koristiti radioaktivne izvore za pobuđivanje, poboljšana je osetljivost, izbegavanje šuma i rezolucija. U praksi vezanoj za ugljenične materijale, XRF i EDX se uglavnom koriste za određivanje neorganskih konstituenata koji potiču od samog prekursora korišćenog za sintezu ugljeničnog materijala, od aktivirajućeg sredstva (fosfor iz fosfatne kiseline) ili depozita nastalih na površini raznim hemijskim reakcijama. EDX tehnika, osim relativnog elementarnog sastava može dati podatke i o tome gde se ovi elementi na površini nalaze, što je od posebnog značaja kod izučavanja katalizatora, nanocevi, nanofilmova i slično [96].

Kalorimetrijska tehnika je bazirana na merenju toplote koja se oslobodi kod egzotermnih ili utroši kod endotermnih procesa prilikom potapanja analita u određenoj tečnosti ili gasu. Iako ova tehnika nije dovoljna za kompletnu karakterizaciju kompleksne prirode površine ugljeničnih materijala, ona ipak predstavlja dragoceni suplement drugim tehnikama. Ispitivanje se zasniva na merenju promene temperature u kalorimetru kada se degazirani uzorak ili uzorak koji je delimično prekriven adsorpcionim filmom, dovede u kontakt sa hemijski inertnom tečnošću ili gasom. Poznato je da merenje entalpije adsorpcije može ukazati na korisne informacije o mehanizmu adsorpcije, kao i energetske i strukturne heterogenosti sistema. Kada se uporede sa podacima o adsorpciji gasa, kalorimetrijski podaci mogu biti od velike koristi za teksturalnu karakterizaciju ugljeničnih materijala. Naime, eksperimenti sa adsorpcijom molekula različitih dimenzija omogućuju određivanje raspodele pora u materijalu. Ako se, sa druge strane, za rastvaranje koriste tečnosti različite polarnosti, upoređivanjem rezultata se dobija slika o strukturi površine [97].

Funkcionalne grupe na površini aktivnih ugljeva imaju različitu termičku stabilnost. Kod metode temperaturno programirane desorpcije (TPD), programiranim zagrevanjem uzoraka u struji gasa, vrši se ciljana desorpcija grupa prisutnih na površini. Desorbovani gasoviti produkti se analiziraju uobičajenim tehnikama kao što su masena i IR spektrometrija, gasna hromatografija i gravimetrija. U dobijenom spektru se na određenim temperaturama javljaju pikovi koji imaju jasno definisano poreklo. Gasovi koji se najčešće mogu osloboditi ovim procesima su ugljen-monoksid, ugljen-dioksid, vodena para, i azot-monoksid.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

PREDMET eksperimentalnog dela disertacije obuhvata:

1. Dobijanje praškastih aktivnih ugljeva iz šišarke crnog bora i srži ploda divljeg kestena;
2. Detaljnu karakterizaciju dobijenih materijala, koja podrazumeva:
 - Određivanje elementarnog sastava
 - Određivanje sadržaja vlage
 - Određivanje sadržaja pepela
 - Određivanje gustine
 - Kvantifikaciju kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa Boehmovim titracijama
 - Određivanje katjonoizmenjivačkog kapaciteta
 - Određivanje potencijala nultog naelektrisanja
 - Određivanje pH vrednosti suspenzije
 - Definisanje funkcionalnih grupa FTIR metodom
 - Ispitivanje specifične površine BET metodom
 - Ispitivanje raspodele pora
 - Analiza morfologije površine skenirajućom elektronskom mikroskopijom
3. Ispitivanje adsorpcije katjona olova i boje metilen plavo na dobijenim materijalima upotrebom različitih kinetičkih i ravnotežnih teorijskih modela adsorpcije, kao i ispitivanje uticaja pH na adsorpciju.

CILJEVI disertacije su bazirani na sledećem:

- A. Utvrditi da li korišćena metoda pripremanja praškastih aktivnih ugljeva daje proizvode u zadovoljavajućem prinosu u skladu sa vrednostima postignutim u sličnim istraživanjima;
- B. Na osnovu rezultata opsežne karakterizacije dobijenih aktivnih ugljeva, napraviti poređenje sa odgovarajućim parametrima određenim kod drugih materijala dobijenih na slične načine i iz srodnih polaznih sirovina;
- C. Utvrditi da li katjonoizmenjivački kapaciteti aktivnih ugljeva idu ukorak sa njihovom efikasnošću uklanjanja katjonskih polutanata iz vodenih rastvora;
- D. FTIR analizom utvrditi da li adsorpcija katjona dovodi do hemijskih promena u strukturi aktivnih ugljeva;
- E. Utvrditi korelaciju između specifičnih površina, raspodele pora i adsorpcionih efikasnosti aktivnih ugljeva pri uklanjanju dotičnih katjona iz vodenog rastvora;
- F. SEM analizom utvrditi da li adsorpcijom katjona dolazi do značajnijih teksturalnih promena površine čestica aktivnih ugljeva;
- G. Na osnovu teorijskih modela adsorpcije koji su pokazali najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima, pretpostaviti kakva je priroda interakcije adsorbata sa reaktivnim površinskim centrima dobijenih aktivnih ugljeva.

3.1. DOBIJANJE AKTIVNIH UGLJEVA

3.1.1. Dobijanje aktivnog uglja iz šišarke crnog evropskog bora

Šišarke crnog evropskog bora su sakupljene u gradskom parku Čair u Nišu. Šišarke mase 100 g su ručno usitnjene na sitne delove, zatim isprane običnom, potom destilovanom vodom, nakon čega su sušene 6 h na temperaturi od 150 °C. Osušeni materijal je samleven u električnom mlinu i prosejan kroz sito dimenzija otvora 0,841 mm (20 mesh). Prosejani prah je impregniran sa 85% fosfatnom kiselinom (Merck) u masenom odnosu 1:1 i prenešen u keramičke lončiče za žarenje (Prilog 12). Žarenje je izvršeno po sledećem režimu: brzinom zagrevanja od 6 °C min⁻¹ do temperature od 170 °C nakon čega je zagrevanje na toj temperaturi vršeno u trajanju od 60 min; brzinom zagrevanja od 8 °C min⁻¹ do 500 °C gde je zagrevanje, takođe, na navedenoj temperaturi vršeno narednih 60 min. Tokom žarenja, u peć je uveden azot koji ima ulogu da spreči oksidaciju žarenog materijala. Po isteku vremena aktivacije, žareni materijal je ohlađen u atmosferi azota do sobne temperature nakon čega je prenešen u staklenu čašu od 400 cm³, suspendovan u 200 cm³ destilovane vode i mešan 20 min na magnetnoj mešalici kako bi se ostatak kiseline što bolje rastvorio. Suspenzija je prenešena na Bihnerov levak i isprana sa 2 dm³ vrele destilovane vode i hladnom destilovanom vodom sve dok pH vrednost filtrata nije postala oko 4. Isprani ostatak je sušen u sušnici u trajanju od 24 h nakon čega je ustnjen u ahatnom avanu i prosejan kroz sito dimenzija otvora 0,149 mm (100 mesh). Dobijeni aktivni ugalj je čuvan u PVC bočicama, odakle je kasnije i korišćen za dalju analizu i ispitivanje adsorpcije.

3.1.2. Dobijanje aktivnog uglja iz srži ploda divljeg kestena

Plod divljeg kestena je sakupljen u parku Čair u Nišu. Srž ploda mase 100 g je ručno odvojena od kore, usitnjena na komade i sušena 24 h na 140 °C u sušnici. Potom je osušeni materijal samleven u električnom mlinu i prosejan kroz sito dimenzija otvora 0,841 mm (20 mesh). Prosejani prah je impregniran sa 85% fosfatnom kiselinom (Merck) u masenom odnosu 1:1 i prenešen u keramičke lončiče za žarenje. Žarenje je vršeno u pećnici sa programatorom uz sledeći režim žarenja. Prvo je smesa zagrevana brzinom zagrevanja od 6 °C min⁻¹ od sobne temperature do 170 °C nakon čega je ova temperatura održana narednih sat vremena. Zatim je brzinom zagrevanja od 8 °C min⁻¹ žarenje nastavljeno do 500 °C gde je temperatura, takođe, održavana u trajanju od narednih sat vremena. Tokom žarenja, u pećnicu je uveden azot u cilju postizanja inertne atmosfere. Nakon žarenja, ohlađeni ostatak je suspendovan u čaši od 400 cm³ i mešan 20 min na magnetnoj mešalici. Potom je suspenzija procedena na Bihnerovom levku gde je isprana sa 2 dm³ vrele destilovane vode i hladnom destilovanom vodom do pH filtrata oko 4 i na kraju sušena na 110 °C u trajanju od 24 h. Osušeni materijal je smrvljen u ahatnom avanu i prosejan kroz sito dimenzija otvora 0,149 mm (100 mesh). Dobijeni prah je čuvan u hermetički zatvorenoj PVC bočici odakle je dalje korišćen.

3.2. KARAKTERIZACIJA DOBIJENIH AKTIVNIH UGLJEVA

3.2.1. Elementarna analiza

Elementarni sastavi šišarke crnog evropskog bora, srži ploda divljeg kestena, kao i pripremljenih aktivnih ugljeva su određeni sa ciljem sticanja uvida u osnovu njihove hemijske građe. Određen je procentualni sadržaj ugljenika, azota i vodonika, dok je udeo kiseonika dobijen oduzimanjem zbira ovih vrednosti od 100%. Utvrđeno je da u uzorcima nema sumpora. Elementarna analiza je izvršena na Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju u Beogradu korišćenjem uređaja Vario EL III (GmbH Hanau Instruments, Nemačka). Pri svakom merenju je korišćeno višestruko ponavljanje sa slaganjima od $\pm 2\%$. Dobijeni rezultati su predstavljeni u tabeli 4.1.

3.2.2. Određivanje sadržaja vlage

Određivanje sadržaja vlage aktivnih ugljeva je izvršeno prema instrukcijama navedenim u američkom standardnom testu ASTM D 2867-04 [98]. Postupak određivanja sadržaja vlage kod aktivnog uglja se svodi na merenje praznog, suvog vegeglasa sa poklopcem (m_1) koji je prethodno sušen do konstantne mase, a onda se u njega doda određena masa aktivnog uglja, na primer, oko 1 g i sa preciznošću od 0,1 mg izmeri masa zatvorenog vegeglasa sa uzorkom (m_2). Visina sloja aktivnog uglja u vegeglasu ne bi trebalo da bude veća od 1 cm. Vegeglas se unosi u sušnicu i suši sa vertikalno postavljenim poklopcem na 150 °C u trajanju od 3 h nakon čega se vegeglas ponovo brzo zatvara i hladi u eksikatoru do sobne temperature. Na analitičkoj vagi, vrši se premeravanje zatvorenog vegeglasa nakon sušenja (m_3). Oduzimanjem tada izmerene mase od m_2 se dobija masa aktivnog uglja nakon sušenja. Deljenjem mase uzorka aktivnog uglja pre i posle sušenja i množenjem dobijenog rezultata sa 100, dobija se procentualni sadržaj vlage, kao što je navedeno u jednačini 3.1:

$$\text{Sadržaj vlage, \%} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3.1)$$

3.2.3. Određivanje sadržaja pepela

Određivanje sadržaja pepela je izvršeno prema instrukcijama navedenim u američkom standardnom testu ASTM D 2866-94 [98]. Lončići za žarenje su žareni u pećnici, u atmosferi vazduha na 650 °C u trajanju od 60 min. Zatim su ožareni lončići prenešeni u eksikator i ohlađeni do sobne temperature nakon čega je na analitičkoj vagi izmerena njihova masa sa preciznošću od 0,1 mg. Za to vreme je odgovarajući uzorak aktivnog uglja sušen do konstantne mase na 150 ± 5 °C u trajanju od 3 h. Masa aktivnog uglja je precizno odmerena tako da je nakon završetka žarenja ostatak težio oko 0,1 g. Uzorak uglja je stavljen u ohlađeni lončić za žarenje i žaren na 650 °C do konstante mase izarenog ostatka. Nakon toga, lončić je ohlađen u eksikatoru do sobne

temperature. Njegova masa je izmerena sa preciznošću od 0,1 mg na analitičkoj vagi. Izračunavanje sadržaja pepela je izvršeno prema sledećoj jednačini:

$$\text{Sadržaj pepela, \%} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100$$

(3.2)

Mase iz jednačine 3.2 su definisane na sledeći način:

m_1 – masa praznog ožarenog keramičkog lončića

m_2 – masa lončića sa uzorkom aktivnog uglja pre žarenja

m_3 – masa lončića sa uzorkom aktivnog uglja posle žarenja

3.2.4. Određivanje gustine

Za određivanje gustine aktivnih ugljeva korišćena je standardna laboratorijska tehnika sa staklenim Gay-Lussacovim piknometrom zapremine 100 cm³. Kao analitički fluid za određivanje je korišćena destilovana voda. Postupak se svodi na merenje sledećih masa na analitičkoj vagi: masa praznog piknometra (m_0); masa piknometra kada se u njega usipa određena količina aktivnog uglja (m_1); masa piknometra kada se usipani aktivni ugalj prelije destilovanom vodom do vrha suda (m_2). Masa usipanog aktivnog uglja (m_s) je data kao $m_2 - m_0$, a masa dolivene vode u piknometru (m'_{H_2O}) je jednaka razlici $m_2 - m_1$. Zapramina dodatog aktivnog uglja (V_s) se izračunava po jednačini 3.3:

$$V_s = V - V'_{H_2O} = \frac{m_{H_2O} - m'_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}$$

(3.3)

gde je V'_{H_2O} zapremina dodate vode, V zapremina praznog piknometra, a m_{H_2O} je masa vode u piknometru dopunjenim do vrha bez uzorka. S obzirom da svaka materija menja svoju gustinu sa promenom temperature, neophodno je uzeti tablični podatak gustine destilovane vode na temperaturi na kojoj je određivanje izvršeno. Određivanje gustine aktivnih ugljeva je vršeno na temperaturi od 22 °C čemu odgovara vrednost gustine vode od $\rho = 0.99777$ g cm⁻³. Nakon izračunavanja V_s , gustina ispitivanog uzorka aktivnog uglja se dobija jednostavnim deljenjem mase aktivnog uglja, m_s , sa dobijenom zapreminom uzorka, V_s .

3.2.5. Boehmove titracije

Za kiselinsko-bazna ispitivanja uzoraka aktivnih ugljeva koji su sintetisani iz šišarke crnog evropskog bora i srži ploda divljeg kestena, Boehmove titracije su odrađene u skladu sa metodom koju je propisao H. P. Boehm [86]. Uzorci aktivnih ugljeva mase 0,5 g su suspendovani u rastvore NaOH, Na₂CO₃, i NaHCO₃ zapremine 30 cm³ i koncentracije 0,1 mol dm⁻³. Pri radu su korišćene plastične bočice zapremine 70 cm³ sa zatvaračima kojima se obezbeđuje zatvoren sistem i sprečava pristup kiseoniku ili isparavanje rastvora. Nakon mešanja u trajanju od 24 h,

suspenzije su profiltrirane kroz filter papir Whatman 44 i alikvoti od 20 cm³ su titrovani sa 0,1 mol dm⁻³ standardnim rastvorom HCl. Završna tačka titracije je određivana pH-metrijski.

Za određivanje ukupne koncentracije baznih funkcionalnih grupa, 0,1 g aktivnog uglja je suspendovano u 30 cm³ 0,1 mol dm⁻³ rastvora HCl i nakon mešanja u trajanju od 24 h, suspenzija je profiltrirana kao u prethodnom slučaju. Filtrati zapremine 20 cm³ su titrovani sa 0,1 mol dm⁻³ NaOH uz pretpostavku da HCl prethodno neutralizuje sve bazne funkcionalne grupe na površini. Završna tačka titracije je takođe određivana pH-metrijski. U radu je korišćen pH metar SensION3 (Hach, SAD). Instrument je kalibrisan komercijalnim puferskim rastvorima pre svake titracije.

Rezultati određivanja koncentracije karboksilnih, laktonskih i fenolnih grupa, kao i ukupnih baznih grupa na površini ispitivanih aktivnih ugljeva su predstavljeni u tabeli 4.3.

3.2.6. Katjonoizmenjivački kapacitet (CEC)

CEC vrednosti za ispitivane aktivne ugljeve su određene kontaktiranjem uzoraka aktivnih ugljeva mase 0,2 g sa 30 cm³ 0,1 mol dm⁻³ rastvora NaOH u zatvorenim PVC bočicama u trajanju od 72 h. Nakon ovog vremena, suspenzije su profiltrirane kroz filter papir Whatman 44 i 20 cm³ filtrata je pH-metrijski titrovano sa 0,1 mol dm⁻³ rastvorom HCl tačno poznate koncentracije. Preračunate razlike u količini Na⁺ jona u titrovanim rastvorima pre i posle kontakta sa uzorcima aktivnih ugljeva su iskorišćene za izražavanje nepoznate vrednosti katjonoizmenjivačkog kapaciteta. Postupak opisane metode je originalan. Dobijeni rezultati za obe vrste uglja su prikazani u tabeli 4.2.

3.2.7. Određivanje potencijala nultog naelektrisanja

U PVC čašicama sa zatvaračima je 0,1 g uzoraka aktivnih ugljeva mešano sa serijom 0,1 mol dm⁻³ rastvora KNO₃ zapremine 30 cm³ čija je pH vrednost prethodno precizno podešena na različite pH vrednosti u rasponu od 3 do 10. Za podešavanje pH vrednosti ovih rastvora su korišćeni rastvori HCl i NaOH koncentracije 0,01 mol dm⁻³. Suspenzije su nakon 24 h profiltrirane i izmerena je promena pH vrednosti za svaku probu. Ona vrednost pH koja se nije promenila tokom 24 h se smatra pH_{PZC} [99]. Korišćen je pH metar SensION3 (Hach, SAD).

3.2.8. Određivanje pH suspenzije

pH suspenzije aktivnog uglja u vodi je pokazatelj ukupne dominacije kiselih, odnosno, baznih funkcionalnih grupa na površini čvrste faze. Za njeno određivanje, 0,2 g aktivnog uglja je suspendovano u 30 cm³ destilovane vode i povremeno mešano u zatvorenoj PVC posudi u toku 72 h nakon čega je izmerena pH vrednost proglašena kontaktnom pH, odnosno pH vrednošću suspenzije, pH_{SUS}. Korišćen je princip rada po metodi ASTM D 6851-02 [98]. Korišćen je pH metar SensION3 (Hach, SAD).

3.2.9. Određivanje prinosa

Prinos dobijanja aktivnih ugljeva se izračunava kao masa aktivnog uglja nakon aktivacije, ispiranja, i sušenja (m_{as}) podeljena sa masom polazne sirovine (m_{ps}), u oba slučaja u suvom stanju.

$$\text{Prinos, \%} = \frac{m_{as}}{m_{ps}} \times 100 \quad (3.4)$$

3.2.10. Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija

U radu je izvršeno snimanje FTIR spektara aktivnih ugljeva dobijenih iz šišarke crnog evropskog bora i srži ploda divljeg kestena, pre i posle adsorpcije katjonske boje metilen plavo. Snimanja su obavljena na Tehnološkom fakultatu u Leskovcu, Univerziteta u Nišu, na FTIR spektrometru BOMEM MB-100 (Hartmann & Braun, Kanada) u spektralnom opsegu 4000-400 cm^{-1} sa rezolucijom od 2 cm^{-1} . Uzorci ugljeva su pomešani sa kalijum-bromidom u masenom odnosu 1:150, sušeni 6 h na 80 °C i kompresovani u prozirnu pastilu na pritisku od 200 MPa. Za nultu probu je uzet samo čist kalijum-bromid. U radu je korišćen transmisioni metod.

3.2.11. Ispitivanje specifične površine i raspodele pora aktivnih ugljeva

Ispitivanja specifične površine, kao i raspodele pora za obe vrste aktivnih ugljeva su izvršena na instrumentu Sorptomatic 1990 (Thermo Fisher Scientific, SAD). Način pripreme uzorka za analizu u oba slučaja podrazumeva kondicioniranje definisane mase uzorka pod vakuumom na sobnoj temperaturi u trajanju od 4h, zatim, povišenje temperature brzinom zagrevanja od 5 °C min^{-1} do 110 °C u trajanju od 8h, a nakon toga brzinom zagrevanja od 5 °C min^{-1} do 200 °C gde je temperatura održavana konstantnom narednih 12h.

Za svaki od ispitivanih aktivnih ugljeva je pre svega predstavljena standardna adsorpciono-desorpciona kriva na kojoj se uočava blagi histerezis. Nakon toga, slede grafički prikazi dobijeni primenom karakterističnih modela koji podrazumevaju da se upotrebom podataka sa osnovne adsorpciono-desorpcione krive koja je jedina i snimana, derivativni podaci koriste kako bi se odgovarajućim teorijskim pristupom odredila tražena veličina. Na ovaj način su određene sledeće veličine: zapremina adsorpcionog monosloja, količina monosloja, ukupna površina materijala, srednji dijametar pora, maksimalni dijametar pora, ukupna zapremina pora, ukupna površina pora, monoslojna zapremina, monoslojna količina, zapremina mikropora, i površina mezopora. U radu su korišćeni sledeći modeli: BET metoda, Barrett, Joyner i Halenda metoda, Dollimore i Heal metoda, Horvath i Kawazoe metoda, metoda Dubinina i Radaskevicha, metoda Lippensa i de Boera, i Singova metoda [89,90,91].

3.2.12. SEM analiza aktivnih ugljeva

Mikroskopsko ispitivanje površine aktivnih ugljeva PCAC i CKAC je izvršeno skenirajućim elektronskim mikroskopom JSM 5300 (JEOL, Japan) u Laboratoriji za elektronsku mikroskopiju, Medicinskog fakulteta, Univerziteta u Nišu. Korišćenjem ovog instrumenta, vizuelno je sagledana površinska struktura ispitivanih aktivnih ugljeva, i stvorena mogućnost da se uoče izvesne razlike u strukturi koje eventualno nastaju usled adsorpcije jona olova i metilen plavog na adsorbensu. Uobičajena praksa koja se sreće u velikom broju naučnih radova objavljenih na osnovu detaljnih studija sinteze i karakterizacije aktivnih ugljeva za koje je kao polazna sirovina služio određeni biljni prekursor, podrazumeva da se snime SEM mikrofotografije materijala, pre i posle kontakta sa uklanjanim polutantom iz vodenog ratvora. Na taj način se pri istom uvećanju dobija jasan i očigledan prikaz o nastalim promenama koje su izazvane adsorpcijom određene materije.

Instrument koji je korišćen za potrebe ove disertacije je koristio elektronski snop energije od 30 keV. Ispitivani čvrsti, praškasti uzorci su pre SEM analize sušeni 4 h na temperaturi od 110 °C. Nakon toga je pod niskim vakumom, ultratanak sloj zlata nanešen na njihovu površinu. Ispitivani uzorci su snimani na uvećanjima od 500, 2000, 5000, 7500, i 10000 puta. Uvećanja su navedena i na samim snimcima.

Uzorci aktivnih ugljeva za koje je neophodno ispitati promene u strukturi nakon adsorpcije su posle filtriranja suspenzije, prenešeni sa filter papira na sahatno staklo i sušeni 4 h kao i aktivni ugalj koji nije korišćen u adsorpciji.

SEM mikrofografije koje su dobijene ovom analizom su predstavljene za svaki uzorak posebno, pre i posle adsorpcije i pri različitim uvećanjima. Slike prati odgovarajući komentar u delu prikaza rezultata i diskusiji (Slike 4.23. – 4.27.).

3.3. KINETIKA ADSORPCIJE NA AKTIVNIM UGLJEVIMA

3.3.1. Kinetika adsorpcije jona olova na ispitivanim aktivnim ugljevima

Kinetika adsorpcije jona olova na PCAC i CKAC je ispitivana u zatvorenim Erlenmajerima uz mešanje modelnih rastvora olova i aktivnog uglja na magnetnoj mešalici brzinom od 120 obrtaja u minuti (rpm). Rastvori olovo nitrata zapremine 50 cm^3 i koncentracije 100 mg dm^{-3} su mešani sa 100 mg ispitivanog aktivnog uglja u trajanju od 5 do 100 min. Nakon isteka vremenskog perioda od 100 min, suspenzije su profiltrirane kroz filter papir Whatman 44, filtrati sakupljeni u plastične bočice sa zatvaračima i zakišljeni sa malo hlorovodonične kiseline.

Koncentracija jona olova u rastvorima nakon kontaktiranja sa aktivnim ugljem dobijenim iz šišarke crnog evropskog bora je određena na ICP-OES spektrometru iCAP 6000 (Thermo Electron Corporation, SAD) na $261,42 \text{ nm}$. U slučaju aktivnog uglja dobijenog iz srži ploda divljeg kestena, određivanje rezidualne koncentracije olova u filtratima je vršeno na ICP-OES spektrometru ICP 6500 (Perkin-Elmer, SAD) na $261,42 \text{ nm}$. Dobijene rezidualne koncentracije, adsorpcioni kapaciteti izračunati po jednačini 3.5, kao i drugi parametri neophodni za konstruisanje odgovarajućih grafika po definisanim kinetičkim modelima su dati u tabelama 4.30. i 4.34. Na slikama 4.28. i 4.38. su predstavljene osnovne kinetičke zavisnosti rezidualnih koncentracija olova u funkciji vremena pri adsorpciji na ispitivanim aktivnim ugljevima.

U radu je korišćen standardni rastvor olova koncentracije 1000 mg dm^{-3} koji je dobijen rastvaranjem $1,5923 \text{ g}$ čvrstog olovo-nitrata proizvođača Alkaloid Skoplje (Merck standard) u 1 dm^3 destilovane vode.

3.3.2. Kinetika adsorpcije metilen plavog na ispitivanim aktivnim ugljevima

Kinetika adsorpcije metilen plavog na aktivnim ugljevima je ispitivana pri mešanju serije rastvora boje sa određenom količinom aktivnog uglja u trajanju od 5, 10, 20, 30, 40, 50 i 60 min. Rastvori boje su bili zapremine 50 cm^3 , a masa aktivnog uglja je za svaku probu iznosila po 100 mg . Polazne koncentracije boje su bile 300 mg dm^{-3} u slučaju CKAC i 400 mg dm^{-3} u slučaju PCAC. Suspenzije su mešane na magnetnim mešalicama brzinom od 120 rpm. Nakon isteka definisanog vremena, suspenzije su profiltrirane kroz filter papir Whatman 44 u plastične bočice. Rezidualna koncentracija metilen plavog u dobijenim filtratima je određena na fotometru MultiDirect (Lovibond, Nemačka) na talasnoj dužini 660 nm . Koncentracije, adsorpcioni kapaciteti izračunati po jednačini 3.5, kao i drugi parametri neophodni za konstruisanje odgovarajućih grafika po definisanim kinetičkim modelima su predstavljeni u tabelama 4.32. i 4.36. Na slikama 4.33. i 4.43. su predstavljene osnovne kinetičke zavisnosti rezidualnih koncentracija metilen plavog u funkciji vremena pri adsorpciji na ispitivanim aktivnim ugljevima.

U eksperimentima je korišćena boja metilen plavo proizvođača Riedel de Haen (Nemačka). Boja je sušena 2 h na 90 °C pre pripremanja standardnog rastvora (1000 mg dm⁻³) sa destilovanom vodom. Željene koncentracije su dobijene naknadnim razblaživanjem.

U radu su korišćeni modeli pseudo-prvog, pseudo-drugog reda, Elovichev model i model međučestične difuzije. Na osnovu određenih rezidualnih koncentracija olova, odnosno, boje metilen plavo, preračunate su sledeće veličine i odnosi: q_t (mg g⁻¹), τ/q_t (min g mg⁻¹), $\ln \tau$ (min) i $\ln (q_e - q_t)$. Ove veličine su iskorišćene za konstruisanje neophodnih modelnih grafika koji su prikazani u poglavlju prikaza rezultata. Sve tačke na konstruisanim graficima su linearno „fitovane“, s obzirom na činjenicu da je svaki od korišćenih modela dat u formi linearne jednačine ($y = A + Bx$). Na osnovu parametara fitovanja koje softver automatski pruža, dobijaju se vrednosti nagiba krive i odsečka na ordinati, odnosno, vrednosti A i B u linearnoj jednačini. Iz ovih vrednosti moguće je izračunati i odgovarajuće konstante iz jednačina korišćenih modela. Dobijene konstante, koje su na opisan način dobijene sa grafika, su za svaki od primenjenih modela predstavljene u tabelama 4.31., 4.33., 4.35., i 4.37. Poklapanje linearnog fitovanja krive sa idealnom pravom koja prolazi kroz sve tačke na grafiku, definisano je vrednošću koeficijenta korelacije, r^2 . Što je vrednost koeficijenta korelacije veća, to je poklapanje bolje. U skladu sa tim se može govoriti o najboljem slaganju sa određenim teorijskim modelom, odnosno, može se reći da se adsorpcija u datom slučaju pokorava teorijskom modelu sa najvišim koeficijentom korelacije, čime se mogu donositi izvesni zaključci i o mehanizmu adsorpcije, o kojima će biti više reči u diskusiji.

Određivanje adsorpcionog kapaciteta u svim eksperimentima, kako onim koji se odnose na izučavanje kinetike, tako i u onim gde se izučavaju izoterme je računato prema jednačini 3.5:

$$q = \frac{(C_0 - C_R)V}{m_{ads}} \quad (3.5)$$

gde je m_{ads} masa korišćenog aktivnog uglja, V je zapremina rastvora, C_0 je polazna a C_R rezidualna koncentracija adsorptiva. Pod rezidualnom koncentracijom se podrazumeva koncentracija analita u filtratu nakon adsorpcije i odnosi se na materiju koja se nije adsorbovala.

Stepen uklanjanja određene vrste iz rastvora (eng. *Removal*) je definisan sledećom jednačinom:

$$R, \% = \frac{C_0 - C_R}{C_0} \times 100 \quad (3.6)$$

Stepen uklanjanja može imati vrednosti od 0 do 100%. U okviru kinetike adsorpcije, stepen uklanjanja neke vrste iz rastvora u jedinici vremena se grafički predstavlja kao efikasnost uklanjanja.

Tokom ispitivanja adsorpcije svi eksperimenti su rađeni u dve probe, a kao zvanični rezultati su uzimane srednje vrednosti.

3.4. IZOTERME ADSORPCIJE NA AKTIVNIM UGLJEVIMA

3.4.1. Izoterme adsorpcije jona olova na ispitivanim aktivnim ugljevima

Ravnoteža adsorpcije jona olova na aktivnim ugljevima je ispitana na konstantnoj temperaturi od 25 °C pri sledećim polaznim koncentracijama rastvora olova: 50, 75, 100, 125, 150, 175 i 200 mg dm⁻³. Aktivni ugalj mase 100 mg, koja je precizno odmerena na elektronskoj analitičkoj vagi, je u svim probama kontaktiran sa 50 cm³ rastvora olova mešanjem na magnetnim mešalicama brzinom od 120 rpm. Nakon 60 min, koliko je prethodno utvrđeno kao dovoljno za uspostavljanje dinamičke ravnoteže adsorpcije, suspenzije su profiltrirane kroz filter papir Whatman 44, filtrati su zakišeljani i čuvani u dobro zatvorenim plastičnim bočicama do određivanja rezidualne koncentracije.

Koncentracija jona olova u rastvorima nakon kontaktiranja sa PCAC je određena na ICP-OES spektrometru iCAP 6000 (Thermo Electron Corporation, SAD) na 261,42 nm, a nakon kontaktiranja sa CKAC je određena na ICP-OES spektrometru ICP 6500 (Perkin-Elmer, SAD) na 261,42 nm. Rezidualne koncentracije olova, adsorpcioni kapaciteti, kao i odgovarajući parametri neophodni za konstruisanje tri teorijska adsorpciona modela izoterme su prikazani u tabelama 4.38. i 4.42. Na slikama 4.48. i 4.56. su predstavljene tipične adsorpcione izoterme kao funkcija rezidualne koncentracije adsorptiva i njegovog adsorpcionog kapaciteta na aktivnom uglju. U radu je korišćen standardni rastvor olova koncentracije 1000 mg dm⁻³ koji je dobijen rastvaranjem 1,5923 g čvrstog olovo(II) nitrata proizvođača Alkaloid Skoplje (Merck standard) u 1 dm³ destilovane vode.

3.4.2. Izoterme adsorpcije metilen plavog na ispitivanim aktivnim ugljevima

Adsorpcione izoterme za uklanjanje boje metilen plavo iz vodenih rastvora na temperaturi od 25 °C su konstruisane uz sledeće eksperimentalne uslove: zapremine svih vodenih rastvora boje su iznosile 50 cm³, masa aktivnih ugljeva je iznosila 100 mg, vreme mešanja je bilo 100 min, suspenzije su mešane na magnetnim mešalicama brzinom od 120 rpm, a polazne koncentracije boje su iznosile 300, 350, 400, 450, i 500 mg dm⁻³ u slučaju PCAC, odnosno, 200, 250, 300, 350, i 400 mg dm⁻³, u slučaju CKAC. Po isteku datog vremena, suspenzije su filtrirane kroz filter papir Whatman 44, a filtrat sakupljen u plastičnim bočicama.

Rezidualna koncentracija boje je u svim slučajevima određivana na isti način kao i pri ispitivanju kinetike adsorpcije ove boje na ugljevima PCAC i CKAC. Dobijeni rezultati su predstavljeni u tabelama 4.40. i 4.44. zajedno sa drugim adsorpcionim parametrima na osnovu kojih su konstruisane adsorpcione izoterme prema tri teorijska modela, i to, Langmuirovom, Freundlichovom, i Temkinovom. Na slikama 4.52. i 4.60. su predstavljene tipične adsorpcione

izoterme kao funkcija rezidualne koncentracije adsorptiva i njegovog adsorpcionog kapaciteta na aktivnom uglju.

Korišćena su tri teorijska adsorpciona modela: Langmuirov, Freundlichov i Temkinov. U eksperimentima je korišćena boja metilen plavo proizvođača Riedel de Haen (Nemačka). Boja je sušena 2 h na 90 °C pre pripremanja standardnog rastvora (1000 mg dm⁻³) sa destilovanom vodom. Željene koncentracije su dobijene naknadnim razblaživanjem.

Na osnovu određenih rezidualnih ravnotežnih koncentracija olova, odnosno, boje metilen plavo, preračunate su sledeće veličine: q_e (mg g⁻¹), R (%), $\log c_e$ (mg dm⁻³), $\ln c_e$ (mg dm⁻³), i $\log q_e$ (mg dm⁻³). Ove veličine su iskorišćene za konstrisanje neophodnih modelnih grafika koji su prikazani među rezultatima. Sve tačke na konstruisanim graficima su linearno „fitovane“, s obzirom na činjenicu da je svaki od korišćenih ravnotežnih modela dat u formi linearne jednačine ($y = A + Bx$). Pri ovome je korišćen kompjuterski program Origin 7.0 (OriginLab Corporation). Na osnovu parametara fitovanja koje softver automatski pruža, dobijaju se vrednosti nagiba krive i odsečka na ordinati, odnosno, vrednosti A i B u linearnoj jednačini. Iz ovih vrednosti moguće je izračunati i odgovarajuće konstante iz jednačina korišćenih modela. Konstante dobijene sa grafika su za svaki od primenjenih modela predstavljene, i to, na sledeći način: za adsorpciju olova na PCAC tabela 4.39., a na CKAC tabela 4.43., i za adsorpciju metilen plavog na PCAC tabela 4.41., odnosno, na CKAC tabela 4.45.

Poklapanje linearnog „fitovanja“ krive sa idealnom pravom koja prolazi kroz sve tačke na grafiku, definisano je vrednošću koeficijenta korelacije, r^2 . Što je vrednost ove veličine veća, to je poklapanje bolje. U skladu sa tim se može govoriti o najboljem slaganju sa određenim teorijskim modelom.

3.5. ISPITIVANJE UTICAJA pH RASTVORA NA ADSORPCIJU

Uticaj pH na adsorpciju katjona olova i metilen plavog na PCAC i CKAC je ispitan u opsegu pH vrednosti od 3 do 10. Svi eksperimenti su izvođeni uz uslove i principe rada koji su već definisani pri ispitivanju kinetike i izoterme. U svim slučajevima je masa uzoraka uglja iznosila 100 mg, zapremine rastvora boje i jona olova su iznosile 50 cm³, a suspenzije su mešane na magnetnoj mešalici brzinom od 120 rpm u trajanju od 60 min, nakon čega su profiltrirane kroz filter papir Whatman 44. Pri ispitivanju uticaja pH na adsorpciju metilen plavog na PCAC su polazne koncentracije boje iznosile 400 mg dm⁻³, a na CKAC 300 mg dm⁻³. Polazne koncentracije olova su u svim slučajevima iznosile 100 mg dm⁻³. Rezidualne koncentracije boje su određene fotometrom, a olova ICP-OES metodom. Za obe vrste aktivnog uglja je polazna koncentracija olova u svim rastvorima iznosila 100 mg dm⁻³. pH vrednosti rastvora su precizno podešavane rastvorima HCl i NaOH koncentracija 0,01 mol dm⁻³.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. ELEMENTARNI SASTAV ISPITIVANIH AKTIVNIH UGLJEVA

Na osnovu elementarne analize, određen je sadržaj ugljenika, vodonika, azota i kiseonika u dobijenim aktivnim ugljevima i u polaznim sirovinama. Utvrđeno je da je udeo ugljenika u sastavu većine uzoraka dominantan. PCAC ima viši sadržaj ugljenika, a CKAC viši sadržaj kiseonika i azota što je u korelaciji sa njihovim sadržajima u polaznim sirovinama.

Neophodno je napomenuti da instrument nije u mogućnosti da detektuje kiseonik već se vrednost njegovog udela u uzorku dobija oduzimanjem zbira udela ostalih elemenata od 100%. Ovo je važno imati u vidu jer nije uzeta u obzir i neorganska frakcija koja je svakako prisutna u uzorku, a koja verovatno ima nezanemarljiv udeo, što se i potvrđuje određivanjem sadržaja pepela. Naime, teorijske vrednosti za sadržaj kiseonika u aktivnom uglju se kreću od 6 do 7% [16]. Međutim, čest je slučaj da autori u naučnom radu prezentuju da su odredili znatno veći sadržaj kiseonika od ovih vrednosti. Tako na primer, Karagoz i saradnici su za aktivne ugljeve dobijene iz otpadne biomase aktivirane sulfatnom kiselinom prijavili sadržaj kiseonika od oko 30% [126]. Takav slučaj se sreće i u radu sa aktivnim ugljevima prezentovanim ovom disertacijom. Na osnovu ovoga je logično pretpostaviti da je udeo kiseonika u izvesnoj meri manji, i to upravo za iznos koji se odnosi na neorganski deo određen analizom sadržaja pepela. Takođe, elementarnom analizom nije moguće odrediti sadržaj oksida alkanih i zemnoalkalnih metala, kao ni sadržaj silicijum-dioksida, koji su svakako prisutni u određenoj meri i koji unose određenu grešku u izraz za sadržaj kiseonika. Analizom je utvrđeno da uzorci ne sadrže sumpor.

Udeo azota je u svim ispitivanim uzorcima najmanji i odnosi se na mali broj azotovih funkcionalnih grupa (pirolne, nitrilne, nitro, nitrozo, piridinske, amidne, laktamske) prisutnih na površini aktivnih ugljeva, ali i na relativno mali udeo u sastavu prekursora.

Tabela 4.1. Rezultati elementarne analize

Uzorak	Udeo hemijskog elementa u strukturi uzorka / %			
	C	O	N	H
Aktivni ugalj dobijen iz šišarke crnog evropskog bora	65,52	30,26	0,77	3,45
Aktivni ugalj dobijen iz srži ploda divljeg kestena	56,93	38,8	1,44	2,83
Samlevana srž divljeg kestena	42,32	49,32	1,08	7,28
Samlevana šišarka crnog evropskog bora	45,63	46,9	0,64	6,83

4.2. OPŠTE FIZIČKO-HEMIJSKE OSOBINE ISPITIVANIH AKTIVNIH UGLJEVA

Opšta fizičko-hemijska karakterizacija ispitivanih aktivnih ugljeva je od velikog značaja ako se ima u vidu da se na ovaj način dobijaju jasni i precizni rezultati koji se mogu upoređivati sa ispitivanjem istih parametara kod drugih aktivnih ugljeva koji su pripremljeni iz istih sirovina uz slične eksperimentalne uslove ili su dobijeni iz nekih drugih biljnih sirovina.

Sve metode su primenjene u skladu sa jasnim uputstvima koje data metoda podrazumeva ili je opis modifikovanih metoda detaljno objašnjen u eksperimentalnom delu tako da se na osnovu dobijenih rezultata može steći uvid u datu fizičko-hemijsku osobinu ispitivanog uzorka kako bi se, dalje, stečena saznanja mogla dovesti u vezu sa reaktivnošću dobijenih aktivnih ugljeva, njihovim adsorpcionim svojstvima, kiselinsko-baznim i katjonoizmenjivačkim osobinama.

Rezultati metoda karakterizacije materijala koje su primenjene u ovom radu, a koje su opisane u eksperimentalnom delu od 3.2.2. do 3.2.9. su predstavljeni u tabeli 4.2. Rezultati Boehmovih titracija su prikazani odvojeno u tabeli 4.3.

