

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО – МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Милена М. Пијовић Радовановић

**Оптимизација процеса добијања
високопорозних угљеничних материјала
термохемијском конверзијом биомасе за
примену у зеленим технологијама**

докторска дисертација

Београд, 2025

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Милена М. Пијовић Радовановић

**Optimization of the process of obtaining highly
porous carbon materials by thermochemical
conversion of biomass for application in
green technologies**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025

Ментори:

.....
др Владимир Павићевић, вандредни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металушки факултет

.....
др Бојан Јанковић, научни саветник
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“ -
Институт од националног значаја за Републику Србију

Чланови комисије:

.....
др Маја Ђолић, доцент
Универзитет у Београду, Технолошко-металушки факултет

.....
др Радојица Пешић, доцент
Универзитет у Београду, Технолошко-металушки факултет

.....
др Марија Јечменица Дучић, научни сарадник
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“ -
Институт од националног значаја за Републику Србију

Датум одбране: _____

Захвалница

Експериментални део, као и део физичко-хемијске карактеризације ове докторске дисертације, реализован је у Лабораторији за физичку хемију Института за нуклеарне науке „Винча“ – института од националног значаја за Републику Србију. Други део физичко-хемијске карактеризације изведен је на Технолошко-металуришком факултету Универзитета у Београду.

Највећу захвалност за израду ове докторске дисертације дугујем свом ментору, др Бојану Јанковићу, научном саветнику Института за нуклеарне науке „Винча“, за несебичну помоћ, бројне корисне савете, указано поверење, разумевање и време које је посветио овом раду.

Искрену захвалност дугујем и свом ментору проф. др Владимиру Павићевићу, професору Технолошко-металуришког факултета Универзитета у Београду, на свесрдној подршци, стручним сугестијама и смерницама које су значајно допринеле реализацији ове дисертације.

Велику захвалност изражавам и својим колегама са Института за нуклеарне науке „Винча“, који су својим знањем и залагањем дали драгоцен научни допринос овом истраживању:

- др Снежани Брковић и др Ивани Перовић, вишим научним сарадницама, на помоћи током експерименталног рада у лабораторији;
- др Марији Јечменици Дучић, научном сараднику, на подршци приликом публиковања резултата, као и на корисним сугестијама и смерницама током писања ове дисертације;
- др Драгани Васић Анићијевић, вишем научном сараднику, на свеобухватној помоћи у реализацији DFT прорачуна;
- др Николи Здолиеку, вишем научном сараднику, на помоћи приликом публиковања резултата;
- др Мини Сеовић, научном сараднику на помоћи у лабораторији;
- др Александру Крстићу, научном сараднику, на помоћи при спровођењу GC-MS анализе;
- др Сањи Живковић, вишем научном сараднику, на подршци у реализацији ICP-OES анализе.

Захвална сам и колегама са Технолошко-металуришког факултета Универзитета у Београду – др Ивони Јанковић Частван, вишем научном сараднику, на помоћи током снимања BET анализе, као и асистенткињи мастер Тамари Матић на помоћи приликом снимања SEM анализе.

Хвала мами, тати и брату на безусловној љубави, несебичној подршци и непрестаном охрабрењу које су ми пружали у сваком кораку живота. Од срца се захваљујем и драгим пријатељима.

Посебну захвалност дугујем мом супругу Ђорђу – мом ослоњу, мојој снази и храбрости у сваком изазову. Хвала ти што си веровао у мене када сам сумњала, што си био ту и у најтежим и у најлепшим тренуцима.

И на крају, најнежније хвала мом сину Виктору – ти си моја инспирација и моје највеће „зашто“. Са тобом је све добило дубљи смисао, а љубав коју од тебе добијам води ме напред са срцем пуним захвалности.

Хвала вам свима што сте део мог живота и мог пута.

Сажетак

Фокус ове докторске дисертације је на припреми и карактеризацији угљеничних материјала добијених из отпадне биомасе у функцији адсорбената за уклањање загађивача из водених раствора. Као сировине за синтезу коришћени су отпадне аутомобилске гуме на бази природног каучука, медвеђе грозђе као природни биљни материјал и кајсија као пољопривредни отпад. Угљенични материјали добијени су процесом пиролизе на температури од око 800 °C, а затим активирани употребом CO₂ и H₃PO₄ у циљу побољшања порозне структуре и адсорпционих својстава. Испитиван је утицај параметара синтезе, на морфологију, специфичну површину и функционалне групе добијених материјала. Процеси адсорпције метала и органских боја из воде праћени су применом различитих аналитичких техника: инфрацрвена спектроскопија (FTIR) за идентификацију функционалних група, рендгенска дифракција (XRD) за одређивање кристалне структуре, Brunauer–Emmett–Teller анализа (BET) за мерење специфичне површине и порозности, и гасна хроматографија са масеном спектрометријом (GC-MS) за идентификацију и квантификацију органских загађивача.

Резултати су показали да структура и хемијски састав угљеничних адсорбената значајно утичу на ефикасност уклањања различитих врста загађивача. Материјали добијени из природног и индустријског отпада показали су високу адсорпциону способност и потенцијал за примену у третману отпадних вода. Додатно, анализа економске и еколошке исплативости производње указује на могућност комерцијалне примене ових материјала у систему циркуларне економије. Према доступној литератури, синтеза и примена оваквих материјала из наведених извора до сада нису биле предмет обимнијег истраживања.

Кључне речи: угљенични материјали; карбонизација; рециклажа; тешки метали; азо боја; специфична површина; биомаса; карактеризација

Научна област: Инжењерство заштите животне средине

Ужа научна област: Инжењерство заштите животне средине

Abstract

The focus of this doctoral dissertation is the preparation and characterization of carbon-based materials derived from waste biomass, intended for use as adsorbents for the removal of pollutants from aqueous solutions. The raw materials used for synthesis included waste automotive tires based on natural rubber, bearberry as a natural plant material, and apricot as agricultural waste. The carbon materials were obtained through pyrolysis at a temperature of approximately 800 °C, followed by activation using CO₂ and H₃PO₄ to enhance their porous structure and adsorption properties. The influence of synthesis parameters on the morphology, specific surface area, and functional groups of the obtained materials was investigated. The adsorption processes of metals and organic dyes from water were monitored using various analytical techniques: Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) for the identification of functional groups, X-ray diffraction (XRD) for determining crystalline structure, Brunauer–Emmett–Teller (BET) analysis for measuring specific surface area and porosity, and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) for the identification and quantification of organic pollutants.

The results showed that the structure and chemical composition of the carbon adsorbents significantly influence the efficiency of removing various types of pollutants. Materials obtained from both natural and industrial waste exhibited high adsorption capacity and potential for application in wastewater treatment. Additionally, an analysis of the economic and environmental feasibility of production indicates the possibility of commercial application of these materials within a circular economy system. According to the available literature, the synthesis and application of such materials from the mentioned sources have not previously been the subject of extensive research.

Key words: Carbon materials; Carbonization; Recycling; Heavy metal ions; Azo dye; Surface properties; Biomass; Characterization

Scientific field: Environmental Protection Engineering

Field of scientific specialization: Environmental Protection Engineering

САДРЖАЈ

1. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	7
1.1. ПОРЕКЛО БИОМАСЕ.....	7
1.1.1. Физичке и хемијске карактеристике лигноцелулозне биомасе	7
1.2. УПОТРЕБА БИОМАСЕ У ОБНОВЉИВИМ ИЗВОРИМА.....	10
1.2.1. Сагоревање.....	11
1.2.2. Пиролиза.....	12
1.2.3. Гасификација	12
1.2.4. Торефикација	13
1.2.5. Карбонизација	13
1.3. АДСОРПЦИЈА	14
1.3.1. Кинетика адсорпције	16
1.4. ТЕРМОДИНАМИЧКА СТУДИЈА.....	25
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	28
2.1. ИЗБОР ПРЕКУРСОРА (ПОЛАЗНИХ МАТЕРИЈАЛА) И СИНТЕЗА АДСОРБЕНАТА.....	28
2.1.1. Карбонизација и активација материјала	29
2.2. СТРУКТУРНА И МОРФОЛОШКА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ПРИПРЕМЉЕНИХ АДСОРБЕНАТА.....	30
2.2.1. ICP-OES анализа припремљених адсорбена на присуство трагова метала	31
2.2.2. Анализа адсорбена гасно масеном хроматографијом	31
2.2.3. Скенирајућа електронска микроскопија припремљених адсорбена	31
2.2.4. Рендгенска дифракција припремљених адсорбена	31
2.2.5. BET анализа припремљених адсорбена	32
2.2.6. FTIR анализа припремљених адсорбена.....	32
2.2.7. DFT моделовање интеракција на површини испитиваних материјала	32
2.2.8. Експериментална поставка процеса адсорпције	33
3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	35
3.1. АДСОРБЕНТИ ИЗ ОТПАДНЕ ГУМЕ	35
3.1.1. Текстурне и сорпционе особине адсорбента из отпадне гуме	35
3.1.2. FTIR анализа WCT и WCT 800 °C (1 h)	41
3.1.3. XRD анализа WCT и WCT 800 °C (1 h).....	42
3.1.4. Гасно-масена хроматографија WCT и WCT 800 °C (1 h)	44
3.1.5. Адсорпциона активност WCT 800°C (1 h) материјала	48
3.1.6. DFT анализа интеракција молекула родамина Б са WCT 800°C (1h).....	56
3.1.7. Трошкови производње WCT 800 °C (1h)	59
3.2. АДСОРБЕНТИ ИЗ ЛИСТА МЕДВЕЂЕГ ГРОЖЂА.....	60
3.2.1. ICP-OES анализа адсорбена на бази BL	60
3.2.2. XRD анализа BL, BL-C, BL-CO ₂ и BL-H ₃ PO ₄	62
3.2.3. FTIR анализа BL, BL-C, BL-CO ₂ и BL-H ₃ PO ₄	64
3.2.4. Гасно-масена хроматографија за BL, BL-C, BL-CO ₂ и BL-H ₃ PO ₄	69
3.2.5. SEM анализа адсорбена добијених из BL.....	73
3.2.6. BET анализа адсорбена BL-C, BL-CO ₂ и BL-H ₃ PO ₄	76
3.2.7. Адсорпциона активност адсорбена bl-c, bl-co ₂ и bl-h ₃ po ₄	80

3.2.8.	Резултати DFT прорачуна.....	97
3.3.	АДСОРБЕНТИ ИЗ КОШТИЦЕ КАЈСИЈЕ.....	101
3.3.1.	FTIR анализа AKS-C, AKS-CO ₂ и AKS-H ₃ PO ₄	101
3.3.2.	XRD анализа AKS-CO ₂ и AKS-H ₃ PO ₄	104
3.3.3.	GC-MS анализа AKS-CO ₂ и AKS-H ₃ PO ₄	105
3.3.4.	SEM анализа угљеничних материјала AKS-C, AKS-CO ₂ и AKS-H ₃ PO ₄	107
3.3.5.	BET анализа AKS-CO ₂ и AKS-H ₃ PO ₄	109
3.3.6.	Адсорпциона активности адсорбента AKS-C, AKS-CO ₂ и AKS-H ₃ PO ₄	111
3.3.7.	Резултати DFT прорачуна.....	127
3.3.8.	Анализа трошкова производње адсорбента.....	131
4.	ЗАКЉУЧАК	134
5.	РЕФЕРЕНЦЕ	136
6.	ПРИЛОЗИ.....	155
	БИОГРАФИЈА АУТОРА	170
	ИЗЈАВЕ	172

1. Теоријски део

1.1. Порекло биомасе

У контексту глобалних изазова у области енергетске одрживости и климатских промена, биомаса је постала кључна тема научних истраживања. Од када је екологија постала једна од основних научних дисциплина, биомаса је предмет интензивног проучавања, посебно у области развоја биоматеријала и биоенергије. Главни циљ савремених истраживања усмерен је ка проналажењу решења за два основна проблема: емисију гасова стаклене баште и зависност од фосилних ресурса.

Биомаса, једини обновљиви извор фиксног угљеника [1], обухвата све органске супстанце добијене директно или индиректно процесом фотосинтезе. Иако дефиниција биомасе може варирати у зависности од материјала, порекла и употребе, појам се генерално односи на природне материјале као што су жбуње, дрвеће, алге и усеви, те друге органске материје, с изузетком пластичних производа који потичу из петрохемијских и фосилних извора [2].

Конверзија биомасе у енергију и друге производе обухвата три главне области:

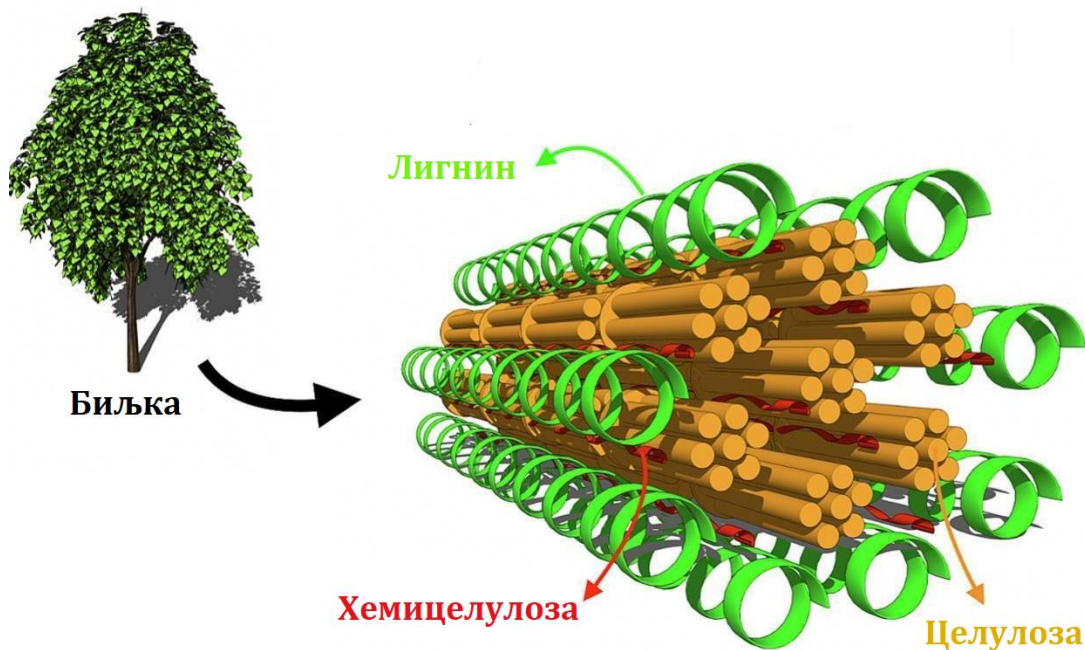
- *Електрична и топлотна енергија:* Биомаса се може сагоревањем или претварањем у гас користити за производњу електричне и топлотне енергије.
- *Транспортна горива:* Биомаса се може конвертовати у биогорива као што су биодизел и етанол, која замењују традиционална фосилна горива у транспортном сектору.
- *Хемијске сировине:* Биомаса је извор хемијских компоненти као што су целулоза и лигнин, који се користе у производњи биопластике и других биохемикалија.

