

UNIVERZITET U BEOGRADU

Tehnološko-metalurški fakultet



Sanja S. Krstić

**Sinteza, funkcionalizacija i primena aktivnih ugljeničnih
mikro i nano materijala**

doktorska disertacija

Beograd, 2018

UNIVERSITY OF BELGRADE

Faculty of Technology and Metallurgy



Sanja S. Krstić

**Synthesis, functionalization and application of activated
carbon micro and nano materials**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018



Univerziteta u Beogradu
Tehnološko-metalurški fakultet

PODACI O KOMENTORIMA I ČLANOVIMA KOMISIJE

Komentor: dr Aleksandar Marinković, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Komentor: dr Branka Kaluđerović, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke “Vinča”

Član: dr Petar Uskoković, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Član: dr Vesna Radojević, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Član: dr Marija Stojmenović, naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke “Vinča”

Datum odbrane:

28.09.2018.

ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija je izrađena u Institutu za Nuklearne Nauke "Vinča" Univerziteta u Beogradu u okviru nacionalnog projekata III 45005 koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije urađena su pod rukovodstvom dr Aleksandra Marinkovića, vanrednog profesora Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu kojem se ovom prilikom posebno zahvaljujem za uloženo vreme i trud.

Komentoru dr Branki Kaluđerović dugujem veliku zahvalnost za pomoć u vezi sa određivanjem teme disertacije kao i izrade iste, neizmernoj podršci, vremenu, savetima i diskusijama tokom ovog istraživačkog rada, a posebno na znanju iz ove oblasti koje sam pored njenog učenja godinama sticala.

Takođe se zahvaljujem prof. dr Petru Uskokoviću, redovnom profesoru i prof. dr Vesni Radojević, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu na angažovanju, konsultacijama i stručnim savetima koji su doprineli da ova teza bude finalizirana u tekućoj formi.

Veliku zahvalnost dugujem naučnom saradniku dr Mariji Stojmenović na saradnji u izradi i diskusiji eksperimentalnih delova, velikom broju saveta i predlozima koji su bili od velikog značaja pri izradi i kompletiranju ove doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Milanu Kragoviću, koji je svojom pomoći u eksperimentalnom radu i savetima pri obradi rezultata doprineli težini i potpunosti disertacije.

Posebno mesto u ovoj zahvalnici ima dr Milan Jovanović za sve savete, podrške, kritike i pohvale kao i za znanje koje sam uz njega imala čast da steknem.

Takođe se zahvaljujem dragim kolegicama i kolegama iz Instituta za nuklearne nauke Vinča kao i kolegama iz drugih laboratorija i ustanova na stručnoj i prijateljskoj podršci, za pomoć u vezi sa različitim analizama i karakterizacijama materijala.

Zahvaljujem se porodici i prijateljima na podršci.

SADRŽAJ	I
INFORMACIJE O DOKTORSKOJ DISERTACIJI	III
INFORMATION REGARDING PH. D THESIS.	V
SPISAK SLIKA	VII
SPISAK TABELA	IX
1. UVOD	1
2. TEORIJSKE OSNOVE	4
2.1. Aktivni ugljeniĉni materijali	4
2.2. Podela aktivnih ugljeniĉnih materijala.	10
2.2.1. Praškasti aktivni ugljeniĉni materijali.	10
2.2.2. Granulisani aktivni ugljeniĉni materijali.	11
2.2.3. Aktivna ugljeniĉna vlakna.	12
2.3. Dobijanje aktivnih ugljeniĉnih materijala	13
2.4. Metode aktivacija ugljeniĉnih materijala	14
2.4.1. Fiziĉka aktivacija	15
2.4.2. Hemijska aktivacija	16
2.5. Hidrotermalna metoda i dobijanje hidroĉaĉi.	17
2.6. Površinske osobine aktivnih ugljeniĉnih materijala.	18
2.6.1. Kiseoniĉne funkcionalne grupe.	20
2.6.2. Azotne funkcionalne grupe.	21
2.7. Specifiĉna površina aktivnih ugljeniĉnih materijala	22
2.7.1 Poroznost aktivnih ugljeniĉnih materijala	22
2.8. Uticaj polazne sirovine na karakteristike aktivnih ugljeniĉnih materijala	24
2.8.1. Hemijski procesi u hidrotermalnom postupku	26
2.9. Uklanjanje teskih metala iz vodenih rastvora.	30
2.10. Zagaĉujuće organske boje i njihova podela	33
2.11. Termijske analize i kinetika termiĉke degradacije	35
3. PREDMET I CILJ RADA.	37
4. EKSPERIMENTALNI DEO.	38
4.1. Hidrotermalna metoda i aktivacija ugljeniĉnih materijala	38
4.2. Karakterizacija dobijenih aktivnih ugljeniĉnih materijala.	39

4.2.1. Elementarna analiza	39
4.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	39
4.2.3. Raspodela veličina čestica.	40
4.2.4. Određivanje specifične površine i poroznosti.	41
4.2.5. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) . .	42
4.2.6. Rendgenostrukturalna difrakciona analiza (XRD)	43
4.2.7. Ramanska spektroskopija	44
4.3. Metode primene aktivnih ugljeničnih materijala	46
4.3.1. Uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora.	46
4.3.2. Uklanjanje zagađujućih boja iz vodenih rastvora	46
4.3.3. Termijske analize i kinetika termičke degradacije	47
5. REZULTATI I DISKUSIJA.	48
5.1. Rezultati karakterizacije sintetizovanih materijala	48
5.1.1. Elementarna analiza	48
5.1.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).	50
5.1.3 Raspodela veličina čestica...	54
5.1.4. Određivanje specifične površine i poroznosti.	55
5.1.5. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)	58
5.1.6. Rendgenostrukturalna difrakciona analiza (XRD)	60
5.1.7. Ramanska spektroskopija	63
5.2. Rezultati metoda primene.	65
5.2.1. Uklanjanje teskih metala iz vodenih rastvora	65
5.2.2. Uklanjanje zagađujućih boja iz vodenih rastvora	72
5.2.3. Termijske analize i kinetika termičke degradacije	80
6. ZAKLJUČAK.	88
LITERATURA.	90
BIOGRAFIJA.	108
NAUČNI RADOVI PUBLIKOVANI U OKVIRU IZRADE DISERTACIJE.	106
IZJAVA O AUTORSTVU	109
IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE DOKTORSKE DISERTACIJE.	101
IZJAVA O KORIŠĆENJU.	112



Tehnološko-metalurški fakultet
Univerziteta u Beogradu

INFORMACIJE O DOKTORSKOJ DISERTACIJI

Naslov doktorske disertacije:

Sinteza, funkcionalizacija i primena aktivnih ugljeničnih mikro i nano materijala

Rezime:

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije bio je sinteza, usavršavanje i primena novih ugljeničnih materijala optimalnih adsorpcionih i tehno-ekonomskih karakteristika korišćenjem hidrotermalne metode sinteze, kao i ispitivanje uticaja aktivacije na krajnja svojstva i mogućnost primene dobijenih materijala. Hidrotermalnom metodom se, iz saharida kao polaznih materijala, sintetizuju „hidročadi“, materijali koji sadrže veći udeo ugljenika od saharida, ali nisu aktivni. Naknadnom aktivacijom hidročadi, korišćenjem različitih hidroksida, dobijaju se aktivirani ugljenični materijali. Dobijeni aktivirani ugljenični materijali ispitivani su u oblasti zaštite životne sredine kao adsorbenti u sistemima za uklanjanje teških metala i zagađujućih boja (metilen plave i metil oranž) iz otpadnih voda. Takođe, ispitivane su termijske osobine dobijenih materijala za primenu u sistemima za skladištenje električne energije.

Uticaj parametara hidrotermalne sinteze i uslova aktivacije sintetizovanih materijala ispitivan je variranjem temperature hidrotermalnog procesa, vremena zadržavanja i koncentracije vodenog rastvora polaznog materijala kao i promenom temperature i vrste aktivacije, aktivirajućeg agensa i odnosa količine aktivirajućeg agensa i materijala koji se aktivira.

Izvršena je karakterizacija dobijenih uzoraka aktiviranih ugljeničnih materijala, različitih fizičkih i površinskih osobina, na osnovu kojih je izvršen odabir najefikasnijeg uzorka za uklanjanje datih zagađivača iz životne sredine.

Postupak sinteze aktiviranih ugljeničnih materijala sastojao se od pripreme materijala hidrotermalnom obradom vodenih rastvora saharida (fruktoze, glukoze i saharoze) pri blagim

uslovima (na 160, 200 i 240 °C), a potom mehanohemijskom aktivacijom dobijene hidročadi uz pomoć KOH, NaOH i LiOH i poređenjem dobijenih rezultata.

U cilju ispitivanja strukturnih i površinskih osobina dobijenih poroznih aktiviranih ugljeničnih materijala, dobijeni materijali okarakterisani su elementalnom analizom, BET analizom i FTIR spektroskopijom, rendgenostrukturnom analizom i Ramanskom spektroskopijom. Osnovni predmet istraživanja bio je ispitivanje sirovina i parametara procesa radi njihove optimizacije. Promenom eksperimentalnih uslova se kontoliše specifična površina ugljeničnog materijala, kao i raspodela mikro i mezopora i na taj način se kontrolisano dobija material željenih karakteristika za odgovarajuću primenu. Sintetisani materijali moraju posedovati određene vrednosti specifične površine, veličine i raspodele pora, sadržaj i raspodelu određenih površinskih grupa, stepena uređenosti i čistoće. Jedino tako, na kontrolisan način, mogu se dobiti materijali koji poseduju parametre za najefikasnije uklanjanje datih zagađivača iz životne sredine. U ovom istraživačkom radu, dobijeni su aktivirani ugljenični materijali iz tri različita saharida sa različitim, vrlo visokim specifičnim površinama koji mogu da se koriste ne samo za primene koje su ovde opisane, već i za mnoge druge, gde dobijeni parametri materijala određuju kapacitet adsorpcije.

Nakon karakterizacije, uzorci su testirani kao adsorpcioni materijali za uklanjanje teških metala (Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}), kao i zagađujućih boja metilen plave i metil oranž. Adsorpcioni eksperimenti su izvedeni na otpadnim vodama iz jalovine rudnika olova i cinka, kao i u laboratoriji pri istim uslovima, a potom su dobijeni rezultati međusobno poređeni. Termijske analize dobijenih uzoraka pokazuju da postoji potencijal za njihovo korišćenje za proizvodnju energije ($E_a \sim 58 \text{ kJ / mol}$), što je dodatno podržano činjenicom da nakon procesa toplotne degradacije ostaje samo 10-15% otpada (pepeo).

Ključne reči: aktivni ugljenik, hidrotermalna metoda, saharidi, mehanohemijska aktivacija hidroksidima, adsorpcija teških metala, uklanjanje boja

Naučna oblast: Tehnološke nauke

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

UDK:

**Technology and Metallurgy****University of Belgrade****Information regarding Ph. D Thesis****Title: Synthesis, functionalization and applications of activated carbon micro and nano materials****Abstract:**

The subject of the research of the presented doctoral dissertation was synthesis, improvement and application of active carbon materials of optimal adsorption and techno-economic characteristics, obtained by hydrothermal method. Also, the influence of activation on the final properties and the possibility active carbon materials application have been studied. The synthesis of active carbon materials was carried out applying hydrothermal method using saccharides as starting materials, which represent the first step in the synthesis process. In this step, carbon containing samples were derived, but they had no active properties. Carbon containing materials obtained after hydrothermal process were called "hydrochar". Afterwards, they were activated by chemical activation process with various hydroxides, and final samples with specified active features were synthesized. The application of activated carbon materials was found in the field of environmental protection as an adsorbent in the systems with heavy metal and polluting dyes removal from wastewater. Testing of thermal properties of materials for use in electrical energy storage systems was also investigated.

In order to examine the influence of the parameters of both the hydrothermal method and activation process, experiments were conducted by varying following parameters: temperature of hydrothermal process, starting material, retention time, concentration of the aqueous solution of the starting material as well as type of activation agent. Carbon materials samples of different physical and surface characteristics were characterized and the most efficient sample was selected for removal of given environmental pollutants.

The process of synthesis of activated carbon materials consisted of the preparation of the material by hydrothermal treatment of aqueous solutions of saccharides (fructose, glucose

and sucrose) under gentle conditions (at 160, 200 and 240 ° C), followed by mechanochemical activation by three hydroxides KOH, NaOH and LiOH and comparison of obtained results were examined.

Obtained active carbon materials were examined by the elemental analysis, BET analysis and FTIR spectroscopy, X-ray analysis and Raman spectroscopy in order to test the structural and surface properties of porous activated carbon materials. The main object of the research was investigation of experimental parameters in order of their optimization. Specific surface of the carbon material as well as the distribution of micro and mesoporosity may be controlled by the variation of experimental properties. Applying this method, the material of desired characteristics for appropriate application is obtained by the controlled parameters. The synthesized materials must possess certain values of the specific surface area, size and pore distribution, content and distribution of certain surface groups, degree of order and purity. Only in this controlled way it was possible to obtain materials with properties most suitable for efficient removal of the specified pollutants from the environment. In this research, activated carbon materials from three different saccharides with different, very high specific surface areas were obtained, which can be used not only for the purposes described herein, but also in many others, when the obtained parameters of the material determine the adsorption capacity.

After characterization, the samples were tested as adsorption materials for the removal of heavy metals (Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+}) as well as for methylene blue and methyl orange contaminants removal. Adsorption experiments were performed on wastewater from the lead and zinc mine as well as on the laboratory scale of heavy metal removal and also on pollutant colors removal. Thermal analyzes of the samples showed that there was a possibility of their application for energy production ($E_a \sim 58 \text{ kJ / mol}$), which is further supported by the fact that after the thermal degradation process only 10-15% of the waste remains (ash).

Keywords: active carbon, hydrothermal method, saccharides, mechanochemical activation by hydroxides, heavy metal adsorption, toxic dyes removal

Scientific field: Technology sciences

Scientific discipline: Materials engineering

UDK:

SPISAK SLIKA

Slika 1. Praškasti aktivni ugljenični materijal.

Slika 2. Granulisani aktivni ugljenični materijal.

Slika 3. Aktivna ugljenična vlakna.

Slika 4. Moguće strukture kiseoničnih površinskih grupa [1]: kisele grupe – a) karboksilne, b) anhidridne, c) i d) laktonske, e) fenolne, f) karbonilne, g) hinonske i bazne grupe – h) etarske ili ksantenske.

Slika 5. Šema izomerizacije glukoze u fruktozu i naknadne dehidratacije u HMF /formiranje levulonske i mravlje kiseline.

Slika 6. Konverzija celuloze u hidrotermalnoj metodi: (a) preko HMF-a rezultira bogatom aromatičnom mrežom furana; (b) direktna aromatizacija [128].

Slika 7. SEM slike materijala dobijenih hidrotermalnom metodom na 180 °C: (a) glukoza; (b) fruktoza; (c) hidroksimetilfurfural (HMF); (d) ksiloza; (e) furfural; (f) saharoza [128].

Slika 8. Hemijska struktura boja a) metilen plavog i b) metil oranž.

Slika 9. SEM slike a) ugljeničnih materijala nakon procesa karbonizacije i aktivnih ugljenika dobijenih od saharoze nakon procesa aktivacije različitim hidroksidima i b) aktivnih ugljenika nakon procesa aktivacije različitim hidroksidima dobijenih hidrotermalnim tretmanom glukoze i fruktoze.

Slika 10. SEM slike ugljeničnih mikrosfera dobijenih iz vodenog rastvora saharoze hidrotermalnim tretmanom (HTC@S-T-M-t).

Slika 11. Histogrami i raspodela prečnika mikrosfera dobijenih hidrotermalnim tretmanom vodenog rastvora saharoze (HTC@S-T-c-t), ugljeničnih sfera nakon procesa karbonizacije (C@S-T-N2-t) i aktivnog ugljenika aktiviranog litijum hidroksidom AC@S-750-N2-1.0-LiOH.

Slika 12. N₂ adsorpcione izoterme aktivnih ugljeničnih materijala dobijenih aktivacijom različitim hidroksidima (AC@S-T-N2-t-XOH). Ispunjeni simboli predstavljaju adsorpcionu krivu, dok prazne odgovaraju desorpcionim krivama.

Slika 13. FTIR analiza hidročadi dobijene hidrotermalnom sintezom iz saharoze (HTC@S-T-M-t), nakon procesa karbonizacije (C@S-T-N₂-t) i nakon procesa aktivacije različitim hidroksidima (AC@S-T-N₂-t-XOH).

Slika 14. FTIR analiza hidročadi dobijene hidrotermalnom sintezom iz glukoze i fruktoze, nakon procesa karbonizacije i nakon procesa aktivacije različitim hidroksidima.

Slika 15. XRPD analiza a) hidročadi saharoze (HTC@S-T-M-t); b) nakon procesa karbonizacije (C@S-T-N₂-t) i uzoraka aktiviranih hidroksidima (AC@S-T-N₂-t-XOH); c) poređenje kristalnih struktura aktivnih ugljenika dobijenih od saharoze i aktiviranih različitim hidroksidima.

Slika 16. Poređenje XRPD dijagrama ugljeničnih materijala aktiviranih sa LiOH, NaOH i KOH dobijenih hidrotermalnom sintezom a) fruktoze i b) glukoze.

Slika 17. Ramanski spektri aktiviranih ugljeničnih materijala sa LiOH, NaOH i KOH dobijenih HTC sintezom a) saharoze, b) glukoze i c) fruktoze.

Slika 18. Spektar apsorpcije MP rastvora (50 mg/dm³) i 24h nakon uvođenja aktivnih ugljeničnih materijala čije sirovine su: a) glukoza, b) fruktoza i c) saharoza.

Slika 19. Zavisnost adsorbovane količine MP od vremena zadržavanja aktivnih materijala dobijenih iz a) glukoze b) fruktoze i c) saharoze.

Slika 20. Linearni uticaji kinetičkog modela Pseudo II za uzorake dobijene sintezom iz glukoze i fruktoze i aktiviranih pomoću KOH.

Slika 21. Intra-čestični model difuzije za uzorke dobijene od a) glukoze i b) fruktoze kao polaznog materijala i aktiviranih pomoću KOH.

Slika 22. Termijska (TGA/DTA) analiza (a) čiste, (b) karbonizovane i (c) alkalno aktivirane saharoze.

Slika 23. Uticaj brzine zagrevanja na DTG krivu: a) C@S-750-N₂-1.0 i b) AC@S-750-N₂-1.0-KOH.

Slika 24. Dijagrami zavisnosti $\ln(\beta/T_p^2)$ od recipročne vrednosti temperature (T_p) za C@S-750-N₂-1.0 i AC@S-750-N₂-1.0-KOH. B- brzina zagrevanja; T_p - temperatura pika.

SPISAK TABELA

Tabela 1. Elementarna analiza uzoraka saharoze, glukoze i fruktoze, hidročadi i aktiviranih sa NaOH, KOH i LiOH.

Tabela 2. Elementarna analiza saharoze kao sirovog materijala, hidročadi (HTC@S-T-M-t) i ugljeničnog materijala nakon procesa karbonizacije (C@S-T-N2-t).

Tabela 3. Teksturalne osobine ugljeničnih mikrosfera nakon procesa karbonizacije (C@S, G, F-T-N2-t) i uzoraka aktiviranih različitim hidroksidima AC@S, G, F-T-N2-t-XOH: specifične površine (S_{BET}), površina mezopora (S_{meso}), površina mikropora (S_{mic}) i zapremina mikropora (V_{mic}).

Tabela 4. Količine teških metala uklonjene iz vodenih rastvora koristeći uzorke pripremljene od hidročadi (glukoza, fruktoza) aktiviranih sa KOH, NaOH i LiOH. C_i -početna koncentracija; C_a -uklonjena količina.

Tabela 5. Koncentracije oslobođenih alkalnih katjona (K^+ , Na^+ i Li^+) tokom uklanjanja teških metala (C_R).

Tabela 6. Koncentracije katjona teških metala u otpadnoj vodi iz jalovišta pre (C_0) i nakon tretmana (C_e) sa AC@F-750-N2-1.0-KOH.

Tabela 7. Koncentracije katjona teških metala u otpadnoj vodi iz jalovišta pre (C_0) i nakon tretmana (C_e) sa AC@G-750-N2-1.0-KOH.

Tabela 8. Koncentracije katjona teških metala u otpadnoj vodi iz jalovišta pre (C_0) i nakon tretmana (C_e) sa AC@S-750-N2-1.0-KOH.

Tabela 9. Karakteristični parametri Pseudo II kinetičkog modela za uklanjanje MP.

Tabela 10. Karakteristični parametri kinetičkog modela difuzije intra-čestica za uklanjanje MP.

Tabela 11. Upoređivanje uklonjene količine MP iz vodenih rastvora korišćenjem različitih ekološki prihvatljivih adsorbenata.

Tabela 12. Dobile vrednosti preeksponencijalnih faktora.

Tabela 13. Izračunate vrednosti karakterističnih termodinamičkih parametara.

UVOD

Zagađenje životne sredine, posebno vodenih izvora i zaliha je rezultat kontinualnog i nekontrolisanog ispuštanja otrovnih i zagađujućih materija iz različitih industrijskih postrojenja u životno okruženje. Najvažnija naučna istraživanja danšnjice svode se na oblasti zaštite životne sredine i pomoć u pronalaženju rešenja za zaštitu i očuvanje planete i čovekovog zdravlja. Savremeni naučni napreci u domenu adsorpcionih tehnologija stavljaju akcenat na ekonomsku isplativost adsorbenata i sveukupnog rada postrojenja za prečišćavanje određenih gasovitih ili tečnih sistema. Unapređene metode za uklanjanje teških metala, pesticida, boja i organskih jedinjenja adsorpcijom, pokazale su visoku efikasnost prilikom korišćenja aktivnih ugljeničnih materijala kao jedno od najefikasnijih i najisplativijih sredstava da se dođe do željenih rezultata i postizanja kapaciteta prečišćavanja.

Aktivni ugljenični materijali se koriste kao raznovrsni adsorbenti. Njihova adsorpciona svojstva su posledica velike specifične površine, mikroporozne strukture i visokog stepena površinske reaktivnosti. Oni se koriste za prečišćavanje, uklanjanje boja, mirisa, hlora kao i za odvajanje i filtraciju ili modifikovanje štetnih sastojaka iz gasova i tečnih rastvora. Aktivni ugljenični materijali adsorbuju širok spektar organskih i neorganskih supstanci iz vode, uklanjaju neprijatan miris i ukus, smanjuju mutnoću i tvrdoću vode, vezuju mikroorganizme i produkte koji su posledica njihovog delovanja, kao i ostatke nastale nakon njihovog razlaganja drugim metodama. U skladu sa tim, adsorpcija aktiviranim ugljeničnim materijalima je od interesa za mnoge ekonomske parametre i industrijske sektore kao što su prehrambena, farmaceutska, hemijska, naftna, nuklearna, automobilska i vakuum industrija, kao i za preradu vode za piće, industrijske i komunalne otpadne vode, i industrijskih dimnih gasova.

Interesovanje za adsorpciju gasova i isparenja aktivnim ugljeničnim materijalima dobilo je veliki podsticaj tokom i nakon Prvog svetskog rata, dok je sve veća pažnja usmerena na adsorpcije iz vodenih rastvora posledica zagađenja životne sredine, koje uključuju vazduh i vodu, zbog ubrzane industrijalizacije, povećanja broja ljudi na planeti i korišćenja velikih količina i raznovrsnosti hemikalija na svim poljima ljudskog delovanja. Ubrzani tempo života nameće se veću pažnju kada je u pitanju adsorpcija iz vodenih rastvora pomoću aktivnih ugljeničnih materijala. Stoga je ova disertacija napisana u cilju razumevanja površinske i hemijske strukture aktivnih ugljenika i adsorpcionih fenomena i adsorpcije teških metala i zagađujućih boja (metilen plavog i metal oranž) iz vodenih rastvora uz pomoć aktivnog ugljenika, kako u laboratorijskim uslovima tako i na realnim koji su uzorkovani u našem okruženju.

U oblasti aktivnih ugljenika vršena su mnoga adsorpciona istraživanja tokom proteklih nekoliko decenija, a podaci istraživanja su objavljeni u različitim časopisima i zemljama, kao i sažetim rukopisima na međunarodnim konferencijama i simpozijumim o nauci i tehnologiji aktivnih ugljenika kao adsorbenata. Ova disertacija opisuje proces adsorpcije teških metala i zagađujućih boja i poseduje dostupnu literaturu i pokazuje odgovarajuće tumačenje površinskih interakcija aktiviranih ugljenika. Disertacija je napisana sa ciljem da čitaocima što bolje upozna sa mehanizmima stvaranja aktivnih ugljeničnih materijala, počev od saharida (glukoze, fruktoze i saharoze) kao polaznih materijala hidrotermalnom karbonizacijom u blagim uslovima, do finalnog aktivnog proizvoda koji se dobija u procesu aktivacije, u ovom slučaju mehanohemijske, različitim hidroksidima. Naučnicima i tehnolozima, disertacija bi trebalo da pomogne u razumevanju mehanizama sinteze kao i adsorpcije organskih i neorganskih jedinjenja aktivnim ugljenicima, u ovom slučaju teških metala i boja. Ovaj pristup može omogućiti čitaocu dostupnost relevantnoj literaturi i pomoći u daljim istraživanjima u cilju poboljšanja i razvoja novog aktivnog ugljeničnih materijala sa još boljim karakteristikama koji će se koristiti kao adsorbenti i razvoju procesa za efikasno uklanjanje zagađujućih materija iz životne sredine.

Aktivni ugljenični materijali se dobijaju iz prirodnih sirovina bogatih ugljenikom koji su organskog porekla. Svaki prirodni material, bilo da je biootpad ili gotov proizvod, može biti polazni materijal, a najčešće se koriste drvo, kokosova ljuska, treset i kameni uglj. Međutim, najveći izazov svakako predstavlja iskorišćenje biomase ili biootpada u svrhe proizvodnje aktivnih ugljenika zbog njegove dostupnosti koja potiče iz različitih poljoprivrednih izvora. U procesu obrade određenih biljnih kultura kao što su kukuruz, pšenica, koštunjavo voće i slično, javlja se velika količina otpadnih proizvoda koji ne mogu biti iskorišćeni u daljoj preradi. Ideja i cilj mnogih istraživanja današnjice je da se izvrši termohemijska konverzija nastalog otpada u aktivni ugljenični material koji se može upotrebiti dalje. Takođe, ideja se primenjuje i kada je u pitanju komunalni otpad biljnog porekla kao što su plodovi, seme i lišće sa javnih površina. Potrebno je napomenuti da poseban značaj ima činjenica da vrsta polaznog materijala utiče na strukturu dobijenog aktivnog ugljenika, njegov kapacitet i kvalitet. Poslednjih godina, posebna pažnja istraživača usmerena je na ispitivanja raznih lignoceluloznih sirovina poput, kore, lišća, korenova i plodova mnogih biljaka. Dobijenim ugljeničnim adsorbentima su uklanjani mnogi štetni sastojci koji se mogu javiti u pijaćoj ili otpadnoj industrijskoj vodi. Dobijeni adsorbenti su u većini slučajeva u obliku praškastih aktivnih ugljeničnih materijala koji poseduje specifičnu površinu koja je oko 1000-2000 m²/g,

sa visoko izraženom mikroporoznošću, i mikronske dimenzije čestice koji sadrži razvijenu hemijsku sposobnost izraženu prisustvom velikog broja kiselobaznih centara na površini koji potiču od kiseoničnih funkcionalnih grupa.

U ovoj disertaciji izvršena je termohemijska konverzija tri različita saharida, koji se smatraju jeftinim polaznim materijalima od kojih se mogu sintetisati praškasti aktivni ugljeni materijali visoke specifične površine. Takođe, izvršena je njihova detaljna karakterizacija. Za dobijanje aktivnih ugljeničnih materijala je korišćena mehanohemijska aktivacija sa tri različita hidroksida a to su KOH, NaOH i LiOH. Dobijeni materijali su korišćeni za dalju primenu kao adsorbenti pri uklanjanju katjonske fenotiazinske boje metilen plavo, anjonske boje metil oranž, kao i adsorpcija teških metala u laboratorijskim uslovima kao i na vodenim uzorcima koji su uzeti iz jalovišta rudnika olova i cinka.

Obzirom na činjenicu da adsorpciona svojstva materijala određuje njegov hemijski sastav i struktura, primenjene su standardne metode karakterizacije dobijenih materijala. Sadržaj ugljenika, azota, kiseonika i vodonika u uzorcima saharida, pre i nakon hitrotermalnog tretmana i aktivacije sa različitim hidroksidima je određen elementarnom analizom. Kako bi se objasnile i ispitale razlike u morfološkim osobinama koje nastaju usled alkalne aktivacije različitim hidroksidima, urađena je analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Teksturalne osobine su veoma važne za potencijalnu praktičnu primenu materijala, pre svega prilikom primene u oblasti zaštite životne sredine, a naročito pri primeni u uklanjanju različitih organskih ili neorganskih zagađivača iz zagađenih voda ili vodenih rastvora i to je potvrđeno BET analizom. U cilju prikupljanja informacija u vezi sa tipovima funkcionalnih grupa koje se nalaze na površini ugljeničnih mikrosfera dobijenih hidrotermalnim tretmanom tj hidročadi različitih saharida, uzorci su ispitani infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Određivanje kristalne strukture materijala vršena je rendgenostrukturnom difrakcionom analizom (XRD). Kako bi se potvrdile razlike u kristalnim strukturama alkalno aktiviranih uzoraka dobijenih od saharoze, glukoze i fruktoze, urađena je Ramanska analiza dobijenih uzoraka.

Rezultati karakterizacije dali su naznaku da bi uzorak koji je dobijen aktivacijom sa KOH trebalo da bude najbolji kandidat za uklanjanje teških metala. U ovoj disertaciji je pored eksperimenata koji se odnose na uklanjanje zagađivača iz vodenih rastvora urađeno i ispitivanje upotrebe dobijenih aktivnih ugljenika kao potencijalnih materijala za skladištenje energije.

2. TEORIJSKE OSNOVE

2.1. Aktivni ugljenični materijali

Pojam ugljenični materijali obuhvata jako veliku grupu amorfnih ugljeničnih materijala koji imaju veoma visoke vrednosti parametara koje im određuju dato aktivno svojstvo a to su visoko razvijena poroznost, visok stepen površinske reaktivnosti, velika specifična površina i promenljive osobine površinskih grupa [1,2]. To su produkti sa različitim stepenom funkcionalizacije čije funkcionalne grupe koje se nalaze na površini materijala određuju njihov amfotermni karakter i afinitet prema određenim adsorbatima a samim tim poseduju mogućnost da selektivno ili neselektivno uklanjaju veliki broj različitih polutanata iz zagađenih sredina [3]. U zavisnosti od prirode adsorbata i pH vrednosti rastvora u kome se odvija reakcija, mehanizam adsorpcije se može vršiti na različite načine a to su: princip jonske izmene, dipol-dipol interakcije, vodoničnim i kovalentnim vezivanjem [4]. Njihova primena je raznovrsna i pre svega je određuje dobro poznavanje aktivnih površinskih osobina. Aktivni ugljenični materijali i njihova primena su poznati od davnina, pa se govori da je njihova upotreba stara koliko i ljudska civilizacija [5]. U doba najstarijih naroda, pre nego što je počeo da se upotrebljava materijal koji danas nazivamo aktivnim ugljeničnim materijalom, pepeo ugljenisanog drveta, kamenog uglja ili delimično spaljene sirovine sa visokim sadržajem ugljenika su od davnina bili korišćeni kao adsorbenti koji su imali visok kapacitet [6]. Njihova industrijska proizvodnja je započeta u vreme Prvog svetskog rata. To su, pre svega, materijali sa visoko razvijenom poroznošću koji se sastoje od hidrofobnog grafenskog sloja kao i od hidrofilnih površinskih funkcionalnih grupa koji ih čine pogodnim za adsorpcije i katalitičke primene. Prvobitnim otkrivanjem njihovih osobina, najvažnija primena je bila u prečišćavanju vode, dok danas aktivni ugljenični materijali nalaze veoma široku primenu. Gotovo svako industrijsko postrojenje poseduje nečistoće koje moraju biti neutralisane, pa pošto je aktivni ugljenik najekonomičniji i materijal koji ima najširi spektar primene, svakako se može reći da je najpogodniji za korišćenje u makrosistemima. Njihove jedinstvene karakteristike čine ih vrlo svestranim materijalima koji u industriji imaju vrlo veliki značaj, zbog čega se koriste ne samo kao adsorbenti [7] već i kao materijali za izradu filtera [8], katalizatora [9-11], u nanosistemima [12], za skladištenje energije [13,14], kao nosači lekova [15, 16], kao i u separacionim sistemima [17,18]. Kada je u pitanju prečišćavanje gasova i tečnosti sa visokim adsorpcionim potencijalom, aktivni ugljenični materijali se mogu koristiti kao katalizatori ili podloge za katalizatore [9-11]. Aktivni ugljenični materijali se u praškastoj ili granulisanjoj formi masovno koriste kao jedan od najvažnijih i najefikasnijih adsorbenata za uklanjanje ukusa, mirisa, boje,

rastvornih organskih materija, sintetskih supstanci i teških metala iz tečne faze [19]. Jako velika potražnja za materijalim tih karakteristika i njihova proizvodnja proističe iz sve većih potreba savremenog društva za osnovnim životnim parametrima a to su čistija voda, hrana i vazduh. Veoma važnu ulogu imaju u elektrohemijskim sistemima kao što su, na primer sistemi za skladištenje energije (superkondenzatori, baterije, adsorpcija vodonika) [20-22] kao i za konverziju energije (gorivne ćelije, solarne ćelije) [23]. Prednost koju aktivni ugljenični materijali imaju kao adsorbenti u procesu obrade otpadnih voda je vrlo visok stepen prečišćavanja, jednostavnost procesa i lakoća upravljanja. Otporni su na koroziju što olakšava njihovu primenu u različitim, koroziji podložnim sistemima [24]. U velikoj meri se koriste u procesima uklanjanja boja, mirisa, neprijatnog ukusa i velikog broja kako organskih tako i neorganskih nečistoća koje se nalaze u pijaćim i otpadnim industrijskim vodama [25]. Kada je u pitanju industrijska primena, takođe treba pomenuti njihovu upotrebu u prečišćavanju vazduha, posebno kada je reč o prehrambenoj, farmaceutskoj i hemijskoj industriji [26]. Takođe, značajna primena je za uklanjanje teških metala iz životne sredine i industrijskih sistema [27,28].

Pored zadovoljavajućih rezultata koji su dobijeni prilikom korišćenja određenih jeftinih adsorbenata, aktivni ugljenični materijali dali su najbolje rezultate kada je u pitanju širina spektra primene i raznolikosti zagađujućih materija koje mogu biti uklonjene. Stoga, veliki broj naučnih istraživanja se svodi na ispitivanje mogućnosti dobijanja aktivnih ugljeničnih materijala a da proces što manje košta i da se pritom zadovolji i uslov očuvanja životne sredine. Troškovi procesa dobijanja aktivnih ugljeničnih materijala mogu biti smanjeni ili korišćenjem jeftinog sirovog ili polaznog materijala ili odabirom odgovarajuće metode sinteze traženog materijala. Pošto je u pitanju vrlo velika oblast istraživanja samim tim su i mogućnosti velike i predstavljaju izazov za mnoge istraživače širom sveta. Iz tog razloga, od velikog značaja je pronalaženje odgovarajućih polaznih materijala koji zadovoljavaju ekonomske zahteve a koji su istovremeno odgovarajućih karakteristika i kvaliteta ili čak bolji.

Poslednjih godina, jako veliku pažnju istraživača privlače varijacije na temu upotrebe biootpadnih materijala kao polaznog materijala za dobijanje kvalitetnog aktivnog ugljeničnog materiala zadovoljavajućih karakteristika. U tom slučaju bila bi omogućena ušteda na troškovima polaznog materijala kao i ušteda za distribuciju i dalje odlaganje otpadnih materijala. U svakom slučaju, s obzirom da je aktivni ugljenični materijal negrafitni materijal, polazni materijal za dobijanje može biti bilo koji čvrsti materijal sa visokim sadržajem ugljenika. Veliki broj naučnih radova je objavljen u vodećim međunarodnim časopisima čija

je tema ispitivanje različitih prirodnih materijala od kojih se mogu dobiti aktivni ugljenični materijali odgovarajuće strukture koji poseduju visoku adsorpcionu efikasnost. Kao polazni materijali korišćene su ljske koštunjavog voća (badema, oraha, lešnika) [29-31], koštice različitig voća kao što su kajsija, urma, višnja, šljiva, breskva, maslina [32-37], opne od kokosovog oraha [38], ljske od banana [39], klipa i stabla kukuruza [40,41], ljske ovsenog i pirinčanog zrna [42-44], bambusa [45], kore palminog drveta [46], suncokreta [47], platana [48], gljiva [49], morskih algi [50], paprati [51], šišarke [52,53], komine grožđa [54] itd. Postoji veliki broj naučnih radova u kojima je dobijen aktivni ugljenični materijal iz lignina [55,56]. On poseduje visok sadržaj ugljenika i strukturu sličnu bitumenskom uglju, što ga čini pogodnim polaznim materijalom koji je ujedno jeftin i dostupan za proizvodnju aktivnih ugljeničnih materijala.

Priprema aktivnih ugljenika podrazumeva dva glavna koraka: karbonizacija polaznih materijala sa visokim sadržajem ugljenika na temperaturama ispod 800 ° C u inertnoj atmosferi i aktivacija proizvoda dobijenog u procesu karbonizacije [2]. Dakle, svi ugljenični materijali se mogu pretvoriti u aktivni ugljenični materijal, iako će svojstva finalnog proizvoda biti različita, u zavisnosti od prirode upotrebljenog polaznog materijala, prirode sredstva za aktivaciju i uslova procesa karbonizacije i aktivacije. Tokom procesa karbonizacije, većina ne-karbonskih elemenata kao što su kiseonik, vodonik i azot se eliminišu kao isparljive gasovite supstance pirolitičkim razlaganjem polaznog materijala. Zaostali elementarni ugljenik, tj njegovi atomi se nasumično grupišu u nizove ravnih, aromatičnih ukrštenih slojeva. Ovi aromatični slojevi su nepravilno uređeni, što ostavlja slobodne intersticije. Prisutne intersticije su pore, koje čine aktivne ugljenične materijale odličnim adsorbentima. Nastala porozna struktura u postupku karbonizacije se dodatno razvija i poboljšava tokom procesa aktivacije, koji pretvara ugljenisani polazni materijal u formu koja sadrži najveći mogući broj nasumično raspoređenih pora različitih veličina i oblika, što dovodi do proširene i izuzetno visoke specifične površine materijala. Aktiviranje karbonizovanog materijala se obično vrši u atmosferi vazduha, CO₂ ili vodenoj pari u opsegu temperatura od 800 ° C do 900 ° C [48]. Ovo dovodi do oksidacije nekih regija u okviru materijala u većoj meri u odnosu na druge regije tako da, kako se proces sagorevanja odvija, vrši se i selektivno nagrivanje materijala i stvaranje pora. Ovo rezultira razvojem velike specifične površine, koja u nekim slučajevima može biti i do 2500 m² /g [59].

Aktivirani ugljenični materijali imaju mikrokristalnu strukturu, sa razlikom da se se ova mikrokristalna struktura razlikuje od grafita u pogledu razmaka među slojevima, koji iznosi

0.335 nm u slučaju grafita, a između 0.34 i 0.35 nm u slučaju aktiviranih ugljениčnih materijala [58]. Orijentacija štapova aromatičnih slojeva je takođe različita, jer je uređenost manja u aktiviranim materijalima. Aktivirani ugljениčni materijali sadrže strukturu slobodnih radikala ili strukturu sa neuparenim elektronima. Ovi neupareni elektroni su stabilni i zarobljeni tokom procesa karbonizacije zbog razbijanja veza na ivicama aromatičnih slojeva, i stoga stvaraju oštre atome ugljenika. Atomi ugljenika poseduju nepopunjene valence i mogu, stoga, da interreaguju sa heteroatomima kao što su kiseonik, vodonik, azot i sumpor, što dovodi do različitih tipova površinskih grupa. Elementarnom analizom utvrđeno je da je sastav tipičnog aktivnog ugljениčnog materijala 88% C, 0,5% H, 0,5% N, 1,0% S i 6 do 7% O, sa prisustvom neorganskog pepela. Sadržaj kiseonika u aktivnom ugljениčnom materijalu može se razlikovati, zavisno od prirode polaznog materijala i uslova procesa aktivacije [58].