Tabela 4.2. Opšte osobine dobijenih aktivnih ugljeva

	PCAC	CKAC
Prinos / %	55,7	47,8
Gustina / g cm ⁻³	1,58	1,41
pH _{PZC}	3,06	4,95
pH _{SUS}	3,51	2,66
CEC / mmol g ⁻¹	2,259	3,562
Sadržaj pepela / %	6,35	23,64
Sadržaj vlage / %	2,87	5,99

Tabela 4.3. Kiseonične funkcionalne grupe određene Boehmovim titracijama

	PCAC	CKAC
Ukupne bazne grupe / mmol g ⁻¹	1,36	1,29
Ukupne kisele grupe / mmol g ⁻¹	2,96	4,27
Karboksilne grupe / mmol g ⁻¹	1,74	1,31
Laktanske grupe / mmol g ⁻¹	0,72	0,65
Fenolne grupe / mmol g ⁻¹	0,49	2,31

4.2.1. Sadržaj vlage

Ovaj postupak određivanja sadržaja vlage je veoma popularan, izvodljiv u svakoj laboratoriji i daje rezultate uporedive sa rezultatima određivanja sadržaja vlage drugih aktivnih ugljeva dobijenih u drugim laboratorijama. Na osnovu rezultata dobijenih u ovom istraživanju se jasno uočava veći sadržaj vlage u slučaju aktivnog uglja dobijenog iz srži ploda divljeg kestena koji bi eventualno ukazivao i na slabiju aktivnost u adsorpcionim procesima, što se u praksi i pokazalo tačnim. Naime, vlaga koja je u većoj meri adsorbovana u strukturi aktivnog uglja dobijenog iz srži ploda divljeg kestena blokira pore materijala čineći ih tako nedostupnim za jone iz rastvora. Posledica ovog efekta se ogleda u smanjenju adsorpcionog kapaciteta prema jonskim vrstama koje se iz rastova adsorbuju u poroznoj strukturi aktivnog uglja.

Ozer i saradnici su uočili da je adsorpciona efikasnost aktivnih ugljeva značajno uvećana pri visokim stopama oksidacije površine, naročito u pogledu katalitičkih sposobnosti [101]. Sa druge strane, prisustvo čak i veoma malih količina kondenzovane vodene pare u strukturi aktivnih ugljeva, značajno umanjuje njihovu aktivnost. Ovi autori navode da je u poređenju sa sušenim uzorkom, sadržaj vlage od svega 5% odgovoran za smanjenje površinske reaktivnosti od čak 25%. Ovim se skreće pažnja na sadržaj vlage u strukturi aktivnih ugljeva kao na njihovu važnu osobinu koja u velikoj meri utiče i na stepen njihovog iskorišćenja u pojedinim primenama. Takođe, uviđa se da je u cilju poboljšanja njihove efikasnosti pre same upotrebe, neophodno izvršiti njihovo sušenje, ukoliko to iz drugih razloga nije kontraindikovano. Naravno, jedna od negativnih stvari ovog procesa bi svakako bio veliki utrošak vremena i energije na proces sušenja.

4.2.2. Sadržaj pepela

Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da CKAC ima znatno veći sadržaj pepela u odnosu na PCAC. Ova činjenica ide ukorak sa njegovom slabijom adsorpcionom efikasnošću kao što će biti kasnije prezentovano. Radi poređenja, navode se rezultati određivanja sadržaja pepela kod drugih aktivnih ugljeva. Tako, na primer, Senthilkumaar i saradnici su za aktivni ugalj dobijen iz vlakna jute odredili sadržaj pepela od 5,22%, a Karagoz i saradnici su za više vrsta aktivnih ugljeva dobijenih na različite načine iz otpadne biomase odredili vrednosti sadržaja pepela od 13 do 19%.

4.2.3. Gustina

Određivanje gustine na način koji je opisan u eksperimentalnom delu je najčešći i najpraktičniji vid određivanja gustine u većini laboratorija koje ispituju opšte osobine aktivnih ugljeva. Metoda sa piknometrom daje rezultate koji na dve decimale imaju zadovoljavajuću tačnost.

Generalno, aktivni ugljevi imaju gustinu manju od 2 g cm^{-3} [26]. Ovde je određeno da PCAC ima nešto veću gustinu u odnosu na CKAC. Vrednosti gustina za PCAC i CKAC su u

opsegu koji je tipičan za aktivne ugljeve. Senthilkumaar i saradnici [52] su za aktivni ugalj dobijen iz vlakna jute karbonizacijom sa 15% fosfatnom kiselinom u odnosu 1:3 odredili gustinu uglja od $0,91 \text{ g cm}^{-3}$, što je manje od vrednosti koja je određena za PCAC i CKAC. Ozčimen i saradnik su za aktivni ugalj dobijen iz ljuske kestena aktivacijom sa cink-hloridom odredili vrednost gustine od $0,71 \text{ g cm}^{-3}$, a za ugalj dobijen iz stabljike grožđa $0,92 \text{ g cm}^{-3}$.

Gustina je važna osobina praškastih materijala i govori o njegovoj poroznosti i načinu na koji su čestice upakovane u prostoru. Tako, porozni materijali sa manjom gustinom imaju više zarobljenog vazduha u strukturi. Gustina je posebno važna karakteristika kada je u pitanju ispunja filterskih kolona sa aspekta pritiska proboja kolone jer materijali manje gustine mogu pri nižim pritiscima da obezbede protok fluida kroz kolonu.

4.2.4. Rezultati Boehmovih titracija

Boehmovim titracijama je utvrđeno da su kisele funkcionalne grupe na površini obe vrste ispitivanih aktivnih ugljeva prisutne u većoj meri u odnosu na bazne funkcionalne grupe. Takođe, utvrđeno je da PCAC ima za nijansu više vrednosti koncentracije baznih funkcionalnih grupa u odnosu na CKAC, dok CKAC ima znatan višak kiselih funkcionalnih grupa u odnosu na PCAC. Dominacija kiselih funkcionalnosti kod obe vrste ispitivanih aktivnih ugljeva bi trebala da se ogleda i u kiselinsko-baznim procesima sa neutralnim vodenim rastvorima, u smislu da ovi aktivni ugljevi deluju kao kiseline i snižavaju pH vrednost dejonizovane vode prilikom rastvaranja sa vrednosti bliskih neutralnim.

Kvantifikacijom kiseoničnih funkcionalnih grupa selektivnom neutralizacijom bazama različite jačine, utvrđeno je da su karboksilne grupe kod PCAC i fenolne grupe kod CKAC kod ove dve vrste aktivnih ugljeva prisutne u najvećoj meri. Najmanje zastupljene kiseonične kisele grupe kod PCAC su fenolne, a kod CKAC laktanske grupe. Značaj prisustva karboksilnih grupa u strukturi aktivnih ugljeva, treseta, i biosorbenata se primarno ispoljava na adsorpcione karakteristike ovih materijala. Naime, ove grupe lako disosuju u vodenim rastvorima u širem opsegu pH vrednosti, time čineći površinu sorbenta negativno naelektrisanom, što pruža mogućnost elektrostatičkog privlačenja katjona iz dubine rastvorne faze. Kako je ovaj fenomen kod fenolnih grupa slabije izražen, očekuje se da je stepen elektrostatičkog privlačenja katjona iz rastvora znatno manji kod materijala sa adsorpcionim centrima pretežno baziranim na ovim kiselim grupama.

Swiatkowski i saradnici [103] su ispitivali elektrohemijsku aktivnost praškastih i granuliranih aktivnih ugljeva u prisustvu jona bakra, pri čemu su uzorci ugljeva modifikovani na razne načine: žarenjem u vakuumu ili atmosferi amonijaka, oksidacijom vlažnim vazduhom, i koncentrovanom nitratnom kiselinom. Ovim istraživanjem koje je takođe obuhvatilo kvantifikaciju površinskih kiseoničnih funkcionalnih grupa Boehmovim titracijama, kod većeg broja modifikovanih uzoraka uglja utvrđeno je prisustvo baznih funkcionalnih grupa u opsegu od $0,099$ do $0,851 \text{ mmol g}^{-1}$. Kisele kiseonične funkcionalne grupe su kvantifikovane u sledećim opsezima: karboksilne od 0 do $0,601 \text{ mmol g}^{-1}$, laktanske od $0,025$ do $0,301 \text{ mmol g}^{-1}$, i fenolne od 0 do $0,213 \text{ mmol g}^{-1}$. Poređenjem rezultata ove studije sa rezultatima koji su prezentovani u

ovoj disertaciji se vidi da je sadržaj ukupnih i pojedinačnih funkcionalnih grupa određenih Boehmovim titracijama znatno veći kod PCAC i CKAC. Poređenje sa sličnim ishodom se može napraviti i u slučaju rezultata koje je dobio Ozčimen sa saradnikom u slučaju ispitivanja aktivnih ugljeva dobijenih iz ljuske kestena i stabljike grožđa [106].

4.2.5. Katjonoizmenjivački kapacitet

Na osnovu izračunatih vrednosti katjonoizmenjivačkih kapaciteta uočava se da CKAC ima nešto višu vrednost u odnosu na PCAC. U skladu sa ovim, pretpostavlja se da bi CKAC u većoj meri učestvovao u procesu izmene jona sa rastvornom fazom iznad njega.

Chingombe i saradnici su ispitujući površinsku modifikaciju komercijalnog aktivnog uglja F400 (Chemviron, SAD) odredili CEC osnovnog i modifikovanih materijala [100]. Ovi autori su koristeći tehniku određivanja CEC identičnoj onoj koja je korišćena u ovom radu utvrdili da CEC za osnovni nemodifikovani aktivni ugalj iznosi $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$. Kod slučajeva gde su osnovni uzorak oksidovan rastvorom koncentrovane azotne kiseline na $90 \text{ }^\circ\text{C}$ dalje modifikovali ispiranjem vodom, jakom bazom, odnosno, žarenjem u vakuumu na $300 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 12 h, dobili su vrednosti CEC od 2,5, 2,4, i 2,3 mmol g^{-1} , redom [100]. Kako su vrednosti CEC za aktivne ugljeve ispitivane u ovom radu znatno veće čak i od modifikovanih verzija uglja F400, može se reći da su jednofaznim procesom pripreme praškastog aktivnog uglja iz šišarke crnog evropskog bora i srži ploda divljeg kestena dobijeni materijali sa zapaženim vrednostima CEC koji u poređenju sa spomenutom studijom imaju veće vrednosti ne samo za osnovnu, već i za modifikovanu verziju proizvoda kod koje se upravo i želelo postići značajnije povećanje CEC sa namerom kasnije upotrebe u uklanjanju raznih katjonskih vrsta iz vodenih rastvora.

Aktivni ugalj uvek sadrži u određenoj meri i neorganski činilac koji potiče iz samog prekursora. Naime, svaki biljni prekursor sadrži određene količine alkalnih i zemnoalkalnih metala, koji tokom žarenja prelaze u odgovarajuće oksidne forme i ne isparavaju nego ostaju prisutni u strukturi većinskog ugljeničnog dela. Ova neorganska frakcija je uglavnom inkorporirana u jako razvijenoj poroznoj strukturi uzorka. Naime, katjoni iz neorganske frakcije se elektrostatički privlače sa negativno naelektrisanim organskim jezgrom aktivnog uglja, odnosno, njegovim površinskim grupama. Ovi katjoni pretstavljaju osnovu katjonoizmenjivačke sposobnosti aktivnih ugljeva [16].

4.2.6. Potencijal nultog naelektrisanja (pH_{PZC})

Potencijal nultog naelektrisanja predstavlja onu pH vrednost suspenzije aktivnog uglja na kojoj je površina čvrste faze nenaelektrisana. Ova veličina ima poseban značaj pri proučavanju fenomena adsorpcije. Naime, ako je operativna pH vrednost suspenzije veća od pH_{PZC} , to znači da je površina materijala negativno naelektrisana. U slučaju da je pH suspenzije manja od pH_{PZC} površina materijala je naelektrisana pozitivno. Vrednost pH_{PZC} ima značaja u predviđanju privlačnih, odnosno, odbojnih efekata površine prema određenoj jonskoj vrsti u rastvoru na datoj pH vrednosti.

pH_{PZC} za PCAC je relativno mala vrednost, što znači da je površina elektronegativna i u kiseloj sredini. Ovo dalje znači da će aktivni ugalj na neutralnim pH vrednostima koje se najčešće sreću u praksi privlačiti katjone iz rastvora i adsorbovati ih na svojoj površini, pri čemu se ne isključuje mogućnost pojave jonoizmenjivačkih procesa. Ova osobina je kod CKAC izražena na nešto višoj pH vrednosti, što znači da je, jednostavno rečeno, površina PCAC na pH vrednostima suspenzije koje su niže od 4,95 pozitivno naelektrisana, odnosno, na vrednostima pH višim od 4,95, naelektrisana negativno. Ovi podaci diktiraju i efikasnost adsorpcije katjona na mnogim pH-zavisnim materijalima, tako da sa porastom pH vrednosti suspenzija, obično raste i adsorpcioni kapacitet za dati katjonski adsorptiv.

4.2.7. pH suspenzije (pH_{sus})

Kontaktne pH vrednosti, odnosno, pH suspenzija je neophodno razmatrati sa posebnom pažnjom. Kada se u destilovanu vodu, koja pokazuje pH oko neutralne, unese određena količina aktivnog uglja kako je to rađeno kod određivanja pH_{SUS} , dolazi do promene pH vrednosti sredine usled uticaja kiselinsko-bazne prirode suspendovanog materijala [34]. Kao što se na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4.2. može videti, obe vrste aktivnih ugljeva dovode do značajnih smanjenja pH vrednosti destilovane vode. Ova osobina ih svrstava u *L*-tip aktivnih ugljeva koji snižavaju pH neutralnih rastvora, dobro adsorbuju baze i hidrofilni su. Kiselinskoj prirodi finalnog proizvoda aktivacije u postupku dobijanja aktivnih ugljeva verovatno doprinosi i sam kiseli agens koji je upotrebljen u aktivaciji.

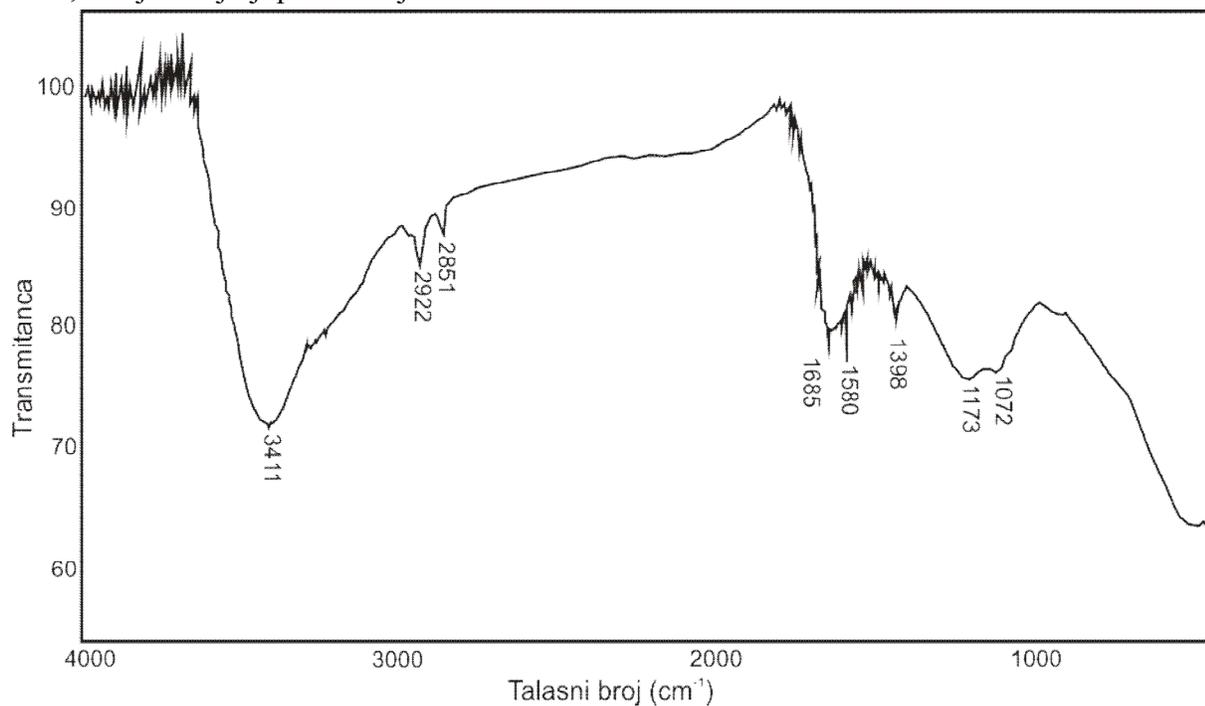
4.2.8. Prinos

Aktivni ugalj kod koga je kao polazna sirovina za dobijanje korišćena šišarka crnog evropskog bora je dobijen u nešto višem prinosu, iako su uslovi pripremanja bili suštinski identični. To se može dovesti u vezu sa nešto većim polaznim udelom elementarnog ugljenika u šišarci crnog evropskog bora u odnosu na srž ploda divljeg kestena. Naime, kako veliki deo organski vezanih elemenata tokom žarenja volatizuje i odlazi iz sistema, može se pretpostaviti da ona sirovina koja ima više ugljenika može dati proizvod sa većim prinosom. Naravno, treba se imati u vidu da vreme žarenja ima veliki uticaj na sam prinos. Što se smeša više žari, dobija se proizvod u manjem prinosu. Takođe, ispiranje i sušenje dobijenog proizvoda koji slede mogu uticati na gubitak u masi a time i na konačni prinos.

4.3. FURIJEOVA TRANSFORMACIONA INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (FTIR)

4.3.1. FTIR analiza za PCAC

Na slici 4.1. je prikazan FTIR spektar aktivnog uglja dobijenog iz šišarke crnog evropskog bora, a najznačajniji pikovi koji su označeni na slici su definisani u Tabeli 4.4.



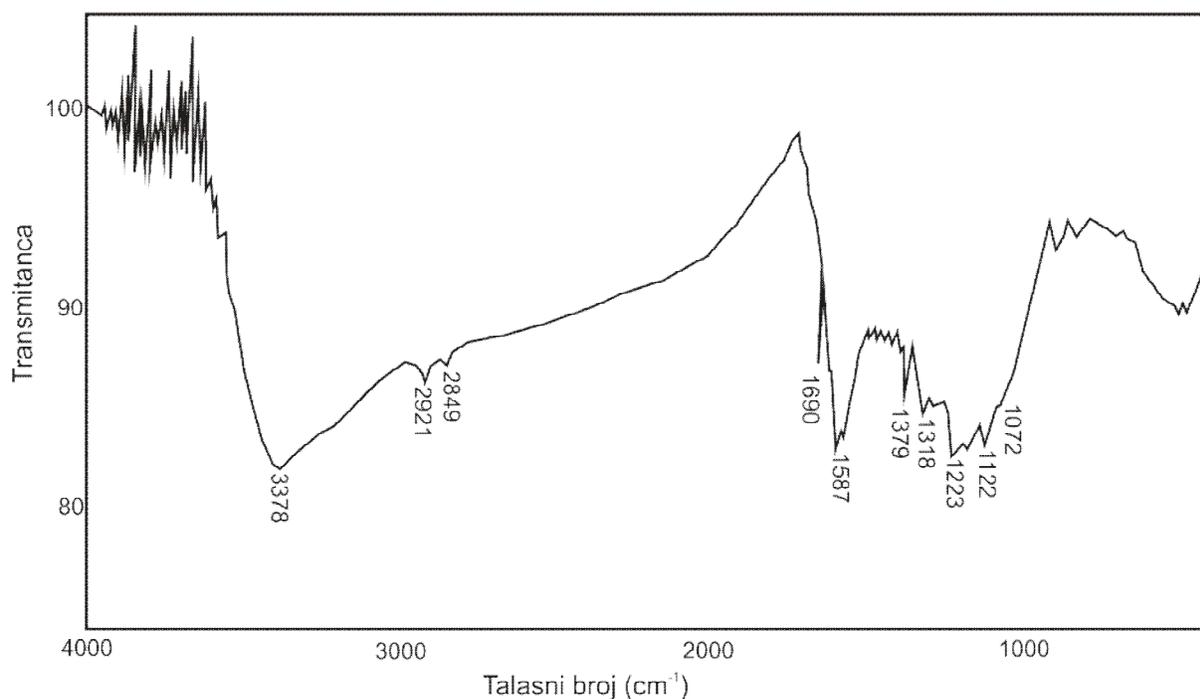
Slika 4.1. FTIR spektar za PCAC

Tabela 4.4. Karakteristični pikovi u FTIR spektru PCAC

Talasni broj (cm ⁻¹)	Funkcionalne grupe
3411	O-H valencione vibracije hidroksilnih grupa koje učestvuju u građenju vodonične veze
2922	Asimetrična vibracija od -CH ₂ grupe
2851	Valencione vibracije od alifatičnih C-H grupa
1685	Deformacione vibracije C=O veze kod ketona, aldehida, laktona i karboksilne grupe
1580	C=C valencione vibracije od aromatičnog prstena
1389	Nitro jedinjenja alifatičnog dela
1173	Valencione vibracije vodonično vezane P=O grupe, O-C u P-O-C lancu ili P=O-OH grupa
1072	Jonizovana veza P ⁺ -O ⁻ u kiselim fosfatnim estrima

Široka apsorpciona traka koja se javlja u opsegu 3200-3600 cm^{-1} sa maksimumom na 3411 cm^{-1} se pripisuje valencionim vibracijama veze O-H. Pik na 1685 cm^{-1} koji potiče od karbonilne grupe se u određenoj meri preklapa sa valencionim vibracijama C=C veze aromatičnog prstena. Pikovi na jako niskim talasnim brojevima potiču od fosfatne kiseline koja je u postupku sinteze aktivnog uglja upotrebljena kao aktivirajuće sredstvo, pa je očekivano da se određene grupe fosfora jave u spektru.

Slika 4.2. predstavlja FTIR spektar aktivnog uglja dobijenog iz šišarke crnog evropskog bora nakon adsorpcije boje metilen plavo.



Slika 4.2. FTIR spektar PCAC nakon adsorpcije boje metilen plavo

Najznačajniji pikovi koji su uočeni u FTIR spektru PCAC nakon adsorpcije metilen plavog su numerisani i definisani u tabeli 4.5.

Tabela 4.5. Karakteristični pikovi u FTIR spektru PCAC nakon adsorpcije boje metilen plavo

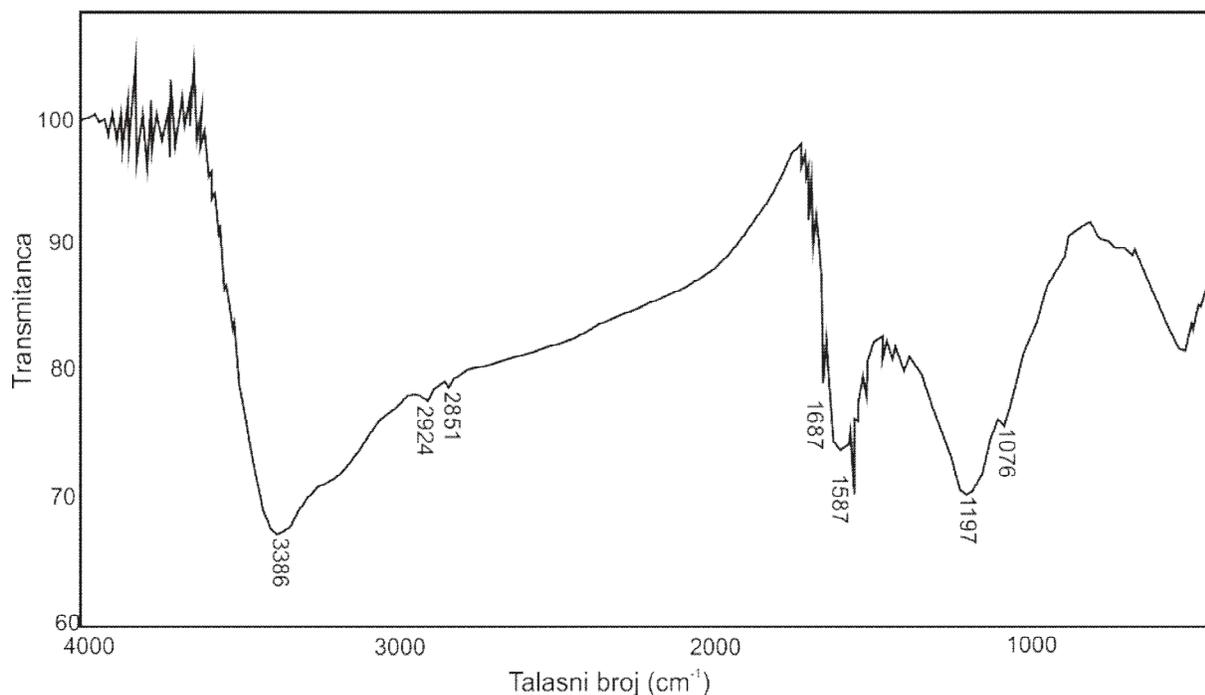
Talasni broj (cm ⁻¹)	Funkcionalne grupe
3378	O-H valencione vibracije hidroksilnih grupa koje učestvuju u građenju vodonične veze
2921	Asimetrična vibracija od -CH ₂ grupe
2849	Valencione vibracije od alifatičnih C-H grupa
1690	Deformacione vibracije C=O veze kod ketona, aldehida, laktona i karboksilne grupe
1587	C=C valencione vibracije aromatičnog prstena
1318	Nitro jedinjenja
1223	Etarske veze između aromatičnih prstenova
1122	Valencione vibracije vodonično vezane P=O grupe, O-C u P-O-C lancu ili P=OOH grupa
1072	Jonizovana veza P ⁺ -O ⁻ u kiselim fosfatnim estrima

Poređenjem FTIR spektara aktivnog uglja dobijenog iz šišarke crnog evropskog bora pre i posle adsorpcije katjonske boje metilen plavo, uviđa se da se karakteristični pikovi koji potiču od istih funkcionalnih grupa u poređenim spektrima, javljaju na sličnim talasnim brojevima, odnosno, bez značajnih pomeranja. Time se pokazuje da adsorpcija boje metilen plavo ne utiče u bitnoj meri na strukturu aktivnog uglja, odnosno, ne izaziva promene među njegovim površinskim funkcionalnim grupama. Jedina vidljiva razlika se primećuje kod pikova koji potiču od O-H valencionih vibracija hidroksilnih grupa. Ovaj pik se u spektru aktivnog uglja pre adsorpcije javlja na 3411 cm⁻¹, dok se u spektru uglja nakon adsorpcije boje javlja na talasnom broju 3378 cm⁻¹. U principu, u ovakvim slučajevima su moguće dve vrste pomeranja: hipsokromno (plavo) koje podrazumeva pomeranje pikova ka višim talasnim brojevima, i batohromno (crveno) pomeranje koje se odnosi na pomeranje pikova ka nižim talasnim brojevima.

Batohromno pomeranje pika od O-H valencione vibracije koje se javlja u slučaju adsorpcije metilen plavog na PCAC, ukazuje na slabljenje O-H veze od koje pik potiče. Pretpostavlja se da uzrok slabljenja veze može biti dvojak. Naime, u prvom slučaju adsorpcija pozitivno naelektrisane čestice boje na reaktivnoj površini PCAC bi se odvijala upravo elektrostatičkim privlačenjem sa negativnom šaržom sa kiseonika hidroksilne grupe koji je najverovatnije prethodno otpustio vodonik, odnosno, jonski ga izmenio sa katjonom boje. U drugom slučaju, treba imati u vidu da u molekularnoj strukturi boje metilen plavo postoje tri azotova atoma, jedan u aromatičnom prstenu, i još dva u N-metil grupama. Azotovi atomi su jako elektronegativni i često učestvuju u građenju vodonične veze. Dostupni vodonikovi atomi iz -OH grupa fenola i karboksilnih grupa sa površine aktivnog uglja, mogu uspostavljati vodonične veze sa elektronegativnim azotovim atomima boje. Na ovaj način je omogućeno fiksiranje čestica metilen plavog za aktivne površinske centre PCAC.

4.3.2. FTIR analiza za CKAC

Slike 4.3. i 4.4. prikazuju FTIR spektre aktivnog uglja koji je dobijen iz srži ploda divljeg kestena, pre i posle adsorpcije boje metilen plavo. Najznačajniji pikovi su definisani u tabelama 4.6. i 4.7.

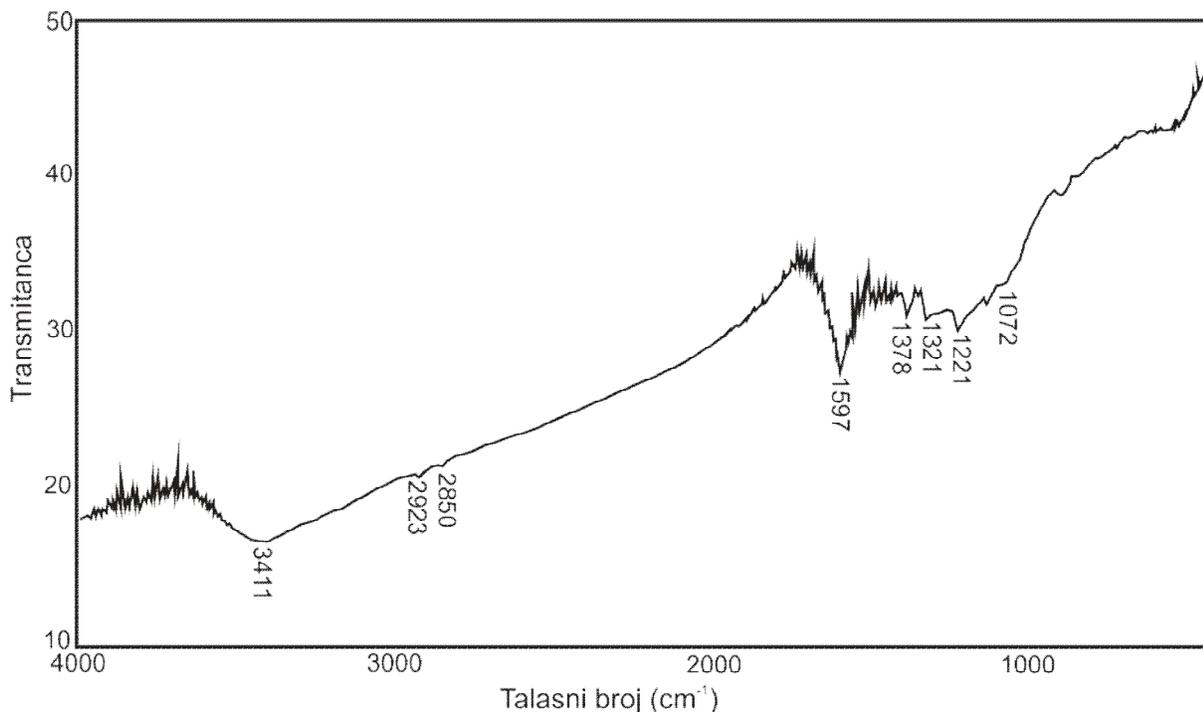


Slika 4.3. FTIR spektar za CKAC

Tabela 4.6. Karakteristični pikovi u FTIR spektru CKAC

Talasni broj (cm ⁻¹)	Funkcionalne grupe
3386	O-H valencione vibracije hidroksilnih grupa koje učestvuju u građenju vodonične veze
2924	Asimetrična vibracija od -CH ₂ grupe
2851	Valencione vibracije od alifatičnih C-H grupa
1687	Deformacione vibracije C=O veze kod ketona, aldehida, laktona i karboksilne grupe
1587	C=C valencione vibracije od aromatičnog prstena
1197	Valencione vibracije vodonično vezane P=O grupe, O-C u P-O-C lancu ili P=O-OH grupa
1076	Jonizovana veza P ⁺ -O ⁻ u kiselim fosfatnim estrima

U FTIR spektru aktivnog uglja dobijenog iz srži ploda divljeg kestena su prisutni pikovi koji odgovaraju onim funkcionalnim grupama koje su uočene i u spektru aktivnog uglja dobijenog iz šišarke crnog evropskog bora.



Slika 4.4. FTIR spektar za CKAC nakon adsorpcije boje metilen plavo

Tabela 4.7. Karakteristični pikovi u FTIR spektru CKAC nakon adsorpcije boje metilen plavo

Talasni broj (cm ⁻¹)	Funkcionalne grupe
3411	O-H valencione vibracije hidroksilnih grupa koje učestvuju u građenju vodonične veze
2923	Asimetrična vibracija od -CH ₂ grupe
2850	Valencione vibracije od alifatičnih C-H grupa
1597	C=C valencione vibracije od aromatičnog prstena
1221	Etarske veze između aromatičnih prstenova
1072	Jonizovana veza P ⁺ -O ⁻ u kiselim fosfatnim estrima

Pikovi koji se u spektru aktivnog uglja dobijenog iz srži ploda divljeg kestena nakon adsorpcije boje metilen plavo javljaju na 1378 cm⁻¹ i 1321 cm⁻¹ nemaju praktični značaj i ne može se sa sigurnošću tvrditi od koje funkcionalne grupe potiču. Potrebno je napomenuti da ti pikovi mogu poticati od deformacionih vibracija hidroksilne grupe koja se obično u rasponu od 1200 cm⁻¹ do 1450 cm⁻¹ javlja kao srednje jaka traka bez praktičnog značaja. Takođe, ovi pikovi

moгу poticati i od nitro jedinjenja koja u ovom spektralnom opsegu daju odgovarajuće pikove u zavisnosti od toga da li je -NO_2 grupa vezana za alifatični ili aromatični ostatak.

Jedino blago pomeranje koje se uočava poređenjem spektara aktivnog uglja pre i posle adsorpcije boje se sreće u slučaju hidroksilne grupe koja se u spektru nakon adsorpcije javlja na talasnom broju višem za 25 cm^{-1} . U pitanju je pik koji je pre adsorpcije boje bio lociran na 3386 cm^{-1} , a koji se nakon adsorpcije u spektru hipsohromno pomerio na vrednost 3411 cm^{-1} . U ovom slučaju, hipsohromno pomeranje bi značilo jačanje O-H veze od koje pik potiče.

Jačanje ove veze je uslovljeno postojanjem slabije vodonične veze nego u slučaju adsorpcije boje na PCAC. Kako su u skladu sa ovim hidroksilne grupe jako protonovane, nameće se činjenica da je vezivanje metilen plavog za površinu aktivnog uglja moguće jedino na drugim adsorpcionim centrima. S obzirom da molekul metilen plavog ima tri aromatična jezgra, može se pretpostaviti da je adsorpcija boje više zastupljena u dubini ugljenične matrice i da se bazira na slabim van der Wallsovim vezama.

Svi ostali pikovi su na uporedivim vrednostima i idu u prilog teoriji da metilen plavo pri adsorpciji na aktivnom uglju ne reaguje hemijski sa aktivnim ugljem uz nastajanje novih hemijskih struktura jer bi to izazvalo značajna pomeranja u spektrima, kao i nestajanje postojećih, odnosno, javljanje novih pikova.

Puziy i saradnici su proučavajući aktivne ugljeve dobijene upotrebom fosfatne kiseline kao aktivirajućeg sredstva [102], dobili veoma slične rezultate onima koji su dati u ovom radu, iako su na FTIR instrumentu kao operativni mod koristili apsorpcioni, a ne transmisioni. Oni su identifikovali pikove od hidroksilne grupe za koji su dokazali jako vodonično vezivanje, C-H valencione i deformacione vibracije alifatičnog dela, aromatičnu strukturu, kao i deformacione vibracije (van ravni) C-H veze različito supstituisanih benzenskih prstenova. Kao polazni materijal u dobijanju ovog uglja, autori su koristili stiren i divinilbenzen koji su impregnirani fosfatnom kiselinom i žareni po 30 minuta na temperaturama od 400 do $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Swiatkowski je sa saradnicima izučavao površinsku hemiju raznih komercijalnih aktivnih ugljeva koji su modifikovani na različite načine, kao što su: zagrevanje pod vakuumom na $900 \text{ }^\circ\text{C}$, zagrevanje u struji amonijaka na $900 \text{ }^\circ\text{C}$, zagrevanje u struji gasovite smeše kiseonika i amonijaka na $400 \text{ }^\circ\text{C}$ i oksidacija sa koncentrovanom nitratnom kiselinom [103]. Funkcionalne grupe koje su primećene u njihovim spektrima su suštinski identične onim koje se vide i u spektrima predstavljenim iznad.

Attia i saradnici su [104], kao i prethodni autori, termički tretirali komercijalni aktivni ugalj Prolabo na temperaturama od 400 do $600 \text{ }^\circ\text{C}$ i došli do saznanja da se primenjenim pristupom modifikacije ne indukuju značajne promene u hemijskoj strukturi površine polaznog materijala. Sa druge strane, uočene su manje promene u poroznosti tretiranih uzoraka. Inače, funkcionalne grupe koje se vide u ovim spektrima su suštinski identične onim koje su identifikovane i u FTIR analizi CKAC i PCAC, s tim što su u slučaju poslednjih, pikovi koji se javljaju u opsegu $1500\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ znatno izraženiji, gušći i mnogobrojniji.

4.4. ISPITIVANJE SPECIFIČNE POVRŠINE I RASPODELE PORA ZA PCAC

4.4.1. Adsorpciono-desorpciona izoterma

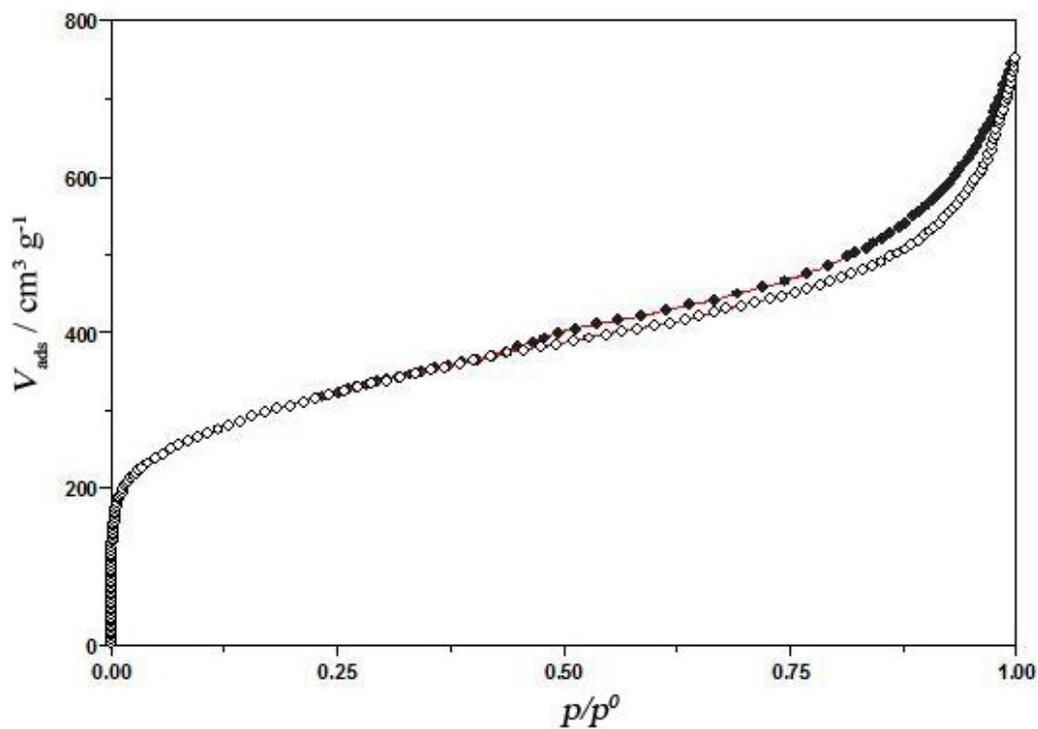
Masa uzorka aktivnog uglja koja je korišćena pri ispitivanju specifične površine i raspodele pora je iznosila 0,4306 g. Parametri rada instrumenta i analitički uslovi su prikazani u tabeli 4.8.

Tabela 4.8. Eksperimentalni uslovi pri određivanju specifične površine i raspodele pora za PCAC

Parametri instrumenta	Vrednost
Full stroke volume / cm ³	17,102
½ stroke volume / cm ³	8,581
¼ stroke volume / cm ³	4,341
Piston dead space / cm ³	0,21
Analitički uslovi	
Blank slope	1,396565 E-6
Blank intercept	0,0958408
Instrument hysteresis	1,0040994
Adsorbat	Azot
Temperatura klipa (307,13 K)	-3,1
Temperatura uzorka (77,13 K)	-262
Maksimalni adsorpcioni pritisak / Torr	900
Minimalni pritisak zasićenja / Torr	750

Eksperimentalni rezultati koji su direktno očitani sa instrumenta na kome je rađeno, a koji su poslužili za konstruisanje odgovarajućih grafika, odnosno dalje prikazanih izoterma, su predstavljeni u originalnoj formi među priložima (Prilozi 2 i 3) na kraju ove disertacije.

Izgled izoterme dobijen ispitivanjem adsorpcije/desorpcije azota na 77 K na aktivnom uglju dobijenom iz šišarke crnog evropskog bora je predstavljen na slici 4.5.