Потребно је детаљно истражити порекло и механизме конверзије биомасе како би се оптимизовала њена употреба у одрживом развоју. Ова докторска дисертација има за циљ да истражи сложене интеракције између различитих извора биомасе, њене структуре и потенцијала за даљу употребу.

1.1.1. Физичке и хемијске карактеристике лигноцелулозне биомасе

Примарни састав биљне биомасе чине лигнин, целулоза, хемицелулоза, шећери растворљиви у води, алифатичне киселине и амонокиселине, етар и елементи растворљиви у алкохолу, и протеини. Чак и унутар исте групе биљака, пропорција ових компонената варира. Шећерна биомаса, као што су шећерна трска и шећерна репа, биће присутна тамо где постоји висока концентрација шећера. Слично овоме, биомаса која је богата скробом, попут кромпира производи скробну биомасу. Табела 1.1.1.1 приказује разлике у хемијским

компонентама (лигнин, целулоза, хемицелулоза) у различитим биљкама.



Слика 1.1.1.1: Структура лигноцелулозне биомасе (преузето и модификовано [3]).

На Слици 1.1.1.1 је илустрована структура лигноцелулозне биомасе, која се састоји од целулозе организоване у микрофбриларне ламеле повезане водоничним везама. Микрофбрили су повезани хемицелулозом, аморфним полимерима различитих шећера, пектином, и прекривене лигнином. Типично, лигноцелулозна биомаса садржи 10-25% лигнина, 20-30% хемицелулозе и 40-50% целулозе. Табела 1.1.1.1 даје проценте за удео целулозе, хемицелулозе и лигнина у различитим лигноцелулозним материјалима.

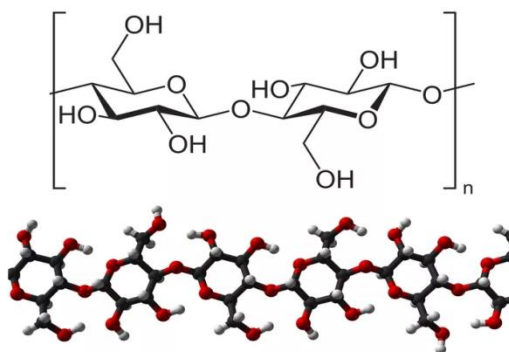
Табела 1.1.1.1: Хемијских састав лигноцелулозних материјала [4].

Лигноцелулозни материјал	Лигнин (%)	Хемицелулоза (%)	Целулоза (%)
Шећерна трска	20	25	42
Тврдо дрво	18-25	24-40	40-55
Меко дрво	25-35	25-35	45-50
Пиринчана слама	18	24	32.1
Љуска ораха	30-40	25-30	25-30
Трава	10-30	25-50	25-40
Пшенична слама	16-21	26-32	29-35
Отпад од банана	14	14.8	13.2
Багаса	23.33	16.52	54.87

• ЦЕЛУЛОЗА

Целулоза представља кључну компоненту у саставу биомасе и једно од најзначајнијих једињења у структури биљних ћелија. Она чини основу биљних ћелијских зидова, доприносећи њиховом формирању, стабилности и интегритету. Целулозни микрофбрили представљају виталне микро-структуре, неопходне за конструкцију ћелијских зидова, јер обезбеђују механичку чврстину и омогућавају контролу проширења ћелија током раста биљака, што је од пресудне важности за њихову структуру и функцију [5].

Целулоза је високо стабилан полимер састављен од молекула глукозе, који су повезани линеарним ланцима који могу достићи до 12.000 остатака. Главна структурна јединица целулозе је (1,4)-д-глукопираноза, са просечном молекулском тежином приближно 100.000 [6], која остварује β -1,4 везе. Биљна биомаса обично садржи од 40 до 50% целулозе, која је у природном стању стабилизована интрамолекуларним водоничним везама. Ове водоничне везе такође играју важну улогу у јачању крутости целулозе, што чини овај полимер веома нерастворљивим и отпорним на већину органских растварача. Због свих ових својстава, целулоза представља не само виталну компоненту у биљним организмима, већ и важан ресурс у индустријским процесима. Хемијска формула целулозе је $(C_6H_{10}O_5)_n$, а структура једног полимерног ланца приказана је на Слици 1.1.1.2.

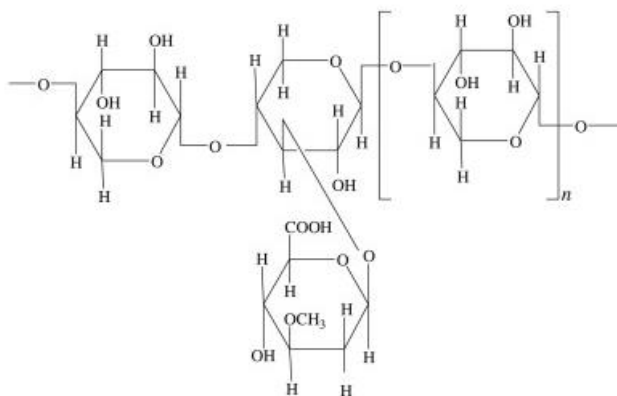


Слика 1.1.1.2: Структурна формула целулозе [7].

• ХЕМИЦЕЛУЛОЗА

Хемицелулоза је други најзаступљенији полимер у биомаси, који такође улази у структуру биљних ћелија, она делује као "лепак" који повезује целулозне микрофибриле и агрегате лигнина, чиме омогућава структуралну интеграцију и стабилност биљних ћелија. Њена основна структура састоји се од различитих полисахарида, као што су глюкоманан, глукуроноксиан и други полисахариди у мањим количинама. У зависности од врсте биљке, хемицелулоза садржи различите полисахариде. На пример, у травкама и сламкама доминирају арабинан (биљни полисахариди), галактан и ксилан (изомер диметилбензен), док у дрвету, било тврдом или меком, преовладава манан. Хемицелулоза се катаболизује на шећере као основне компоненте, као што су ксилани, манани и глукани, али најважнији полисахариди у хемицелулози су ксилани, који потичу од ксилозе, и манани, који потичу од манозе [8].

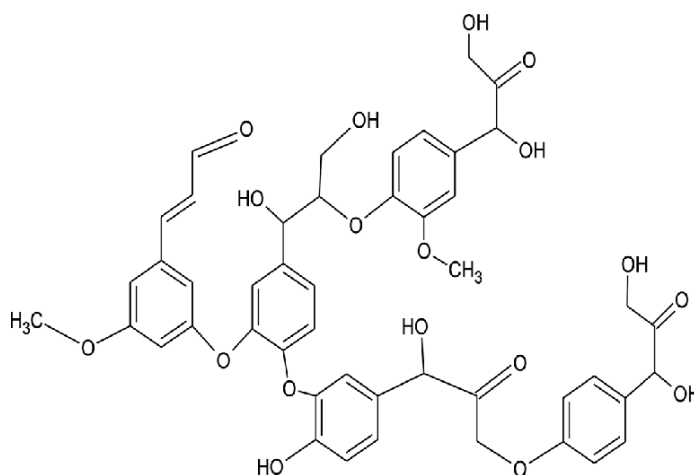
Полисахариди хемицелулозе имају различите функције у структури и функционисању биљних ћелија, као што су обезбеђивање еластичности и стабилности ћелијског зида, као и унапређење механичке отпорности биљке. Укупни садржај хемицелулозе у биљној биомаси обично износи између 25% и 35%, са просечном молекулском тежином која је обично мања од 30.000. На Слици 1.1.1.3. приказана је структура хемицелулозе.



Слика 1.1.1.3: Структура хемицелулозе [9].

• ЛИГНИН

Лигнин је генерално најкомплекснија фракција у биомаси, и представља око 10-15% биомасе по тежини. Има дуголанчани, хетерогени полимер састављен углавном од фенил-пропан јединица који су најчешће повезани етарским везама. Лигнин делује као лепак тако што полимерима попуњава празнину између целулозе и хемицелулозе. Присутан је у целој биомаси, па се стога подразумева као нуспроизвод или остатак у процесу производње биоетанола. Лигнин се састоји од великих и сложених полимера фенил-пропана, метокси пропана и полифенолних супстанци који нису угљени хидрати, а које заједно везују компоненте ћелијског зида [10]. На Слици 1.1.1.4 приказана је структура лигнина.



Слика 1.1.1.4: Структура лигнина [11].

1.2. Употреба биомасе у обновљивим изворима

Отпадни материјали и отпадне воде представљају важне еколошке изазове који захтевају хитну и одговарајућу пажњу. Решење ових проблема може се постићи кроз интеграцију зелених технологија, ефективно управљање отпадом и смањење трошкова производње угљеничних материјала. Један од перспективних приступа је коришћење биоотпада као ресурса за производњу адсорбената који се могу користити у третману и

пречишћавању воде. Ова стратегија не само да би смањила количину отпада који завршава на депонијама, већ би и понудила одрживу алтернативу за производњу материјала за одржавање и заштиту водених ресурса. Применом ових иновација, можемо значајно побољшати квалитет животне средине, чиме се доприноси здрављу људи и очувању екосистема. Такође, ова стратегија подржава концепт кружне економије и одрживог развоја, чиме се стварају нове могућности за ефикасније коришћење ресурса. У овом контексту, најпознатији и најчешће коришћени адсорбенти у системима за пречишћавање воде су биочађ и активни угаљ, који су веома ефикасни у уклањању контаминаната и нечистоћа из воде.

Обновљивим ресурсима се генерално сматрају природни ресурси који се троше, али и спонтано стварају током одређеног временског периода. Ови ресурси су одрживи и јефини. Биомаса је један од најперспективнијих обновљивих извора енергије, јер потиче од живих организама као што су биљке и животиње. Термохемијска конверзија биомасе (Слика 1.2.1) углавном укључује термохемијске третмане (сагоревање, карбонизацију, пиролизу, гасификацију и торефикацију) и биолошке методе (анаеробна дигестија и ферментација). Термохемијска обрада се одвија на температури које су неколико стотина степени целзијуса, а понекад и преко 1000°C. На овим температурама термохемијски процес се одвија веома брзо, без обзира да ли су катализатори присутни или не. Насупрот томе, биохемијски процеси трају сатима или чак данима, чак и у присуству биокатализатора, али се изводе на знатно нижим температурама (само неколико десетина степени целзијуса изнад температуре околине).



Слика 1.2.1: Термохемијска конверзија биомасе.

1.2.1. Сагоревање

Сагоревање биомасе, уз адекватно снабдевање оксидантима, представља једну од најчешће коришћених метода термохемијске конверзије, јер омогућава једноставно и ефикасно руковање. Овај процес подразумева егзотермну оксидацију органских материја на високим температурама (обично изнад 900°C), при чему се производе димни гасови. Сагоревањем се органска једињења оксидују у угљен-диоксид и воду, док за собом остављају пепео из минералног садржаја биомасе.

Сагоревање подразумева четири главна корака: загревање и сушење, пиролизу, пламено сагоревање и сагоревање угљеном. У процесу пламеног сагоревања, који се дешава на танком фронту пламена који окружује честице горива, испарљиве супстанце се ослобађају из биомасе и мешају са кисеоником из околног ваздуха, достижући критични однос еквиваленције. Док се испарљиве материје ослобађају, кисеоник не може да допре до самог горива. Када се процес деволатилизације заврши – обично за неколико секунди на просечним температурама сагоревања – кисеоник продире до површине честица, иницирајући гас-чврсто реакције сличне гасификацији, али које се дешавају на вишим температурама и уз повећане односе еквиваленције. У идеалним условима, производи сагоревања су угљен-диоксид и вода високе температуре, јер се хемијска енергија реактаната у потпуности претвара у топлотну енергију, која може бити искоришћена за грејање, односно производњу водене паре или електричне енергије [12].

1.2.2. Пиролиза

Пиролиза биомасе представља термичку разградњу органских материја уз одсуство кисеоника, док гасификација биомасе подразумева пиролизу уз додатну делимичну оксидацију у строго контролисаном окружењу. Ови процеси су веома осетљиви на варијације процесних параметара као што су температура реактора и време задржавања, што резултује различитим приносима гасовитих, течних и чврстих производа различитог структурног састава

Пиролиза обухвата три основне подкатегорије: а) спора пиролиза, б) умерена пиролиза и в) брза пиролиза. Умерена пиролиза комбинује карактеристике споре и брзе пиролизе, при чему је главни производ течан (око 50%), док чврсти и гасовити производи чине остатак у приближно једнаким количинама (по 25%). Пиролиза компоненти биомасе као што су целулоза, хемицелулоза и лигнин, даје производе као што су катран, некондензујућа пара и карбонизовани материјал на различитим температурама у зависности од врсте прекурсора: 150-350 °C за целулозу, 275-350 °C за хемицелулозу и 250-500 °C за лигнин.

Спора пиролиза, која се користи већ хиљадама година, обухвата загревање биомасе на нижим температурама и са дужим временом задржавања, без присуства кисеоника. Главни производ овог процеса је чврст материјал који се обично назива биочар. Најзначајнији фактори који утичу на принос биочађи су поменути процесни услови, при чему повећање температуре и времена задржавања обично доводи до опадања приноса [13]. Супротно томе, брза пиролиза користи умерено високе температуре (приближно 500 °C) и кратко време задржавања, при чему је главни производ био-уље, тамно смеђа течност, уз друге гасовите, течне и чврсте производе, укључујући биочађ. Овај процес се данас све чешће примењује у односу на традиционалну пиролизу, јер се биомаса брзо и ефикасно преводи у жељене производе.