Aktivirani ugljениčni materijali generalno imaju snažno razvijenu unutrašnju površinu i karakterišu se poroznom strukturom koja se sastoji od pora različite veličine i oblika koji mogu biti u opsegu od pora manjih od nanometara do nekoliko hiljada nanometara. Klasifikaciju pora koju je predložio Dubinin i koja je prihvaćena od strane Međunarodne unije za čistu i primenjenu hemiju (IUPAC) zasniva se na njihovoj širini, koja predstavlja rastojanje između zidova slepog oblika pore ili radijus cilindrične pore [60]. Pore u aktiviranim ugljениčnim materijalima su podeljena u tri grupe: mikropore sa prečnikom manje od 2 nm, mezopore sa prečnikom između 2 i 50 nm, i makropore sa prečnicima veće od 50 nm [61]. Mikropore zauzimaju veliku površinu (oko 95% ukupne površine površine aktivnog ugljenika) i zapreminu mikropora i određuju adsorpcioni kapacitet datog materijala, međutim uslov je da dimenzije molekula adsorbata nisu prevelike za ulazak u mikropore. Mezopore čine oko 5% ukupne površine materijala i popunjavaju se sa većim relativnim pritiskom nego kod mikropora, prilikom pojave kapilarne kondenzacije. Makropore nisu od značaja za proces adsorpcije u aktiviranim ugljениčnim materijalima, pošto njihov udeo u ukupnoj specifičnoj površini ne prelazi 0,5 m²/g. One služe kao vodovi za prolaz molekula adsorbata u mikro i mezopore. Pošto sve pore imaju zidove, one poseduju dve vrste površina: unutrašnju ili mikroporoznu površinu i spoljašnju površinu. Prva predstavlja zidove pora i imaju veliku površinu koja može biti nekoliko hiljada m²/g u mnogim ugljениcima, a druga predstavljaju zidove mezo- i makropora kao i ivice spoljašnjih aromatičnih slojeva i mnogo je manja i može biti između 10 i 200 m²/g za mnoge aktivirane ugljениke [62].

Pored kristalne i porozne strukture, površina aktivnog ugljениčnog materijala ima i određenu hemijsku strukturu. Kapacitet adsorpcije aktivnog ugljениčnog materijala određuje se

fizičkom strukturom pora, ali veoma veliki uticaj ima hemijska struktura površine ugljenika. U grafitima koji imaju visoko uređenu kristalnu strukturu, adsorpcioni kapacitet se određuje uglavnom pomoću disperzione komponente Van der Waalsovih (van der Waals-ovih) sila. Ali kod ugljeničnih materijala čija je površina aromatičnih slojeva nasumično narušena javlja se varijacija u rasporedu elektronskih oblaka u ugljenikovom skeletu i rezultuje stvaranjem neuparanih elektrona i nepotpuno zasićenih valenci, i samim tim utiče na adsorpcione osobine aktiviranih ugljenika [58].

Kiseonik, jedan od glavnih sastojaka aktivnih ugljeničnih materijala, čini od 2 do 25 % težinskih materijala ovog materijala a tačna količina se izračunava u zavisnosti od temperature i metode aktivacije. Temperatura aktivacije se kreće od 400 do 1200 °C i sadržaj kiseonika se smanjuje s povećanjem temperature aktivacije. Zagrevanje ugljenika na temperaturi od 1000 do 1200 °C u visokom vakuumu uklanja skoro sav kiseonik sa površine ugljenika, obično u obliku oksida ugljenika. Zbog toga se smatra da kiseonik postoji u strukturama na površini mikrokristalita ili između ugljeničnih ravni blizu površine mikrokristalita. Prisustvo kompleksa kiseonika na površini ugljenika, utiče na sorpciona svojstva ovog materijala i imaju tendenciju povećanja polariteta površine. Dakle, u vodenom rastvoru je jači aktivni rastvarač i ugljenična veza mora biti prekinuta pre adsorpcije i efektivno je ukoliko postoje kompleksi kiseonika na površini ugljenika. Isključujući bilo kakvu specifičnu interakciju kompleksa adsorbata kiseonika, povećani polaritet smanjuje količinu nepolarnog adsorbata uklonjenog iz rastvora ugljenikom. Za polarni adsorbat, interakcija kompleksa kiseonika-sorbata obično je jača, kompenzujući, bar delimično, dodatnu energiju koja je potrebna desorpciona voda. Kipling (1957) je otkrio da taj kiseonik na površini ugljenika utiče na specifičnost sorpcije na organski, binarni tečni rastvor [63]. Adsorpcija se ne vrši na tom delu površine aktivnog ugljenika prekrivenog kiseonikom, već se adsorbuje na delu površine prekrivene vodoničnim mestima. Kiseonik može biti dodat aktivnom ugljeniku na jedan ili više, a postoje tri glavna načina. Ako početni materijal sadrži kiseonik, ovo može biti ugrađeno u površinu mikrokristalne strukture tokom sinteze ugljenika [63].

Ako je polazni materijal ugljeni hidrat, na primer, grejanje će izazvati kondenzaciju i kruženje ugljenog hidrata sa uključivanjem atoma kiseonika u prstenastu strukturu kao eterni kiseonik. Kao druga mogućnost, kiseonik se može adsorbovati na aktivnom ugljeniku na sobnoj temperaturi. Deo kiseonika koji je dodat na ovaj način može biti evakuisan na sobnoj temperaturi i ova pojava je poznata kao "reverzibilan efekat" - dok drugi deo zahteva evakuaciju na temperaturama iznad 1000 °C. Oksidacioni gasovi u procesu aktivacije su

vazduh, vodena para i ugljen-dioksid. Ova tri gasa formiraju komplekse kiseonika na površini ugljenika koji se može ukloniti - kao ugljenik monoksida, ugljen-dioksida i vodene pare samo sa degaziranjem na veoma visokim temperaturama. Tretman aktivnog ugljenika sa hemijskim oksidujućim agensima u vodenom rastvoru takođe vode hemisorpciji kiseonika na površini ugljenika. Jedna od glavnih metoda za proučavanje prirode i strukture kiseonika na ugljeniku su jednostavne titacije ali od velikog značaja je varijabilna temperature aktivacije. Davna istraživanja su još pokazala da ugljenik aktiviran na 400 ° C (L-ugljenik) će adsorbovati bazu, ali nije kiselina. Ugljenik aktiviran na 800 do 1000 °C (H-ugljenik), iz vodenog rastvora će sorbovati kiselinu, ali ne i bazu. Ugljenik aktiviran na srednjim temperaturama će adsorbovati i kiselinu i bazu [63].

Kiseonične površinske grupe su najvažnije i utiču na karakteristike površine materijala, kao što su omočljivost, polaritet i kiselost i na fizičko-hemijske osobine kao što su katalitička, električna i hemijska reaktivnost ovih materijala, i može se zaključiti da kiseonik ustvari predstavlja najvažniju kariku [57]. Površinske grupe se ne mogu tretirati kao obična organska jedinjenja jer različito deluju u kontaktu sa različitim okruženjima. Aromatični slojevi koji čine strukturu aktivnog ugljenika su ograničenih dimenzija i zbog toga imaju ivice. Pored toga, ovi slojevi su povezani defektima, dislokacijama i diskontinuitetima [64]. Atomi ugljenika na ovim mestima imaju neuparene elektrone i bogatiji su potencijalnom energijom. Ovi atomi ugljenika su visoko reaktivni i nazivaju se aktivnim lokacijama ili aktivnim centrima i određuju površinsku reaktivnost, površinske reakcije i katalitičke reakcije materijala. Impregnacija aktiviranih ugljenika sa metalima i njihovim oksidima, dispergovanih kao fine čestice, čini ih izuzetno dobrim katalizatorima primenljivim u različitim industrijskim procesima [57]. Neorganski i organski reagensi kada su prisutni na površini ugljenika takođe menjaju površinsko ponašanje i adsorpcionie karakteristike materijala i čine ih pogodnim za uklanjanje opasnih gasova i isparenja hemisorpcijom i katalitičkim raspadanjem [65].

2.2. Podela aktivnih ugljeničnih materijala

Postoji više podela aktivnih ugljeničnih materijala. Jedna od njih je u zavisnosti od temperature dobijanja tj aktivacije. Aktivni ugljenični materijali dobijeni hemijskom aktivacijom na nižim temperaturama (200–500 °C) imaju kiselu površinsku prirodu, snižavaju pH vrednost neutralnih rastvora, uglavnom adsorbuju baze, hidrofilni su i imaju negativni zeta potencijal. Suprotna svojstva se sreću kod aktivnih ugljeničnih materijala koji se u najvećem

broju slučajeva dobijaju na višim temperaturama (800–1000 °C) [58]. U zavisnosti od primene aktivnih ugljeničnih materijala, najvažniju ulogu svakako ima odabir materijala odgovarajućih karakteristika. Glavna podela aktivnih ugljeničnih materijala je u zavisnosti od veličine čestica, odnosno prema granulaciji i dele se na dve osnovne grupe: na praškaste i granulisane. Takođe, deo podele čine i aktivna ugljenična vlakna.

2.2.1. Praškasti aktivni ugljenični materijali

Praškesti aktivni ugljenični materijali (slika 1) se sastoje od čestica čija se veličinakreće u opsegu od 0.01-0.1 mm [66]. Neke od njihovih najvažnijih primena mogu su u reaktorskim sistemima sa mehaničkim mešanjem. Najvažniji parametar koji određuje odabir granulacije materijala je stepen prečišćavanja koji je potrebno postići, a na osnovu tog podatka zavisi kojih dimenzija je reaktor tj njegov kapacitet, vreme zadržavanja, intenzitet mešanja kao i tip i količina utrošenog adsorbenta. Praškasti aktivni ugljenični materijali sa svojom velikom gustinom i tvrdoćom primenu mogu naći u različitim industrijskim sferama kao što su u sistemima za prečišćavanje industrijskih i komunalnih voda, u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji itd. Jako široka primena je zastupljena u sistemima za prečišćavanje gasova i u filterima. Prednosti sinteze praškastih aktivnih ugljeničnih materijala sa glavnog tj. ekonomskog stanovišta su vrlo niska ulaganja i mogućnost dobijanja u velikim količinama koji čine oko polovine ukupne proizvodnje aktivnih ugljeničnih materijala na svetskom nivou [68,69]. Kao i svaki materijali, i oni imaju određene nedostatke. Glavni nedostaci su odlaganje nakon upotrebe, i što sistemi za regeneraciju nisu toliko efikasni i isplativi, kao i nemogućnost apsolutnog uklanjanja materijala iz industrijskih tretiranih voda. Takođe, praškasti aktivni ugljenici uzrokuju visoku potrošnju ugljenika koji ne može biti regenerisan ali su troškovi dobijanja niži nego kada su u pitanju granulisani aktivni ugljenici. Oni se mogu koristiti za kontrolu sezonskih pojava mirisa i pesticida kao i za hitne intervencije na licu mesta u slučaju razlivanja poljoprivrednih industrijskih otpadnih voda [70]. Neke studije su pokazale da je upotreba praškastih ugljeničnih materijala ograničena na niske koncentracije organskih zagađujućih materija i na kratko vreme zadržavanja [71].



Slika 1. Praškasti aktivni ugljenični materijal.

2.2.2. Granulisani aktivni ugljenični materijali

Druga vrsta aktivnih ugljeničnih materijala su granulisani aktivni ugljenični materijali (slika 2) čije dimenzije čestica iznose od 1-5 mm [66]. Najširu primenu imaju u fiksnim filterskim kolonama sa kontinualnim protokom i niskim pritiskom proboja. Isto kao i praškasti, i granulisani aktivni ugljenični materijali se koriste za pečišćavanje tečnosti i gasovakao i za izradu filtera, gas maski i kao nosači katalizatora [72-74]. U poređenju sa praškastim aktivnim ugljeničnim materijalima, prednost granulisanih je u znatno nižem pritisku proboja prilikom upotrebe u kolonskim protočnim sistemima, i mogućnosti regeneracije i reaktivacije [66]. Ko i praškasti, granulisani aktivni ugljenični materijali imaju veliku gustinu, visoku tvrdoću i nizak abrazioni indeks, kao i odgovarajući raspored mikropora. Oni se naknadno mogu podeliti na neoblikovane (lomljene) i oblikovane granulisane aktivne ugljenične materijale koji imaju specifičan oblik. Da bi se dobio oblikovani aktivni ugljenični materijal, vrši se kontrolisano procesuiranje polaznog materijala kao što je peletizacija ili ekstruzija praškastog aktivnog uglja sa odgovarajućim vezivnim sredstvima u cilju dobijanja željenog oblika [66]. Lomljeni granulisani aktivni ugljenik se sastoji od nepravilnih čestica koje se dobijaju blagim mrvljenjem i sejanjem. Najčešći tipovi adsorpcionih sistema u kojima se koriste granulisani aktivni ugljenični materijali su gravitacione kolone sa fiksiranim ležištem, i kolone sa fiksiranim ili fluidnim ležištem i smerom kretanja fluida pod pritiskom na gore [75]. Poslednjih godina, epidemije vodenih protoza su se desile u Sjedinjenim Državama i drugim razvijenim zemljama, što ukazuje na to da upotreba zamućenosti kao kontrolnog indeksa nije dovoljan za ispitnost pitke vode [76]. Filteri sa granulisanim aktivnim ugljenicima se koriste kao

adsorbenti sa fiksnim slojem, kao što su filteri sa granularnim medijima ili post filteri. To je efikasna barijera protiv mnogih rastvorenih zagađivača prisutnih u vodi. Granulisani aktivni ugljenici efikasno adsorbuju zagađivače iz vode zbog svoje velike površine, površinske hemije i brze kinetike adsorpcije [72,77]. Takođe, mogu se koristiti za uklanjanje hidrofobnih frakcija huminske kiseline (HA), humnske i fulvo kiseline manjih molekulskih masa [78,79].



Slika 2. Granulisani aktivni ugljenični materijal.

2.2.3. Aktivna ugljenična vlakna

Aktivna ugljenična vlakna (slika 3) predstavljaju karbonizovane ugljenične materijale koji su naknadno tretirani u oksidujućoj atmosferi. Razvoj je počeo ranih sedamdesetih godina 20 veka, a prvi korišćeni polazni materijal je bio viskozna veštačka svila koja se uglavnom sastoji od celuloze. Potom su korišćeni različiti materijali kao što su fenolne smole [16]. Prilikom odabira polaznih materijala za sintezu aktivnih ugljeničnih vlakana uslov je da on mora biti negrafitno i negrafitabilno ugljenično vlakno koje je u prirodi izotropno. Razvojem nauke, uglavnom se težilo ka pronalženju odgovarajućih polaznih materijala koji će dati najbolje rezultate a koji su ekonomski isplativi [17-22].



Slika 3. Aktivna ugljenična vlakna.

2.3. Dobijanje aktivnih ugljeničnih materijala

S obzirom na činjenicu da su aktivni ugljenični materijali negrafitni ugljenični materijali, može se konstatovati da se bilo koji čvrsti materijal koji ima visok sadržaj ugljenika može koristiti kao polazna sirovina za njihovo dobijanje. Procesom karbonizacije, odnosno zagrevanja u inertoj atmosferi, iz polaznih supstanci se uklanja većina drugih elemenata, što kao rezultat daje proizvod sa visokim sadržajem ugljenika. Kao mogući izvor se često razmatraju drvo, lignocelulozna biomasa, treset, kokosova ljuska, lignit i kameni ugalj. Karbonizacija lignoceluloznog materijala je složen proces u kome nastaje veliki broj produkata koji se mogu klasifikovati kao katran, isparljive tečnosti, gasovi i čvrsti ugljenični ostatak [80]. Razlika je u brzini procesa, temperaturi i čistoći dobijenog proizvoda. Ako uporedimo sa prirodnim procesom ugljensanjanja koji je jako spor proces koji traje hiljadama godina, karbonizacija je brza, traje svega nekoliko časova i vrši se na visokoj temperaturi. Odatle proizilaze i druge činjenice, kao što su prirodno nastali ugalj može da sadrži visok procenat nečistoća s obzirom da se vrši u prirodi i da proces traje godinama i godinama i da za to vreme sakupi jako puno nečistoća iz prirode, dok ugljenik kao proizvod karbonizacije može da sadrži vrlo malo drugih elemenata, tj. da bude čist [81]. Na osobine materijala utiču kako vrsta polaznog materijala tako i način i uslovi njihovog dobijanja.

Postoji jako veliki broj naučnih radova publikovanih u vodećim međunarodnim časopisima iz oblasti ispitivanja prirodnih materijala od kojih se mogu dobiti aktivni ugljenični materijali karakteristične strukture i visokog adsorpcionog kapaciteta. Poslednjih godina raste

interesovanje u ovoj naučnoj oblasti, pogotovo kada je u pitanju korišćenje jeftinih i lako dostupnih otpadnih materijala kao polaznih materijala koji daju dobre rezultate i prinose za dobijanje aktivnih ugljeničnih materijala [82,83]. Upotreba otpadnih materijala u svrhe dobijanja novih svakako spada u reciklažu čime se postižu dodatni rezultati kada je u pitanju odlaganje i smanjenje količine otpada. Da bi se otpadni materijal proglasio kao pogodan polazni materijal za masovnu proizvodnju aktivnih ugljeničnih materijala, postoje određeni uslovi koji moraju biti ispunjeni kada su u pitanju željene karakteristike materijala. Karakteristike u bitno zavise i od načina prerade polaznog materijala odnosno načina aktivacije. Uslovi koje materijal mora da ispunjava su sledeći: dobijeni aktivni ugljenični materijali moraju da poseduju visoku gustinu, visok adsorpcioni kapacitet i veliku tvrdoću. Takođe, trebalo bi da bude ekonomski isplativ odnosno da polazna sirovina bude jeftina i pristupačna u velikim količinama, da ima jako nizak sadržaj neorganskih supstanci kao i da prinos bude zadovoljavajuć a to su vrednosti od 50 % i više. Lignocelulozni materijali su bili i biće prisutni u ljudskom okruženju i samim tim predstavljaju neiscrpn izvor polaznih materijala za dobijanje ugljeničnih materijala.

2.4. Metode aktivacije aktivnih ugljeničnih materijala

Transformacija sirovog materijala u aktivni ugljenični materijal se može izvršiti na više načina [57]. Aktivni ugljenični materijali sa svojim jedinstvenim električnim i strukturnim svojstvima predstavljaju materijale koji su korisni i skoro nezamenljivi u sistemima za prečišćavanju (kao adsorbenti). Najvažnija osobina koja određuje njihovu primenu je njihova specifična površina. Ugljenični materijali imaju jako malu specifičnu površinu pa je njihovo korišćenje moguće u nekim drugim sistemima. Aktivni ugljenični materijali su materijali sa visokom poroznošću i istovremeno su sačinjeni od hidrofobnog grafenskog sloja i od hidrofilnih površinskih funkcionalnih grupa zbog čega mogu biti primenjeni u procesima katalize, bilo kao katalizatora ili katalitičke podloge [58,84]. Već je navedeno da specifična površina umnogome zavisi od korišćenih polaznih materijala i metode aktivacije. Mikroporozni aktivni ugljenični materijali su u većini slučajeva visoko neuređeni, njihovu a strukturu čine aromatične površi i trake. Cilj procesa aktivacije je da se postigne poroznost koja je veća od prvobitne, bilo da je to razvijanjem postojeće ili stvaranjem nove u ugljeničnom materijalu i na taj način poveća aktivnost same površine za različite primene. Pri procesu aktivacije vrši se oksidacija i spoljašnje površine i površine unutar pora. Pretpostavlja se da se pore formiraju u ranim stupnjevima procesa karbonizacije, tj na nižim temperaturama (400-

600 °C) [82]. Kao aktivatori se mogu koristiti kiseonik iz vazduha, ugljen-dioksid, vodena para ili se navedeni aktivatori mogu kombinovati. Prilikom procesa aktivacije posebno treba voditi računa o reakcijama između ugljeničnog materijala i supstance koja se koristi za aktivaciju jer to određuje razvoj poroznosti u materijalu i samim tim utiče na povećanje ukupne specifične površine. U procesima aktivacije veoma je bitno poređenje sadržaja funkcionalnih grupa pre procesa aktivacije i njega jer one direktno određuju spektar mogućnosti primene. Podela metoda aktivacije je izvršena na dve grupe: fizička i hemijska aktivacija. Razlikuju se u tome da li se aktivaciju koristi gasovita ili čvrsta supstanca i svaka od tih metoda ima i svoje prednosti i nedostatke. Kada je u pitanju hemijska aktivacija, pre nego što počne proces karbonizacije, polazni materijal se meša sa određenim hemijskim agensima. Ukoliko se u procesu hemijske aktivacije kao aktivaciono sredstvo koristi supstanca u čvrstom agregatnom stanju, vrsta aktivacije se naziva mehanohemijska. Pri fizičkoj aktivaciji, vrši se oksidacija ugljenika ili se uklanja kao oksid, pomoću vodene pare ili ugljen dioksida.

2.4.1. Fizička aktivacija

Fizička aktivacija je proces koji se, za razliku od hemijske aktivacije, odvija u dva koraka. Prvo se vrši karbonizacija polaznog materijala koji predstavlja izvor ugljenika u inertoj atmosferi i aktivacije dobijenog materijala u prisustvu aktivirajućeg gasovitog jedinjenja. Proces aktivacije se vrši na višim temperaturama nego kod hemijske i to u opsegu od 800-1100 °C [82,58]. Kao aktivaciona sredstva, najčešće se koriste ugljen dioksid, vodena para ili kiseonik, ili odgovarajuća kombinacija ovih gasova. U procesu fizičke aktivacije dolazi do formiranja i/ili razvijanja pora, usled nejednake reaktivnosti molekula na spoljašnjoj površini materijala. Prilikom ove reakcije događa se odstranjivanje atoma ugljenika sa unutrašnjih zidova postojećih pora koje su nastale oslobađanjem gasova tokom procesa karbonizacije a to potom uzrokuje povećanje zapremine otvorenih prvobitnih mikropora i otvaranje zatvorenih mikropora. Jedna od prednosti korišćenja gasova za samu aktivaciju je to što se u otpadnim materijalima ne javljaju kiseline i baze pa se ova metoda smatra pogodnom za životnu sredinu [61]. Kao hemijska metode, i fizička aktivacija takođe ima svoje nedostatke. Najveći nedostatak je to što sam proces aktivacije zahteva dosta vremena i energije. Još jedan nedostatak je to što prilikom ovog tretmana dolazi do značajnog gubitka mase polaznog materijala, pa su prinosi kod ovakvih postupaka aktivacije relativno mali.

Sam proces aktivacije se odvija tako što aktivni kiseonik reaguje sa reaktivnim centrima ugljeničnog materijala i izdvaja se u obliku ugljen monoksida i ugljen dioksida. Step en sagorevanja u procesu zavisi od temperature procesa aktivacije i osobina korišćenog gasa. Isparavanje gasovitih proizvoda koji ustvari doprinose razvijanju porznosti, dešava se pri različitim brzinama i sa različitim mesta u materijalu [61].

Date jednačine opisuju proces sagorevanja ugljeničnog materijala. Kada se govori o sagorevanju sa kiseonikom, onda je u pitanju egzotermana hemijska reakcija (jednačine (2.1) i (2.2)), dok reakcije sa vodenom parom i ugljen dioksidom, predstavljaju endoterman proces (jednačine (2.3) ,(2.4) i (2.5)) [82]:



2.4.2. Hemijska aktivacija

Priprema aktivnih ugljeničnih materijala hemijskom aktivacijom predstavlja jednostepeni proces gde se karbonizacija organskog polaznog materijala i aktivacija odvijaju istovremeno. Prvo se mešaju polazni materijal i hemijsko aktivirajuće sredstvo koje ima ulogu sredstva za dehidrataciju i kao oksidant. U ovoj metodi koriste se čvrsta aktivirajuća sredstva kao sto su jedinjenja koje sadrže alkalne i zemnoalkalne metale i neke kiseline. Ukoliko se u procesu hemijske aktivacije kao aktivaciono sredstvo koristi supstanca u čvrstom agregatnom stanju, vrsta aktivacije se naziva mehanohemijska. Temperature na kojima se vrši hemijska aktivacija su niže od temperatura na kojima se vrši fizička aktivacija i nalaze se u opsegu između 400 i 800 °C [82]. Prednosti hemijske aktivacije su bolje razvijanje porozne strukture zbog niske temperature procesa, jednostepeni proces, veći prinosi, bolje karakteristike porozne strukture kao i kraće vreme aktivacije. Uglavnom se kao aktivirajuća sredstva koriste H_3PO_4 , ZnCl_2 , i KOH u zavisnosti od toga koji polazni materijal se koristi. Aktivni ugljenični materijali sa vrlo velikim specifičnim površinama, odnosno većim od 1500 m^2/g se mogu sintetisati korišćenjem KOH kao aktivirajućeg sredstva. U literaturi je zabeležena specifična površina

veća od 3000 m²/g [60]. Aktivni ugljeni materijali sintetisani korišćenjem KOH kao aktivirajućeg sredstva često imaju usko razvijenu mikroporoznost i nemaju mezopore [80]. Poroznost materijala dobijenih korišćenjem KOH razvija se zbog reakcija između ugljeničnog materijala i KOH. KOH aktivacija se uglavnom vrši u inertnoj atmosferi jer bi prisustvo vazduha rezultovalo preteranim sagorevanjem ugljeničnog materijala ili bi prisustvo ugljen dioksida sprečavalo razvoj poroznosti [61]. Uprkos ovim prednostima, glavni nedostatak hemijske aktivacije je obavezno ispiranje proizvoda aktivacije, kako bi se odstranile neorganske nečistoće.

2.5. Hidrotermalna metoda i dobijanje hidročadi

Hidrotermalna metoda ima nekoliko prednosti u odnosu na ostale konvencionalne procese, kao što su ušteda energije, jednostavnost, ekonomičnost, bolja kontrola nukleacije, nema zagađenja (vrši se u zatvorenom sistemu), bolja je disperzija, veći stepen reakcije, bolja kontrola oblika, niža temperatura rada u prisustvu odgovarajućeg rastvarača itd. Hidrotermalna metoda ima i mnogo drugih prednosti kao što je ubrzavanje interakcija između fluida i čvrstih faza; mogu se dobiti čisti, homogeni materijali, reakcija je poboljšana, hidrotermalne tečnosti imaju veću difuzivnost, manji viskozitet, omogućava prenos mase i ima veliku moć rastvaranja [85]. Iako podrazumeva malo duže vreme reakcije u odnosu na izdvajanje iz parne faze, ona kao rezultat daje veoma čiste kristalne čestice, sa mogućnošću bolje kontrole njihovih veličina i oblika. U poslednjih nekoliko godina, mnogo značaja se pridaje hemiji hidrotermalnih rastvora kroz termodinamičke proračune koji olakšavaju izbor odgovarajućeg rastvarača i odgovarajućeg opsega pritiska i temperatura koji ne samo da pospešuju sintezu proizvoda, već i mogućnost kontrolisanja veličina i oblika sa značajnim smanjenjem vremena trajanja eksperimenata [86]. Veliki izbor materijala, kako prirodnih, tako i oksida, hidroksida, silikata, karbonata, fosfata, sulfida i telurida, nitrida, selenida itd, kao i čestica i nanostruktura kao što su nanocevi, nanožice i nanošipke, takođe su dobijeni uz pomoć hidrotermalne sinteze. Metoda je pogodna i za sintezu raznih oblika ugljenika poput sp^2 i sp^3 intermedijarnih vrsta.

Veliki broj autora opisuje uticaj hidrotermalne modifikacije na strukturu pora i karakteristika površine aktivnih ugljeničnih materijala [87-89]. Hidrotermalnom obradom ugljeničnih materijala postiže se delimična degradacija makroporozne i mikroporozne strukture, čime se utiče na ukupnu specifičnu površinu i zapreminu pora. U toku ovog procesa, dešavaju se promene praćne izmenom površinskih funkcionalnih grupa tretiranog uzorka, što

zavisi od vrste aktivne supstance (vodena para, H_2O_2 , NH_3 , $NaOH$, KOH , itd.), vrste ugljeničnog materijala i parametara procesa (temperature, pritiska, koncentracije, vremena zadržavanja) [84, 90-92].

Hidrotermalna obrada ugljeničnih materijala u autoklavima pod određenim uslovima, rezultuje znatnim porastom broja površinskih kiseoničnih funkcionalnih grupa, povećavajući samim tim i adsorpcioni kapacitet datog materijala. S tim u vezi, ovaj način obrade i pripreme materijala omogućava izmenu porozne strukture datog ugljeničnog materijala, kao i modifikaciju njegove površinske strukture. Ta mogućnost koju hidrotermalna metoda pruža je veoma važna ukoliko je potrebna ciljana modifikacija polaznih materijala [93-95].

2.6. Površinske osobine aktivnih ugljeničnih materijala

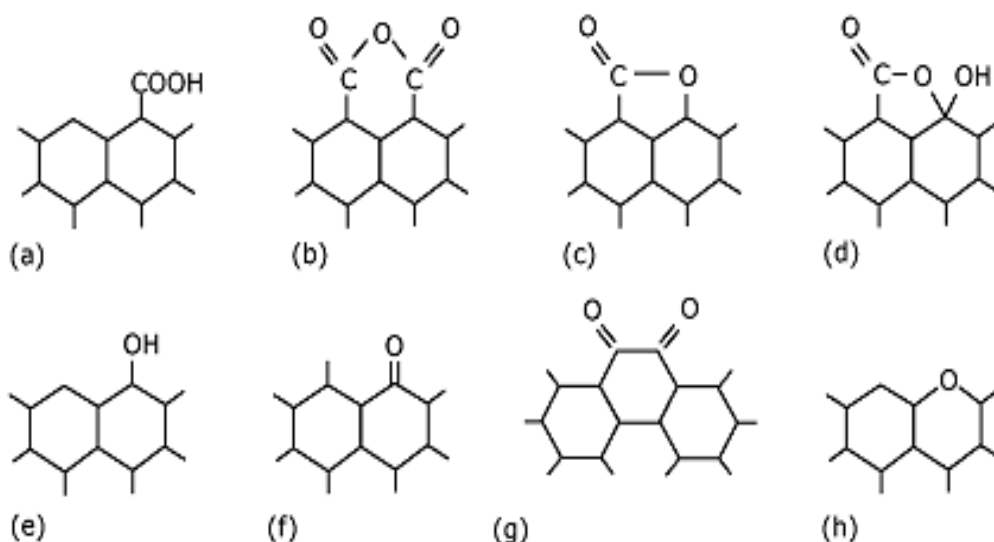
Kristalna i molekularna struktura aktivnih ugljeničnih materijala je veoma bitan parametar koji određuje vrste površinskih grupa koje mogu postojati na njihovoj površini i koje se upravo uzimaju u obzir kada se govori o površinskim hemijskim osobinama ove vrste materijala. Kada je u pitanju struktura aktivnih ugljeničnih materijala, treba naglasiti da u njima postoje različiti defekti koji je određuju a to su ivični defekti, odnosno defekti na krajevima slojeva (potiču od nezasićenih veza atoma a najčešće se zasite vezivanjem stranih atoma ili atomskih grupa), defekti u heksagonalnoj strukturi slojeva, defekti izomernih veza, hemijski defekti (ugrađivanje stranih atoma u kristalnu rešetku), promena orijentacije grupe ugljeničnih slojeva [96,97]. Aktivni ugljenični materijali predstavljaju anizotropne materijale tj imaju različita svojstva u različitim pravcima. Pored sasvim uređenih, ugljenik može da gradi neuređene, izotropne strukture koje imaju različite osobine. Drugačije kombinacije mikrostrukturnih nivoa uređenosti i neuređenosti u ugljeničnim materijalima čine ih značajno drugačijim i daju mogućnost menjanja i podešavanja osobina materijala tako da materijal može da ispuni specijalne zahteve, tj da ima željene fizičke, hemijske, mehaničke, termičke i elektronske osobine. Osnovna jedinica građe aktivnih ugljeničnih materijala su mikrokristaliti koji se sastoje iz ravni spojenih šestočlanih ugljeničnih prstenova i velikog broja vakansija, defekata i nečistoća između njih [57]. Funkcionalne grupe heteroatoma na ivicama aromatičnih slojeva narušavaju paralelnu orijentaciju ravni svojstvenu grafitu i obezbeđuju tzv. turbostratičnu strukturu, svojstvenu aktivnim ugljevima. Najčešći heteroatomi u strukturi su vodonik, kiseonik, azot, sumpor i fosfor, a funkcionalne grupe koje oni grade određuju reaktivnost u adsorpcionim, katalitičkim i elektrohemijskim procesima. Koncentracija, vrsta i

distribucija funkcionalnih grupa na površini mogu znatno varirati u zavisnosti od tipa korišćenog polaznog materijala, aktivacionog sredstva kao i samog postupka dobijanja aktivnih ugljeničnih materijala [98]. Modifikacija površinskih funkcionalnih grupa se može postići hemijskim, fizičkim i elektrohemijskim metodama. U prethodno objavljenim naučnim radovima postoji mnogo rezultata koji su postignuti korišćenjem različitih kiselina [99], kombinacija kiselina [100-102], peroksida i kiseline (piranha rastvori H_2SO_4/H_2O_2) [103] ili hidroksida [104].

Funkcionalne grupe na površini materijala se prvo mogu podeliti na kisele i bazne. Dok su kisele funkcionalne grupe veoma detaljno naučno ispitane, bazne funkcionalne grupe nisu potpuno okarakterisane i objašnjene. Bazne površinske grupe se dobijaju tretiranjem materijala na viskom temperaturama prilikom čega se vrši razgradnja kiselih grupa i formiranje aktivnih pozicija na ivicama ravni grafena. Posle procesa hlađenja u inertnoj atmosferi, materijal ponovo izložen vazduhu vezuje za formirana aktivna mesta kiseonik iz vazduha i tako gradi bazne funkcionalne grupe [57]. U suštini, dokazano je da su kiseonične grupe kao što su piroenske i hromenske i delokalizovani π -elektroni grafenskih ravni glavni bazni centri koji se nalaze na površini ugljeničnih materijala, ali takođe postoje i određene azotne funkcionalne grupe koje se mogu ponašati kao bazni centri. Fenomen koji opisuje da li kiseonične funkcionalne grupe imaju veći uticaj na baznost ugljeničnog materijala ili je to uticaj delokalizovanih π -elektrona grafenske ravni može se dokazati jedino izračunavanjem relativne koncentracije različitih tipova grupa i njihovih jačina kao baza (pK_a) na površini ugljeničnog materijala. Nažalost, ove dve veličine se jako teško određuju. Prema nekim istraživanjima, generalno kiselost ili baznost datog ugljeničnog materijala zavise od jačine i koncentracije takve kiseline ili baze i/ili baznih centara na površini ugljeničnog materijala. Znači, ako su kisele grupe brojnije ili je njihova ukupna jačina veća u odnosu na bazne funkcionalne grupe, ugljenični materijal će biti bazne prirode i obrnuto. Drugi faktor koji treba uzeti u obzir je pH vrednost u odnosu na tačku nultog pražnjenja (pH_{PZC}). Ako je $pH > pH_{PZC}$, kisele funkcionalne grupe će disosovati oslobađajući protone u medijum i ostaviti negativno naelektrisanu površinu ugljeničnog materijala. Sa druge strane, ako je $pH < pH_{PZC}$, bazni centri se kombinuju sa protonima iz medijuma i ostavljaju pozitivno naelektrisanu površinu ugljeničnog materijala [57,105].

2.6.1. Kiseonične funkcionalne grupe

Kiseonične grupe na površini materijala su od najvećeg značaja i najbronije su. One upravljaju površinskim karakteristikama aktivnih ugljeničnih materijala uključujući vlažnost, polarnost i kiselost, kao i katalitička električna i hemijska reaktivnost. Pošto su ugljenični materijali nepolarni u prirodi, prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa može povećati njihovu polarnost. Takođe, imaju veliki uticaj na adsorpcione karakteristike i čine materijal hidrofilnim, reaguju sa kiseonikom iz vazduha. Samim izlaganjem aktivnog ugljeničnog materijala vazduhu dolazi do vezivanja atmosferskog kiseonika i samim tim se povećava broj aktivnih površinskih grupa kao što su karboksilne, laktanske i fenolne. Kiseonične funkcionalne grupe se ne formiraju samo reakcijom sa kiseonikom, već mogu biti i rezultat reakcije sa mnogim oksidacionim gasovima kao što je ozon, azot monoksid, ugljen dioksid itd. kao i sa mnogim oksidacionim rastvorima kao što su vodonik peroksid, azotna kiselina itd. Na slici 4 su prikazane moguće strukture kiseoničnih površinskih grupa.



Slika 4. Moguće strukture kiseoničnih površinskih grupa [1]: kisele grupe – a) karboksilne, b) anhidridne, c) i d) laktanske, e) fenolne, f) karbonilne, g) hinonske i bazne grupe – h) etarske ili ksantenske [47].

Površinske hemijske osobine aktivnih ugljeničnih materijala mogu biti modifikovane ili oksidacijom različitim oksidacionim sredstvima u cilju stvaranja kiseoničnih funkcionalnih grupa ili termičkom obradom u cilju njihovog uklanjanja selektivno ili kompletno u zavisnosti od temperature na kojoj se vrši tretiranje [46].

Kiseonik koji je vezan za površinu materijala se može ukloniti u formi oksida kao CO ili CO₂, na visokim temperaturama, vakuumu ili u inertnoj atmosferi. Po Bemovom (Boehm) modelu [47], kiseonične grupe koje mogu postojati na površini ugljeničnih materijala mogu biti kisele karboksilne grupe ili slobodne (a) ili u obliku anhidrida (b), srednje kisele laktanske (c, d), slabo kisele hidroksidne grupe fenolnog tipa (e); karbonilne grupe, izolovane (f), ili kombinovane u hinonski tip strukture (g); etarski ili ksantenski tip kiseoničnih grupa (h) koje spadaju u bazne.

2.6.2. Azotne funkcionalne grupe

Druga, vrlo značajna grupa površinskih funkcionalnih grupa na površini aktivnih ugljeničnih materijala su bazne azotne funkcionalne grupe koje mogu biti uvedene tretiranjem materijala amonijakom, ureom, cijano vodonikom ili melaminom u toku procesa aktivacije [80] ili sintezom ugljeničnog materijala iz polaznih materijala koji sadrži azot u velikom procentu (karbazol, azotni polimeri ili akridin). Prisustvo baznih azotnih funkcionalnih grupa u ugljeničnoj strukturi poboljšava oksidaciju vodonik sulfida u toku procesa adsorpcije. Takođe je objavljeno prema prethodnim istraživanjima da kapacitet adsorpcije H₂S na aktivnom ugljeničnom materijalu u prisustvu azotnih funkcionalnih grupa može biti veći nego kapacitet adsorpcije bez njih. Istraživanjima je takođe potvrđeno da je velika adsorpciona moć aktivnih ugljeničnih materijala rezultat sadržaja azotnih funkcionalnih grupa koje su raspoređene u malim porama, obrnuto od situacije kod alkalnih hidroksida koji su koncentrovani u tečnoj fazi unutar pora impregnirani sa ugljeničnim materijalima. Prisustvo baznih azotnih funkcionalnih grupa unutar strukture ugljeničnih materijala povećava količinu adsorbovanih anjona kao što je HS⁻ i povećava polarnost površine ugljeničnog materijala i količinu adsorbovane vode [57]. Funkcionalne grupe koje sadrže azot obezbeđuju direktan kontakt HS⁻ jona sa ugljeničnom strukturom, uzrokujući direktno stvaranje aktivnih sumpornih radikala koji su već oksidovani do drugih sumpornih vrsta i sumporne kiseline. Reakcije oksidacije se prvo dešavaju u najmanjim porama i pošto one budu ispunjene kiselinom, velike pore stupaju na red. Prisustvo azotnih funkcionalnih grupa takođe povećava stepen uklanjanja SO₂ [57]. Prisustvo baznih funkcionalnih grupa na površini aktivnih ugljeničnih materijala takođe doprinose oksidaciji SO₂ do H₂SO₄ koja je potom čvrsto fiksirana u sistemu pora.