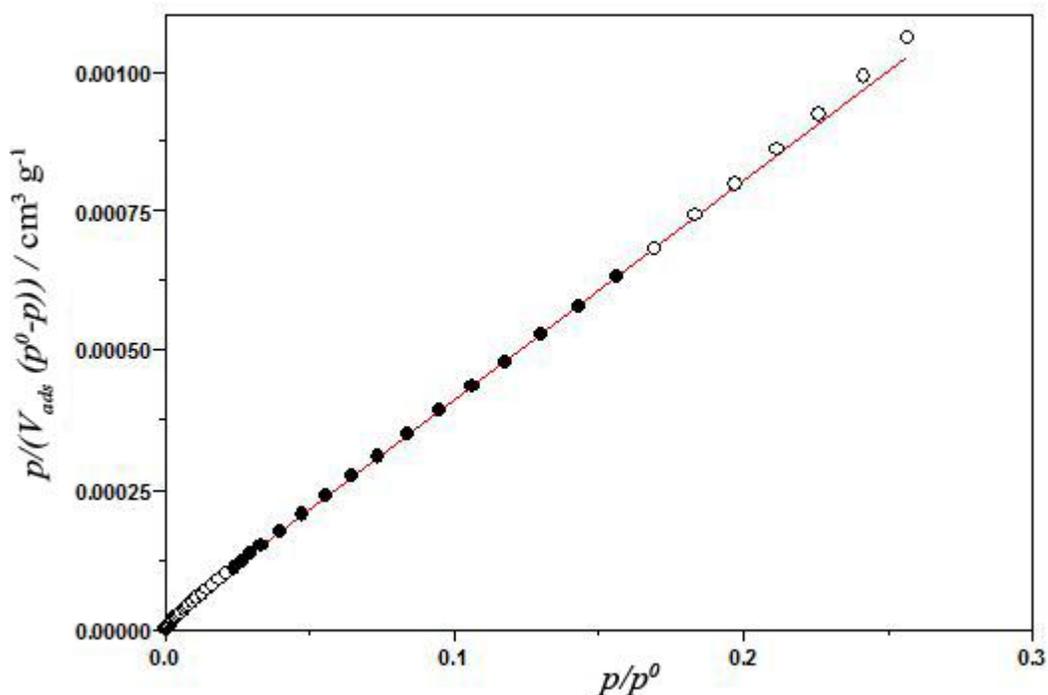
Slika 4.5. Izgled eksperimentalne izoterme dobijene pri adsorpciono-desorpcionim merenjima za PCAC

Zapremina pora prema Gurvichu pri odnosu p/p^0 od 0,999 je iznosila $1,1636 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, dok je za odnos p/p^0 od 0,980 zapremina pora $1,0314 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Svi eksperimentalni parametri za adsorpciju azota su dati u prilogu 2, dok su parametri za desorpciju istog dati u prilogu 3.

Adsorpcija i desorpcija azota na PCAC koja je za različite odnose pritisaka predstavljena na slici 4.5. daje najverovatnije atipičnu izotermu koja, s obzirom na histerezis iako vrlo slabo izražen, najviše liči na IV tip izoterme definisan na slici 2.7.

4.4.2. BET metoda sa dva parametra

Grafički prikaz zavisnosti odnosa $p/(V_{\text{ads}}(p^0-p))$ u funkciji relativnog pritiska na kome se bazira određivanje specifične površine BET metodom uz pravu sa dva parametra je prikazan na slici 4.9., a dobijeni rezultati su predstavljeni u tabeli 4.9. Proračun je izvršen korišćenjem molekulske površine od $1,62 \text{ nm}^2$.



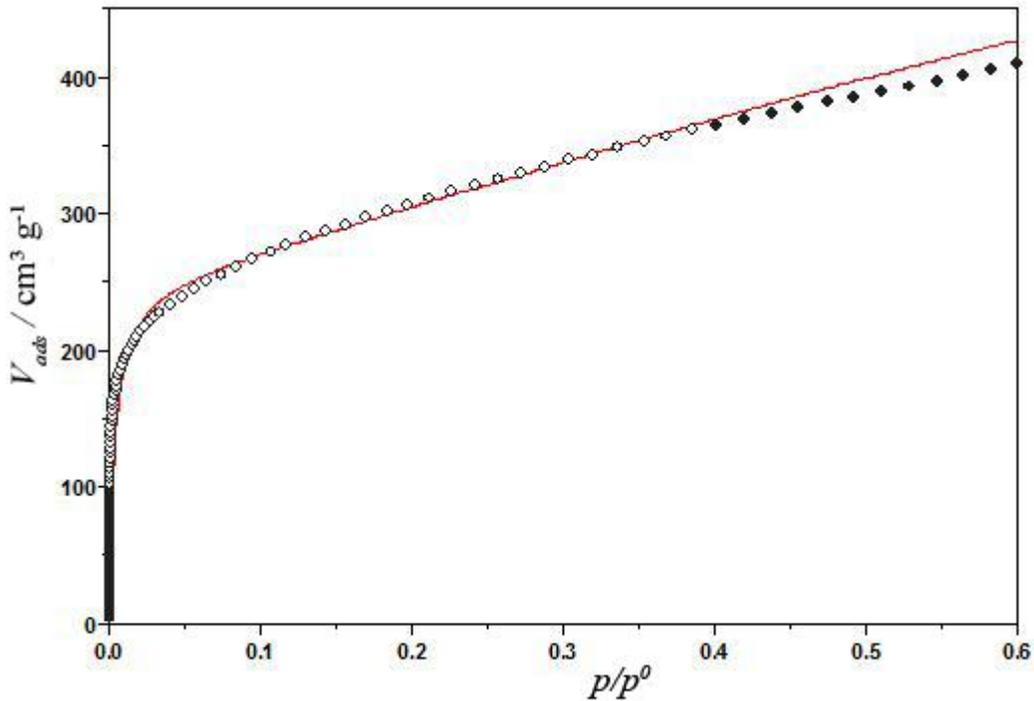
Slika 4.6. Izoterma dobijena korišćenjem BET metode sa dva parametra

Tabela 4.9. Uslovi rada i dobijeni rezultati pri određivanju specifične površine za PCAC

Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija p/p^0	0,023 - 0,16
Poravnanje	$2,0958 \text{ E-5} \pm 5,77693 \text{ E-7}$
Nagib	$0,00391702 \pm 6,60584 \text{ E-6}$
r^2	0.99998009
Rezultati	
Zapremina monosloja / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	253,94
Količina monosloja / mmol g^{-1}	11,33
Specifična površina / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	1105,3

4.4.3. BET metoda sa tri parametra

Prikaz zavisnosti V_{ads} od relativnog pritiska na kome se zasniva BET metoda sa tri parametra je pri ispitivanju specifične površine i raspodele pora za aktivni ugalj dobijen iz šišarke crnog evropskog bora prikazan na slici 4.7, a dobijeni rezultati sa uslovima rada su prikazani u tabeli 4.10.



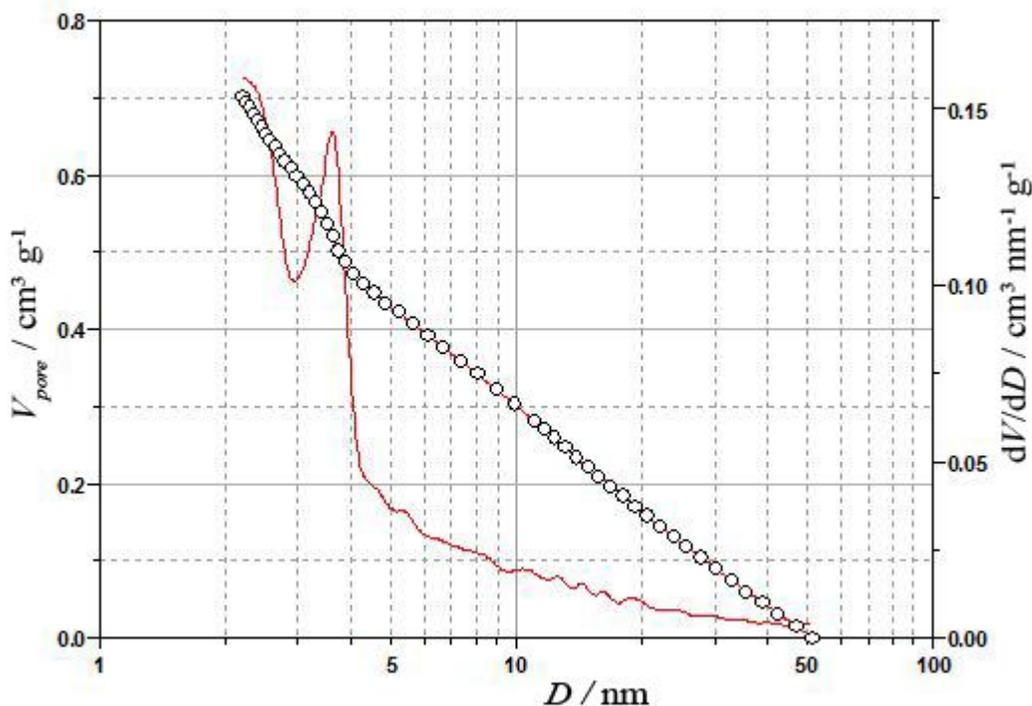
Slika 4.7. Izoterma dobijena BET metodom korišćenjem tri parametra

Tabela 4.10. Uslovi rada i rezultati dobijeni BET metodom sa tri parametra

Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija p/p^0	0,0002 - 0,401
r^2	0,99551802
Rezultati	
Zapremina monosloja / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	251,36
Količina monosloja / mmol g^{-1}	11,215
Specifična površina / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	1094,1

4.4.4. Barrett, Joyner i Halenda metoda

Grafički prikaz zavisnosti zapremine pora i njihove raspodele je prikazan na slici 4.8, a dobijeni rezultati su dati u tabeli 4.11. U radu je izvršen proračun sa molekulskom površinom od $1,62 \text{ nm}^2$.



Slika 4.8. Ispitivanje pora PCAC po Barrett, Joyner i Halenda metodi

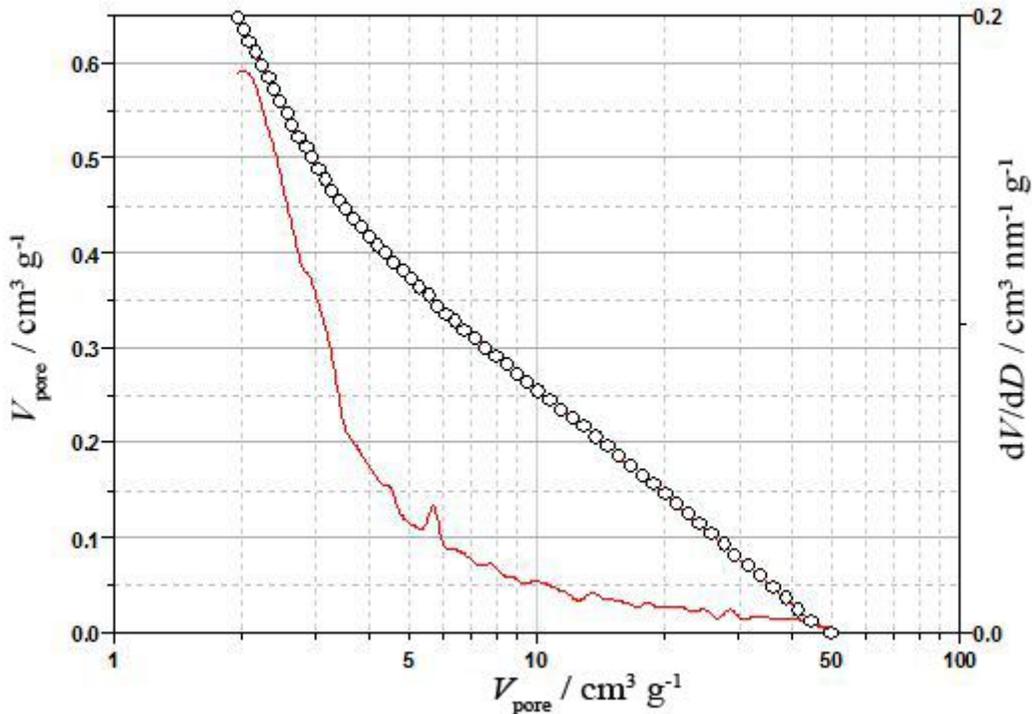
Tabela 4.11. Uslovi rada i dobijeni rezultati ispitivanja pora PCAC po Barrett, Joyner i Halenda metodi

Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija za p/p^0	0,18 - 0,962
Gustina tečnosti / g cm^{-3}	0,8086
Površinski napon / Dyne cm^{-1}	8,85
Rezultati	
Srednji dijametar pora / nm	7,6822
Maksimalni dijametar pora / nm	2,1983
Ukupna zapremina pora / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,7018
Ukupna površina pora / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	481,65

Eksperimentalni parametri dobijeni pri ispitivanju raspodele pora po Barrett, Joyner i Halenda metodi su dati u prilogu 4.

4.4.5. Dollimore i Heal metoda

Zavisnost zapremine pora od njihove raspodele korišćenjem Dollimore i Heal metode je prikazana na slici 4.9., a dobijeni rezultati sa uslovima rada su predstavljeni u tabeli 4.12. U radu je izvršen proračun sa molekulskom površinom od 1,62 nm².



Slika 4.9. Ispitivanje pora PCAC po Dollimore i Heal metodi

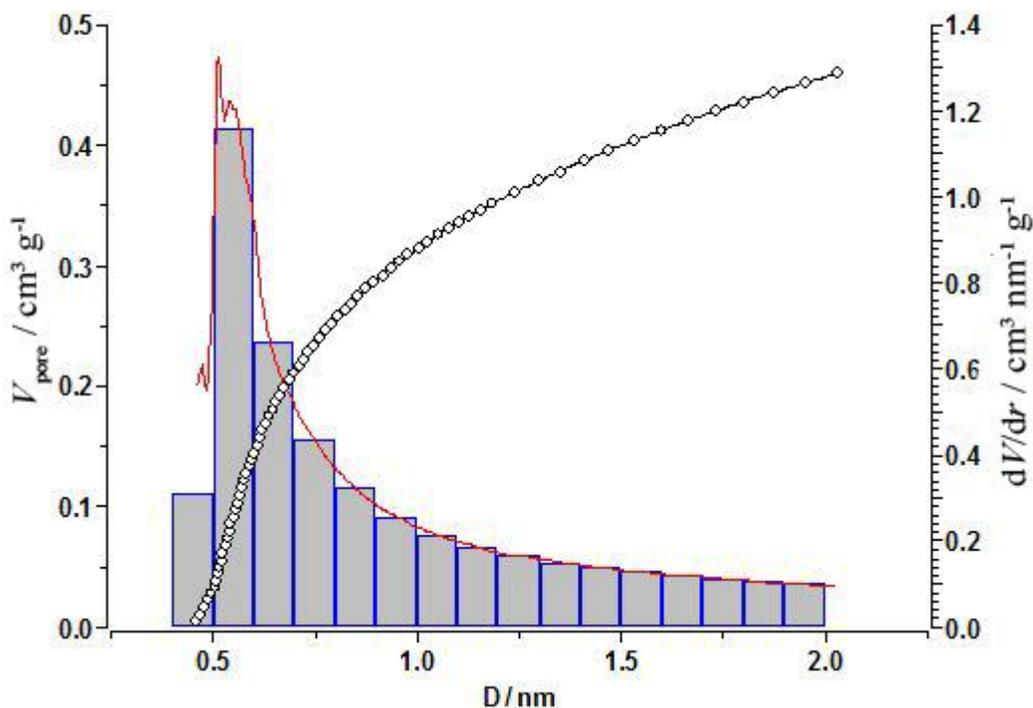
Tabela 4.12. Uslovi rada i dobijeni rezultati ispitivanja pora po Dollimore i Heal metodi

Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija p/p^0	0,18 - 0,961
Gustina tečnosti / g cm ⁻³	0,8086
Površinski napon / Dyne cm ⁻¹	8,85
Rezultati	
Srednji dijametar pore / nm	6,5474
Maksimalni dijametar pore / nm	2,0341
Ukupna zapremina pora / cm ³ g ⁻¹	0,6485
Ukupna površina pora / m ² g ⁻¹	506,33

Eksperimentalni parametri dobijeni pri ispitivanju raspodele pora po metodi Dollimore i Heal su predstavljeni u prilogu 5.

4.4.6. Horvath i Kawazoe metoda

Raspodela pora po Horvath i Kawazoe metodi je prikazana na slici 4.10., a uslovi rada i dobijeni rezultati su dati u tabeli 4.13. U radu je izvršen proračun sa molekulskom površinom od $1,62 \text{ nm}^2$.



Slika 4.10. Ispitivanje pora PCAC po metodi Horvath i Kawazoe

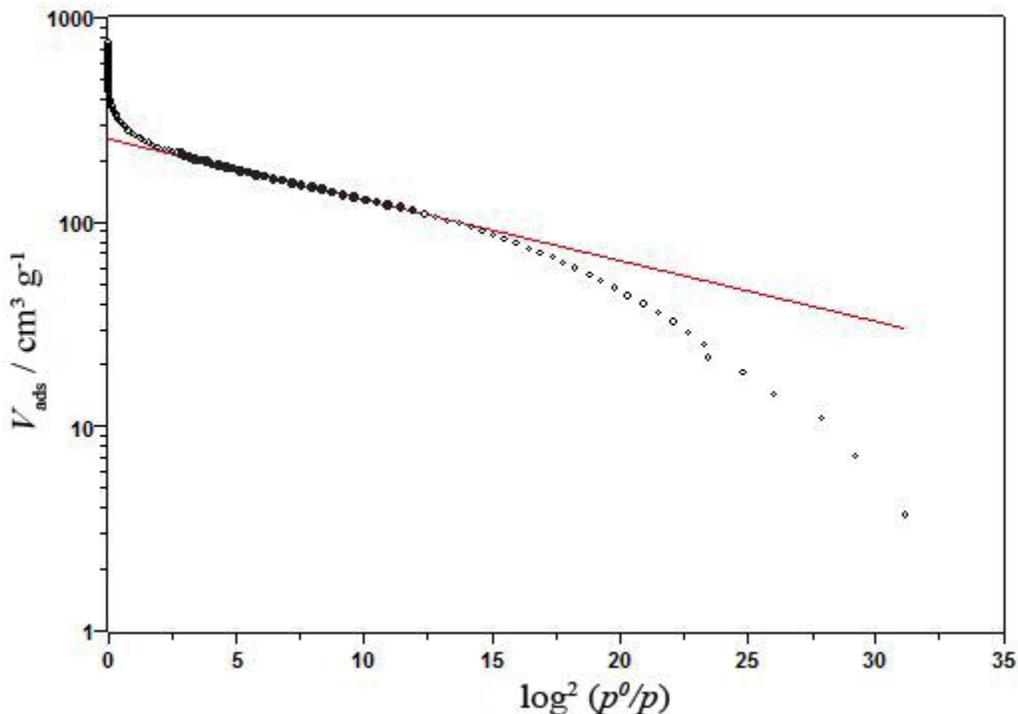
Tabela 4.13. Uslovi rada i rezultati ispitivanja pora po Horvath i Kawazoe metodi

Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija p/p^0	0 - 0,18
Gustina tečnosti / g cm^{-3}	0,8086
Rezultati	
Srednji dijametar pora / nm	0,7356
Maksimalni dijametar pora / nm	0,5116
Ukupna zapremina pora / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	0,4594
Ukupna površina pora / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	1205,4

Eksperimentalni parametri dobijeni pri ispitivanju raspodele pora po Horvath i Kawazoe metodi su predstavljani u prilogu 6.

4.4.7. Metoda Dubinina i Raduskevicha

Raspodela pora po metodi Dubinina i Raduskevicha je prikazana na slici 4.11., a uslovi rada i dobijeni rezultati su dati u tabeli 4.14. U radu je izvršen proračun sa molekulskom površinom od 1,62 nm².



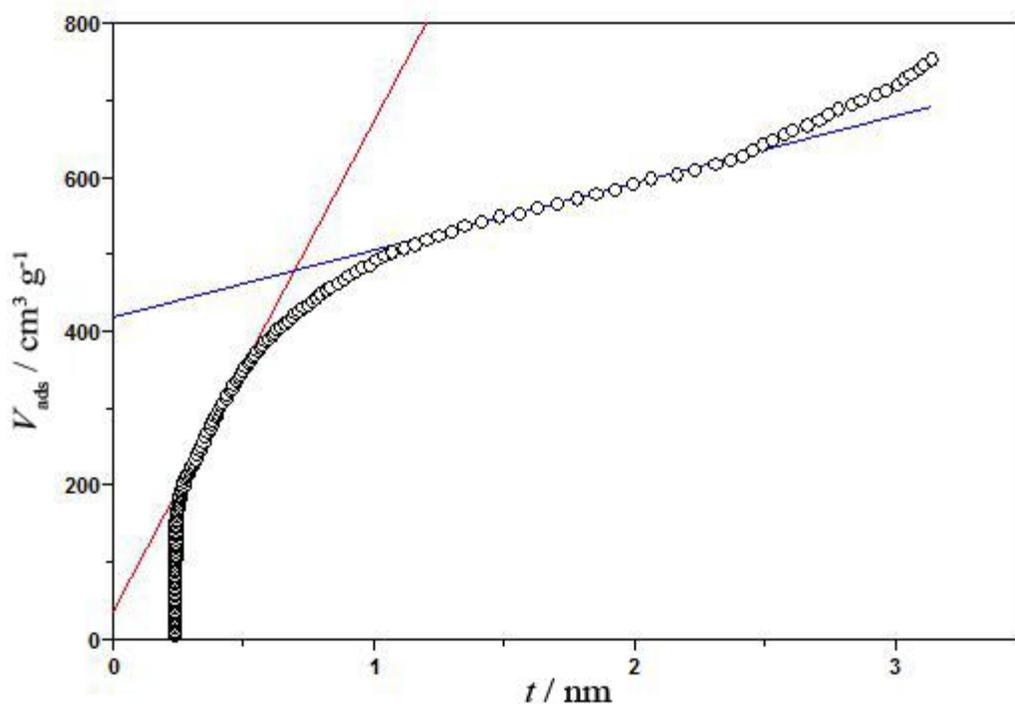
Slika 4.11. Ispitivanje mikropora PCAC po metodi Dubinina i Raduskevicha

Tabela 4.14. Uslovi rada i rezultati ispitivanja mikropora PCAC po metodi Dubinina i Raduskevicha

Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija od $\log^2(p^0/p)$	2,716 - 12,2
Poravnanje	$2,40763439 \pm 0,00127458$
Nagib	$-0,0298354 \pm 0,00017676$
r^2	0,999544
Rezultat	
Monoslojna zapremina / cm ³ g ⁻¹	255,64
Monoslojna količina / mmol g ⁻¹	11,406
Zapremina mikropora / cm ³ g ⁻¹	0,3951
Površina po Kaganeru / m ² g ⁻¹	1112,7

4.4.8. Metoda Lippensa i de Boera

t -grafik dobijen po metodi Lippensa i de Boera je prikazan na slici 4.12., a uslovi rada na instrumentu, kao i dobijeni rezultati za različite opsege linearne regresije od vrednosti t su dati u tabelama 4.15. i 4.16. U radu je izvršen proračun sa molekulskom površinom od $1,62 \text{ nm}^2$. Pritom je debljina monosloja iznosila $0,354 \text{ nm}$.



Slika 4.12. t -grafik dobijen po metodi Lippensa i de Boera

Tabela 4.15. Uslovi rada i rezultati ispitivanja mikropora PCAC po metodi Lippensa i de Boera

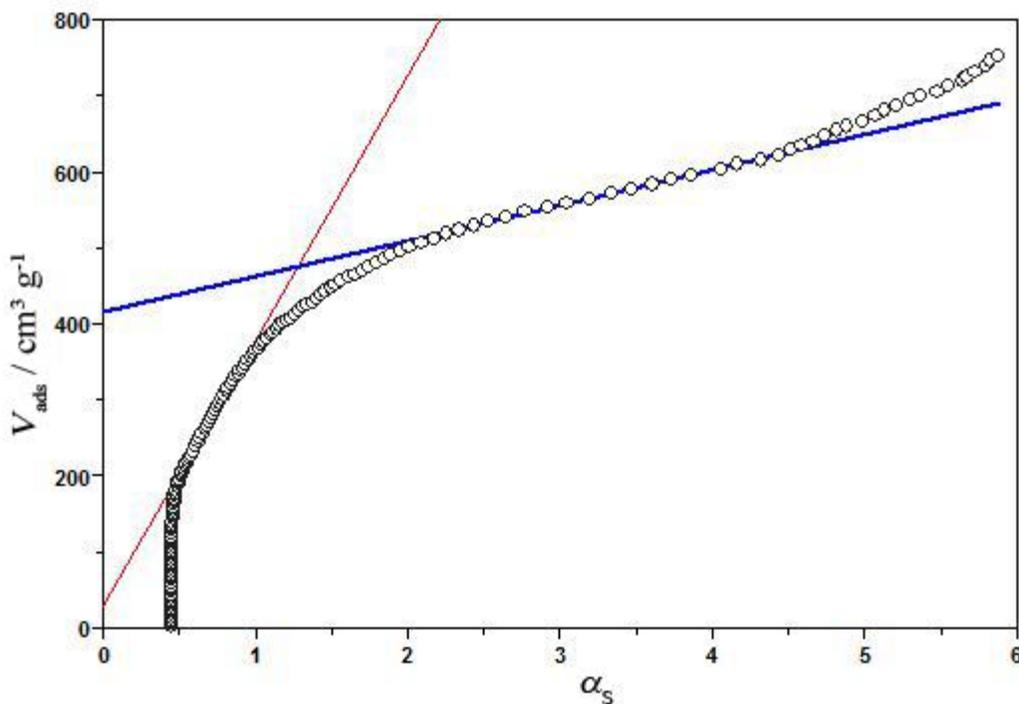
Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija od t / nm	0,307 - 0,488
Poravnanje	$35,8438904 \pm 3,02602534$
Nagib	$636,379169 \pm 7,55997445$
r^2	0,99859171
Rezultat	
Ukupna površina / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	980,56

Tabela 4.16. Uslovi rada i rezultati ispitivanja mikropora PCAC po metodi Lippensa i de Boera

Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija od t / nm	1,173 - 2,216
Poravnanje	$416,99091 \pm 2,02602849$
Nagib	$86,9801207 \pm 1,21057693$
r^2	0,99874328
Rezultat	
Zapremina mikropora / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,6445
Površina mezopora / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	134,02

4.4.9. Singova metoda

Ispitivanje specifične površine i raspodele pora aktivnog uglja dobijenog iz šišarke crnog evropskog bora je po metodi Singa predstavljeno kao zavisnost V_{ads} od α_S na slici 4.13. Uslovi rada i dobijeni rezultati su prikazani u tabelama 4.17. i 4.18.



Slika 4.13. σ_S -grafik za PCAC dobijen po metodi Singa

Tabela 4.17. Uslovi rada i rezultati ispitivanja pora PCAC po metodi Singa

Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija od α_S	0,552 - 0,888
Poravnanje	$29,046421 \pm 2,57659613$
Nagib	$349,483785 \pm 3,5757888$
r^2	0,99885044
Rezultat	
Ukupna površina / $m^2 g^{-1}$	1109,7

Tabela 4.18. Uslovi rada i rezultati ispitivanja pora PCAC po metodi Singa

Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija od α_S	2,207 - 4,009
Poravnanje	$415,402971 \pm 2,03942848$
Nagib	$47,1022956 \pm 0,66812029$
r^2	0,99879499
Rezultat	
Zapremina mikropora / $cm^3 g^{-1}$	0,642
Površina mezopora / $m^2 g^{-1}$	149,57

Od velikog broja ovde prikazanih rezultata, kao oni koji imaju najveći značaj u svrhe poređenja i sticanja uvida u teksturalne osobine ispitivanog uzorka, naglašavaju se rezultati određivanja specifične površine BET metodom sa tri parametra, zatim, određivanja zapremine i površine mezopora Barret-Joyner-Halenda (BJH) metodom, i zapremine mikropora upotrebom Dubinin-Radushkevicheve jednačine. Određena je specifična površina od $1094,4 m^2 g^{-1}$ što je veoma dobar rezultat za praškasti aktivni ugalj. Ukupna zapremina i površina mezopora iznose $0,7 cm^3 g^{-1}$ i $481,65 m^2 g^{-1}$. Na osnovu površine mezopora se vidi da ovaj praškasti materijal ima dobro razvijenu mezoporoznu mrežu pora. Zapremina mikropora koja je određena DR metodom iznosi $0,3951 cm^3 g^{-1}$.

4.5. ISPITIVANJE SPECIFIČNE POVRŠINE I RASPODELE PORA ZA CKAC

4.5.1. Adsorpciono-desorpciona izoterma

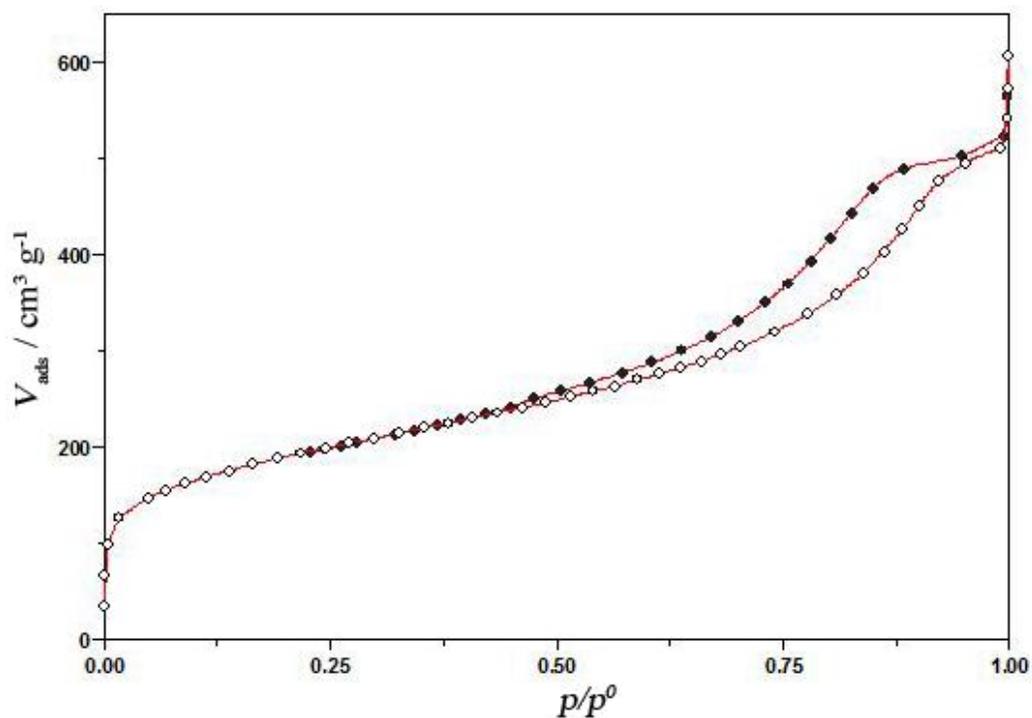
Masa uzorka aktivnog uglja koja je korišćena pri ispitivanju specifične površine i raspodele pora je iznosila 0,1889 g. Parametri rada instrumenta i analitički uslovi su prikazani u tabeli 4.19.

Tabela 4.19. Eksperimentalni uslovi pri određivanju specifične površine i raspodele pora za CKAC

Parametri instrumenta	Vrednost
Full stroke volume / cm ³	17,102
½ stroke volume / cm ³	8,581
¼ stroke volume / cm ³	4,341
Piston dead space / cm ³	0,21
Analitički uslovi	
Blank slope	1,181423 E-6
Blank intercept	0,0953264
Instrument hysteresis	0,9990013
Adsorbat	Azot
Temperatura klipa (307,13 K)	-3,1
Temperatura uzorka (77,13 K)	-262
Maksimalni adsorpcioni pritisak / Torr	900
Minimalni pritisak zasićenja / Torr	750

Eksperimentalni rezultati koji su direktno očitani sa instrumenta na kome je rađeno, na osnovu kojih je izvršeno konstruisanje grafika izoterme fizisorpcije azota na ispitivanom uzorku aktivnog uglja, su predstavljeni u originalnoj formi među priložima.

Izgled izoterme dobijen ispitivanjem adsorpcije/desorpcije azota na 77 K na aktivnom uglju dobijenom iz šišarke crnog evropskog bora je predstavljen na slici 4.14.



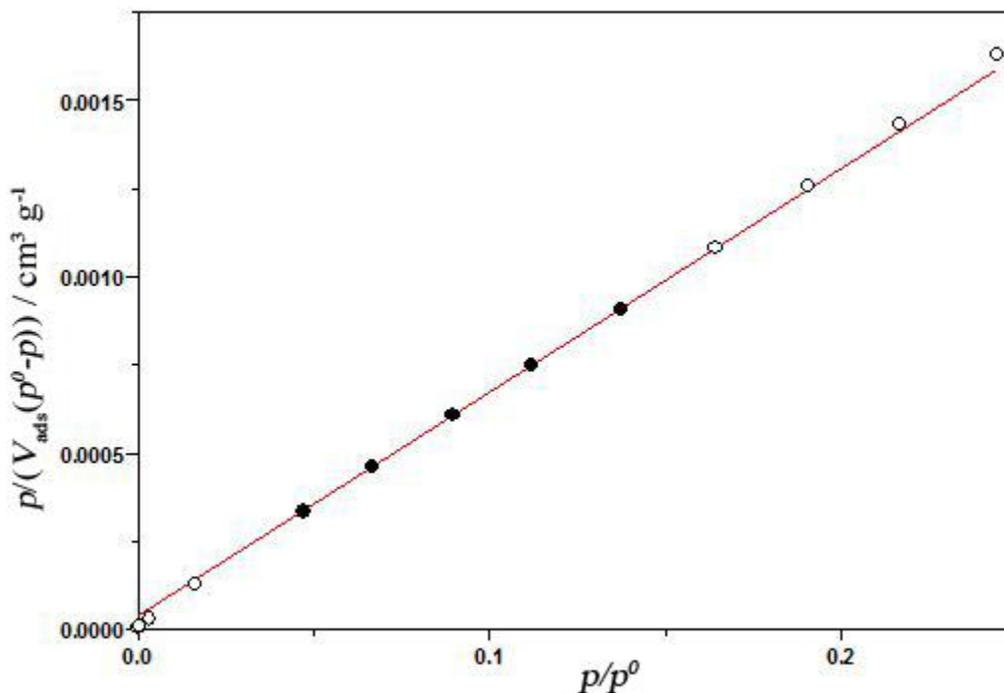
Slika 4.14. Izgled eksperimentalne izoterme dobijene pri adsorpciono-desorpcionim merenjima za CKAC

Zapremina pora prema Gurvich-u pri odnosu p/p^0 od 0,999 je iznosila $0,937 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, dok je za odnos p/p^0 od 0,980 zapremina pora $0,980 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Svi eksperimentalni parametri za adsorpciju azota su dati u prilogu 7, dok su parametri za desorpciju istog dati u prilogu 8.

Izoterma dobijena pri ispitivanju adsorpcije i desorpcije azota na CKAC, prema modelima koji su predstavljeni na slici 2.7., najverovatnije pripada IV tipu izoterme s obzirom na blago izraženi histerezis (Slika 4.14.). Sa druge strane, izoterma prema nagibu veoma liči i na II tip izoterme.

4.5.2. BET metoda sa dva parametra

Grafički prikaz zavisnosti odnosa $p/(V_{\text{ads}}(p^0-p))$ u funkciji relativnog pritiska na kome se bazira određivanje specifične površine BET metodom uz pravu sa dva parametra je prikazan na slici 4.15., a dobijeni rezultati su predstavljeni u tabeli 4.20. Proračun je izvršen korišćenjem molekulske površine od $1,62 \text{ nm}^2$.



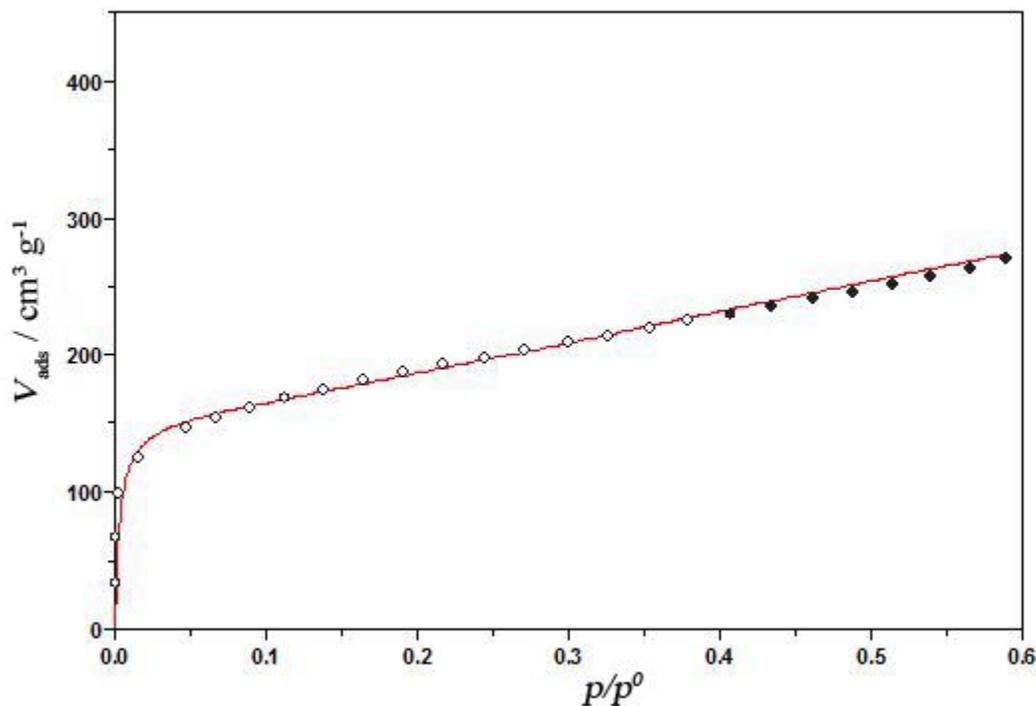
Slika 4.15. Izoterma dobijena korišćenjem BET metode sa dva parametra za CKAC

Tabela 4.20. Uslovi rada i dobijeni rezultati pri određivanju specifične površine za CKAC

Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija p/p^0	0,023 - 0,16
Poravnanje	$4,0312\text{E-}5 \pm 8,11498 \text{ E-}7$
Nagib	$0,00631928 \pm 8,45679 \text{ E-}6$
r^2	0,99999731
Rezultati	
Zapremina monosloja / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	157,24
Količina monosloja / mmol g^{-1}	7,0155
Specifična površina / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	684,42

4.5.3. BET metoda sa tri parametra

Prikaz zavisnosti V_{ads} od relativnog pritiska na kome se zasniva BET metoda sa tri parametra je pri ispitivanju specifične površine i raspodele pora za aktivni ugalj dobijen iz šišarke crnog evropskog bora prikazan na slici 4.16., a dobijeni rezultati sa uslovima rada su prikazani u tabeli 4.21. Proračun je vršen prema površini od $1,62 \text{ nm}^2$.



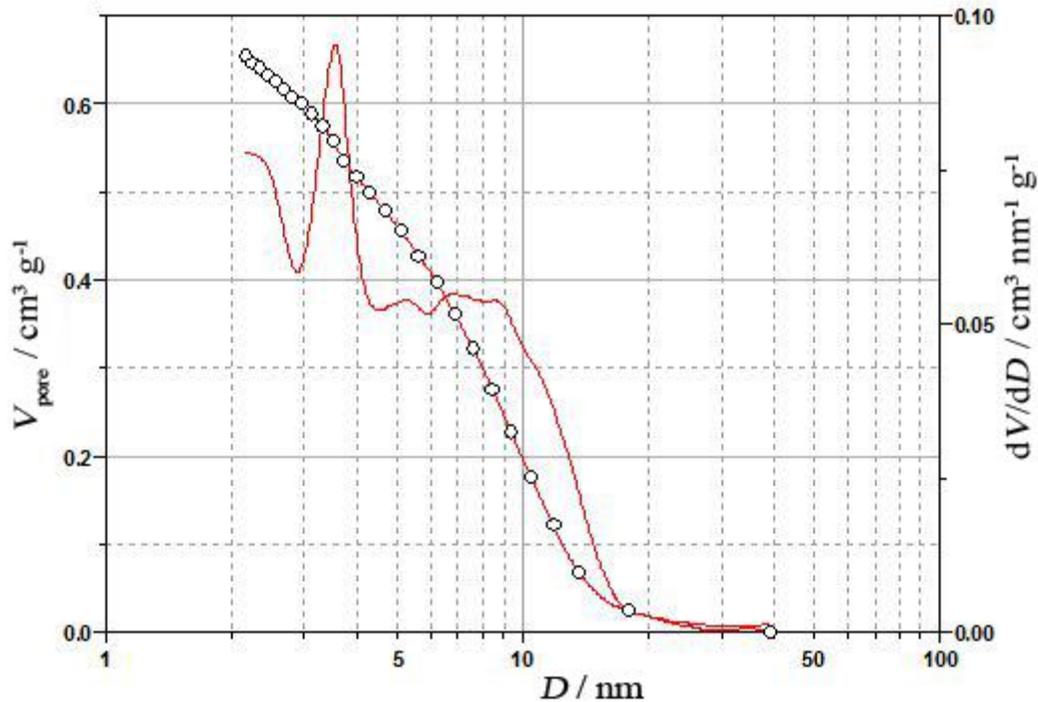
Slika 4.16. Izoterma dobijena BET metodom korišćenjem tri parametra za CKAC

Tabela 4.21. Uslovi rada i rezultati dobijeni BET metodom sa tri parametra

Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija p/p^0	0 - 0,4
r^2	0,99641103
Rezultati	
Zapremina monosloja / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	152,54
Količina monosloja / mmol g^{-1}	6,8059
Specifična površina / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	663,97

4.5.4. Barrett, Joyner i Halenda metoda

Grafički prikaz zavisnosti zapremine pora i njihove raspodele je prikazan na slici 4.17., a dobijeni rezultati su dati u tabeli 4.22. U radu je izvršen proračun sa molekulskom površinom od $1,62 \text{ nm}^2$.