1.2.3. Гасификација

Термичка гасификација је претварање чврстих материја које садрже угљеник на повишеним температурама (700 - 1500 °C) и под условима недостатка кисеоника у сингас, који је запаљива гасна мешавина угљен монооксида, водоника, метана, азота, угљен-диоксида и мањих количина угљеводоника [14]. Произведени сингас може се користити за производњу електричне енергије, синтезу горива, или других хемикалија уз помоћ катализатора, а у неким случајевима и микроорганизама, као што је у процесу његове

ферментације. Гасификација се може применити на било које чврсте или течне угљеничне материје, као и на гасове мале молекуларне тежине. Висок садржај испарљивих материја у биомаси чини овај процес лакшим од гасификације угља. Због тога је биомаса нашла комерцијалну примену у подручјима где је отпадно дрво доступно у великим количинама или где су фосилни ресурси ограничени.

Једна од најзначајнијих предности гасификације је њена флексибилност, која омогућава примену у различитим индустријским секторима, укључујући производњу топлотне енергије, водоника, као и синтезу горива и хемикалија. Процес гасификације састоји се од четири главне фазе термичке конверзије: загревање и сушење, пиролиза, реакције у гасној фази и реакције гас-чврста материја. Сви процеси термичке деконструкције укључују сушење и пиролизу, при чему се ослобађа пара и гасови. Приноси реакција у гасовитој фази и на површини гас-чврсто имају одлучујући утицај на коначни састав сингаса који напушта гасификатор [12].

1.2.4. Торефикација

Торефикација је термички процес предтретмана биомасе који се користи за побољшање њених својстава, а који се базира на загревању при релативно ниским температурама (200 - 350 °C), у инертној или редукционој атмосфери, у одсуству кисеоника. Због нижих температура у поређењу са пиролизом, овај процес се често назива и "блага пиролиза". Торефикација подразумева споро загревање биомасе с циљем уклањања кисеоника, влаге, угљен-диоксида и испарљивих компоненти које се ослобађају различитим процесима разлагања. Процес суве торефикације обухвата неколико кључних фаза: загревање, сушење, торефикацију и хлађење. Фактори који утичу на ефективност овог процеса су: величина честица биомасе, садржај влаге, брзина загревања, температура реакције, време задржавања, као и окружење у реактору и атмосферски притисак. Торефикација унапређује хемијски састав и физичке карактеристике биомасе, чинећи је крхком, што олакшава процес млевења и њену примену у даљој рециклижи. За процес торефикације користе се различити типови реактора, као што су ротациони бубањ, микроталасна сушница, реактори са фиксним и флуидизованим слојем честица, као и реактори са хоризонталним и вертикалним покретним слојем. Свака од ових технологија нуди специфичне предности, зависно од врсте биомасе која се обрађује и намеравање примене торефицираног материјала.

1.2.5. Карбонизација

Метода карбонизације, која је слична пиролизи, подразумева загревање биомасе на релативно ниским температурама (180 - 250 °C) у инертној атмосфери (N₂ или Ar). У зависности од врсте материјала који се користи као прекурсор, карбонизација може бити класификована у две основне категорије. Сува карбонизација, је процес у којем се користи осушена сировина, и спроводи се на температурама између 300 и 600 °C. С друге стране, мокра или хидротермална карбонизација (*HTC - Hydrothermal carbonization*), може се изводити са сушеном или влажном сировином. Процес се изводи у прегрејаној води на температурама од 180 - 250 °C ради производње угљеничних сфера, или на температурама од 300 - 800 °C ради стварања угљеничних материјала са високе порозности и велике специфичне површине.

У неким случајевима, карбонизација се комбинује са другим термохемијским процесима, као што је торефикација. Иако и карбонизација и торефикација припадају групи пиролизичких процеса, они се разликују у својој основној сврси. Оба процеса укључују загревање биомасе при тачно дефинисаним температурама и временима задржавања, али са различитим циљевима: карбонизација има за циљ добијање максималне количине фиксног угљеника, док торефикација тежи повећању густине енергије и енергетског приноса. Ови различити циљеви захтевају различито вођење процеса у смислу температурних опсега и времена задржавања, који највише утичу на квалитет коначног производа било да је реч о карбонизованим или торефицираним материјалима. Ови процесни параметри, по правилу узимају веће вредности код карбонизације у односу на торефикацију. Присуство кисеоника, чак и у траговима, може значајно побољшати резултате карбонизације. Наиме, кисеоник може довести до делимичног сагоревања биомасе, што генерише довољно унутрашње топлоте да процес карбонизације буде успешно завршен. Такође, овим поступком се добијају хомогенији производи, захваљујући бољој дистрибуцији топлоте унутар самог материјала. Док у процесу торефикације већина испарљивих материја остаје у биомаси, карбонизација уклања скоро све испарљиве компоненте. Ова разлика чини карбонизацију погоднијом за производњу угљеничних материјала примењивих у различитим индустријским процесима, као што су адсорпција и производња горива, док је торефикација погоднија за синтезу материјала веће енергетске густине, који примену налазе у областима производње и складиштења енергије.

1.3. Адсорпција

Уклањање индустријских боја и тешких метала из отпадних вода представља велики изазов који захтева примену различитих напредних техника. Међу најчешће коришћеним методама су интегрисане хемијске и биолошке деградације, електрохемијска деградација, хемијска оксидација, фотокаталитичка деградација и адсорпција. Међутим, од свих ових технологија, процес адсорпције се посебно истиче као најпопуларнији избор, захваљујући својој једноставности, економичности и способности да ствара нетоксичне нуспроизводе. Ова технологија је изузетно ефикасна у уклањању широког спектра загађивача, што је чини једним од најпожељнијих решења за пречишћавање отпадних вода [15].

Једна од главних предности адсорпције лежи у њеној флексибилности, која омогућава примењивост у широком спектру услова, као и једноставност подешавања процесних параметара. Поред тога, адсорпциони материјали се могу успешно регенерисати и поново користити, што значајно повећава економичност целокупног процеса. Најважнији аспект примене адсорпције је настајање нетоксичних нуспроизвода, што је од суштинске важности за очување животне средине и здравља људи. Захваљујући овим предностима, адсорпција остаје једна од кључних техника у борби против загађења вода и заштити животне средине, нудећи ефикасно, економски и еколошки одрживо решење за уклањање штетних супстанци [16].



Слика 1.3.1: Шематски приказ процеса адсорпције.

На ефикасност процеса адсорпције утичу различити параметри, као што су рН вредност, температура, доза адсорбента и време контакта. рН вредност игра кључну улогу у овом процесу; одређивање почетног рН стања од суштинског је значаја за повећање ефикасности уклањања загађивача. Доза адсорбента је један од критичних параметара који значајно утиче на капацитет адсорпције, јер се њен ефекат огледа у утицају на почетну концентрацију адсорбата. Оптимизација дозе адсорбента важна је за утврђивање најефикасније количине материјала која ће осигурати максимално уклањање загађивача. Повећање дозе адсорбента може побољшати капацитет уклањања загађивача, јер већа доза повећава површину доступну за адсорпцију и број активних места на адсорбенту [17]. Температура такође игра значајну улогу у процесу адсорпције, јер утиче на физичко-хемијске реакције које се дешавају на површини адсорбента. У ендотермним реакцијама, повећање температуре може довести до повећања брзине реакције, док у егзотермним реакцијама повећање температуре може имати супротан ефекат и смањити брзину реакције [18]. Капацитет адсорпције такође зависи од времена контакта, које је потребно да би се успоставила равнотежа у процесу адсорпције. Ово време одређује период за које адсорбовани молекули пређу из масе раствора на површину адсорбента. У пракси, време контакта се мора оптимизовати како би се постигао максимални капацитет адсорпције, а варира у зависности од врсте адсорпционог материјала и адсорбата који се уклањају [19].

Адсорпција молекула на површини адсорбента може се одвијати путем два основна механизма: физисорпције и хемисорпције. Природа процеса зависи од врсте интеракција између молекула и површине адсорбента, као и од специфичних услова система. Физисорпција подразумева временски ограничене и слабе интеракције између адсорбата и адсорбента, као што су електростатичке интеракције и Ван дер Валсове силе. Овим интеракцијама не формирају се трајне хемијске везе, а адсорбовани молекули остају на површини адсорбента док се не примене спољашњи фактори који их могу ослободити. Овај процес је обично реверзибилан и десорпција се може лако постићи уз примену малих количина енергије. Супротно томе, у току хемисорпције између молекула адсорбата и површине адсорбента остварују се јаче хемијске везе, као што је пример ковалентне или електростатичке. У овом процесу молекули адсорбата често реагују са површином адсорбента, што доводи до стварања стабилнијих и трајнијих адсорпционих комплекса. Слика 1.3.1 приказује шематски приказ различитих облика адсорпције: једнослојне адсорпције, која је типична за физисорпцију и вишеслојне адсорпције, која је често резултат хемисорпције.



Слика 1.3.2: а) Једнослојна адсорпција и б) Двослојна адсорпција.

1.3.1. Кинетика адсорпције

Адсорпција из течне фазе је процес којим се одређени број молекула растворене супстанце везује за површину адсорбента. У пракси, процес адсорпције изводи се у серији колона, остварујући псеудо-континуални режим рада. Кинетика адсорпције је крива (или права линија) која описује брзину преноса растворене супстанце из водене средине у чврсту фазу при датој дози адсорбента, температури, брзини протока и рН. Кинетичко понашање адсорбата на адсорбентима је проучавано праћењем утицаја времена њиховог контакта на процес сорпције. Због великог броја развијених кинетичких модела, избор одговарајућих модела за анализу података о сорпцији је прилично изазован. Научни извештаји истичу математичке моделе који су примењивани у описивању различитих експерименталних система адсорпције [20],[21]. Тако, кинетички модели адсорпције могу се класификовани у две групе и то: адсорпционо-реакциони модели и адсорпционо-дифузиони модели. Адсорпционо-реакциони модели описују брзину прелаза адсорбата на површину адсорбента, али не показују стварни узрок адсорпције. Насупрот томе, адсорпционо-дифузиони модели узимају у обзир екстерну дифузију, унутрашњу дифузију (дифузију кроз поре) и ефекат деловања масе, тј. адсорпцију/десорпцију адсорбата са активних места адсорбента.

1.3.1.1. Адсорпционе изотерме

Изотерма адсорпције је крива која представља однос концентрације материја у две фазе, када процес адсорпције достигне равнотежу, на граници две фазе на одређеној температури. За дати систем, под условом равнотеже и константне температуре и, математички израз који изражава однос између количине адсорбоване супстанце и концентрације супстанце у раствору назива се адсорпциона изотерма. Изотерме адсорпције су важне за описивање начина на који молекули или јони адсорбата ступају у интеракцију са слободним местима на адсорпционој површини. Стога је корелација равнотежних података коришћењем теоријске или емпиријске једначине од суштинског значаја за интерпретацију и предвиђање адсорпције [22]. Пет двопараметарске (Лангмир, Фројндлих, Темкин, Дубунун-Радушкевич и Флори-Хагинс) изотерме су одабране и примењене у овој дисертацији.

- **Лангмирова изотерма („Langmuir isotherm“)**

Лангмирова изотерма, вероватно најпознатија и најшире примењивана изотерма адсорпције, развијена је још 1916. године, са циљем да опише равнотежу адсорпције гас-

чврста фаза. Лангмирова једначина предпоставља моно-засићени слој молекула адсорбата на површини адсорбента, константну енергију адсорпције, и одсуство трансмиграције адсорбата на површини адсорбента [23]. Сва адсорпциона места су енергетски идентична, а међумолекулске силе опадају са повећањем удаљености од адсорпционе површине [24]. Лангмиров молед се изражава следећом једначином:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot c_e}{(1 + K_L \cdot c_e)}, \quad (1)$$

где је: q_m максимални капацитет адсорпције (mg/g), K_L Лангмирова константна равнотеже (L/mg). Линеарни облика Лангмирове изотерме је:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot c_e + \frac{1}{q_m \cdot K_L}. \quad (2)$$

Константа K_L представља афинитет између адсорбента и адсорбата. Вредности константи q_m и K_L одређене су нагибом и пресеком уклопљене линије на апсциси c_e и ординати c_e/q_e , респективно. Поред тога, карактеристика Лангмирове изотерме је да она може изразити бездимензионалну константу која се назива параметар равнотеже или фактор раздвајања, који се изражава следећом једначином:

$$R_L = \frac{1}{[1 + (K_L \cdot c_o)]}, \quad (3)$$

где је R_L параметар равнотеже (бездимензионални), док c_o представља почетну концентрацију загађивача у раствору (mg/L). Вредност R_L показује какав се тип адсорпције може очекивати. Наиме, ако је $R_L > 1$, адсорпција је неповољна, $R_L = 1$ адсорпција је линеарна, $R_L = 0$ адсорпција је неповратна, а ако је $0 < R_L < 1$ адсорпција је повољна [24], [25]. Лангмирова изотерма дефинише параметре равнотеже за хомогене површине, једнослојну адсорпцију и равномерну расподелу адсорпционих места. Ова изотерма претпоставља да се везивање молекула адсорбата за површину адсорбента врши превасходно физичким силама. Претпоставка која је имплицитна у њеном извођењу је да сва адсорпциона места имају исте афинитете за молекуле адсорбата, као и да присуство молекула који су већ адсорбовани на једном месту не утиче на адсорпцију молекула на суседним местима. [26].

• Фројндлихова изотерма („*Freundlich isotherm*“)

Фројндлих је 1906. године представио најранији познати емпиријски модел изотерме сорпције, претпостављајући експоненцијално опадајућу дистрибуцију енергије на местима адсорпције. Овај модел се може применити на неидеалну сорпцију на хетерогеним површинама, као и на вишеслојну сорпцију. Модел се изражава у нелинеарном облику следећом једначином:

$$q_e = K_F \cdot c_e^{\frac{1}{n}}, \quad (4)$$

где је q_e капацитет адсорпције (mg/g), c_e је концентрација адсорбата у раствору после равнотежног времена (mg/L), $1/n$ представља интензитет адсорпције (-), а K_F је Фројндлихова константа (L/mg). Једначина ове изотерме се може линеаризовати на следећи начин:

$$\log(q_e) = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \log(c_e). \quad (5)$$

Вредности константи K_F и n могу се одредити из нагиба и пресека на графику са ординатом $\log(q_e)$ и апцисом $\log(c_e)$. Опсег вредности $1/n$ је између 0 и 1, показујући степен нелинеарности између концентрације у раствору и адсорбоване количине. Ако је вредност $1/n$ једнака или близу ~ 1 , адсорпција је линеарна [27]. Високе вредности n указују на релативно уједначену површину, при чему ниске вредности значе високу адсорпцију при ниским концентрацијама раствора. Поред тога, ниске вредности n указују на постојање високог удела високоенергетских активних места [28].