Vrsta baznih azotnih funkcionalnih grupa na površini aktivnih ugljeničnih materijala u značajnoj meri zavisi od metode dobijanja materijala. Amidne grupe se formiraju amoksidacijom, a pri žarenju je proces praćen prelazom u pirolne i piridinske grupe. Laktamske

i imidne grupe se formiraju aminacijom. retiranjem uglja azotnim. Tretiranjem materijala azotnim reagensima na niskim temperaturama grade se blago kisele laktamske, amidne i amino grupe, dok se delovanjem na visokim temperaturama povećava količina kvaternernog azota (izmena sa ugljenikom iz grafenskih slojeva), piridina i pirolnih struktura koje se smatraju baznim grupama koje ujedno i povećavaju polarnost krajnjeg proizvoda [57].

2.7. Specifična površina aktivnih ugljeničnih materijala

Specifična površina materijala direktno određuje adsorpcioni kapacitet adsorbenata. Ovaj parametar je vrlo značajan kada se govori o fizičkoj adsorpciji jer povećanjem ukupne specifične površine dobija se više adsorpcionih centara za vezivanje molekula adsorbata. Zbog svoje mikroporozne strukture, većina aktivnih ugljeničnih materijala ima vrednosti specifične površine u opsegu između 500 i 3000 m²/g [80]. Neki usavršeni aktivni ugljenični materijali dobijeni od specijalnih sirovina pod specijalnim uslovima karbonizacije i termičke obrade imaju specifične površine i do 4000 m²/g. [80]. Uspostavljanje direktne veze između aktivnih ugljeničnih materijala i specifične površine nije još uvek precizno utvrđeno. U prethodno objavljenim naučnim radovima pokazano je da je povećanje mikroporoznosti adsorbenta direktno povezanom sa specifičnom površinom materijala ne povećava značajno sposobnost zadržavanja H₂S u odsustvu odgovarajućeg neorganskog sadržaja i/ili pH sorbenta. Značajne razlike u vrednostima adsorpcionog kapaciteta su zabeležene i kod aktivnih ugljeničnih materijala koji imaju slične vrednosti specifične površine [106] što ukazuje na potrebu da se moraju razmatrati i ostale karakteristike adsorbenta.

2.7.1. Poroznost aktivnih ugljeničnih materijala

Gotovo svi ugljenični materijali sadrže pore jer su proizvod termičke dekompozicije organskih polaznih materijala. U toku njihove pirolize ili karbonizacije, velika količina gasova se formira na različitim temperaturama što zavisi od porekla polaznih materijala. Ponašanje gasova koji nastaju u toku termičkih procesa iz organskih materijala zavisi od uslova zagrevanja i polaznog materijala ali u osnovi alifatični i aromatični ugljovodonični gasovi isparavaju na niskim temperaturama a potom atomi kao što su CO i CO₂ na oko 600°C, i H₂ na višim temperaturama, što se objašnjava kao dobijanje aromatičnih komponenti koje nastaju na različitim temperaturama u toku procesa. Ovi gasovi igraju najvažniju ulogu u stvaranju pora

tako što u procesu kondenzacije napuštaju materijal ostavljajući za sobom pore različitih dimenzija i oblika.

Adsorpcioni kapacitet aktivnog ugljeničnog materijala direktno je određen njegovom specifičnom površinom i visokim stepenom površinske aktivnosti. Vrednost specifične površine je određena prisustvom i raspodelom pora različite veličine. Veličina i oblik pora u materijalu različiti su za različite adsorbente. Struktura pora je jedna od najvažnijih fizičkih osobina kojom se vrši karakterizacija aktivnih ugljeničnih materijala. Njihovo formiranje se vrši u toku procesa aktivacije i sadržano je od pora različitih veličina. Po IUPAC pravilniku [107] klasifikacija veličina pora se može izvršiti u tri osnovne grupe i to na sledeći način:

- 1) Mikropore (veličina pora manja od 2 nm),
- 2) Mezopore (veličina pora između 2-50 nm),
- 3) Makropore (veličina pora veća od 50 nm).

Raspodela pora, može se analizirati određivanjem izotermi adsorpcije gasova i para, merenjem toplote sorpcije, praćenjem adsorpcije u dinamičkim uslovima preko krivih proboga ili živinom porozimetrijom. Uz pomoć adsorpcionih izotermi izvešeni su klasifikacija i praćenje adsorpcionih efekata, što odgovara različitim veličinama rastojanja. Prisustvo mikropora na molekulskom nivou je osnovna adsorpciona karakteristika vlaknastih karbonskih materijala. Mikropore predstavljaju centre gde se odigrava većinski deo procesa adsorpcije. Adsorbati putuju iz gasne faze kroz makropore koje predstavljaju ulaz ka adsorpcionim centrima. Raspodela veličina pora igra veoma važnu ulogu kada se govori o stepenu adsorpcije poroznog adsorbenta. Odabir odgovarajućeg ugljeničnog materijala za određenu primenu zavisi od sadržaja pora koje odgovaraju veličini datog adsorbata. Makropore imaju veoma mali doprinos vrednosti specifične površine adsorbenta i zbog toga nisu značajne za ukupan proces adsorpcije. Mezopore i mikropore čine najveći doprinos ukupnoj specifičnoj površini aktivnog ugljeničnog materijala. Specifična površina čini 5% ukupne specifične površine aktivnog ugljeničnog materijala dok specifična površina mezopora čini 95% ukupne specifične površine [107]. Mezopore prvenstveno imaju ulogu da dovedu molekule adsorbata do šupljina mikropora gde se dalje vrši adsorpcija. Svojom kapilarnom strukturom, mezopore imaju glavnu ulogu u adsorpciji preko kapilarne kondenzacije što poboljšava ukupni adsorpcioni kapacitet. Mezopore su popunjene na visokom relativnom pritisku u trenutku kada se dešava kapilarna kondenzacija dok su mikropore popunjene na niskom relativnom pritisku pre nego što počne proces kapilarne kondenzacije u mezoporama. U mikroporama adsorpcija se dešava procesom popunjavanja pora a ne kapilarnom kondenzacijom. Energija adsorpcije u mikroporama je

znatno veća nego u mezoporama ili na neporoznoj površini zbog preklapanja adsorpcionih sila. Male pore koje su slične veličine kao molekuli adsorbata uzrokuju preklapanje adsorpcionog potencijala dajući kao rezultat jačanje adsorpcionih sila. U prethodno objavljenim radovima je pokazano da su mikropore najpogodnije kada je u pitanju sorpcija gasovitih polutanata [108-110]. Poroznost aktivnog karbonskog materijala često varira u odnosu na dimenzije ulaznih otvora što ograničava ulaz određenih adsorbata ka adsorpcionim centrima. Efekat molekulskog sita može nastati ili zato što je širina pora uža od molekula adsorbata ili zato što oblik mikropora ne dozvoljava molekulima adsorbata da uđe unutar njih. Aktivni ugljenični materijali sa velikom poroznošću i relativno viskom proporcijom malih mikropora su otvorenije za molekule manjih veličina nego za molekule većih dimenzija a obrnuto važi za aktivne ugljenične materijale sa manjom poroznošću i većim mikroporama. Prosečna veličina mikropora je jako važna ako govorimo o adsorpciji jer upravlja ukupnom adsorpcionom energijom što je direktno povezano sa jačinom adsorpcije. Zbog preklapanja adsorpcionog potencijala, mikropore pokazuju veći afinitet prema molekulima adsorbata čije su veličine slične veličinama mikropora materijala što na primer može biti slučaj kada se govori o adsorpciji SO₂ gde aktivni ugljenični materijal sa širom raspodelom pora ima manji adsorpcioni kapacitet [2].

2.8. Uticaj polazne sirovine na karakteristike aktivnih ugljeničnih materijala

U ovoj tezi su korišćeni saharidi kao polazni materijali da bi se kao finalni proizvod dobio aktivni ugljenični materijal, tako da će u ovom podpoglavlju biti detaljno objašnjen mehanizam stvaranja ugljenika počev od celuloze i biće jasno zašto.

Priroda nudi mnoštvo varijacija za oblikovanje strukturalnih i funkcionalnih materijala širokim spektrom sirovina, uključujući ugljene hidrate, nukleotide i proteine. Veoma važan parametar za odabir novih početnih materijala je da su proizašli iz biomase sa industrijskog stanovišta [111]. Biomasa i biootpad su interesantne teme današnjice kada su u pitanju ove vrste istraživanja, s obzirom na to da je obnovljiva energija resurs na Zemlji. Približna procena količine rasta biomase i biootpada na planeti je do 118 milijardi tona godišnje, u koliko govorimo o osušenom materijalu [112]. Oko 14 milijardi tona biomase se godišnje proizvede samo od poljoprivredne proizvodnje, a od toga skoro 12 milijardi tona godišnje se u osnovi odvajaju kao otpad. Sama ova informacija daje jasnu sliku o tome da postoji dovoljna količina biomase koja je potencijalno ekonomski isplativa i koja se koristi u različite svrhe.

Najveći potencijal korišćenja biomase je proizvodnja biogoriva kao održiva alternativa za sagorevanje bez emisije CO₂. Ovo se može postići ili putem fermentacije [113-115], gasifikacije [116,117] ili katalitičkim utapanjem [118,119]. Jedan od aspekata zelene hemije odnosi se na upotrebu biomase za pružanje alternativa kao početnog materijala za proizvodnju hemikalija, vitamina, farmaceutskih i kozmetičkih preparata, boja, polimera i surfaktanata [120]. Industrijska bela biotehnologija naglašava upotrebu mikroorganizama za obezbeđivanje hemikalija. Takođe, treba naglasiti potrebu za upotrebom enzimske katalize kako bi se dobili čisti finalni proizvodi i utrošak energije sveo na minimum [121]. Eksperimenti u oblasti pretvaranja biomase i komunalnog otpadnog materijala u ugljenik su sve veća tema istraživanja. Ovo nije iznenađujuće s obzirom na ogroman potencijal ugljenika za rešavanje mnogih izazova povezanih sa održivim tehnologijama.

Lignocelulozne biomase predstavljaju najugroženije obnovljive resurse na planeti i predstavljaju veoma kompleksne sisteme sastavljene od tri glavne komponente: celuloza, hemiceluloza i lignin. Relativni procenat celuloze varira u odnosu na poreklo biomase od 20% do 45% za poljoprivredni otpad [122]. Hemijski, celuloza je linearni polimer b-D-glukoze [123]. Sastoji se od anhidrida glukoze empirijske formule (C₆H₁₀O₅)_n. Celuloza pripada grupi polisaharida koji predstavljaju do 80 % suve materije biljnog sveta, a među kojima je celuloza najznačajnija. Potpunom hidrolizom celuloze dobija se D – glukoza



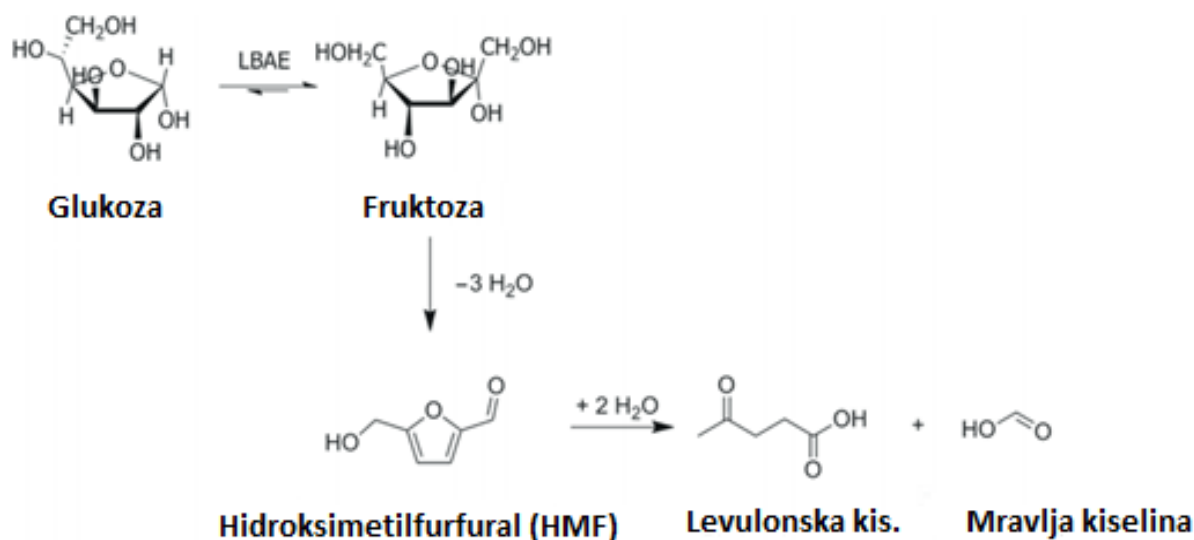
Osnovu celuloze čine, dva anhidrida D – glukoze, koji su vezani glukozidnom vezom i čine molekul celobioze. Ispitivanjem se došlo do zaključka da je celuloza polisaharid izgrađen od velikog broja molekula D – glukoze, povezanih glukozidnom vezom na pozicijama 1 i 4 i broj ponavljanja anhidrida D – glukoze definiše stepen polimerizacije celuloze na kojoj zavisi njegova rastvorljivost. Uspostavljena je relativno gusta mreža intermolekularnih H veza polimeri sa više od 30 anhidrida D – glukoze. Shodno tome, ovi makromolekuli imaju veliku otpornost na hemijske i biološke transformacije i nerastvorljivi su u većini zajedničkih rastvarača. Hemiceluloza, druga komponenta biomase, sadrži mnogo različitih šećernih monomera, ima nasumičnu strukturu, amorfan je i lako hidrolizuje. Za razliku od celuloze zasnovane na ugljenim hidratima i hemicelulozi, lignin je kompleksan, ukršten, 3D biopolimer fenilne propanske jedinice koji poseduje hidrofobne osobine. Lignin je koncentrisan između

spoljnih slojeva vlakana biomase koji dovode do strukturalne nefleksibilnosti i zadržavanja polisaharidnih vlakna zajedno. Raspad i degradacija lignina i hemiceluloze su mnogo lakši nego za celulozu [124, 125]. Na osnovu različitih reaktivnosti, izvodljivo je odvajanje celuloze i hemiceluloze od lignina, posebno koristeći alkalne tretmane [126].

2.8.1. Hemijski procesi u hidrotermalnom postupku sinteze materijala

Hidrotermalno tretiranje ugljenih hidrata u osnovi uključuje tri glavna koraka: dehidrataciju, polimerizaciju i karbonizaciju / aromatizaciju. U slučaju glukoze, tzv Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein (LBAE) transformacija na početku rezultira izomerizacijom od glukoze do fruktoze. Pod hidrotermalnim uslovima, ravnoteža leži na strani fruktoze [127]. Nakon toga, fruktoza se dehidrira u hidroksimetilfurfural (HMF), što se smatra glavnim reaktivnim intermedijerom u formaciji materijala koji sadrži ugljenik i dobija se u hidrotermalnom postupku (slika 5). Ostali proizvodi, kao što su organske kiseline i aldehidi (levulinska kiselina, mravlja kiselina, gliceraldehid, itd.) i fenoli mogu takođe biti formirani (npr., putem retro aldol reakcija). Kada se koriste pentoze (5C ugljeni hidrati), proizvodi u hidrotermalnom procesu nastaju preko furfural intermedijata.

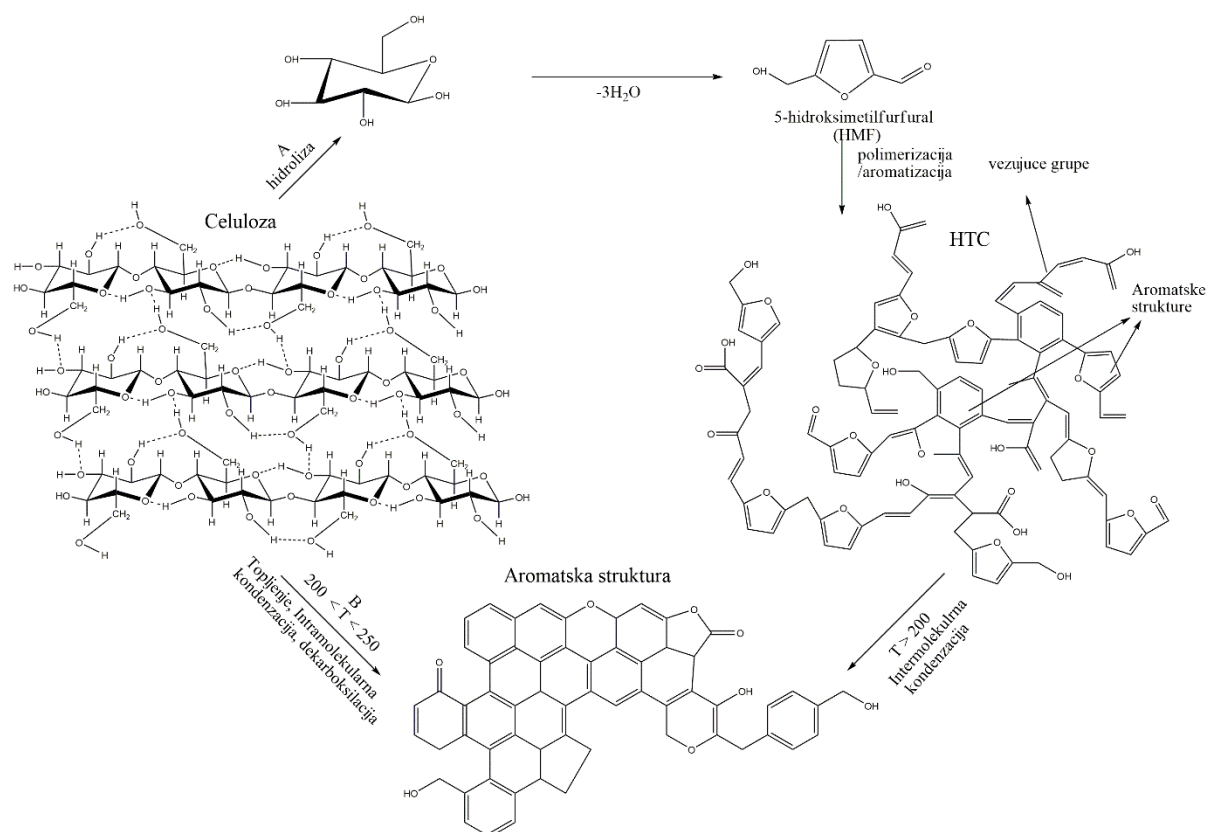
U tom slučaju ima smisla pretpostaviti da hidrotermalni ugljenični materijal nastaje reakcijom u autoklavu prateći ovu reakciju i da će se formirati uglavnom od HMF-a ili furfurala (u zavisnosti od toga da li je glavni šećerni monomer prsten od 6 ili 5 karbona). Međutim, pitanje: "Kako hidrotermalnim tretmanom nastaje ugljenični materijal i koje su hemijske reakcije koje se javljaju u autoklavu tokom svog formiranje?" ostaje i dalje otvoreno. Da bismo dobili neke nagoveštaje o tome kako bi se to moglo dogoditi, tražimo osnovnu hemiju furana. Dostupna literatura o furanskoj hemiji je obimna, a poznato je 5-HMF obilje reakcija u hidrotermalnim uslovima. Na bazi 5-HMF hemije, sumirane su najvažnije hemijske reakcije za koje se veruje da igraju važnu ulogu u formiranju ugljeničnog materijala nastalog hidrotermalnim tretmanom.



Slika 5. Šema izomerizacije glukoze u fruktozu i naknadne dehidratacije u HMF /formiranje levulonske i mravlje kiseline [128].

Postoji istraživanje vršenio na ispitivanjima hidrotermalne metode sa mikrokristalnom celulozom, kao i stvarne lignocelulozne biomase (tj. slame) i upoređivanje hemijske strukture materijala dobijenog od celuloze i slame od raži sa materijala koji su dobijene iz glukoze [128]. NMR je korišćen za karakterizaciju i upoređivanje uzoraka materijala dobijenih na ovaj način od glukoze, celuloze i ražene slame. U slučaju glukoze, menjanje temperature sinteze omogućava kontrolu prečnika čestice i raspodelu veličine čestica. Konačna hemijska struktura ugljenika može se dobiti od karbonatnog polifurana bogatog funkcionalnim grupama koje sadrže kiseonik (karbonska mreža obimnih aromatičnih domena (slika 6)). S druge strane, u slučaju celuloze i uglavnom lignocelulozne biomase, fundamentalno se razmatra razlika u mehanizmu hidrotermalne metode.

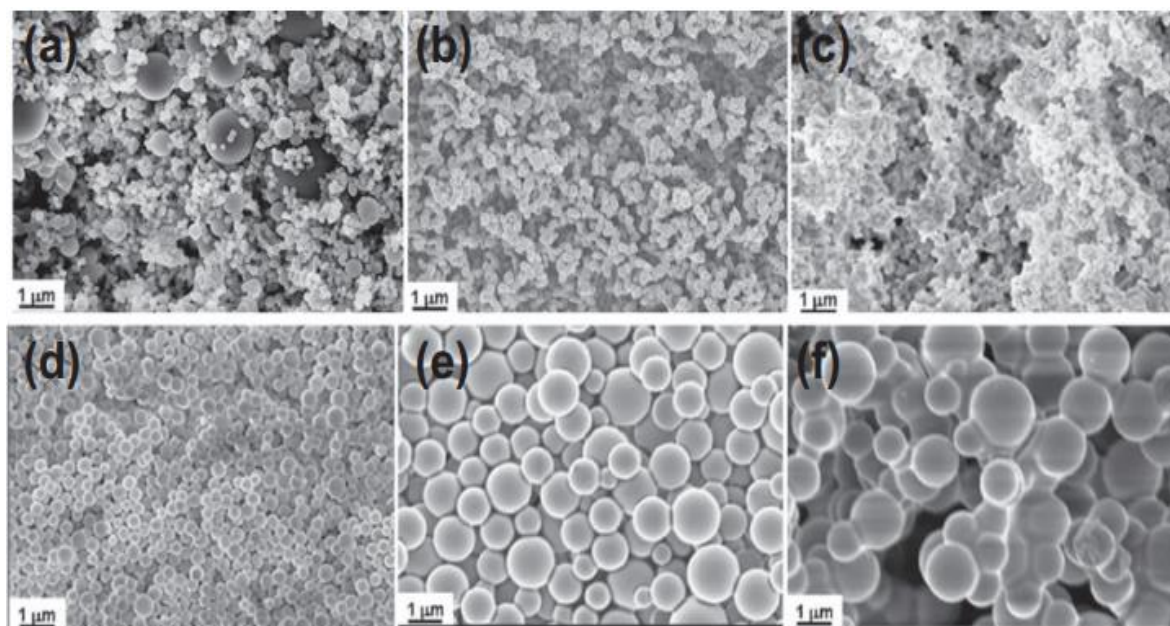
Materijali dobijeni iz biomase hidrotermalnom metodom pokazuju dobro razvijenu aromatičnu prirodu, formiranu već u ranim fazama reakcije. Prema tome, pod blagim hidrotermalnim uslovima rada (180- 250 °C), celuloza reaguje prema reakcionoj šemi koja može biti više povezana sa klasičnim procesom pirolize, čak i ako tačni hemijski mehanizmi još nisu ispitani (slika 6, B).



Slika 6. Konverzija celuloze u hidrotermalnoj metodi: (a) preko HMF-a rezultira bogatom aromatičnom mrežom furana; (b) direktna aromatizacija [129].

Polazeći od glukoze kao prostog šećera koji nastaje od celuloze, dodat je još jedan prosti šećer kao polazni materijal a to je fruktoza, pošto se i u procesu hidrotermalne sinteze glukoza izomeriše u fruktozu [127]. Treći polazni material je saharoza, a ona se sastoji od jednog molekula glukoze i jednog molekula fruktoze. Glavni deo metode se sastoji od koraka u kome šećeri grade hidroksimetilfurfural (HMF), o čemu je reč u daljem delu teksta. Izrada opšteg mehanizma za transformaciju ugljenih hidrata kao i sirove biomase u hidrotermalnoj metodi je od ključnog značaja jer samo potpuno razumevanje hemijskih transformacija koje se javljaju tokom procesa hidrotermalne sinteze, omogućiće kontrolu nad morfologijom, poroznošću i funkcionalnošću. Zbog složenog sastava lignocelulozne biomase, u početku su korišćeni jednostavni ugljeni hidrati kao modelni sistemi kako bi se njihov mehanizam transformacije proučio u hidrotermalnoj metodi. Razlaganje šećera u podkritičkim vodenim uslovima odvija se kroz dehidraciju i kondenzaciju retro-aldolom [130]. Kod nižih temperatura ($T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), favorizovana je dehidracija [131]. HMF i furfural su poznati proizvodi za dehidraciju šećera [132]. Furfural se generiše od pentoze, kao što je ksiloza, dok je HMF izgrađen od heksoze,

kao što su fruktoza i glukoza. Glukoza je najaktuelnija šećerna jedinica u biomasi i glavni proizvod kisele hidrolize lignocelulozne biomase [127,131]. Prema tome, glukoza je najkorišćeniji polazni materijal za proizvodnju ugljenika pomoću hidrotermalne metode. Pod kiselim hidrolitičkim uslovima, hidrotermalni proces omogućava efikasno konverziju glukoze u HMF, što je dokazano po Lobry de Bruyn-Alberta van Ekstein (BER) transformacijama, što implicira da se glukoza izomeriše u fruktozu, a zatim dehidrira u HMF [127,133,134]. Pošto je HMF jedna od najperspektivnijih platformnih hemikalija na putu zamene petrohemijskih putem obnovljivih jedinjenja, izvršeno je veliko istraživanje efektivne proizvodnje reaktivnog derivata furana [135]. Najveći izazovi su pronalaženje odgovarajućih katalizatora za dehidraciju i brza ekstrakcija iz vodenog rastvora. Sa povećanjem vremena zadržavanja u vodenom rastvoru, HMF se zapravo razdvaja u levulinsku kiselinu i mravlju kiselinu, s jedne strane i na polimerni ugljenični materijal sa druge strane [131]. U zavisnosti od primenjenih uslova, tj. stepena karbonizacije, proizvodi se nazivaju humini, [136] hidrotermalni ugljenici [137] ili hidročadii [138]. Kao što je već pomenuto, ugljenični materijali pripremljeni na 140-220°C se nazivaju hidrotermalni ugljenici. Na slici 7 su prikazane tipične morfologije dobijene nakon hidrotermalne karbonizacije različitih mono- i disaharida i njihovih proizvoda razgradnje. Može se primetiti da su morfologije veoma slične za glukozu i fruktozu, kao i za proizvod razgradnje HMF (slika 7a, b, c) koji se sastoji od sferičnog oblika čestica agregiranih zajedno. Hidrotermalni tretman pentoze (npr. ksiloza, slika 7d), kao i njegovog produkta razlaganja furfural (Slika 7e) dovodi do odvojenih karbonskih sfera prečnika između 100 i 500 nm. Saharoza (slika 7f) je disaharid formiran iz glukoze i fruktozne veze između C1 na glukoznoj podjedinici i C2 na fruktoznoj jedinici. Dobijeni materijal je sastavljen od sfernih čestica čija veličina varira između 700 nm i 2 μm. Po uslovima HTC, saharoza se hidrolizuje u glukozu i fruktozu. Fruktoza počinje da formira hidročad putem HMF rute, dok se glukoza prvo izomeriše u fruktozu, a zatim formira HTC preko iste HMF rute. Zbog razlike u kinetici nukleacije i rasta, polidispersitet je veći u slučaju disaharida, kao i u slučaju lako hidrolizirajućih polisaharida kao što je škrob ili amilopektin [137].



Slika 7. SEM slike materijala dobijenih hidrotermalnom metodom na 180 °C: (a) glukoza; (b) fruktoza; (c) hidroksimetilfurfural (HMF); (d) ksiloza; (e) furfural; (f) saharoza [128].

2.9. Uklanjanje teških metala iz kontaminiranih vodenih rastvora

Adsorpcija je proces koji se može primeniti u većini fizičkih, bioloških i hemijskih sistema a zasniva na promeni koncentracije odgovarajućih komponenti na graničnoj površini faza heterogenog sistema a čiji su učesnici čvrsta faza kojom se uklanjaju supstance iz gasova ili tečnosti. Faza na čijoj površini dolazi do povećanja koncentracije neke od komponenata naziva se adsorbent, a komponenta koja se adsorbuje adsorbovana faza ili adsorbat [138-140]. Adsorpcija uključuje uklanjanje odgovarajuće supstance iz jedne faze zajedno sa njenim koncentrisanjem na površini druge. U skladu sa tim, svojstva adsorbenta koja određuju njegovu efikasnost su specifična površina i polarnost. U zavisnosti od prirode veza između adsorbenta i adsorbata, adsorpcija može biti fizička ili hemijska. Fizička adsorpcija je najčešće uzrokovana Van der Valsovim i elektrostatičkim silama između molekula adsorbata i atoma na površini adsorbenta.

U cilju prečišćavanja otpadnih voda, kao adsorbenti najčešće se koriste, aktivni ugalj, zeoliti, sintetske smole, kaolini itd [37, 45, 141, 142]. Poslednjih godina, posebna istraživanja se vrše u cilju korišćenja različitih polaznih materijala od bio otpada iz poljoprivredne i industrijske proizvodnje, a koja se pokazala kao dobar adsorbent za adsorpciju jona teških metala iz životnog okruženja [143,144]. Negativna strana ovih materijala koji se koriste kao adsorbenti je nizak adsorpcioni kapacitet, a samim tim i niska efikasnost za uklanjanje jona

teških metala. Sa druge strane, aktivni ugljениčni materijali pružaju visoku efikasnost u uklanjanju teških metala, ali ekonomski aspekt ovog komercijalnog adsorbenta često predstavlja ograničavajući faktor za njegovu upotrebu. Iako su dostupne različite vrste komercijalnih aktivnih ugljениčnih materijala, oni predstavljaju skup adsorbent koji je potreban u većim količinama, pa je iz tog razloga potrebna njihova adekvatna, dostupna, jeftina i lako regenerativna zamena.

Najzastupljeniji oblik zagađenja prirodnog okruženja jeste upravo zagađenje vodenih tokova teškim metalima. Izvori ove vrste toksina su različiti, a odlikuje ih akumulacija u životnoj sredini što dalje predstavlja nekontrolisan ulazak u lanac ishrane biljaka, životinja i ljudi jer nemaju mogućnost biorazgradivosti. Glavni izvori zagađenja vodnih resursa teškim metalima su industrijska postrojenja, železare, proizvodnja hemikalija, galvanizaciona postrojenja, prirodno rastvaranje i izluživanje tla. S obzirom na to da su teški metali nerazgradivi, koncentracija istih u otpadnim vodama iz industrijskih postrojenja mora biti ispoštovana zakonom definisanih dozvoljenih vrednosti pre ispuštanja u ekosistem. Najčešći oblik u kome se javljaju je jonski a u najtoksičnije metale spadaju aluminijum, kobalt, nikal, bakar, cink, kadmijum, živa i olovo. Razlog razvoja novih sistema za rešavanje ovakvih problema kada je u pitanju ekološko zagađenje, jeste upravo posledica njihovog uticaja. Teški metali spadaju u veoma toksine materije i izazivaju veliki broj hroničnih i neizlečivih bolesti, kako kod životinja tako i kod ljudi. S tim u vezi, veliko je interesovanje u nauci u ovoj oblasti istraživanja u cilju razvoja i otkrivanja novih unapređenih i efikasnih metoda za uklanjanje ovih zagađujućih supstanci [145-147]

U cilju prečišćavanja voda zagađenih teškim metalima razvijen je niz metoda koje se mogu primeniti, a to su: jonska izmena, hemijsko taloženje, elektrohemijske metode, filtracija, reverzna osmoza, membranski procesi, adsorpcija, itd. Adsorpcija je najčešće korišćena metoda u cilju prečišćavanja voda zagađenih teškim metalima koja zbog niza prednosti predstavlja veoma efektivnu i ekonomičnu metodu. Kao adsorbenti za uklanjanje teških metala iz vode, najčešće se koristi aktivni ugljenik [148-151], zeoliti i smole [152,153] kao i mnogi biomaterijali [154,155].

Tokom naučnih istraživanja u poslednjih deset godina, puno pažnje posvećeno je ispitivanju mogućnosti korišćenja sorbenata dobijenih iz biomase za adsorpciju teških metala. Korišćeni su različiti polazni materijali biomase koja se javlja kao otpad u poljoprivrednoj i industrijskoj proizvodnji, a koji su pokazali dobre karakteristike kao sorbenti za adsorpciju jona teških metala [144] ali koji sa sobom nose i određene nedostatke kao što je adsorpcioni kapacitet.

Aktivni ugljeni materijali su jako efikasni i imaju visok adsorpcioni kapacitet kada je u pitanju uklanjanje teških metala. Jedino ograničenje je visoka cena ovog komercijalnog materijala pa se sa tim u vezi nauka usmerava ka istraživanjima vezanim za dobijanje sorbenata odgovarajućih osobina i prihvatljive cene dobijanja istih. Poslednjih godina, veoma su popularna istraživanja u vezi sa dobijanjem aktivnih ugljeničnih materijala od jeftinih i lako dostupnih polaznih materijala biomase koji se nalaze kao otpad u industrijskoj i poljoprivrednoj proizvodnji [160,161,38-54].

U zavisnosti od sadržaja funkcionalnih grupa na površini sorbenta, određuje se materijal koji može biti sorbovan na površinu istog. Pošto aktivni ugljeni materijali imaju heterogenu površinu, njihova primena i sorpcioni kapaciteti su vrlo raznoliki. Dugogodišnjim istraživanjima se dokazalo da pored hidrofilnih ugljeničnih materijala koji sadrže kisele grupe na svojoj površini, takođe i hidrofobni ugljenični materijali mogu isto efikasno da adsorbuju teške metale. Parametri materijala koji određuju kapacitet adsorpcije jona teških metala su: hemijski sastav površine adsorbenta predstavljena sadržajem površinskih funkcionalnih grupa i njihove prirode, specifična površina i poroznost, pH vrednost sistema, površinsko naelektrisanje ugljeničnog materijala, kao i prisustvo nekog drugog elektrolita koji može ući u interakciju sa jonima metala i aktivnih mesta na površini adsorbenta [162].

Kao što se može videti iz dosadašnjih istraživanja [162], ispitivanjem mehanizama adsorpcije može se zaključiti da na adsorpciju jona teških metala utiču i elektrostatičke i neelektrostatičke interakcije, kao i hemijske interakcije između jona metala i površinskih funkcionalnih grupa sorbenta. U procesu interakcije kiseoničnih grupa i jona teških metala, dolazi do zamene mesta protona iz fenolnih i karboksilnih grupa jonima teških metala iz vodenog rastvora. Prisustvo ovakvih interakcija se dokazuje padom pH vrednosti rastvora iz kog se vrši adsorpcija: pad pH vrednosti je veći sa porastom inicijalne koncentracije jona teških metala, što ukazuje na to da veća količina metala oslobađa više H^+ jona i na taj način utiče na pad pH vrednosti.

Pošto elektrostatičke interakcije i hemija površine materijala igraju glavnu ulogu u adsorpciji teških metala, može se zaključiti da se odgovarajućom modifikacijom i funkcionalizacijom površine materijala može uticati na povećanje adsorpcionog kapaciteta ugljeničnih materijala.

2.10. Zagađujuće organske boje i njihova podela

Boje su supstance koje poseduju svojstvo apsorpcije vidljive svetlosti i koje se uopšteno mogu podeliti na organske i neorganske. Obe grupe se mogu podeliti u više podgrupa, na prirodna i sintetička jedinjenja, ali ova vrsta podele može biti konfuzn ukoliko se uzme u obzir činjenica da se neka prirodna jedinjenja danas dobijaju veštačkim putem [163-166]. Postoji podela obojenih supstanci na boje i pigmente. Idealni pigmenti se karakterišu osobinom nerastvorljivosti u medijumu u kome se nanose na supstrat, a za supstrat se vezuju pomoću dodatnih jedinjenja (npr. polimeri). Boje se dele na delimično ili potpuno rastvorne u medijumu iz koga se nanose, i poseduju specifičan afinitet prema supstratu.

Još od davnih dana, boje koje su bile biljnog ili životinjskog porekla, koristile su se za bojenje kože i tekstila. Osnova prve industrijske proizvodnje boja je bila hemijska sinteza anilin ljubičaste boje (Mauveine, Perkin-a 1856.) [167].

Značajan deo industrije u većini ekonomski vodećih država predstavlja proizvodnja boja. Jasno je da su tekstilne sintetičke boje jeftinije, jednostavnije za upotrebu i da imaju bolju pigmentaciju i tehničke performanse od prirodnih boja upotrebljivanih na tradicionalni način. Na početku istorijskog perioda proizvodnje boja, 90% boja bilo je sintetskoičkog porekla, a azo boje su se nametnule kao dominantna grupa.

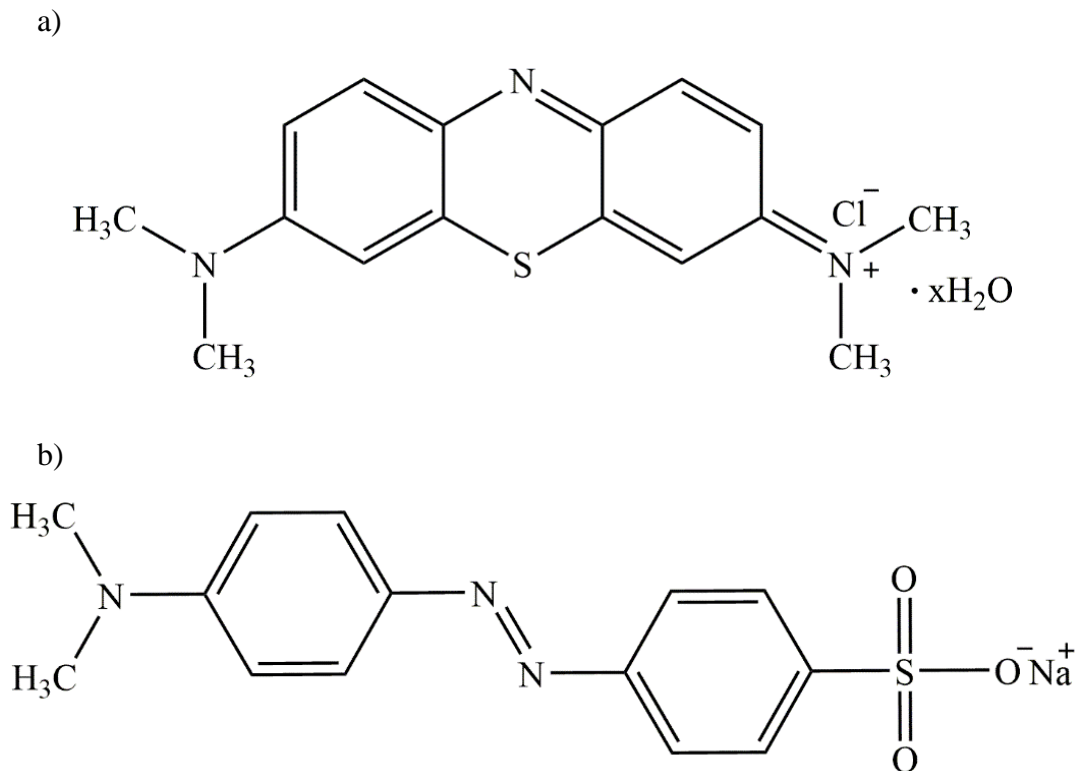
Veliki i brz napredak industrije boja povezan je sa tekstilnom i industrijom kože. U tekstilnoj industriji pamuk i poliestar se proizvode u najvećim količinama, što za posledicu ima velika ulaganja u proizvodnju boja koje se koriste za bojenje ovih vlakana. Obojeni materijali i boje zagađuju životnu sredinu, tako što se puštaju u otpad kroz raznovrsne industrijske procese kao što su tekstilna, prehrambena, industrija hrane, kože i plastike. Nestabilna priroda većine boja u okruženju čine njihovo uklanjanje iz otpadnih voda

Obaveznim aspektom u zaštiti i očuvanju okruženja. Postoje različiti fizičko-hemijski procesi i metode koje se koriste za uklanjanje boja iz otpadnih voda. Među njima ,adsorpcija je jedna od najefikasnijih [168-171]. Nove i savremene studije uključuju istraživanje novih materijala (adsorbenata) koji se koriste u procesu adsorpcije i predstavljaju jako širok spektar istraživanja. Kao što je poznato, postoji veliki broj materijala koji se koriste u procesima adsorpcije za uklanjanje ciljanih jedinjenja. Međutim, adsorbenti koji univerzalnog karaktera, ne pokazuju veliku efikasnost kada su u pitanju određene primene i na svakom materijalu [172]. Aktivni ugljenični materijali se široko koriste kao adsorbenti za uklanjanje različitih zagađujućih materija usled visokog kapaciteta adsorpcije. Međutim, postoji i negativna strana procesa a to su relativno visoki troškovi rada, regeneracije, i teško je izdvajanje tretiranog

aktivnog ugljenika od rastvora nakon upotrebe. Obično efikasnost svakog procesa adsorpcije u velikoj meri zavisi od fizičko-hemijskih svojstva adsorbenata. Dakle, obnovljivost, dostupnost i operativni troškovi postaju primarni značaj aspekte procesa adsorpcije. Pretraživanje literature pokazalo je da je ponašanje adsorpcije boja na različitim adsorbentima ispitano su korišćenjem šaržnih eksperimenata [173-179].