Slika 4.17. Ispitivanje mezopora CKAC po Barrett, Joyner i Halenda metodi

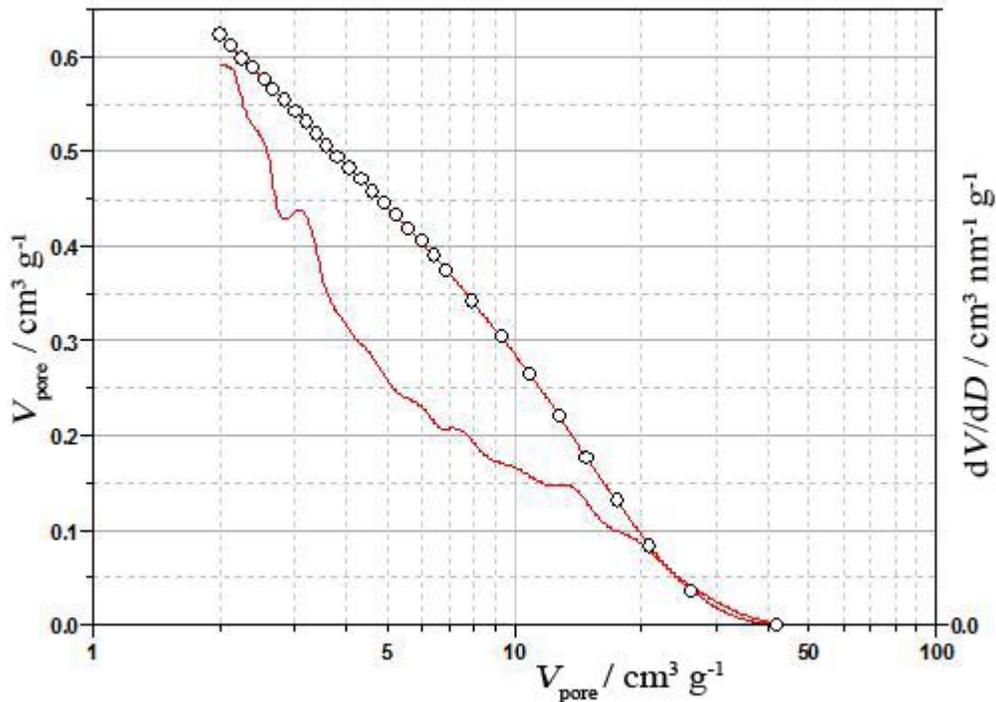
Tabela 4.22. Uslovi rada i dobijeni rezultati ispitivanja pora po Barrett, Joyner i Halenda metodi

Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija za p/p^0	0,18 - 0,962
Gustina tečnosti / g cm^{-3}	0,8086
Površinski napon / Dyne cm^{-1}	8,85
Rezultati	
Srednji dijametar pora / nm	7,5164
Maksimalni dijametar pora / nm	3,5409
Ukupna zapremina pora / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,6534
Ukupna površina pora / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	438,63

U prilogu 9 su dati svi eksperimentalni parametri koji su očitani sa instrumenta u toku rada a koji se odnose na Barrett, Joyner i Halenda metodu.

4.5.5. Dollimore i Heal metoda

Zavisnost zapremine pora od njihove raspodele korišćenjem Dollimore i Heal metode je prikazana na slici 4.18, a dobijeni rezultati sa uslovima rada su predstavljeni u tabeli 4.23. U radu je izvršen proračun sa molekulskom površinom od $1,62 \text{ nm}^2$.



Slika 4.18. Ispitivanje mezopora CKAC po Dollimore i Heal metodi

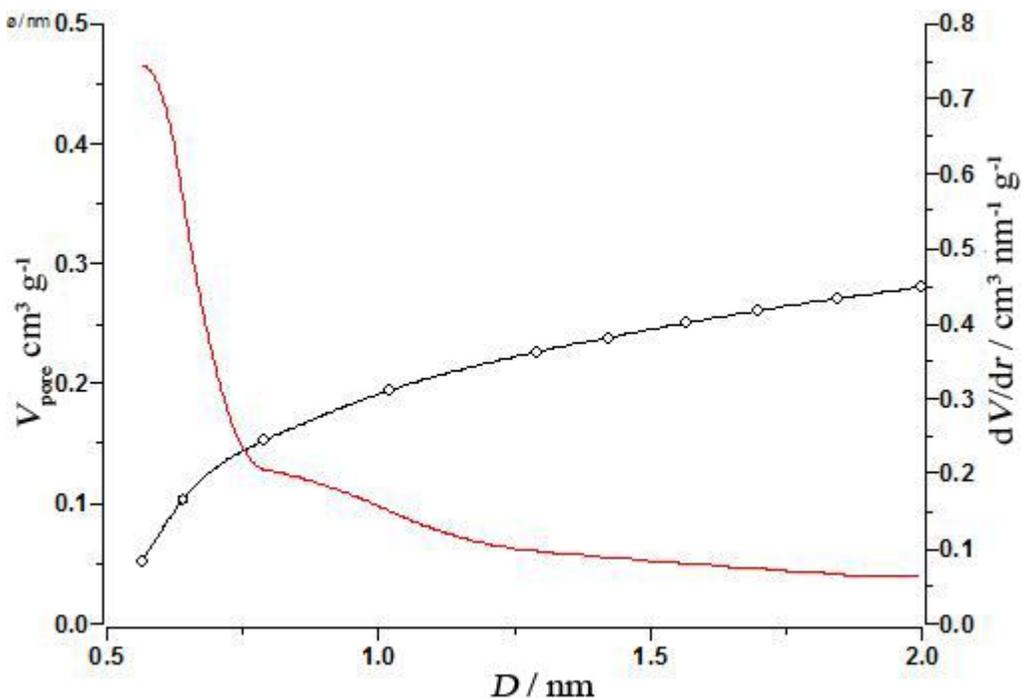
Tabela 4.23. Uslovi rada i dobijeni rezultati ispitivanja pora po Dollimore i Heal metodi

Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija p/p^0	0,18 - 0,97
Gustina tečnosti / g cm^{-3}	0,8086
Površinski napon / Dyne cm^{-1}	8,85
Rezultati	
Srednji dijametar pore / nm	9,032
Maksimalni dijametar pore / nm	1,9941
Ukupna zapremina pora / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,6237
Ukupna površina pora / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	395,9

Eksperimentalni parametri dobijeni pri ispitivanju raspodele mezopora po metodi Dollimore i Heal su predstavljeni u prilogu 10.

4.5.6. Metoda Horvath i Kawazoe

Raspodela pora po Horvath i Kawazoe metodi je prikazana na slici 4.19., a uslovi rada i dobijeni rezultati su dati u tabeli 4.24. U radu je izvršen proračun sa molekulskom površinom od $1,62 \text{ nm}^2$.



Slika 4.19. Ispitivanje pora CKAC po metodi Horvath i Kawazoe

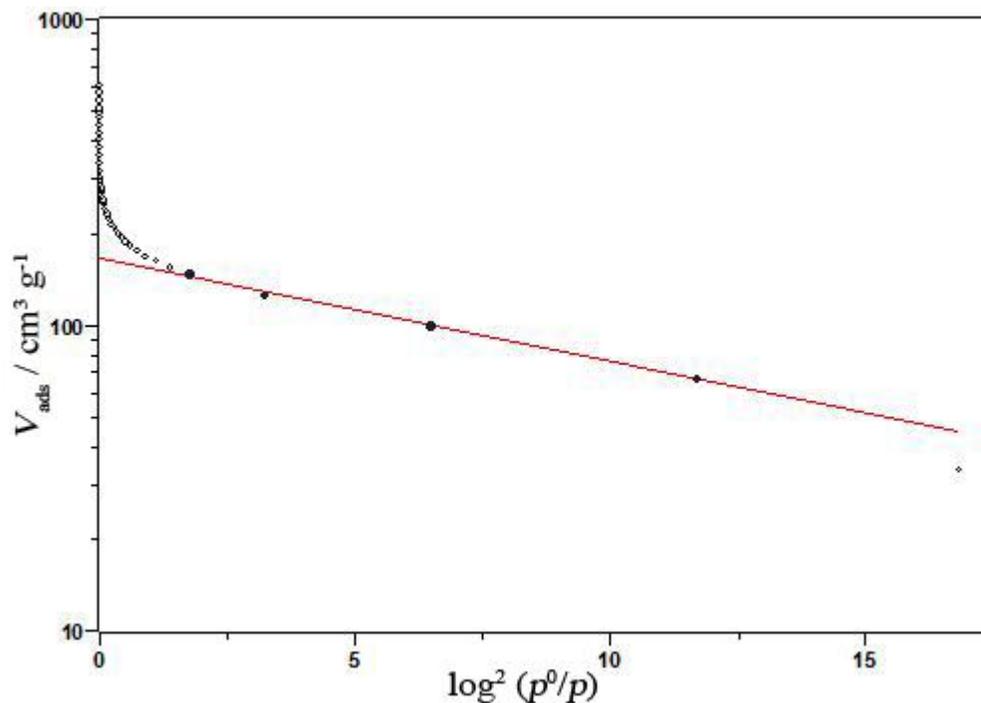
Tabela 4.24. Uslovi rada i rezultati ispitivanja pora po Horvath i Kawazoe metodi

Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija p/p^0	0 - 0,18
Gustina tečnosti / g cm^{-3}	0,8086
Rezultati	
Srednji dijametar pora / nm	0,7439
Ukupna zapremina pora / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,2807
Ukupna površina pora / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	666,29

Eksperimentalni parametri dobijeni pri ispitivanju raspodele pora po metodi Horvath i Kawazoe su predstavljeni u prilogu 11.

4.5.7. Metoda Dubinina i Radoskevicha

Raspodela pora po metodi Dubinina i Radoskevicha je prikazana na slici 4.20., a uslovi rada i dobijeni rezultati su dati u tabeli 4.25. U radu je izvršen proračun sa molekulskom površinom od 1,62 nm².



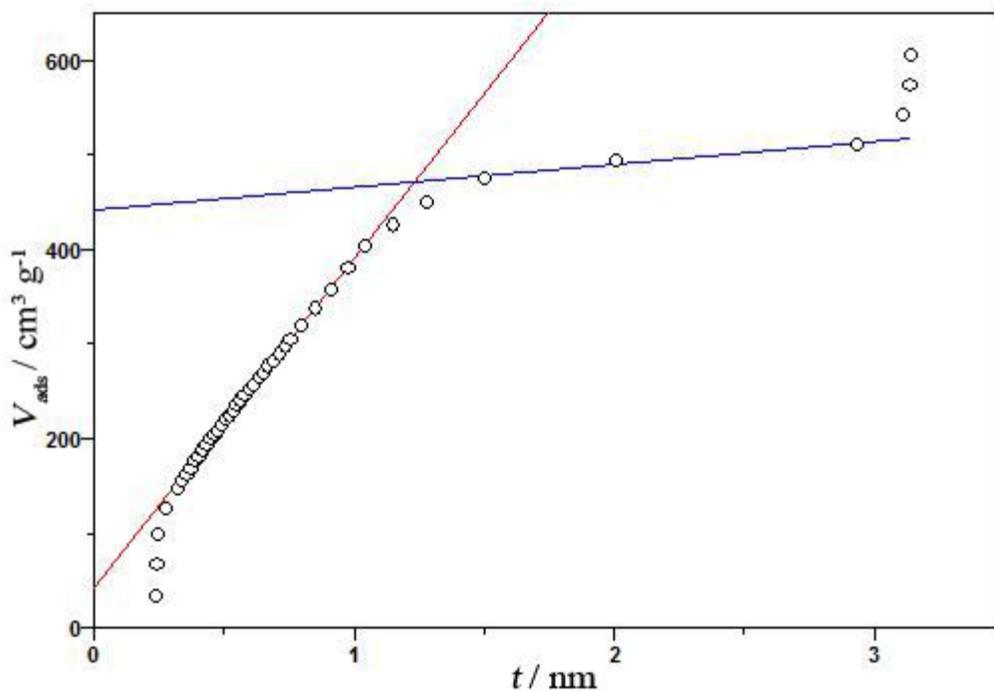
Slika 4.20. Ispitivanje mikropora CKAC po metodi Dubinina i Radoskevicha

Tabela 4.25. Uslovi rada i rezultati ispitivanja mikropora CKAC po metodi Dubinina i Radoskevicha

Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija od $\log^2(p^0/p)$	1,716 - 12,2
Poravnanje	$2,21619597 \pm 0,00827317$
Nagib	$-0,0336376 \pm 0,0011944$
r^2	0,9987416
Rezultat	
Monoslojna zapremina / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	164,51
Monoslojna količina / mmol g^{-1}	7,3398
Zapremina mikropora / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,2543
Površina po Kaganeru / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	716,06

4.5.8. Metoda Lippensa i de Boera

t -grafik dobijen po metodi Lippensa i de Boera je prikazan na slici 4.21., a uslovi rada na instrumentu, kao i dobijeni rezultati za različite opsege linearne regresije od vrednosti t su dati u tabelama 4.26. i 4.27. U radu je izvršen proračun sa molekulskom površinom od $1,62 \text{ nm}^2$. Pritom je debljina monosloja iznosila $0,354 \text{ nm}$.



Slika 4.21. t -grafik za CKAC dobijen po metodi Lippensa i de Boera

Tabela 4.26. Uslovi rada i rezultati ispitivanja mikropora CKAC po metodi Lippensa i de Boera

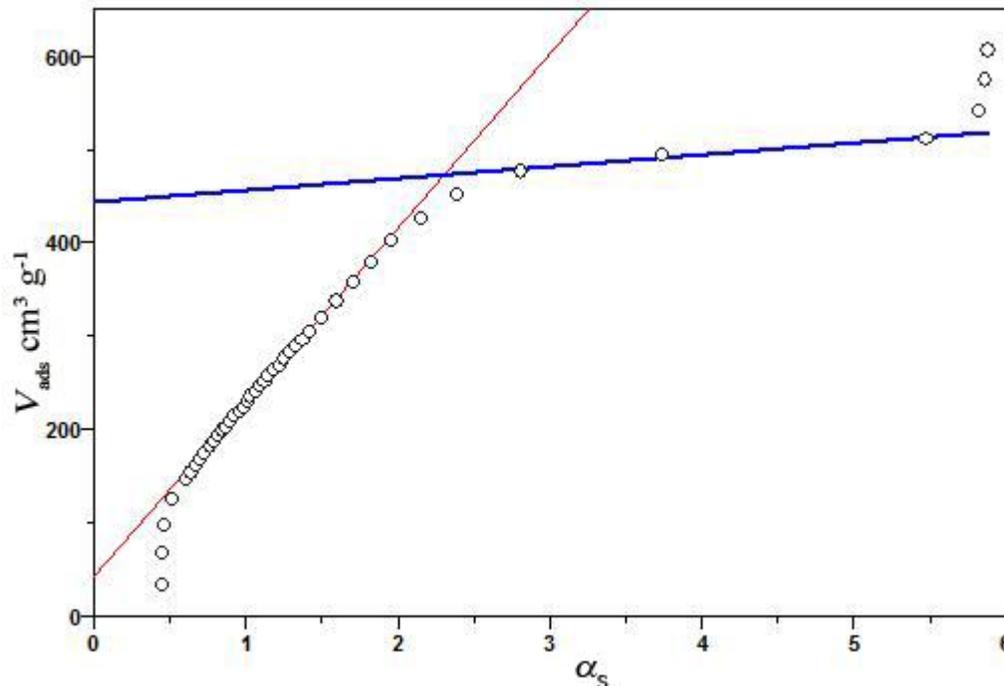
Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija od t / nm	0,408 - 0,801
Poravnanje	$42,5357159 \pm 0,97497308$
Nagib	$348,19154 \pm 1,64016251$
r^2	0,99977818
Rezultat	
Ukupna površina / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	536,51

Tabela 4.27. Uslovi rada i rezultati ispitivanja mikropora CKAC po metodi Lippensa i de Boera

Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija od t / nm	1,385 - 2,996
Poravnanje	$442,318269 \pm 11,8790976$
Nagib	$24,1752213 \pm 5,34033787$
r^2	0,97645943
Rezultat	
Zapremina mikropora / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,6836
Površina mezopora / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	37,25

4.5.9. σ_S -grafik po Singovoj metodi

Ispitivanje specifične površine i raspodele pora aktivnog uglja dobijenog iz srži ploda divljeg kestena je po metodi Singa predstavljeno kao zavisnost V_{ads} od α_S na slici 4.22. Uslovi rada i dobijeni rezultati su prikazani u tabelama 4.28. i 4.29.



Slika 4.22. σ_S -grafik za CKAC dobijen po Singovoj metodi

Tabela 4.28. Uslovi rada i rezultati ispitivanja pora CKAC po metodi Singa

Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija od α_S	0,716 - 1,638
Poravnanje	41,4069944 \pm 0,96081116
Nagib	187,081499 \pm 0,86557408
r^2	0,99975392
Rezultat	
Ukupna površina / m^2g^{-1}	594,05

Tabela 4.29. Uslovi rada i rezultati ispitivanja pora CKAC po metodi Singa

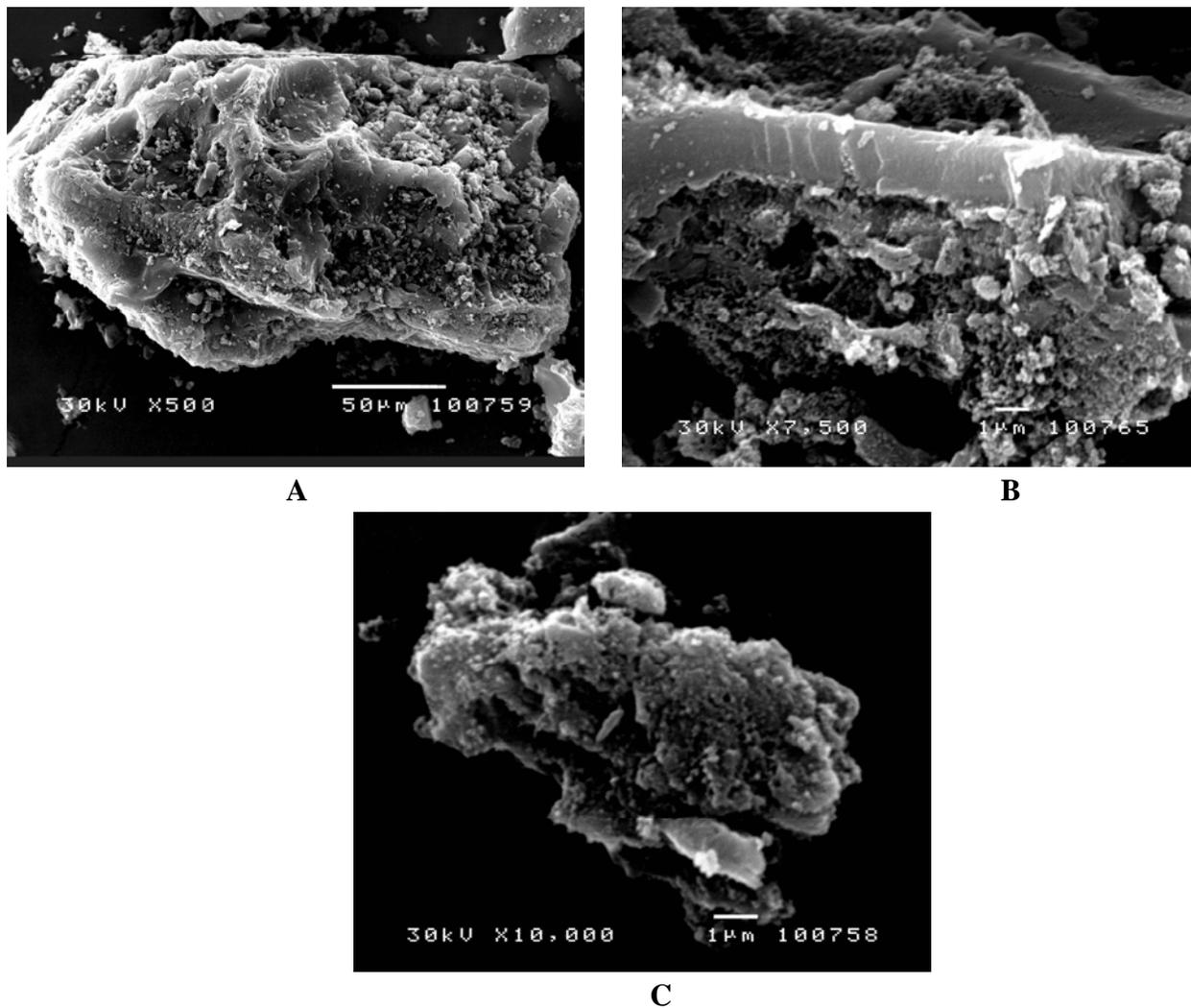
Uslovi rada	Vrednost
Linearna regresija od α_S	2,569 - 5,569
Poravnanje	442,318269 \pm 11,8790976
Nagib	12,9311808 \pm 2,85651468
r^2	0,97645943
Rezultat	
Zapremina mikropora / cm^3g^{-1}	0,6836
Površina mezopora / m^2g^{-1}	41,061

Za slučaj porozimetrijske analize aktivnog uglja dobijenog iz srži ploda divljeg kestena, kao rezultati od najvećeg značaja se navode rezultati dobijeni pri određivanju specifične površine materijala BET metodom sa tri parametra, određivanja zapremine i površine mezopora Barret-Joyner-Halenda (BJH) metodom, i zapremine mikropora upotrebom Dubinin-Radushkevicheve jednačine. Određena je specifična površina od $663,97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ što je zadovoljavajuć rezultat za praškaste aktivne ugljeve. Ukupna zapremina i površina mezopora iznose $0,65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ i $438,63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Poređenjem sa rezultatima dobijenim za PCAC, uviđa se da CKAC ima tek nešto manje vrednosti. Zapremina mikropora koja je određena DR metodom iznosi $0,2543 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ i u poređenju sa PCAC gde iznosi $0,3951 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ se vidi da je ova veličina ovde prilično manja.

4.6. SEM ANALIZA AKTIVNIH UGLJEVA

SEM mikrografije koje su dobijene ovom analizom su predstavljene za svaki uzorak posebno, pre i posle adsorpcije i na različitim uvećanjima. Slike prati odgovarajući komentar.

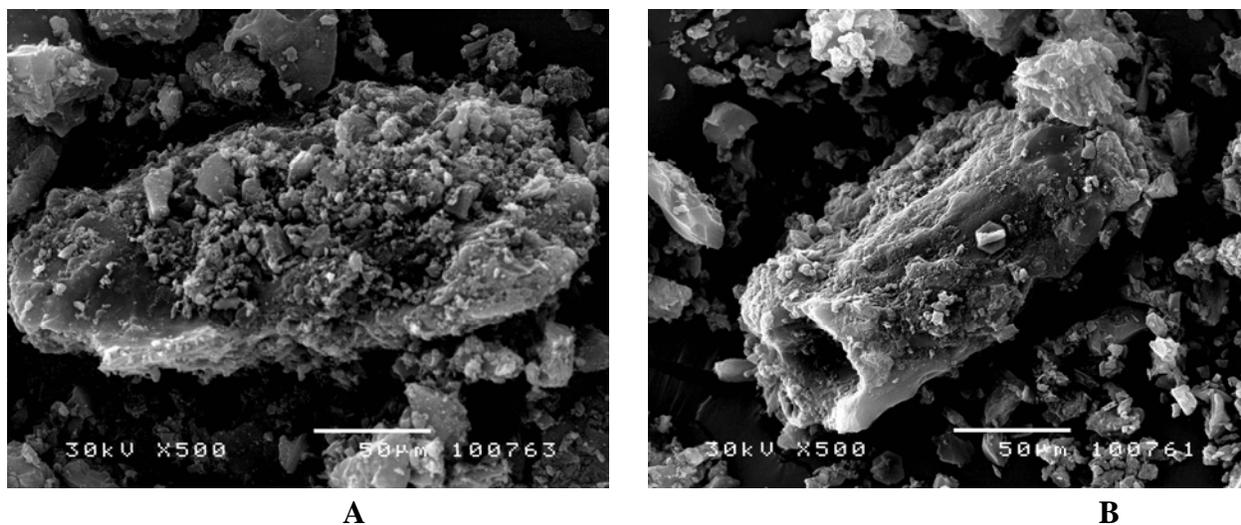
4.6.1. SEM analiza za PCAC



Slika 4.23. SEM mikrografije površine aktivnog uglja dobijenog iz šišarke crnog evropskog bora na uvećanjima od (A) 500 (B) 7500 i (C) 10000 puta

Na slici 4.23.A je predstavljena reprezentativna čestica aktivnog uglja PCAC. Vidi se da je na ovom uvećanju primetan „sitan prah“ na površini čestice koji naznačuje da se u strukturi tog praha nalazi razvijena porozna struktura. Ova pojava se jasnije uočava na većem uvećanju na slici 4.23.B. Na pojedinim delovima slike se vide praznine u materijalu koje ukazuju da je građa prikazanih čestica vrlo haotična i nepravilna što daje prostora da u strukturi bude prisutno i dosta praznog prostora. Na slici 4.23.C se može videti isti fenomen ali pod znatno većim uvećanjem.

Naime, čestica prikazana na ovoj slici odgovara ranije spomenutom finom prahu koji je rasprostranjen na površini čestica znatno većih dimenzija. Sa porastom uvećanja, na SEM mikrografijama se mogu razaznati čestice sličnog, dakle, haotičnog oblika ali primetno manjih dimenzija. Daljim uvećanjem, koje nije bilo izvodljivo na korišćenom mikroskopu, bi se mogla uočiti još sitnija forma čestica koja takođe u određenoj meri ima puno praznina, kanala i pora. Na ovaj način se ovi fenomeni ne mogu uočiti. Jedino što je uočljivo je otvor tih kanala koji se može videti na površini čestica, upravo kako je prikazano na slikama 4.23.B i 4.23.C.



Slika 4.24. SEM mikrografije površine aktivnog uglja dobijenog iz šišarke crnog evropskog bora nakon adsorpcije (A) olova (B) metilen plavog na uvećanjima od 500 puta

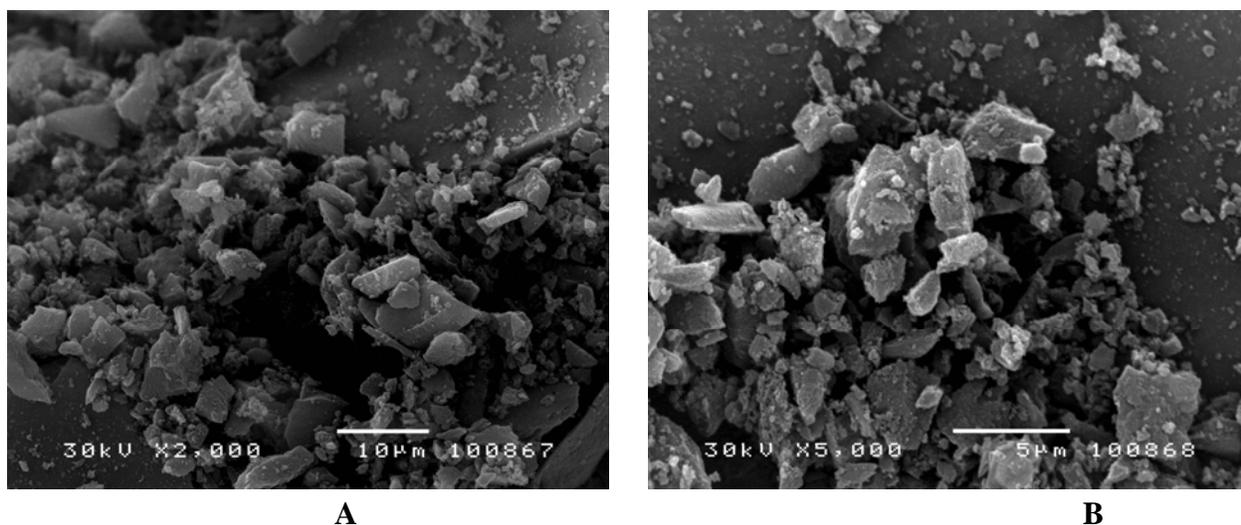
Na uvećanju od 500 puta je izvršen pokušaj da se uoči da li i u kojoj meri adsorpcija katjona iz ratvora utiče na promenu strukture aktivnog uglja dobijenog iz šišarke crnog evropskog bora. Poređenjem slika površine aktivnog uglja pre i nakon adsorpcije obe vrste katjona, i olova (II) i metilen plavog, ne mogu se konstatovati značajne razlike u poroznosti. Naime, na prikazanim česticama aktivnog uglja se, kao i na česticama uglja pre adsorpcije, vidi nepravilan oblik, haotična struktura kao i fini prah od sitnijih čestica rasut na površini većih čestica. Ovakva opažanja nisu retka u naučnoj literaturi. U mnogim naučnim radovima se upotrebom skenirajuće elektronske mikroskopije nastoji da se uoče eventualne razlike u strukturi indukovane samim fenomenom adsorpcije. Međutim, u opsegu uvećanja koje mikroskopi nude, često vidljiva i konkretna promena nije očita, pa se nekada rešenje traži i na znatno većim uvećanjima koje obezbeđuje TEM (Transmisioni elektronski mikroskop). Jedino što se može uočiti je da se adsorpcijom u neznatnoj meri smanjuje broj otvorenih pora na površini što je verovatno izazvano njihovim popunjavanjem od strane materije koja se adsorbuje. Ova materija, naravno, može biti u jako hidratizanoj atmosferi.

J.P. Chen i saradnici su proučavajući površinsku modifikaciju komercijalnog aktivnog uglja (Filtrisorb 200), sa ciljem da se dobije adsorbens većeg adsorpcionog kapaciteta prema jonima bakra, izvršili adsorpciju 1 mol dm^{-3} limunske kiseline na nativnom materijalu [105].

Autori su upotrebom SEM metode želeli da saznaju u kojoj meri adsorpcija limunske kiseline utiče na promene u strukturi nativnog proizvoda. Poređenjem mikrofotografija površine pre i posle adsorpcije, autori navode da postoje veoma male pukotine i pridružene fine čestice na površini aktivnog uglja koji gradi komplikovanu mrežu pora. Dakle, poređenjem slika se uviđa da modifikacija kiselinom ne menja značajno morfologiju površinskog matriksa.

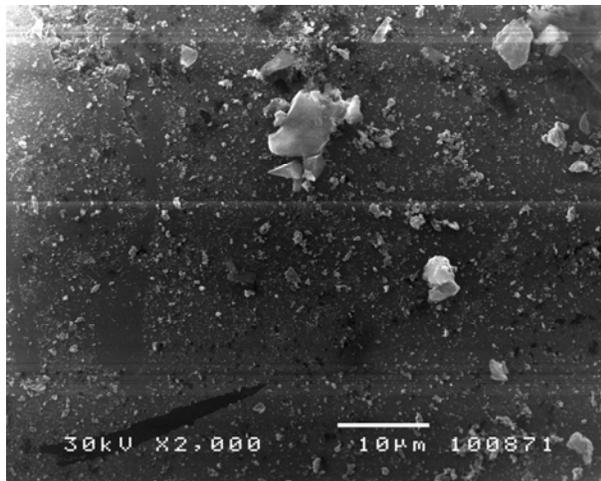
4.6.2. SEM analiza za CKAC

Na slici 4.25. je predstavljena površina aktivnog uglja dobijenog iz srži ploda divljeg kestena na uvećanjima od 2000 i 5000 puta. Na slikama su predstavljene sitne čestice aktivnog uglja raspoređenje na površini veće čestice. Sitnije čestice su različitih dimenzija, nepravilnog oblika, asimetrične su, i imaju oštre ivice. U gomili ovih čestica naslonjenih na površinu većeg zrna vidi se dosta praznog prostora, odnosno, šupljina koji i predstavljaju osnovu makroporozne strukture aktivnih ugljeva i u kojima se uglavnom vrši tranzicija adsorptiva ka finijim porama.

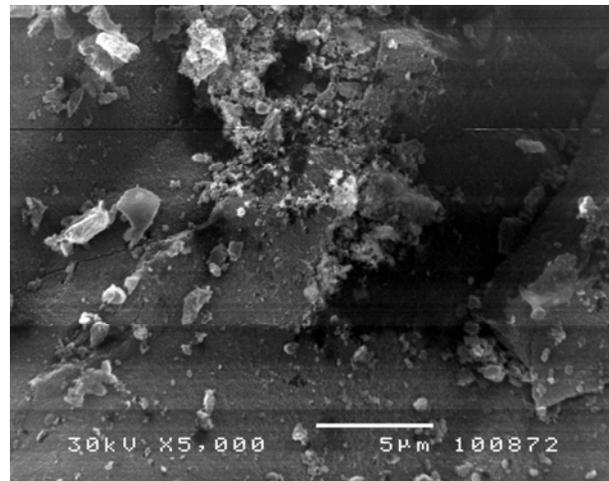


Slika 4.25. SEM mikrofotografije površine aktivnog uglja dobijenog iz srži ploda divljeg kestena na uvećanjima od (A) 2000 (B) 5000 puta

Na slikama 4.26. i 4.27. su predstavljene slike površine posmatrane istim mikroskopom i na istim uvećanjima kada aktivni ugalj dođe u kontakt sa rastvorom koji sadrži katjone olova (4.26. A. i B.) i metilen plavog (4.27. A. i B.). Poređenjem SEM mikrofotografija površine aktivnog uglja koje su pre i posle adsorpcije jona olova snimljene na uvećanju od 2000 puta, uviđa se jasno smanjenje broja sitnih čestica koje se nalaze na površini veće čestice uglja. Pretpostavlja se da u slučaju kada je ispitivana adsorpcija jona olova dolazi do uklanjanja ovih sitnijih čestica koje sa adsorbovanom masom prerastaju u krupnije aglomerate. Na uvećanju od 5000 puta se takođe vidi da se broj čestica u izvesnoj meri smanjio. Vidi se i da su na površini veće čestice prisutne manje čestice, kao osnova poroznosti ovog materijala.

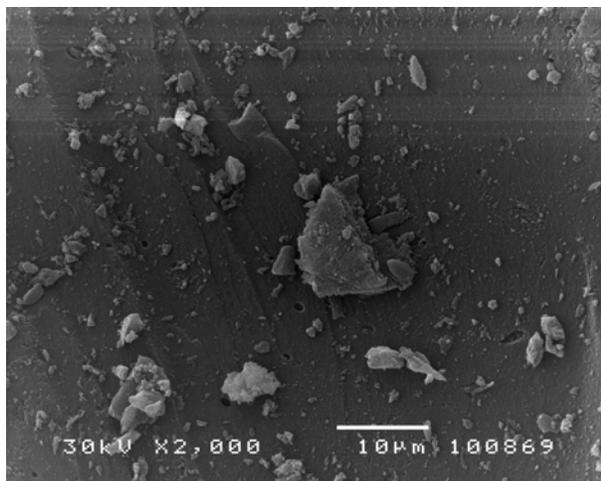


A



B

Slika 4.26. SEM mikrografije površine aktivnog uglja dobijenog iz srži ploda divljeg kestena nakon adsorpcije jona olova na uvećanjima od (A) 2000 (B) 5000 puta



A



B

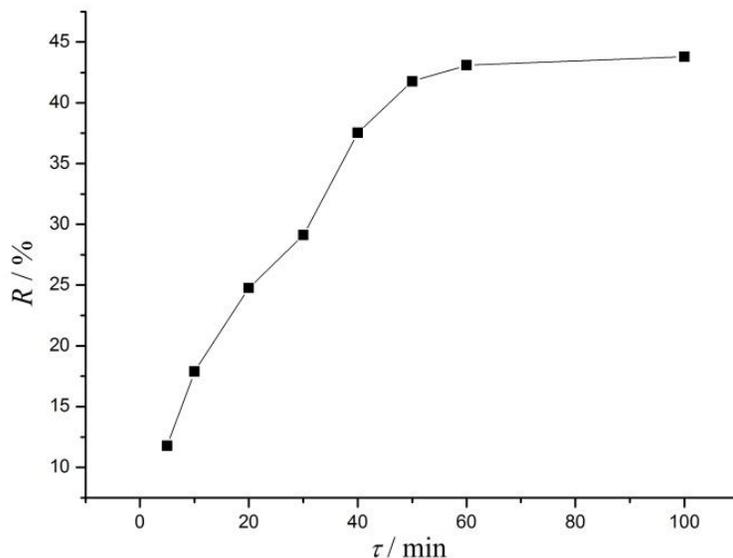
Slika 4.27. SEM mikrografije površine aktivnog uglja dobijenog iz srži ploda divljeg kestena nakon adsorpcije metilen plavog na uvećanjima od (A) 2000 (B) 5000 puta

Na slikama 4.27.A i 4.27.B je na uvećanjima od 2000 i 5000 puta prikazana površina aktivnog uglja nakon adsorpcije boje metilen plavo. U odnosu na čist materijal, ovde se kao i u slučaju adsorpcije jona olova jasno uviđa da je površina velike čestice aktivnog uglja oslobođena manjih čestica nakon adsorpcije. Takođe, kao i u prethodnom slučaju, može se pretpostaviti da su se sitnije čestice adsorpcijom boje metilen plavo uklonile sa površine većih čestica u fazi agregacije. Nakon odlaska sitnijih čestica, sada su na površini posmatranih čestica jasno uočljivi otvori pora koji u slučaju čistog netretiranog aktivnog uglja nisu bili vidljivi zbog velikog broja sitnijih čestica nepravilnog oblika. Ovde su u pitanju otvorene pore, odnosno, pore koje vode ka spoljašnjosti čestice.

Promene u strukturi aktivnog uglja usled adsorpcije jonskih adsorptiva iz rastvora su nekada veoma izražene. Tako, na primer, Ozčimen i saradnik su prikazujući u svom radu SEM slike na uvećanjima od 1500 puta pre i posle adsorpcije jona bakra na aktivnom uglju dobijenom iz ljuske kestena, dokazali da adsorpcija jona iz rastora može izazvati značajne promene u strukturi i poroznosti aktivnog uglja [106]. Naime, aktivni ugalj pre adsorpcije je imao jasno izraženu sunderastu strukturu koja je nakon adsorpcije dobila sasvim drugačiji zatvoreniji oblik sa kompaktnom i uniformnom površinom. Aktivni ugalj je u njihovom slučaju pripremljen impregnacijom sa cink-hloridom, žarenjem u atmosferi azota na 550 °C, ispiranjem sa razblaženom hlorovodoničnom kiselinom i destilovanom vodom i na kraju sušenjem kao i kod aktivnih ugljeva čije je dobijanje predstavljeno u ovoj disertaciji.