• Темкинова изотерма („*Temkin isotherm*“)

Темкинова изотерма садржи фактор који експлицитно разматра врсте интеракција између адсорбента и адсорбата [22], [28]. Темкинова изотерма се може описати следећом једначином:

$$q_e = B \cdot \ln(K_T \cdot c_e), \quad (6)$$

$$q_e = B \cdot \ln(K_T \cdot c_e), \quad (7)$$

где је $B = RT/bT$, а bT Темкинова константа везана за топлоту сорпције (J/mol), а K_T је везана равнотежна константа (L/mg); R је универзална гасна константа ($8.314 J/(mol) \cdot (K)$), T је апсолутна температура (K). Термин B се генерално односи на топлоту адсорпције [29]. Модел Темкинове изотерме може се представити у линеарном облику следећом једначином:

$$q_e = B \cdot \ln K_T + B \cdot \ln(c_e). \quad (8)$$

Константе B и K_T , могу се одредити из нагиба и пресека на графику са ординатом q_e , и апсисом $\ln(c_e)$. Модел Темкинове изотерме је теоријски оквир који разматра адсорпцију хемијске врсте на чврсту површину као вишеслојни процес, при чему се занемарују екстремни високих и ниских концентрација адсорбата [30]. Овај модел узима у обзир утицај индиректних интеркције између адсорбента и адсорбата на процес адсорпције.

• Дубинин-Радускевич изотерма („*Dubinin–Radushkevich (DR) isotherm*“)

Модел Дубинин-Радускевичеве изотерме (DR) не претпоставља хомогену површину нити константан адсорпциони потенцијал. Модел је описан следећом једначином:

$$q_e = q_m \cdot \exp[-K_{DR} \cdot \varepsilon^2], \quad (9)$$

где q_e представља капацитет адсорпције (mg/g), q_m је теоријски капацитет засићења монослоја у $D-R$ моделу (mg/g), K_{DR} представља константу модела DR ($mol^2/(J)^2$), док је параметар ε изражен са следећом једначином:

$$\varepsilon = RT \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right), \quad (10)$$

где је ε Полањијев потенцијал, R је универзална гасна константа ($8.314 J/(mol \cdot K)$), а T је апсолутна температура (K). Линеарни облик DR изотерме може се изразити као:

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - K_{DR} \cdot \varepsilon^2, \quad (11)$$

где се константе изотерме q_m и K_{DR} добијају из нагиба и пресека праве, где је на орбити $\ln(q_e)$, а на апсиси, ε^2 . Константа K_{DR} представља средњу вредност слободне енергије (E) и

описује процес адсорпције молекула сорбата на површину чврсте материје, и може се израчунати коришћењем следећег израза:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}, \quad (12)$$

где се ова енергија може израчунати знајући K_{DR} . Ова изотерма је примењива искључиво на концентрације адсорбата у умереном (средњем) опсегу, јер показује нереално асимптотно понашање и не предвиђа Хенријев закон при ниским притисцима. Примена модела DR изотерме омогућава израчунавање просечне енергије адсорпције (E), при чему ако су E вредности испод 8 kJ/mol , може се сугерисати физичка адсорпција, док ако су E вредности између 8 и 16 kJ/mol говори се о јонским разменама, а ако су E вредности веће од 16 kJ/mol , процес адсорпције представља хемијску адсорпцију [31], [32].

- **Флори-Хагинс модел („*Flory–Huggins isotherm*“)**

Флори-Хагинс изотермски модел се генерално користи за описивање покривености површине адсорбента од стране адсорбата. Његов линеарни израз је дат једначином [33]:

$$\log\left(\frac{\theta}{c_o}\right) = \log K_{FH} + n_{FH} \log(1 - \theta), \quad (13)$$

где је,

$$\theta = 1 - \left(\frac{c_e}{c_o}\right), \quad (14)$$

док θ представља степен покривености површине, n_{FH} и K_{FH} су Флори-Хагинсове константе које се односе на број јона боје који остају на местима адсорпције и на равнотежну константу адсорпције, респективно. Ове константе могу се одредити из нагиба и пресека линеарног графика $\log\left(\frac{\theta}{c_o}\right)$ у односу на $\log(1 - \theta)$. Позитивна вредност K_{FH} указује на изводљиву и спонтану адсорпцију.

1.3.1.2. Кинетички модели адсорпције

Најважнији параметар који треба узети у обзир приликом пројектовања система адсорпције је кинетика адсорпције. Кинетика одређује брзину којом се адсорпција дешава. На кинетику утичу сложеност површине адсорбента, концентрација растворене супстанце и проток. Псеудо-првог реда, псеудо-другог реда, Елович и кинетички модели дифузије унутар честица су неке од модела који предвиђају интеракцију адсорбент-адсорбат. Прва два модела су широко примењена у скоро сваком разматраном процесу сорпције. Поред наведених, у овој дисертацији је примењено још шест кинетичких модела, а опис је дат у наредном тексту.

- **Модел псеудо-првог реда („*Pseudo-first order (PFO) model*“)**

Овај модел је такође познат као Ларгергренов модел. Модел псеудо-првог реда описује адсорпцију растворене супстанце на адсорбенту, пратећи механизам првог реда, по једначини [34]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t), \quad (15)$$

где је q_t адсорпциони капацитет (mg/g), t је време (h), а k_1 је константа брзине ($1/h$). Интегрисањем са почетним условима $q_t = 0$, када је $t = 0$, једначина (изнад) даје следећи израз:

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 \cdot t)], \quad (16)$$

и у свом линеаризованом облику:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t. \quad (17)$$

Вредност k_1 се може одредити цртањем графика $\ln(q_e - q_t)$ у односу на t . Константа брзине k_1 зависи од услова у којима се процес одвија и према литератури [35], [36] показује тенденцију опадања са повећањем почетне запреминске концентрације. Ово се може објаснити чињеницом да је обрнута вредност константе брзине $1/k_1$ показатељ временске скале потребне за достизање равнотеже. Са већом почетном концентрацијом (c_0), процесу је потребно више времена да достигне равнотежу, што указује на мању вредност константе k_1 . За псеудо-први модел се тврдило да важи за дуга времена адсорпције када је систем близу равнотеже [37]. Такође се показало да модел важи само у почетној фази адсорпције [38]. Из ове очигледно контрадикције не може се извући никаква генерализација, јер су систематска поређења онемогућена због велике варијабилности експерименталних услова, као што су опсег концентрација и доза адсорбената. Није постигнут консензус о „стандардним“ условима рада; као такав, извештава се широк спектар података из којих се не могу извући никаква смислена поређења или закључци у вези са кинетиком [39]. Механизам контроле брзине зависи од експерименталних услова и покривености површине (време адсорпције). Сходно томе, валидност модела је ограничена на одређени радни опсег претпостављеног механизма, под којим се он развија или тумачи. Наиме, први ред варира под Хенријевим режимом адсорпције, и под високим дозама сорбента [40]. Да би се објасниле експерименталне разлике током сорпције примера, боје на активном угљу, псеудо-први ред се може модификовати на следећи начин:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \frac{q_e}{q_t} (q_e - q_t), \quad (18)$$

И линеарни облик као:

$$\frac{q_t}{q_e} + \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t. \quad (19)$$

• Модел псеудо-другог реда („Pseudo-second order (PSO) model“)

Овај модел полази од претпоставке да је брзина усвајања пропорционална квадрату броја доступних површинских места, односно да следи кинетику другог реда у односу на та места:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2, \quad (20)$$

где је k_2 константа брзине псеудо-другог реда. Остали симболи имају иста значења као и код модела псеудо-првог реда. Након, интеграције са почетним условима $q_t = 0$, када је $t = 0$, и накнадним преуређивањем добија се линеаризовани облик, као:

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

где се једначина изнад може преуредити у најчешћем облику и то:

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \right] + \frac{t}{q_e}. \quad (22)$$

Графикон t/q_t у односу t даје праву линију за кинетику усаглашену са моделом псеудо-другог реда, а из нагиба праве линије, одређује се константа PSO. Иако на PSO модел могу утицати рН, количина дозе, величина честица и температура – модел процењује утицај параметара уочљиве брзине. PSO се може користити за одређивање почетног узимања растворене супстанце и капацитета адсорпције адсорбента. Механизам адсорпције не може се заснивати на једноставном прилагођавању PSO моделу. Када је концентрација растворене супстанце ниска једначина (22) објашњава механизам адсорпције више од било ког другог кинетичког модела. Међутим, при високој концентрацији фаворизован је псеудо-модел првог реда [41].

• Елович модел („*Elovich model*“)

Да би се даље разумела хемисорпциона природа адсорпције, може се применити Еловичев кинетички модел (који је развио Зелдович). Овај модел помаже у предвиђању масе и површинске дифузије, енергије активације и деактивације система. Иако је модел првобитно примењиван у гасовитим системима, његова применљивост у процесима отпадних вода постала је значајна. Модел претпоставља да се брзина адсорпције растворене супстанце експоненцијално смањује како се количина адсорбоване растворене супстанце повећава, а Еловичева једначина се може представити на следећи начин [42]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot q_t). \quad (23)$$

Када је $q_t \approx 0$, $dq_t/dt \approx \alpha$ је почетна брзина адсорпције ($mg/g \cdot h$), а β је константа десорпције (константа десорпције која се односи на степен покривености површине и енергију активације за хемисорпцију). Интеграцијом и применом ограничења за t ($0, t$) и q_t ($0, q_t$), Еловичев модел се може представити:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \left[t + \frac{1}{\alpha \beta} \right] - \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta). \quad (24)$$

Како се систем приближава равнотежи $t \gg 1/\alpha \cdot \beta$, дакле једначина, изнад постаје:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t), \quad (25)$$

Кинетика Еловичеве једначине даје праву линију на графикону $q_t - \ln(t)$. Овај модел је нашао примену у моделирању кинетике течне фазе.

• Аврами кинетички модел („*Avrami kinetic model*“)

Коефицијент брзине адсорпције може зависити од времена током процеса адсорпције. Каже се да кинетички систем са временски зависним коефицијентом брзине показује

„кинетику сличну фракту“ Аврамијева једначина брзине је један модел који описује такво кинетичко понашање [43], [44]. Аврамијева једначина се може приказати:

$$\frac{dq_t}{dt} = k \cdot n \cdot t^{n-1} \cdot (q_e - q_t), \quad (26)$$

где је k Аврамијева кинетичка константа, а n је константа модела повезана са механизмом адсорпције. Интегрални облик, (за $q_t(t=0) = 0$) је (представља нелинеарни облик модела):

$$q_t = q_e - q_e \cdot \exp(-k \cdot t^n). \quad (27)$$

Линеаризовани облик овог модела може се изразити:

$$\ln \left[\ln \frac{q_e}{(q_e - q_t)} \right] = n \cdot \ln k + n \cdot \ln t, \quad (28)$$

где се вредности n и k добијају из нагиба и пресека праве, из графика $\ln[\ln q_e/(q_e - q_t)] - \ln t$.

Наиме, у литератури можда недостају модели који описују кинетику реакција разломљеног реда. Модел, општег реда, који има унапред постављене интегралне редоследне реакције, развијен је да компензује недостатке модела псеудо-првог и псеудо-другог реда.

У моделу општег реда, „ n “ представља реакциони експонент и може бити цео број или разломак и мора се одредити експериментом.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n \cdot (q_e - q_t)^n \quad (29)$$

Интегрални облик једначине модела општег реда може се изразити следећом једначином:

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_n \cdot q_e^{(n-1)} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{\frac{1}{n-1}}}, n \neq 1. \quad (30)$$

Аврамијев модел и модел општег поретка могу се комбиновати у форми опште једначине (29), као:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n \cdot t^{m-1} \cdot (q_e - q_t)^n, \quad (31)$$

изражено у интегралном облику:

$$q_t = q_e - \frac{1}{\left[\frac{k_n(n-1)t^n}{m} + \frac{1}{q_e^{(n-1)}} \right]^{\frac{1}{(n-1)}}}, n \neq 1. \quad (32)$$

Индекс n у k_n означава ред реакције у односу на покретачку силу. За $n = 1$, једначина 29 своди на Аврамијеву једначину 26. За $m = 1$ једначине 31 и 32 ће се свести на једначине 29 и 30, респективно.

- **Интра-честичан модел дифузије („Intra-particle (IP) diffusion model“)**

Обзиром да кинетички модели псеудо-првог и псеудо-другог реда не могу да опишу механизам дифузије, кинетички резултати се морају анализирати коришћењем модела дифузије унутар честица. Адсорпција растворене супстанце у раствору укључује пренос масе адсорбата из воденог раствора до површине адсорбента (дифузију кроз гранични филм), дифузију адсорбата по површини адсорбента (површинску дифузију) и дифузију адсорбата кроз поре адсорбента. Дифузија кроз филм је независан корак, док се површинска дифузија и дифузија кроз поре могу појавити истовремено. Наиме, IP модел проучавали су Вебер и Морис (В-М), а модел су представили на следећи начин [45]:

$$q_t = k_{id}\sqrt{t} + C \quad (33)$$

где је k_{id} константа брзине дифузије IP модела [$mg/(g \cdot h^{0.5})$], а C је почетна адсорпција (дебљина граничног филма). Вредност C одређује ефекат дифузије кроз гранични филм на ефикасност адсорпције – веће вредности указују на већу ефикасност (mg/g). Графикон $q_t - \sqrt{t}$ даје линеарну функцију. Ако линија пролази кроз координантни почетак, унутрашња дифузија (дифузија кроз поре) контролише процес адсорпције ($C = 0$). Постоје четири главна корака који описују механизам преноса растворне супстанце из раствора до адсорбента. Први је пренос масе честица растворних материја чим се адсорбент испусти у раствор. Овај процес је пребрз и стога се не узима у обзир приликом пројектовања кинетичких система. Други корак (дифузија кроз филм) укључује споро кретање растворених материја из воде до граничног слоја на површини адсорбента. Оне се даље крећу до пора адсорбента, што представља трећи корак. Последњи корак укључује брзо адсорптивно везивање адсорбата на активним местима унутар пора; будући да је процес брз, не узима се у обзир приликом инжењерског пројектовања кинетике [46].

Погрешно представљање дифузионог модела: Неколико истраживања је процењивало IP дифузиони модел користећи једноставну верзију једначине (33). Међутим, у стварности, дифузија кроз поре је спор процес, што доводи до тога да једначина (33) не прати праву, већ нелинеарну криву. Када се примени сегментна анализа, вредности параметара k_{id} и C показују значајне разлике. Сегменти се могу добити визуелном методом или применом регресије на различите тачке података.