Zapravo, sa industrijske tačke gledišta, proces uklanjanja boja i/ili obojenih jedinjenja koristeći tehnike adsorpcije izvedene u kolonama se smatraju veoma korisnim zbog njihove prilagodljivosti za raznovrsne procese, manjih reagensa i shodno tome niskim troškovima procesa.

Metil oranž (MO) i metilen plavo (MP) u dve boje koja se koriste u jako širokim spektrima primene. Metil oranž je azo (-N = N-), grupno jedinjenje sa grupom dietilamina u jednoj od aromatičnih prstenova. Kada je jonizovano u vodi, negativno napunjen proizveden je hromofor, tako da je metil oranž poznata i kao anjonska ili kisela boja. Međutim, etilen plavo je boja tiazina, sa hromoforom vezanim za pozitivnu sulfon grupa (obično kaoaminska so ili jonizovani imin), tako da je poznata i kao kationska boja ili osnovna boja [180]. Molekulska struktura MO i MP može se videti na slici 8.



Slika 8. Hemijska struktura boja a) metilen plavog i b) metil oranž

2.11. Termijske analize i kinetika termičke degradacije

Termogravimetrijska analiza (TGA) funkcioniše na principu registrovanja promene mase uzorka u toku zagrevanja ili hlađenja uzorka. Temperature na kojima se vrše odgovarajuće promene su karakteristične za pojedine elemente i služe za njihovu identifikaciju i utvrđivanje njihovog prisustva u uzorku. Istovremeno, TGA se koristi i za kvantitativna ispitivanja, s obzirom na činjenicu da je promena mase direktno proporcionalna količini prisutnog elementa u ispitivanom uzorku. TGA i DTA su komplementarne metode i rezultati dobijeni jednom tehnikom potvrđuju rezultate druge. DTA, ipak, ima širi opseg primene u odnosu na TG određivanja. TGA ne registruje promene u materijalu u kojima ne dolazi do promena mase, na primer promene fazne transformacije uzorka.

Na osnovu izmerenih promena mase u funkciji vremena pri TG analzi, mogu se odrediti važni podaci kao što su: stabilnost na temperaturne promene, temperatura razlaganja, oksidaciona stabilnost, sadržaj vlage, itd. Princip ispitivanja uzorka klasičnom TG analizom vrši se na sledeći način: sprášeni uzorak se stavlja u tigl od platine ili keramike, koji se u peći postavlja na odgovarajući nosač. Na nosaču se pored tigla sa uzorkom nalazi i tigl sa referentnim materijalom koji ne menja masu sa promenom temperature. Tiglovi su preko nosača povezani odgovarajućom elektronikom sa vagom tako da svaki tigl predstavlja praktično jedan tas na vagi. Kada prilikom zagrevanja dođe do promene mase u uzorku vaga izađe iz stanja ravnoteže. Da bi se vaga vratila u ravnotežu uređaj šalje električni signal koji je proporcionalan promeni mase, zahvaljujući kome se vaga ponovo vraća u stanje ravnoteže. Električni signal koji je potreban za vraćanje vage u ravnotežu se preko odgovarajuće elektronike prevodi do računara, na kojem se u odgovarajućem softveru on i vizualizuje u obliku odgovarajućeg pika. Kod DTA analize, meri se razlika u temperaturama referentnog i ispitivanog uzorka pomoću odgovarajućeg termopara čiji su vrhovi postavljeni tako da što preciznije i tačnije mere svaku promenu temperature. Vrhovi termopara mogu biti postavljeni ili ispod tiglova ili uronjeni u uzorak i referentni materijal. Referentni materijal je termostabilan i pri zagrevanju u njemu se ne dešavaju nikakve temperaturne promene. Kada se u uzorku desi promena, preko termopara se ona registruje i preko odgovarajuće elektronike prenosi do računara gde se u odgovarajućem softveru takva promena beleži u obliku pika, egzotermnog ili endotermnog u zavisnosti od toga o kakvoj je promeni u uzorku reč. Položaj pika omogućava da se uradi identifikacija hemijske vrste koja je učestvovala u datoj promeni, dok je veličina pika zavisna od količine te hemijske vrste koja učestvuje u datoj promeni.

Mogućnost korišćenja DTA za identifikaciju i praćenje promena faznog sastava u toku zagrevanja se zasniva na činjenici da svakoj promeni u materijalu odgovara toplotni efekat koji se beleži na termogramu i da su svi toplotni efekti karakteristični za konkretni ispitivani materijal. Svaka ispitivana supstanca ima svoju karakterističnu diferencijalno termijsku krivu sa endotermnim i egzotermnim pikovima. Za njenu analizu koriste se metode upoređivanja sa odgovarajućim standardima koji se nalaze u katalogima DTA krivih. DTA se može koristiti i za kvantitativna ispitivanja, što zahteva precizno određivanje površine pikova. Važno je napomenuti da DTA analiza nije dovoljna za potpunu identifikaciju i kvantifikaciju sastava ispitivanog uzorka i da se ova tehnika, kao i TG analiza uglavnom koristi u kombinaciji sa drugim tehnikama.

Rezultati dobijeni termogravimetrijskom ili diferencijalnom termijskom analizom se pored identifikacije i/ili kvantifikacije pojedinih komponenti ispitivanog uzorka mogu koristiti i za određivanje termijske degradacione kinetike. Iz rezultata određivanja termijske degradacione kinetike mogu se dobiti informacije koje su posebno značajne sa aspekta potencijalne upotrebe ispitivanog materijala kao izvora energije.

Korišćenje komercijalnih aktivnih ugljenika i ugljeničnih materijala je uglavnom usmereno ka zaštiti životne sredine i uklanjanju (adsorpciji) različitih zagađivača iz kontaminiranih voda ili vazduha. Međutim jedan od glavnih problema pri njihovoj upotrebi je pored u osnovi skupih materijala koji se koriste za njihovo dobijanje i nemogućnost regeneracije nakon upotrebe. Jednom upotrebljeni materijal se shodno tome mora skladištiti i kao takav konzervirati i/ili čuvati što zahteva trošenje odgovarajućih resursa (u ljudstvu, prostorni resursi, finansijski resursi i sl.). Sa druge strane, s obzirom da je prirodnih resursa sve manje i manje, sve je više istraživanja koja se odnose na pronalaženje mogućnosti ponovne upotrebe već upotrebljenih ili otpadnih materijala. Iz tog razloga iako je upotreba aktivnih ugljenika kao osnovnih izvora energije u osnovi ekonomski neisplativa, potencijalna upotreba već iskorišćenih aktivnih ugljenika u tu svrhu mogu u određenom stepenu pomoći u očuvanju životne sredine.

Sagorevanjem već upotrebljenih aktivnih ugljenika sa jedne strane može omogućiti smanjenje potrošnje materijala koji se uglavnom koriste u tu svrhu, dok sa druge strane, na ovaj način se rešava problem skladištenja i trošenja resursa na odlaganje već upotrebljenog materijala. Da bi se u ovu svrhu aktivni ugljenični materijali mogli koristiti neophodno je uraditi najpre uraditi ispitivanje njihovog potencijala za takvu namenu i u tu svrhu praćenje termijske degradacione kinetike može u značajnoj meri da pomogne.

3. PREDMET I CILJ RADA

Zbog konstantnog povećanja koncentracije zagađivača u životnom okruženju, kao što su boje i teški metali koji u prirodu dospevaju preko industrijskih otpadnih voda, veoma je važno razviti nove usavršene materijale koji bi poboljšanim adsorpcionim svojstvima omogućili efikasno uklanjanje pomenutih zagađivača. S obzirom na to da je upotreba komercijalnih aktivnih ugljenika u ovu svrhu zbog visoke cene dobijanja još uvek ograničena, upotreba novih, ekoloških i ekonomski isplativih materijala omogućila bi uklanjanje pomenutih zagađivača na lako dostupan i efikasan način.

Predmet ove teze je optimizacija uslova dobijanja aktivnih ugljениčnih materijala, korišćenjem različitih saharida kao početnih sirovina i različitih aktivacionih sredstava, u cilju dobijanja materijala koji su usavršeni i boljih karakteristika od onih koji su već poznati iz literature. Primenjenim postupcima sinteze, a zatim karakterizacijom aktivnih ugljениčnih materijala, dobijeni su novi materijali unapred definisanih osobina, koji bi se potencijalno mogli koristiti u svrhu uklanjanja organskih i neorganskih zagađivača iz životne sredine.

Pored sinteze ugljениčnih materijala i njihove karakterizacije, predmet rada bilo je ispitivanje efikasnosti dobijenih materijala u uklanjanju jona teških metala i boja iz kontaminiranih vodenih rastvora.

Za potencijalnu primenu adsorbenta veoma je važno izvršiti njegovo ispitivanje kako u laboratorijskim, tako i u realnim sistemima. Iz tog razloga, predmet rada bilo je i ispitivanje efikasnosti dobijenih aktivnih ugljениčnih materijala u procesu uklanjanja jona teških metala iz otpadne vode iz jalovišta flotacije rude olova i cinka.

4. EKSPERIMENTALNI DEO

4.1. Hidrotermalna metoda i aktivacija ugljeničnih materijala

Osnovne karakteristike materijala prvenstveno zavise od odabira polaznog materijala. Dobijeni materijali bi trebalo da ispunjavaju određene uslove da bi mogla da se izvrši određena primena. U ovom radu, korišćeni saharidi kao polazni materijali su glukoza, fruktoza i saharoza. Proces sinteze aktivnog ugljeničnog materijala je izvršen u dva koraka i to: prvi korak je bio hidrotermalna sinteza čvrstog materijala, bogatog ugljenikom, iz vodenog rastvora šećera i drugi korak: aktivacija i karbonizacija dobijenog materijala korišćenjem tri hidroksida KOH, NaOH i LiOH.

Hidrotermalni postupak je izvršen pod različitim uslovima, prvenstveno da bi se ispitao uticaj parametara procesa sinteze na karakteristike dobijenog materijala. Za sva tri polazna materijala izvršena je hidrotermalna sinteza na tri različite temperature, 160, 200 i 240 °C, dve koncentracije polaznog materijala, 0.5. i 1 mol/dm³ i tri različita vremena zadržavanja, 12, 24 i 48 h. Uzorci koji su imali najoptimalnije karakteristike su odabrani za dalja ispitivanja, a to su uzorci dobijeni na 240 °C, sa koncentracijom od 1 mol/dm³ i vremenom zadržavanja od 24 h. Hidrotermalna sinteza je izvršena u sušnici, u čeličnom autoklavu sa teflonskim uloškom, zapremine 50 mL, gde je zapremina vodenog rastvora bila 16.33 mL, tj 1/3 od ukupne zapremine autoklava, pod autogenim pritiskom. Pripremljeni uzorci su isprani, osušeni i pripremljeni za proces aktivacije.

Drugi korak je karbonizacija i aktivacija hidročadi tj. čvrstog materijala dobijenog u postupku hidrotermalnog procesa. Na sobnoj temperaturi izvršeno je mehanohemijsko mešanje uzoraka sa hidroksidom u odnosu 1:3. Posle mehaničkog mešanja koje je izvršeno u avanu u trajanju od 15 min u cilju postizanja što bolje homogenizacije, uzorak je karbonizovan u cevnoj peći, na temperaturi od 750 °C, sa vremenom zadržavanja od 1 h, u N₂ atmosferi, protokom od 200 mL/min i korakom zagrevanja od 5 °C/min. Dobijeni materijal je ispran do pH vrednosti destilovane vode, osušen u sušnici na 100 °C i podvrgnut je daljoj analizi.

4.2. Karakterizacija dobijenih aktivnih ugljeničnih materijala

4.2.1. Elementarna analiza

Elementarna analiza je metoda karakterizacije materijala kojom se određuje ukupni sadržaj ugljenika, azota i vodonika u materijalu. Ispitivanje aktivnih ugljeničnih materijala je izvršeno na LECO elementarnom analizatoru, model CHN 628. Opseg rada instrumenta za određivanje sadržaja ugljenika je od 0.02 mg do 175 mg, sadržaja vodonika od 0.1 mg do 12 mg and sadržaja azota od 0.04 mg do 50 mg. Opsezi preciznosti instrumenta su: za ugljenik (0.01 mg), vodonik (0.05 mg) i azot (0.02 mg). Helijum (99,995 %) je korišćen kao gas, a uzorci aktivnih ugljeničnih materijala su spaljeni u struji čistog kiseonika (99,995 %). Pre svakog merenja, izvršena je verifikacija uz pomoć etilendiamintetrasirćetne kiseline (EDTA) kao referentnog materijala. Termička i elementarna analiza su izvršene na Vario EL III C, H, N, S/O Elemental Analyzer (Elementar, Langensfeld, Germany). Potrebno je naglasiti da instrument nije u mogućnosti da detektuje sadržaj kiseonika pa se vrednost njegovog udela u ispitivanom uzorku dobija oduzimanjem zbira udela ostalih elemenata od 100%.

4.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) predstavlja veoma efikasnu morfološku metodu karakterizacije materijala koja daje mogućnost posmatranja veoma sitnih čestica materijala i na taj način veoma precizno odrediti morfologiju i dimenzije. Princip rada uređaja se zasniva na rasejanju visokoenergetskih elektrona sa površine pripremljenog uzorka. Posledica interakcije upadnih elektrona i atoma površine uzorka uzrokuje pojavu različitih efekata (emisija sekundarnih, refleksionih i Ožeovih elektrona, kontinualnog i karakterističnog rendgenskog zračenja i katodne luminiscencije). Za formiranje slike, najvažniji efekat je detekcija sekundarne elektronske emisije sa površinskog sloja debljine (0,5 - 3 nm ispod površine). Prinos sekundarnih elektrona zavisi od ugla između upadnog elektronskog snopa i ispitivane površine, od rednog broja prisutnih atoma i naravno od morfologije uzorka. Za uspešno analiziranje uzorka, mora biti ispunjen uslov da uzorak bude neisparljiv kako bi se u sistemu održao visoki i kontinualni vakuum. Veoma je važno da je uzorak elektroprovodan, ako ne celom zapreminom, onda bar na površini i uzemljen kako bi se sprečila akumulacija naelektrisanja na površini. Ukoliko uzorak nije neprovodni, on se naelektriše kada se izloži snopu elektrona što dovodi do akumuliranja grešaka prilikom analize. Naparavanje uzoraka se u tom slučaju vrši ultratankim provodnim materijalima, najčešće zlatom, a može da se upotrebi

i platina, iridijum, osmijum, hrom itd, pri čemu nastala provodna prevlaka sprečava akumulaciju statičkog naelektrisanja na površini uzorka u procesu emisije elektrona. U slučaju da je uzorak elektroprovodan, čestice interaguju sa visokoenergetskim elektronima i tako obezbeđuju povratne informacije u obliku mikrografova. Poželjno je da se uzorak naparava čak i kada poseduje dovoljnu provodljivost da bi bilo postignuto povećanje inteziteta signala i rezolucija, posebno u slučajevima ako se ispituje uzorak koji sadrži element sa niskim atomskim brojem.

Princip rada SEM uređaja se zasniva na emisiji elektronskog snopa iz elektronskog pištolja koji sadrži volframovo vlakno ili lantan heksaborid. Snop elektrona je usmeren od strane jednog ili dva kondenzatorska sočiva na poziciju postavljenog uzorka koja ima dimenzije od oko 0,4 nm do 5 nm u prečniku i poseduje energiju u opsegu od nekoliko stotina eV do 40 KeV. Prilikom kontakta, tj interakcije primarnog snopa elektrona i uzorka, elektroni gube energiju a jačina njihove interakcije zavisi od jačine početne energije elektrona, atomskog broja atoma i gustine ispitivanog uzorka. U analizi se takođe mogu koristiti različiti elektronski pojačavači u cilju pojačavanja signala koji se prikazuju kao varijacija u osvetljenosti na katodnoj cevi uređaja. Preciznost analize uzoraka može biti sa uvećanjem u opsegu od 10 do 500000 puta.

U ovoj doktorskoj disertaciji su prikazani rezultati u vidu mikrografova uzoraka dobijeni sa dva različita uređaja: visoko–rezolucioni skenirajući elektronski mikroskop na bazi jakih polja FEG–SEM (FEG–field emission gun) TESCAN MIRA3 XMU i skenirajući elektronski mikroskop SEM JEOL JSM 6610LV sa uređajem za energetska disperzivnu spektroskopiju X-zračenja (EDS, model: X-Max Large Area Analytical Silicon Drift connected with INCAE nergy 350 Microan). U cilju postizanja odgovarajuće provodnosti, uzorci su prvo u odgovarajućoj količini naneti na nosače a posle napareni zlatom. Ovim postupkom je izbegnuto nagomilavanje negativnog naelektrisanja na površini ugljeničnog uzorka, koje bi promenom pravca upadnog elektronskog snopa kao i elektrona emitovanih sa površine materijala, moglo negativno da utiče na formiranje slike.

4.2.3. Raspodela veličina čestica

Određivanje raspodele veličine čestica datih uzoraka izvršeno je uz pomoć SEM slika i programa za analizu slike *Image Pro Plus*. Ovaj program je napravljen za istraživače i tehničare kojima su potrebna napredna rešenja u cilju analize slike i rešenja za prikupljanje

podataka. Pokazao se kao vodeći program za analizu slike u mnogim industrijama jer pruža čitav spektar korisnih informacija za sakupljanje podataka, analizu, merenje, stavljanje u arhivu, izradu raporta i prikazivanje slika. Image Pro Plus pruža korisnicima brzo i efikasno snimanje, organizaciju, čuvanje, export i import slika. Uz pomoć odgovarajućih naredbi u programu, izvršeno je merenje prečnika čestica na dobijenim SEM slikama. Dobijene vrednosti su prenete u *Excel*, odakle je izvršeno prikazivanje rezultata u formi histograma.

4.2.4. Određivanje specifične površine i poroznosti

Specifična površina dobijenih ugljeničnih materijala, definisana kao specifična površina po jedinici mase materijala, određivana je na osnovu količine adsorbovanog gasa (adsorbata - N₂) po jedinici mase adsorbenta (aktivnog ugljeničnog materijala) u zavisnosti od relativnog pritiska adsorbata. Izračunavanje specifične površine materijala vršeno je na osnovu određivanja adsorpcionih i desorpcionih izoterma azota u statičkim uslovima, na temperaturi tečnog azota (- 196 °C). Za ova merenja korišćen je Micromeritics (model TriStar II 3020) uređaj. Specifična površina je izračunata po BET metodi, koja se zasniva na pretpostavci da se adsorpcija gasa vrši u monomolekulsom sloju. Mereni su promena mase adsorbenta usled adsorpcije azota koji se uvodi u sistem i pritisak azota. Na osnovu dobijenih rezultata vršeno je crtanje adsorpcione izoterme primenom BET jednačine:

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad (4.1)$$

u kojoj je p - pritisak azota, p_0 - pritisak zasićene pare (napon pare) azota na temperaturi T , n - količina (mol) adsorbovanog azota po jedinici mase adsorbenta pri relativnom pririsku p/p_0 i temperaturi T , n_m - količina (mol) adsorbovanog azota u monomolekulsom sloju po jedinici mase adsorbenta pri istim uslovima temperature i pritiska i C - konstanta.

Iz nagiba i odsečka linearnog dela adsorpcione izoterme, koja je obično linearna u opsegu relativnog pritiska azota $0.05 < p/p_0 < 0.35$, određena je količina adsorbovanog gasa u monomolekulsom sloju n_m , a zatim izračunata vrednost specifične površine praha S (m²/g) na osnovu izraza:

$$S = n_m a_{N_2} N_A \quad (4.2)$$

u kome je N_A Avogadrov broj ($6,0210^{23} \text{ mol}^{-1}$), dok a_{N_2} predstavlja površinu poprečnog preseka molekula azota ($16,210^{-20} \text{ m}^2$).

Iz određenih izoterma svih sintetisanih aktivnih ugljeničnih materijala izračunate su vrednosti specifičnih površina uzoraka - S_{BET} , raspodela veličina pora, mezoporoznost uključujući spoljašnju površinu - S_{mezo} i zapremina mikropora - V_{mikro} . Raspodela veličina pora određena je primenom BJH metode [181] iz desorpcionog područja izoterma, dok su mezoporozna površina (zajedno sa spoljašnjom površinom) i mikroporozna površina određene α_s metodom [182-185]. Mikroporozna površina S_{mikro} izračunata je oduzimanjem mezoporozne površine S_{mezo} od ukupne specifične površine S_{BET} koja je izračunata primenom BET jednačine.

4.2.5. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) se primenjuje u cilju kvalitativne analize velikog broja materijala različitog porekla, a takođe i za analizu aktivnih ugljeničnih materijala. Dati uzorak se analizira na različitim frekvencijama infracrvenog zračenja, tako da se na svakoj vrednosti koja odgovara individualnim energijama veza, očekuje apsorpcija zračenja i sa tim u vezi, javljaju se pikovi karakteristični za određenu funkcionalnu grupu. Različitoj raspodeli pikova u spektru odgovara različit fenomen hemijske veze u datom molekulu. Furijeova analiza obezbeđuje smanjenje šuma, upotrebu viših energija u analizi i bolju rezoluciju spektara. Dobijeni pikovi u spektru se, na osnovu podataka iz literature, pripisuju određenim funkcionalnim grupama. Poslednjih godina, objavljen je veliki broj naučnih radova gde je izvršena ova vrsta karakterizacije aktivnih ugljeničnih materijala. Spektri uzoraka aktivnih ugljeničnih materijala snimljeni u transmisionom modu i pripremljeni su uz pomoć KBr pilule. Praškast i osušeni uzorak pod visokim pritiskom komprimuje se u smeši sa čvrstim kalijum-bromidom visoke čistoće.

Infracrveni spektri sa Furijeovom transformacijom (FT-IR) aktivnih ugljeničnih materijala i su snimani u transmisionom modu, između 400 i 4000 cm^{-1} , pri rezoluciji od 4 cm^{-1} , pomoću FT-IR BOMEM spektrometra (Broun & Hartmann). Uzorci su potpuno usitnjeni sa kalijum-bromidom (KBr), na oko 1–2 mas% uzorka u odnosu na KBr, i dobijeni prah je upresovan u providnu pilulu uz pomoć hidraulične prese.

4.2.6. Rendgenostruktorna difrakciona analiza (XRD)

Metoda rendgenske difraktometrije, XRD na polikristalnom materijalu je metoda koja ima široku primenu za analizu i karakterizaciju materijala. Ova metoda karakterizacije koristi se za identifikaciju faza, određivanje kristalne strukture, kvantitativnu analizu, analizu strukturnih podataka i parametara. Mnogi mikro i nano materijali kao što su neorganski i organski materijali, keramika, minerali, metali i kompozitni materijali mogu biti ispitani ovom metodom karakterizacije. Broj podataka koji se mogu dobiti o ispitivanom materijalu zavise od pripreme i karakteristika uzoraka, složenosti njegove strukture, kao i kvaliteta eksperimentalnih podataka. Uzorci mogu biti pripremljeni na različite načine npr mlevenjem ili presovanjem a karakteristike istih uzoraka kao što su veličina kristalita, nesavršenosti u strukturi materijala i veličina kristalita takođe mogu uticati na dobijanje informacija o materijalu. Važan uticaj ima broj atoma u asimetričnoj jedinici, zapremina jedinične ćelije, simetrija, kao i karakteristike uređaja i uslovi prikupljanja podataka. Osim čvrstih, praškastih uzoraka, ovom metodom mogu se analizirati i veliki uzorci i tanki filmovi.

Za dobijanje informacija o kristalnoj strukturi materijala koriste se zračenja čije talasne dužine odgovaraju međuatomskim rastojanjima u kristalima. Rendgensko zračenje je elektromagnetno zračenje čija se energija fotona nalazi u opsegu od 100 eV do 100 KeV. Talasna dužina rendgenskog zračenja je uporediva sa rastojanjem između susednih atoma u kristalu, tako da su rendgenski zraci pogodni za određivanje strukturnog uređenja atoma i molekula različitih materijala. Princip rada može biti opisan na sledeći način: Rendgenski zraci nastaju u rendgenskoj cevi kada usmereni snop elektrona, ubrzan prolaskom kroz polje visokog napona, udari u stacionarnu ili rotirajuću anodu. Prilikom interakcije elektrona i atoma anode, emituje se kontinuirani spektar rendgenskog zračenja, koji se naziva belo zračenje. Kad napon na rendgenskoj cevi dostigne određenu kritičnu vrednost karakterističnu za metal od koga je napravljena anoda (eksitacioni potencijal), elektroni koji padaju na anodu poseduju dovoljno energije da izbace elektron iz omotača atoma koji grade anodu. Elektron sa višeg energetskog nivoa popunjava nastalo upražnjeno mesto a energija koja se oslobađa na ovaj način, predstavlja karakteristično rendgensko zračenje. Anoda rendgenskih cevi najčešće je izgrađena od Cu i Mo, koji emituju energiju rendgenskog zračenja od 8 KeV (za Cu) i 14 KeV (za Mo) sa odgovarajućim talasnim dužinama od 1,54178 Å (Cu) i 0,71069 Å (Mo).

U cilju ispitivanja materijala najčešće se koriste difraktometri za prah sa tzv. parafokusnom Breg-Brentano (Bragg-Brantano) geometrijom. Uz pomoću difraktometra mere

se inteziteti i 2θ uglovi, a vrednosti za međuslojna rastojanja se izračunavaju pomoću poznate Bragove (Bragg) jednačine (Bragg et Bragg, 1913):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.3)$$

gde je: d - međuslojno rastojanje nekog niza kristalografskih ravni, θ - upadni ugao zraka u odnosu na te ravni, n - ceo broj, λ - talasna dužina rendgenskih zraka.

Pripremljeni uzorci aktivnih ugljeničnih materijala su snimani na rendgenskom difraktometru za polikristalne uzorke Ultima IV Rigaku (Rigaku Corporation 3-9-12, Matsubara-cho, Akishima-shi, Tokyo 196-8666, Japan) difraktometar (with $N^*=3$), opremljen sa bakarnom katodom K 1,2 izvora zračenja (generatora napona od 40.0 kV i generatora struje od 40.0 mA). Ispitivani uzorci su snimani u rasponu od 5 do $80^\circ 2\theta$, sa korakom skeniranja od 0.02° i pri brzini skeniranja od 2°min^{-1} . Identifikacija faza u uzorcima obavljena je pomoću programa Rigaku PDXL2.

4.2.7. Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija kao metoda vibracijske spektroskopije primenjena je u cilju određivanja vibracijskih svojstava sintetisanih nanoprahova. Predstavlja nedestruktivnu metodu koja se zasniva na delovanju monohromatskog laserskog zračenja u vidljivoj oblasti koji predstavlja izvor ekscitacije i merenju difuzno rasute svetlosti sa uzorka koji ima izmenjenu frekvenciju od upadne svetlosti a to je Ramansko rasejanje. Pošto su vibracije kristalne rešetke veoma osetljive na interakcije najbližih suseda, merenjem Raman spektara mogu se detektovati lokalno atomsko uređenje i kratkodometno uređenje u nanosistemima.

Princip delovanja Ramanskog efekta je odavno opisan u literaturi, kao i mehanizmi nekih sličnih efekata u okviru ramanskog rasejanja [186,187]. Na uzorak se usmerava monohromatski snop svetlosti koja biva propuštena, reflektovana ili će skrenuti sa svoje putanje kretanja kao difuzna svetlost. Ako se frekvencija difuzno rasute svetlosti ne promeni, ovaj deo zračenja se naziva Rajlijevo zračenje i pokazuje da intenzitet difuzno rasute svetlosti zavisi od talasne dužine svetlosti i da difuzno rasuta svetlost ima istu frekvenciju kao upadna svetlost. Manji deo difuzno rasute svetlosti ima različitu frekvenciju od upanog zraka i taj efekat se naziva Ramanski efekat ili efekat vibracionog rasejanja i njemu odgovaraju sledeće frekvencije:

$$r = a_i \quad (4.4)$$

gde r i a_i predstavljaju odgovarajuću frekvenciju jednog od tipova vibracija poliatomskog uzorka

$$i = \Delta\nu = |v_0 - v_i|, \quad (4.5)$$

gde je v_0 frekvencija upadne svetlosti, a v_i frekvencija ramanski rasute svetlosti. Razlika frekvencija tj. $\Delta\nu$, između upadne i rasute svetlosti je karakteristika molekula za datu upadnu frekvenciju.

Ramanski spektar je direktno u funkciji structure molekula i prirode hemijskih veza. U Ramanskom spektru, za razliku od IC spektroskopije, videće se i otpuno simetrične vibracije. Ramanske frekvencije odgovaraju onima u infracrvenoj oblasti, tako da su ove dve metode kompatibilne.

Energija koja je dobijena ili izgubljena u kristalnoj rešetki se kompenzuje, ili smanjenjem ili povećanjem učestanosti rasute svetlosti. Zahvaljujući tome, kristalna struktura i kvalitet materijala mogu se odrediti čak i pri vrlo malim dimenzijama (reda veličine parametra kristalne rešetke).

Za merenje Raman spektara na sobnoj temperaturi svih sintetisanih nanoprahova korišćen je spektrometar za Raman spektroskopiju Jobin Yvon, model T64000. Kao izvor svetlosti primenjen je Ar^+/Kr^+ jonski kontinualni laser na talasnoj dužini od 514.5 nm u spektralnom opsegu 200 - 800 cm^{-1} .

U eksperimentu je korišćen Symphony 1024 × 256 Cryogenic Open Electrode CCD detektor. Veličina piksela iznosi 26 μm × 26 μm , a površina slike je 26.6 mm × 6.7 mm. Električni signal iz detektora se pojačava u predpojačivaču, a zatim se preko brojača skuplja u računar.

T64000 sistem je opremljen sa tri holografski zapisane rešetke koje imaju 1800 zarez/mm i definišu spektralni interval od 0 - 950 nm. Disperzija na 600 nm iznosi 17.68 cm^{-1}/nm , a preciznost sistema u spektralnom opsegu od 450 - 850 nm je $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

4.3. Metode primene aktivnih ugljeničnih matrijala

4.3.1. Uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora

Ispitivanje upotrebe dobijenih aktivnih ugljenika u oblasti zaštite životne sredine u svrhu prečišćavanja voda zagađenim jonima teških metala izvršeno je za jednokomponentne rastvore olova (II) -nitrata, kadmijum (II) -nitrata i cinka (II) -nitrata poznatih koncentracija (~ 700 mg/dm³). U tu svrhu, 0,5 g adsorbenata je pomešano sa 50 cm³ rastvora teških metala pri 350 rpm (u trajanju od 24 h) pri inicijalnom pH 4,2 i sobnoj temperaturi. Inicijalni pH je podešen dodavanjem vrlo malih količina (nekoliko kapi) 0,1 mol/dm³ HNO₃. Nakon završenog eksperimenta reakcije, suspenzije su centrifugirane, a koncentracije teških metala, kao i koncentracije K⁺, Na⁺ i Li⁺ jona u supernantu su određene na atomskom apsorpcionom spektrometru (AAS) Analytic Jena 300. Takođe meren je i finalni pH. U drugom koraku urađeni su eksperimenti adsorpcije na otpadnim vodama iz jalovišta flotacijskog postrojenja rudnika olova i cinka Grot. Uzorci su uzeti sa otoka flotacije (OF) i preliva hidrociklona (PHC) u skladu sa standardnom procedurom [186].

Prikupljeni uzorci su ostavljeni u zatvorenom sudu i na sobnoj temperaturi kako bi se razdvojile čvrsta faza od tečne. Nakon nekoliko dana, tečna faza je dekantovana i filtrirana kroz kvalitativni filter papir kako bi se uklonile krupne čestice i prisutne nečistoće. Eksperimenti adsorpcije su izvedeni pod sledećim uslovima: 0,5 g adsorbenta je pomešano sa 50 cm³ otpadne vode i ostavljeno da reaguje tokom 24 h. Prema SRPS ISO 5667-10: 2007, tokom uzorkovanja, otpadna voda se meša sa rastvorom azotne kiseline kako bi se izvršila stabilizacija, tako da je pH vrednost rastvora nakon uzorkovanja i pre ispitivanja materijala bila 4,2 (4.16).

Iz tog razloga svi eksperimenti vezani za uklanjanje teških metala su izvedeni pri početnoj pH vrednosti od 4.2, dok su krajnje pH vrednosti nisu podešavane već samo merene. Posle 24 h, suspenzije su centrifugirane, a početne i neadsorbovane koncentracije teških metala određene su korišćenjem induktivno kuplovane plazma-optičke emisijske spektrometrije (ICP-OES) na uređaju ICP spektrometru Spectroflame (Spectro Analytical Instruments, Nemačka).

4.3.2. Uklanjanje zagađujućih boja iz vodenih rastvora

Eksperimenti adsorpcije zagađujućih boja izvršeni su u staklenoj posudi pri mešanju na magnetnoj mešalici sa brzinom obrtaja od 400 o/min. Ispitivanje adsorpcije rastvora metil oranž i metilen plavog vršeni su pri početnoj koncentraciji boja od 200 mg/dm³ na sobnoj temperaturi zaštićeno od svetlosti. Da bi se simulirali realni uslovi, početna pH vrednost (6.6) kao i krajnja nisu podešavane, već su samo merene. Odnos čvrsto/tečne faze u ovim

eksperimentima bio je $25 \text{ mg}/25 \text{ cm}^3$. Vreme zadržavanja bilo je 24 h. Kinetički eksperimenti su izvršeni pri koncentraciji metilen plavog (MP) od $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$, gde je 250 mg adsorbenata pomešano sa 250 cm^3 rastvora MP. U određeno vreme, uzorkovan je 1 cm^3 suspenzije koja je potom centrifugirana a zatim je sadržaj metilen plavog određivan iz tečne faze na uređaju Agilent 8435 UV-VIS sa detektorom sa diodnom matricom. Korišćene su dve maksimalne talasne dužine za MP, prva u ultraljubičastoj (UV) i drugoj u vidljivom (VIS) delu elektromagnetnog spektra. Spektri su snimani na 291 nm i 664 nm.

4.3.3. Termijske analize i kinetika termičke degradacije

Termijske analize (termogravimetrijska analiza (TGA) i diferencijalna termijska analiza (DTA)) ispitivanih uzoraka vršene su na uređaju Netzsch STA 409 EP. Uzorci su zagrevani od 25 to $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ u vazdušnoj atmosferi pri brzini zagrevanja od $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Kinetika termijske degradacije je urađena zagrevanjem uzoraka od 25 do $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ u vazdušnoj atmosferi pri brzini zagrevanja od 5, 10, 15 i $20 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$. Pre analize, uzorci su držani u eksikatoru pri relativnoj vlažnosti od 23 %.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Karakterizacija sintetizovanih materijala

5.1.1. Elementarna analiza

Sadržaj ugljenika, azota, kiseonika i vodonika u uzorcima šećera nakon hitrotermalnog tretmana i aktivacije sa različitim hidroksidima je određen elementarnom analizom i rezultati su prikazani u tabeli 1. Iz rezultata prikazanih u tabeli 1 se jasno vidi da je u svim ispitivanim uzorcima sadržaj ugljenika najveći, dok je sadržaj ostalih ispitivanih elemenata znatno manji. Kod uzoraka aktiviranih sa istim hidroksidom (KOH ili NaOH) sadržaj ugljenika je najveći kod saharoze, zatim glukoze, dok je najmanji kod fruktoze.

Tabela 1. Elementarna analiza uzoraka saharoze, glukoze i fruktoze, hidročadi i aktiviranih sa NaOH, KOH i LiOH.

Uzorak	N	C	H	Pepeo	O
AC@S-750-N ₂ -1.0-LiOH	0,07	36,60	0,64	62,69	*
AC@S-750-N ₂ -1.0-NaOH	0,49	83,61	5,61	10,29	6,38
AC@S-750-N ₂ -1.0-KOH	0,09	87,51	5,63	6,77	10,67
AC@G-750-N ₂ -1.0-LiOH	0,95	61,94	3,88	33,24	10,21
AC@G-750-N ₂ -1.0-NaOH	0,04	72,89	1,49	25,58	9,08
AC@G-750-N ₂ -1.0-KOH	0,36	74,06	1,79	23,79	19,62
AC@F-750-N ₂ -1.0-LiOH	0,08	38,05	1,42	60,45	22,33
AC@F-750-N ₂ -1.0-NaOH	0,68	70,71	2,74	25,88	8,66
AC@F-750-N ₂ -1.0-KOH	0,51	62,99	3,45	33,05	10,17

U slučaju kada se aktivacija radi sa LiOH, sadržaj ugljenika je najveći kod glukoze, dok je sadržaj kod fruktoze i saharoze značajno manji. Takođe, kod sva tri uzorka, sadržaj aktivnog ugljenika nakon aktivacije sa LiOH je znatno manji u odnosu na uzorke aktivirane sa KOH i NaOH. Kod saharoze je sadržaj ugljenika ~88 % nakon aktivacije sa NaOH i ~37 % nakon aktivacije sa LiOH.

Razlog za takvu pojavu je formiranje kristalnog sloja koji se sastoji iz karbonata i/ili oksida nakon aktivacije, pri čemu je ova pojava značajno izraženija kod uzoraka aktiviranih sa LiOH u odnosu na oba i KOH i NaOH aktivirane uzorke, što je u potpunoj saglasnosti sa rezultatima rendgenske i Ramanske spektrografske analize. Promena u sadržaju kiseonika se može objasniti formiranjem oksida i oslobađanjem molekula vode tokom procesa aktivacije ili kao posledica karbonizacije kao i razlaganja funkcionalnih grupa koje u sebi sadrže kiseonik na visokim temperaturama [187-189]. Prisustvo neznatne količine azota može biti posledica zaostajanja azota koji je korišćen kao inertna atmosfera prilikom dobijanja i aktivacije ispitivanih uzoraka.

S obzirom da je kod alkalno aktiviranih uzoraka najveći sadržaj uljenika dobijen za uzorak saharoze, na ovom uzorku je dalje ispitivan uticaj polazne koncentracije polaznog materijala i vremena hidrotermalnog tretmana na sadržaj ugljenika, vodonika, kiseonika i azota i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 2.

Tabela 2. Elementarna analiza saharoze kao sirovog materijala, hidročađi (HTC@S-T-M-t) i ugljeničnog materijala nakon procesa karbonizacije (C@S-T-N₂-t).