4.7. KINETIKA ADSORPCIJE NA ISPITIVANIM AKTIVNIM UGLJEVIMA

4.7.1. Kinetika adsorpcije jona olova na PCAC

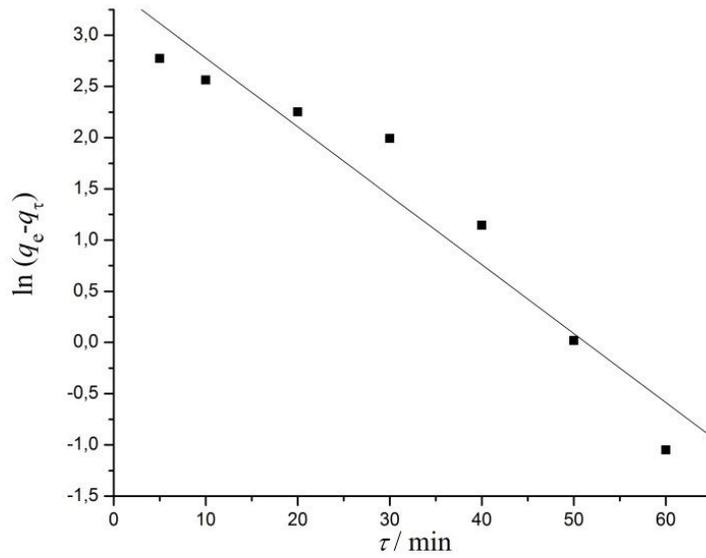


Slika 4.28. Efikasnost uklanjanja jona olova iz vode adsorpcijom na PCAC

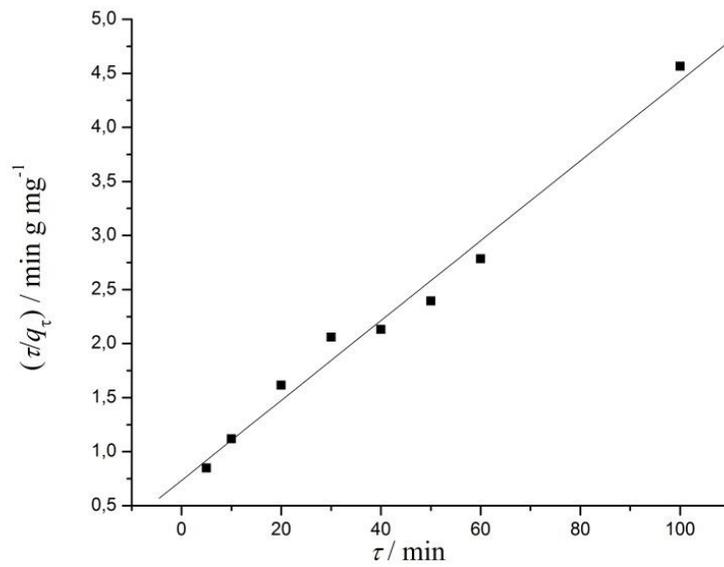
Tabela 4.30. Prikaz rezultata ispitivanja kinetike adsorpcije jona olova na PCAC

τ / min	$c_{\tau} / \text{mg dm}^{-3}$	$q_{\tau} / \text{mg g}^{-1}$	$R / \%$	$\tau/q_{\tau} / \text{min g mg}^{-1}$	$\ln(\tau / \text{min})$	$\ln(q_e - q_{\tau})$
5	88,23	5,88	11,77	0,850	1,609	2,774
10	82,12	8,94	17,88	1,118	2,302	2,562
20	75,24	12,38	24,76	1,615	2,996	2,253
30	70,88	14,56	29,12	2,060	3,401	1,993
40	62,47	18,76	37,53	2,132	3,689	1,144
50	58,23	20,88	41,77	2,394	3,912	0,019
60	56,90	21,55	43,10	2,784	4,094	-1,049
100	56,20	21,90	43,80	4,566	4,605	/

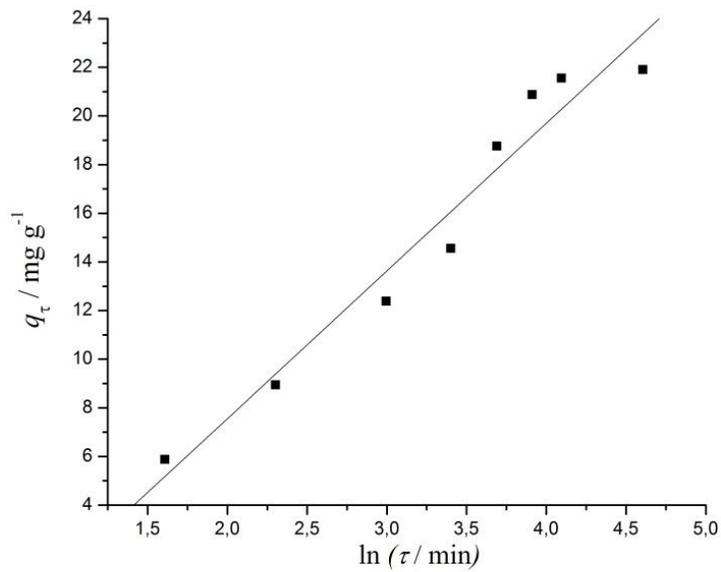
Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4.30, izvršeno je konstruisanje grafika za četiri teorijska kinetička modela koji su prizani na slikama 4.29. - 4.32. Za linearna „fitovanja“ je korišćen softver Origin[®] v7.0220.



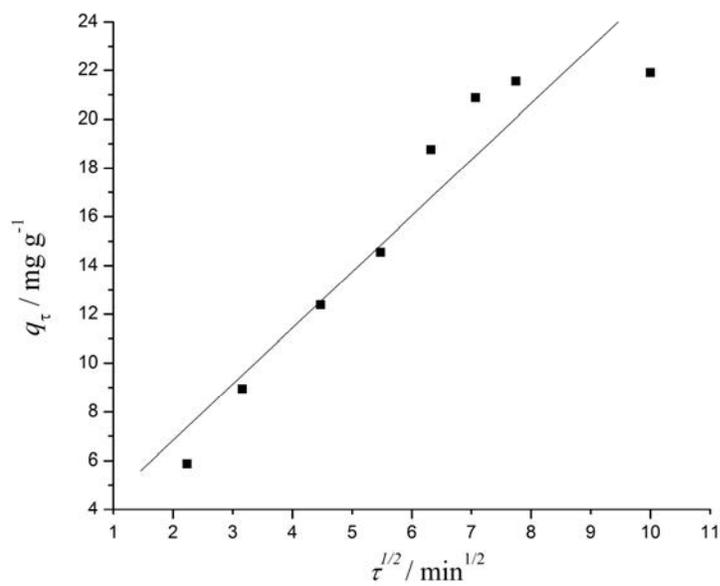
Slika 4.29. Kinetički model pseudo-prvog reda za adsorpciju jona olova na PCAC



Slika 4.30. Kinetički model pseudo-drugog reda za adsorpciju jona olova na PCAC



Slika 4.31. Elovichev kinetički model za adsorpciju jona olova na PCAC



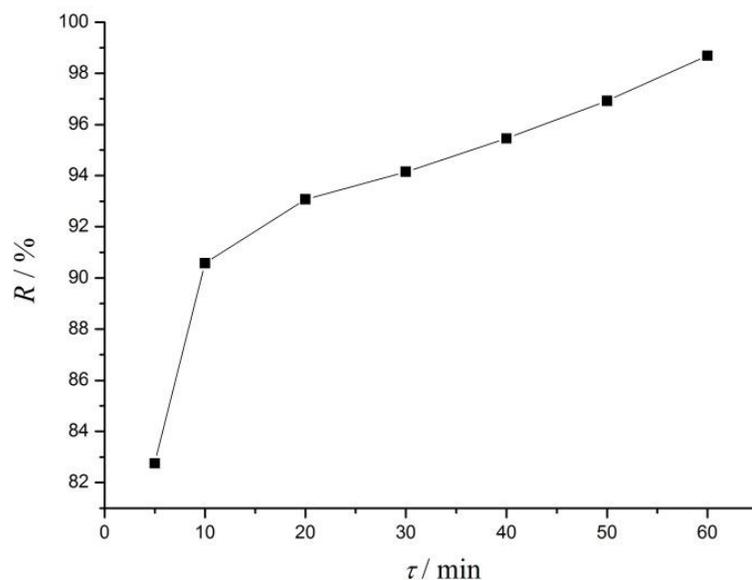
Slika 4.32. Kinetički model međučestične difuzije za adsorpciju jona olova na PCAC

Tabela 4.31. Vrednosti kinetičkih parametara pri adsorpciji jona olova na PCAC

Kinetički model	Parametar	Vrednost
Model pseudo-prvog reda	$k_1 / \text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	-0,0673
	r^2	0,9641
Model pseudo-drugog reda	$k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,0018
	r^2	0,9914
Elovichev model	$\alpha / \text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	2,8508
	$\beta / \text{g mg}^{-1}$	0,1647
	r^2	0,9768
Model međučestične difuzije	$k_i / \text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	2,3019
	r^2	0,9501

Poređenjem korelacionih koeficijenata, utvrđeno je da se kinetika adsorpcije jona olova na aktivnom uglju dobijenom iz šišarke crnog evropskog bora najbolje opisuje modelom pseudo-drugog reda. Ovaj model podrazumeva pretpostavku da se vezivanje čestica adsorbata za površinu čvrstog adsorbensa dešava uspostavljanjem određenih hemijskih veza.

4.7.2. Kinetika adsorpcije metilen plavog na PCAC

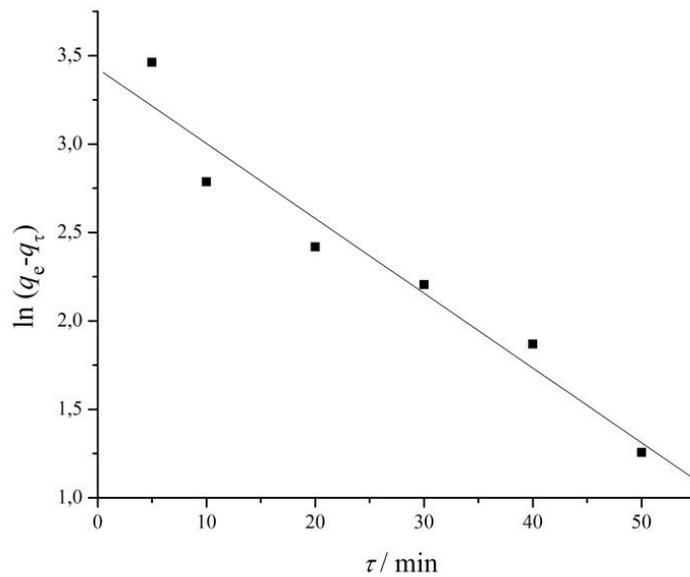


Slika 4.33. Efikasnost uklanjanja metilen plavog iz vode adsorpcijom na PCAC

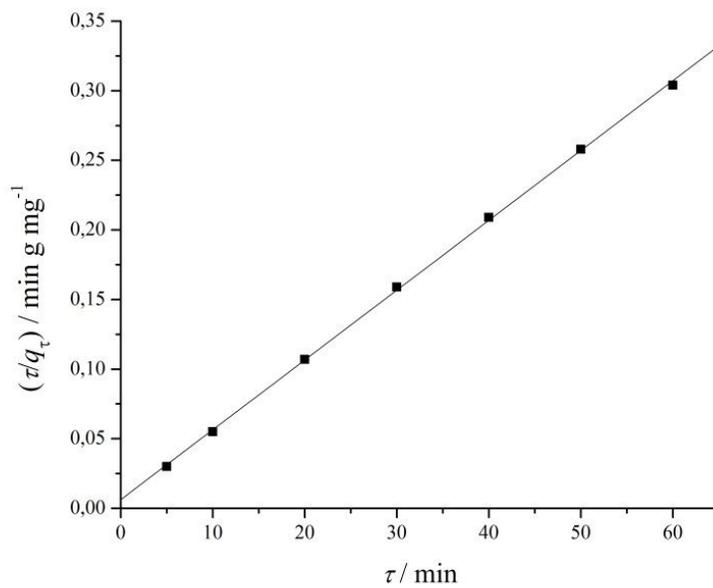
Tabela 4.32. Prikaz eksperimentalnih rezultata ispitivanja kinetike adsorpcije metilen plavog na PCAC

τ / min	$c_{\tau} / \text{mg dm}^{-3}$	$q_{\tau} / \text{mg g}^{-1}$	$R / \%$	$\tau/q_{\tau} / \text{min g mg}^{-1}$	$\ln (\tau / \text{min})$	$\ln (q_c - q_{\tau})$
5	68,98	165,51	82,75	0,030	1,609	3,462
10	37,70	181,15	90,57	0,050	2,302	2,787
20	27,70	186,15	93,07	0,107	2,996	2,418
30	23,41	188,29	94,15	0,159	3,401	2,206
40	18,20	190,90	95,45	0,209	3,689	1,869
50	12,27	193,86	96,93	0,258	3,912	1,257
60	5,25	197,38	98,69	0,304	4,094	/

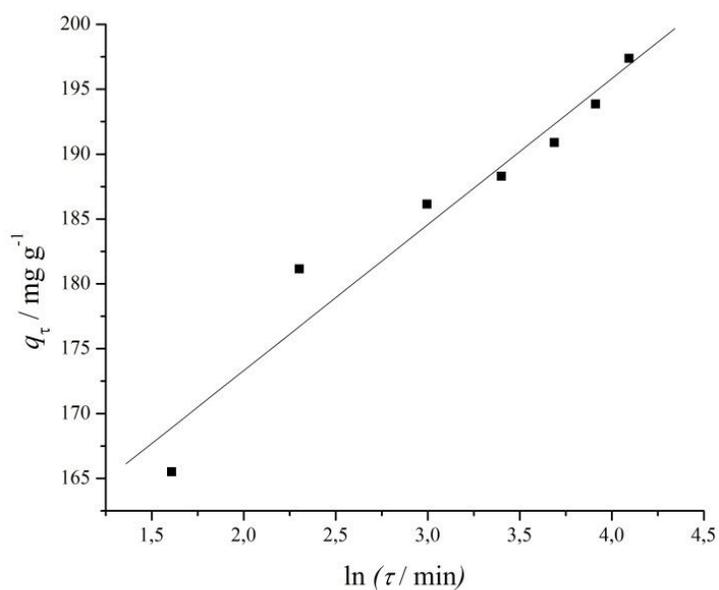
Grafici prikaz linearnih zavisnosti diktiran određenim teorijskim kinetičkim modelima je prikazan na slikama 4.34 – 4.37.



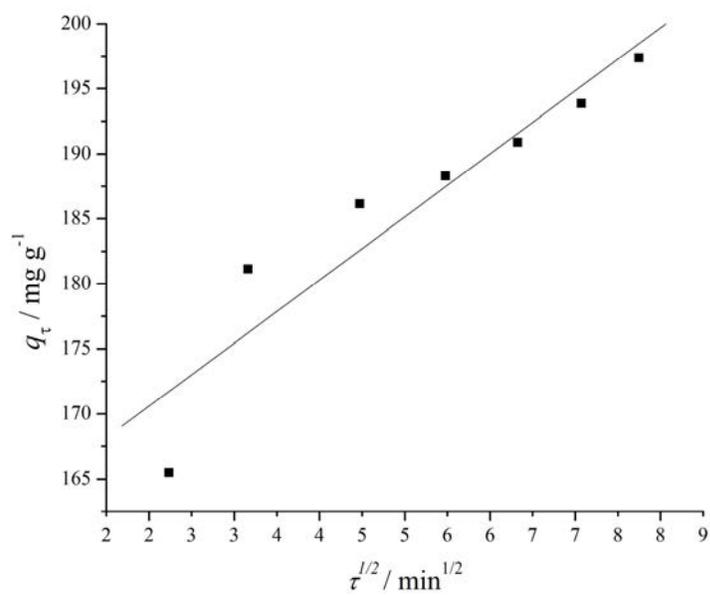
Slika 4.34. Kinetički model pseudo-prvog reda za adsorpciju metilen plavog na PCAC



Slika 4.35. Kinetički model pseudo-drugog reda za adsorpciju metilen plavog na PCAC



Slika 4.36. Elovichev kinetički model za adsorpciju metilen plavog na PCAC



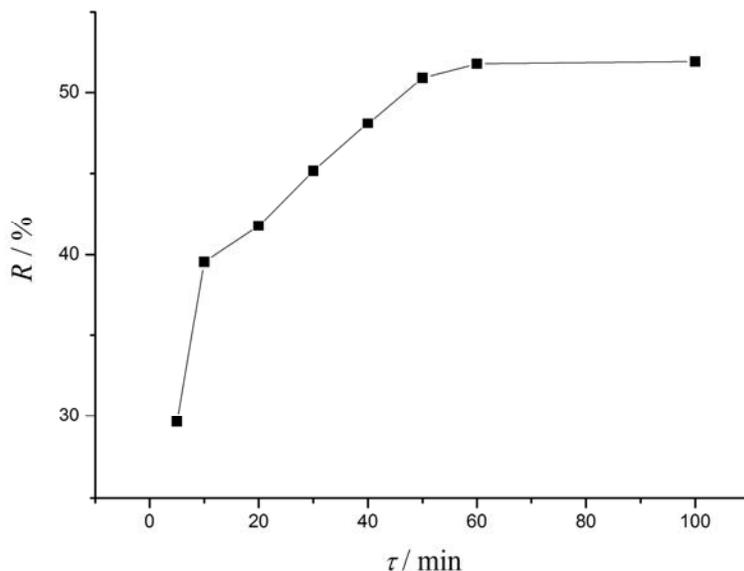
Slika 4.37. Kinetički model međučestične difuzije za adsorpciju metilen plavog na PCAC

Tabela 4.33. Vrednosti kinetičkih parametara pri adsorpciji metilen plavog na PCAC

Kinetički model	Parametar	Vrednost
Model pseudo-prvog reda	$k_1 / \text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	-0,04229
	r^2	0,97221
Model pseudo-drugog reda	$k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,004361
	r^2	0,99981
Elovichev model	$\alpha / \text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	6310,69
	$\beta / \text{g mg}^{-1}$	0,0888
	r^2	0,97114
Model međučestične difuzije	$k_i / \text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	4,85319
	r^2	0,93795

Poređenjem korelacionih koeficijenata, utvrđeno je da se kinetika adsorpcije metilen plavog na aktivnom uglju dobijenom iz šišarke crnog evropskog bora najbolje opisuje modelom pseudo-drugog reda. Ovaj model podrazumeva pretpostavku da se vezivanje čestica adsorbata za površinu čvrstog adsorbensa dešava uspostavljanjem određenih hemijskih veza.

4.7.3. Kinetika adsorpcije jona olova na CKAC

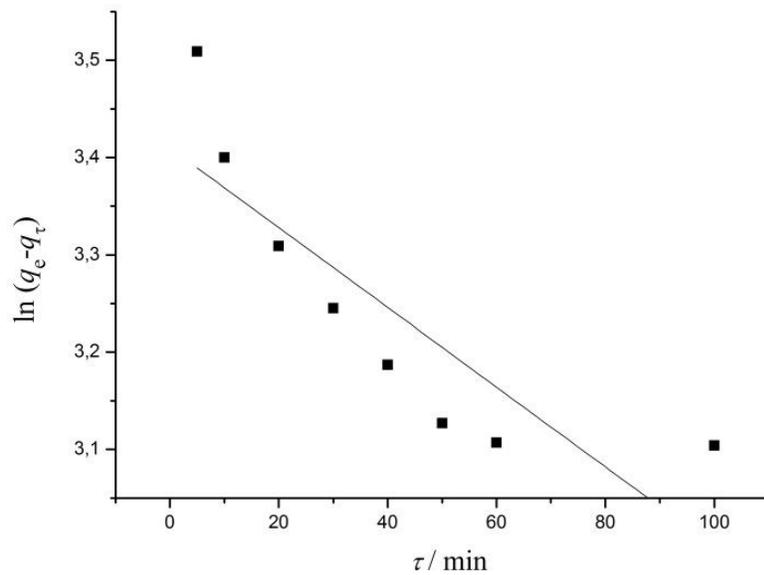


Slika 4.38. Efikasnost uklanjanja jona olova iz vode adsorpcijom na CKAC

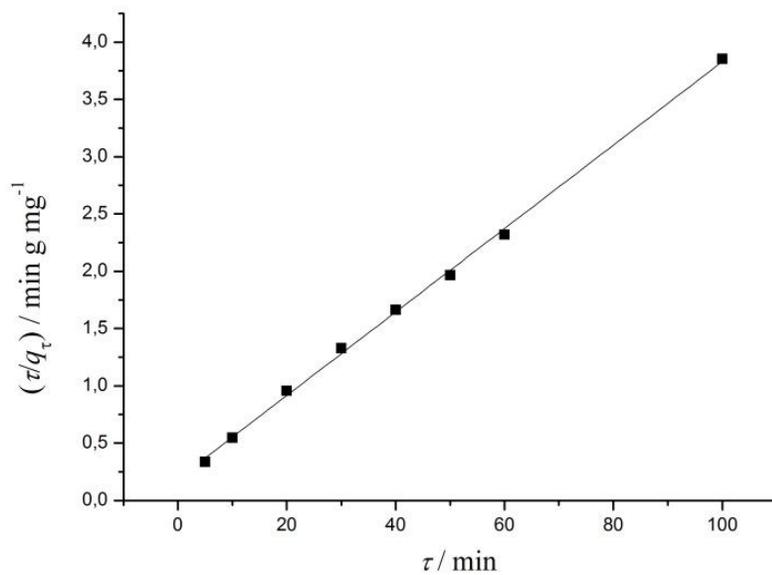
Tabela 4.34. Prikaz rezultata ispitivanja kinetike adsorpcije jona olova na CKAC

τ / min	$c_{\tau} / \text{mg dm}^{-3}$	$q_{\tau} / \text{mg g}^{-1}$	$R / \%$	$\tau/q_{\tau} / \text{min g mg}^{-1}$	$\ln(\tau / \text{min})$	$\ln(q_e - q_{\tau})$
5	70,35	14,83	29,65	0,3373	1,609	3,509
10	63,45	18,28	39,55	0,5472	2,303	3,400
20	58,22	20,89	41,78	0,9574	2,996	3,309
30	54,84	22,58	45,16	1,3286	3,01	3,245
40	51,93	24,04	48,07	1,6642	3,689	3,187
50	49,12	25,44	50,88	1,9654	3,912	3,127
60	48,24	25,88	51,76	2,3184	4,094	3,107
100	48,10	25,95	51,90	3,8536	4,605	/

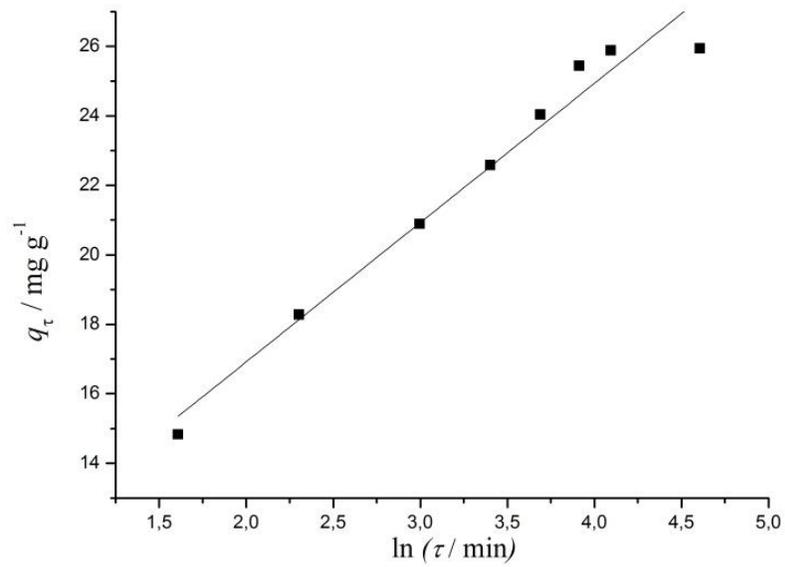
Na osnovu podataka iz tabele 4.34 konstruisani su odgovarajućí grafici i prikazani na slikama 4.39. - 4.42.



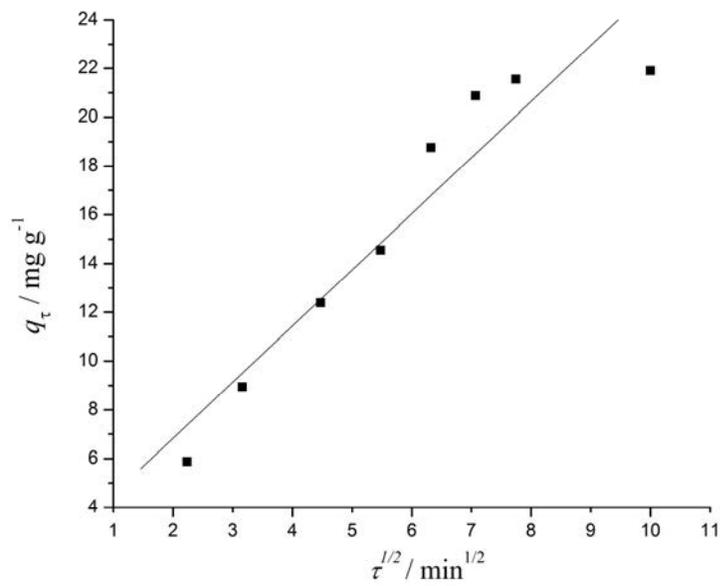
Slika 4.39. Kinetički model pseudo-prvog reda za adsorpciju jona olova na CKAC



Slika 4.40. Kinetički model pseudo-drugog reda za adsorpciju jona olova na CKAC



Slika 4.41. Elovichev kinetički model za adsorpciju jona olova na CKAC



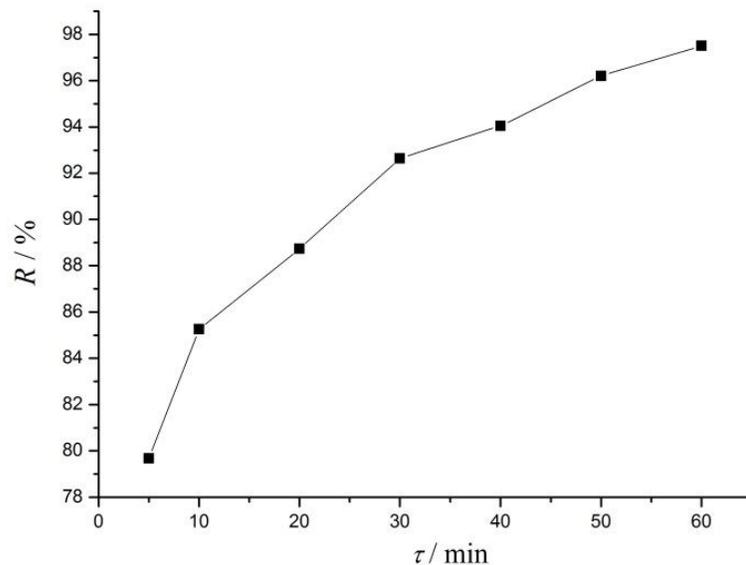
Slika 4.42. Kinetički model međučestične difuzije za adsorpciju jona olova na CKAC

Tabela 4.35. Vrednosti kinetičkih parametara pri adsorpciji jona olova na CKAC

Kinetički model	Parametar	Vrednost
Model pseudo-prvog reda	$k_1 / \text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	-0,0041
	r^2	0,85655
Model pseudo-drugog reda	$k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,00704
	r^2	0,99939
Elovichev model	$\alpha / \text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	25,2914
	$\beta / \text{g mg}^{-1}$	0,24938
	r^2	0,98455
Model međučestične difuzije	$k_i / \text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	1,47657
	r^2	0,93009

Poređenjem korelacionih koeficijenata, utvrđeno je da se kinetika adsorpcije jona olova na aktivnom uglju dobijenom iz srži ploda divljeg kestena najbolje opisuje modelom pseudo-drugog reda. Ovaj model podrazumeva pretpostavku da se vezivanje čestica adsorbata za površinu čvrstog adsorbensa dešava uspostavljanjem određenih hemijskih veza.

4.7.4. Kinetika adsorpcije metilen plavog na CKAC

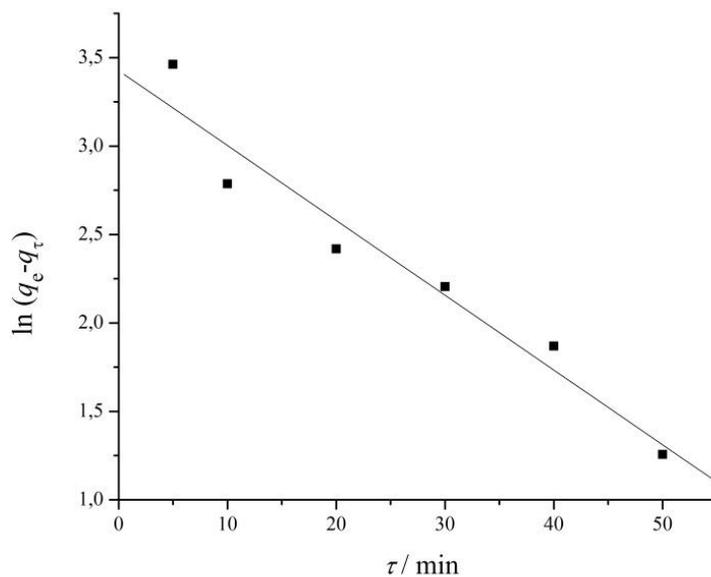


Slika 4.43. Efikasnost uklanjanja metilen plavog iz vode adsorpcijom na CKAC

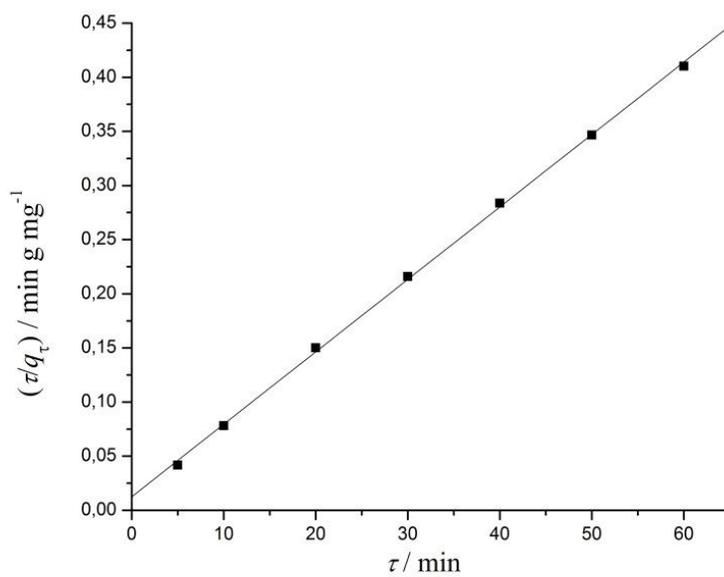
Tabela 4.36. Prikaz rezultata ispitivanja kinetike adsorpcije metilen plavog na CKAC

τ / min	$c_{\tau} / \text{mg dm}^{-3}$	$q_{\tau} / \text{mg g}^{-1}$	$R / \%$	$\tau/q_{\tau} / \text{min g mg}^{-1}$	$\ln(\tau / \text{min})$	$\ln(q_e - q_{\tau})$
5	60,96	119,52	79,68	0,0418	1,609	3,286
10	44,24	127,80	85,25	0,0782	2,302	2,911
20	33,77	133,11	88,74	0,1502	2,996	2,575
30	22,07	138,96	92,64	0,2159	3,401	1,986
40	17,89	141,05	94,04	0,2836	3,689	1,648
50	11,40	144,30	96,20	0,3465	3,912	0,669
60	7,49	146,25	97,50	0,4102	4,094	/

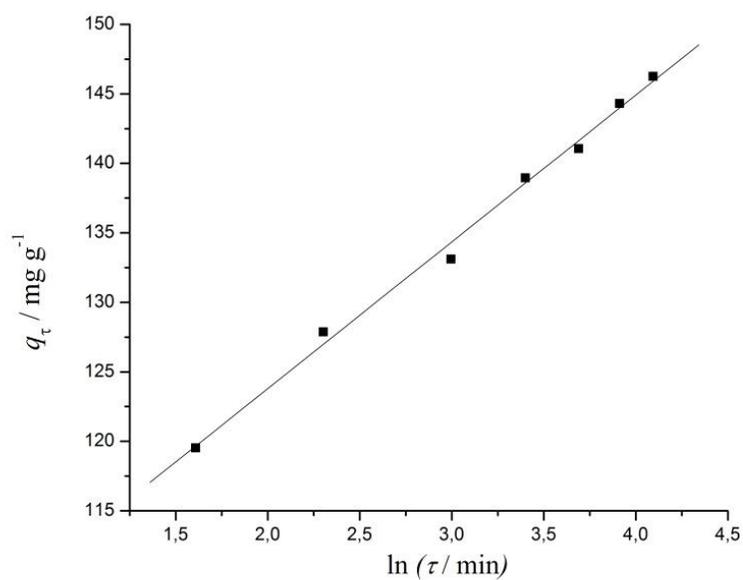
Na osnovu podataka predstavljenih u tabeli 4.36., upotrebom softvera Origin v7.022, konstruisani su odgovarajući grafici koji su prikazani na slikama 4.44. – 4.47.



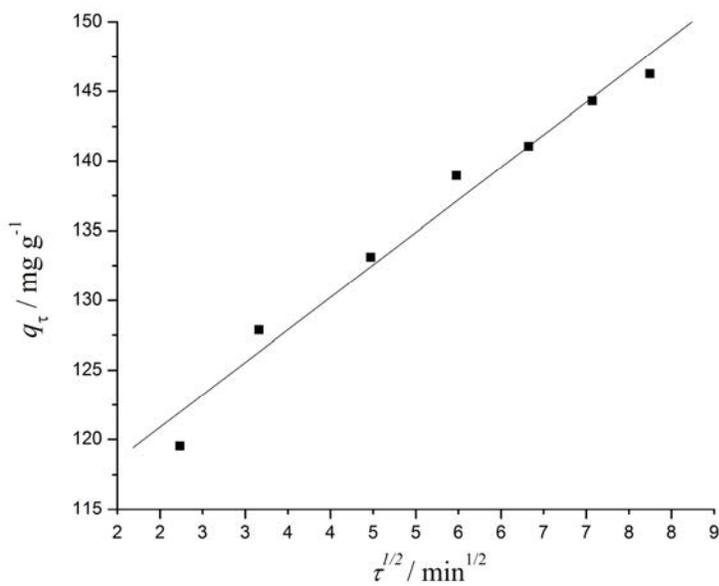
Slika 4.44. Kinetički model pseudo-prvog reda za adsorpciju metilen plavog na CKAC



Slika 4.45. Kinetički model pseudo-drugog reda za adsorpciju metilen plavog na CKAC



Slika 4.46. Elovichev kinetički model za adsorpciju metilen plavog na CKAC



Slika 4.47. Kinetički model međučestične difuzije za adsorpciju metilen plavog na CKAC

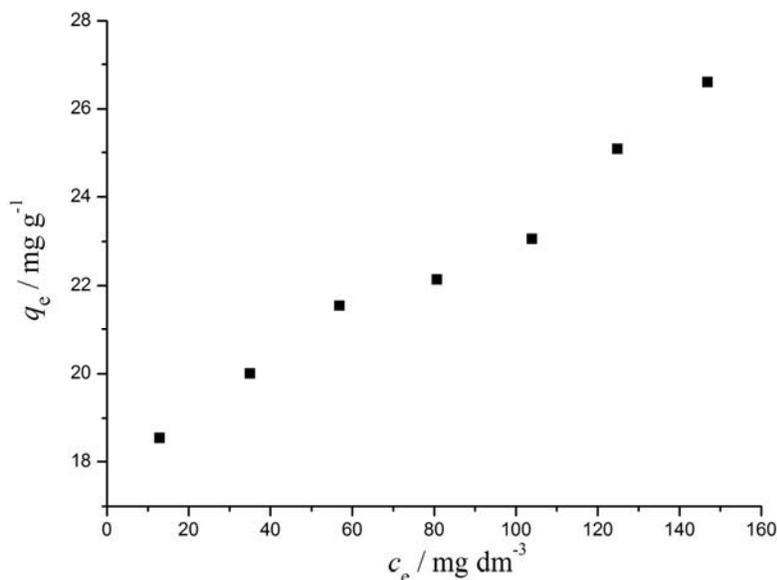
Tabela 4.37. Vrednosti kinetičkih parametara pri adsorpciji metilen plavog na CKAC

Kinetički model	Parametar	Vrednost
Model pseudo-prvog reda	$k_1 / \text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	-0,05377
	r^2	0,98666
Model pseudo-drugog reda	$k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,003566
	r^2	0,9997
Elovichev model	$\alpha / \text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	34853,729
	$\beta / \text{g mg}^{-1}$	0,09469
	r^2	0,99733
Model međučestične difuzije	$k_i / \text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	4,665
	r^2	0,98672

Poređenjem korelacionih koeficijenata, utvrđeno je da se kinetika adsorpcije metilen plavog na aktivnom uglju dobijenom iz srži ploda divljeg kestena najbolje opisuje modelom pseudo-drugog reda. Ovaj model podrazumeva pretpostavku da se vezivanje čestica adsorbata za površinu čvrstog adsorbensa dešava uspostavljanjem određenih hemijskih veza.

4.8. IZOTERME ADSORPCIJE NA ISPITIVANIM AKTIVNIM UGLJEVIMA

4.8.1. Izoterme adsorpcije jona olova na PCAC

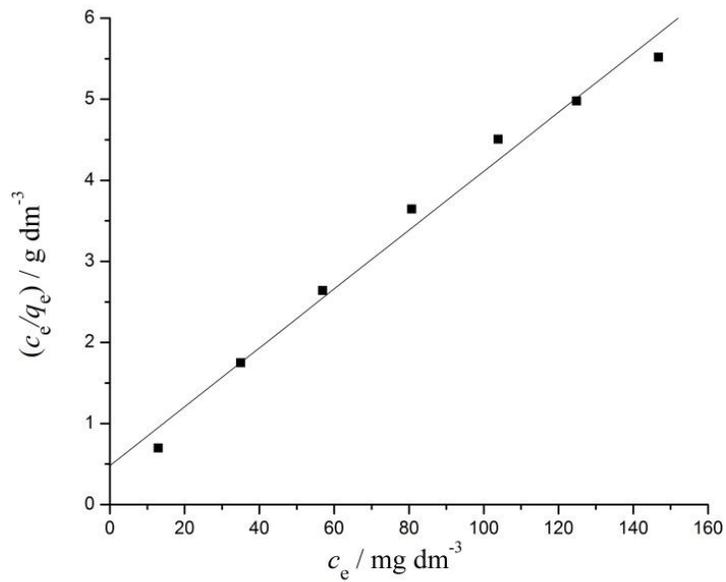


Slika 4.48. Promena q_e sa polaznom koncentracijom jona olova pri adsorpciji na PCAC

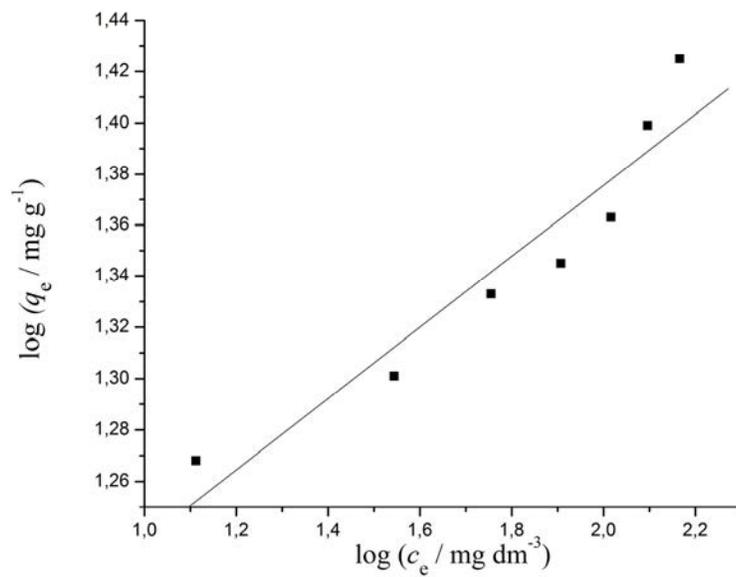
Tabela 4.38. Prikaz rezultata pri ispitivanju izoterme adsorpcije jona olova na PCAC

$c_i / \text{mg dm}^{-3}$	$c_e / \text{mg dm}^{-3}$	$q_e / \text{mg g}^{-1}$	$R / \%$	$\log (c_e / \text{mg dm}^{-3})$	$\ln (c_e / \text{mg dm}^{-3})$	$\log (q_e / \text{mg dm}^{-3})$
50	12,93	18,53	74,14	1,112	2,559	1,268
75	34,98	20,01	53,36	1,544	3,555	1,301
100	56,90	21,55	43,10	1,755	4,041	1,333
125	80,72	22,14	35,42	1,907	4,391	1,345
150	103,90	23,05	30,73	2,016	4,643	1,363
175	124,84	25,08	28,66	2,096	4,827	1,399
200	146,80	26,60	26,60	2,166	4,989	1,425

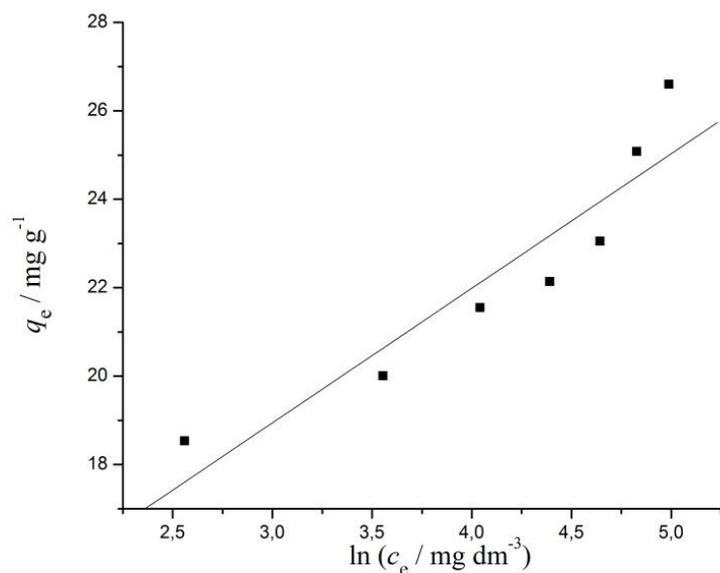
Na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata koji su prikazani u tabeli 4.38., izvršeno je konstrisanje grafika za tri teorijska adsorpciona modela izoterme koji su predstavljeni na slikama 4.49. – 4.52., i to Langmuirovom, Freundlichovom i Temkinovom adsorpcionom modelu.