- **Дифузионо-хемисорпциони модел („Diffusion-chemisorption (DC) model“)**

Предложено је [47] да се модел дифузије-хемисорпције може користити за описивање сорпције јона тешких метала на хетерогене медије, што се линеарно може изразити као:

$$\frac{t^{0.5}}{q_t} = \frac{1}{K_{DC}} + \frac{1}{q_e} \cdot t^{0.5} \quad (34)$$

где је K_{DC} константа DC модела. График $t^{0.5}/q_t - t^{0.5}$, представља праву линију чији нагиб стварну вредност q_e , док пресек даје вредност K_{DC} .

- **Бојдов модел („Boyd model“)**

Да би се боље разумело, ако је дифузија кроз филм кључни фактор који контролише брзину, Бојд је развио модел са једним отпором који може бити коришћен за процену овог ефекта. Бојд претпоставља да гранични слој који окружује адсорбент има већи утицај на

дифузију растворне супстанце [48]. Да би се одредио овај ефекат може се применити следећа једначина:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} \right) \cdot \exp(-n^2 \cdot B_t), \quad (35)$$

где је F удео растворене супстанце адсорбоване од тренутка t (q_t) до бесконачног времена (q_{∞}) [$t_{\infty} > 24$ h за боље резултате]. B_t је математичка функција F где је:

$$F = \frac{q_t}{q_{\infty}}. \quad (36)$$

Тешко је проценити одговарајуће вредности B_t помоћу једначине (35), али B_t се може израчунати коришћењем интегрисане Фуријеове трансформације као у једначинама (37) и (38):

$$0 \leq F \leq 0.85: B_t = 2\pi - \frac{\pi^2 \cdot F}{3} - 2\pi \cdot \left(1 - \frac{\pi \cdot F}{3} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (37)$$

$$0.86 \leq F \leq 1: B_t = -0.4977 - \ln(1 - F). \quad (38)$$

График $B_t - t$ помаже да се предвиди корак ограничавање брзине. Ако график апроксимира $y = m \cdot x + 0.0$ линију, корак који ограничава брзину адсорпције је дифузија унутар честице; у супротном, дифузија кроз филм управља процесом [40]. Међутим, у многим студијама, дифузија кроз филм је ограничавајући корак у почетним фаза процеса, након чега следи ИР дифузија, када честице стигну до површине адсорбента [49]. Једва да постоји нелинерани облик ИР модела. Треба напоменути да су вредности B_t које се добијају помоћу једначине (38) за целу временску скалу, погрешне.

• Бангамов модел („*Bangham's model*“)

Бангамов модел претпоставља да је ИР дифузија једини корак који контролише брзину адсорпције. Обично се користи у следећем облику [50]:

$$\log \left[\log \frac{c_o}{(c_o - q_t \cdot m)} \right] = \log \left(\frac{k_o \cdot m}{2.303 \cdot V} \right) + \alpha \cdot \log t, \quad (39)$$

где је c_o почетна концентрација адсорбата у раствору (mg/L), V је запремина раствора (mL или L), q_t количина адсорбованог загађивача (mg/g) у време контакта (t), m је маса адсорбента у 1 L адсорбата (g/L), док су α (< 1) и k_o ($mL/(g \cdot L)$) константе. Дакле, ако једначина (39) предвиђа линеарну зависност се $\log[\log c_o/(c_o - q_t \cdot m)]$ у односу на $\log t$, онда се Бангамов модел може применити.

• Модел Фракционе снаге („*Fractional power model*“)

Модел Фракционе снаге, познат још као и степенска функција, може се линеарно показати у следећем облику:

$$\log(q_t) = \log(k) + \nu \log(t), \quad (40)$$

где се параметри ν (h^{-1}) (константа брзине) и k ($mg \cdot g^{-1}$) (константа) могу одредити из нагиба и пресека линеарног графика $\log(q_t) - \log(t)$ [51]. Производ константи модела

степенске функције $k \cdot v$ може се израчунати ради добијања специфичне брзине сорпције у јединици времена, тј. када је $t = 1$.

• Дифузија кроз течни филм („Liquid film diffusion model“)

Дифузија кроз течни филм, позната као и површинска дифузија, представља још један механизам адсорпције, при чему се адсорбат транспортује из укупног раствора до спољашње површине адсорбента. Дифузија кроз течни филм се изражава једначином 41 као што је дато у [52]:

$$\ln(1 - F) = -k_p \cdot t, \quad (41)$$

где је F фракционо постигнуће равнотеже, дефинисано као $F = q/q_e$, а k_p је константа брзине адсорпције, односно коефицијент брзине за процес контролисан дифузијом унутар честице, који зависи од величине честице адсорбента (h^{-1}). График $\ln(1 - F) - t$ даје праву линију, а већа вредност R^2 (или Пирсоновог коефицијента r) указује на добро поклапање овог модела са процесом сорпције.

1.4. Термодинамичка студија

Термодинамички параметри представљају основне параметре за каснију инжењерску процену крајњег комерцијалног усвајања адсорбената. На основу бројних истраживања и теоријских упутстава [53], [54], [55], у овој дисертацији су сви термодинамички параметри одређени у односу на стандардно стање. У овом контексту, одређене су и упоређене стандардна промене енталпије (ΔH°) и изостерична топлота адсорпције ($\Delta_{ist} H$). Стандардни термодинамички параметри се дефинишу као прелаз 1 мола адсорбата из раствора са концентрацијом од 1 mol/kg на адсорбент засићен до исте концентрације, под условом да све укључене супстанце показују идеално разблажено понашање. С друге стране, изостерични параметри односе се на сорпцију у равнотежи, при чему се претпоставља фиксна покривеност површине. Изостерична енталпија адсорпције (нпр. $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) представља минималну количину топлоте коју размењује систем када се адсорбује бесконачно мала количина растворене супстанце, подељена са количином адсорбованог материјала (dn_i), као што су описали у литератури [56]. За процесе адсорпције који следе Лангмуиров или модел партиционисања, вредност ($\Delta_{ist} H$) остаје константна у односу на коефицијент равнотежне расподеле (q_e), те је једнака стандардној промени енталпије (ΔH°). Зависност $\Delta_{ist} H$ од q_e служи као валидан инструмент за процену енергетских претпоставки на којима се заснива Лангмуиров модел [57].

Стандардна константа равнотеже (K°) одређена је помоћу следеће једначине:

$$K^\circ = \frac{\gamma_s c_s}{\gamma_e c_e} \quad (42)$$

где је c_s концентрација адсорбата у контакту са површином адсорбента, c_e је равнотежна концентрација адсорбата, а c_s° и c_e° су одговарајуће концентрације у изабраним стандардним стањима. Термини γ_s и γ_e представљају коефицијенте активности адсорбата у чврстој и течной фази [58], [59].

Вредност c_s се може израчунати као разлика између c_o и c_e . Одабиром истог стандардног стања и за течну и за чврсту фазу и сменом израза за c_s може се добити следећи израз за модел партиционисања.

$$K^\circ = \frac{\gamma_s q_e m}{\gamma_e c_e V}. \quad (43)$$

Овде је q_e изражено у mol/kg и c_e у mol/L. Сходно томе, m представља масу адсорбата у kg, а V је запремина расутог раствора у kg ($\approx$ L). У свим експериментима спроведеним у овој дисертацији, однос m/V је одржаван константним на $m/V = 1 \times 10^{-3}$ kg/kg. У близини површине адсорбента молекули адсорбата се брзо адсорбују када су сва места у почетку слободна, тако да се раствор може сматрати разблаженим. На основу овог разматрања, у оквиру ове дисертације претпостављено је да је површински напон $\gamma_s \approx 1$. За Pb^{2+} , вредност γ_e израчуната је коришћењем Дебије-Хукеловог граничног закона (једначина 44), док је за родамин Б претпостављено да је $\gamma_e \approx 1$.

$$\ln \gamma_e = -\frac{A_{DH}|z_+z_-|\sqrt{I_m}}{1+B_{DH}a\sqrt{I_m}} \quad (44)$$

У једначини 44, z_+ и z_- су наелектисања катјона и анјона адсорбата, I_m представља јонску јачину раствора, а a ефективни пречник јона. Вредности A_{DH} и B_{DH} израчунате су користећи следеће изразе:

$$A_{DH} = (N_A^2 e^3 / 8\pi)(2\rho_A^*)^{1/2}(\epsilon_r \epsilon_0 RT)^{-3/2} \quad (45)$$

$$B_{DH} = N_A e (2\rho_A^*)^{1/2}(\epsilon_r \epsilon_0 RT)^{-1/2}, \quad (46)$$

где N_A представља Авогадрову константу, e је елементарно наелектрисање R је универзална гасна константа ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), ρ_A^* је густина растварача (нпр. вода), ϵ_r је релативна пермитивност растварача, ϵ_0 је апсолутна пермитивност, а T је температура. На основу сугестија из литературе [60], вредности стандардних термодинамичких параметара израчунате су коришћењем нелинеарне форме Ван'т Хофове једначине (једначина 47), која повезује промену енталпије са константом равнотеже. Промена Гибсове слободне енергије добијена је применом добро познате релације изражене једначином (48).

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \quad (47)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (48)$$

Изостерична топлота адсорпције је одређена експоненцијалним фитовањем експерименталних података користећи једначину (49), где I_{const} представља интеграцијску константу. Једначина (49) је изведена под претпоставком да $\Delta_{ist}H$ остаје константна у анализираном опсегу температуре и састава [57].

$$c_e = \exp\left(\frac{\Delta_{ist}H}{R} \cdot \frac{1}{T} + I_{const}\right). \quad (49)$$

Вредности c_e које одговарају специфичим вредностима q_e , добијене су из мерених адсорпционих изотерми.. Вредности $\Delta_{ist}H$ за изабране q_e вредности одређене су из графикана c_e у односу на $1/T$, на основу једначине (49). Вредност $\Delta_{ist}H$ када $q_e \rightarrow 0$ одређена

је као пресек зависности $\Delta_{ist}H - q_e$, са ординатом графикана, под претпоставком линеарне екстраполације. За процесе адсорпције који прате Лангмиров модел, $\Delta_{ist}H$ се не мења са q_e , и њена вредност је једнака ΔH° [61]. Не постоји директна веза између $\Delta_{ist}S$ (изостерична промена ентропије) и ΔS° . Међутим, под претпостављеним условима равнотеже, може се применити следећа релација [62]:

$$\Delta_{ist}S = \frac{\Delta_{ist}H}{T}. \quad (50)$$

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Карактеризацијом карбонизованих и активираних узорака биомасе процењује се њихов потенцијал за адсорпцију загађивача, као и могућност других примена синтетизованих угљеничних материјала. Биомаса као адсорбент представља алтернативу у области пречишћавања отпадних вода. Ова докторска дисертација се фокусира на експериментално истраживање потенцијала биомасе као ефикасног адсорбента за различите врсте контаминаната. Адсорпционе карактеристике биомасе, укључујући специфичну површину, порозност, хемијски састав и др. биће темељно проучени кроз одговарајуће експерименталне технике. Циљ истраживања је оптимизација процеса адсорпције биомасе ради побољшања ефикасности у уклањању штетних супстанци из воде, уз истовремено разматрање економске и еколошке одрживости овог приступа. Ова студија не само што доприноси разумевању адсорпционих својстава биомасе, већ отвара пут за потенцијалне примене у практичним сценаријима заштите животне средине и индустријских процеса.

2.1. Избор прекурсора (полазних материјала) и синтеза адсорбената

У овој дисертацији, као прекурсор за синтезу угљеничних адсорбената коришћене су три различите врсте биомасе (слика 2.1.1). Прва биомаса која је употребљена је **гума** (*WCT - waste car tires*), која представља биомасу која потиче од природног каучука, и која је доступна као отпад аутоиндустрије (слика 2.1.1а). Ова биомаса има значајан потенцијал за примену у процесима уклањања различитих загађивача из животне средине. Коришћењем отпадних гума као адсорбента, не само да се ефикасно решава проблем одлагања истрошених гума, већ се такође доприноси побољшању одрживост индустријских процеса. Друга биомаса која је коришћена у овој дисертацији је **лист медвеђег грожђа** (*BL - Bearberry (Arctostaphylos uva-ursi L.) leaves*), односно увин чај (слика 2.1.1б). Лист медвеђег грожђа је биомаса која је природно доступна у природи, што је чини лако доступним ресурсом за различите примене у индустријским и еколошким процесима. Као трећа биомаса употребљена је биомаса од **коштице кајсије** (*apricot (AKS – Apricot (Prunus armeniaca) kernel shells*) (слика 2.1.1в). Коштице кајсије представљају биомасу која потиче из пољопривредног отпада. Ова врста отпада има велику вредност као обновљив извор ресурса, а његова употреба у адсорпционим процесима представља начин како да се смање његова количина и нагомилавање.



а)



б)



в)

Слика 2.1.1: Полазни материјали: а) гума; б) лист медвеђе грожђе и в) коштица кајсије

1. Узорак отпадних гума добијен је од локалног продавца аутомобила, који је обезбедио гуме различитих произвођача и брендова, као и гуме из различитих сезонских услова. Директно на терену, гуме су сечене на мање димензије и гранулисане индустријским гранулатором до величине честица испод 5 mm ($r_p < 5000 \mu\text{m}$). Након тога, узорак је пребачен у лабораторију и остављен је још 24 сата да се осуши на ваздуху и достигне константну масу. Потом је осушени узорак самлевен млином (Pulverisette 15, Laval Lab, Laval, QC, Canada) на величину испод 0,25 mm ($< 250 \mu\text{m}$) и просејан кроз одговарајуће сито (304 Stainless Steel Mesh Lab Sieve 60 Mesh, Xinxiang Dahan Vibrating Machinery Co., Ltd., Xinxiang, China) да би се добио дефинисани узорак.
2. Узорак листа медвећег грожђа (BL) прикупљен је у рано пролеће са песковитих подручја минералног тла у шумама Западне Србије, где доминирају углавном дрвећа попут смрче, јеле и бора. Пре него што је извршена инструментална карактеризација узорка BL, узорак је подвргнут процесу млевења у млину до величине честице мање од $r_p = 2 \text{ mm}$.
3. Узорак коштице кајсије (AKS) набављен је на локалном пољопривредном тржишту у околини Београда. Коштице кајсије (AKS) су пажљиво опране водом како би се уклонили страни материјали, као што су прашина и прљавштина, а затим су сушене на природном сунчевом светлу током два дана. Након овог природног процеса сушења, коштице су додатно осушене у сушници (ELP-32, ELEKTRON, Банја Ковилјаца, Serbia) на температури од 105 °C у трајању од 2 сата, с циљем потпуног уклањања преостале влаге. Након сушења, коштице су механички самлеване помоћу млина, а затим су просејане кроз сито одређене гранулације.