Uzorci	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)
Sirova saharoza	0,02	42,10	6,72	48,84
HTC@S-160-0.5-24	0,02	61,56	5,37	33,05
HTC@S-160-1.0-24	0,06	61,65	5,48	32,81
HTC@S-200-0.5-24	0,14	63,00	4,74	32,12
HTC@S-200-1.0-24	0,13	63,94	4,82	31,11
HTC@S-240-0.5-24	0,07	69,91	6,13	23,89
HTC@S-240-1.0-24	0,05	69,92	6,15	23,88
C@S-750-N₂-1.0	0,26	87,48	2,36	9,90

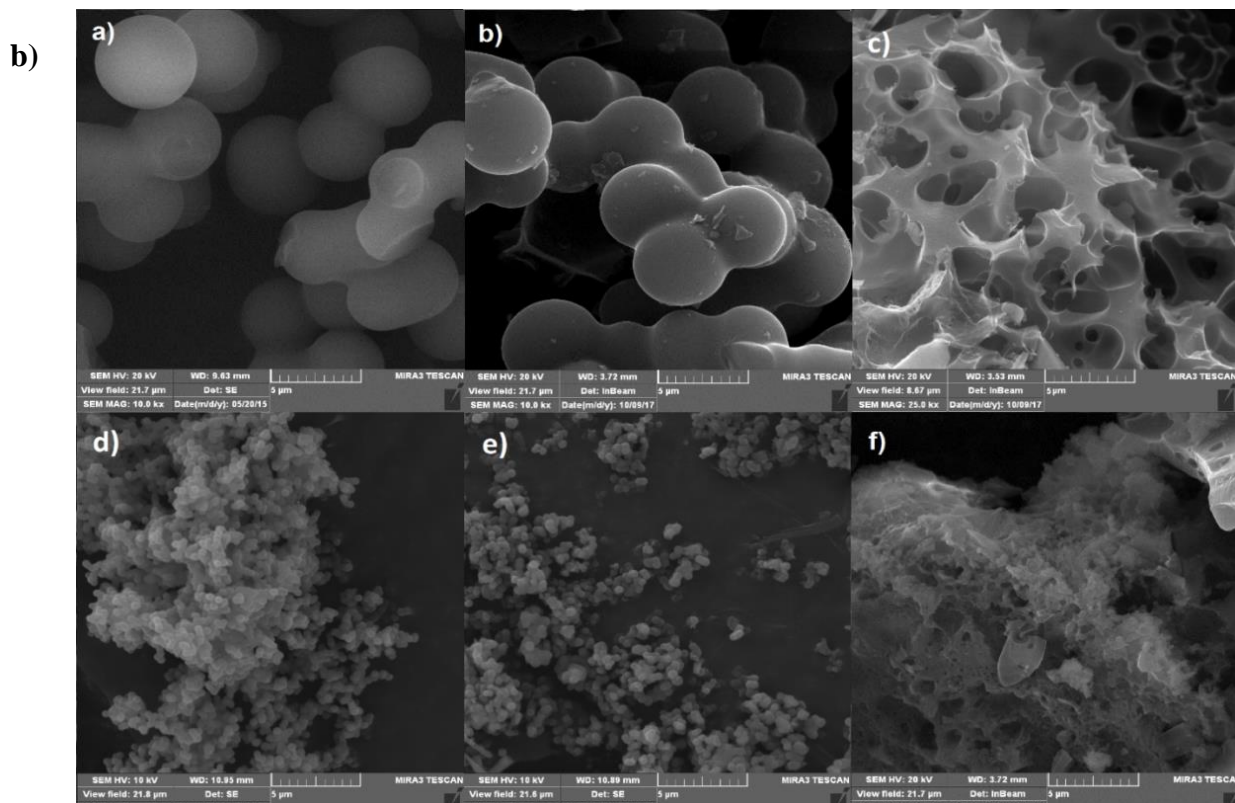
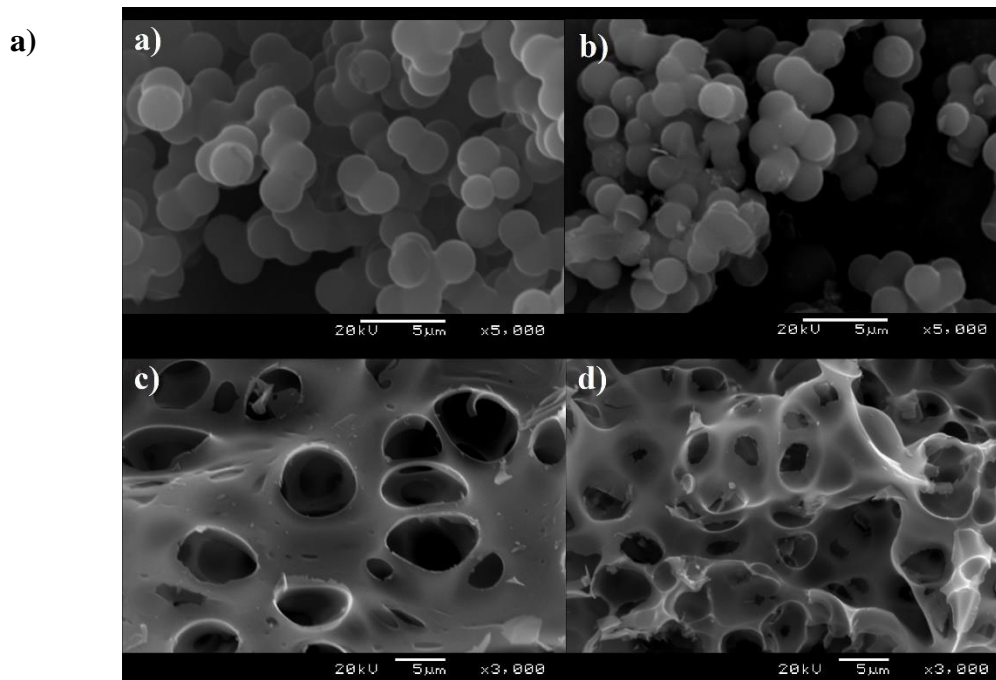
Kao što se iz tabele 2 može videti, nakon hidrotermalnog tretmana dolazi do značajnog povećanja sadržaja

ugljenika u odnosu na polazni uzorak saharoze. Pri tome, polazna koncentracija saharoze nije bitnije uticala na sadržaj ugljenika. Sa druge strane, povećanje temperature hidrotermalnog tretmana sa 160 na 240 °C je imao pozitivan uticaj na sadržaj ugljenika tako da se njegov sadržaj menjao sa ~62 % za HTC@S-160-0.5-24 na ~70 % za HTC@S-240-1.0-24. Sa druge strane, sadržaj azota i vodonika se nije bitnije menjao. Nakon hidrotermalnog tretmana, sadržaj kiseonika je značajno opao. Pri tome, smanjenje sadržaja kiseonika se povećavalo sa povećanje temperature hidrotermalnog tretmana, Tako je sadržaj kiseonika promenjen sa ~49 % za sirovu saharozu na ~24 % za HTC@S-240-1.0-24.

Najznačajnija promena u pogledu elementalnog sastava dobijena je za uzorak koji je karbonizovan na 750 °C (C@S-750-N2-1.0) kod koga je došlo do više od 100% povećanja sadržaja ugljenika i ~80 % smanjenja sadržaja kiseonika tako da su njihovi sadržaji nakon karbonizacije iznosili ~88 % za ugljenik i ~10 % za kiseonik. Dobijene vrednosti su veoma bliske vrednostima koje su dobijene za alkalno aktivirane uzorke saharoze (tabela 1, uzorci aktivirani KOH i NaOH), što ukazuje na to da aktivacija pomoću KOH i NaOH nema značajnijeg uticaja na elementarni sastav karbonizovanih uzoraka.

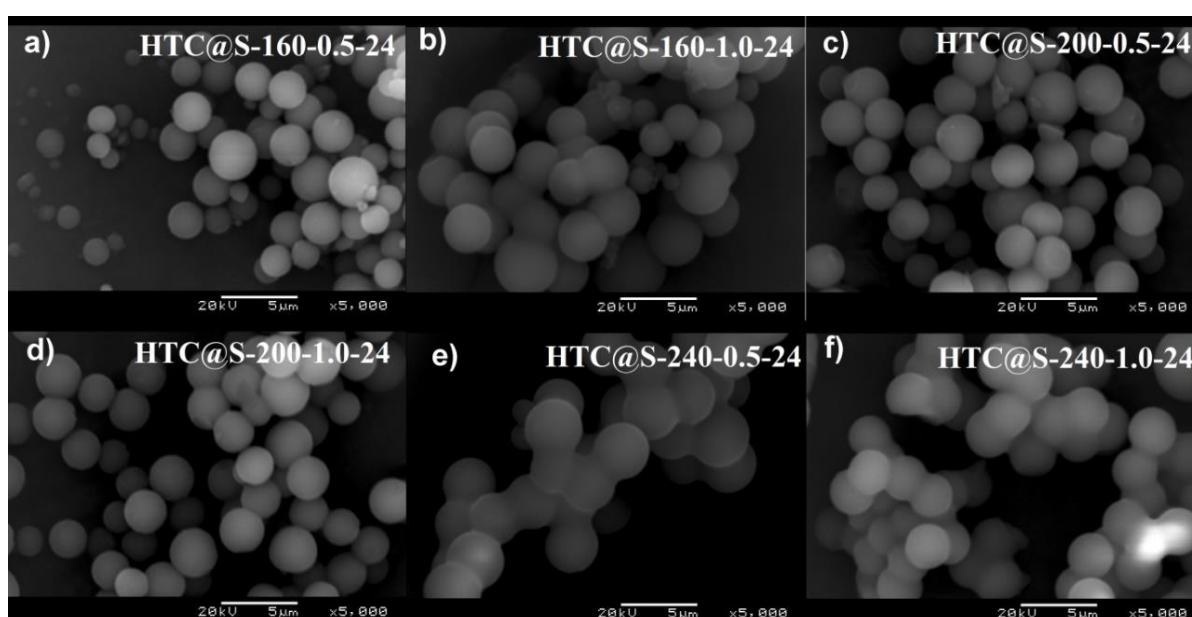
5.1.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Kako bi se objasnile i ispitale razlike u morfološkim osobinama koje nastaju usled alkalne aktivacije različitim hidroksidima, urađena je SEM analiza alkalno aktiviranih saharoze, glukoze i fruktoze i rezultati su prikazani na slici 9. Kao što se sa slike 9a (g) vidi, nakon karbonizacije, morfologiju uzoraka dobijenog od različitih šećera karakterišu jasno definisane, međusobno povezane sfere, prosečnog prečnika ~2,5 µm. S obzirom da ne postoje bitnije razlike između saharoze, fruktoze i glukoze, na slici 9a (a) prikazan je samo reprezentativan uzorak dobijen od saharoze. Nakon aktivacije sa LiOH tako dobijenih uzoraka saharoze (slika 9 (b)), glukoze (slika 9b (a)) i fruktoze (slika 9b(d)), ispitivani uzorci su zadržali svoje morfološke osobine koje su određene međusobno povezanim jasno definisanim sfernim česticama, pri čemu su veličine pojedinačnih sfera bile u rang 2-3 µm za saharozu i glukozu, odnosno 0,5-1 µm za fruktozu.



Slika 9. SEM slike a) ugljeničnih materijala nakon procesa karbonizacije i aktivnih ugljenika dobijenih od saharoze nakon procesa aktivacije različitim hidroksidima i b) aktivnih ugljenika nakon procesa aktivacije različitim hidroksidima dobijenih hidrotermalnim tretmanom glukoze i fruktoze.

Nakon aktivacije sa NaOH kod uzorka koji je dobijen od saharoze došlo je do razaranja sferne morfologije (slika 9 a (c)), dok je kod uzoraka koji su dobijeni od glukoze (slika 9b (b)) i fruktoze (slika 9 (e)) sferna morfologija zadržana. Nakon aktivacije sa KOH kod sva tri uzorka (slika 9a(d), slika 9b(c i f)) došlo je do razaranja sferne morfologije i dobijena je porozna struktura. Razlog za razaranje strukture i generisanje mreže pora mogu biti različite redoks reakcije koje se odvijaju između jedinjenja ugljenika i kalijuma kao što su reakcija gasifikacije i izbacivanje ugljenika u obliku oksida, a zatim oslobađanje molekula vode i redukcija KOH do metalnog K.



Slika 10. SEM slike ugljeničnih mikrosfera dobijenih iz vodenog rastvora saharoze hidrotermalnim tretmanom (HTC@S–T–M–t).

Istovremeno, K_2CO_3 , koji se takođe može formirati tokom aktivacije, može se redukovati ugljenikom pri čemu nastaju K, K_2O , CO i CO_2 , što takođe, kao posledicu, može imati stvaranje porozne površine ugljenika.

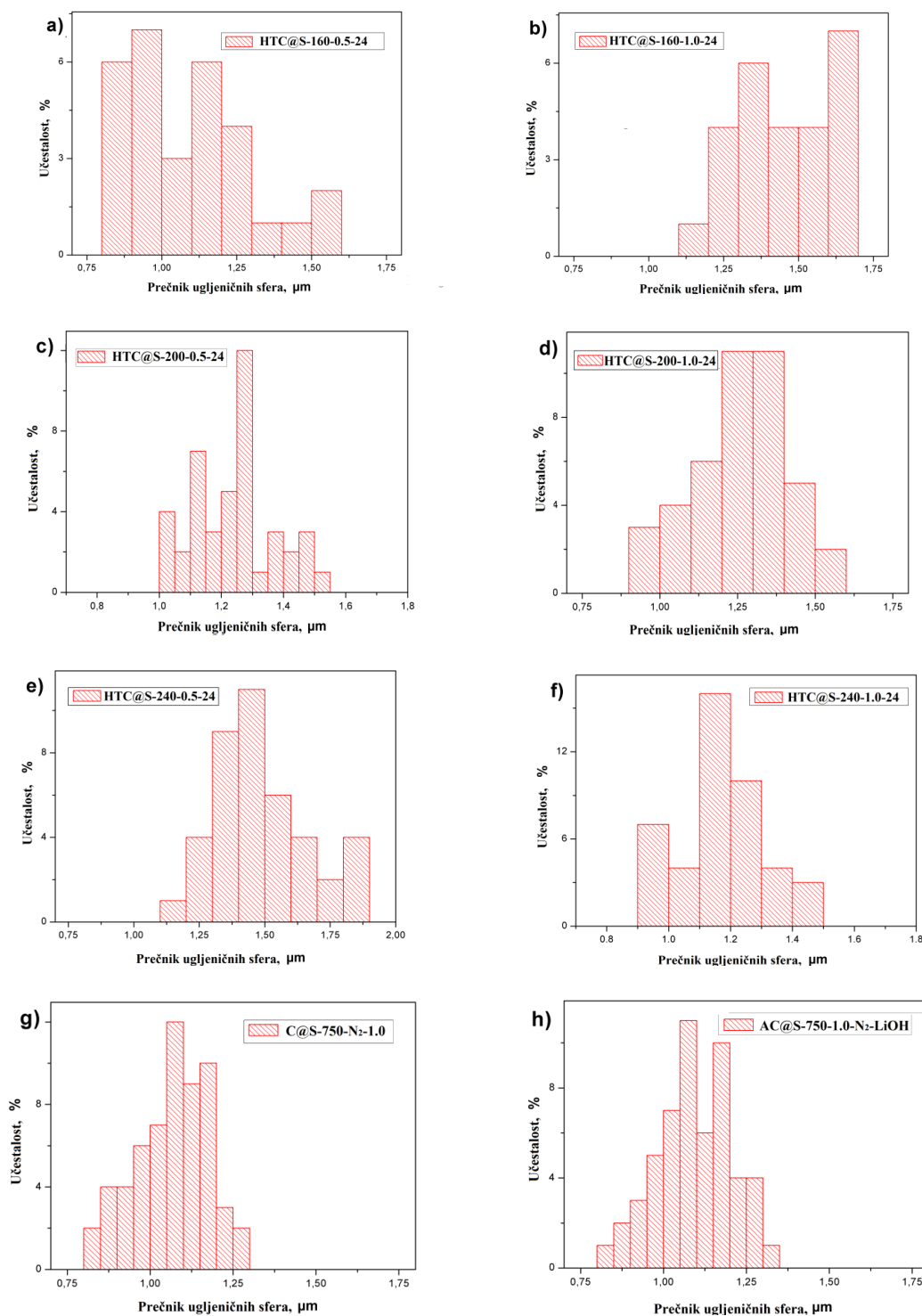
Dodatni razlog za uništavanje mikrostrukture je taj što je tačka ključanja K blizu $750^\circ C$ (temperatura aktivacije), pa je moguće da kalijum uđe u strukturu aktivnog ugljenika i da ga menja [190-192]. Sa druge strane, tačke ključanja Li i Na su mnogo veće od temperature aktivacije, pa je mogućnost njihovog ulaska u strukturu aktivnog ugljenika i lančane procese

znatno niža, što može biti razlog za održavanje morfoloških osobina glukoze i fruktoze za NaOH i LiOH aktivaciju, odnosno saharoze kod LiOH aktivacije.

Uticaj temperature hidrotermalnog tretmana i koncentracije prekursora na morfologiju i mikrostrukturu dobijenog ugljeničnog materijala je takođe ispitivan. Rezultati su pokazali da između uzoraka glukoze, saharoze i fruktoze ne postoje značajnije razlike. Iz tog razloga na slici 10, prikazani su samo reprezentativni rezultati dobijeni za uzorak kod kojeg je korišćena saharoza kao polazni materijal. Takođe, za uzorke je ispitivan i uticaj pomenutih parametara na raspodelu veličina čestica, i dobijeni rezultati za najreprezentativniji uzorak (saharozu) su prikazani na slici 11.

5.1.3. Raspodela veličina čestica

Na slici 11 su prikazani histogrami raspodele velična čestica.



Slika 11. Histogrami i raspodela prečnika mikrosfera dobijenih hidrotermalnim tretmanom vodenog rastvora saharoze (HTC@S-T-c-t), ugljeničnih sfera nakon procesa karbonizacije (C@S-T-N₂-t) i aktivnog ugljenika aktiviranog litijum hidroksidom AC@S-750-N₂-1.0-LiOH.

Kao što se sa slike 11 vidi, nakon hidrotermalnog tretmana pri različitim uslovima (koncentracije polaznog materijala i temperature tretmana), morfologiju uzoraka dobijenih od različitih šećera karakterišu jasno definisane, međusobno povezane sfere, pa se može zaključiti da ni temperatura ni koncentracija polaznog materijala nisu imali značajnijeg uticaja na morfološke osobine. Rezultati prikazani na slici 11 su pokazali da se isti zaključak može izvesti i na raspodelu veličina čestica, tj. Pomenuti parametri nisu imali značajnijeg uticaja na raspodelu i veličinu mikrosfera. Prosečna veličina čestica je bila u intervalu od ~ 1 do ~ 2 μm za sve ispitivane uzorke.

5.1.4. Određivanje specifične površine i poroznosti

Teksturalne osobine su veoma važne za potencijalnu praktičnu primenu materijala, pre svega prilikom primene u oblasti zaštite životne sredine, a naročito pri primeni u uklanjanju različitih organskih ili neorganskih zagađivača iz kontaminiranih voda ili vodenih rastvora. Iz tog razloga uzorci ugljeničnih mikrosfera dobijeni hidrotermalnim tretmaom vodenog rastvora saharoze, glukoze i fruktoze (HTC@S,G,F-T-M-t), ugljeničnih sfera nakon procesa karbonizacije (C@S, G, F-T-N₂-t) i aktivnih ugljenika nakon procesa aktivacije različitim hidroksoidima (AC@S, G, F-T-N₂-t-XOH), ispitivani su metodom adsorpcije-desorpcije azota na -196°C .

Rezultati dobijeni za materijale aktivirane aktivnih hidroksoidima prikazani su na slici 12, dok su odgovarajući preračunati teksturalni parametri (specifična površina (S_{BET}), površina mezopora (S_{mezo}), površina mikropora (S_{mic}), zapremina mikropora (V_{mic}) i usrednjeni dijometri pora (d_{pore})) svih ispitivanih uzoraka prikazani u Tabeli 3. Takođe, radi boljeg poređenja, uticaj različitih aktivacionih agenasa na strukturu, poroznost i distribuciju pora je takođe određen i rezultati su prikazani kao dodaci 1, 2, 3 na slici 12.

Kao što se sa slike 12 može videti, kod svih ispitivanih uzoraka dobijene su izoterme tipa I prema IUPAC-ovoj nomenklaturi [193], što znači da je u svim ispitivanim uzorcima prisutna karakteristična mikroporozna struktura.

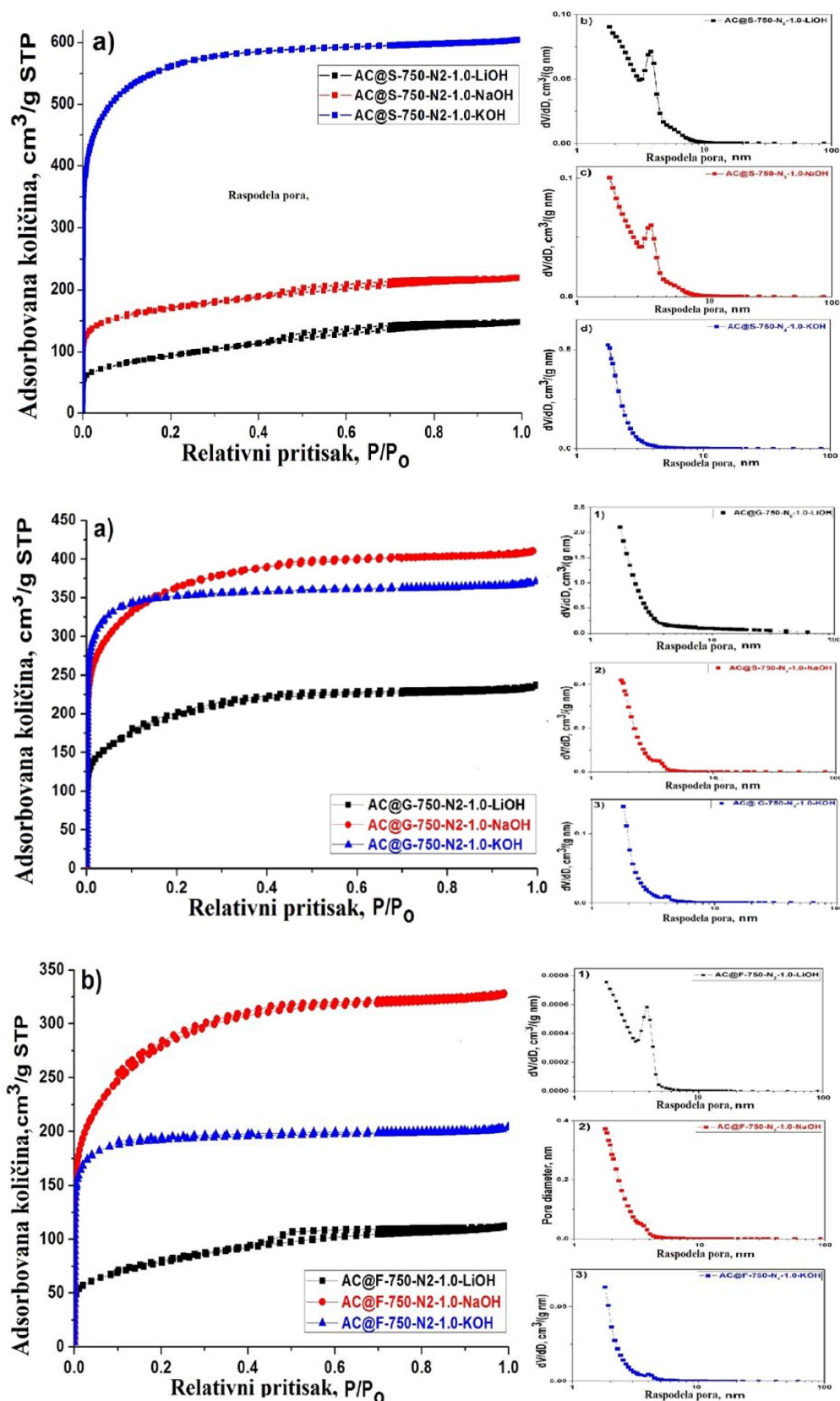
Iz tabele 3 se jasno vidi da se aktivacijom sa NaOH, LiOH i KOH uzoraka glukoze, fruktoze i saharoze prethodno hidrotermalno aktiviranim, mogu poboljšati teksturalne osobine, i za sve ispitivane uzorke, nakon aktivacije se povećava specifična površina od <10 m^2/g do više od 270 m^2/g . Pri tome je kod sva tri uzorka šećera, najmanji porast specifične površine

dobijen je kod uzorka koji je aktiviran sa LiOH ($S_{\text{BET}}=323, 688$ i $272 \text{ m}^2/\text{g}$ za saharozu, glukozu i fruktozu, redom).

Sa druge strane, znatno bolji rezultati dobieni su nakon aktivacije sa NaOH i KOH ($622, 1291$ and $953 \text{ m}^2/\text{g}$ for NaOH i $2094, 1357$ and $701 \text{ m}^2/\text{g}$ za KOH aktiviranu saharozu, glukozu i fruktozu, redom). S obzirom da su rezultati rendgenske analize pokazali da je kod uzorka dobijenog od fruktoze nakon aktivacije sa KOH najizraženije postojanje kristalne faze u odnosu na uzorke dobijene od saharoze i glukoze, može se zaključiti da je postojanje ove faze na površini KOH aktivirane fruktoze razlog za postojanje najmanje specifične površine u odnosu na KOH aktivirane glukozu i saharozu. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima publikovanih od strane Mopoung i sar. [189], koji su aktivaciju sa KOH radili na uzorku dobijenom od semena tamarinda. U ovim istraživanjima, autori su pokazali da jedinjenja kalijuma u obliku kristalne faze nastale na površini aktivnog ugljenika dovode do smanjenja specifične površine (S_{BET}).

Tabela 3. Teksturalne osobine ugljeničnih mikrosfera nakon procesa karbonizacije (C@S, G, F–T–N₂–t) i uzoraka aktiviranih različitim hidroksidima AC@S, G, F–T–N₂–t–XOH: specifične površine (S_{BET}), površina mezopora (S_{meso}), površina mikropora (S_{mic}) i zapremina mikropora (V_{mic}).

Uzorci	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_{meso} (m^2g^{-1})	S_{mic} (m^2g^{-1})	V_{mic} (cm^3g^{-1})	d_{pore} (nm)
C@G–750–N ₂ –1.0	<10	/	/	/	/
C@F–750–N ₂ –1.0	<10	/	/	/	/
C@S–750–N ₂ –1.0	<10	/	/	/	/
AC@G–750–N ₂ –1.0–LiOH	688	37	651	0.21	2.4
AC@G–750–N ₂ –1.0–NaOH	1291	179	1112	0.24	2.6
AC@G–750–N ₂ –1.0–KOH	1357	195	1162	0.09	2.6
AC@F–750–N ₂ –1.0–LiOH	272	32	240	0.13	2.8
AC@F–750–N ₂ –1.0–NaOH	953	46	907	0.28	2.4
AC@F–750–N ₂ –1.0–KOH	701	94	607	0.04	2.6
AC@S–750–N ₂ –1.0–LiOH	323	11	312	0.20	3.0
AC@S–750–N ₂ –1.0–NaOH	622	14	608	0.16	3.3
AC@S–750–N ₂ –1.0–KOH	2094	17	2077	0.32	2.3



Slika 12. N_2 adsorpcione izoterme aktivnih ugljeničnih materijala dobijenih aktivacijom različitim hidroksidima ($AC@S-T-N_2-t-XOH$). Ispunjeni simboli predstavljaju adsorpcionu krivu, dok prazne odgovaraju desorpcionim krivama.

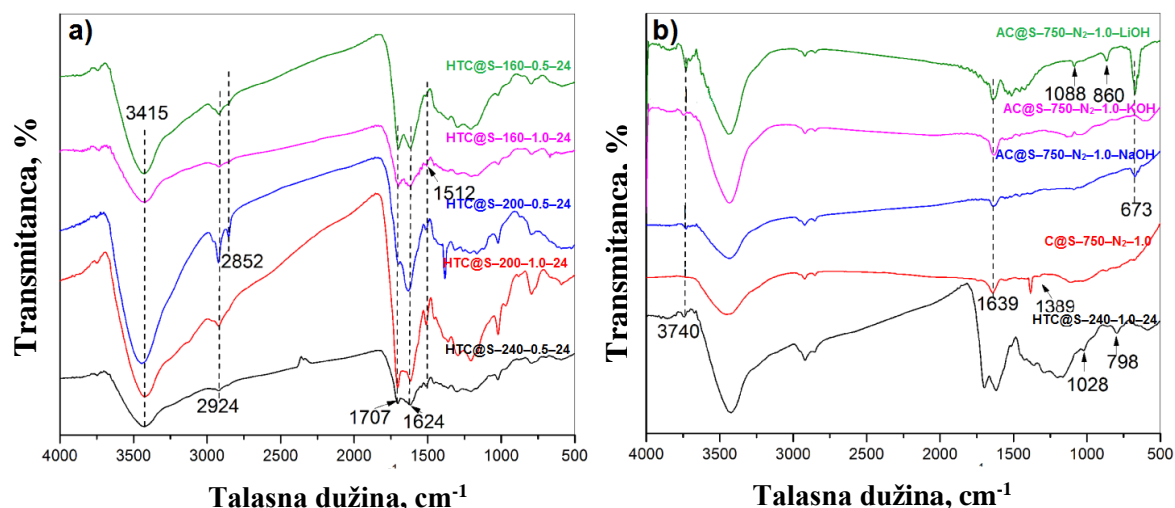
Takođe, iz rezultata prikazanim u Tabeli 3 se može primetiti da je kod aktivnog ugljenika dobijenom od fruktoze, S_{BET} manje nakon aktivacije sa KOH u odnosu na uzorak dobijen nakon aktivacije sa NaOH, dok je suprotan trend zabeležen kod glukoze i saharoze. Razlog za takvu pojavu je manji sadržaj ugljenika u AC@F-750-N₂-1.0-KOH u odnosu na AC@F-750-N₂-1.0-NaOH (Tabela 1), dok je kod aktivnih ugljenika dobijenim od saharoze i glukoze obrnuto. Do slične zavisnosti između specifične površine i sadržaja ugljenika dobijena je i od strane drugih autora [196]. Takođe, kod svih uzoraka ispitivanih u ovoj doktorskoj disertaciji je dobijeno da postoji direktna zavisnost između sadržaja ugljenika u određenom uzorku i specifične površine, pri čemu S_{BET} raste sa povećanjem sadržaja ugljenika u uzorku.

5.1.5. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

U cilju prikupljanja informacija u vezi sa tipovima funkcionalnih grupa koje se nalaze na površini ugljeničnih mikrosfera dobijenih hidrotermalnim tretmanom različitih šećera, (HTC@S-T-M-t, HTC@F-T-M-t, HTC@G-T-M-t), mikrosfera dobijenih nakon procesa karbonizacije (C@G-T-N₂-t, C@F-T-N₂-t i C@S-T-N₂-t) i aktivnih ugljeničnih materijala dobijenih aktivacijom različitim hidroksidima (AC@G-T-N₂-t-XOH, AC@F-T-N₂-t-XOH, AC@S-T-N₂-t-XOH), izvršena je analiza FTIR spektara i rezultati su prikazani na Slici 15. FTIR spektri uzoraka dobijenih aktivacijom sa tri različita hidroksida su vrlo slični spektrima uzoraka dobijenih nakon hidrotermalnog tretmana šećera i uzorcima nakon procesa karbonizacije. Određene razlike se uočavaju u odnosu na promene položaja i intenziteta odgovarajućih pikova. Naime, određivanje specifičnih vibracionih modova grupa prisutnih na površini ugljeničnih materijala može biti vrlo zahtevan i kompleksan proces kada su u pitanju ugljenične mikrosfere, zbog međusobnih interakcija funkcionalnih grupa.

Formiranje ugljeničnih sfera, koje nastaju kao rezultat hidrotermalnog tretmana različitih šećera kao prekursora, detaljno je opisano u relevantnoj literaturi [19, 26, 33]. Procesi formiranja finalne forme mikrosfera su rezultat prvenstveno procesa agregacije primarnih čestica nano veličina. Generalno, proces se sastoji iz tri koraka: prvi korak se sastoji iz konverzije prekursora u hidroksimetilfurfural (HMF) procesom intramolekularne dehidratacije gubljenjem stehiometrijske količine vode [34]. HMF je rastvorljiv u vodi, i poseduje visok reaktivni potencijal hidroksimetil i aldehidne grupe, kao i dva vodonikova atoma u furanovom prstenu. Prema izracunatoj raspodeli Mulliken-ovih naelektrisanja molekula HMF [35], pokazano je da su 3 od 6 terminalnih atoma su najaktivniji i učestvuju u različitim reakcijama. Uzimajući u obzir da je HMF dvofunkcionalni molekul, reakcije polikondenzacije se mogu

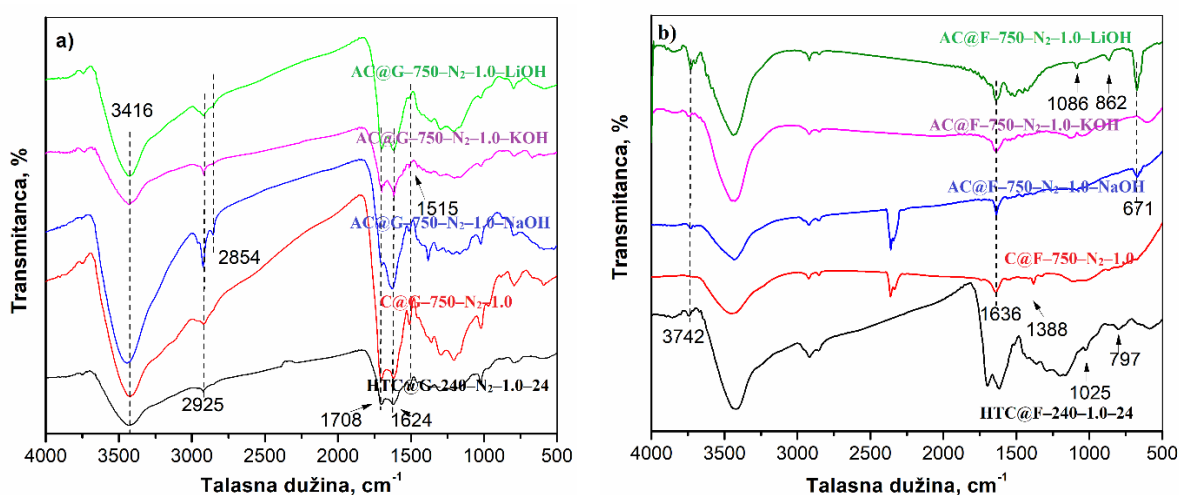
dešavati na pozicijama dva i pet uz oslobađanje molekula vode u drugom koraku reakcije polikondenzacije. Polikondenzacija HMF dovodi do stvaranja polimernih lanaca koji grade 3D mrežu zbog njegove visoke reaktivnosti u trećem koraku kao rezultat različitih procesa: interkonverzije, tautomerizacije i fragmentacija/razgradnje (tj. fragmentacija prstena raskidanjem C-C veza). Nesumnjivo je potvrđeno da je struktura karbonskih mikrosfera tridimenzionalne umrežene strukture bazirane prvenstveno na strukturama furanskog tipa [36].



Slika 13. FTIR analiza hidročadi dobijene hidrotermalnom sintezom iz saharoze (HTC@S-T-M-t), nakon procesa karbonizacije (C@S-T-N₂-t) i nakon procesa aktivacije različitim hidroksidima (AC@S-T-N₂-t-XOH).

Na osnovu FTIR spektara na slici 13 može se uočiti da su spektri uzoraka dobijenih hidrotermalnim tretmanom saharoze na 160 i 240 °C (HTC@S-T-M-t) slični, što potvrđuje da nema značajnijih promena u mehanizmima hemijskim transformacijama sa promenom temperature. Na osnovu spektara na slici 13 uočavaju se nekoliko karakterističnih traka koje potvrđuju da se procesi polikondenzacija/aromatizacija dešavaju tokom hidrotermalnog tretmana polaznog materijala. Prisustvo nezasićenih grupa, usled prisustva trake na ~ 1620 cm^{-1} , je pripisano C=C skeletnim vibracijama dvostrukih veza, kao i furanskim i aromatičnim strukturama [37-43]. Trake u oblasti $875\text{--}750$ cm^{-1} se mogu pripisati C-H vibracijama savijanja vinilnih struktura (eng. C-H out-of-plane bending vibrations) [37]. Prisustvo zasićenih alifatičnih struktura je potvrđeno na osnovu prisustva traka na $3000\text{--}2815$ cm^{-1} koje odgovaraju asimetričnim i simetričnim vibracijama istezanja C-H veza [37]. Takođe, prisustvo hidroksilnih i karboksilnih grupa je potvrđeno uočavanjem široke trake na $3000\text{--}3700$ cm^{-1} [37]. Pojava trake na ~ 1707 cm^{-1} , koja odgovara vibraciji istezanja karbonilne grupe, ukazuje na prisustvo C=O grupe prvenstveno u karboksilnoj grupi, a takođe i hinonskoj ili estarskoj grupi [38-41].

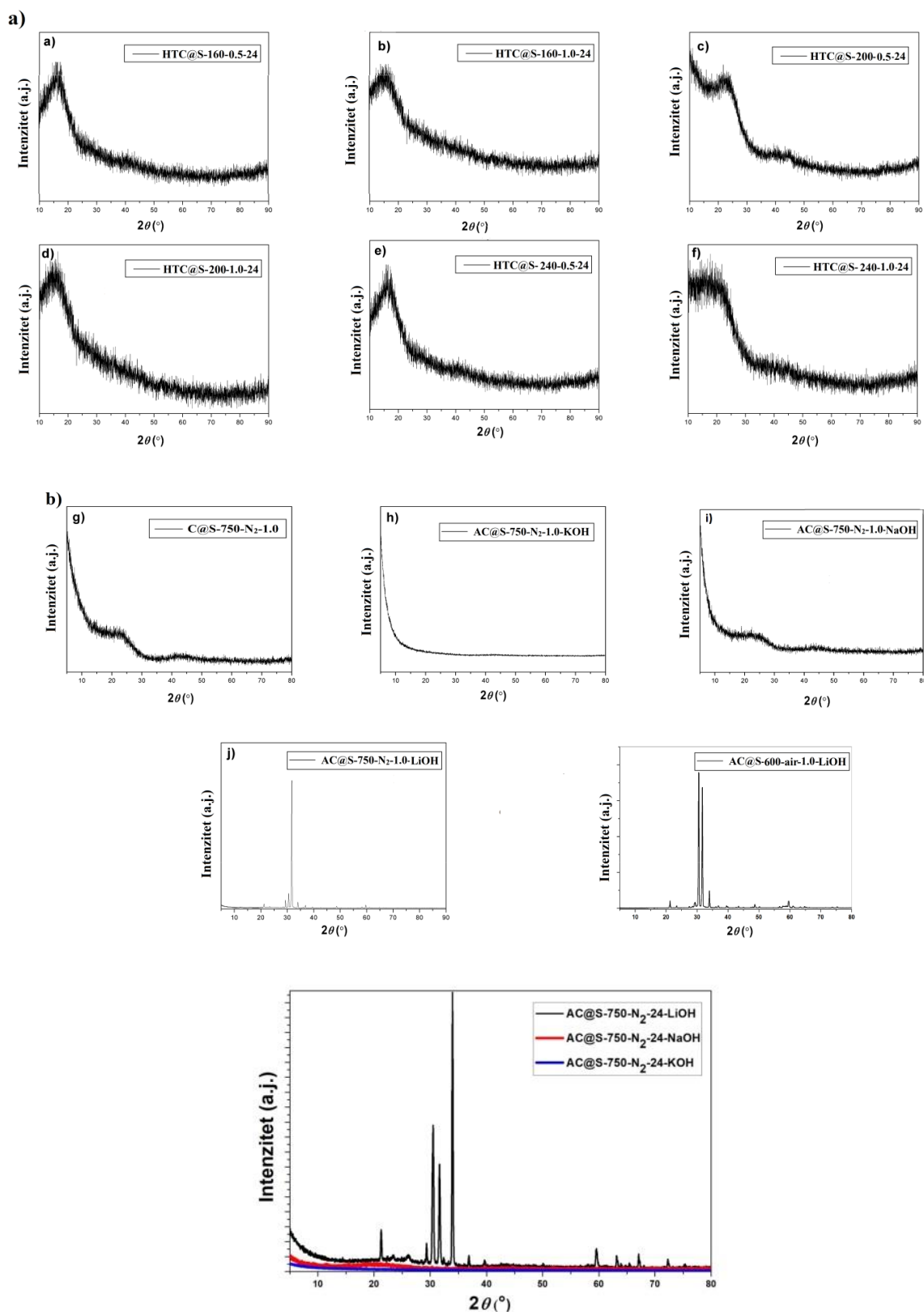
Prisustvo funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik je potvrđeno na osnovu uočenih traka u oblasti $1000\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$, koje se mogu pripisati vibracijama istezanja C–OH(R) veze u hidroksilnoj, estarskoj ili etarskoj grupi [38-43]. Delimično dehidratirani ili karbonizovani materijali pokazuju veće i manje prisustvo O–H ili C–OH grupa kovalentno vezanih na ugljeničnu strukturu materijala, koji utiču na poboljšanje hidrofилnosti i stabilnosti mikrosfera u različitim sistemima čime se značajno povećavaju mogućnosti njihove primene. Zbog toga prisustvo određene količine kiseničnih funkcionalnih grupa na površini svih ispitivanih mikrosfera, nastalih tokom hidrotermalnog tretmana, doprinose poboljšanju hidrofилnih karakteristika i predstavljaju reaktivna mesta podložna za dalje transformacije čime se upotrebljivost mikrosfera značajno proširuje u različitim oblastima [19].