Slika 4.49. Langmuirov model izoterme adsorpcije jona olova na PCAC



Slika 4.50. Freundlichov model izoterme adsorpcije jona olova na PCAC



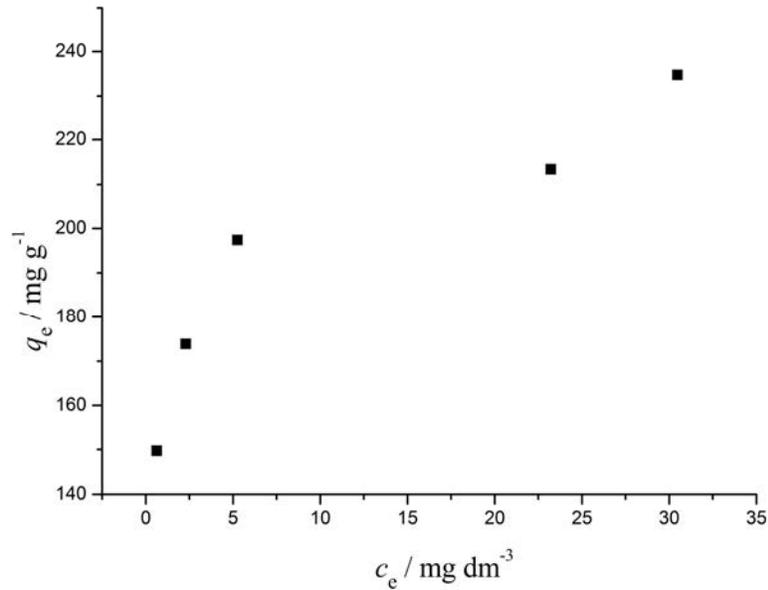
Slika 4.51. Temkinov model izoterme adsorpcije jona olova na PCAC

Tabela 4.39. Parametri adsorpcionih izotermi za adsorpciju jona olova na PCAC

Ravnotežni model	Parametar	Vrednost
Langmuir	$K_L / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	2,0817
	$\alpha_L / \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	0,0756
	$q_0 / \text{mg g}^{-1}$	27,53
	R_L	232,43
	r^2	0,9926
Freundlich	$K_F / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	12,527
	n	7,2015
	r^2	0,9482
Temkin	$A / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	9,8217
	$B / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	3,0413
	r^2	0,9295

Poređenjem korelacionih koeficijenata utvrđeno je da se adsorpcija jona olova na PCAC najbolje opisuje Langmuirovim modelom izotermi uz teorijski maksimalni adsorpcioni kapacitet od 27,53 mg g⁻¹. Maksimalni kapacitet dobijen eksperimentalnim putem iznosi 26,6 mg g⁻¹ i odgovara polaznoj koncentraciji jona olova od 200 mg dm⁻³. Teorijski i eksperimentalno dobijeni maksimalni adsorpcioni kapaciteti imaju bliske vrednosti.

4.8.2. Izoterme adsorpcije metilen plavog na PCAC

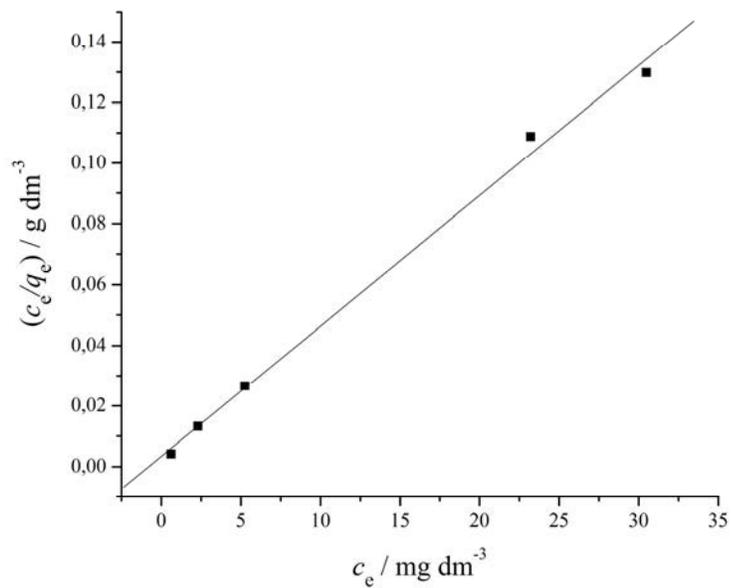


Slika 4.52. Promena q_e sa polaznom koncentracijom metilen plavog pri adsorpciji na PCAC

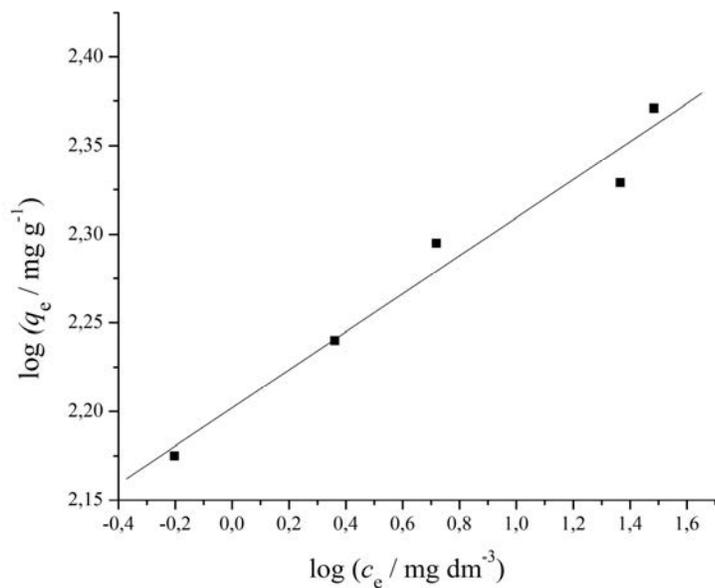
Tabela 4.40. Prikaz rezultata ispitivanja izoterme adsorpcije metilen plavog na PCAC

$c_i / \text{mg dm}^{-3}$	$c_e / \text{mg dm}^{-3}$	$q_e / \text{mg g}^{-1}$	$R / \%$	$\log (c_e / \text{mg dm}^{-3})$	$\ln (c_e / \text{mg dm}^{-3})$	$\log (q_e / \text{mg dm}^{-3})$
300	0,63	149,69	99.79	-0,203	-0,468	2,175
350	2,29	173,85	99.34	0,361	0,832	2,24
400	5,25	197,38	98.69	0,719	1,657	2,295
450	23,22	213,39	94.84	1,366	3,145	2,329
500	30,47	234,76	93.91	1,484	3,417	2,371

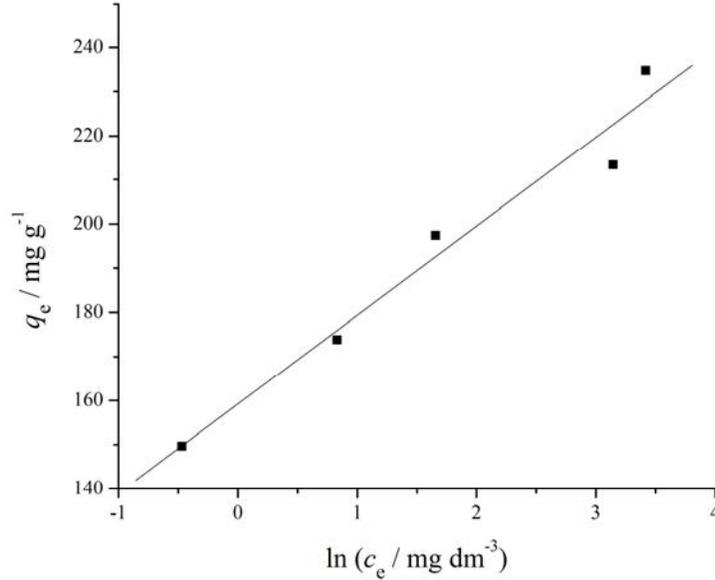
Na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata koji su prikazani u tabeli 4.40., izvršeno je konstruisanje grafika za Langmuirov, Freundlichov i Temkinov teorijski adsorpcioni model izoterme. Grafici su predstavljeni na slikama 4.53. – 4.56.



Slika 4.53. Langmuirov model izoterme adsorpcije metilen plavog na PCAC



Slika 4.54. Freundlichov model izoterme adsorpcije metilen plavog na PCAC



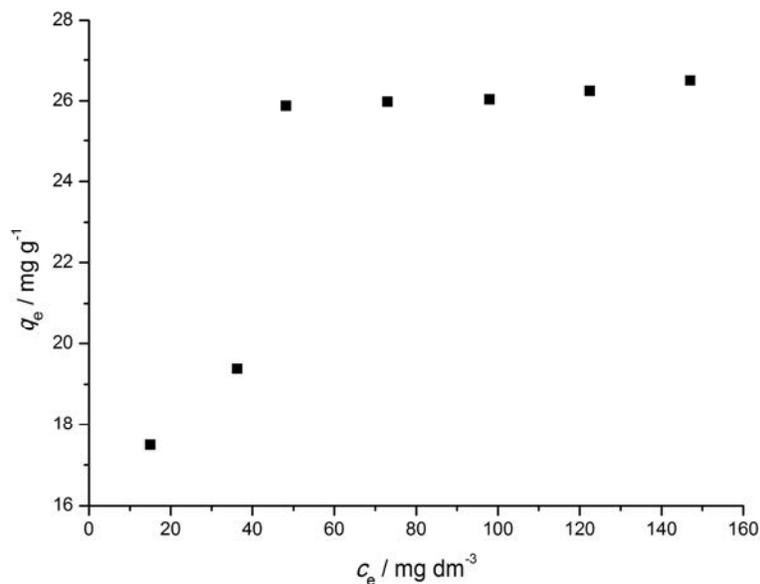
Slika 4.55. Temkinov model izoterme adsorpcije metilen plavog na PCAC

Tabela 4.41. Parametri adsorpcionih izotermi za adsorpciju metilen plavog na PCAC

Ravnotežni model	Parametar	Vrednost
Langmuir	$K_L / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	294,985
	$\alpha_L / \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	1,2656
	$q_0 / \text{mg g}^{-1}$	233,1
	R_L	0,00000677
	r^2	0,99792
Freundlich	$K_F / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	159,243
	n	9,3248
	r^2	0,98376
Temkin	$A / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	722,463
	$B / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	20,15591
	r^2	0,98211

Poređenjem korelacionih koeficijenata utvrđeno je da se adsorpcija metilen plavog na PCAC najbolje opisuje Langmuirovim modelom izotermi uz teorijski maksimalni adsorpcioni kapacitet od 233,1 mg g⁻¹. Maksimalni kapacitet dobijen eksperimentalnim putem iznosi 234,76 mg g⁻¹ i odgovara polaznoj koncentraciji jona olova od 500 mg dm⁻³. Teorijski i eksperimentalno dobijeni maksimalni adsorpcioni kapaciteti imaju bliske vrednosti.

4.8.3. Izoterme adsorpcije jona olova na CKAC

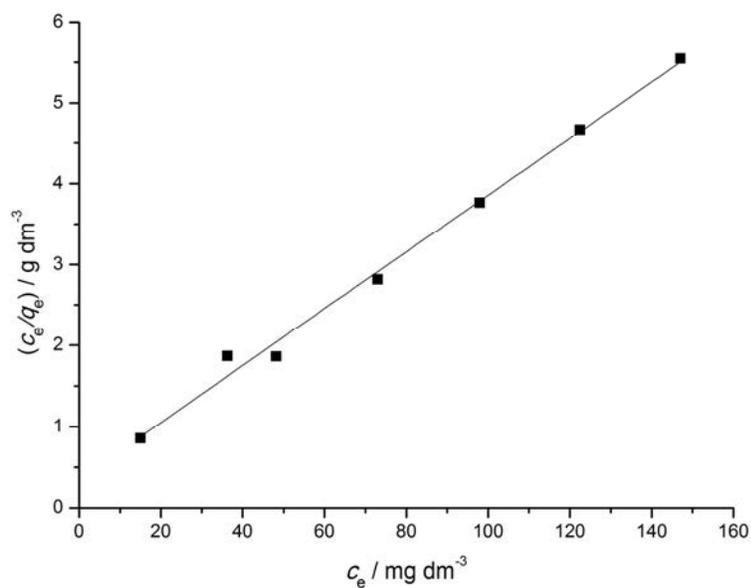


Slika 4.56. Promena q_e sa polaznom koncentracijom jona olova pri adsorpciji na CKAC

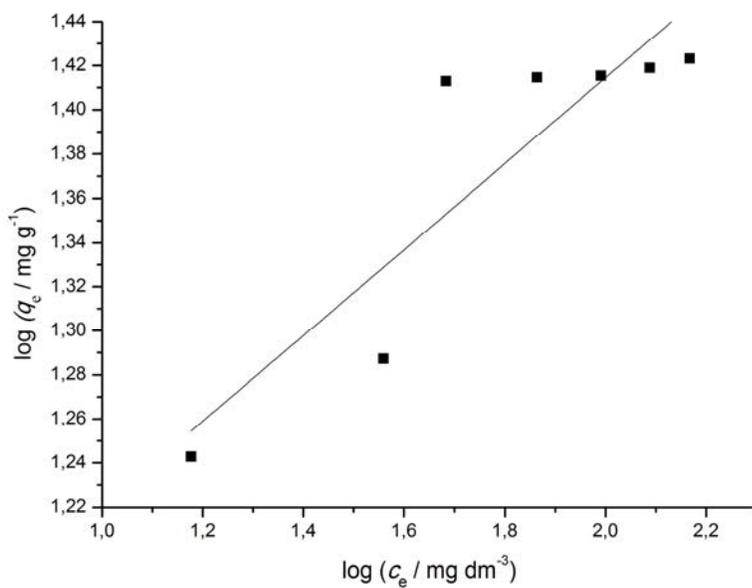
Tabela 4.42. Prikaz rezultata ispitivanja izoterme adsorpcije jona olova na CKAC

$c_i / \text{mg dm}^{-3}$	$c_e / \text{mg dm}^{-3}$	$q_e / \text{mg g}^{-1}$	$R / \%$	$\log (c_e / \text{mg dm}^{-3})$	$\ln (c_e / \text{mg dm}^{-3})$	$\log (q_e / \text{mg dm}^{-3})$
50	15,01	17,49	69,98	1,176	2,709	1,243
75	36,24	19,38	51,68	1,559	2,709	1,243
100	48,24	25,88	51,76	1,683	3,876	1,243
125	73,04	25,98	41,57	1,863	4,291	1,243
150	97,94	26,03	34,71	1,991	4,584	1,415
175	122,52	26,24	29,98	2,088	4,808	1,419
200	147,00	26,50	26,50	2,167	4,990	1,423

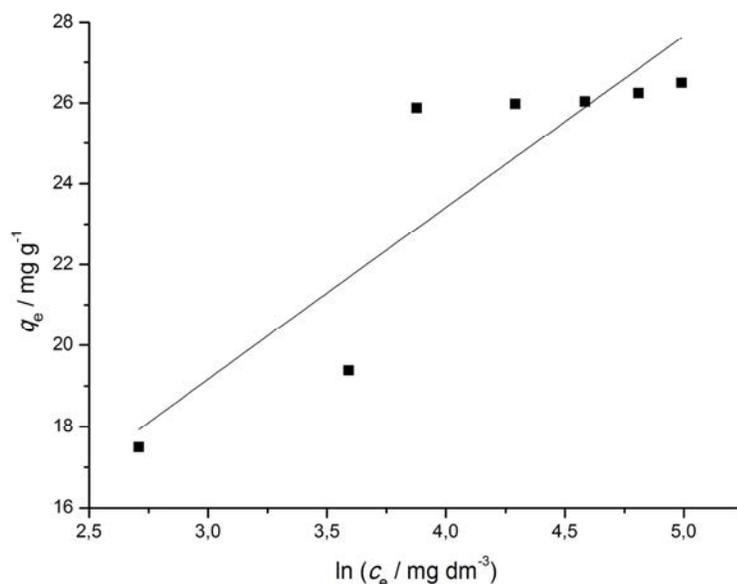
Na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata koji su prikazani u tabeli 4.42., izvršeno je konstrisanje grafika za Langmuirov, Freundlichov i Temkinov teorijski adsorpcioni model izoterme koji su predstavljeni na slikama 4.57. – 4.60.



Slika 4.57. Langmuirov model izoterme adsorpcije jona olova na CKAC



Slika 4.58. Freundlichov model izoterme adsorpcije jona olova na CKAC



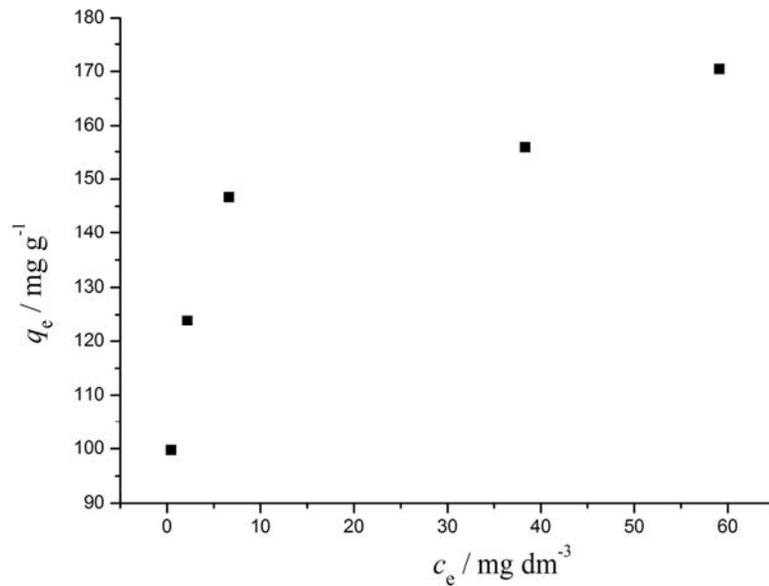
Slika 4.59. Temkinov model izoterme adsorpcije jona olova na CKAC

Tabela 4.43. Parametri adsorpcionih izotermi za adsorpciju jona olova na CKAC

Ravnotežni model	Parametar	Vrednost
Langmuir	$K_L / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	2,8627
	$\alpha_L / \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	0,100397
	$q_0 / \text{mg g}^{-1}$	28,51
	R_L	181,81
	r^2	0,9925
Freundlich	$K_F / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	10,6115
	n	5,1453
	r^2	0,7568
Temkin	$A / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	3,541
	$B / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	4,2461
	r^2	0,7528

Poređenjem vrednosti korelacionih koeficijenata za poklapanja sa tri primenjena teorijska modela, utvrđeno je da Langmuirov model pokazuje najbolje poklapanje za eksperimentalne rezultate adsorpcije jona olova na CKAC. Teorijski maksimalni adsorpcioni kapacitet određen prema Langmuirovom modelu iznosi $28,51 \text{ mg g}^{-1}$. Maksimalni kapacitet dobijen eksperimentalnim putem iznosi $26,50 \text{ mg g}^{-1}$ i odgovara polaznoj koncentraciji jona olova od 200 mg dm^{-3} . Teorijski i eksperimentalno dobijeni maksimalni adsorpcioni kapaciteti imaju bliske vrednosti.

4.8.4. Izoterme adsorpcije metilen plavog na CKAC

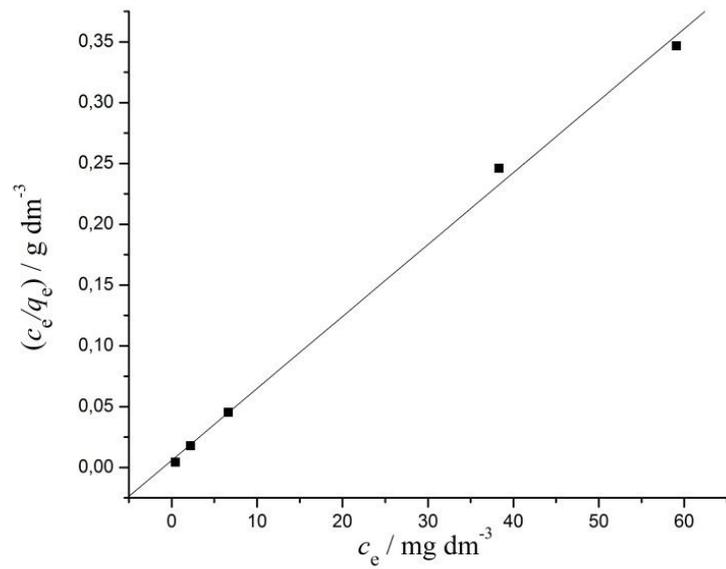


Slika 4.60. Promena q_e sa polaznom koncentracijom metilen plavog pri adsorpciji na CKAC

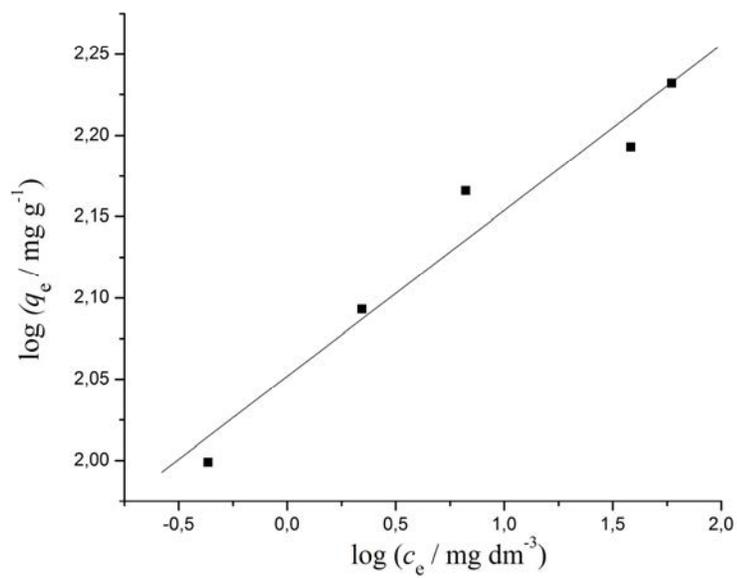
Tabela 4.44. Prikaz rezultata ispitivanja izoterme adsorpcije metilen plavog na CKAC

$c_i / \text{mg dm}^{-3}$	$c_e / \text{mg dm}^{-3}$	$q_e / \text{mg g}^{-1}$	$R / \%$	$\log (c_e / \text{mg dm}^{-3})$	$\ln (c_e / \text{mg dm}^{-3})$	$\log (q_e / \text{mg dm}^{-3})$
200	0,43	99,78	99.78	-0,365	-0,839	1,999
250	2,21	123,89	99.12	0,344	0,792	2,093
300	6,65	146,68	97.78	0,823	1,894	2,166
350	38,32	155,84	89.05	1,583	3,646	2,193
400	59,09	170,46	85.23	1,771	4,079	2,232

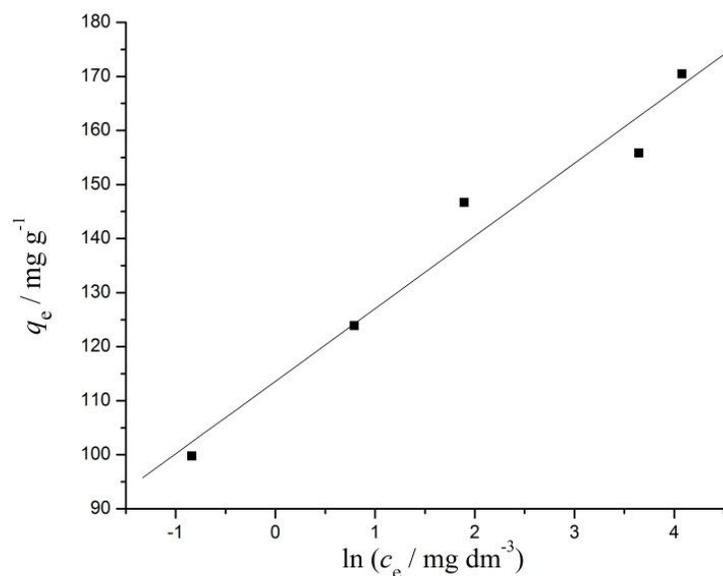
Na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata koji su prikazani u tabeli 4.44., izvršeno je konstrisanje grafika za tri teorijska adsorpciona modela izoterme kao i u prethodnim slučajevima. Ovi grafici su predstavljeni na slikama 4.61. – 4.64.



Slika 4.61. Langmuirov model izoterme adsorpcije metilen plavog na CKAC



Slika 4.62. Freundlichov model izoterme adsorpcije metilen plavog na CKAC



Slika 4.63. Temkinov model izoterme adsorpcije metilen plavog na CKAC

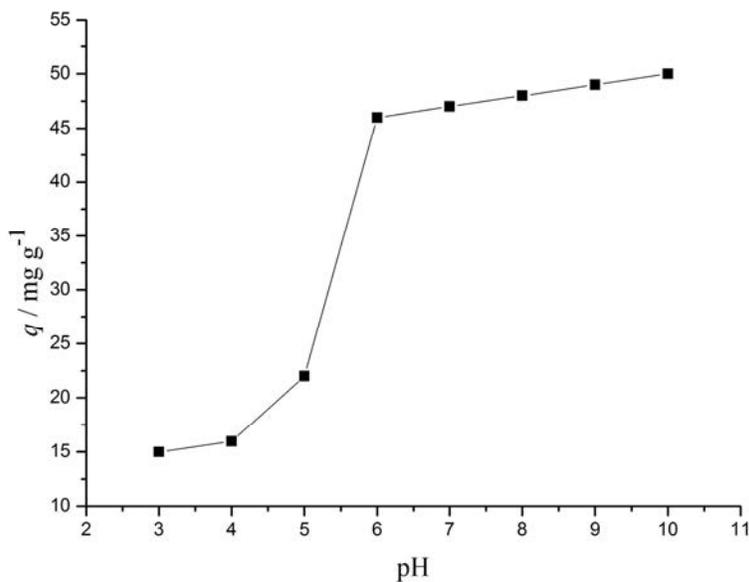
Tabela 4.45. Parametri adsorpcionih izotermi za adsorpciju metilen plavog na CKAC

Ravnotežni model	Parametar	Vrednost
Langmuir	$K_L / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	173,611
	$\alpha_L / \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	1,02777
	$q_0 / \text{mg g}^{-1}$	168,93
	R_L	0,0055731
	r^2	0,99858
Freundlich	$K_F / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	112,688
	n	9,811617
	r^2	0,97608
Temkin	$A / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	1148,93
	$B / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	13,4355
	r^2	0,98134

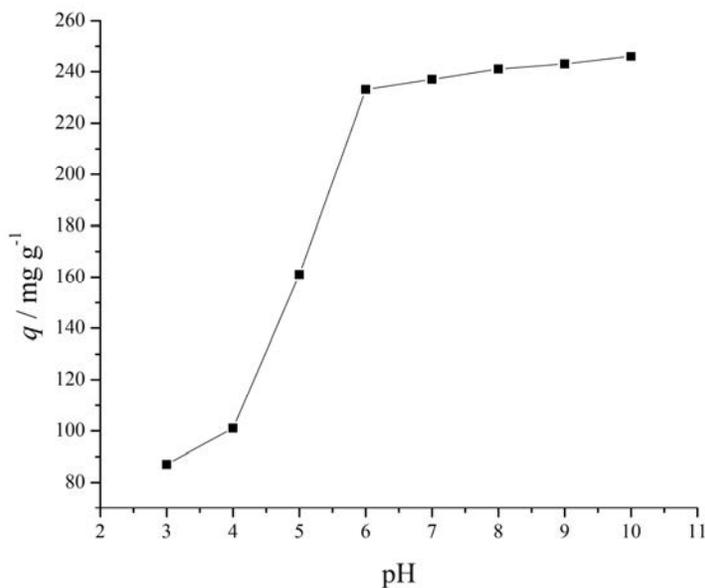
Poređenjem korelacionih koeficijenata utvrđeno je da se adsorpcija metilen plavog na aktivnom uglju dobijenom iz srži ploda divljeg kestena najbolje opisuje Langmuirovim modelom izotermi uz teorijski maksimalni adsorpcioni kapacitet od 168,93 mg g⁻¹. Maksimalni kapacitet dobijen eksperimentalnim putem iznosi 170,46 mg g⁻¹ i odgovara polaznoj koncentraciji jona olova od 400 mg dm⁻³. Teorijski i eksperimentalno dobijeni maksimalni adsorpcioni kapaciteti imaju bliske vrednosti.

4.9. UTICAJ pH NA ADSORPCIJU

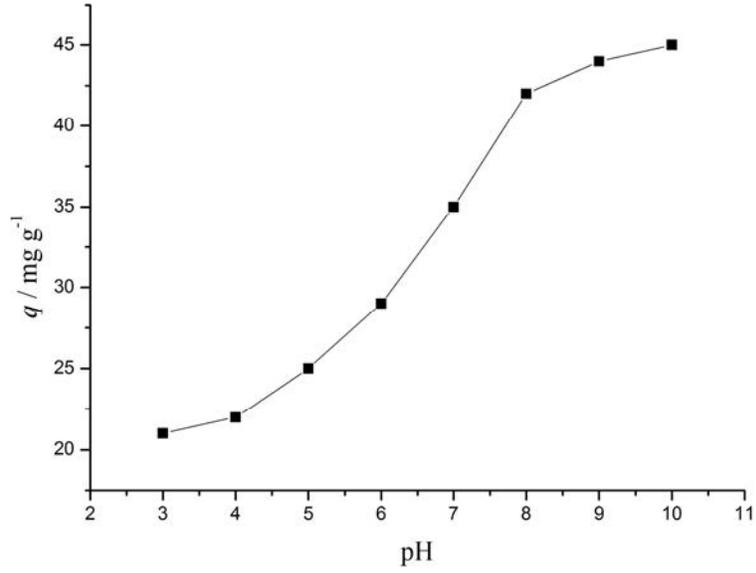
Na slikama 4.64. – 4.67. je predstavljena zavisnost promene adsorpcionog kapaciteta (q) za jone olova i metilen plavo u funkciji pH vrednosti pri adsorpciji na ispitivanim aktivnim ugljevima. Vrednosti q za različite pH su za sve adsorpcije dati u tabeli 4.46.



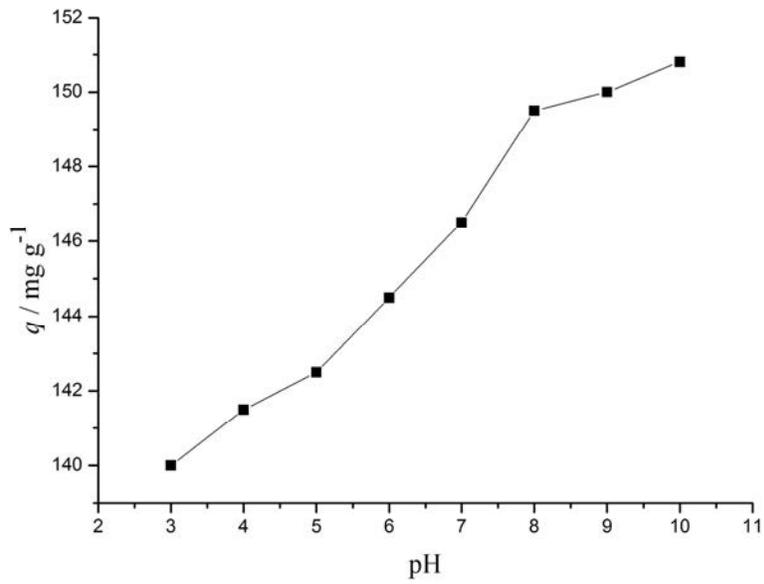
Slika 4.64. Uticaj pH vrednosti na adsorpciju jona olova na PCAC



Slika 4.65. Uticaj pH vrednosti na adsorpciju metilen plavog na PCAC



Slika 4.66. Uticaj pH vrednosti na adsorpciju jona olova na CKAC



Slika 4.67. Uticaj pH vrednosti na adsorpciju metilen plavog na CKAC

Tabela 4.46. Adsorpcioni kapaciteti za jone olova i metilen plavog pri adsorpciji na aktivnim ugljevima u funkciji pH

Adsorpcija	Adsorpcioni kapaciteti na različitim pH vrednostima							
	3	4	5	6	7	8	9	10
Pb na PCAC	15,03	16,4	22,1	46,7	47,5	48,2	49,1	49,3
MP na PCAC	87,8	98,4	163,5	235,8	236,9	237,4	238,4	239,0
Pb na CKAC	21,4	22,5	24,8	28,4	35,2	42,3	42,6	44,1
MP na CKAC	140,8	141,4	142,5	146,6	146,4	149,1	149,8	150,7

Sa slika 4.64. – 4.67. se uočava da je uticaj pH vrednosti na adsorpciju na ispitivanim aktivnim ugljevima znatan. To se može primetiti na osnovu velikih razlika u adsorpcionim kapacitetima koji se ostvaruju na graničnim pH vrednostima. Pretpostavlja se da bi pri eventualnoj praktičnoj upotrebi ovih materijala, veliku pažnju trebalo posvetiti podešavanju pH suspenzije. Na ovaj način bi se stepen uklanjanja doveo na maksimalnu moguću vrednost pri datim eksperimentalnim uslovima.

U zavisnosti od pH vrednosti, adsorpcioni kapacitet za olovo pri adsorpciji na PCAC se kreće u opsegu od 15,03 do 49,3 mg g⁻¹, a pri adsorpciji na CKAC u opsegu od 21,4 do 44,1 mg g⁻¹. Adsorpcioni kapacitet za metilen plavo pri adsorpciji na PCAC je u opsegu od 87,8 do 229,0 mg g⁻¹, a pri adsorpciji na CKAC u opsegu od 140,8 do 150,7 mg g⁻¹. Razmatranjem ovih graničnih vrednosti se uočava da je uticaj pH najizraženiji pri adsorpciji metilen plavog na PCAC, a najmanje izražen pri adsorpciji istog adsorptiva na CKAC. Za slučaj adsorpcije jona olova, kada se porede razlike u adsorpcionim kapacitetima ostvarene na graničnim pH vrednostima, primećuje se da je promena pH više imala uticaja pri adsorpciji olova na PCAC, nego na CKAC.

Ovakvi rezultati su očekivani i u tesnoj su vezi sa kiselinsko-baznim svojstvima površine ispitivanih aktivnih ugljeva. U osnovi fenomena uticaja pH vrednosti leži činjenica da su materijali na pH vrednostima suspenzija koje su niže od pHPZC vrednosti tih materijala, naelektrisani pozitivno usled protonacije kiselinskih centara. Adsorpcioni centri koji su po poreklu amfoterme kisele grupe (karboksilne, laktanske, hidroksilne, aminske) mogu primati proton do neutralnog ili pozitivnog stanja, ili ga otpuštati pri čemu ostaju negativno naelektrisane, sve u zavisnosti od pH sredine. Pri porastu pH vrednosti, dolazi do deprotonacije aktivnih kiselinskih mesta koja postaju dostupna za suprotna naelektrisanja iz rastvora sa velikim afinitetom vezivanja. Efekat je naročito izražen u jako baznoj sredini.

Rezultati koji su predstavljeni u ovom delu se slažu sa rezultatima koje su prezentovali autori mnogih radova pri izučavanju adsorpcije katjona na sličnim materijalima [48,50,53,59,71].

Kada se poredi uticaj pH na adsorpciju na PCAC i CKAC, vidi se da je kod PCAC za obe vrste adsorptiva nagli porast q na grafiku mnogo izraženiji, naročito na pH vrednostima od 4 do 6 (Slike 4.64. i 4.65.). Ova vrednost jeste u saglasnosti sa pHPZC koja je prethodno određena i

verovatno je posledica nagle promene naelektrisanja površine PCAC. Sa druge strane, kod CKAC, nagib krive na grafiku (slike 4.66. i 4.67.) je relativno blag jer je pH_{PZC} , koja kod CKAC iznosi 3,06, praktično na samom početku ispitivane skale uticaja pH, pa se jasno definisan uticaj promene naelektrisanja adsorbensa ne može videti. Ako se ima u vidu prethodno konstatovano o promeni adsorpcionih kapaciteta na graničnim vrednostima, može se reći da je i po ovom kriterijumu uticaj pH izraženiji pri adsorpciji na PCAC nego na CKAC.

4.10. POREĐENJE SA REZULTATIMA SLIČNIH ISTRAŽIVANJA

Adsorpcija jona olova i katjonske boje metilen plavo na različitim adsorbensima je predmet opsežnih istraživanja u nauci. O tome govori veliki broj radova objavljenih u relevantnim međunarodnim časopisima. Rezultati najreprezentativnijih radova su navođeni u ovoj disertaciji radi poređenja [107-134]. Svaka studija adsorpcije uključuje različite ali uporedive eksperimentalne parametre uklanjanja ovih jonskih vrsta iz vodenih rastvora. Za neke od njih su prikazani i eksperimentalni uslovi rada. Tehnike karakterizacije adsorbenasa su u puno slučajeva identične onima koje su korišćene i u ovoj disertaciji, koje se smatraju standardnim i koje se najlakše primenjuju u praksi. Poređenja su prikazana u tabelama 4.47. – 4.49.

Tabela 4.47. prikazuje adsorpcione kapacitete ostvarene pri adsorpciji jona olova na aktivnim ugljevima koji su dobijeni iz nekoliko različitih prirodnih biljnih sirovina kao što su koštice, ljuske plodova ili stabljike nekih biljaka. Tabela 4.47. takođe daje informacije i o eksperimentalnim uslovima, odnosno temperaturi, vrednostima pH, početnih koncentracija olova kao i doza adsorbensa u rastvoru. Na osnovu ove tabele se uviđa da adsorpcioni kapaciteti postignuti na aktivnim ugljevima koji su dobijeni iz šišarke crnog evropskog bora i srži ploda divljeg kestena, ne pokazuju posebno značajne vrednosti u poređenju sa kapacitetima koji su ostvareni na aktivnim ugljevima dobijenim iz piljevine drveta, ljuske kikirikija, srži ploda kukuruza, lana ili biljke *Euphorbia Rigida*. Međutim, imajući u vidu samu jednostavnost pripreme aktivnih ugljeva kako je to objašnjeno u ovoj disertaciji, kao i to da vrednosti kapaciteta ipak nisu zanemarljive, može se slobodno reći da adsorpcija jona olova na ovim aktivnim ugljevima ima izvesan smisao koji lako može naći i praktičnu primenu. Ako se praškasti aktivni ugljevi dobijeni u ovom radu doziraju u većoj meri u sisteme koji imaju određene koncentracije jona olova, stepen uklanjanja može dostići vrlo efikasne razmere i koncentraciju ovih štetnih jona smanjiti na bezbedne vrednosti ili na vrednosti koje nakon ispuštanja kroz industrijske efluente u prirodne vodotokove neće ispoljavati bitne negativne efekte. Time se na neki način nalazi smisao upotrebe ovde opisanih aktivnih ugljeva u svakodnevnoj praksi, što u krajnjoj liniji daje posebnu težinu disertaciji baziranoj na njihovom dobijanju i karakterizaciji.

Tabela 4.47. Poređenje eksperimentalnih uslova i adsorpcionih kapaciteta jona olova pri adsorpciji na aktivnim ugljevima dobijenim iz raznih prirodnih prekursora

Prekursor	pH	°C	Početna koncentracija / mg dm ⁻³	Doza adsorbensa / mg dm ⁻³	Adsorpcioni kapacitet / mg g ⁻¹
Šišarka crnog evropskog bora	5,0	25	50-200	2,0	27,53
Srž ploda divljeg kestena	5,0	25	50-200	2,0	45,22
Piljevina [107]	5,0	27	50-1000	2,0	200,0
Koštica kajsije [108]	6,5	25	-	2,0	22,85
Ljuska hikorija [109]	4,8	-	104	0,5-10,0	64,2
Ljuska kikirikija [110]	4,8	-	1036-10360	10,0	152,91
Kokosova ljuska [111]	5,6	25	-	2,0	76,66
Zrele mahune <i>M. oleifera</i> [112]	5,8	30	30	2,0	19,20
Srž ploda kukuruza [113]	3,8	-	-	0,5	154,36
Biljka <i>Eichhornia crassipes</i> [114]	3,0	-	15	0,8	16,61
Lan [115]	6,0	25	-	2,0	147,10
Košnice urme [116]	5,2	25	25-300	4,0	30,7
Stabljika riže [117]	5,0	23	518	10,0	36,05
Ljuske soje [117]	5,0	23	518	10,0	39,37
Biljka <i>Euphorbia rigida</i> [118]	5,0	40	50-200	0,8	279,72
Ljuska palminog ploda [119]	3,0 i 5,0	27	100-700	5,0	95,20

Osim tabelarnog prikaza korisno je ukazati i na druge studije u smislu toga koji model najviše odgovara pri modelovanju adsorpcije jona olova na raznim materijalima.

Wang i saradnici su sintetisali ugljenične nanocevi sa više zidova (MWCNT) i ispitivali kako ovaj materijal uklanja jone olova iz vodenih rastvora [120]. Došli su do zaključka da se adsorpcija pokorava Langmuirovom modelu uz maksimalni adsorpcioni kapacitet od 85 mg g⁻¹ pri početnoj koncentraciji olova u rastvoru od 50 mg dm⁻³ i dozu adsorbensa od 5 mg dm⁻³. Ravnoteža se uspostavlja u roku od čak 6 sati što je mnogo više u odnosu na uspostavljanje

ravnoteže kod adsorpcija opisanih u ovoj disertaciji. Inače, čest je slučaj da se kod praškastih aktivnih ugljeva adsorpcioni sistem uravnoteži već u prvih 90 min.

Gerčel i saradnik su napravili studiju uklanjanja jona olova iz vodenih rastvora aktivnim ugljem koji su sintetisali iz tela biljke *Euphorbia rigida* aktiviranjem sa sulfatnom kiselinom [121]. Utvrđeno je da se eksperimentalno dobijeni podaci najbolje slažu sa Langmuirovim adsorpcionim modelom izoterma uz maksimalni adsorpcioni kapacitet od 279,72 mg g⁻¹, dok se kinetika najbolje poklapa sa modelom pseudo-drugog reda indikujući hemisorpciju kao mogući mehanizam vezivanja za površinu ovog aktivnog uglja.

Do istih zaključaka su došli i Sreejalekshmi i saradnici izučavajući adsorpciju jona olova na aktivnom uglju dobijenom iz piljevine drveta. Utvrđeno je da je adsorpcija favorizovana na pH 5 i da je potrebno 4 h za uspostavljanje ravnoteže [122].

Od velike važnosti je i poređenje sa rezultatima drugih studija u kojima je izučavana adsorpcija metilen plavog na raznim aktivnim ugljevima i drugim materijalima.