2.1.1. Карбонизација и активација материјала

У претходном тексту детаљно је објашњено како је сваки узорак припремљен пре него што је подвргнут процесу карбонизације, укључујући све кораке који су обављени ради адекватне припреме узорка за даљу анализу. Као такви узорци су пренети у пећ за карбонизацију. Процес карбонизације је спроведен користећи комерцијалну хоризонталну цевну пећ Protherm Electrical Tube Furnace (PTF 16/38/250), (Protherm Furnaces, Ergazi Mah., 1819. Sokak./1695. Cadde No: 5, 06370 Ankara, Turkey) која је приказана на слици 2.1.1.1. Фино самлевени узорци су карбонизовани на фиксној радној температури од $T=800^\circ\text{C}$, коришћењем програмског режима загревања са кораком $\beta=5^\circ\text{C}/\text{min}$ до постизања жељене радне температуре. Процес је извођен у атмосфери азота (N_2) уз континуално снабдевање гасом ($f_i(\text{N}_2) = 5 \text{ ml}/\text{min}$). Након постизања радне температуре узорци су жарени, а затим у струји азота хлађени до собне температуре. У случају карбонизације узорка гуме, добијена су три адсорбента који се разликују у времену задржавања карбонизације: WCT 800 °C (0.5 h) (узорак гуме са временом задржавања од 0.5 h), WCT 800 °C (1 h) (узорак гуме са временом задржавања од 1 h) и WCT 800 °C (2 h) (узорак гуме са временом задржавања од 1 h) ради испитивања утицаја времена задржавања на перформансе адсорбената. Карбонизацијом узорка листа медвећег грожђа добијен је адсорбент BL-C (карбонизовани лист медвећег грожђа), док је карбонизацијом узорка коштице кајсије добијен је адсорбент AKS-C (карбонизована коштица кајсије).



Слика 2.1.1.1: Protherm electrical tube furnace (PTF 16/38/250), protherm furnaces, ergazi mah., 1819. sokak./1695.

- **Физичка активација материјала**

Физичка активација узорака биомасе изведена је под индентичним процесним условима (температура, време задржавања и проток гаса) и уз коришћење исте опреме као и претходно описана карбонизација, само је уместо инертног азота за остварење бескисеоничне атмосфере у пећи коришћен гас угљен диоксид (CO_2). Овим начином активације добијени су адсорбенти BL- CO_2 (лист медвеђе грожђе активиран CO_2) и AKS- CO_2 (коштица кајсије активирана CO_2)

- **Хемијска активација материјала**

Хемијски активирани узорци биомасе припремљени су помоћу 30 % раствора фосфорне киселине (H_3PO_4). Узорци су инпрегирани у трајању од 24 h, након чега је вишак раствора декантован и узорци сушени 1h на температури 100 °C у сушници. Након тога узорци жарени/карбонизовани у пећи на 800 °C, са временом задржавања од сат времена. Динамика загревања пећи до радне температуре била је са кораком од $\beta=5$ °C/min. Због редукције киселости, узорци су након активације испирани дестилованом водом до неутралне pH реакције деканта, и затим сушени у сушници током ноћи на температури 105 ± 5 °C. Добијена су два адсорбента овим начином активације и то BL- H_3PO_4 (лист медвеђе грожђе активиран H_3PO_4) и AKS- H_3PO_4 (коштица кајсије активирана H_3PO_4).

2.2. Структурна и морфолошка карактеризација припремљених адсорбената

У оквиру ове дисертације, структура и морфолошке карактеристике припремљених адсорбената детаљно су испитани разним аналитичким техникама: ICP-OES, GC-MS, SEM, XRD, BET, FTIR и DFT.

2.2.1. ICP-OES анализа припремљених адсорбената на присуство трагова метала

ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical-Emission Spectrometry) анализа је извршена на Thermo Scientific iCAP 7000 Series. Измерено је по 20 mg сировог и синтетизованог узорка директно у чашицу од 50 ml у коју је поред узорка додато и 10 ml концентроване HNO_3 . Припремљени узорци су термички обрађени 45 min на температури од 70-80 °C, после чега је додато 10 ml концентроване HNO_3 и 5 ml 30% H_2O_2 , а затим је настављен процес термичке обраде још сат времена на температури од 70-80 °C. Након тога додато је 5 ml HClO_4 и настављено је са термичким третманом до тоталне деструкције. Припремљени узорци су остављени да се охладе до собне температуре, након чега су филтрирани у нормалан суд од 10 ml, и снимљени на поменутом инструменту.

2.2.2. Анализа адсорбената гасно масеном хроматографијом

Анализа гасно-масене хроматографије (*Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS)*) изведена је на уређају Agilent Technologies 7890B/5977B. Сирови и синтетисани узорци дисперговани су у 3 ml етилен-хлорида и сонификовани на собној температури током 30 минута. Дисперзије су остављене да одстоје преко ноћи како би се омогућило таложење честица угљеничног материјала, а филтриране кроз 0.2 μm патроне, а затим је филтрат анализиран на инструменту.

2.2.3. Скенирајућа електронска микроскопија припремљених адсорбената

Инструмент који је коришћен за одређивање морфолошких карактеристика (*Scanning Electron Microscopy analysis – SEM*) сирових узорака биомасе и синтетисаних адсорбената је TESCAN MIRA 3 XMU. Анализа је извршена при напону струје од 10 keV. Узорак биомасе је претходно нанесен на металну подлогу коришћењем графитне проводне траке и испран са златом у Polaron SC502 Sputter coater..

2.2.4. Рендгенска дифракција припремљених адсорбената

Мерења дифракције (*X-Ray diffraction analysis (XRD)*) вршена су на прашкастом дифрактометру Philips PV 1050 који ради на принципу геометрије Бран-Брентан са никленим филтером, користећи рендгенске цеви са бакарном анодом и зрачења таласне дужине $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ (0.154178 nm). Напон на рендгенској цеви је 40 kV, а струја 20 mA. За снимање дифрактованих рендгенских зрака коришћен је сцинтилациони детектор. Мерење је изведено у опсегу угла дифракције 2θ од 6 до 60° са углом од 0.05° при брзини излагања од 6° у минути.

Индекс кристалности (*CrI*) узорака је израчунат на основу методе висине пика XRD, користећи Сегалову једначину [63], [64]:

$$CrI = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100, \quad (51)$$

где је I_{002} максимални интензитет рефлексије у равни (002) у испитиваном узорку под углом од 2θ између 22° and 24° , док I_{am} представља интензитет аморфне рефлексије на 2θ од око 18° , што одговара минимуму између сигнала у равни (002) и (101).

2.2.5. BET анализа припремљених адсорбената

Изотерме адсорпције-десорпције азота су одређене коришћењем Micromeritics ASAP 2020 инструмента. Узорци су дегасификовани на сниженом притиску и температури 150°C у трајању од 10 сати. Специфична површина адсорбената израчуната је према Brunauer, Emmett, Teller (BET) [65] методи из линеарног дела изотерми адсорпције азота. Укупна запремина пора (V_{tot}) одређена је при $p/p_0 = 0.998$ и израчуната према Barrett, Joyner и Halenda [66] методи из десорпционе гране изотерме. Запремина микропора је израчуната из alpha-S графикана.

2.2.6. FTIR анализа припремљених адсорбената

Инфрацрвена спектроскопија (*Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)*) је испитивана на Thermo Scientific Nicolet iS5/iD7 ATR спектрометру. Карбонизовани и активирани материјали су припремљени за мерења техником пресованих KBr таблета (1:100), али су сирови узорци анализирани без припреме KBr таблете. Они су подвргнути анализи у ATR (Attenuated total reflectance) скенирајућем моду. Спектар KBr коришћен је за корекцију позадинских шума како би се уклонили ометајући пикови карактеристични за атмосферску воду и угљен-диоксид. Спектри су снимљени у опсегу таласних дужина од 4000 cm^{-1} до 400 cm^{-1} .

2.2.7. DFT моделовање интеракција на површини испитиваних материјала

PWSCF код Quantum ESPRESSO пакета [67] је коришћен за извођење DFT прорачуна применом GGA-PBE апроксимације [68]. Ултра-меки псеудопотенцијали су коришћени за описивање невалентних електрона. Енергија пресека равних таласа је постављена на 40 eV , док је прекид густине наелектрисања био 16 пута већи. А 4×4 (32 - atom) графенска супер ћелија је коришћена да представи карактеристике површине испитиваних угљеничних материјала. Кристалне честице једињења на бази метала представљене су као одговарајуће (001) 2×2 плоче металног оксида (кубни CaO, ZnO, MnO₂, SiO₂, Cu₂O и FeO). Плоче од металног оксида имале су дебљину од 1 елементарне ћелије и биле су потпуно опуштене у оквиру оптимизације геометрије и прорачуна адсорпције метала. Растојање између плоча је било најмање $28\text{ \AA}$ ($= 2,8\text{ nm}$), обезбеђујући да је слој вакуума довољан да се избегну интеракције између периодичних слика. Диполна корекција је спроведена према Bengtsson предлогу [69]. Модел голе површине (без адсорбованог метала) био је потпуно геометријски оптимизован пре адсорпције. У оквиру свих прорачуна, свим атомима је дозвољено да се опусте све док преостале силе не буду $<0,005\text{ Ry/Bohr}$. Оптимизација структуре је изведена коришћењем Monkhorst Pack шеме узорковања к-тачке са $4 \times 4 \times 4$ к-тачкама [70]. За побољшање конвергенције примењено је Гаусово размазивање. Полуемпиријска корекција дисперзионе интеракције уведена је кроз Гримов модел (PBE + D3) [71]. Прорачуни за изоловане атоме су били спин поларизовани, док су сви остали били спин-ограничени. За

графички приказ коришћен је софтвер XcrysDen [72]. Енергије интеракције (енергија адсорпције, E_{ads}) су израчунате као укупна енергетска разлика између оптимизоване плоче са адсорбатом ($E_{slab+ads}$) и збира укупних енергија изолованог молекула ($E_{tot,isol}$) и голе графенске плоче са или без дефект ($E_{tot,slab}$). Дакле, овако дефинисани, негативнији E_{ads} значи јачу интеракцију између адсорбата и адсорбента.

2.2.8. Експериментална поставка процеса адсорпције

Потенцијална примена припремљених материјала као адсорбената испитана је за процесе уклањања и неорганских и органских загађивача из водених раствора. Као модели неорганских загађивача коришћени су јони тешких метала, Pb^{2+} и Cd^{2+} , а као модел органског загађивача боја родамин Б.

Жељена концентрација раствора загађивача за испитивање адсорпције на припремљеним угљеничним адсорбентима добијена је растварањем адекватне масе $PbCl_2$ (чистоћа 98 %), $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ (чистоћа 98 %) или родамина Б ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, чистоћа ≥ 97.0 %), у дестилованој води. Све супстанце су набављене од Sigma Aldrich (у власништву Merk KGaA, United States of America, USA). Експерименти адсорпције изведени су при природном рН насталом услед растварања.

Концентрација металних катјона је одређена применом ICP-OES технике (ICP-OES, iCAP 7000 Series, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), док је концентрација родамина Б праћена методом UV-VIS спектрофотометрије (Lambda 35 UV-VIS Spectrometer, Perkin Elmer, Inc., Waltham, MA, USA) на таласној дужини од $\lambda_{max} = 554$ nm, са опсегом скенирања од 400 до 600 nm.

- Оптимизација процеса за WCT адсорбент

Кинетика адсорпције испитана је на собној температури уз употребу родамина Б као модела полутанта, при почетној концентрацији од 5 ppm и запремини раствора од 30 ml. За истраживање узето је 8 аликвота раствора у различитим временским интервалима: 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h, 8 h, 12 h и 24 h. Ови узорци су анализирани како би се пратила динамика адсорпције током времена. Такође, испитан је утицај количине адсорбента на процес адсорпције, варирањем масе WCT 800 °C (0.5 h), WCT 800 °C (1 h) и WCT 800 °C (2 h) узорака у константној запремини раствора. За ова испитивања користиле су се различите масе адсорбената у опсегу од 0.0025 g до 0.1 g, са конкретним вредностима 0.0025, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 и 0.1 g. Ова варијација у масама адсорбената омогућила је испитивање њиховог утицаја на ефикасност адсорпције при различитим условима.

- Оптимизација процеса за BL адсорбент

У свим експериментима коришћена је маса од 0.01 g испитиваних адсорбената и запремина раствора од 10 ml. Сви експерименти су изведени на собној температури. Кинетика адсорпције испитана је коришћењем Pb^{2+} , Cd^{2+} и родамина Б као модела полутанта из раствора са почетном концентрацијом од 100 ppm. За сваки од ових адсорбата узето је 8 аликвота раствора у различитим временским интервалима: 0,083 h, 0,25 h, 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h, 6 h и 24 h. Равнотежа адсорпције испитана је излагањем раствора адсорбата различитих

почетних концентрација, и то: 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L, 120 mg/L, 140 mg/L и 160 mg/L. У овом експерименту, раствори су били подвргнути процесу адсорпције уз мешање у трајању од 24 сата. За сваку концентрацију и сваки адсорбат, мерење је поновљено три пута, а у прорачунима су коришћене усредњене вредности како би добили тачне и поуздане резултате.

Оптимизација процеса за АКС адсорбент

У свим експериментима коришћена је маса од 0.01 g испитиваних адсорбената и запремина раствора од 10 ml, а сви експерименти су изведени на собној температури. Кинетика адсорпције испитана је употребом Pb^{2+} , Cd^{2+} и родамина Б као модела полутанта из раствора почетне концентрације од 100 ppm. За ову анализу узето је 8 аликвота у различитим временским интервалима: 0,083 h, 0,25 h, 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h, 6 h и 24 h. Равнотежа адсорпције испитана је излагањем раствора адсорбата различитих почетних концентрација (50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, 125 mg/L и 150 mg/L) адсорпцији уз мешање у трајању од 24 сата. Експерименти су изведени на три различите радне температуре: 25 °C, 35 °C и 45 °C, како би се испитао утицај температуре на процес адсорпције.