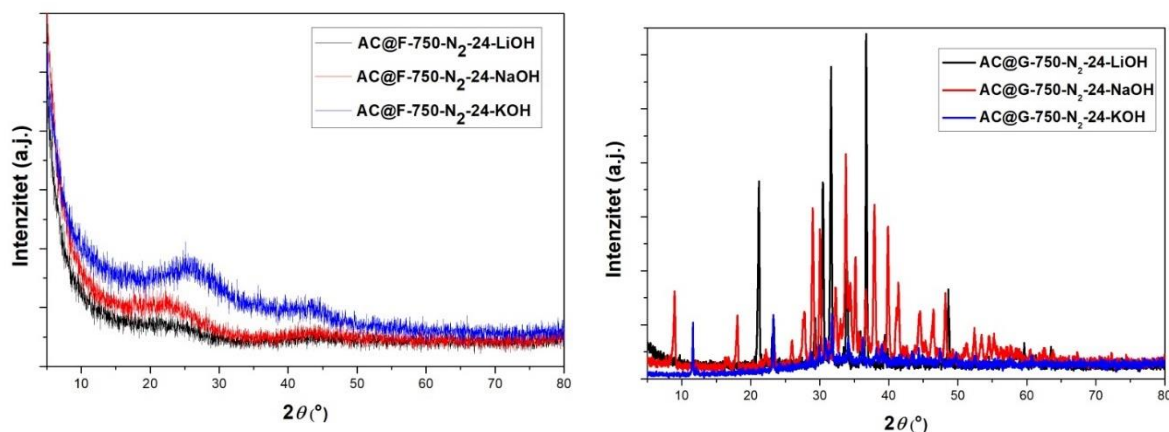
Slika 14. FTIR analiza hidročadi dobijene hidrotermalnom sintezom iz glukoze i fruktoze, nakon procesa karbonizacije i nakon procesa aktivacije različitim hidroksidima.

5.1.6. Rendgenostruktorna difrakciona analiza (XRD) aktivnih ugljeničnih materijala

Dobro je poznato da se nakon rastvaranja supstance u vodi dolazi do razaranja njene kristalne strukture. To znači da u prvom koraku dobijanja aktiviranih uzoraka, nakon rastvaranja glukoze, fruktoze i saharoze u destilovanoj vodi treba očekivati da su dobijeni uzorci amorfne strukture, odnosno da je kristalna struktura polaznih saharida razorena. Takođe, iz literature [196,197] je poznato da se HTC tretmanom dobijaju uzorci kod kojih je struktura u obliku amorfne mreže poboljšane funkcionalnosti, pri čemu je u dobijenim uzorcima prisutan visoki sadržaj ugljenika.



Slika 15. XRPD analiza a) hidročadi saharoze (HTC@S-T-M-t); b) nakon procesa karbonizacije (C@S-T-N₂-t) i uzoraka aktiviranih hidroksidima (AC@S-T-N₂-t-XOH); c) poređenje kristalnih struktura aktivnih ugljenika dobijenih od saharoze i aktiviranih različitim hidroksidima.



Slika 16. Poređenje XRPD dijagrama ugljeničnih mikrosfera aktiviranih sa LiOH, NaOH i KOH dobijenih hidrotermalnom sintezom a) fruktoze i b) glukoze.

Iz tog razloga se takođe može očekivati da HTC-dobijeni ugljenični materijali od glukoze, fruktoze i saharoze ne poseduju kristalnu strukturu. Kako bi se to i potvrdilo, ali i ispitalo da li se alkalna aktivacija odvija na isti način na sva tri šećera bilo je od interesa uraditi rendgensku difrakcionu (XRPD) analizu uzoraka i rezultati su prikazani na slici 15 za saharozu, odnosno na slici 16 za glukozu i fruktozu.

Kao što se sa slike 15a (a-f) 15b (g) može videti nakon karbonizacije i hidrotermalnog tretmana saharida, dobijeni su XRPD dijagrami sa širokim pikom u intervalu 2θ od $\sim 26^\circ$ do $\sim 44^\circ$ što je karakteristično za materijale sa amorfnom strukturom. Ovaj pik potiče od difrakcije XRD zraka sa tipičnih grafitnih (002) i (001) ravni što je karakteristično za amorfne uzorke sa niskim stepenom grafitizacije [198]. Takođe, iz rezultata koji su prikazani na slikama 16a (a-f) jasno je vidljivo da koncentracija polaznog materijala i temperatura HTC tretmana ne utiču bitnije na kristalnu strukturu.

Na slikama 15b (h-j), 15c i 16 (a,b) prikazani su rezultati XRPD analize sva tri šećera dobijenih nakon aktivacije sa tri različita hidroksida (NaOH, KOH, LiOH). Kao što se iz prezentovanih rezultata može videti, postoje značajne razlike u kristalnoj strukturi kod sva tri šećera u zavisnosti od toga kojim hidroksidom je urađena aktivacija. Na XRPD dijagramima uzoraka dobijenim alkalnom aktivacijom saharoze (slike 15b (h-j), 15c) vidljivi su široki pikovi u intervalu 2θ od $\sim 26^\circ$ do $\sim 44^\circ$ što ukazuje na dominantno prisustvo amorfne faze kod uzoraka aktiviranih sa KOH i NaOH. Sa druge strane na dijagramu uzorka dobijenog aktivacijom saharoze sa LiOH u istom opsegu 2θ jasno su vidljivi dobro definisani i oštri karakteristični pikovi što ukazuje na prisustvo kristalne faze. Kod uzoraka dobijenih alkalnom aktivacijom

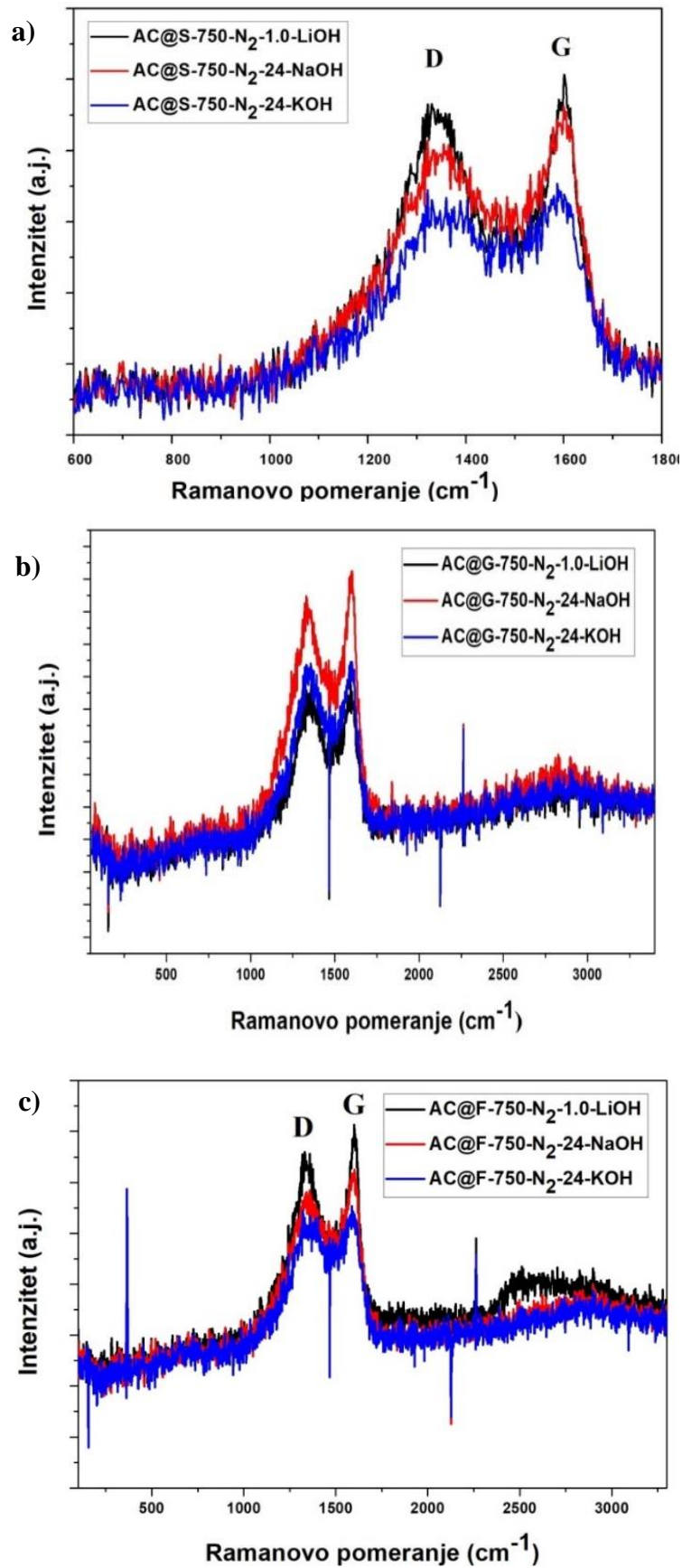
glukoze, na XRD dijagramu (slika 16a) vidljivi su široki pikovi u intervalu 2θ od $\sim 26^\circ$ do $\sim 44^\circ$, što ukazuje na dominantno prisustvo amorfne faze u ovim uzorcima, dok su kod uzoraka dobijenim od fruktoze (slika 16b) jedino vidljivi dobro definisani u čitavom opsegu 2θ od $\sim 26^\circ$ do $\sim 44^\circ$ što ukazuje na dominantno prisustvo kristalne faze.

Na osnovu podataka koji se mogu dobiti iz internacionalne tablice i kristalografske baze podataka (ICDD), položaji pikova ukazuju da u uzorcima sa kristalnom fazom postoji prisustvo karbonata (X_2CO_3) (ICDD 01-074-6256) i oksida (X_2O) (ICDD 01-072-1216) [199] pri čemu je X Li, Na ili K. Najizraženiji pikovi, tj. najveći sadržaj kristalne faze, odnosno oksida i karbonata su dobijeni za uzorke saharoze i fruktoze nakon aktivacije sa LiOH, dok su kod ovih saharida, najslabije izraženi pikovi nakon aktivacije sa KOH. To se može objasniti time što reaktivnost alkalnih metala opada po redosledu: $Li > Na > K$. Sa druge strane različiti rezultati dobijeni za različite saharide nakon aktivacije se mogu objasniti njihovim različitim oksidacionim potencijalima, pri čemu je oksidacioni potencijal najveći kod fruktoze, zatim saharoze, dok je najmanji kod glukoze [200]. To ukazuje na znatno veću mogućnost građenja oksida i drugih sličnih jedinjenja sa fruktozom, zatim saharozom, dok je za glukoze ta mogućnost najmanja. Prisustvo oksida je dodatno provereno dopunskom XRPD analizom uzorka saharoze nakon karbonizacije u vazduhu na $600^\circ C$ a zatim aktivacije sa LiOH (slika 15 bez oznake) u kojem je utvrđeno dominantno prisustvo Li_2O (ICDD 01-072-1216) [201].

5.1.7. Ramanska spektroskopija

Kako bi se potvrdile razlike u kristalnim strukturama alkalno aktiviranih uzoraka dobijenih od saharoze, glukoze i fruktoze, urađena je Ramanska analiza dobijenih uzoraka i rezultati su prikazani na Slici 17a-c. Kao što se sa slike 17 može videti, Ramanski G-mod (G-linija) na oko 1595 cm^{-1} koji odgovara vibraciji grafitne rešetke sp_2 vezanih ugljenikovih atoma [202], i Ramanski D-mod (D–linija) na oko 1340 cm^{-1} koji potiče od prisutnih defekata [20] su prisutni u spektrima sva tri uzorka. Integralne površine pikova su preračunate za oba moda (I_D and I_G) i korišćene za određivanje stepena grafitizovanosti koji je jednak njihovom odnosu (I_D/I_G). Vrednost koja se dobija iz I_D/I_G je merilo stepena kristalnosti uzorka. Njegova veća vrednost odgovara nižem stepenu kristalnosti (većoj amorfности) i obrnuto [169,204].

Iz literature [205] je poznato da kada je I_D/I_G manje od 0,25 u uzorku postoji savršena kristalnost, sa veoma malim stepenom defekata.



Slika 17. Ramanski spektri aktiviranih ugljeničnih materijala sa LiOH, NaOH i KOH dobijenih HTC sintezom a) saharoze, b) glukoze i c) fruktoze.

Za uzorke koji su ispitivani u ovoj tezi, vrednosti I_D/I_G su znatno veće, što znači da svi uzorci poseduju nizak stepen kristalnosti ili kristalnost sa značajnim prisustvom defekata ili amorfnе faze što ujedno i potvrđuje rezultate XRPD analize.

Dobijene vrednosti I_D/I_G za aktivne ugljenike dobijene od glukoze su najveće, dok su za fruktozu najmanje i iznose: za KOH aktivirane uzorke: 2,14 (glukoza), 1,84 (saharoza) i 1,65 (fructoza); za NaOH aktivirane uzorke: 2,06 (glukoza), 1,75 (saharoza) i 1,51 (fructoza); i za LiOH aktivirane uzorke: 1,72 (glukoza), 1,61 (saharoza) i 1,41 (fructoza) što povrđuje najveći stepen amorfности kod glukoze, zatim, saharoze, dok je kod fruktoze u najvećoj meri prisutna kristalna faza.

5.2. REZULTATI METODA PRIMENE

5.2.1. Uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora

Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da najbolja aktivaciona svojstva poseduje uzorak aktiviran sa KOH i da se može koristiti dalje u primeni uklanjanja teških metala. Od ostalih uzoraka se izvaja po tome što poseduje najbolji prinos, najniži stepen kristalne faze, najveću poroznost, vrlo visoku specifičnu površinu, kao i visok sadržaj ugljenika. Jonska razmena je jedan od najčešćih mehanizama za uklanjanje teških metala na različitim adsorbentima, a rezultati karakterizacije daju indicaciju da se u strukturu aktiviranih ugljenika mogu ugraditi joni kalijuma što znači da je uzorak pogodan za izmenu sa jonima teških metala iz vodenog rastvora.

Da bi se to potvrdilo, urađeno je testiranje uklanjanja različitih (modelnih) jona teških metala (Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}) iz vodenog rastvora za sve pripremljene aktivne ugljenike i rezultati su prikazani u Tabelama 4 i 5.

Iz rezultata prikazanih u tabeli 4, jasno je da su pod primenjenim eksperimentalnim uslovima svi ispitivani uzorci pokazali najviši afinitet za jone olova, nakon čega sledi kadmijum, dok je za uklanjanje jona cinka afinitet najslabiji. Kao što je i očekivano, uzorci aktivirani sa KOH pokazali su bolje uklanjanje sva tri teška metala u odnosu na one aktivirane sa LiOH i NaOH.

Razlike u sposobnosti za katjona teških metala između uzorka aktiviranih sa KOH i drugim dva hidroksida mogu se naći i objasniti rezultatima prikazanim u tabeli 5, gde su date koncentracije oslobođenih jona kalijuma u rastvoru nakon uklanjanja teških metala. Jasno je da je znatno veća količina kalijuma oslobođena u poređenju sa litijumom ili natrijumom koji

praktično nisu ni oslobođeni. Nestehiometrijski odnos između oslobođenih jona kalijuma i uklonjenih jona teških metala može biti indikacija da su joni teških metala iz rastvora delimično zamenjeni kalijumovim jonima iz aktivnih ugljenika.

Takođe, količine adsorbovanih katjona teških metala za sve adsorbente bile su mnogo veće od količine oslobođenih jona kalijuma, što znači da su značajne količine jona teških metala uklonjene iz rastvora i na neki drugi način, najverovatnije hemisorpcijom.

Količina kalijuma oslobođenog iz uzorka dobijenog KOH aktivacijom fruktoze bila je veća u poređenju sa količinama oslobođenim iz uzroaka saharoze i glukoze, što može biti razlog za veću uklonjenu količinu svih katjona teških metala iz vodenih rastvora, iako uzorak dobijen iz fruktoze poseduje nižu specifičnu površinu u odnosu na ostala dva.

Tabela 4. Količine teških metala koje se uklanjaju iz vodenih rastvora koristeći uzorke pripremljene od hidročađi (glukoza, fruktoza) aktiviranih sa KOH, NaOH i LiOH. C_i -početna koncentracija; C_a -uklonjena količina.

Uzorak	C_i (Pb ²⁺), mg/dm ³	C_a (Pb ²⁺), meq/100 g	C_i (Cd ²⁺), mg/dm ³	C_a (Cd ²⁺), meq/100 g	C_i (Zn ²⁺), mg/dm ³	C_a (Zn ²⁺), meq/100 g
AC@S-750-N ₂ -1.0-KOH		50,0		42,1		24,6
AC@G-750-N ₂ -1.0NaOH		48,0		31,3		20,3
AC@G-750-N ₂ -1.0-LiOH		10,0		9,8		6,1
AC@G-750-N ₂ -1.0-KOH		45,3		37,0		16,8
AC@G-750-N ₂ -1.0-NaOH	680	32,4	715	24,9	645	14,7
AC@G-750-N ₂ -1.0-LiOH		12,0		11,0		6,16
AC@F-750-N ₂ -1.0-KOH		56,6		48,4		30,6
AC@F-750-N ₂ -1.0-NaOH		42,0		40,0		26,0
AC@F-750-N ₂ -1.0-LiOH		7,8		9,6		5,8

Tabela 5. Koncentracije oslobođenih alkalnih katjona (K^+ , Na^+ i Li^+) tokom uklanjanja teških metala (C_R).

Uzorak	Izmenljivi katjon	$C_R (Pb^{2+})$, meq/100 g	$C_R (Cd^{2+})$, meq/100 g	$C_R (Zn^{2+})$, meq/100 g
AC@S-750-N ₂ -1.0-KOH	K^+	20,3	12,0	10,5
AC@G-750-N ₂ -1.0NaOH	Na^+	2,0	1,0	-
AC@G-750-N ₂ -1.0-LiOH	Li^+	1,3	-	-
AC@G-750-N ₂ -1.0-KOH	K^+	14.10	10.3	4.6
AC@G-750-N ₂ -1.0-NaOH	Na^+	2.0	1.6	1.1
AC@G-750-N ₂ -1.0-LiOH	Li^+	1.8	-	-
AC@F-750-N ₂ -1.0-KOH	K^+	25.0	15.2	12.7
AC@F-750-N ₂ -1.0-NaOH	Na^+	2.1	-	-
AC@F-750-N ₂ -1.0-LiOH	Li^+	0.9	-	-

Pri istim eksperimentalnim uslovima ispitivano je i uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora upotrebom komercijalnog aktivnog ugljenika (C-AC) poznatog proizvođača. Rezultati pokazuju da je C-AC adsorbirao ~68 meq/100 g jona olova, ~13meq/100 g jona kadmijuma i ~10meq/100 g jona cinka, što je vrlo uporedivo sa rezultatima dobijenim od uzoraka aktiviranih sa KOH za olovo, dok su aktivni ugljenici dobijeni aktivacijom sa KOH i dobijeni od sva tri ispitivana šećera uklonili znatno veće količine jona kadmijuma i cinka.

Takođe, u ovom radu, nakon razdvajanja čvrste i tečne faze, merene su i finalne pH vrednosti. Rezultati pokazuju da su finalne pH vrednosti manje od 6,6, što znači da su svi teški metali pretežno bili u najopasnijem (X^{2+}) obliku [190].

Tabela 6. Koncentracije katjona teških metala u otpadnoj vodi iz jalovišta pre (C_0) i nakon tretmana (C_e) sa AC@F-750-N2-1.0-KOH.

Zagađivač	$C_0, \text{PHC},$ mg/dm^3	$C_e, \text{PHC},$ mg/dm^3	% Removal	$C_0, \text{OF},$ mg/dm^3	$C_e, \text{OF},$ mg/dm^3	% Removal	MPC1 *, mg/dm^3	MPC2 **, mg/dm^3
Zn	0.338	0.14	59	0.269	0.121	55	0.2	0.024–0.8
Hg	2.568	1.980	23	1.304	0.978	25	0.001	0.00001– 0.0003
Mn	3.069	1.921	37	2.568	1.721	33	0.1	-
Cd	<0.045	<0.045	-	<0.045	<0.045	-	0.005	0.00006– 0.006
Fe	0.075	<0.040	>99	0.179	<0.01	>99	0.3	-
Ba	<0.007	<0.007	-	<0.007	<0.007	-	-	-
Be	<0.004	<0.004	-	<0.004	<0.004	-	-	-
Cu	<0.017	<0.017	-	<0.017	<0.017	-	0.1	0.0013– 0.075
Al	0.065	0.054	17	0.023	0.018	22	0.2	-
Mg	20.780	12.105	42	20.931	12.977	38	50	-
Ca	98.859	74.304	25	117.983	73.768	29	200	-
Si	6.340	3.221	49	6.810	3.337	51	-	-
Pb	0.611	0.405	34	0.402	0.241	40	0.05	0.0017– 0.075
Ni	0.068	0.055	19	0.072	0.057	21	0.05	0.0021– 0.075
Cr	0.093	0.091	2	0.169	0.167	1	0.1	0.0025– 0.03
Sr	0.604	0.503	17	0.496	0.422	15	-	-

* MDK1 (maksimalno dozvoljene koncentracije) prema zakonu Republike Srbije, Pravilnik o opasnim supstancama u vodi, "Službeni glasnik SRS 31/82" i "Službeni list SRJ 42/98";

** Target values and soil remediation intervention values and background concentrations soil/sediment and groundwater for metals. Dutch Target and Intervention Values, 2000 (the New Dutch List).

Nakon eksperimenata na modelnim jonima teških metala, uzorci aktivnih ugljenika su takođe testirani za tretman otpadne vode iz jalovišta rudnika, pri čemu su eksperimenti urađeni u laboratorijskim uslovima. Eksperimenti su izvršeni korišćenjem otpadne vode iz izlazne cevi flotacionog postrojenja (OF) i preliva hidrociklona (PHC) flotacijskog jalovišta i adsorbenta koji su prethodno pokazali najbolje rezultate pri uklanjanju teških metala (AC@S-750-N₂-1.0-KOH, AC@F-750-N₂-1.0-KOH i AC@G-750-N₂-1.0-KOH). Rezultati su prikazani u Tabelama 6, 7 i 8.

Kao što se može videti, početne koncentracije (C_0) cinka, žive, mangana, olova i nikla bile su veoma visoke i opasne po ljudsko zdravlje (sadržaj olova bio je 61 put veći od maksimalno dozvoljene koncentracije u vodi za piće - 0,01 mg/dm³ ili 12 puta veća od maksimalno dozvoljene količine u vodi prema standardu označenom kao MPC1 u tabelama 6, 7 i 8. Koncentracije drugih ispitivanih teških metala bile su niže od maksimalno dozvoljenih koncentracija u skladu sa navedenim standardima (MDK1 i MDK2).

Nakon tretmana otpadnih voda (C_e) sa AC@S-750-N₂-1.0-KOH AC@F-750-N₂-1.0-KOH i AC@G-750-N₂-1.0-KOH, sadržaj svih katjona teških metala je smanjen. Nakon tretmana, koncentracija cinka je smanjena za više od 50%. Koncentracije olova, žive, mangana, nikla i stroncijuma su takođe značajno smanjene, a nakon tretmana njihova koncentracija je smanjena za oko 35, 20, 33, 18 i 18%.

Koncentracije Fe, Cr, Ca i Al su takođe redukovane nakon tretmana sa oba adsorbenta. Uzorci sintetisani od fruktoze i saharoze su pokazali nešto bolje adsorpcione osobine u poređenju sa uzorkom čiji je polazni materijal glukoza. Ovi rezultati pokazuju da i uzorci AC@S-750-N₂-1.0-KOH i AC@F-750-N₂-1.0-KOH, imaju potencijal da se mogu koristiti kao materijali za proizvodnju filtera za kolektore za jalovinu.

Međutim, ovi rezultati su preliminarni, i za potencijalnu praktičnu primenu, biće izvršeni dodatni eksperimenti u realnim uslovima.

Tabela 7. Koncentracije katjona teških metala u otpadnoj vodi iz jalovišta pre (C_0) i nakon tretmana (C_e) sa AC@G-750-N2-1.0-KOH.

Zagađivač	$C_0, \text{PHC},$ mg/dm^3	$C_e, \text{PHC},$ mg/dm^3	% uklanjanja	$C_0, \text{OF},$ mg/dm^3	$C_e, \text{OF},$ mg/dm^3	% uklanjanja	MPC1 *, mg/dm^3	MPC2 **, mg/dm^3
Zn	0.338	0.169	50	0.269	0.129	52	0.2	0.024– 0.8
Hg	2.568	2.106	18	1.304	1.043	20	0.001	0.00001– 0.0003
Mn	3.069	2.148	30	2.568	1.848	28	0.1	-
Cd	<0.045	<0.045	-	<0.045	<0.045	-	0.005	0.00006– 0.006
Fe	0.075	<0.040	>99	0.179	<0.040	>99	0.3	-
Ba	<0.007	<0.007	-	<0.007	<0.007	-	-	-
Be	<0.004	<0.004	-	<0.004	<0.004	-	-	-
Cu	<0.017	<0.017	-	<0.017	<0.017	-	0.1	0.0013– 0.075
Al	0.065	0.059	10	0.023	0.020	11	0.2	-
Mg	20.780	13.507	35	20.931	12.977	38	50	-
Ca	98.859	79.087	20	117.983	78.763	18	200	-
Si	6.340	3.804	40	6.810	4.427	35	-	-
Pb	0.611	0.428	30	0.402	0.285	29	0.05	0.0017– 0.075
Ni	0.068	0.058	15	0.072	0.061	16	0.05	0.0021– 0.075
Cr	0.093	0.091	2	0.169	0.166	2	0.1	0.0025– 0.03
Sr	0.604	0.513	15	0.496	0.402	19	-	-

* MDK1 (maksimalno dozvoljene koncentracije) prema zakonu Republike Srbije, Pravilnik o opasnim supstancama u vodi, "Službeni glasnik SRS 31/82" i "Službeni list SRJ 42/98";

** Target values and soil remediation intervention values and background concentrations soil/sediment and groundwater for metals. Dutch Target and Intervention Values, 2000 (the New Dutch List).

Tabela 8. Koncentracije katjona teških metala u otpadnoj vodi iz jalovišta pre (C₀) i nakon tretmana (C_e) sa AC@S-750-N2-1.0-KOH.

Zagađivač	C _{0, PHC} , mg/dm ³	C _{e, PHC} , mg/dm ³	% uklanjanja	C _{0, OF} , mg/dm ³	C _{e, OF} , mg/dm ³	% uklanjanja	MPC1 *, mg/dm ³	MPC2 **, mg/dm ³
Zn	0.338	<0,04	>88	0.269	<0,04	>88	0.2	0.024– 0.8
Hg	2.568	1,83	29	1.304	0,913		0.001	0.00001– 0.0003
Mn	3.069	1,621	47	2.568	1,284		0.1	-
Cd	<0.045	<0,045	-	<0.045	<0,045		0.005	0.00006– 0.006
Fe	0.075	<0,01	>99	0.179	<0,01		0.3	-
Ba	<0.007	<0,007	-	<0.007	<0,007		-	-
Be	<0.004	<0,004	-	<0.004	<0,004		-	-
Cu	<0.017	<0,017	-	<0.017	<0,017		0.1	0.0013– 0.075
Al	0.065	0,049	25	0.023	<0,01		0.2	-
Mg	20.780	4,500	50	20.931	3,800		50	-
Ca	98.859	74,304	25	117.983	83,36		200	-
Si	6.340	1,600	50	6.810	1,800		-	-
Pb	0.611	0,305	49	0.402	0,212		0.05	0.0017– 0.075
Ni	0.068	0,050	26	0.072	0,048		0.05	0.0021– 0.075
Cr	0.093	0,091	2	0.169	0,163		0.1	0.0025– 0.03
Sr	0.604	0,403	33	0.496	0,401		-	-

* MDK1 (maksimalno dozvoljene koncentracije) prema zakonu Republike Srbije, Pravilnik o opasnim supstancama u vodi, "Službeni glasnik SRS 31/82" i "Službeni list SRJ 42/98";

** Target values and soil remediation intervention values and background concentrations soil/sediment and groundwater for metals. Dutch Target and Intervention Values, 2000 (the New Dutch List).

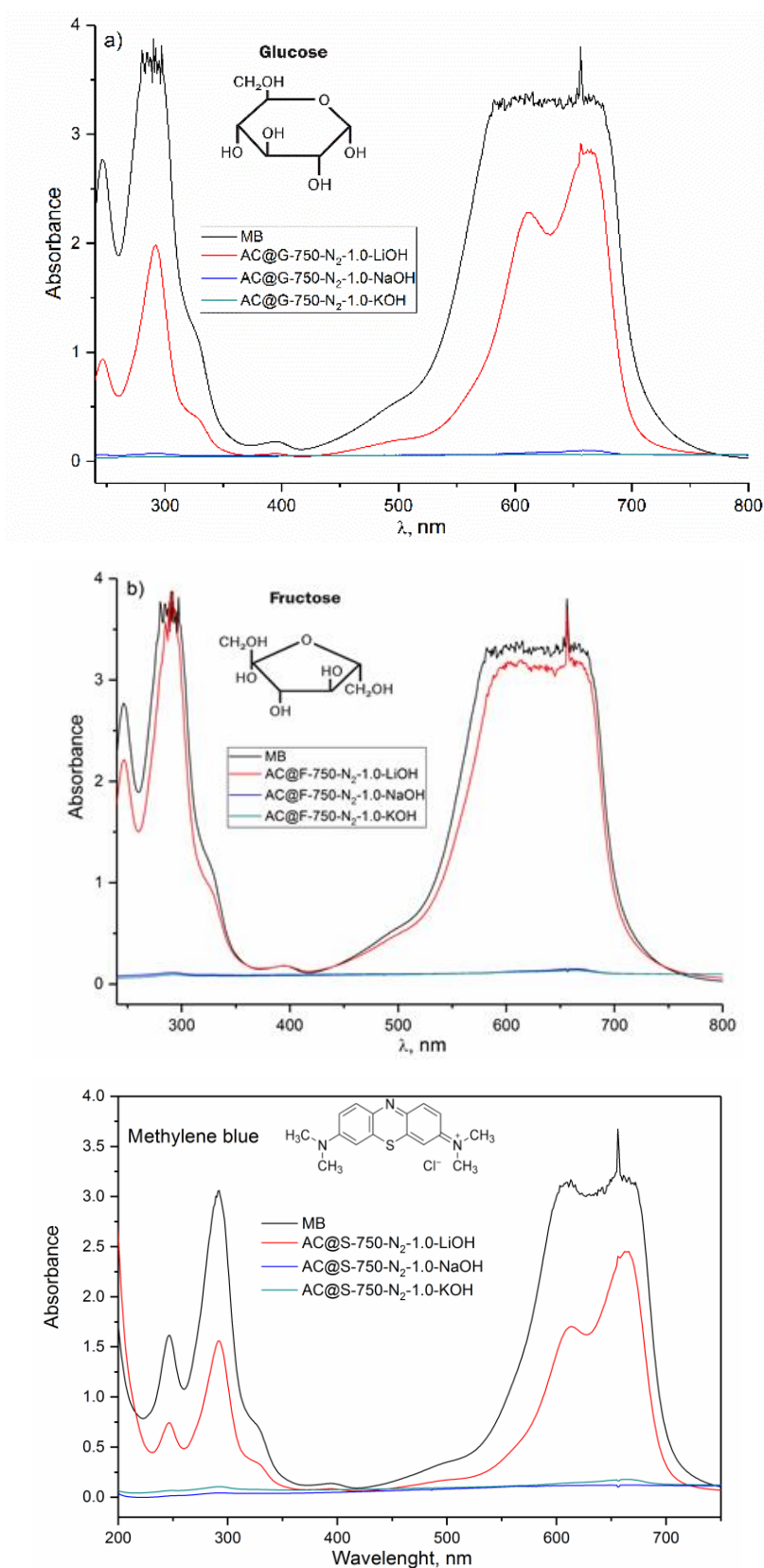
5.2.2. Uklanjanje zagađujućih boja iz vodenih rastvora

Svi uzorci pripremljeni hidrotermalnom metodom od saharida i aktiviranih različitim hidroksidima su testirani na uklanjanje metilen plavog (MP) iz kontaminiranih vodenih rastvora. Analize adsorpcije su izvedene sa istim početnim koncentracijama boje u rastvoru (50 mg/dm^3). Apsorpcioni spektri rastvora boje su analizirani nakon određenog vremena u intervalu 0-24 h i na talasnim dužinama $\text{max1}=291 \text{ nm}$ i $\text{max2}=664 \text{ nm}$ za merenje koncentracije metilen plavog. Spektar adsorpcije metilen plavog rastvora pre i 24 h nakon uvođenja adsorbenata su prikazani na slici 18a i b.

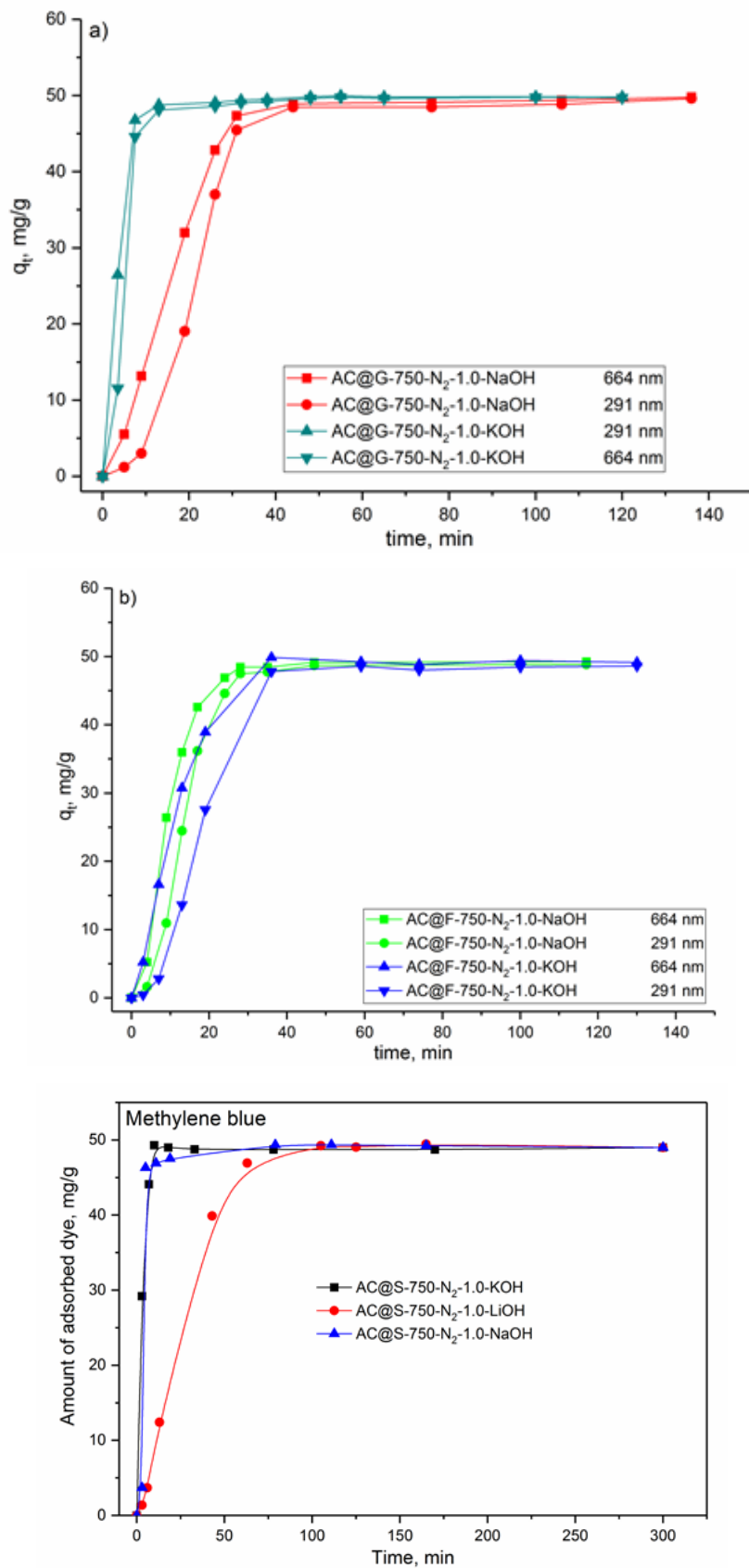
Kao što se vidi iz spektra adsorpcije (slika 18), intenzitet karakterističnih opsega za MP značajno je smanjen nakon tretiranja rastvora sa uzorcima dobijenih iz glukoze (slika 18a) i fruktoze (slika 18b) kao polaznih materijala i aktiviranih pomoću NaOH i KOH, što ukazuje na to da je značajna količina MP uklonjena iz rastvora nakon 24 sata.

Međutim, uzorci aktivirani pomoću LiOH pokazali su vrlo nisku adsorpciju MP. Iz tog razloga i uzorci aktiviran pomoću LiOH nisu korišćeni u daljim analizama.

Značajno niža adsorpcija dobijena uzorcima aktiviranim LiOH može biti posledica vrlo niske specifične površine mezopora. Slična zavisnost između specifične površine mezopora i uklanjanja MP pokazali su drugi autori [194] za adsorpciju metilen plavog na aktivnom ugljeniku, pripremljenu od Tamarind semena aktivacijom sa KOH kao i Kim et al. na nanoporoznom MnO [206].



Slika 18. Spektar apsorpcije MP rastvora (50 mg/dm^3) i 24h nakon uvođenja aktivnih ugljeničnih materijala: a) glukoza, b) fruktoza i c) saharoza.



Slika 19. Zavisnost adsorbovane količine MP od vremena zadržavanja za uzorke sintetisane iz a) glukoze b) fruktoze i c) saharoze.

Slika 19 prikazuje uticaj vremena kontakta zagađivača i adsorbenta, tj. uklanjanje MP iz vodenog rastvora pomoću uzoraka sintetisanih od glukoze i fruktoze i aktiviranih sa NaOH i KOH. Kao što se može videti, efikasnost uklanjanja MP raste sa povećanjem vremena kontakta. Uzorak dobijen od glukoze i aktiviran pomoću KOH i NaOH, pokazao je najveću efikasnost u uklanjanju MP u prvih 10 i 40 minuta, redom. Sa druge strane, na efikasnost uzorka dobijenog od fruktoze nije uticao izbor hidroksida. Naime, i u slučaju aktivacije uz pomoć KOH, kao i NaOH, najveća efikasnost u uklanjanju MP je primećena u prvih 30 minuta, nakon čega se sporije nastavlja sve do zasićanja adsorbenta. Kod svih uzoraka uočeno je da su rastvori gotovo obezbojeni nakon 40 min, što znači da je skoro sva količina MP uklonjena iz rastvora. Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da je, u eksperimentalnim uslovima, uklanjanje MP iz vodenih rastvora vrlo efikasno za ispitivane uzorke (aktivirane sa KOH i NaOH), ali su nešto bolji rezultati dobijeni za uzorke sintetisane iz glukoze. Pošto nije bilo značajnih promena u količini uklonjenog MP iz rastvora nakon 140 min, na dijagramima su prikazane vremenske zavisnosti samo za prvih 140 min.

Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da uzorci dobijeni aktiviranjem sa NaOH pokazuju visok stepen uklanjanja MP iz vodenog rastvora i da se njegovi rezultati uklanjanja porede sa uzorcima aktiviranim pomoću KOH. Međutim, prinosi uzoraka aktiviranih uz pomoć NaOH (~ 7%) su skoro dva puta niži u poređenju sa uzorcima aktiviranih sa KOH (~ 14%), zbog čega se prednost može dati uzorcima aktiviranim sa KOH, zbog čega je na njemu vršena dalja analiza.