U tabeli 4.48. su dati maksimalni adsorpcioni kapaciteti adsorpcije metilen plavog na aktivnim ugljevima koji su dobijeni iz različitih biljnih prekursora koji imaju visok sadržaj lignina ili celuloze. Ovakav prikaz je odabran radi poređenja sa adsorpcionim kapacitetima za metilen plavo na PCAC i CKAC jer, kao što je već navedeno, i aktivni ugalj dobijen iz srži ploda divljeg kestena i ugalj dobijen iz šišarke bora po hemijskom poreklu kao i po dostupnosti, ceni, imaju uporedive polazne tačke u sintezi praškastih aktivnih ugljeva. Osim toga, ovi prekursori se mogu često javiti kao otpad, i to, u slučaju tabele 4.48. je najčešće u pitanju neka vrsta procesnog otpada u proizvodnji i obradi navedenog voća.

Tabela 4.48. Poređenje adsorpcionih kapaciteta za adsorpciju metilen plavog na aktivnim ugljevima dobijenim iz raznih lignoceluloznih prekursora

Prekursor za dobijanje aktivnog uglja	Adsorpcioni kapacitet MP / mg g ⁻¹
Šišarka crnog evropskog bora	233,1
Srž ploda divljeg kestena	168,93
Ljuska badema [123]	1,33
Ljuska oraha [123]	3,53
Ljuska lešnika [123]	8,82
Koštica kajsije [123]	4,11
Biljka euphorbia rigida [124]	114,45
Ljuska pistaća [125]	129,0
Uljana masa biljke suncokreta [126]	16,43

Važno je skrenuti pažnju i na neke od zanimljivih radova sa ciljem da se ukaže na to koji je teorijski model bio favorizovan pri adsorpciji metilen plavog na određenom aktivnom uglju.

Hameed i saradnici su ispitujući adsorpciju metilen plavog na aktivnom uglju dobijenom iz piljevine ratan drveta utvrdili da adsorpcija prati Langmuirov izotermski model sa maksimalnim adsorpcionim kapacitetom od čak 294,12 mg g⁻¹, dok kinetika prati model pseudo-drugog reda [82]. Podaci o strukturi korišćenog aktivnog uglja nisu prezentovani u njihovom radu.

Senthilkumaar i saradnici su izučavali adsorpciju metilen plavog na aktivnom uglju dobijenom iz vlakna jute pri čemu je kao aktivirajuće sredstvo korišćena fosfatna kiselina [127]. Ustanovljeno je da adsorpcija prati Langmuirov ravnotežni model sa maksimalnim adsorpcionim kapacitetom od 225,64 mg g⁻¹, dok se kinetika adsorpcije pokorava modelu međučestične difuzije. Neki od strukturnih parametara materijala su slični onima koji su određeni kod PCAC i CKAC.

Kavitha i saradnici su ustanovili da se adsorpcija boje metilen plavo na aktivnom uglju dobijenom iz ekstrakta kokosove ljuske (eng. *coir pith*) pokorava Langmuirovom izotermskom modelu sa maksimumom adsorpcije od svega 5,87 mg g⁻¹, a kinetika prati model pseudo-drugog reda ukazujući na hemisorpciju kao mogući način vezivanja jona za površinu adsorbensa [128].

Na osnovu poređenja lako je uočljivo da aktivni ugljevi sintetisani i opisani ovom studijom imaju zapažene rezultate pri adsorpciji metilen plavog iz vodenih rastvora. Samo na osnovu ovakvih poređenja se dobija slika o mestu koje ovi materijali dobijaju na lestvici stotine opisanih sinteza, karakterizacija i detaljnih ispitivanja mnogih praškastih aktivnih ugljeva. Naravno, treba imati u vidu da je u tabeli 4.48. predstavljen samo deo slike o brojnim ugljevima dobijenim iz raznih biomaterijala, a ovaj prikaz je napravljen sa idejom da prikaže raspon u sposobnosti uklanjanja boje metilen plavo adsorpcijom, i to od onih materijala koji katjon ove boje najslabije vezuju do onih koji imaju najizraženije adsorpcione sposobnosti.

Sa druge strane, u tabeli 4.49. dat je prikaz adsorpcionih kapaciteta metilen plavog određen pri adsorpciji na neugljeničnim materijalima gde spadaju jedan glineni mineral i nekoliko biosorbenata. Ovi biosorbenti su često predmet dalje obrade koja uglavnom podrazumeva konverziju u neki aktivni ugalj uz odgovarajuću metodu sinteze.

Tabela 4.49. Poređenje adsorpcionih kapaciteta za adsorpciju metilen plavog na raznim prirodnim materijalima (minerali i biosorbenti)

Adsorbens	Adsorpcioni kapacitet / mg g ⁻¹
PCAC	233,1
CKAC	168,93
Pirofilit [129]	70,42
Otpad od obrade jute [130]	22,47
Ljuska jajeta [131]	0,8-0,24
Ljuska kafe [132]	90,1
Kora banane [133]	20,8
Kora pomorandže [133]	18,6
Vlakno <i>Posidonia oceanica</i> [134]	5,6

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4.49. se može uvideti da je efikasnost uklanjanja metilen plavog iz vodenih rastvora raznim adsorbensima daleko slabijeg intenziteta nego u slučaju PCAC i CKAC.

Dakle, poređenjem rezultata ovakvih i sličnih studija može se primetiti da su oni umnogome slični i fenomenološki identični rezultatima prezentovanim ovom disertacijom. Naime, u svim slučajevima se kao najbolji izotermski model adsorpcije izdvaja Langmuirov model, a za opisivanje kinetike se kao najbolji model pokazao model pseudo-drugog reda. Ovo je tvrdnja opšteg karaktera koji se može izreći na osnovu šireg pregleda savremene literature iz oblasti o aktivnim ugljevima koja je dostupna naučnoj zajednici. Sa druge strane, Freundlichov model se takođe sreće u nekim slučajevima, dok je Temkinov model prilično redak.

Sa kinetičkog aspekta, prilikom adsorpcije jona olova, metilen plavog, ali i drugih katjona na praškastim aktivnim ugljevima dobijenim iz raznih lako dostupnih biljnih prekursora, najčešće se sreće model pseudo-drugog reda koji ukazuje da je glavni način vezivanja jona za površinu čestica aktivnog uglja hemisorpcija. Ovo znači da je uspostavljanje hemijskih veza, odnosno interakcije koje imaju jačinu reda veličine tipične hemijske veze, najizvesniji način na koji jonske čestice bivaju privučene i zadržane za neodređeno vreme na površini praškastih aktivnih ugljeva.

5. ZAKLJUČAK

Uz fosfatnu kiselinu kao aktivirajuće sredstvo, izvršena je termohemijska konverzija šišarke crnog evropskog bora i srži ploda divljeg kestena u praškaste aktivne ugaljeve u zadovoljavajućem prinosu. Aktivni ugljevi dobijeni iz šišarke (PCAC) i iz srži ploda divljeg kestena (CKAC) su ispitani u pogledu fizičkih i hemijskih osobina. Izvršeno je ispitivanje adsorpcije katjona olova(II) i boje metilen plavo na PCAC i CKAC uz modeliranje sa više različitih teorijskih modela adsorpcije.

Na osnovu analize svih dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

- U elementarnom sastavu PCAC i CKAC dominira ugljenik, što je i očekivano i u skladu sa teorijskim podacima za aktivne ugljeve. Kako sadržaj kiseonika značajno odstupa od teorijskih vrednosti, a u saglasnosti sa načinom njegovog određivanja ovom metodom, zaključuje se da je neorganska isparljiva materija u znatnoj meri prisutna u sastavu ispitivanih aktivnih ugljeva.
- Elementarnom analizom polaznih sirovina je takođe određen visok polazni sadržaj ugljenika u njima (viši od 45%) čime se zaključuje da se ovi materijali mogu opravdano razmatrati kao pogodan ugljenični prekursor koji efikasno podleže konverziji u aktivne ugljeve.
- Prinos sinteze od oko 50% se smatra zadovoljavajućim. Ovakav rezultat ide u prilog polaznoj ideji o konverziji biljnog komunalnog otpada.
- Utvrđen je veći sadržaj vlage kod aktivnog uglja dobijenog iz srži ploda divljeg kestena, koji se slaže sa njegovom slabijom adsorpcionom efikasnošću. Ovakav rezultat se slaže sa pretpostavkom da voda primarno hemisorbovana u strukturi poroznih materijala blokira adsorpcione centre.
- Sadržaj vlage kod obe vrste ispitivanih aktivnih ugljeva odgovara vrednostima tipičnim za komercijalne aktivne ugljeve.
- CKAC ima znatno viši sadržaj pepela u odnosu na PCAC što je najverovatnije posledica činjenice da sama srž ploda divljeg kestena ima viši sadržaj neorganske materije u odnosu na šišarku.
- PCAC i CKAC imaju uporedive vrednosti gustine. Određene vrednosti odgovaraju vrednostima gustina za praškaste aktivne ugljeve ($< 2 \text{ g cm}^{-3}$).
- Boehmovim titracijama je utvrđeno da kod obe vrste ispitivanih aktivnih ugljeva dominiraju kisele nad baznim funkcionalnim grupama. Istom tehnikom je dokazano da kod PCAC dominiraju karboksilne, a kod CKAC fenolne grupe. Fenolne grupe kod PCAC, odnosno, laktonske grupe kod CKAC su prisutne u najmanjoj meri.
- Vrednosti katjonoizmenjivačkog kapaciteta za PCAC i CKAC su uporedive sa vrednostima koje su drugi autori prijavili za razne aktivne ugljeve dobijane iz sličnih polaznih sirovina. Iako je utvrđeno da CKAC ima nešto višu vrednost katjonoizmenjivačkog kapaciteta, ovaj rezultat nije u saglasnosti sa adsorpcionom

efikasnošću uklanjanja katjona iz vodenih rastvora. Razlog je najverovatnije vezan za poroznost aktivnih ugljeva.

- pH_{PZC} vrednosti određene za PCAC i CKAC pokazuju da PCAC ima nižu vrednost pH_{PZC} na osnovu čega se pretpostavlja da je površina ovog aktivnog uglja u širem rasponu pH vrednosti naelektrisana negativno čime se favorizuje adsorpcija katjonskih adsorptiva.
- Na osnovu pH_{SUS} je zaključeno da PCAC i CKAC prilikom suspendovanja u neutralnim vodenim rastvorima snižavaju pH vrednost sredine čime se svrstavaju u *L* – tip aktivnih ugljeva koji su hidrofilni i koji dobro adsorbuju baze iz rastvora.
- FTIR analizom je kod PCAC i CKAC dokazano prisustvo funkcionalnih grupa koje su tipične za aktivne ugljeve. Poređenjem spektara snimljenih pre i posle adsorpcije boje metilen plavo, kod PCAC je uočeno batohromno pomeranje pika za valencione vibracije O-H veze što ukazuje na slabljenje ove veze usled mogućeg elektrostatičkog privlačenja katjona boje i vezivanja za negativno naelektrisan kiseonik hidroksilne grupe. Kod CKAC je uočen suprotan efekat koji ukazuje na jačanje O-H veze, odnosno, na drugačiju prirodu vezivanja katjona boje za površinu čvrste faze, najverovatnoje van der Waalsovih vezama.
- Porozimetrijskom analizom PCAC i CKAC je utvrđeno da su dobijeni mikroporozni materijali sa razvijenom poroznošću i širokom distribucijom pora. BET metodom je određena specifična površina od $1094,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za PCAC, i $663,97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za CKAC što daje dobre osnove za izraženu adsorpcionu efikasnost ovih materijala.
- Poređenjem SEM mikrografija snimljenih pri raznim uvećanjima se ne uočavaju značajnije promene u površinskoj strukturi PCAC i CKAC nastalih usled adsorpcije metilen plavog ili jona olova. Ovim se zaključuje da adsorpcija ovih katjonskih adsorptiva ne utiče na promenu teksture površine ispitivanih aktivnih ugljeva.
- Kinetika adsorpcije jona olova i metilen plavog je analizirana prema četiri teorijska kinetička modela: modelu pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, Elovichevom modelu i modelu međučestične difuzije. Utvrđeno je da se adsorpcija u svim slučajevima najbolje opisuje modelom pseudo-drugog reda. Ovakav rezultat navodi na zaključak da je hemisorpcija mogući način vezivanja adsorbata na površini aktivnih ugljeva.
- Izoterme adsorpcije jona olova i metilen plavog su analizirane prema tri teorijska modela izotermi: Langmuirovom, Freundlichovom i Temkinovom. Utvrđeno je da je u svim slučajevima adsorpcije najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima postignuto kod Langmuirovog modela izotermi. Ovaj podatak ukazuje na heterogenost površinskih adsorpcionih centara, odnosno, energetska jednakost za sve adsorpcione centre pri vezivanju čestica adsorbata.
- Uticaj pH vrednosti na efikasnost adsorpcije je ispitana u ospegu pH od 3 do 10. Zaključeno je da je u svim slučajevima adsorpcija favorizovana na višim pH

vrednostima što se poklapa sa preovladavanjem negativnog naelektrisanja materijala u baznoj sredini. Nagli porast u adsorpcionim kapacitetima za jone olova i metilen plavog pri adsorpciji na PCAC koji se uočava u opsegu pH vrednosti od 4 do 6 je u saglasnosti sa njenom niskom pH_{PZC} vrednošću.

Na osnovu izvedenih eksperimenata, prezentovanih i diskutovanih rezultata i ovde sublimovanih zaključaka se može smatrati da termo-hemijska konverzija šišarke crnog evropskog bora i srži ploda divljeg kestena u aktivni ugalj, daje adsorbense koji su pokazali visoko razvijenu površinu i dobru efikasnost uklanjanja odabranih katjonskih adsorptiva iz vodenih modelnih rastvora.

Na osnovu toga je opravdano razmatranje ovih biomaterijala kao polaznih prekursora za dobijanje aktivnih ugljeva. Time bi se našla i eventualna praktična primena ovog biljnog komunalnog otpada.

6. SUMMARY

Thermochemical conversion of European black pine cones and chestnut kernel into powdered activated carbons was conducted with satisfactory yield using phosphoric acid as an activating agent. Obtained pine cone activated carbon (PCAC) and chestnut kernel activated carbon (CKAC) were characterized in detail. Adsorption of lead(II) and methylene blue cations was investigated by using several theoretical kinetic and isotherm models.

Based on the acquired results, the following can be concluded:

- Carbon is prevailing element in PCAC and CKAC elemental composition, as expected. Since oxygen content deviate from referred values, it could be concluded that inorganic volatile matter is present in significant extent in the carbons structure.
- Carbon content in pine cones and chestnut kernel is higher than 45% and proves the general idea of using these natural materials as precursors for conversion into activated carbons.
- Yield around 50% is regarded as satisfactory and agree well with the idea of conversion.
- Higher moisture content in CKAC agree well with its lower adsorption affinity. This is due the fact that water molecules hemisorbed in the carbon structure are blocking the adsorption centers.
- Moisture content for both activated carbons is similar to values for commercial activated carbons.
- CKAC has higher ash content than PCAC which is probably caused by the higher inorganic content in chestnut kernel.
- PCAC and CKAC have similar density values which are typical for powdered activated carbons ($< 2 \text{ g cm}^{-3}$).
- Boehm titrations revealed that both kinds of carbons have acidic functional groups dominating over basic groups. Carboxylic groups for PCAC, and phenolic groups for CKAC are determined to be the most frequent in their structure. Phenolic groups for PCAC and lactonic groups for CKAC are least present in their structure.
- Cation exchange capacities (CEC) for PCAC and CKAC are comparable with the values that other authors reported for activated carbons synthesized from similar precursors. Although CKAC has higher CEC value than PCAC, such a result is not in accordance with its lower cation removal efficiency. Reason for this is probably based in the porous structure of these two carbons.
- Since PCAC has lower pH_{PZC} value than CKAC, it is presumed that the surface of PCAC is negatively charged at more pH values than for CKAC. This favored adsorption in wider pH range.
- Suspending PCAC and CKAC in distilled water lowers the neutral pH value. According to this, these carbons belong to *L*-type of activated carbons which are hydrophilic and adsorb bases well.

- FTIR analysis proved presence of functional groups typical for activated carbons. Comparison of spectra for PCAC samples before and after methylene blue adsorption showed that peaks for O-H bond moved to lower wave numbers after adsorption indicating weakening of this bond due to possible electrostatic attraction of adsorptive and oxygen of this functional group. In the case of CKAC, opposite effect was noticed indicating different mechanism of bonding to the solid phase, most probably including van der Waals forces.
- Porosimetric analyses confirmed that obtained microporous carbons have developed surface and wide pore distribution. Values of specific surface determined using BET method are $1094,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for PCAC and $663,97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for CKAC. Such results give nice basis for adsorption purposes.
- Comparison of SEM micrographs taken at various magnifications did not show significant changes in surface structure of PCAC and CKAC after adsorption of lead(II) and methylene blue cations. Adsorption of these cationic adsorptives does not influence the surface texture of carbons.
- Adsorption kinetics of lead(II) and methylene blue was analysed using four theoretical kinetic models, such as: pseudo-first and pseudo-second order kinetic model, Elovich model, and model of intraparticle diffusion. Results showed that in each case, adsorption onto PCAC and CKAC is best described by the pseudo-second order kinetic model which indicated chemisorption as possible mechanism for bonding of cations to the carbons surface.
- Isotherms of adsorption of lead(II) and methylene blue onto obtained carbons were analyzed using three theoretical isotherm models: Langmuir, Freundlich and Temkin. In each case Langmuir model showed best agreement with experimental data indicating heterogeneity of carbon surfaces in the terms of the bonding energies related to adsorption.
- Effect of pH on the adsorption was investigated from pH 3 to pH 10. Adsorption was in each case favored at higher pH values which corresponds to carbon pH_{PZC} values.

Based on the results presented and discussed in this thesis, and above listed conclusions, thermochemical conversion of European black pine cones and chestnut kernel into powdered activated carbons may be considered as process which yields adsorbents of highly developed porosity and considerable adsorption efficiency for the removal of chosen cationic adsorptives from synthetic water solutions. Such conditions prove the idea of considering these natural materials as precursors for synthesis of activated carbons.

Prilog 1. Termini i definicije pojmova u adsorpciji

Adsorbens: čvrsti materijal na kome se odvija adsorpcija

Adsorbat: supstanca koja se adsorbirala na površini adsorbensa

Adsorptiv: supstanca u tečnoj ili gasovitoj fazi koja se može adsorbirati na adsorbensu

Monoslojni kapacitet: Količina adsorbata koja prekriva sva dostupna adsorpciona mesta

Površinska pokrivenost: Odnos količine adsorbata i monoslojnog kapaciteta

Prah: Suvi materijal sastavljen od čestica dimenzija manjih od 1 mm

Fini prah: Prah sa česticama manjim od 1 μm

Agregat: Haotična, neuređena formacija većeg broja čestica

Aglomerat: Rigidna, uređena formacija čestica

Specifična površina: Površina materijala u jedinici njegove mase

Porozni materijal: Čvrsti materijal koji poseduje kanale i šupljine

Vakancija: Prostor između čestica

Otvorena pora: Šupljina ili kanal koja ima otvor ka spoljašnjosti

Tranziciona pora: Pora koja je u vezi sa drugim kanalima i šupljinama

Slepa pora: Pora koja samo na jednom mestu izbija na površinu materijala

Zatvorena pora: Pora koja nema izlaz ka površini materijala

Veličina pora: Rastojanje između susednih zidova pore (širina kanala)

Mikropora: Pora sa unutrašnjom širinom manjom od 2 nm

Mezopora: Pora sa unutrašnjom širinom između 2 i 50 nm

Makropora: Pora sa unutrašnjom širinom većom od 50 nm

Zapremina pora: Zapremina prostora koji definiše strukturu pore

Poroznost: Odnos ukupne zapremine pora i zapremine čestica, to jest, praha

Ukupna poroznost: Odnos zapremine šupljina i pora i zapremine materijala

Otvorena poroznost: Odnos zapremine šupljina zajedno sa otvorenim porama i zapremine materijala

Spoljašnja površina: Površina van pora

Unutrašnja površina: Površina zidova svih pora

Prava gustina: Gustina čvrstog materijala koja ne uzima u obzir pore i šupljine

Nasipna gustina: Gustina materijala uključujući i zatvorene i nedostupne pore

Prilog 2. Podaci dobijeni ispitivanjem adsorpcije azota na 77 K za aktivni ugalj dobijen iz šišarke crnog evropskog bora

#	V_{dos} [cm ³]	P_{load} [Torr]	P_{equi} [Torr]	t_{equi} [min:s]	p^0 [Torr]	p/p^0	V_{ads} [cm ³ g ⁻¹]	n_{ads} [mmol g ⁻¹]
1	4,341	299.3	0.002	6:36	763.56	2.6E-6	3.7023	0.1652
2	4,341	285.9	0.003	6:36	763.56	3.9E-6	7.239	0.323
3	4,341	297.1	0.004	6:42	763.29	5.2E-6	10.914	0.4869
4	4,341	290.9	0.006	6:36	763.29	7.9E-6	14.513	0.6475
5	4,341	297.7	0.008	6:42	763.17	1E-5	18.195	0.8118
6	4,341	286	0.011	6:42	763.03	1.4E-5	21.732	0.9696
7	4,341	297.7	0.0114	6:42	763.29	1.5E-5	25.415	1.1339
8	4,341	286.4	0.0133	6:36	763.17	1.7E-5	28.958	1.292
9	4,341	297.5	0.0152	6:42	762.9	2E-5	32.638	1.4562
10	4,341	286.8	0.0175	6:36	762.77	2.3E-5	36.186	1.6144
11	4,341	309.6	0.0203	6:42	762.9	2.7E-5	40.015	1.7853
12	4,341	311.3	0.0238	6:30	762.9	3.1E-5	43.865	1.9571
13	4,341	312.3	0.0273	6:30	763.03	3.6E-5	47.728	2.1294
14	4,341	310.3	0.0311	6:30	763.03	4.1E-5	51.566	2.3007
15	4,341	311.8	0.0353	6:30	763.03	4.6E-5	55.423	2.4727
16	4,341	311.8	0.0407	6:30	762.77	5.3E-5	59.279	2.6448
17	4,341	312.1	0.0464	6:30	762.63	6.1E-5	63.138	2.817
18	4,341	311.9	0.0518	6:30	762.63	6.8E-5	66.996	2.9891
19	4,341	312.7	0.0601	6:30	762.63	7.9E-5	70.862	3.1616
20	4,341	313.2	0.0668	6:30	762.77	8.8E-5	74.736	3.3344
21	4,341	313.6	0.0773	6:30	762.9	0.0001	78.613	3.5074
22	4,341	313	0.0884	6:30	762.77	0.00012	82.483	3.68
23	4,341	312.7	0.1005	6:30	763.03	0.00013	86.348	3.8525
24	4,341	312.6	0.1145	6:30	762.77	0.00015	90.212	4.0249
25	4,341	312.4	0.1307	6:30	762.77	0.00017	94.074	4.1972
26	4,341	312.3	0.1498	6:30	762.77	0.0002	97.933	4.3693
27	4,341	312.4	0.1731	6:30	762.63	0.00023	101.79	4.5415
28	4,341	312.3	0.2004	6:30	762.77	0.00026	105.65	4.7136
29	4,341	312.4	0.2338	6:36	762.9	0.00031	109.51	4.8857
30	4,341	313.2	0.273	6:30	762.77	0.00036	113.37	5.0582
31	4,341	313.6	0.3201	6:30	762.77	0.00042	117.24	5.2308
32	4,341	313.7	0.3761	6:30	762.77	0.00049	121.11	5.4034
33	4,341	312.2	0.4413	6:36	762.9	0.00058	124.96	5.5751
34	4,341	313	0.5196	6:30	762.9	0.00068	128.81	5.7471
35	4,341	311.7	0.6113	6:30	762.77	0.0008	132.65	5.9182
36	4,341	312.8	0.7169	6:30	762.63	0.00094	136.49	6.0898
37	4,341	311	0.841	6:30	762.63	0.0011	140.31	6.2602
38	4,341	310.5	0.9915	6:30	762.9	0.0013	144.12	6.4301
39	4,341	309.6	1.1621	6:30	762.77	0.0015	147.91	6.5993
40	4,341	311.5	1.3639	6:30	762.51	0.0018	151.72	6.7692

41	4,341	312.7	1.6009	6:30	762.9	0.0021	155.54	6.9394
42	4,341	313.2	1.8784	6:30	762.77	0.0025	159.35	7.1096
43	4,341	311.3	2.1979	6:30	762.63	0.0029	163.13	7.2782
44	4,341	312.3	2.5728	6:30	762.9	0.0034	166.91	7.4468
45	4,341	311.3	3.0046	6:30	762.9	0.0039	170.66	7.6143
46	4,341	310.6	3.502	6:30	762.77	0.0046	174.4	7.7808
47	4,341	310.4	4.0719	6:30	762.77	0.0053	178.11	7.9464
48	4,341	311.8	4.7367	6:30	762.77	0.0062	181.82	8.1119
49	4,341	312.1	5.4934	6:36	762.9	0.0072	185.51	8.2766
50	4,341	312.2	6.3539	6:30	762.9	0.0083	189.18	8.4403
51	4,341	310.5	7.3245	6:30	762.77	0.0096	192.8	8.602
52	4,341	309.6	8.4109	6:30	762.9	0.011	196.39	8.762
53	4,341	310.8	9.602	9:30	762.63	0.0126	199.97	8.9217
54	4,341	311.8	10.993	9:30	762.63	0.0144	203.51	9.0799
55	4,341	312.2	12.5	9:30	762.77	0.0164	207.04	9.2371
56	4,341	3,12.4	14.19	9:30	762.63	0.0186	210.52	9.3926
57	4,341	312.7	16.031	9:30	762.77	0.021	213.98	9.5467
58	4,341	312.7	18.052	9:30	762.63	0.0237	217.39	9.6991
59	4,341	313	20.228	9:30	762.9	0.0265	220.77	9.85
60	4,341	312.8	22.58	9:30	762.63	0.0296	224.11	9.999
61	4,341	313	25.138	9:30	762.63	0.033	227.41	10.146
62	8,581	291.3	30.218	7:06	762.51	0.0396	233.24	10.406
63	8,581	308.3	36.054	9:30	762.51	0.0473	239.3	10.677
64	8,581	291.2	42.185	9:54	762.38	0.0553	244.89	10.926
65	8,581	307.5	49.158	9:30	762.24	0.0645	250.67	11.184
66	8,581	286.2	56.147	10:00	762.51	0.0736	255.94	11.419
67	8,581	304.7	64.01	9:30	762.38	0.084	261.46	11.665
68	8,581	296.1	72.121	9:54	762.11	0.0946	266.71	11.899
69	8,581	310.9	81.006	9:30	761.98	0.1063	272.14	12.142
70	8,581	286.8	89.522	9:54	762.11	0.1175	277.06	12.361
71	8,581	305.3	98.863	9:30	761.85	0.1298	282.25	12.593
72	8,581	309.5	108.8	10:00	761.98	0.1428	287.39	12.822
73	8,581	308.2	118.9	10:00	761.85	0.1561	292.46	13.048
74	8,581	295.3	128.9	9:54	761.98	0.1692	297.24	13.262
75	8,581	312.1	139.7	9:30	761.72	0.1834	302.24	13.485
76	8,581	291.4	149.9	9:54	761.59	0.1968	306.87	13.691
77	8,581	309.9	161.2	9:30	761.72	0.2116	311.69	13.906
78	8,581	295	172	9:54	761.45	0.2259	316.26	14.11
79	8,581	312.3	183.8	9:30	761.45	0.2414	321.01	14.322
80	8,581	308.2	195.5	10:00	761.45	0.2567	325.68	14.531
81	8,581	301.6	206.9	10:00	761.32	0.2718	330.25	14.735
82	8,581	294.8	218.4	12:54	761.2	0.2869	334.63	14.93
83	8,581	312.7	230.9	9:30	761.06	0.3034	339.21	15.134
84	8,581	297.1	242.9	9:54	761.2	0.3191	343.52	15.326
85	8,581	314	255.5	12:30	761.06	0.3357	348.09	15.53
86	8,581	307.3	268.2	10:06	760.93	0.3525	352.47	15.726
87	8581	297.7	279.5	12:54	760.93	0.3673	356.93	15.924

88	8,581	307.8	292.6	9:36	760.8	0.3846	361.21	16.116
89	8,581	294.8	305	12:54	760.93	0.4008	365.34	16.3
90	8,581	313.4	318.7	12:30	760.93	0.4188	369.61	16.49
91	8,581	308.7	332.3	13:06	760.8	0.4368	373.78	16.677
92	8,581	294.9	346.4	9:54	760.93	0.4552	377.51	16.843
93	8,581	313.5	360.7	9:30	760.8	0.4741	381.62	17.026
94	8,581	299.3	374.1	12:54	760.8	0.4917	385.59	17.203
95	8,581	307.9	388	12:36	760.54	0.5102	389.64	17.384
96	8,581	298	401.6	9:54	760.66	0.528	393.51	17.557
97	8,581	307.3	415.9	9:36	760.8	0.5467	397.44	17.732
98	8,581	296.1	428.5	12:54	760.66	0.5633	401.47	17.912
99	8,581	307.5	442.4	12:36	760.66	0.5816	405.48	18.091
100	8,581	296.7	455.7	12:54	760.54	0.5992	409.35	18.263
101	8,581	308.4	469.3	12:36	760.66	0.617	413.42	18.445
102	8,581	305.7	482.6	13:06	760.8	0.6343	417.49	18.627
103	8,581	294.8	492.8	15:54	760.66	0.6479	421.99	18.827
104	8,581	308.6	505.7	12:36	760.54	0.6649	426.2	19.015
105	8,581	285.6	517.2	13:12	760.66	0.6799	430.17	19.192
106	8,581	310.4	529.6	12:36	761.06	0.6959	434.52	19.386
107	8,581	306.6	541.6	13:00	761.06	0.7116	438.86	19.58
108	8,581	296.6	553.2	9:54	761.2	0.7268	443.05	19.767
109	8,581	308.7	564.3	12:36	761.2	0.7413	447.63	19.971
110	8,581	310.3	575.6	10:00	761.2	0.7562	452.19	20.175
111	8,581	291.9	585.5	9:54	761.32	0.7691	456.62	20.373
112	8,581	313.1	595.8	9:30	761.2	0.7827	461.46	20.589
113	8,581	293.1	604.8	12:54	761.32	0.7944	466.11	20.796
114	8,581	314.3	614.1	12:30	761.45	0.8065	471.2	21.023
115	8,581	300.7	622.8	12:54	761.59	0.8178	476.08	21.241
116	8,581	310.1	631.6	13:00	761.59	0.8293	481.17	21.468
117	8,581	295.2	640.3	13:18	761.85	0.8405	485.91	21.679
118	8,581	307.3	647.7	12:36	761.85	0.8502	491.23	21.917
119	8,581	314.9	654.9	13:00	761.72	0.8598	496.77	22.164
120	8,581	288.6	661.1	12:54	761.72	0.8679	501.9	22.393
121	8,581	311.4	667.3	12:30	761.59	0.8762	507.58	22.646
122	8,581	292.2	673.1	12:54	761.59	0.8838	512.88	22.882
123	8,581	313.7	678.6	12:30	761.72	0.8909	518.76	23.145
124	8,581	289	683.8	13:06	762.11	0.8972	524.11	23.383
125	8,581	311.5	688.8	12:30	762.24	0.9037	530.04	23.648
126	8,581	285.3	692.8	12:54	762.24	0.9089	535.57	23.895
127	8,581	309	697.1	12:36	762.11	0.9147	541.59	24.163
128	8,581	311.4	700.9	12:54	762.11	0.9197	547.78	24.44
129	8,581	293.1	705.1	9:54	761.98	0.9253	553.44	24.692
130	8,581	313.5	708.1	12:30	761.85	0.9295	559.86	24.978
131	8,581	291.9	711.4	12:54	761.45	0.9343	565.69	25.239
132	8,581	312.8	714.7	12:30	761.32	0.9388	572.01	25.521
133	8,581	303.8	717.6	13:00	761.2	0.9427	578.21	25.797
134	8,581	309.6	720.4	12:54	760.93	0.9467	584.57	26.081

135	8,581	294.8	722.9	12:54	760.66	0.9504	590.65	26.352
136	8,581	314.8	725.5	15:36	760.54	0.9539	597.17	26.643
137	8,581	306.5	728.9	10:00	760.27	0.9587	603.32	26.918
138	8,581	305.5	731.1	13:00	760.27	0.9616	609.71	27.203
139	8,581	306.9	733.4	13:00	759.75	0.9653	616.11	27.488
140	8,581	287.8	735.7	9:54	760.14	0.9678	622.05	27.753
141	8,581	310.5	737.1	12:30	760.01	0.9699	628.74	28.052
142	8,581	286.8	738.2	12:54	759.88	0.9715	634.92	28.327
143	8,581	310.3	739.2	15:30	759.62	0.9731	641.69	28.63
144	8,581	295.8	740.5	12:54	759.75	0.9747	648.04	28.913
145	8,581	307.3	741.8	9:36	759.75	0.9764	654.67	29.209
146	8,581	292.3	742.9	12:54	759.62	0.978	660.99	29.49
147	8,581	313.9	744.4	12:30	759.48	0.9801	667.73	29.791
148	8,581	286.8	745.8	9:54	759.48	0.982	673.84	30.064
149	8,581	310.3	746.7	12:30	759.35	0.9833	680.63	30.367
150	8,581	313.5	748	12:54	759.48	0.9849	687.4	30.669
151	8,581	309.9	749.4	10:00	759.35	0.9869	694.07	30.966
152	8,581	286.9	750.6	9:54	759.48	0.9883	700.22	31.241
153	8,581	310.4	752.3	9:30	759.48	0.9905	706.83	31.536
154	8,581	293.5	753.4	9:54	759.35	0.9922	713.17	31.819
155	8,581	314.8	754.1	9:30	758.69	0.9939	720.1	32.128
156	8,581	290.6	755.3	9:54	759.35	0.9947	726.35	32.407
157	8,581	313	756.2	9:30	759.35	0.9958	733.19	32.712
158	8,581	304.4	756.9	10:00	758.96	0.9973	739.88	33.01
159	8,581	285	757.5	9:54	759.22	0.9977	746.12	33.289
160	8,581	309.5	758.2	9:30	758.96	0.999	752.93	33.593

Prilog 3. Podaci dobijeni ispitivanjem desorpcije azota na 77 K za aktivni ugalj dobijen iz šišarke crnog evropskog bora

#	V_{dos} [cm ³]	P_{equi} [Tor]	t_{equi} [min s ⁻¹]	p^0 [Torr]	p/p^0	V_{ads} [cm ³ g ⁻¹]	n_{ads} [mmol g ⁻¹]
161	4,341	755	9:54	759.09	0.9946	744.27	33.206
162	4,341	752.9	9:48	759.22	0.9917	735.39	32.81
163	4,341	751	12:48	758.96	0.9895	726.49	32.413
164	4,341	748.4	9:48	759.22	0.9857	717.77	32.024
165	4,341	747	12:48	759.22	0.9839	708.81	31.624
166	4,341	744.8	12:48	758.96	0.9813	700.05	31.233
167	4,341	742.4	12:48	759.35	0.9777	691.37	30.846
168	4,341	740.5	12:48	759.22	0.9753	682.6	30.455
169	4,341	738	12:48	759.22	0.972	673.99	30.071
170	4,341	735.3	12:48	759.35	0.9683	665.47	29.69
171	4,341	732.1	12:48	758.83	0.9648	657.09	29.317
172	4,341	729	12:48	759.35	0.96	648.73	28.944
173	4,341	726	12:48	759.22	0.9562	640.39	28.571
174	4,341	722.5	12:48	759.35	0.9515	632.2	28.206
175	4,341	718.9	12:48	759.22	0.9469	624.07	27.844
176	4,341	715	12:48	759.22	0.9417	616.07	27.486
177	4,341	711.1	12:48	759.22	0.9366	608.11	27.131
178	4,341	706.9	12:48	759.22	0.9311	600.27	26.781
179	4,341	702.6	12:54	759.22	0.9254	592.51	26.435
180	4,341	697.8	12:48	759.22	0.9191	584.91	26.096
181	4,341	693.3	12:48	759.35	0.913	577.31	25.757
182	4,341	688.4	12:48	759.48	0.9064	569.86	25.425
183	4,341	682.8	12:48	759.35	0.8992	562.63	25.102
184	4,341	677.5	12:48	759.22	0.8924	555.4	24.78
185	4,341	671.8	12:48	758.83	0.8853	548.33	24.464
186	4,341	665.8	12:48	759.22	0.8769	541.41	24.155
187	4,0341	659.6	12:54	758.96	0.8691	534.6	23.852
188	4,41	652.9	12:48	758.83	0.8604	527.99	23.557
189	4,41	646.2	12:48	758.56	0.8519	521.46	23.265
190	4,41	639	12:48	758.96	0.8419	515.14	22.983
191	4,41	631.7	12:48	758.56	0.8328	508.92	22.706
192	4,41	623.9	12:48	758.44	0.8226	502.92	22.438
193	4,41	615.9	12:48	758.44	0.8121	497.05	22.176
194	8,81	599.9	21:48	758.3	0.7911	486.23	21.694
195	8,81	582.3	18:54	758.3	0.7679	476.19	21.246
196	8,81	564.1	18:54	758.17	0.744	466.72	20.823
197	8,581	544.7	18:54	758.04	0.7186	457.98	20.433
198	8,581	524.7	18:54	758.04	0.6922	449.85	20.07
199	8,581	504.4	15:54	757.9	0.6655	442.27	19.732
200	8,581	483.9	12:54	757.9	0.6385	435.22	19.418

201	8,581	464	15:54	757.65	0.6124	428.52	19.119
202	8,581	443.9	12:54	757.65	0.5859	422.34	18.843
203	8,581	424.5	12:54	757.12	0.5607	416.46	18.581
204	8,581	405.6	12:54	756.99	0.5358	410.93	18.334
205	8,581	387.7	12:54	757.25	0.512	405.6	18.096
206	8,581	373.3	18:54	756.86	0.4932	399.84	17.839
207	8,581	361.5	18:54	756.86	0.4776	393.79	17.569
208	8,581	351.7	18:54	757.12	0.4645	387.52	17.29
209	8,581	340.7	15:54	756.86	0.4501	381.79	17.034
210	8,581	329.2	15:54	756.99	0.4349	376.44	16.795
211	8,581	317.6	15:54	756.86	0.4196	371.39	16.57
212	8,581	305.5	12:54	756.99	0.4036	366.74	16.362
213	8,581	293.5	12:54	756.99	0.3877	362.36	16.167
214	8,581	281.6	12:54	757.12	0.3719	358.24	15.983
215	8,581	270.2	12:54	757.25	0.3568	354.28	15.806
216	8,581	259.3	9:54	756.99	0.3425	350.47	15.636
217	8,581	248.9	9:54	757.38	0.3286	346.8	15.473
218	8,581	239.2	9:54	757.12	0.3159	343.2	15.312
219	8,581	229.9	9:54	757.38	0.3035	339.74	15.158
220	8,581	221.1	9:54	757.12	0.292	336.38	15.008
221	8,581	212.7	9:54	757.12	0.2809	333.14	14.863
222	8,581	204.7	9:54	757.12	0.2704	329.99	14.723
223	8,581	197	9:54	756.99	0.2602	326.97	14.588
224	8,581	189.8	9:54	757.12	0.2507	324	14.456
225	8,581	182.8	9:54	756.86	0.2415	321.16	14.329
226	8,581	176.2	9:54	757.12	0.2327	318.39	14.205

Prilog 4. Ispitivanje klase pora po Barrett, Joyner and Halenda metodi za aktivni ugalj dobijen iz šišarke crnog evropskog bora

Od [nm]	Do [nm]	V [cm ³ g ⁻¹]	V [%]	A [m ² g ⁻¹]	A [%]
2	3	0.1358	19.36	217.14	45.08
3	4	0.12	17.1	137.94	28.64
4	5	0.0463	6.602	41.763	8.671
5	6	0.034	4.84	24.863	5.162
6	7	0.0278	3.956	17.135	3.558
7	8	0.0251	3.572	13.401	2.782
8	9	0.0227	3.23	10.704	2.222
9	10	0.0192	2.735	8.0909	1.68
10	11	0.0193	2.746	7.3524	1.527
11	12	0.0171	2.441	5.9679	1.239
12	13	0.017	2.429	5.4564	1.133
13	14	0.0145	2.063	4.2945	0.892
14	15	0.0144	2.056	3.9859	0.828
15	16	0.0125	1.774	3.2137	0.667
16	17	0.012	1.711	2.9159	0.605
17	18	0.0101	1.441	2.3114	0.48
18	19	0.0109	1.559	2.365	0.491
19	20	0.0107	1.53	2.2036	0.458
20	21	0.0093	1.323	1.8134	0.377
21	22	0.0081	1.148	1.4998	0.311
22	23	0.0079	1.125	1.4043	0.292
23	24	0.008	1.137	1.3587	0.282
24	25	0.0078	1.111	1.2734	0.264
25	26	0.007	0.994	1.095	0.227
26	27	0.0062	0.887	0.9394	0.195
27	28	0.0061	0.874	0.8926	0.185
28	29	0.0063	0.895	0.8817	0.183
29	30	0.0061	0.869	0.827	0.172
30	31	0.0057	0.812	0.7474	0.155
31	32	0.0054	0.775	0.6912	0.144
32	33	0.0054	0.766	0.662	0.137
33	34	0.0053	0.759	0.6358	0.132
34	35	0.0051	0.726	0.591	0.123
35	36	0.0047	0.675	0.534	0.111
36	37	0.0044	0.632	0.4862	0.101
37	38	0.0043	0.616	0.4612	0.096
38	39	0.0044	0.621	0.4528	0.094
39	40	0.0044	0.63	0.4479	0.093
40	41	0.0043	0.615	0.4265	0.089
41	42	0.004	0.577	0.3902	0.081
42	43	0.0037	0.523	0.3455	0.072