- Адсорпциони тестови

Адсорпциони капацитет по јединици масе адсорбента, q (mg/g), одређен је коришћењем једначине (52):

$$q = \frac{(c_o - c)V}{m} \quad (52)$$

где је c_o почетна концентрација адсорпционог средства у течности (mg/L), c концентрација адсорбата у тренутку t (mg/L), V запремина раствора (L), и m маса адсорбента (g).

Ефикасност уклањања адсората израчуната је по једначини (53);

$$\text{Уклањање (\%)} = \frac{(c_o - c)}{c_o} \times 100, \quad (53)$$

где су c_o и c почетна и равнотежна концентрација загађивача (mg/L).

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

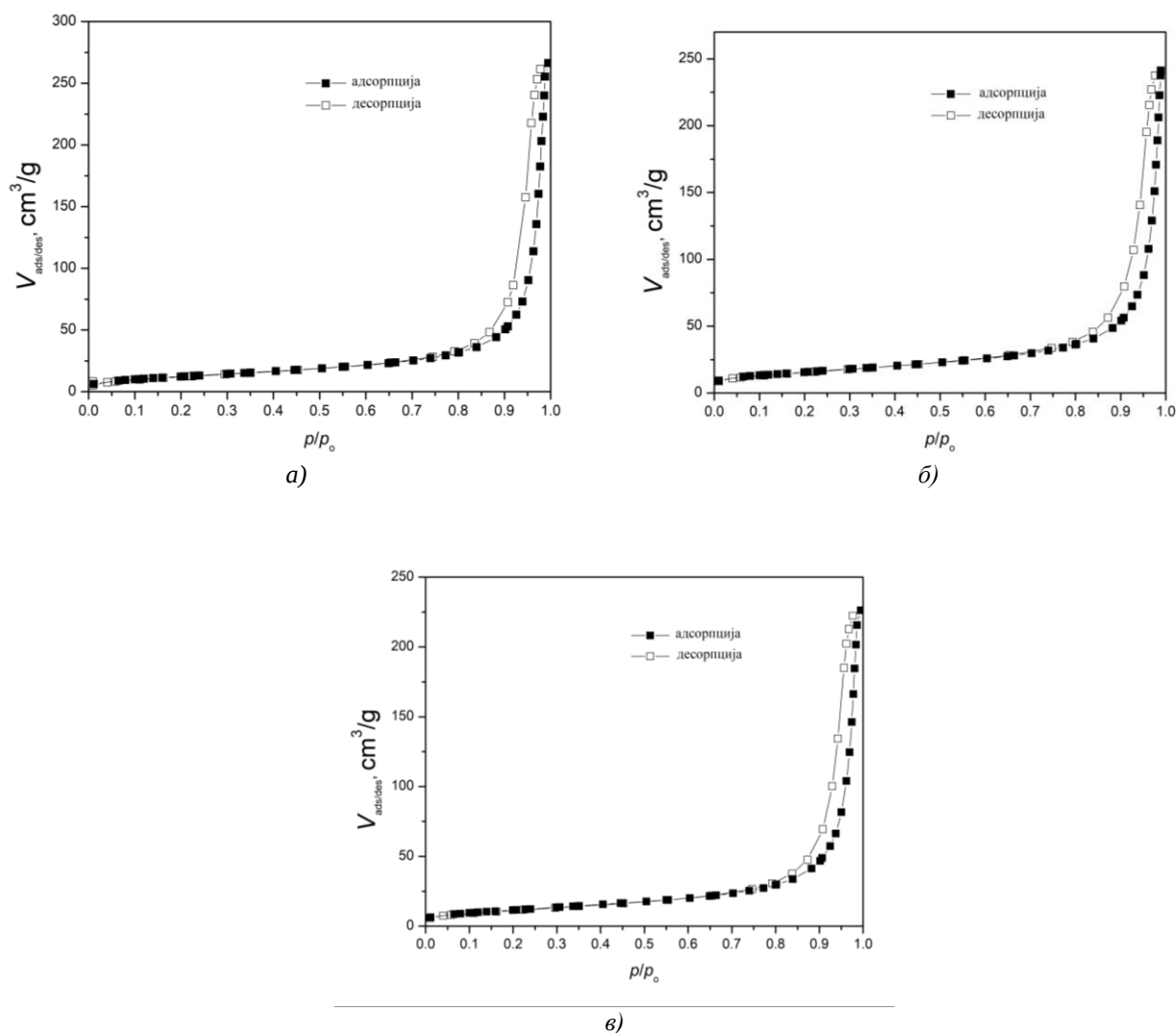
3.1. АДСОРБЕНТИ ИЗ ОТПАДНЕ ГУМЕ

Отпадне аутомобилске гуме (WCT - *waste car tires*) представљају специфичну врсту отпада која се ствара коришћењем свих врста возила. Ова врста био-отпада састоји се од гумених материјала у облику C_xH_y , уз присуство неких влакнастих компоненти. У процесу термохемијске конверзије отпадних аутомобилских гума пиролизом (карбонизацијом), добијени чврсти остатак може се користити за производњу биочађи (CB - *carbon black*). Његова физичко-хемијска својства идентична су или слична својствима комерцијалног угљеника, нарочито у погледу адсорпционих својстава која су упоредива са индустријском CB. CB има слична својства као активни угаљ, али се разликује по нижој унутрашњој површини [73]. У отпадним гумама, CB чини око 32% тежине, са садржајем угљеника од 70-75% [74]. Током пиролизе (карбонизације), додатне наслаге угљеника на РТ-чађ (*pyrolytic tire - chars*) промене његову површинску морфологију и хемијску природу. Ове модификације доводе до значајних разлика у хемијском саставу, структури и морфологији РТ-чађи у поређењу са његовим прекурсором – CB [75]. РТ-чађ се обично користи као прекурсор за производњу активног угља (AC - *activated carbon*), а постоје и студије које истражују примену РТ-чађи као адсорбента за уклањање загађивача, као што су тешки метали и органске боје. Када је у питању узорак гуме циљ је да се истакну предности приступа који подразумева средњетемпературну карбонизацију WCT ради добијања високо порозног пиролитичког угљеничног материјала, који се користи као ефикасан адсорбент за уклањање контаминаната из водених раствора. Процес карбонизације изведен је на радној температури од $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, уз различита времена задржавања (0.5, 1 и 2 сата). Избор спорог пиролитичког пута, који подразумева спорију брзину загревања и дуже време задржавања, био је усмерен ка повећању приноса гаса и садржаја угљеника.

3.1.1. Текстурне и сорпционе особине адсорбента из отпадне гуме

Порозна структура угљеничних материјала WCT $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0.5 h), WCT $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 h) и WCT $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 h) је испитана је анализом изотерми адсорпције и десорпције N_2 које су приказане на Слици 3.1.1.1 (а-в).

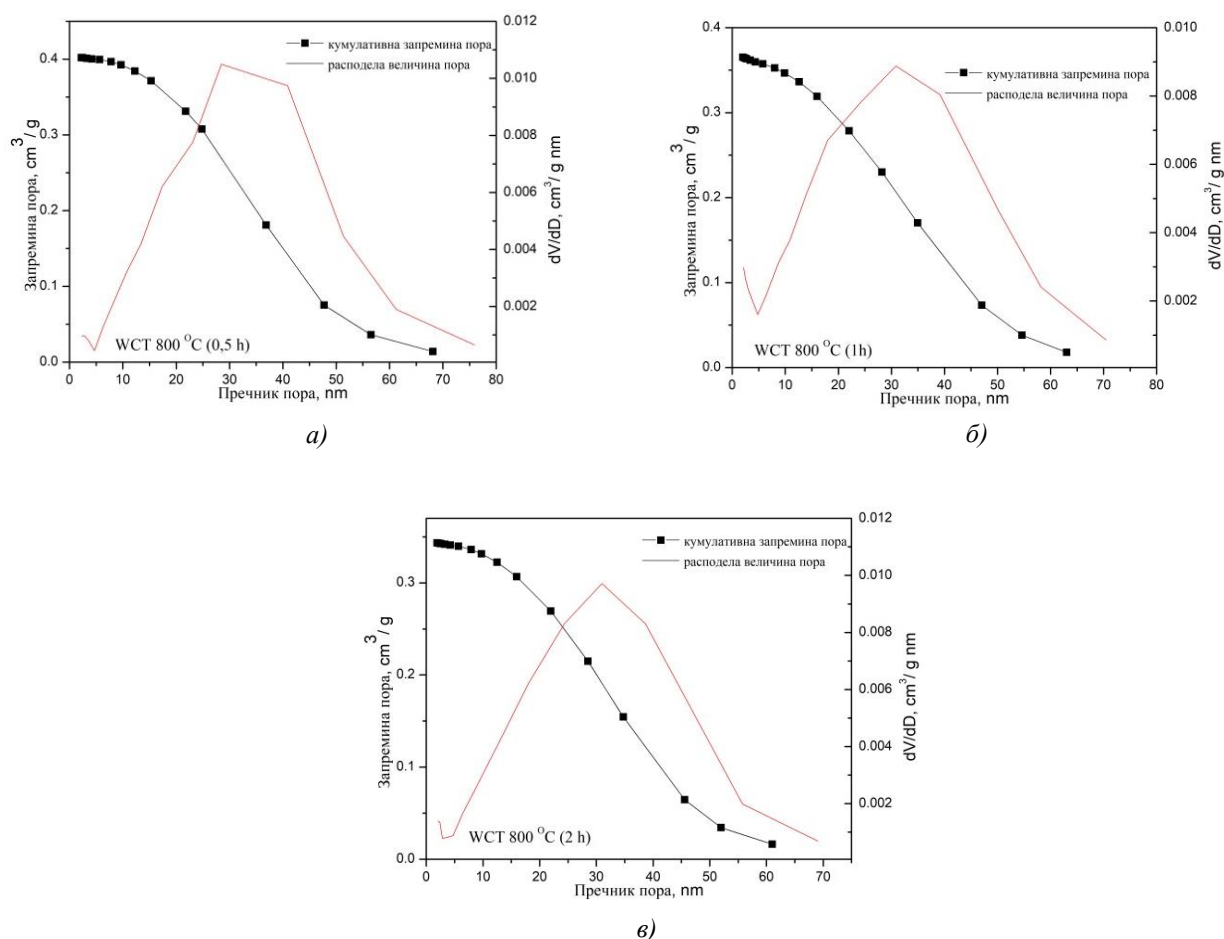
Тип изотерме даје индикацију адсорпционог механизма који се јавља у испитиваном материјалу. Облик изотерме приказан на слици 3.1.1.1 (а-в) и одговара типу изотерми IV [76], што указује на кондензацију у порама адсорбента када притисак гасовите фазе падне испод атмосферског. Ово је ефекат познат као капиларна кондензација, графички представљен као петља хистерезе.



Слика 3.1.1.1: Изотерме адсорпција-десорпција азота на 77K а) WCT 800 °C (0.5h), б) WCT 800 °C (1 h) и в) WCT 800 °C (2 h)

На Слици 3.1.1.1 (а-в) хистерезна петља показује да постоји механизам пуњења и пражњења пора, где је пуњење пора представљено доњом линијом графикана (—■— адсорпција), док је пражњење пора представљено горњом линијом графикана (—□— десорпција). Ове изотерме дају увид у порозност испитиваног чврстог материјала, а у овом случају сугеришу да је реч о мезопорозним материјалима. Изотерме типа IV могу се даље класификовати на основу хистерезисне петље (типови Н1, Н2, Н3 и Н4). Изотерме са Слике 3.1.1.1 (а-в) показују добро дефинисану хистерезисну петљу типа Н3, типичну за мезопорозне материјале [77]. При веома ниским релативним притисцима ($p/p_0 < 0.1$) такође се може применити извесна адсорпција, што се приписује присуству одређене мере микропорозности.

Слика 3.1.1.2 (а-в) приказује укупну запремину пора и расподелу величине пора по запремини за WCT 800 °C (0.5 h), WCT 800 °C (1 h) и WCT 800 °C (2 h).



Слика 3.1.1.2: Укупна запремина пора и расподела величина пора по запремини за адсорбенте, а) WCT 800 °C (0.5 h), б) WCT 800 °C (1 h) и в) WCT 800 °C (2 h).

Сви разматрани WCT материјали показују веома широку расподелу величине пора, са максимумима који се налазе на око 30 nm за пречник пора (Слика 3.1.1.2 (а-в)). Према класификацији пора Међународне уније за чисту и примењену хемију (енг: International Union for Pure and Applied Chemistry - IUPAC), произведени WCT адсорбенти припадају претежно мезопорозним (2-50 nm) материјалима. Код овог типа материјала микропоре се брзо попуне при ниским релативним притисцима ($p/p_o < 0.1$), што доводи до капиларне кондензације у мезопорама, са формирањем више слојева (Слика 3.1.1.2 а-в). У мезопорозном опсегу ($p/p_o > 0.5$), десорпциона грана изотерме се суперпонира на адсорпциону до вредности $p/p_o = 0.7$. Изнад ове вредности, феномен хистерезисе може се објаснити разликама у брзинама пражњења и пуњења капилара, као и међусобном повезаношћу мезопора које су блокиране испуњеним микропорама. У Табели 3.1.1.1 су наведене вредности специфичне површине (S_p), укупне запремине пора (V_{total}), запремине мезопора (V_{meso}), запремине микропора (V_{micro}), средње вредности просечног (D_{avg}) и максималног пречника (D_{max}) за адсорбенте добијене из отпадне гуме, WCT 800 °C (0.5 h), WCT 800 °C (1 h) и WCT 800 °C (2 h).