Dobijeni rezultati za uklanjanje MP pomoću uzoraka dobijenih iz glukoze i fruktoze i aktiviranih pomoću KOH (mereno na 664 nm) ispitivani su na kinetičke modele: pseudo I, pseudo II i Elovich modela, koji su linearni oblici navedeni u jednačinama 1, 2 i 3, odnosno:

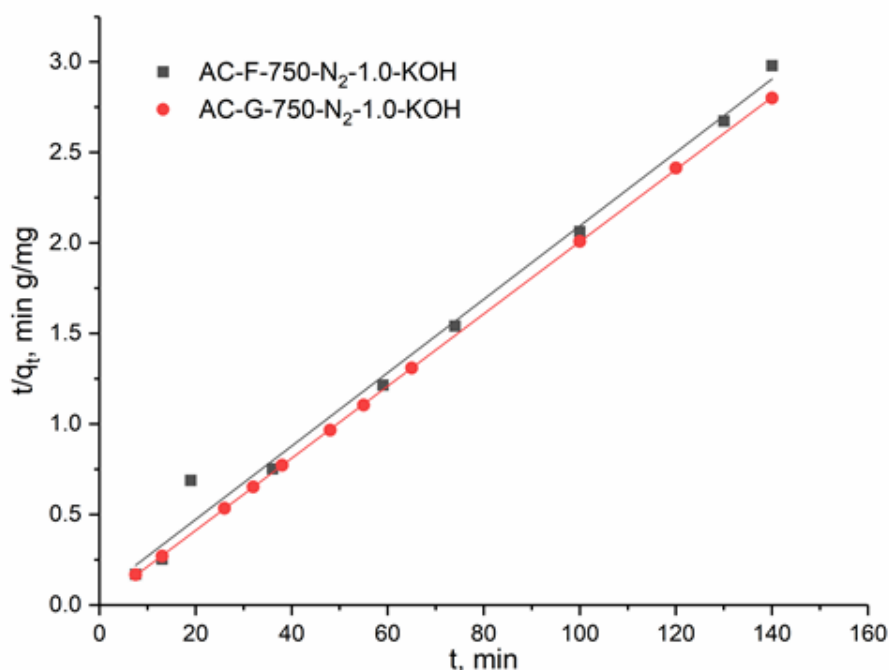
$$\ln \frac{q_t}{q_e} = k_1 t \quad (5.1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.2)$$

$$q_t = b \ln(ab) + b \ln t \quad (5.3)$$

gde su q_e i q_t (mg/g) uklonjena količina MP u ravnoteži i vreme t (min), k_1 (1/min) i k_2 (g/(mg·min)) su konstante brzine za pseudo I i II red, odnosno, (mg/(g·min)) je inicijalna brzina uklanjanja MP i b (g/mg) je faktor koji pokazuje stepen pokrivenosti površine adsorbenta i energiju aktivacije hemisorpcije.

Koeficijenti korelacije (R^2) za pseudo I, pseudo II reda i Elovichov model su: 0,35, 0,98 i 0,89, respektivno za uzorak fruktoze aktiviran sa KOH i 0,52, 0,99 i 0,82, respektivno za uzorak glukoze aktiviran sa KOH. Zbog niskih vrednosti R^2 , karakteristični parametri pseudo I i Elovichovi modeli nisu izračunati i prikazani su samo parametri modela pseudo II i karakterističnih linearnih krivih na slici 18 i tabeli 9. Takođe, inicijalna brzina ($h = k_2 q_e^2$) je određena za oba adsorbenta, a rezultati su prikazani u tabeli 9.



Slika 20. Linearni uticaji kinetičkog modela Pseudo II za uzorake dobijene sintezom iz glukoze i fruktoze i aktiviranih pomoću KOH.

Iz rezultata prikazanih na slici 20 i tabeli 9 dobijene visoke vrednosti R^2 i dobro slaganje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti q_e , što znači da je model Pseudo II model dobro opisan kinetički za uklanjanje MP iz vodenih rastvora pomoću uzoraka aktiviranih uz pomoć KOH a dobijeni iz glukoze i fruktoze. Vrednosti inicijalne brzine (h) kao i konstanta brzine (k_2), bile su mnogo veće u reakciji uklanjanja MP AC@G-750-N₂-1.0-KOH, što ukazuje na efikasniju adsorpciju MP u odnosu na uzorak AC @ F-750-N₂-1.0-KOH. Razlog

za taj trend mogu biti veće vrednosti specifične površine (S_{BET} i S_{meso}), kao i veća dostupnost aktivnih centara za zorak dobijen iz glukoze u odnosu na uzorak dobijen iz fruktoze.

Fitovanje eksperimentalnih rezultata različitim kinetičkim modelima može dati informacije o tome na koji način se odvija interakcija između MP i adsorbenata. Najbolji rezultat postignut modelom Pseudo II za oba ispitana uzorka daje indikaciju da je u uklanjanje MP uključena i hemisorpcija koja uključuje valentnu silu putem deljenja ili razmene elektrona [207,208]. Značajno niže vrednosti konstanti brzine (inicijalna brzina (h), kao i konstanta brzine (k_2)) za uzorak dobijen iz fruktoze znače da se hemisorpcija odvija u mnogo većoj meri na ovom uzorku nego na uzorku dobijenom od glukoze.

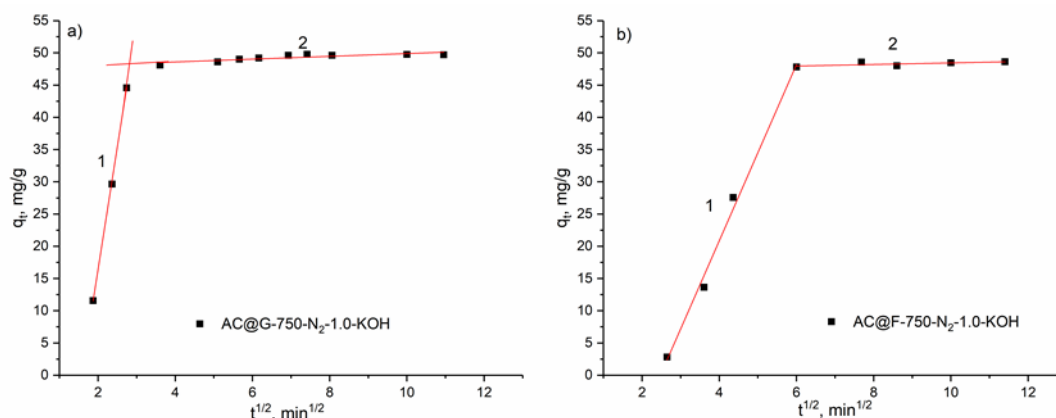
Tabela 9. Karakteristični parametri Pseudo II kinetičkog modela za uklanjanje MP.

Kinetički parametri	AC@G-750-N2-1.0-KOH	AC@F-750-N2-1.0-KOH
$q_{e, \text{ exper}}$ (mg/g)	49.71	49.82
q_e (mg/g)	50.00	50.00
h , g/(mg min)	100.00	14.28
k_2 , g/(mg min)	40.0×10^{-3}	5.7×10^{-3}
R^2	0.99	0.98

Da bi se utvrdio uticaj procesa na površini i difuzije na ukupnu brzinu adsorpcije, te da bi se dobili dodatni podaci o mehanizmu vezivanja MP na oba adsorbenta, primenjen je i model difuzije unutar čestica. Matematički oblik difuzionog modela dat je u jednačini 4 [210]:

$$q_t = I + k_D t^{1/2} \quad (5.4)$$

gde je q_t (mg/g) adsorbovana količina MP u vremenu t (min), k_D (mg/(g*min^{1/2})) difuziona konstanta I je konstanta i jednaka je odsečku na y-osi. Rezultati su prikazani na slici 19 i tabeli 10.



Slika 21. Intra-čestični model difuzije za uzorke dobijene od a) glukoze i b) fruktoze kao polaznog materijala i aktiviranih pomoću KOH.

Prema ovom modelu, proces adsorpcije generalno obuhvata tri procesa: 1) migriranje zagađujućih materija iz rastvora na površinu adsorbenta i formiranje filma na površini; 2) adsorpcija u odgovarajućim aktivnim centrima na površini; 3) difuziju u unutrašnje kanale i slobodna radna mesta. Ako krive prođu kroz nulu i budu linearne u čitavom vremenskom intervalu, samo difuzioni uticaj na ukupnu stopu uklanjanja zagađujuće materije. U suprotnom, pored difuzije se javljaju svi navedeni procesi, a na ukupnu brzinu utiču procesi na površini i difuzija [211].

Tabela 10. Karakteristični parametri kinetičkog modela difuzije intra-čestica za uklanjanje MP.

Vremenski intervali	AC@G-750-N ₂ -1.0-KOH		AC@F-750-N ₂ -1.0-KOH	
	R ²	k _D , mg/(g min ^{1/2})	R ²	k _D , mg/(g min ^{1/2})
1	0.99	38.07	0.99	13.66
2	0.99	0.22	0.99	0.12

Kao što se vidi sa slike 21, za oba adsorbenta krive ne prolaze kroz nulu i nisu linearne u svim vremenskim intervalima, što znači da su različiti procesi uključeni u uklanjanje MP. Najveći deo MP uklonjen je u prvom intervalu (1) gde su utvrđene najviše vrednosti k_D (~ 38 i ~ 14 mg / (g min^{1/2}), za AC@G-750-N₂-1.0-KOH i AC@F-750-N₂-1.0-KOH, respektivno) što znači da je MP uglavnom uklonjen procesima koji uključuju migriranje MP iz rastvora na površinu adsorbentata, formiranje filma na površinama i adsorpciju na odgovarajućim aktivnim

centriraju na površinama. Veoma niski nagibi i vrednosti k_D dobijene za oba adsorbenta u drugom vremenskom intervalu ukazuju na to da je vrlo mala količina MP uklonjena iz rastvora difuzijom u unutrašnje kanale i slobodna mesta. Pošto su skoro sve količine MP uklonjene iz rastvora procesima koji se javljaju na površini adsorbenata, može se zaključiti da su ovi procesi najodgovorniji za ukupnu brzinu reakcije i difuziju kroz unutrašnje kanale, a slobodna mesta ne utiču značajno na ceo proces. Do sličnih zaključaka su došli i drugi autori za uklanjanje metilen plave od praha kukuruza, mango semena [193] ili aktiviranog ugljenika razvijenog iz *Ficus carica* bast [208].

Na osnovu rezultata dobijenih za primenjene eksperimentalne uslove nije bilo moguće zaključiti koji uzorak poseduje bolju adsorpcionu sposobnost za MP, jer oba uzorka uklanjaju gotovo 100 % MP iz vodenog rastvora. Iz tog razloga, uzorci su dodatno testirani za uklanjanje MP. Svi eksperimentalni uslovi bili su isti kao kod prethodnih eksperimenata, ali sa znatno višom početnom MP koncentracijom (200 mg/dm³). Rezultati pokazuju da je posle 24 h, pH vrednosti bila 6,3 za AC@F-750-N2-1.0-KOH i 7.2 za AC@G-750-N2-1.0-KOH.

Tabela 11. Upoređivanje uklonjene količine MP od vodenih rastvora dobijenih korišćenjem različitih ekološki prihvatljivih adsorbenata

Adsorbent	Boja	Adsorpcioni kapacitet	Referenca
Narandžina kora	MP	18.6	[194]
Ljuska od kikirikija	MP	68.0	[195]
Ljuska od pirinčanog zrna	MP	40.6	[196]
Piljevina od višnje	MP	39.8	[197]
Ljuska od pšeničnog zrna	MP	16.6	[198]
Ljuska od oraha	MP	51.6	[199]
AC@G-750-N ₂ -1.0-KOH	MP	61.0	Ovaj rad
AC@F-750-N ₂ -1.0-KOH	MP	197.0	Ovaj rad

Uklonjena količina MP je 61 mg/g za AC@G-750-N2-1.0-KOH, dok je za uzorak fruktoze dobijena značajna veća količina adsorbovanog MP i iznosila je 197 mg/g. Mogući razlozi za veći kapacitet i sporije stope vezivanja MP za uzorak AC@F-750-N2-1.0-KOH mogu biti veća gustina i niža dostupnost aktivnih centara koji sadrže ugljenik koji su odgovorni za uklanjanje MP.

Vrednost pH je takođe merena za suspenzije oba adsorbenta u čistoj vodi (25 mg/25 cm³). Rezultati pokazuju da je pH vrednost bila 8,8 za uzorak iz fruktoze i 10,3 za uzorak iz

glukoze (aktiviranih pomoću KOH). Uzorak od fruktoze je pokazao mnogo bolje uklanjanje MP. Takođe poseduje nižu vrednost pH (niža količina -OH grupa na površini) u poređenju sa uzorkom od glukoze aktiviranog uz pomoć KOH. Sa druge strane, snižavanje vrednosti pH nakon uklanjanja MP uz pomoć oba adsorbenta ukazuje na to da su -OH grupe na njihovim površinama takođe odgovorne za uklanjanje MP.

Tabela 11 pokazuje uporedne količine MP uklonjene iz vodenih rastvora dobijenih korišćenjem različitih ekološki prihvatljivih adsorbenata. Može se videti da je AC@G-750-N₂-1.0-KOH vrlo uporediv sa rezultatima dobijenim od drugih autora, ali s druge strane, AC@F-750-N₂-1.0-KOH je uklonio značajno veći iznos MP.

5.2.3. Termijske analize i kinetika termičke degradacije

Prethodni rezultati su pokazali da se od saharoze, glukoze i fruktoze odgovarajućim postupcima (karbonizacijom, hidrotermalnim tretmanom i alkalnom aktivacijom različitim hidroksidima, pre svega KOH) mogu dobiti aktivni ugljenici koji se potencijalno mogu koristiti u zaštiti životne sredine, pre svega za uklanjanje različitih neorganskih (teški metali) i organskih zagađivača (boje). U ovoj tezi je pored eksperimenata koji se odnose na uklanjanje zagađivača iz vodenih rastvora urađeno i ispitivanje upotrebe dobijenih aktivnih ugljenika kao potencijalnih izvora energije. S obzirom na to da je kalorijska vrednost saharoze mnogo veća u odnosu na glukozu i fruktozu (16,8 kJ/g za saharozu, 13,4 J/g za glukozu i 3,7 J/g za fruktozu) ova ispitivanja su urađena jedino na aktivnom ugljeniku dobijenom od saharoze. Takođe, s obzirom da su aktivacijom sa KOH dobijeni aktivni ugljenici najboljih osobina za potencijalnu praktičnu primenu, ispitivanja u urađena na aktivnom ugljeniku dobijenom od saharoze i aktiviranog sa KOH (AC@S-750-N₂-1.0-KOH).

Rezultati termijske analize (TGA/DTA) saharoze, uzoraka dobijenih nakon karbonizacije C@S-750-N₂-1.0 i procesa aktivacije AC@S-750-N₂-1.0-KOH prikazani su na slici 22. Sa slike 22a jasno je da TGA kriva čiste saharoze pokazuje nelinearni trend, dok su na DTA krivoj vidljivi jedan endotermni i dva egzotermna pika. U prvom temperaturskom intervalu (25-200 °C) na DTA krivoj čiste saharoze vidljiv je široki endotermni pik sa minimumom na 190 °C koji potiče od topljenja saharoze. Istovremeno, u ovom temperaturskom intervalu, zbog gubitka vlage, na TGA krivoj je vidljiv gubitak mase od 2,20 % [43]. Na višim temperaturama dolazi do razaranja strukture saharoze pri čemu dolazi do gubitka mase od 99,70 % koji se na TGA krivoj javlja u temperaturnom intervalu od 200-1000 °C. Razaranje strukture saharoze se odvija po sledećoj jednačini:

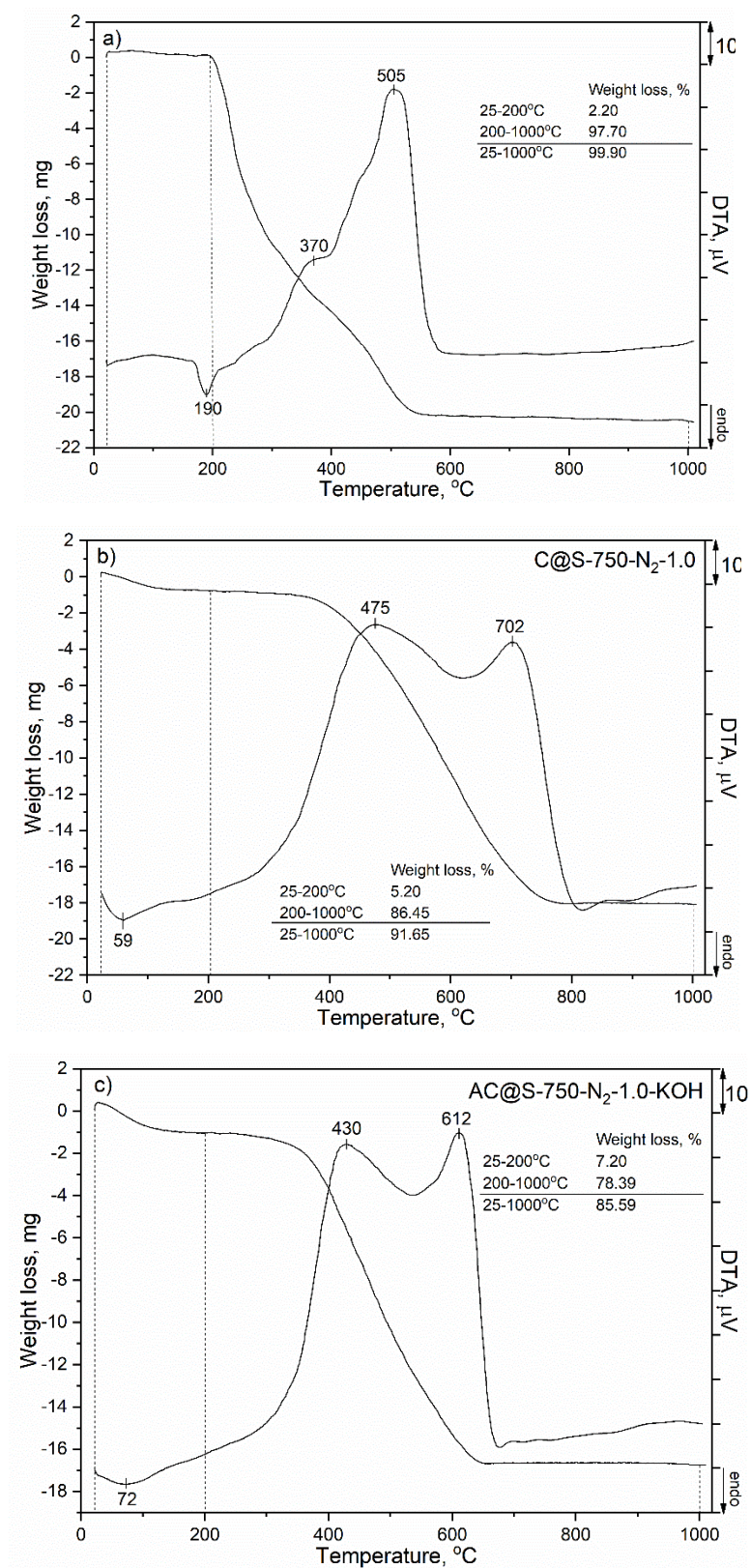


Ovaj proces je praćen pojavom dva egzotermna pika na DTA krivoj sa maksimumima na 370 °C koji potiče od karbonizacije koja uključuje formiranje poliamoramtičnih jedinjenja i karbonskih čestica i grafena) i 505 °C koji potiče od promene karbonskih struktura) [212, 213].

Kao što se vidi sa slike 22b TGA kriva uzorka C@S-750-N2-1.0 pokazuje nelinearni trend. U prvom temperaturnom intervalu (25-200 °C) dolazi do gubitka površinske vode i dehidratacije. Ovaj proces je praćen gubitkom mase od 5,20 % kao i pojavom endoternog pika sa minimumom na 59 °C na DTA krivoj.

U drugom temperaturnom intervalu (200-1000 °C) dolazi do razlaganja organskih komponenti u ispitivanom uzorku i taj proces se završava na ~800 °C. Dalje povećanje temperature do 1000 °C nije dovelo do značajnih promena na TGA krivoj. Ukupan gubitak mase od oko 86 % zabeležen je u temperaturnom intervalu između 200 i 1000 °C. Razlaganje organske faze u uzorku takođe je praćeno pojavom dva egzotermna pika na DTA krivoj, pri čemu su maksimumi zbog modifikacije pomereni prema višim temperaturama u odnosu na saharozu tako da se nalaze na 475 i 702 °C.

Sa slike 20c se vidi da nakon alkalne aktivacije karbonizovanog uzorka saharoze nije došlo do značajnije promene TGA i DTA krivih. Takođe, svi DTA pikovi karakteristični za C@S-750-N2-1.0 su vidljivi na DTA krivoj aktiviranog uzorka. Međutim, zbog aktivacije, endotermni DTA pik, karakterističan za dehidrataciju i gubitak slabo vezane površinske vode pomeren je prema višim temperaturama i nalazi se na 72 °C.



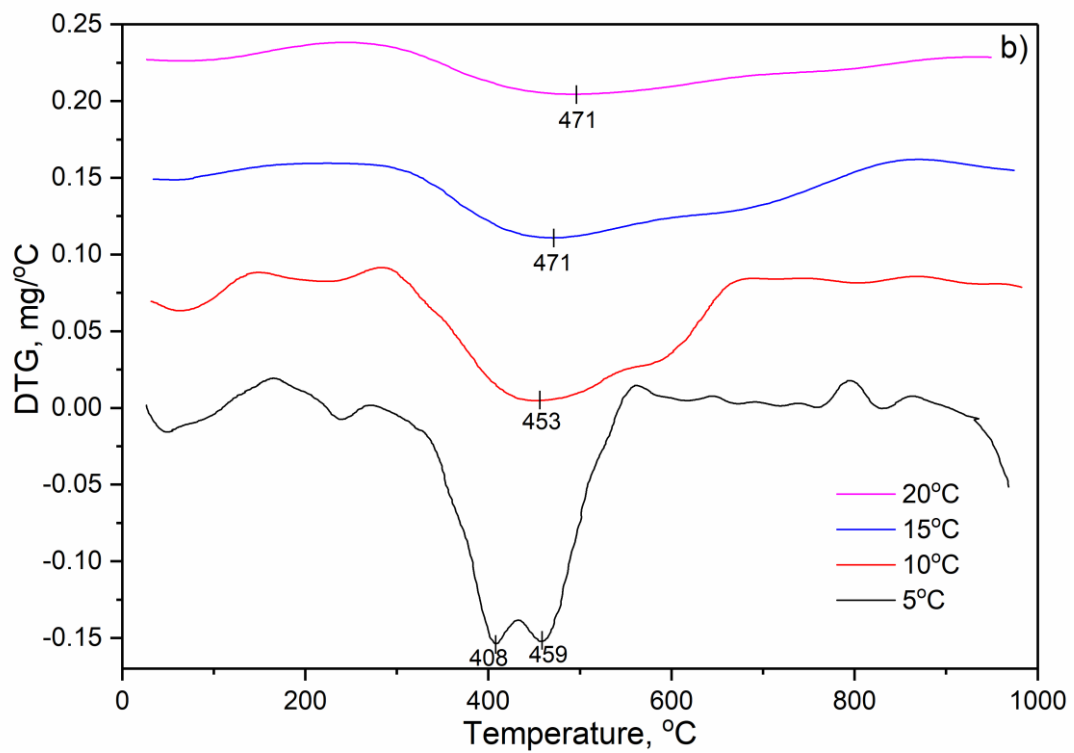
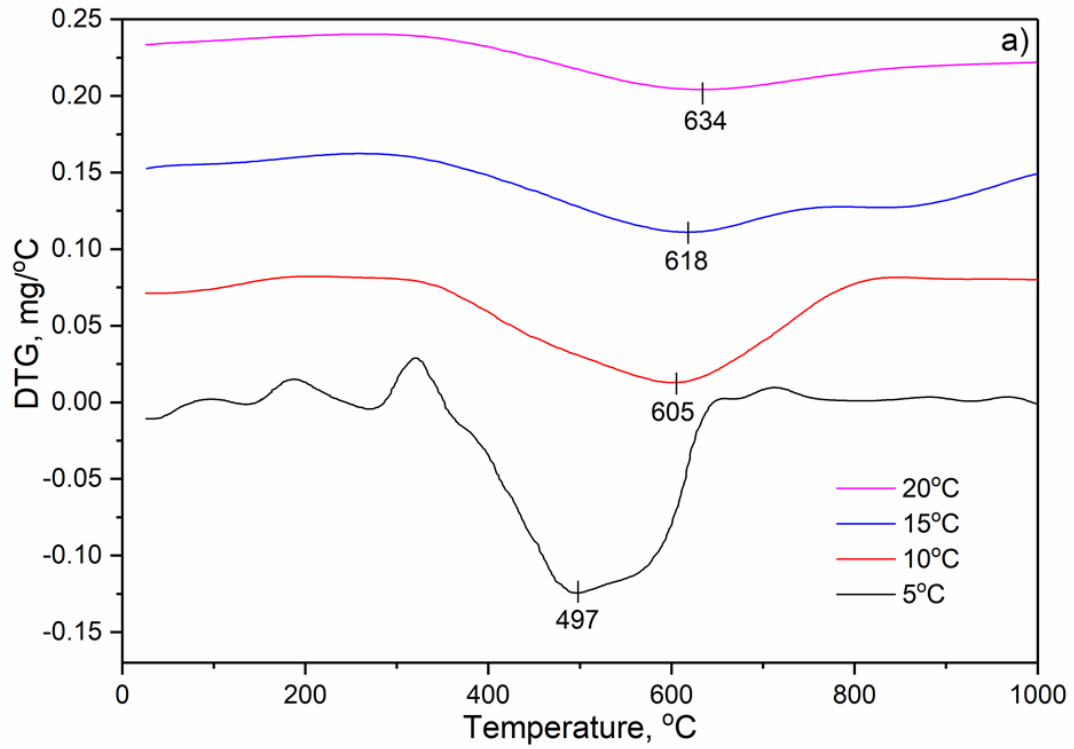
Slika 22. Termijska (TGA/DTA) analiza (a) čiste, (b) karbonizovane i (c) alkalno aktivirane saharoze.

Takođe, kod uzorka AC@S-750-N₂-1.0-KOH, TG analiza je pokazala u prvom temperaturskom intervalu (25-200 °C) nešto veći gubitak mase (7,20 %). Sa druge strane, egzotermni DTA pikovi karakteristični za razlaganje organskih komponenti pomereni su ka nižim temperaturama i nalaze se na 430 i 612 °C. Ovaj proces koji se završava na oko 650 °C je praćen manjim gubitkom mase na TGA dijagramu u odnosu na C@S-750-N₂-1.0. Dalje povećanje temperature nije dovelo do značajnih promena TGA krive, pa je ukupan gubitak mase u intervalu od 200-1000 °C bio oko 78 %. Na kraju, može se zaključiti da pomeranje endoternog DTA pika ka višim temperaturama i veći gubitak mase koji je dobijen TG analizom u prvom temperaturskom intervalu za aktivirani uzorak ukazuje na povećanje hidrofилности površine aktiviranog uzorka u poređenju sa C@S-750-N₂-1.0. Sa druge strane, pomeranje egzotermnih DTA pikova karakterističnih za razaranje organskih komponenti ka nižim temperaturama i manji gubitak mase dobijen u drugom temperaturnom intervalu (200-1000 °C) može biti indicacija da je proces aktivacije negativno uticao na termijsku stabilnost uzorka.

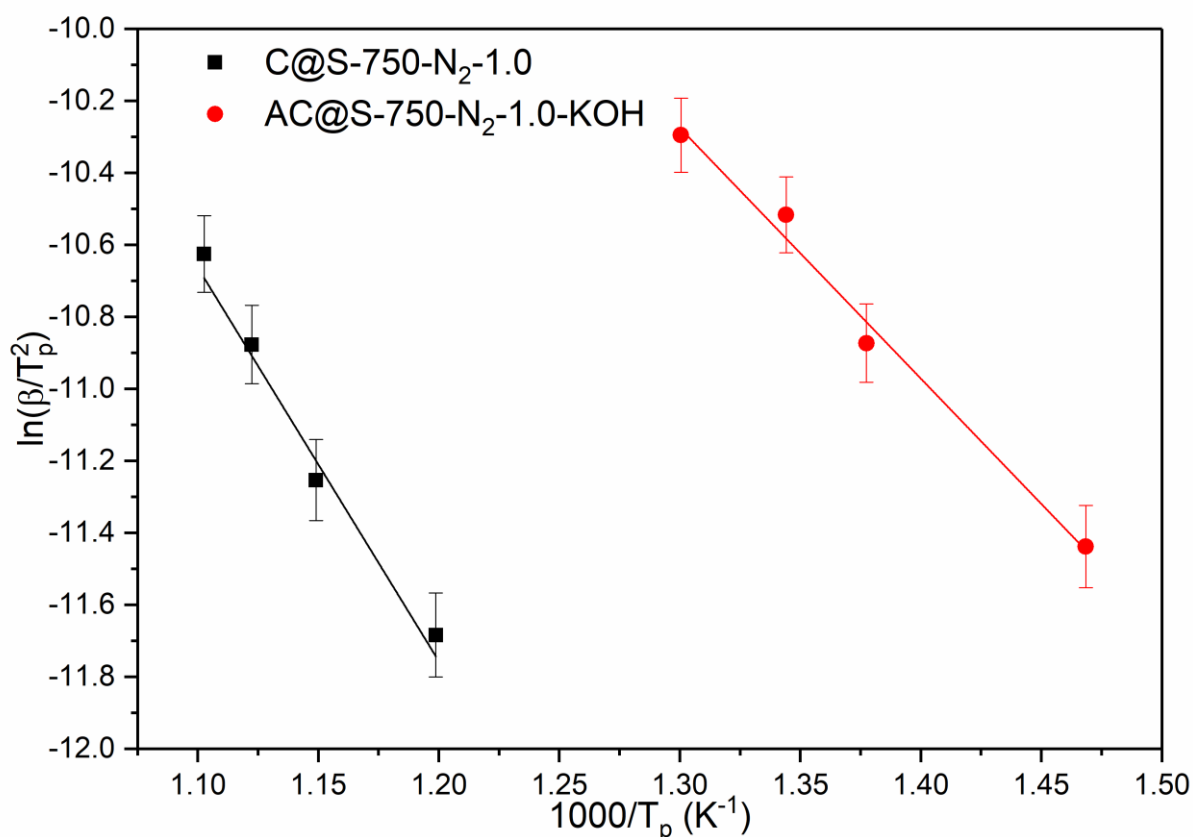
Naime, tokom aktivacije sa KOH deo organskih komponenti se verovatno već razorio i/ili uklonio rastvaranjem, a samim tim je i smanjena energija (temperatura) koja je potrebna za termijsko razaranje.

Egzoternost koja je pokazana za oba uzorka (karbonizovan i alkalno aktivirani uzorak) znači da je energija koja se oslobađa iz njihovog termijskog tretmana bila veća od energije koja je potrebna za razaranje unutrašnjih veza, oksidaciju, razaranje strukture, sagorevanje itd. Ovako oslobođena energija se može sakupiti i ponovo upotrebiti. U tu svrhu, kinetička analiza je važna i njeno ispitivanje omogućava bolje razumevanje reakcija toplotne degradacije materijala. Da bi se ispitalo da li ovi materijali imaju potencijal da se koriste kao izvor energije, urađena je njihova termijska kinetička analiza. Iz tog razloga su oba uzorka termijski tretirana sa različitim brzinama zagrevanja, β (od 5 do 20 °C), a rezultati diferencijalne termogravimetrijske analize (DTG) korišćeni su za određivanje svih potrebnih parametara. Dobijeni rezultati su dati na slikama 22a i 22b.

Kao što se sa slika 21a i b može videti, povećanjem brzine zagrevanja oba ispitivana uzorka dolazi do povećanja temperatura razaranja struktura organskih komponenti u njima. Zbog pouzdanosti rezultata, dalja kinetička ispitivanja i izračunavanje karakterističnih kinetičkih parametara urađeni su na osnovu praćenja položaja najizraženijeg egzoternog pika i to na 497 °C za uzorak C@S-750-N₂-1.0, odnosno pika na 408 °C za uzorak AC@S-750-N₂-1.0-KOH.



Slika 23. Uticaj brzine zagrevanja na DTG krivu: a) C@S-750-N₂-1.0 i b) AC@S-750-N₂-1.0-KOH.



Slika 24. Dijagrami zavisnosti $\ln(\beta/T_p^2)$ od recipročne vrednosti temperature (T_p) za C@S-750-N₂-1.0 i AC@S-750-N₂-1.0-KOH. B- brzina zagrevanja; T_p - temperatura pika.

Za izračunavanje kinetičkih parametara, preeksponencijalnog faktora (A) i energije aktivacije za ovaj proces (E_a) u ovoj tezi korišćen je Kisindžerov metod [186]. Pri tome proračuni su rađeni na osnovu pretpostavke da se sagorevanje ispitivanih uzoraka odvija po kinetici prvog reda. Korišćenjem ove metode nacrtane su krive zavisnosti $\ln(\beta/T_p^2)=f(1/T_p)$ za oba uzorka i rezultati su prikazani na slici 22.

Kao što se sa slike 24 može videti za oba uzorka krive zavisnosti $\ln(\beta/T_p^2)=f(1/T_p)$ pokazuju linearni trend ($r^2>0,95$) što ukazuje na to da kinetika prvog reda dobro opisuje sagorevanje oba uzorka u ispitivanom temperaturnom intervalu [196] Iz nagiba dobijenih krivih koji su jednaki $-E_a/R$, pri čemu je R molarna gasna konstanta (8,314 J/K mol) izračunate su vrednosti za energiju aktivacije dok je preeksponencijalni faktor dobijen iz jednačine 4.6 [197].

$$A = \beta \left(\frac{E_a}{RT_p^2} \right) \exp \left(\frac{E_a}{RT_p} \right) \quad (5.6)$$

Termodinamički parametri, Gibsova slobodna energija (ΔG), entalpija (ΔH) i entropija (ΔS) su izračunati na osnovu dobijenih vrednosti za kinetičke parameter (A i E_a) na osnovu sledećih jednačina [198].

$$A \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) = v \exp \left(\frac{-\Delta G}{RT} \right) \quad (5.7)$$

$$\Delta H = E_a - RT \quad (5.8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (5.9)$$

Gde je $v = kBT/h$, kB i h su Bolcmanova i Plankova konstanta, redom, T je temperatura pika (K). Dobijeni rezultati su prikazani u Tabelama 12 i 13.

Tabela 12. Dobijene vrednosti preeksponencijalnih faktora

β (K/min)	C@S-750-N ₂ -1.0		AC@S-750-N ₂ -1.0-KOH	
	T_p , °C (K)	$\ln(A)$ (min ⁻¹)	T_p , °C (K)	$\ln(A)$ (min ⁻¹)
5	497 (770)	11.79	408 (681)	7.63
10	605 (878)	12.97	453 (726)	7.55
15	618 (891)	10.71	471 (744)	7.72
20	634 (907)	10.70	496 (769)	7.62
Prosek		11.54		7.63

Tabela 13. Izračunate vrednosti karakterističnih termodinamičkih parametara.

	E_a (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)*	ΔH (kJ/mol)*	ΔS (J/mol K)*
C@S-750-N₂-1.0	90.88	259.34	83.58	-199.87
AC@S-750-N₂-1.0-KOH	57.86	161.89	51.82	-151.61

Kao što se iz tabela 12 i 13 može videti, energija aktivacije koja je neophodna za termijsku degradaciju karbonizovanih uzoraka se smanjuje nakon aktivacije uzorka sa KOH, tako da se E_a smanjuje sa 90,88 kJ/mol za C@S-750-N₂-1.0 na 57,86 kJ/mol za AC@S-750-N₂-1.0-KOH. Pozitivne vrednosti Gibsove slobodne energije (~259 i ~162 kJ/mol za C@S-750-N₂-1.0 i AC@S-750-N₂-1.0-KOH, redom) dobijene za oba ispitivana uzorka ukazuju na to da process razlaganja organskih komponenti u njima nije spontan. Takođe, pozitivne vrednosti entropije (~84 i ~52 kJ/mol za C@S-750-N₂-1.0 i AC@S-750-N₂-1.0-KOH, redom) ukazuju na to da se odvijanje ovog procesa ne može odvijati bez dovođenja spoljašnje energije.

Veoma je važno primetiti da su kod aktiviranog uzorka vrednosti karakterističnih parametara (E_a , ΔG and ΔH) niže u odnosu na C@S-750-N₂-1.0 što znači da aktivacija sa KOH uzrokuje snižavanje temperature potrebnu za dekompoziciju ispitivanog uzorka, a samim tim i smanjenje cene potencijalnog termijskog tretmana [201]. Vrednosti E_a dobijene u ovoj doktorskoj disertaciji su značajno niže u odnosu na vrednosti za druge materijale kao što su vlakna (E_a ~160-170 kJ/mol) [200], neke od vrsta drveta (E_a ~180-210 kJ/mol) [202] ili polimeri (E_a ~240 kJ/mol) [202].

Na osnovu toga može se zaključiti da oba uzorka, a posebno uzorak aktiviran sa KOH, može potencijalno da se koristi za sagorevanje i kao izvor energije. Ovo je posebno važno sa aspekta rešavanja problema skladištenja jednom iskorišćenog i teškim metalima i/ili bojama kontaminiranog materijala. Na ovaj način kontaminirani materijal umesto skladištenja i potencijalne sekundarne kontaminacije prirode, kao izvor energije dobija novu upotrebnu vrednost, čime se praktično može zatvoriti njegov upotrebni ciklus bez opasnosti po prirodu i životnu sredinu.

5. ZAKLJUČAK

Aktivni ugljenici (A@G-T-N₂-t-XOH, AC@F-T-N₂-t-XOH i AC@s-T-N₂-t-XOH) dobijeni su od različitih saharida kao polaznih materijala (fruktoze, glukoze i saharoze) i aktivirajućih sredstava (LiOH, NaOH i KOH) hidrotermalnim tretmanom. Karakterizacija aktiviranih ugljenika obavljena je pomoću XRPD analize, Raman spektroskopije, elementarne analize, SEM metode i N₂-adsorpciono-desorpcionim izotermama. Rezultati se mogu rezimirati na sledeći način:

- XRPD analiza je pokazala amorfnu strukturu uzorka dobijenih od glukoze, dok je kod uzoraka dobijenih iz fruktoze i saharoze, pored amorfne, primećeno i prisustvo kristalne strukture. Definisana kristalna struktura potiče od prisustva karbonata (X₂CO₃) i oksida (X₂O) u obliku depozita na površini mikrosfera hidročadi tokom hidrotermalne karbonizacije. Konkretno, njihovo prisustvo je uglavnom izraženo u uzorcima aktiviranim sa LiOH.

- Ramanska spektroskopija potvrdila je tipične strukture aktiviranog ugljenika za sve uzorke, dok je dobijen ID/IG odnos koji potvrđuje prisustvo višeg stepena amorfne faze za uzorke glukoze.

- Elementarna analiza pokazala je da je sadržaj ugljenika mnogo veći kod uzoraka dobijenih aktivacijom pomoću KOH i NaOH u odnosu na uzorak dobijen aktivacijom uz pomoć LiOH.

- Rezultati N₂-adsorpciono-desorpcionih ispitivanja pokazali su da uzorci aktivirani pomoću KOH i NaOH poseduju mnogo bolje teksturalne osobine u odnosu na uzorke aktivirane pomoću LiOH.

- SEM merenja pokazuju razlike u mikrostrukturi, morfologiji i veličini čestica. Posle tretiranja uzoraka hidročadi pomoću KOH, sferni oblik čestica je uništen. Uzorci ugljenika tretirani sa LiOH i NaOH su zadržali svoje mikrosferične strukture, ali im je značajno promenjena veličina čestica.

Rezultati uklanjanja različitih jona teških metala i metilen plavog mogu se rezimirati na sledeći način:

- Svi ispitivani uzorci pokazali su visok afinitet za jone olova, kadmijuma i cinka. Uzorci aktivirani pomoću KOH pokazali su veću aktivnost u uklanjanju sva tri teška metala u odnosu na one aktivirane pomoću LiOH i NaOH. Najbolji rezultat je dobijena za uzorak aktiviran pomoću KOH i sa fruktozom kao polaznim materijalom.