Prilog 5. Ispitivanje klase pora po Dollimore i Heal metodi za aktivni ugalj dobijen iz šišarke crnog evropskog bora

Od [nm]	Do [nm]	V [cm ³ g ⁻¹]	V [%]	A [m ² g ⁻¹]	A [%]
2	3	0.1465	22.589	241.82	47.759
3	4	0.0752	11.59	88.143	17.408
4	5	0.0447	6.8929	40.213	7.9421
5	6	0.0355	5.4712	25.857	5.1068
6	7	0.0261	4.0244	16.111	3.1819
7	8	0.0221	3.4044	11.797	2.3299
8	9	0.0186	2.8612	8.7558	1.7293
9	10	0.0163	2.5164	6.8754	1.3579
10	11	0.0156	2.4005	5.9423	1.1736
11	12	0.0133	2.051	4.635	0.9154
12	13	0.0108	1.6698	3.4667	0.6847
13	14	0.0123	1.9007	3.6538	0.7216
14	15	0.0109	1.6814	3.0109	0.5947
15	16	0.0103	1.5903	2.6626	0.5259
16	17	0.0093	1.4407	2.2678	0.4479
17	18	0.0087	1.3484	1.9981	0.3946
18	19	0.0092	1.4235	1.9969	0.3944
19	20	0.0083	1.282	1.7063	0.337
20	21	0.008	1.2402	1.5695	0.31
21	22	0.0082	1.2718	1.5345	0.3031
22	23	0.0076	1.1773	1.3584	0.2683
23	24	0.0069	1.0618	1.172	0.2315
24	25	0.0076	1.1727	1.2413	0.2452
25	26	0.0067	1.0259	1.0449	0.2064
26	27	0.0049	0.758	0.7423	0.1466
27	28	0.0059	0.9063	0.8539	0.1686
28	29	0.0073	1.129	1.0276	0.203
29	30	0.0062	0.9505	0.8366	0.1652
30	31	0.0048	0.7472	0.6357	0.1255
31	32	0.0048	0.7344	0.6046	0.1194
32	33	0.0051	0.7826	0.6246	0.1234
33	34	0.0052	0.7968	0.617	0.1219
34	35	0.0051	0.7839	0.5895	0.1164
35	36	0.0049	0.7542	0.5512	0.1089
36	37	0.0046	0.7155	0.5085	0.1004
37	38	0.0044	0.6826	0.4722	0.0933
38	39	0.0043	0.6588	0.4439	0.0877
39	40	0.0042	0.6439	0.4229	0.0835
40	41	0.0042	0.6402	0.41	0.081
41	42	0.0042	0.6439	0.4025	0.0795
42	43	0.0041	0.6266	0.3825	0.0755

Prilog 6. Ispitivanje klase pora po Horvath i Kawazoe metodi za aktivni ugalj dobijen iz šišarke crnog evropskog bora

Od [nm]	Do [nm]	V [cm ³ g ⁻¹]	V [%]	A [m ² g ⁻¹]	A [%]
0.3	0.4				
0.4	0.5	0.0308	6.7002	128.71	10.678
0.5	0.6	0.1156	25.156	421.2	34.942
0.6	0.7	0.0662	14.407	204.09	16.931
0.7	0.8	0.0435	9.4752	115.62	9.5912
0.8	0.9	0.0324	7.0513	75.704	6.2802
0.9	1	0.0258	5.6072	53.76	4.4597
1	1.1	0.0215	4.6763	40.519	3.3613
1.1	1.2	0.0186	4.0399	31.919	2.6479
1.2	1.3	0.0166	3.6217	26.043	2.1604
1.3	1.4	0.0151	3.28	21.861	1.8135
1.4	1.5	0.0139	3.0302	18.823	1.5615
1.5	1.6	0.0128	2.7956	16.242	1.3474
1.6	1.7	0.0121	2.6274	14.342	1.1898
1.7	1.8	0.0114	2.4797	12.77	1.0594
1.8	1.9	0.0106	2.3009	11.203	0.9294
1.9	2	0.01	2.1774	10.051	0.8338

Prilog 7. Podaci dobijeni ispitivanjem adsorpcije azota na 77 K za aktivni ugalj dobijen iz srži ploda divljeg kestena

#	V_{dos} [cm ³]	p_{load} [Torr]	p_{equi} [Torr]	t_{equi} [min:s]	p^0 [Torr]	p/p^0	V_{ads} [cm ³ g ⁻¹]	n_{ads} [mmol g ⁻¹]
1	17.102	314.3	0.062	15:42	781.71	7.9E-5	33.685	1.5029
2	17.102	312.1	0.2984	9:36	781.31	0.00038	67.046	2.9913
3	17.102	303.9	2.232	9:42	781.31	0.0029	98.675	4.4024
4	17.102	301.5	12.477	9:42	781.18	0.016	125.86	5.6155
5	17.102	305.9	36.742	9:36	781.31	0.047	146.46	6.5344
6	8.581	289.5	52.024	7:00	781.18	0.0666	154.49	6.8928
7	8.581	306.5	69.878	6:30	781.31	0.0894	162.13	7.2337
8	8.581	285.6	87.513	6:54	781.18	0.112	168.72	7.5275
9	8.581	304.4	107.2	6:30	780.91	0.1373	175.27	7.8197
10	8.581	315	128.3	6:54	781.04	0.1643	181.65	8.1046
11	8.581	302.3	149	7:00	781.04	0.1908	187.51	8.3661
12	8.581	291	169.2	7:00	781.04	0.2166	192.98	8.6099
13	8.581	309.5	190.9	9:30	780.78	0.2445	198.66	8.8635
14	8.581	290.6	211.6	7:00	781.31	0.2708	203.79	9.0923
15	8.581	309.9	233.6	6:30	781.31	0.299	209.28	9.3371
16	8.581	286.4	253.8	6:54	781.04	0.325	214.36	9.564
17	8.581	307.4	275.7	6:30	781.18	0.3529	219.7	9.8021
18	8.581	287.9	296.1	7:18	780.91	0.3792	224.7	10.025
19	8.581	308.6	317.7	9:30	780.91	0.4068	230.19	10.27
20	8.581	298.6	338.7	10:00	780.91	0.4337	235.4	10.503
21	8.581	307.4	360.2	6:36	780.91	0.4613	240.81	10.744
22	8.581	292.8	380.2	9:54	780.78	0.4869	246.15	10.982
23	8.581	312.7	401.2	9:30	780.51	0.514	252.03	11.244
24	8.581	295	421	9:54	780.78	0.5392	257.53	11.49
25	8.581	307.9	441	9:36	780.51	0.565	263.59	11.76
26	8.581	294.9	459.6	9:54	780.51	0.5888	269.63	12.03
27	8.581	309.7	478.9	9:36	780.51	0.6136	276.09	12.318
28	8.581	288.4	496.4	9:54	780.64	0.6359	282.28	12.594
29	8.581	312.6	514.6	9:30	780.78	0.6591	289.4	12.912
30	8.581	309.4	531.8	13:00	780.51	0.6813	296.83	13.243
31	8.581	289	547.6	9:54	780.64	0.7015	303.84	13.556
32	17.102	301.9	578.3	12:30	780.51	0.7409	319.87	14.271
33	17.102	310.9	606.8	12:36	780.64	0.7773	337.94	15.077
34	17.102	313.2	631.8	12:36	780.64	0.8093	358	15.972
35	17.102	313.9	653.4	12:36	780.11	0.8376	379.82	16.946
36	17.102	314.4	671.9	15:36	780.38	0.861	403.25	17.991
37	17.102	299	687.9	15:42	780.24	0.8817	426.28	19.019
38	17.102	311	703	15:36	780.24	0.901	451.03	20.123
39	17.102	314.6	718.9	15:36	780.51	0.9211	475.73	21.225
40	17.102	300.1	742.1	12:42	780.64	0.9506	495.12	22.09
41	17.102	310.6	773.1	12:36	780.38	0.9907	511.61	22.826
42	17.102	314.6	778.6	6:36	780.38	0.9977	541.53	24.161
43	17.102	313.5	779.5	6:36	780.51	0.9987	573.69	25.596
44	17.102	313.9	779.6	6:36	780.38	0.999	606.3	27.05

Prilog 8. Podaci dobijeni ispitivanjem desorpcije azota na 77 K za aktivni ugalj dobijen iz srži ploda divljeg kestena

#	V_{dos} [cm ³]	p_{equi} [Torr]	t_{equi} [min:s]	p^0 [Torr]	p/p^0	V_{ads} [cm ³ g ⁻¹]	n_{ads} [mmol g ⁻¹]
45	8.581	777.9	12:54	780.38	0.9968	564.83	25.2
46	8.581	774.8	18:54	780.24	0.993	524.24	23.39
47	8.581	739.2	9:54	780.38	0.9472	502.19	22.406
48	8.581	690.2	9:54	780.38	0.8844	489.62	21.845
49	8.581	662.2	15:54	780.78	0.8481	467.84	20.873
50	8.581	643.7	15:54	780.51	0.8247	442.23	19.731
51	8.581	626.7	15:54	781.04	0.8024	416.78	18.595
52	8.581	609	15:54	781.31	0.7795	392.64	17.518
53	8.581	590.4	21:48	781.04	0.7559	369.97	16.507
54	8.581	569.8	18:54	781.44	0.7292	349.43	15.59
55	8.581	547.3	15:54	781.31	0.7005	331.08	14.771
56	8.581	523.6	15:54	781.44	0.67	314.62	14.037
57	8.581	498.3	15:54	781.58	0.6376	300.34	13.4
58	8.581	472.4	12:54	781.58	0.6044	287.77	12.839
59	8.581	446.3	12:54	781.71	0.5709	276.71	12.346
60	8.581	420	9:54	781.99	0.5371	267.18	11.92
61	8.581	394.6	12:54	781.84	0.5047	258.57	11.536
62	8.581	371	12:54	782.12	0.4744	250.32	11.168
63	8.581	350.9	12:54	781.99	0.4487	241.39	10.77
64	8.581	329.9	12:54	782.52	0.4216	234.05	10.442
65	8.581	308.7	9:54	783.05	0.3942	227.96	10.171
66	8.581	288.3	9:54	783.32	0.368	222.57	9.9301
67	8.581	268.9	6:54	783.19	0.3433	217.73	9.7141
68	8.581	250.7	6:54	783.05	0.3202	213.27	9.515
69	8.581	233.9	6:54	783.05	0.2987	209.01	9.3251
70	8.581	218.3	6:54	783.19	0.2787	204.99	9.1459
71	8.581	203.7	6:54	783.05	0.2601	201.26	8.9796
72	8.581	190.1	6:54	782.92	0.2428	197.77	8.8237
73	8.581	177.5	6:54	783.05	0.2267	194.46	8.6758

Prilog 9. Ispitivanje klase pora po Barrett, Joyner and Halenda metodi za aktivni ugalj dobijen iz srži ploda divljeg kestena

Od [nm]	Do [nm]	V [cm ³ g ⁻¹]	V [%]	A [m ² g ⁻¹]	A [%]
2	3	0.0697	10.66	111.28	25.37
3	4	0.0805	12.33	92.514	21.09
4	5	0.0538	8.23	48.02	10.95
5	6	0.053	8.114	38.707	8.825
6	7	0.054	8.261	33.247	7.58
7	8	0.054	8.264	28.853	6.578
8	9	0.0539	8.255	25.412	5.794
9	10	0.0495	7.569	20.866	4.757
10	11	0.0441	6.749	16.827	3.836
11	12	0.0385	5.896	13.422	3.06
12	13	0.0318	4.867	10.198	2.325
13	14	0.0231	3.533	6.8594	1.564
14	15	0.0151	2.316	4.1852	0.954
15	16	0.01	1.535	2.5948	0.592
16	17	0.0068	1.044	1.6566	0.378
17	18	0.0047	0.721	1.0781	0.246
18	19	0.0033	0.505	0.7149	0.163
19	20	0.0024	0.367	0.4923	0.112
20	21	0.0018	0.279	0.356	0.081
21	22	0.0014	0.221	0.2692	0.061
22	23	0.0012	0.186	0.2163	0.049
23	24	0.0011	0.167	0.1851	0.042
24	25	0.001	0.156	0.1668	0.038
25	26	0.00099	0.152	0.1558	0.036
26	27	0.00099	0.152	0.1498	0.034
27	28	0.001	0.153	0.1455	0.033
28	29	0.00098	0.15	0.1375	0.031
29	30	0.00092	0.141	0.1244	0.028
30	31	0.00081	0.123	0.1055	0.024
31	32	0.00068	0.104	0.0864	0.02
32	33	0.0006	0.092	0.0738	0.017
33	34	0.00056	0.086	0.0676	0.015
34	35	0.00057	0.087	0.066	0.015
35	36	0.00061	0.094	0.0686	0.016
36	37	0.00068	0.104	0.0736	0.017
37	38	0.00073	0.111	0.0773	0.018
38	39	0.00075	0.115	0.0793	0.018
39	40	0.00011	0.017	0.0117	0.0027

Prilog 10. Ispitivanje klase pora po Dollimore i Heal metodi za aktivni ugalj dobijen srži ploda divljeg kestena

Od [nm]	Do [nm]	V [cm ³ g ⁻¹]	V [%]	A [m ² g ⁻¹]	A [%]
2	3	0.0785	12.589	128.57	32.476
3	4	0.0583	9.3458	67.719	17.105
4	5	0.0443	7.1077	39.705	10.029
5	6	0.0373	5.9751	27.214	6.8741
6	7	0.0331	5.3029	20.429	5.1601
7	8	0.0312	5.0099	16.699	4.218
8	9	0.028	4.4821	13.19	3.3317
9	10	0.0259	4.1476	10.902	2.7538
10	11	0.0249	3.9852	9.482	2.3951
11	12	0.023	3.6933	8.0184	2.0254
12	13	0.023	3.6906	7.368	1.8611
13	14	0.0228	3.6583	6.7653	1.7089
14	15	0.0204	3.2765	5.644	1.4256
15	16	0.0179	2.8725	4.6274	1.1688
16	17	0.0163	2.6208	3.965	1.0015
17	18	0.0153	2.4605	3.5092	0.8864
18	19	0.0145	2.3225	3.1334	0.7915
19	20	0.0136	2.1782	2.7879	0.7042
20	21	0.0127	2.0312	2.4729	0.6246
21	22	0.0115	1.8502	2.1481	0.5426
22	23	0.0102	1.64	1.8195	0.4596
23	24	0.0089	1.4222	1.5108	0.3816
24	25	0.0075	1.2077	1.2306	0.3108
25	26	0.0063	1.0024	0.9814	0.2479
26	27	0.0051	0.8128	0.7657	0.1934
27	28	0.0041	0.6612	0.6002	0.1516
28	29	0.0034	0.5498	0.4815	0.1216
29	30	0.0029	0.4682	0.3961	0.1001
30	31	0.0026	0.4089	0.3346	0.0845
31	32	0.0023	0.3662	0.2901	0.0733
32	33	0.0021	0.3358	0.2578	0.0651
33	34	0.002	0.3147	0.2344	0.0592
34	35	0.0019	0.3005	0.2173	0.0549
35	36	0.0018	0.2913	0.2047	0.0517
36	37	0.0018	0.2858	0.1953	0.0493
37	38	0.0018	0.2829	0.1882	0.0475
38	39	0.0018	0.2816	0.1824	0.0461
39	40	0.0017	0.2748	0.1736	0.0438
40	41	0.0016	0.2573	0.1585	0.04
41	42	0.0011	0.1821	0.1098	0.0277

Prilog 11. Ispitivanje klase pora po Horvath i Kawazoe metodi za aktivni ugalj dobijen iz srži ploda divljeg kestena

Od [nm]	Do [nm]	V [cm ³ g ⁻¹]	V [%]	A [m ² g ⁻¹]	A [%]
0.3	0.4				
0.4	0.5				
0.5	0.6	0.0711	25.318	223.49	33.543
0.6	0.7	0.0525	18.702	154.87	23.243
0.7	0.8	0.0247	8.8085	53.994	8.1036
0.8	0.9	0.0195	6.9437	38.712	5.8101
0.9	1	0.0171	6.095	33.397	5.0124
1	1.1	0.0141	5.0105	24.63	3.6965
1.1	1.2	0.0116	4.1164	17.441	2.6176
1.2	1.3	0.0101	3.6047	14.096	2.1156
1.3	1.4	0.0095	3.3686	13.347	2.0032
1.4	1.5	0.0087	3.0912	11.518	1.7287
1.5	1.6	0.008	2.8611	9.8512	1.4785
1.6	1.7	0.0076	2.6953	8.8292	1.3251
1.7	1.8	0.0071	2.5138	7.7526	1.1635
1.8	1.9	0.0066	2.3407	6.7841	1.0182
1.9	2	0.0063	2.2349	6.2129	0.9325

Prilog 12. Slika mlevene šišarke impregnirane fosfatnom kiselinom (Smeša spremna za žarenje)



8. LITERATURA

1. B. Dalmacija, J. Agbaba, *Kontrola kvaliteta vode za piće*, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, Novi Sad, (2006).
2. B. Langlais, D.A. Reckhow, D.R. Brank, *Ozone in Water Treatment. Application and Engineering*, Lewis publishers, CRC press (1991).
3. C.P.L. Grady, G.T. Daigger, N.G Love, C.D.M. Filipe, *Biological Wastewater Treatment*, treće izdanje, The International Water Association (2011).
4. B.K. Perekh, J.D. Miller, *Advances in flotation technology*, Society for Mining, Metalurgy, and Explorating, Littleton (1999).
5. D.L. Russell, *Practical wastewater treatment*, Willey Interscience, New Jersey (2006) str. 251.
6. K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, *Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution*, Academic Press (1997) str. 410.
7. S. Parson, B. Jefferson, *Introduction to potable water treatment processes*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford (2006).
8. P. Hlavinek, I. Winkler, J. Marsalek, I. Mahrikova, *Advanced water supply and wastewater treatment: A road to safer society and environment*, Springer Science, Dordrecht (2010).
9. Manual of water supply practices, *Reverse osmosis and nanofiltration*, drugo izdanje, American Water Works Association (2007).
10. B. Volesky, *Biosorption of heavy metals*, CRC Press (1990).
11. J. Toth, *Adsorption – Theory, modeling and Analysis*, Marcel Dekker Inc., New York (2001).
12. C.E. Harland, *Ion exchange: Theory and practice*, drugo izdanje, The Royal Society of Chemistry, UK (1994).
13. P. Hillis, *Membrane technology in water and wastewater treatment*, Royal Society of Chemistry, UK (2000).
14. M. Bogner, M. Stanojević, *O vodama – Teorija, propisi i primeri iz prakse*, ETA, Beograd (2006).
15. A. Despić, *Osnove elektrohemije 2000*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd (2003).

16. T.J. Bandosz, *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, sedmo izdanje, Elsevier (2006).
17. V.J. Inglezakis, S.G. Pouloupoulos, *Adsorption, ion exchange and catalysis*, Elsevier (2006).
18. E. Bulut, M. Ozacar, I.A. Sengil, *Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design*, *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008) 234-246.
19. C.A. Coles, R.N. Yong, *Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments*, *Engineering Geology* 85 (2006) 19-25.
20. B.H. Hameed, A.A. Ahmad, *Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass*, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 870–875.
21. Y. Bulut, H. Aydin, *A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells*, *Desalination* 194 (2006) 259-267.
22. Y. Hoa, A.E. Ofomaja, *Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber*, *Journal of Hazardous Materials* B129 (2006) 137-142.
23. F. Wu, R. Tseng, R. Juang, *Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye–chitosan systems*, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 366-373.
24. S. Altenora, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J. Ehrhardt, S. Gaspard, *Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation*, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 1029-1039.
25. D.L. Sparks, *Environmental soil chemistry*, Academic press (1995) str. 110.
26. R.C. Bansal, M. Goyal, *Activated carbon adsorption*, Taylor and Francis (2005).
27. P. Chingombe, B. Saha, R.J. Wakeman, *Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water*, *Journal of Colloid and Interface Science* 297 (2006) 434-442.
28. K. Nakagawa, S.R. Mukai, T. Suzuki, H. Tamon, *Gas adsorption on activated carbons from PET mixtures with a metal salt*, *Carbon* 41 (2003) 823-831.

29. P. Girods, A. Dufour, V. Fierro, Y. Rogaume, C. Rogaume, A. Zoulalian, A. Celzard, *Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterisation and phenol adsorption capacities*, Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 491-501.
30. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb (1991).
31. H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated carbon*, Elsevier (2006).
32. H. Chiang, C.P. Huang, P.C. Chiang, *The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment*, Chemosphere 47 (2002) 257-265.
33. B. Dalmacija, I. Ivančev-Tumbus, *Prirodne organske materije u vodi*, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, Novi Sad (2002) str. 161.
34. L.K. Wang, Y. Hung, N. Shammass, *Physicochemical treatment processes*, Humana press, treće izdanje, New Jersey (2005) str. 573.
35. L.K. Wang, N.C. Pereira, Y. Hung, *Air pollution control engineering*, Humana press, New Jersey (2004) str. 399.
36. S.D. Faust, O.M. Aly, *Chemistry of water treatment*, drugo izdanje, Taylor and Francis Group LCC, London, (1998) str. 134.
37. J. Pastor-Villegas, J.F. Pastor-Valle, J.M. Meneses Rodriguez, M. Garcia Garcia, *Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 76 (2006) 103-108.
38. W.T. Tsai, C.Y. Chang, S.Y. Wang, C.F. Chang, S.F. Chien, H.F. Sun, *Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO₂*, Bioresource Technology 78 (2001) 203-208.
39. B.S. Girgis, A.A. El-Hendawy, *Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid*, Microporous and Mesoporous Materials 52 (2002) 105-117.
40. K. Gergova, S. Eser, *Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones*, Carbon 34 (1996) 879-888.
41. W. Heschel, E. Klose, *On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon*, Fuel 74 (1995) 1786-1791.

42. P. Nowicki, R. Pietrzak, H. Wachowska, *Sorption properties of active carbons obtained from walnut shells by chemical and physical activation*, Catalysis Today 150 (2010) 107-114.
43. C.S. Shalaby, M.G.U. Astarlioglu, L. Artok, C. Sarici, *Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones*, Microporous and Mesoporous Materials 88 (2006) 126-134.
44. M. Fan, W. Marshall, D. Daugaard, R.C. Brown, *Steam activation of chars produced from oat hulls and corn stover*, Bioresource Technology 93 (2004) 103-107.
45. A. Zabaniotou, O. Ioannidou, *Evaluation of utilization of corn stalks for energy and carbon material production by using rapid pyrolysis at high temperature*, Fuel 87 (2008) 834-843.
46. E. Sayan, *Ultrasound-assisted preparation of activated carbon from alkaline impregnated hazelnut shell: An optimization study on removal of Cu^{2+} from aqueous solution*, Chemical Engineering Journal 115 (2006) 213-218.
47. D. Savova, E. Apak, E. Ekinici, F. Yardim, N. Petrov, T. Budinova, M. Razvigorova, V. Minkova, *Biomass conversion to carbon adsorbents and gas*, Biomass and Bioenergy 21 (2001) 133-142.
48. K. Gergova, N. Petrov, S. Eser, *Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis*, Carbon 32 (1994) 693-702.
49. N. Yalcin, V. Sevinc, *Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks*, Carbon 38 (2000) 1943-1945.
50. B.H. Hameed, A.T.M. Din, A.L. Ahmad, *Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies*, Journal of Hazardous Materials 141 (2007) 819-825.
51. F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, *Pore structure and adsorption performance of the activated carbons from plum kernels*, Journal of Hazardous Materials 69 (1999) 287-302.
52. S. Senthilkumaar, P.R. Varadarajan, K. Porkod, C.V. Subbhuraam, *Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies*, Journal of Colloid and Interface Science 284 (2005) 78-82.
53. J. Avom, K. Mbadcam, C. Noubactep, P. Germain, *Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto activated carbons from palm-tree cobs*, Carbon 35 (1997) 365-369.

54. G. Sun, X. Xu, *Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater*, Industrial and Engineering Chemistry Research 36 (1997) 808-812.
55. X.K. Zhao, G.P. Yang, X.C. Gao, *Studies on the sorption behaviors of nitrobenzene on marine sediments*, Chemosphere 52 (2003) 917-925.
56. M. Basibuyuk, C.F. Forster, *An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) onto live activated sludge system*, Process Biochemistry 38 (2003) 1311-1316.
57. Y.S. Ho, T.H. Chiang, Y.M. Hsueh, *Removal of basic dye from aqueous solutions using tree fern as a biosorbent*, Process Biochemistry 40 (2005) 119-124.
58. P. Suhas, J.M. Carrot, M.L. Ribeiro Carrott, *Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review*, Bioresource Technology 98 (2007) 2301-2312.
59. F. Villacanas, M. Fernando, R. Pereira, J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, *Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons*, Journal of Colloid and Interface Science 293 (2006) 128-136.
60. A.B. Gonzalez-Guerrero, E. Mendoza, E. Pellicer, F. Alsina, C. Fernandez-Sanchez, L.M. Lechuga, *Discriminating the carboxylic groups from the total acidic sites in oxidized multi-wall carbon nanotubes by means of acid–base titration*, Chemical Physics Letters 462 (2008) 256-259.
61. D. Nguyen-Thanh, T.J. Bandoz, *Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide*, Carbon 43 (2005) 359-367.
62. I.I. Salame, T.J. Bandoz, *Surface chemistry of activated carbons: Combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations*, Journal of Colloid and Interface Science 240 (2001) 252-258.
63. A.H. Sulaymon, B.A. Abid, J.A. Al-Najar, *Removal of lead, copper, chromium and cobalt ions onto granular activated carbon in batch and fixed-bed adsorbents*, Chemical engineering journal 155 (2009) 647-653.
64. C. Hsiu-Mei, C. Ting-Chien, P. San-De, C. Hung-Lung, *Adsorption characteristics of Orange II and Chrysophenine on sludge adsorbent and activated carbon fibers*, Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 1384-1390.

65. W. Chung-Hsin, *Decolorization of Procion red Mx-5B in electrocoagulation (EC) UV/TiO₂ and ozone related systems*, *Dyes and pigments* 76 (2008) 187-194.
66. H. Zollinger, *Colour chemistry synthesis, Properties of organic dyes and pigments*, VCH Publishers, New York (1987) 92-100.
67. J. Easton, *The dye marker's view*. In: P. Cooper, editor, *Colour in dyehouse effluent*, Bradford, UK, Society of dyers and colourist (1995) str. 11.
68. K. Sahel, *Photocatalytic decolorization of Ramazol Black 5 (RB5) and Procion red MX-5B – Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization*, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2007) 100-109.
69. O.J. Hao, H. Kim, P. Chiang, *Decolorization of wastewater*, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30 (2000) 449-502.
70. N. Mathur, P. Bhatnagar, P. Bakre, *Assessing mutagenicity of textile dyes from pali (Rajasthan) using Ames bioassay*, *Applied ecology and environmental research* 4 (2005) 111-118.
71. J. Acharya, J.N. Sahu, C.R. Mohanty, B.C. Meikap, *Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation*, *Chemical engineering journal* 149 (2009) 249-262.
72. Y.S. Ho, G. McKay, *The sorption of lead(II) ions on peat*, *Water Research* 33 (1999) 578-584.
73. K.F. Hayes, J.O. Leckie, *Mechanism of lead ion adsorption at the goethite/water interface*. In J.A. Davis, K.F. Hayes, *Geochemical process at mineral surface*, ACS Symposium Series, 323 (1986) Washington, DC: American Chemical Society.
74. S.K. Srivastava, G. Bhattacharjee, R. Tyagi, N. Pant, N. Pal, *Studies of the removal of some toxic metal ions from aqueous solutions and industrial waste. Part I (Removal of lead and cadmium by hydrous iron and aluminium oxide)*, *Environmental Technology Letters* 9 (1988) 1173-1185.
75. T.L. Theis, R. Iyer, S. Ellis, *Evaluating of a new granular iron oxide for removing lead from drinking water*, *Journal of American Water Works Association* (1992) 101-105.
76. Y. Seida, Y. Nakano, Y. Nakamura, *Rapid removal of dilute lead from water by pyroaurite-like compound*, *Water Research* 35 (2001) 2341-2346.

77. H. Seki, A. Suzuki, *Adsorption of lead ions on composite biopolymer adsorbent*, Industrial and Engineering Chemistry Research 35 (1996) 1378-1382.
78. V.K. Gupta, M. Gupta, S. Sharma, *Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud - an aluminium industry waste*, Water Research 35 (2001) 1125-1134.
79. L. Curkovic, S. Cerjan-Stefanovic, T Filipan, *Metal ion exchange by natural and modified zeolites*, Water Research 31 (1997) 1379-1382.
80. Y. Suzuki, Y. Takeuchi, *Uptake of a few divalent heavymetal ion species from their aqueous solutions by coral sand heat-treated at various temperatures*, Journal of Chemical Engineering 27 (1994) 165-170.
81. C.H. Weng, Y.F. Pan, *Adsorption characteristics of methylene blue from aqueous solution by sludge ash*, Colloids and Surfaces A 274 (2006) 154-162.
82. B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff, *Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust*, Dyes and Pigments 75 (2007) 143-149.
83. H.E. Fierz-David, L. Blangey, *Fundamental processes of dye chemistry*, Interscience publishers, New York (1949) str. 311.
84. Lj.R. Radovic, *Chemistry and physics of carbon*, trideseto izdanje, Teylor and Francis Group (2008) str. 129.
85. H.P. Boehm, *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*, Carbon 40 (2002) 145-149.
86. S.L. Goertzen, K.D. Theriault, A.M. Oickle, A.C. Tarasuk, H.A. Andreas, *Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination*, Carbon 48 (2010) 1252-1261.
87. M. Suzuki, *Adsorption engineering*, Elsevier, Amsterdam, (1990) str 11.
88. P.R. Griffiths, J.A. De Haset, *Fourier transform infrared spectrometry*, Wiley-Interscience, New Jersey (2007).

89. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption of powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London (1999).
90. J. Fraissard, C.W. Conner, *Physical adsorption: Experiment, Theory and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1997).
91. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, London (1982).
92. E.J. Bottani, J.M.D. Tascon, *Adsorption by carbons*, Elsevier, Amsterdam (2008).
93. R.F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer Science, New York (2005).
94. L.J. Berliner, C.J. Bender, *EPR: instrumental methods*, Kluwer Academic, New York (2004).
95. H.R. Verma, *Atomic and nuclear analytical methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and ion-beam*, Springer, Berlin (2007).
96. http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy
97. <http://en.wikipedia.org/wiki/Calorimetry>
98. <http://www.astm.org/Standards/.htm>
99. D. Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji, *Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ activation: Pore structure and surface chemistry characterization*, Chemical Engineering Journal 140 (2008) 32-42.
100. P. Chingombe, B. Saha, R.J. Wakeman, *Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon*, Carbon 43 (2005) 3132–3143.
101. A. Ozer, G. Dursun, *Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon*, Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 262-269.
102. A.M Puziy, O.I. Poddubnaya, A Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J.M.D Tascon, *Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties*, Carbon 40 (2002) 1507-1519.

103. A. Swiatkowski, M. Pakula, S. Biniak, M. Walczyk, *Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions*, Carbon 42 (2004) 3057-3069.
104. A. Attia, W.E. Rashwan, S.A. Khedr, *Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment*, Dyes and Pigments 69 (2006) 128-136.
105. J.P. Chen, S. Wu, K. Chong, *Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption*, Carbon 41 (2003) 1979-1986.
106. D. Ozcimen, A. Ersoy-Mericboyu, *Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons*, Journal of Hazardous Materials 168 (2009) 1118-1125.
107. L.R. Ayyappan, A.C. Sophia, K. Swaminathan, S. Sandhya, *Removal of Pb(II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes*, Process Biochemistry 40 (3-4) (2005) 1293-1299.
108. M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince, *Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone*, Bioresource Technology 96 (13) (2005) 1518-1521.
109. R.R. Bansode, J.N. Losso, W.E. Marshall, R.M. Rao, R.J. Portier, *Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons*, Bioresource Technology 89 (2) (2003) 115-119.
110. K. Wilson, H. Yang, C.W. Seo, W.E. Marshall, *Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells*, Bioresource Technology 97 (18) (2006) 2266-2270.
111. Y. Kikuchi, Q. Qian, M. Machida, H. Tatsumoto, *Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb(II) adsorption from aqueous solution*, Carbon 44 (2) (2006) 195-202.
112. K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, *Uptake of heavy metals in batch systems by sulfurized steam activated carbon prepared from sugarcane bagasse pith*, Industrial and Engineering Chemistry Research 41 (20) (2002) 5085-5093.
113. A.N.A. El-Hendawy, S.E. Samra, B.S. Girgis, *Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 180 (3) (2001) 209-221.

114. P. Shekinah, K. Kadirvelu, P. Kanmani, P. Senthilkumar, V. Subburam, *Adsorption of lead(II) from aqueous solution by activated carbon prepared from Eichhornia*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77 (4) (2002) 458-464.
115. E.I. El-Shafey, M. Cox, A.A. Pichugin, Q. Appleton, Application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metal ions from aqueous solution, Journal of Chemical Technology Biotechnology 77 (4) (2002) 429-436.
116. M. Abdulkarim, F.A. Al-Rub, *Adsorption of lead ions from aqueous solution onto activated carbon and chemically-modified activated carbon prepared from date pits*, Adsorption Science and Technology 22 (2) (2004) 119-134.
117. M.M. Johns, W.E. Marshall, C.A. Toles, *Agricultural by-products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 71 (2) (1998) 131-140.
118. O. Gercel, H.F. Gercel, *Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of Euphorbia rigida*, Chemical Engineering Journal 132 (2007) 289-297.
119. G. Issabayeva, M.K. Aroua, N.M.N. Sulaiman, *Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon*, Bioresource Technology 97 (18) (2006) 2350-2355.
120. H.J. Wang, A.L. Zhou, F. Peng, H. Yu, L.F. Chen, *Adsorption characteristic of acidified carbon nanotubes for heavy metal Pb(II) in aqueous solution*, Materials Science and Engineering A 466 (2007) 201-206.
121. O. Gercel, H.F. Gercel, *Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of Euphorbia rigida*, Chemical Engineering Journal 132 (2007) 289-297.
122. K.G. Sreejalekshmi, K. Anoop Krishnanb, T.S. Anirudhan, *Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies*, Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 1506-1513.
123. A. Aygun, S. Yenisoy-Karakas, I. Duman, *Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties*, Microporous and Mesoporous Materials 66 (2003) 189-195.

124. O. Gerçel, A. Özcan, A.S. Özcan, H.F. Gerçel, *Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia Rigida by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions*, Applied Surface Science 253 (2007) 4843-4852.
125. A.A. Attia, B.S. Girgis, S.A. Khedr, *Capacity of activated carbon derived from pistachio shells by H₃PO₄ in the removal of dyes and phenolics*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 78 (2003) 611-619.
126. S. Karagoz, T. Tay, S. Ucar, M. Erdem, *Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption*, Bioresource Technology 99 (2008) 6214-6222.
127. S. Senthilkumaar, P.R. Varadarajan, K. Porkodi, C.V. Subbhuraam, *Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies*, Journal of Colloid and Interface Science 284 (2005) 78-82.
128. D. Kavitha, C. Namasivayam, *Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon*, Bioresource Technology 98 (2007) 14-21.
129. A. Gucek, S. Sener, S. Bilgen, M.A. Mazmanci, *Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions*, Journal of Colloid and Interface Science 286 (2005) 53-60.
130. S. Banerjee, M.G. Dastidar, *Use of jute processing wastes for treatment of wastewater contaminated with dye and other organics*, Bioresource Technology 96 (2005) 1919-1928.
131. W.T. Tsai, J.M. Yang, C.W. Lai, Y.H. Cheng, C.C. Lin, C.W. Yeh, *Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane*, Bioresource Technology 97 (2006) 488-493.
132. L.S. Oliveira, A.S. Franca, T.M. Alves, S.D.F. Rocha, *Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters*, Journal of Hazardous Materials 155 (2008) 507-512.
133. G. Annadurai, R. Juang, D. Lee, *Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions*, Journal of Hazardous Materials 92 (2002) 263-274.
134. M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen, *Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by Posidonia oceanica (L.) fibres*, Journal of Hazardous Materials 139 (2007) 280-285.

9. BIOGRAFIJA SA BIBLIOGRAFIJOM



Milan Momčilović je rođen 10.04.1982. godine u Nišu gde je završio osnovnu i srednju školu. Upisao je studije Hemije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Nišu školske 2001/02 godine i diplomirao 22.01.2007. godine na Katedri za Primenjenu i industrijsku hemiju odbranom diplomskog rada pod nazivom „Uklanjanje arsena iz vode katalizatorima od mikrolegirane kaolinitno-bentonitne keramike i kaolinitne keramike koja sadrži kvarcni pesak“.

Školske 2006/07 godine je upisao Doktorske akademske studije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Nišu i u predviđenom roku položio sve ispite objavivši potreban broj naučnih radova.

Od 15.10.2008. do 31.12.2010. godine je bio angažovan u svojstvu istraživača na projektu razvojnih istraživanja pod nazivom „Razvoj elektrohemijski aktivnih, mikrolegiranih i strukturno modifikovanih kompozitnih materijala (Br. 19031)“ sprovedenom na Prirodno-matematičkom fakultetu u Nišu, a finansiranom od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije. U okviru oblasti zaduženja na ovom projektu se bavio sintezom i karakterizacijom aktivnih ugljeva kao i ispitivanjem fenomena adsorpcije raznih polutanata na njima. U ovom periodu je saradivao sa diplomcima na Katedri za Primenjenu i industrijsku hemiju u laboratorijskom radu i pri izradi njihovih diplomskih radova.

Od 01.02.2011. godine je angažovan na interdisciplinarnom naučnom projektu pod nazivom „Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja (Br. 43009)“ koji se sprovodi u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ u Beogradu. Živi i radi u Beogradu.

Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21)

M. Momčilović, M. Purenović, A. Bojić, A. Zarubica, M. Randelović, *Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon*, Desalination 276 (2011) 53-59.

M. Randelović, M. Purenović, A. Zarubica, J. Purenović, B. Matović, **M. Momčilović**, *Synthesis of composite by application of mixed Fe, Mg (hydr)oxides coatings onto bentonite - a use for the removal of Pb(II) from water*, Journal of Hazardous Materials, 199-200 (2012) 367-374.

Radovi objavljeni u istaknutim međunarodnim časopisima (M22)

Ranđelović M., Purenović M., Purenović J., **Momčilović M.**, *Removal of Mn²⁺ from water by bentonite coated with immobilized thin layers of natural organic matter*, Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA 60(8) (2011) 486-493.

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima (M23)

M.Z. Momčilović, A.E. Onjia, M.M. Purenović, A.R. Zarubica M.S. Ranđelović, *Removal of cationic dye from water by activated pine cones*, Journal of the Serbian Chemical Society (2011)
DOI: 10.2298/JSC110517162M

M.Z. Momčilović, M.M. Purenović, M.N. Miljković, A.Lj. Bojić, A.R. Zarubica, M.S. Ranđelović, *Fizičko-hemijska karakterizacija praškastih aktivnih ugljeva dobijenih termohemijskom konverzijom biljnog komunalnog otpada*, Hemijska industrija 65 (2011) 241-247.

M.Z. Momčilović, M.M. Purenović, M.M. Miljković, A.Lj. Bojić, M.S. Ranđelović, *Adsorpcija katjonske boje metilen plavo na aktivnom uglju dobijenom iz srži ploda divljeg kestena*, Hemijska industrija 65 (2011) 123-129.

M.S. Ranđelović, M.M. Purenović, A.R. Zarubica, I.D. Mladenović, J.M. Purenović, **M.Z. Momčilović**, *Fizičko-hemijska karakterizacija bentonita i njegova primena u uklanjanju Mn²⁺ iz vode*, Hemijska industrija 65 (4) 381–387 (2011).

M.M. Purenović, M.M. Miljković, M.S. Ranđelović, **M.Z. Momčilović**, *Uklanjanje reaktivnog bojila Procion Red MX-5B iz modelnih vodenih otopina pomoću Mg-Al slojevitog dvostrukog hidroksida*, Tekstil, 59 (2010) 59-67.

Saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampana u izvodu (M64)

M. Momčilović, M. Purenović, *Adsorpcija Cd(II) na mineralu serpentinitu*, Simpozijum “Savremene tehnologije i privredni razvoj”, HI - 28/CHE - 29, Leskovac (2009).

M. Momčilović, M. Purenović, *Uklanjanje arsena(V) iz vode katalizatorima od mikrolegirane kaolinitno-bentonitne keramike koja sadrži kvarcni pesak*, Zbornik radova Tehnološkog fakulteta, Leskovac, (2007) br. 18, 78-85.

Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u izvodu (M34)

D. Maksin, Lj. Suručić, J. Marković, A. Nastasović, Z. Sandić, Ž. Stojanović, **M. Momčilović**, A. Onjia, *Removal of cobalt(II) by using adsorption on diethylene triamine grafted macroporous glycidyl methacrylate based copolymer*, Euroanalysis - 16th European Conference of Analytical Chemistry, EN52 (2011) Belgrade, Serbia.