- Nestehiometrijski odnos između oslobođenih katjona (Li, Na, K) i uklonjenih jona teških metala (olova, cinka i kadmijuma) ukazuje na to da su joni teških metala samo delimično uklonjeni iz rastvora jonskom izmenom sa izmenljivim katjonima. Znatno veća količina vezanih jona teških metala u odnosu na ukupnu količinu oslobođenih katjona daje indicaciju da se joni teških metala pored jonske izmene za aktivni ugljenik vezuju i na neki drugi način, najverovstnije hemisorpcijom.

- Rezultati tretiranja otpadnih voda u laboratorijskim uslovima ukazuju na to da uzorci aktivirani pomoću KOH a posebno AC@F-750-N₂-1.0-KOH imaju potencijal za korišćenje kao materijali za proizvodnju kolektorskih filtera za jalovinu.

- Rezultati uklanjanja MP ukazuju na to da je značajna količina uklonjena iz rastvora nakon tretiranja rastvora sa uzorcima aktiviranim pomoću KOH i NaOH.

- Rezultati su takođe pokazali da je kinetika uklanjanja MP iz vodenih rastvora svih uzoraka aktiviranih pomoću KOH i NaOH bila veoma brza i može se opisati modelom Pseudo II reda.

- Analiza rezultata kinetičkog modela intra-čestične difuzije ukazuje da na ukupnu brzinu ne utiče samo difuzija, već i procesi na površini i difuzija kroz unutrašnje kanale, a slobodna mesta ne utiču na ceo proces.

Iz rezultata karakterizacije (dobar prinos, nizak stepen kristalne faze, visoka poroznost, visoka specifična površina, visok sadržaj ugljenika) i visok afinitet za teške metale i MP, a zatim brzu kinetiku može se zaključiti da uzorci aktivirani pomoću KOH, a naročito uzorak dobijen od fruktoze, poseduju osobine koje su preduslov za potencijalnu praktičnu primenu. Međutim, u tu svrhu su potrebni dodatni eksperimenti i to će biti cilj naših budućih istraživanja.

LITERATURA

- [1] F. Rodríguez-Reinoso, *Introduction to Carbon Technologie*, Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante, Spain, 1997.
- [2] R.C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, USA, 1988.
- [3] W. M. A. W. Daud, A.H. Houshamnd, Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19 (2010) 267-279.
- [4] 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.
- [5] <https://www.jurassiccarbon.com/blogs/news/12186281-the-history-of-activated-carbon>
- [6] <https://www.linkedin.com/pulse/activated-carbons-history-sean-liu>
- [7] J. Guo, A. C. Lua, Surface functional groups on oil-palm-shell adsorbents prepared by H₃PO₄ and KOH activation and their effects on adsorptive capacity, *Chemical Engineering Research and Design*, 81 (2003) 585-590.
- [8] A. Matilainen, M. Vieno, T. Tuhkanen, Efficiency of the activated carbon filtration in the natural organic matter removal, *Environment International*, 32 (2006) 324-331.
- [9] Y. Liu, Z. Shen, Preparation of carbon microcoils and nanocoils using activated carbon nanotubes as catalyst support, *Carbon*, 43 (2005) 1574-1577.
- [10] P. Serp, P. M. Corraís, P. Kalck, Carbon nanotubes and nanofibers in catalysts, *Applied Catalysis A*, 253 (2003) 337-358.
- [11] J. B. Joo, Y.J. Kim, W. Kim, P. Kim, J. Yi, Simple synthesis of graphitic porous carbon by hydrothermal method for use as a catalyst support in methanol electro-oxidation, *Catalysis Communications*, 10 (2008) 267-271.
- [12] P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, R. E. Smalley, Nanotube nanodevice, *Science* 278 (1997) 100-103.
- [13] M. Isao, K. Cha-Hun, K. Yozo, Anodic performance and insertion mechanism of hard carbons prepared from synthetic isotropic pitches, *Carbon*, 39 (2001) 399-410.

- [14] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujimo, K. Miyashita, Recent development of carbon materials for Li Ion batteries, *Carbon*, 38 (2000) 183-197.
- [15] N. Venkatesan, J. Yoshimitsu, Y. Ito, N. Shibata, K. Takada, Liquid field nanoparticles as drug delivery tool for protein therapeutics, *Biomaterials*, 26 (2005) 7154 -7163.
- [16] H. Zhu, M. J. Mc Shane, Loading of hydrophobic materials into polymer particles: implications for fluorescent nanosensors and drug delivery, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 13448-13449.
- [17] M. B. Shiflett, H. C. Foley, Ultrasonic deposition of high-selectivity nanoporous carbon membranes, *Science*, 285 (1999) 1902-1905.
- [18] T. Kyotani, Control of pore structure in carbon, *Carbon*, 38 (2000) 269-286.
- [19] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *The Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 407–418.
- [20] E. Frackowiak, Carbon materials for supercapacitor application, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 1774-1785.
- [21] E. Frackowiak, F. Beguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 39 (2001) 937-950.
- [22] X. Chen, Y. Zhang, X.P. Gao, G.L. Pan, X. Y. Jiang, J. Q. Qu, F. Wu, J. Yan, D. Y. Song, Electrochemical hydrogen storage of carbon nanotubes and carbon nanofibers, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (2004) 743-748.
- [23] A. L. Dicks, The role of carbon in fuel cells, *Journal of Power Sources*, 156 (2006) 128-141.
- [24] X. Chen, S. Jeyaseelan, N. Graham, Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge, *Waste Management*, 22 (2002) 755-760.
- [25] J. Lladó, R. Gil, C. Lao-Luque; M. Solé-Sardans, E. Fuente, B. Ruiz, Highly microporous activated carbons derived from biocollagenic wastes of the leather industry as adsorbents of aromatic organic pollutants in water, *The Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 2090–2100.
- [26] P. Le Cloireca, C. Faur, Chapter 8 Adsorption of organic compounds onto activated carbon — applications in water and air treatments, *Interface Science and Technology*, 7 (2006) 375-419.

- [27] S. Babel, T. A. Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 97 (2003) 219–243.
- [28] Y. H. Wang, S. H. Lin, R.-S. Juang, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 102 (2003) 291–302.
- [29] W. Heschel, E. Klose, On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon, *Fuel*, 74 (1995) 1786-1791.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] K. Gergova, S. Eser, Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones, *Carbon*, 34 (1996) 879-888.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.

- [38] M. K. B. Graciano, T. Panyathanmaporn, R. A. Chumnanklang, N. Sirinuntawittaya, A. Dutta, Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 4887-4895.
- [39] A. Chafidz, W. Astuti, D. Hartanto, A. S. Mutia, P. R. Sari, Preparation of activated carbon from banana peel waste for reducing air pollutant from motorcycle muffler, *MATEC Web of Conferences*, 154 (2018) article number 01021, 5 pages
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] K. L. Van, T. T. L. Thi, Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor, *Progress in Natural Science: Materials International*, 24 (2014) 191-198.
- [43] M. Fan, W. Marshall, D. Dugaard, R.C. Brown, Steam activation of chars produced from oat hulls and corn stover, *Bioresource Technology* 93 (2004) 103-107.
- [44] N. Yalcin, V. Sevinc, Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks, *Carbon*, 38 (2000) 1943-1945.
- [45] 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.
- [46] G. Sun, X. Xu, Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 808-812.
- [47] X. K. Zhao, G. P. Yang, X. C. Gao, Studies on the sorption behaviors of nitrobenzene on marine sediments, *Chemosphere*, 52 (2003) 917-925
- [48] V. Dodevski, B. Kaludjerovic, S. Krstic, V. Spasojevic, S. Trifunovic, P. Uskokovic, A. Marinkovic, M. Stojmenovic, Optimization of active carbonaceous material obtained by low hydrothermal carbonization of plane tree seed with H₃PO₄, *Journal of Nano Research* 48 (2017) 71-84.

- [49] 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.
- [50] X. K. Zhao, G. P. Yang, X. C. Gao, Studies on the sorption behaviors of nitrobenzene on marine sediments, *Chemosphere* 52 (2003) 917-925.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] 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*, 99 (2012) 367-374.
- [54] J. Petrović, M. Stojanović, J. Milojković, M. Petrović, T. Šoštarić, M. Laušević, M. Mihajlović, Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of Pb²⁺ from aqueous solution, *Journal of Environmental Management* 182 (2016) 292-300.
- [55] J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A.P. Watkinson, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon*, 38 (2000) 1873-1878
- [56] Y. Sun, G. Yang, J. Zhang, Y. Wang, M. Yao, Activated carbon preparation from lignin by H₃PO₄ activation and its application to gas separation, *Chemical engineering Technology*, 35 (2012) 309-316.
- [57] T. J. Bandosz, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Academic Press, Cambridge, Massachusetts, USA, 2006
- [58] R. C. Bansal, M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press Book, Boca Raton, Florida, USA, 2005
- [59] A. Romero-Anaya, M. Ouzzine, M. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes, *Carbon*, 68 (2014) 296–307.
- [60] M. M. Dubinin, The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces, *Chemical Reviews*, 60 (1960) 235–241.

- [61] B. Zdravkov, J. Čermák, M. Sefara, Josef Janků, Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective, *Central European Journal of Chemistry*, 5 (2007) 385–395.
- [62] K. Sakai, Determination of pore size and pore size distribution, 2. Dialysis membranes, review, *Journal of Membrane Science*, 96 (1994) 91–130.
- [63] V. Snoeyink, W. Weber, The surface chemistry of active carbon; a discussion of structure and surface functional groups, *Environmental Science & Technology*, 1 (1967) 228–234.
- [64] J. Aihara, T. Yamabe, H. Hosoya, Aromatic character of graphite and carbon nanotubes, *Synthetic Metals*, 64 (1994) 309–313.
- [65] M. A. Alvarez-Merino, M.F. Ribeiro, J. M. Silva, F. Carrasco-Marín, F. J. Maldonado-Hódar, Activated carbon and tungsten oxide supported on activated carbon catalysts for toluene catalytic combustion, *Environmental Science & Technology*, 38 (2004) 4664–4670.
- [66] T. Karanfil, Activated carbon adsorption in drinking water treatment. In *Interface Science and Technology*, T. J. Bandosz, Elsevier, Chapter 7. (2006) 345–73.
- [67] T. Lin, W. Chen, L. Wang, Particle properties in granular activated carbon filter during drinking water treatment *Journal of Environmental Sciences*, 22 (2010) 681–688.
- [68] I. N. Najm., N. L. Patania., J. G. Jacangelo, S. W. Krasner, Evaluating surrogates for disinfection by-products. *Journal of American Water Works Association*, 86 (1994) 98–106.
- [69] I. N. Najm., V. L. Snoeyink, B. W. Lykins, J. Q. Adams, Using powdered activated carbon: a critical review. *Journal of American Water Works Association*, 83 (1991) 65–76.
- [70] Z. K. Chowdhury, R. S. Summers, G. P. Westerhoff, B. J. Leto, K. O. Nowack, C. J. Corwin Activated carbon: solutions for improving water quality, *American Water Works Association* (2013).
- [71] J. Kim, B. Kang, DBPs removal in GAC filter-adsorber. *Water Research* 42 (2008) 145–52
- [72] L. Wei, Q. Zhao, S. Xue, T. Jia, Removal and transformation of dissolved organic matter in secondary effluent during granular activated carbon treatment. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 9 (2008) 994–1003.
- [73] B. Dussert., The biological activated carbon process for water purification, *Water Engineering Management*, 141(1994) 22–24.

- [74] T. J. Zhang, Application and development of activated carbon for potable water treatment in China, *Biomass Chemical Engineering*, 43(2009) 54–59.
- [75] L. K. Wang, N.C. Pereira, Y. Hung, *Air pollution control engineering*, Humana press, New Jersey (2004) 399.
- [76] S. Y. Hatukai, T. M. Ben, Particle counts and size distribution in system design for removal of turbidity by granular deep bed filtration, *Water Science and Technology*, 36 (1997) 225–230.
- [77] B. W. Lykins, R. M. Clark, J. Q. Adams, Granular activated carbon for controlling THMs. *Journal American Water Works Association*, 80 (1988) 85–92.
- [78] J. J. McCreary, V. L. Snoeyink, Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances, *Water Research* 14 (1980) 151–60.
- [79] A. Matilainen, E. T. Gjessing, T. Lahtinen, L. Hed, A. Bhatnagar, M. Sillanpaa, An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere*, 83 (2011) 1431–42.
- [80] J. A. Menendez-Diaz, I. Martin-Gullon, Types of carbon adsorbents and their production, *Interface Science and Technology*, 7 (2006) 1–47.
- [81] S. Marinković, Z. Laušević, M. Polovina, *Savremeni karbonski materijali*, Institut za nuklearne nauke “Vinča”, Beograd, 1999.
- [82] Harry Marsh Francisco Rodríguez Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, 2006
- [83] S. Wong, N. Ngadi, I. M. Inuwa, O. Hassan, Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review, *Journal of Cleaner Production*, 175 (2018) 361–375.
- [84] J. L. Figueiredo, Functionalization of porous carbons for catalytic applications. *Journal of Material Chemistry. A*, 1 (2013) 9351–9364
- [85] L. Fiori, D. Basso, Castello, M. Baratieri, Hydrothermal carbonization of biomass: design of a batchreactor and preliminary experimental results, *Chemical Engineering Transactions*, 37 (2014) 55–60.
- [86] H. S. Kambo, A. Dutta, A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physicochemical properties and applications, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 45 (2015) 359–378

- [87] M. C. Rillig, M. Wagner, M. Salem, P. M. Antunes, C. George, H. G., Ramke M. M. Titirici M. Antonietti, Material derived from hydrothermal carbonization: effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza, *Applied Soil Ecology*, 45 (2010) 238–242.
- [88] I. Oliveira, D. Blöhse, H. G., Ramke, Hydrothermal carbonization of agricultural residues, *Bioresource Technology*, 142 (2013) 138–146.
- [89] J. Park, I. Hung, Z. Gan, O. J. Rojas, K. H. Lim, K. Park, S. Park, Activated carbon from biochar: influence of its physicochemical properties on the sorption characteristics of phenanthrene, *Bioresource Technology*, 149 (2013) 383–389.
- [90] J. H. Tay, X. G. Chen, S. Jeyaseelan, N. Graham, Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk, *Chemosphere*, 44 (2001) 45–51.
- [91] H. Mao, D. Zhou, Z. Hashisho, S. Wang, H. Chen, H. H. Wang, Preparation of pinewood and wheat straw- based activated carbon via a microwave-assisted potassium hydroxide treatment and an analysis of the effects of the microwave activation conditions, *Bioresources*, 10 (2015) 809–821.
- [92] A. Belgacem, M. Belmedani, R. Rebiai, H. Hadoun, Characterization, analysis and comparison of activated carbons issued from the cryogenic and ambient grinding of used tires, *Chemical Engineering Transactions*, 32 (2013) 1705–1710.
- [93] A. Funke, F. Ziegler, Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 4 (2010) 160–177.
- [94] X. J. Cui, M. Antonietti, S. H. Yu, Structural effects of iron oxide nanoparticles and iron ions on the hydrothermal carbonization of starch and rice carbohydrates, *Small*, 2 (2006) 756–759.
- [95] C. Yao, Y. Shin, L. Q. Wang, C. F. Windisch, W. D. Samuels, B. W. Arey, C. Wang, W. M. Risen, G. J. Exarhos, Hydrothermal dehydration of aqueous fructose solutions in a closed system, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 15141–15145.
- [96] R. O. Grisdale, The properties of carbon contacts, *Journal of Applied Physics*, 24 (1953) 1288.
- [97] G. R. Hennig, Proc. 5th Conf. on Carbon, Vol. I, p. 143, 1962, Pergamon Press

- [98] J. F. Kwiatkowski, *Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications*, (2011) 239–266.
- [99] X. L. Chen, W. S. Li, C. L. Tan, Y. Z. Wu, Improvement in electrochemical capacitance of carbon materials by nitric acid treatment, *Journal of Power Sources*, 184 (2008) 668–674.
- [100] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y.S. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, Solution properties of single-walled carbon nanotubes, *Science*, 282 (1998) 95–98.
- [101] C. Yang, X. Hu, D. Wang, C. Dai, L. Zhang, H. Jin, S. Agathopoulos, Ultrasonically treated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as PtRu catalyst supports for methanol electrooxidation, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 187–193.
- [102] Z. C. Wang, D. D. Zhao, G. Y. Zhao, H. L. Li, Ultrasonic assisted polyol synthesis of highly dispersed Pt/MWCNT electrocatalyst for methanol oxidation, *Journal Solid State Electrochemistry*, 13 (2009) 371–376.
- [103] T. A. Mgheer, F. H. Abdulrazzak, Oxidation of multi-walled carbon nanotubes in acidic and basic Piranha mixture *Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology*, 2 (2016) 155–158.
- [104] W. Shen, Z. Li, Y. Liu, Surface chemical functional groups modification of porous carbon, *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1 (2008) 27–40.
- [105] C.A. León y León and L.R. Radovic, *Chemistry and Physics of Carbon*, P. A. Thrower, Marcel Dekker, NY, 24 (1994) 213–310.
- [106] T. J. Badosz. Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide, *Carbon*, 37 (1999) 483–491.
- [107] R. C. Bansal, M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, Boca Raton, Taylor and Francis Group (2005).
- [108] S. Tanada, K. Boki, Adsorption of methanethiol on porous adsorbents. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 26 (1978) 3738–3742.
- [109] F. Adib, A. Bagreev, T. J. Badosz, Effect of surface characteristics of woodbased activated carbons on adsorption of hydrogen sulfide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 214 (1999) 407–415.
- [110] S. Bashkova, A. Bagreev, T. J. Badosz, Effect of surface characteristics on adsorption of methyl mercaptan on activated carbons, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41 (2002) 4346–4352.

- [111] R. J. Koopmans, R&D challenges for the 21st century, *Soft Matter*, 2 (2006) 537–543.
- [112] O. Bobleter, Hydrothermal degradation of polymers derived from plants, *Progress in Polymer Science*, 19 (1994) 797–841.
- [113] K. A. Gray, L. S. Zhao, M. Emptage, Bioethanol, *Current Opinion in Chemical Biology*, 10 (2006) 141–146.
- [114] A. T. Hendriks, G. Zeeman, Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology* 100 (2009) 10–18.
- [115] J. Lee, Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol, *Journal of Biotechnology*, 56 (1997) 1–24.
- [116] A. Demirbas, Progress and recent trends in biofuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 33 (2007) 1–18.
- [117] L. Devi, K. J. Ptasinski, F. Janssen, A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, *Biomass and Bioenergy*, 24 (2003) 125–140.
- [118] A. Sivasamy, K. Y. Cheah, P. Fornasiero, F. Kemausuor, S. Zinoviev, S. Miertus, Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils, *Chemsuschem* 2 (2009) 278–300.
- [119] X. Tong, Y. Ma, Y. Li, Biomass into chemicals: conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes, *Applied Catalysis A*, 385 (2010) 1–13.
- [120] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, Origins, current status, and future challenges of green chemistry, *Accounts of Chemical Research*, 35 (2002) 686–694.
- [121] M. Adamczak, U.T. Bornscheuer, W. Bednarski, The application of biotechnological methods for the synthesis of biodiesel, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111 (2009) 800–813.
- [122] P. Kumar, D. M. Barrett, M. J. Delwiche, P. Stroeve, Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 3713–3729.
- [123] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, A. Bohn, Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material, *Angewandte Chemie*, 44 (2005) 3458–393.
- [124] M. P. Pandey, C. S. Kim, Lignin depolymerization and conversion: A Review of Thermochemical Methods, *Chemical Engineering Technology*, 34 (2011) 29–41.

- [125] Y. S. Sun, X. B. Lu, S. T. Zhang, R. Zhang, X. Y. Wang, Kinetic study for Fe(NO₃)₃ catalyzed hemicellulose hydrolysis of different corn stover silages, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 2936–2942.
- [126] H. D. Willauer, J. G. Huddleston, M. Li, R. D. Rogers, Investigation of aqueous biphasic systems for the separation of lignins from cellulose in the paper pulping process, *Journal of Chromatography B*, 743 (2000) 127–135.
- [127] M. M. Titirici, A. Funke, A. Kruse, Hydrothermal Carbonization of Biomass, *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass*, (2015) 325–352.
- [128] C. Falco, N. Baccile, M. M. Titirici, Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons, *Green Chemistry*, 13 (2011) 3273–3281.
- [129] M. M. Titirici, *Hydrothermal Carbons: Synthesis, Characterisation and Applications in Novel Carbon Adsorbents*, edited J. M. D. Tascon, Elsevier, (2012).
- [130] F. S. Asghari, H. Yoshida, Kinetics of the Decomposition of Fructose Catalyzed by Hydrochloric Acid in Subcritical Water: Formation of 5-Hydroxymethylfurfural, Levulinic, and Formic Acids, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 7703–7710.
- [131] Y. Yu, X. Lou, H. Wu, Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods *Energy Fuels*, 22 (2007) 46–60.
- [132] J. N. Chheda, Y. Roman-Leshkov, J. A. Dumesic, Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides, *Green Chemistry*, 9 (2007) 342–350.
- [133] B. Zheng, Z. Fang, J. Cheng, Y. Jiang, Microwave-assisted Conversion of Carbohydrates into 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed by ZnCl₂, *Zeitschrift für Naturforschung Online*, 65b (2010) 168–172.
- [134] X. Qi, M. Watanabe, T. M Aida, R. L. Smith, Catalytical conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 2244–2249.
- [135] M. W. Haenel, Recent progress in coal structure research, *Fuel* 71 (1992) 1211–1223

- [136] S. Patil, C. Lund, Formation and Growth of Humins via Aldol Addition and Condensation during Acid-Catalyzed Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural, *Energy Fuels* 25 (2011) 4745–4755,.
- [137] M. M. Titirici, M. Antonietti, N. Baccile, Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses, *Green Chem*, 10 (2008) 1204–1212.
- [138] M. Sevilla, A.B. Fuertes, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 4195.
- [139] E. P. Barrett, L. G. Youner, P. P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms, *Journal of American Chemical Society*, 73 (1951) 373–380.
- [138]. S. Đ. Đorđević, V. J. Dražić, "Fizička hemija", TMF Beograd, 1990
- [139]. W.J. Moor, "Fizička hemija", II izdanje, Naučna knjiga, Beograd, 1976.B.
- [140] S. Gleston, "Udžbenik fizičke hemije", Naučna knjiga, Beograd, 1967
- [141] C. V. Diniz, F. M. Doyle, V.S.T. Ciminelli, Effect of pH on the adsorption of selected heavy metal ions from concentrated chloride solutions by the chelating resin dowex M-4195, *Separation Science and Technology*, 37 (2002) 3169–3185.
- [142] M. Arias, M.T. Barral, J.C. Mejuto, Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids, *Chemosphere*, 48 (2002) 1081–1088.
- [143] B. Pejic, M. Vukcevic, M. Kostic, P. Skundric, Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by short hemp fibers: Effect of chemical composition, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 146–153.
- [144] B. Pejic, M. Vukcevic, I. Pajic-Lijakovic, M. Lausevic, M. Kostic, Mathematical modeling of heavy metal ions (Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+}) biosorption by chemically modified short hemp fibers *Chemical Engineering Journal*, 172 (2011) 354–360.
- [145] Eleni A. Deliyanni, George Z. Kyzas, Kostas S. Triantafyllidis, Kostas A. Matis, Activated carbons for the removal of heavy metal ions: A systematic review of recent literature focused on lead and arsenic ions, *Open Chemistry*, 13 (2015) 699–708.
- [146]. A. K. Krishna, M. Satyanarayanan, P. K. Govil, Assessment of heavy metal pollution in water using multivariate statistical techniques in an industrial area: a case study from

Patancheru, Medak District, Andhra Pradesh, India, *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 366–373.

[147] J. Liu, Y. Ma, T. Xu, G. Shao, Preparation of zwitterionic hybrid polymer and its application for the removal of heavy metal ions from water, *Journal of Hazardous Material* 178 (2010) 1021–1029.

[152] Q. Chang, W. Lin, W.C. Ying, Preparation of iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal from drinking water, *Journal of Hazardous Material*, 2010, 184, 515–522.

[153] M. Dabioch., R. Skorek., A. Kita, P. Janoska, K. Pytlakowska., P. Zerzucha P. Zerzucha, R. Sitko, A study on adsorption of metals by activated carbon in a large-scale (municipal) process of surface water purification, *Central European Journal of Chemistry*, 11 (2013) 742–753.

[154] E. Deliyanni, A. Arabatzidou, N. Tzoupanos K. Matis., Adsorption of Pb²⁺ using mesoporous activated carbon and its effects on surface modifications, *Adsorption Science and Technology*, 30 (2012) 627–645.

[155] B. Biskup, B. Subotic, Removal of heavy metal ions from solutions using zeolites .III. Influence of sodium ion concentration in the liquid phase on the kinetics of exchange processes between cadmium ions from solution and sodium ions from zeolite A, *Separation Science and Technology*, 39 (2004) 925–940.

[156] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S. S. Shukla, K.L. Dorris, The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption - removal of copper *Journal of Hazardous Material*, 80 (2000) 33–42.

[157] K. Kadirvelu, C. Namasivayam, Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution, *Advances in Environmental Research*, 7 (2003) 471–478.

[158] K. K. Wong, C. K. Lee, K. S. Low, M. J. Haron, Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions *Chemosphere* 50 (2003) 23–28.

[159] M. A. Kongsuwan, P. Patnukao, P. Pavasant, Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15 (2009) 465–470.

- [160] I. Kula, M. Ugurlu, H. Araoglu, A. Celik, Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 492–501.
- [161] K. Li, X. Wang, Adsorptive removal of Pb(II) by activated carbon prepared from *Spartina alterniflora*: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Bioresource Technology*. 100 (2009) 2810–2815.
- [162] J. Rivera-Utrilla, M. Sanchez-Polo, Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of Cpi-cation interactions, *Water Research*, 37 (2003) 3335–3340.
- [163] S. Dashamiri, M. Ghaedi, K. Dashtian, M. Reza Rahimi, A. Goudarzi, R. Jannesar, Ultrasonic enhancement of the simultaneous removal of quaternary toxic organic dyes by CuO nanoparticles loaded on activated carbon: Central composite design, kinetic and isotherm study, *Ultrasonics Sonochemistry*, 31 (2016) 546–557.
- [164] P. Sharma, M.R. Das, Removal of a cationic dye from aqueous solution using graphene oxide nanosheets: investigation of adsorption parameters, *Journal of Chemical Engineering Data*, 58 (2012) 151–158
- [165] X. Zhu, Y. Liu, C. Zhou, S. Zhang, J. Chen, Novel and high-performance magnetic carbon composite prepared from waste hydrochar for dye removal, *ACS Sustainable Chemical Engineering*, 2 (2014) 969–977.
- [166] A. Asfaram, M. Ghaedi, S. Agarwal, I. Tyagi, V. K. Gupta, Removal of basic dye Auramine-O by ZnS: Cu nanoparticles loaded on activated carbon: optimization of parameters using response surface methodology with central composite design, *Journal of Advanced Research*, 5 (2015) 18438–18450.
- [167] T. Cova, A. Pais, J. Seixas de Melo, Reconstructing the historical synthesis of mauveine from Perkin and Caro: procedure and details, *Scientific reports*, 7 (2017).
- [168] D. Ghosh, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Applied Clay Science*, 20 (2002) 295–300.
- [169] J. Avom, J.K. Mbadcam, C. Noubactep, P. Germain, Adsorption of methylene blue from an aqueous solution on to activated carbons from palm-tree cobs, *Carbon*, 35 (1997) 365–369.
- [170] N. Kannan, M.M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes and Pigments*, 51 (2001) 25–40.

- [171] H. G. Linge, The surface area of coal char during reaction, *Fuel*, 68 (1989) 111–113.
- [172] I. Liška, *Journal of Chromatography A*, 885 (2000) 3–16.
- [173] G. Atun, G. Hisarli, W.S. Sheldrick, M. Muhler, *Journal of Colloid and Interface Science*, 261 (2003) 32–39.
- [174] A. Gurses, S. Karaca, C. Dogar, R. Bayrak, M. Acıkyıldız, M. Yalcın, Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 269 (2004) 310–314.
- [175] 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.
- [176] 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.
- [177] Y. L. Ma, Z. R. Xu, T. Guo, P. You, Adsorption of methylene blue on Cu(II)-exchanged montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (2004) 283–288.
- [178] S. Chakrabarti, B. K. Dutta, On the adsorption and diffusion of Methylene Blue in glass fibers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286 (2005) 807–811.
- [179] K. G. Bhattacharyya, A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes and Pigments*, 65 (2005) 51–59.
- [180] C. Keng, Z. Zainal, A. Abdullah, Removal of cationic and anionic dyes by immobilized titanium dioxide loaded activated carbon, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 12 (2008) 451–457.
- [181] M. Kruk, M. Jaroniec, K. P. Gadkaree, Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons, *Journal of Colloid and Interface Science*, 192 (1997) 250–256.
- [182] K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, H. Kuwabara, Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons, *Carbon*, 30 (1992) 1075–1088.
- [183]. N. Setoyama, T. Suzuki, K. Kanek, Simulation study on relationship between high resolution α s-plot and pore size distribution for activated, *Carbon*, 36 (1998) 1459–1467.
- [184]. M. Kruk, M. Jaroniec, J. Choma, Comparative analysis of simple and advanced sorption methods for assessment of microporosity in activated carbons, *Carbon*, 36 (1998) 1447–1458.

- [185] K. Kaneko, C. Ishii, H. Kanoh, Y. Hanzawa, N. Setoyama, T. Suzuki, Characterization of porous carbons with high resolution α s-analysis and low temperature magnetic susceptibility, *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77 (1998) 295–320.
- [186] SRPS ISO 5667-10:2007, Water quality. Taking of sample. Part 10: Guidance on wastewaters sampling
- [187] M. Sevilla, A.B. Fuertes, R. Mokaya, High density hydrogen storage in super activated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials, *Energy Environment Science*, 4 (2011) 1400–1410.
- [188] J. Figueiredo, M. Pereira, M. Freitas, J. Orfao, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, 37 (1999) 1379–1389.
- [189] S. Mopoung, P. Moonsri, W. Palas, S. Khumpai, Characterization and properties of activated carbon prepared from tamarind seeds by KOH activation for Fe(III) adsorption from aqueous solution, *The Scientific World Journal*, 2015 (2015) 9 strana.
- [190] H. Deng, G. Li, H. Yang, J. Tang, J. Tang, Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K_2CO_3 activation, *Chemical Engineering Journal*, 163 (2010) 373–381.
- [191] J. Wang, S. Kaskel, KOH activation of carbon-based materials for energy storage, *The Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 23710–23725.
- [192] M. Enterría, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J. Tascón, Synthesis of ordered micro-mesoporous carbons by activation of SBA-15 carbon replicas, *Microporous Mesoporous Materials*, 151 (2012) 390–396.
- [193] International Organization for Standardization. SRPS ISO 5667-10:2007, Water Quality. Taking of Sample. Part 10: Guidance on Wastewaters Sampling; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2007.
- [194] S. Román, B. Ledesma, A. Álvarez-Murillo, A. Al-Kassir, T. Yusaf, Dependence of the microporosity of activated carbons on the lignocellulosic composition of the precursors, *Energies*, 10 (2017) 542.
- [195] P. Brüesch, *Phonons: Theory and Experiments II*, Springer-Verlag, Berlin, (1986).

- [196] S. J. Teh, S. B. A. Hamid, C. W. Lai, S. Y. Lim, ZnCl₂/NaCl-catalysed hydrothermal carbonization of glucose and oil palm shell fiber, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 7 (2015) 611–615.
- [197] S. Kubo, R. Demir-Cakan, L. Zhao, R. J. White, M. M. Titirici, Porous carbohydrate-based materials via hardtemplating, *ChemSusChem*, 3 (2010) 188–194.
- [198] Y. Z. Jin, C. Gao, W. K. Hsu, Y. Q. Zhu, A. Huczko, M. Bystrzejewski, M. Roe, C. J. Lee, S. Acquah, H. Kroto, Largescale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons, *Carbon*. 43 (2005) 1944–1953.
- [199] International Centre for Diffraction Data (ICDD). Powder Diffraction File, PDF-2 database; Announcement of New Data-Base Release; ICDD: Newtown Square, PA, USA, 2012.
- [200] A. Jakas, S. Horvat, Reactivity and oxidative potential of fructose and glucose in enkephalin-sugar model systems, *Amino Acids*, 34 (2008) 329–332.
- [201] International Centre for Diffraction Data (ICDD). Powder Diffraction File, PDF-2 database; Announcement of New Data-Base Release; ICDD: Newtown Square, PA, USA, 2012.
- [202] A. C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review*, 61 (2000) 14095–14107.
- [203] J. D. Herdman, B. C. Connelly, M. D. Smooke, M. B. Long, J. H. Miller, A comparison of Raman signatures and laser-induced incandescence with direct numerical simulation of soot growth in non-premixed ethylene/air flames, *Carbon*, 49 (2011) 5298–5311.
- [204] S. Campisi, F. J. S. Trujillo, D. Motta, T. E. Davies, N. Dimitratos, A. Villa, Controlling the incorporation of phosphorus functionalities on carbon nanofibers: Effects on the catalytic performance of fructose dehydration. *Journal of Carbon Research* C, 4 (2018) 9.
- [205] G. Wang, M. Zhang, S. Liu, X. Xie, G. Ding, Y. Wang, P. Chu, H. Gao, W. Ren, Q. Yuan, Synthesis of Layer-Tunable Graphene: A Combined Kinetic Implantation and Thermal Ejection Approach. Availableonline: <https://doi.org/10.1002/adfm.201500981>.
- [206] H. Kim, A. Watthanaphanit, N. Saito, Simple Solution Plasma Synthesis of Hierarchical Nanoporous MnO for organic dye removal, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5 (2017) 5, 5842–5851.

- [207] D. Pathania, S. Sharma, P. Singh, Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) 1445–1451.
- [208] W. Cheung, Y. Szeto, G. McKay, Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan, *Bioresource Technology*. 98 (2007) 2897-2904.
- [209] K. G. Bhattacharyya, A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of methylene blue sorption on neem (*azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes and Pigments*, 65 (2005) 51–59.
- [210] K.V. Kumar, A.Kumaran, Removal of Methylene blue by mango seed kernel powder, *Biochemical Engineering Journal*, 27 (2005) 83–93.
- [211] G. Annadurai, R. S. Juang, D. J. Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 92 (2002) 263–274.
- [212] S. Tsunekawa, J. T. Wang, Y. Kawazoe, Lattice constants and electron gap energies of nano- and subnano-sized cerium oxides from the experiments and first-principles calculations, *The Journal of Alloys and Compounds*, 408 (2006) 1145–1148.
- [213] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603–619.

BIOGRAFIJA

Krstić (Slavoljub) Sanja rođena je 12.07.1982. godine u Smederevskoj Palanci. Posle završene osnovne škole u Smederevskoj Palanci upisuje XIV beogradsku gimnaziju, smer prirodno-matematički, koju završava 2003. godine kada upisuje Tehnološko–metalurški fakultet, Univerziteta u Beogradu. Diplomirala je 2010. godine na smeru Hemijsko inženjerstvo sa ocenom 10, odbranivši diplomski rad sa temom „Projektovanje trofaznog separatora u cilju razdvajanja prirodnog gasa od pratećeg kondenzata i vode u rafinerijskom postrojenju“.

Godine 2010, upisuje doktorske studije na smeru Inženjerstvo materijala, gde je u oktobru 2012. godine odbranila završni rad pod nazivom „Sinteza i funkcionalizacija ugljeničnih nano materijala hidrotermalnom metodom“ sa ocenom 10 pred komisijom u sastavu: mentor – dr Radoslav Aleksić, red. prof. i komentori: dr Aleksandar Marinković, docent. i dr Petar Uskoković, red. prof. U okviru doktorskih studija položila je sve ispite predviđene studijskim programom, sa prosečnom ocenom 9,83.

Naučno – istraživački rad

Sanja Krstić, diplomirani inženjer tehnologije, od februara 2011. godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ u Laboratoriji za materijale. Angažovana je na projektu integralnih i interdisciplinarnih istraživanja: „Funkcionalni, funkcionalizovani i usavršeni nano materijali“, Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (broj projekta III 45005). gde je uključena na istraživanjima vezanim za dobijanje aktivnih ugljenika od saharida (glukoza, fruktoza i saharoza) hidrotermalnom metodom.

Godine 2016. prijavila je temu doktorske disertacije “Sinteza, funkcionalizacija i primena aktivnih ugljeničnih materijala dobijenih iz saharida i njihova primena u zaštiti životne sredine”, pod komentorstvom dr Aleksandra Marinkovića i dr Branke Kaluđerović.

NAUČNI RADOVI PUBLIKOVANI U OKVIRU IZRADE DISERTACIJE

M21 - Rad u vrhunskom časopisu međunarodnog značaja

Sanja Krstić, Milan Kragović, Maja Pagnacco, Vladimir Dodevski, Branka Kaluđerović, Miloš Momčilović, Ivica Ristović and Marija Stojmenović, HYDROTHERMAL SYNTHESIZED AND ALKALINE ACTIVATED CARBONS PREPARED FROM GLUCOSE AND FRUCTOSE-DETAILED CHARACTERIZATION AND TESTING IN HEAVY METALS AND METHYLENE BLUE REMOVAL, Minerals 2018, 8, 246; doi:10.3390/min8060246

M22 - Rad u istaknutom međunarodnom časopisu

Sanja S. Krstić, Milan M. Kragović, Vladimir M. Dodevski, Aleksandar D. Marinković, Branka V. Kaluđerović, Gregor Žerjav, Albin Pintar, Maja C. Pagnacco, Marija D. Stojmenović, INFLUENCE OF TEMPERATURE AND DIFFERENT HYDROXIDES ON PROPERTIES OF ACTIVATED CARBON PREPARED FROM SACCHAROSE. CHARACTERIZATION, THERMAL DEGRADATION KINETIC AND DYES REMOVAL FROM WATER SOLUTIONS, Science of Sintering, UDK 547.458.2; 665.587

M24 - Rad u časopisu međunarodnog značaja verifikovanog posebnom odlukom

S. Krstić, B. Kaluđerović, V. Dodevski, A. Z. Bjelajac, STRUCTURAL PROPERTIES OF CARBON MICROSPHERES OBTAINED BY HYDROTHERMAL TREATMENT OF FRUCTOSE, Zaštita materijala, Vol. LVI, No.2, 2015: 155-159

M34 - Saopštenja na međunarodnim konferencijama štampana u izvodu

1. **S. Krstić Mušović**, B.V. Kaluđerović, V.M. Dodevski, INFLUENCE OF THE pH ON THE FORMATION OF POROUS CARBONS PREPARED FROM HYDROCHARS ibid, p.53.
2. **S. Krstić Mušović**, B. Kaludjerović, V. Dodevski, R. Aleksić, A. Bjelajac, STRUCTURAL PROPERTIES OF HYDROCHAR OBTAINED BY

HYDROTHERMAL TREATMENT OF FRUCTOSE, Ibid, Book of abstracts: p. 80; ISBN 978-86-80109-18-3.

3. **S. Krstić**, B. Kaluđerović, V. Dodevski, Đ. Čokeša, D. Brković, PREPARATION OF ACTIVE CARBON MICROSPHERES BY HYDROTHERMAL TREATMENT OF FRUCTOSE AND METHYLENE BLUE ADSORPTION KINETICS, IV International Congress “Engineering, Environment and Materials in Processing Industry“ March 4th-6th 2015 Jahorina, Bosnia and Herzegovina, Book of abstracts: p. 1187-1193.
4. **S. Krstić**, B. Kaluđerović, V. Dodevski, A. Bjelajac, PREPARATION OF CARBONACEOUS MICROSPHERES BY HYDROTHERMAL TREATMENT OF FRUCTOSE WITH PHOSPHORIC ACID AND DIAMETER SIZE COMPARISON, The Third Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, Belgrade, Serbia, June 15-17, 2015; Book of abstracts: p. 89. ; ISBN 978-86-80109-19-0.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана: Сања Крстић

број индекса: 4053/2010

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**„Синтеза, функционализација и примена активних угљеничних микро и нано
материјала“**

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

Потпис докторанда

У Београду, 17.08.2018.

Прилог 2.

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

Име и презиме аутора: **Сања Крстић**

Број индекса: **4053/2010**

Студијски програм: **Инжењерство материјала**

Наслов рада: **Синтеза, функционализација и примена активних угљеничних микро
и нано материјала**

Ментор: др Александар Маринковић, доцент

Потписана Сања Крстић

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 17.08.2018.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

„Синтеза, функционализација и примена активних угљеничних микро и нано материјала“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 17.08.2018.

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.