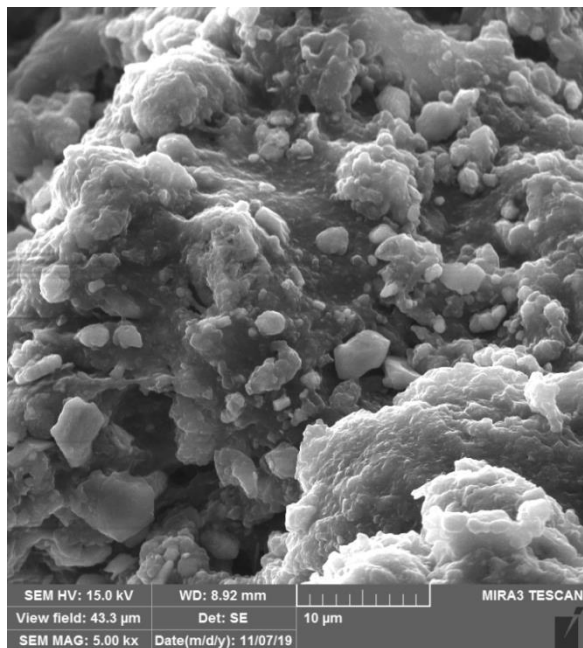
Табела 3.1.1.1: Вредности специфичне површине (S_p), укупне запремине пора (V_{total}), запремине мезопора (V_{meso}), запремине микропора (V_{micro}), средње вредности просечног пречника (D_{avg}) и максималног пречника (D_{max}) за WCT 800 °C (0,5h), WCT 800 °C (1h) и WCT 800 °C (2h)

Узорак	S_p (m ² g ⁻¹)	V_{total} (cm ³ g ⁻¹)	V_{meso} (cm ³ g ⁻¹)	V_{micro} (cm ³ g ⁻¹)	D_{avg} (nm)	D_{max} (nm)
WCT 800 °C (1 h)	55.8	0.3653	0.3653	0.0167	22.8	30.8
WCT 800 °C (0.5 h)	45.8	0.4045	0.4021	0.0123	26.7	28.5
WCT 800 °C (2 h)	42.6	0.3440	0.3433	0.0115	24.6	30.9

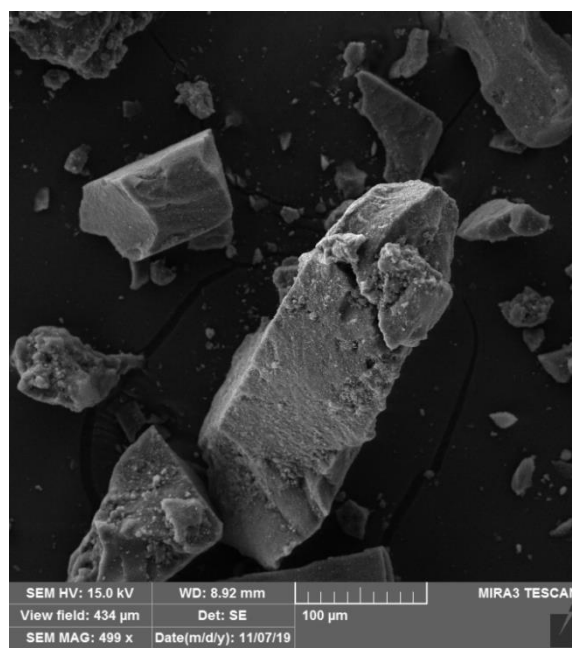
Са повећањем времена задржавања (са 0.5 h на 2 h), укупна запремина пора и запремина мезопора се смањују, док се специфична површина и запремина микропора прво повећавају, а затим опадају. Максимални пречник (D_{max}) се углавном повећава са повећањем времена задржавања. Дуже време процеса при фиксној радној температури, доводи до смањења удела мезопора у WCT адсорбентима, што за последицу има повећање специфичне површине услед неширења и повећања удела мањих пора.

Текстурне карактеристике, као што су специфична површина и дистрибуција величине пора, представљају кључне особине угљеничних адсорбената које би требало оптимизовати. Из резултата приказаних у Табели 3.1.1.1 следи да узорак WCT 800 °C (1 h) постиже најоптималнији однос ових текстурних својстава.

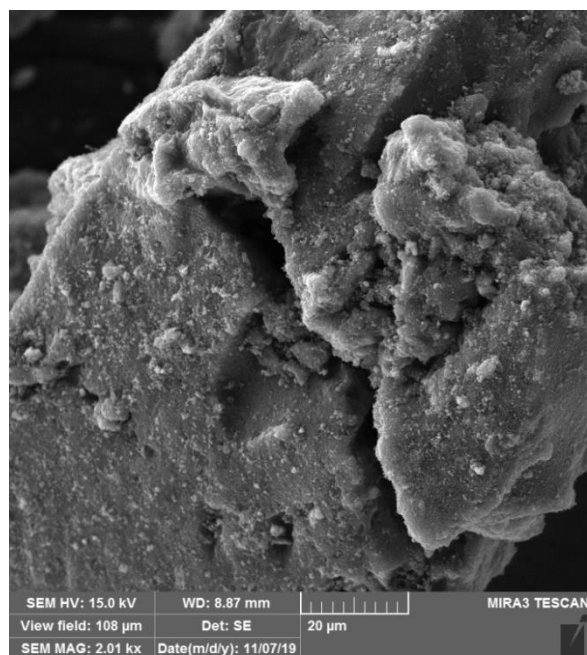
На Сликама 3.1.1.3а и 3.1.1.3б, као и на Сликама 3.1.1.3в и 3.1.1.3г, приказани су резултати скенирајућег електронског микроскопа (SEM микрографије). Увеличавање од 5000x примењено је на сирови узорак гуме WCT, док су увећања 500x, 2000x и 5000x примењена на узорак WCT 800 °C (1 h).



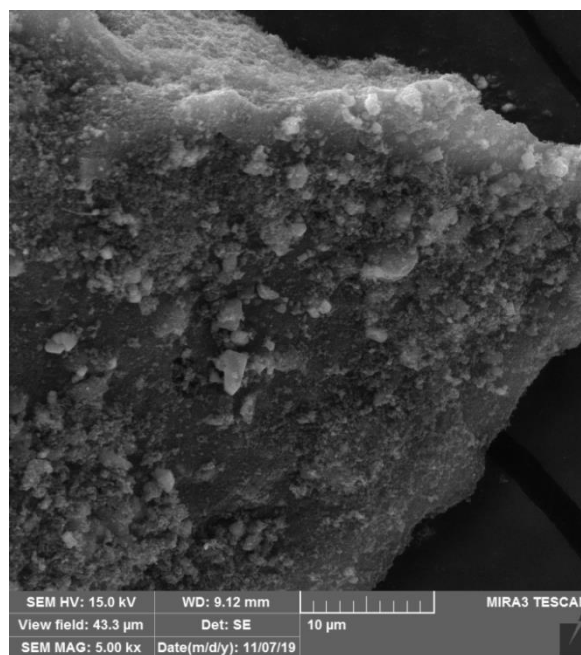
а)



б)



а)



б)

Слика 3.1.1.3: SEM микрографије за а) сирови узорак гуме (WCT) (5000x), б) WCT 800 °C (1 h) узорак (500 x), в) WCT 800 °C (1 h) узорак (2000 x), и г) WCT 800 °C (1 h) узорак (5000 x)

Анализа SEM микрографије узорка сирове отпдне гуме (WCT) открива значајну храпавост површине, са честицама неправилног облика, вероватно резултатом млевења рециклиране гуме. У конкретном случају, WCT материјал WCT 800 °C (1 h), приказује присуство бројних малих честица на SEM микрографијама (Слика 3.1.1.3в и 3.1.1.3г), за које се претпоставља да представљају аморфни угљеник добијен после процеса карбонизације. Опсег пречника честица варира од 100 µm до 10 µm (Слика 3.1.1.3б, 3.1.1.3в, 3.1.1.3г), док је дистрибуција величине пора за разматрани узорак углавном концентрисана око 15 nm (Слика 3.1.1.3б) и око 2 nm (Слика 3.1.1.3в). Такође, примећују се агломерати са квази-сферичним и издуженим облицима. Величина и гломазност агрегата и агломерата описују се терминима структуре. Високо развијена структура указује на велики број примарних честица по агрегату, док ниско развијена структура указује на слабији ниво агрегације [78].

Честице угљеника углавном су међусобно повезане, формирајући веће структуре попут ланаца или мрежа, које се називају агрегати (величине од 50 nm до 500 nm). Ови угљенични агрегати могу да формирају још веће агломерате (од 5 µm и више), које одржавају ван дер Валсове силе. Структура угљеничних честица и агрегата има релативно високу чврстоћу и отпорна је на механичко уништавање, док су везе између агрегата слабије и лако се механички нарушавају током процеса као што су пелетизација или мешање [79]. На основу утврђених текстурних и морфолошких карактеристика синтетисованог WCT 800 °C (1 h), његова специфична површина од 55,8 m²/g (Табела 3.1.1.1) значајно превазилази вредности типичне за комерцијалне чађи произведене у пећима за брзо екструдирање, као што су N550, N660 и N774 (Табела 3.1.1.2) WCT 800 °C (1 h) показује особине које указују на агрегацију појединачних честица у веће комплексе (Слика 3.1.1.3), што указује на значајно присуство угљеничних структура.

Табела 3.1.1.2: Специфична површина чађи добијене различитим методама, по литератури [80].

	Чађ	Специфична површина m ² /g
Пећ за супер абразију	N110	143
Интермедијарна SAF (Submerged Arc Furnace – Пећ са потопљеним луком)	N220	117
	N234	120
	N326	96
Пећ за високу абразију	N330	80
	N339	96
	N351	75
	N375	105
Пећ за брзо екструдирање	N550	41
	N660	34
	N774	30
Средња термална	N990	9

Тип и дизајн пећи, као и услови рада, представља кључне факторе који утичу на квалитет и количину производа. Очигледно употреба хоризонталне цевне пећи (као оног на Слици 2.1.1.1) резултира производом који се одликује већим шупљинама и бољим каналисањем током разлагања, што доводи до смањења специфичне површине ($<72 \text{ m}^2/\text{g}$) и повећања прозности. У поређењу с тим, комерцијалне чађи имају специфичне површине у распону од $40 \text{ m}^2/\text{g}$ до $155 \text{ m}^2/\text{g}$.

Генерално, SEM микрографије (Слика 3.1.1.3) откривају хетерогеност респоделе зрна и присуство малих пора, што указује на развијену порозност структуре. Такође, Слика 3.1.1.3 демонстрира присуство шупљина и грубе текстуре, што је повезано са ослобађањем органских једињења током реакције CO_2 при високим температурама. У Табели 3.1.1.3 упоређене су вредности специфичне површине ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) комерцијалних чађи и WCT 800 °C (1 h). Класификацију приказаних комерцијалних чађи дали су Ванг и сарадници [81].

Табела 3.1.1.3: Класификација биочађи по литератури [81] и новосинтетизовани материјал WCT 800 °C (1 h).

Група	N ₂ специфична површина (m ² g ⁻¹)
0	>150
1	121-150
2	100-120
3	70-99
4	50-69
5	40-49
6	33-39
7	21-32
8	11-20
9	0-10
WCT 800(1 h)	55.8

Из Табеле 3.1.1.3 видимо да WCT 800 °C (1 h) припада групи 4. По својим карактеристикама, он највише одговара комерцијалној серији N500, са нешто бољим перформансама. Просечна величина честица WCT 800 °C (1 h) износи око 50 nm, што је карактеристично за СВ добијен у поменутој пећи [82]. На основу ових резултата, можемо

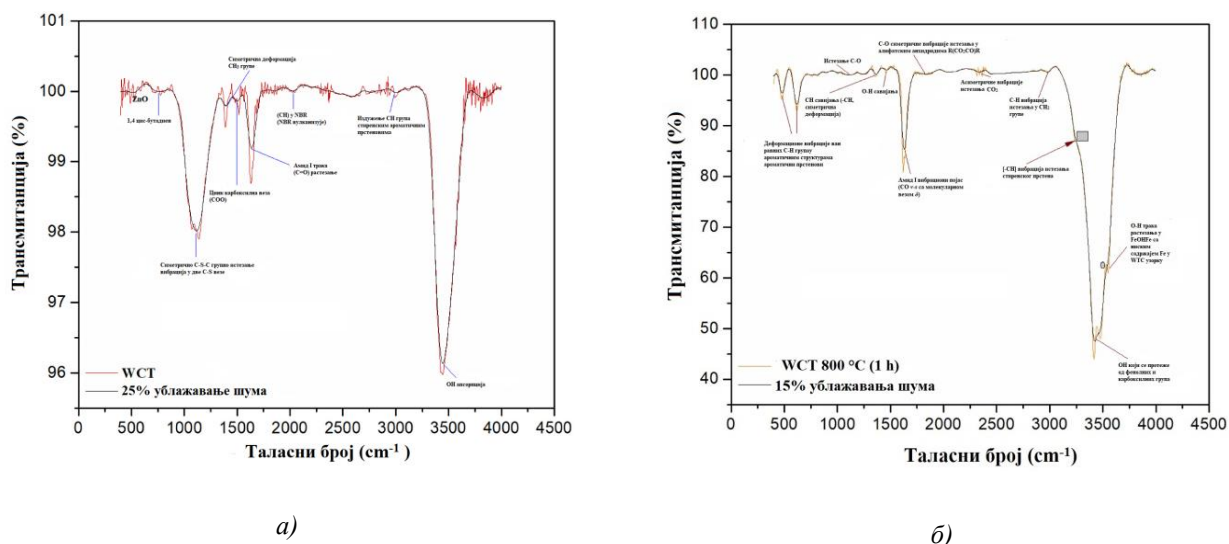
закључити да произведени угљенични материјал поседује комерцијалне квалитете погодне за индустрију гуме, укључујући особине као што су висок модул, велика тврдоћа, минимално бубрење матрице, глатко истискивање, као и типичне примене у унутрашњим облогама гума, бочним зидовима итд. [83].

Поред тога, важно је истакнути да је утврђено значајно мања површина ($55,8 \text{ m}^2/\text{g}$) вероватно последица блокаде дела површине угљеничним наслагама. Настали угљеник је у облику готово сферичних честица, које су повезане у агрегате. То значи да део карбонских наслага може бити смештен у празном простору између примарних честица агрегата, чиме одређени делови површине остају неприступачни за адсорпцију. При формирању WCT угљеничног материјала од прекурсора на изабраној температури карбонизације, могуће је да угљеничне насlage не формирају танке слојеве на површини честица. У супротном, добили би смо РТ-чар без икаквих наслага, што би довело до значајно веће специфичне површине.

У наредним потпоглављима биће приказани резултати детаљније структурне карактеризације WCT 800°C (1 h), као и његове потенцијалне примене као комерцијалног адсорбента.

3.1.2. FTIR анализа WCT и WCT 800°C (1 h)

FTIR спектри WCT и WCT 800°C (1 h) приказани су на Слици 3.1.2.1a и 3.1.2.1b. FTIR спектри WCT показују јаку и широку апсорпциону траку O-H на 3444 cm^{-1} , што указује на присуство деривата природног каучука у сировини, као и на присуство угљеника у WCT (Слика 3.1.2.1a). Ова широка трака, повезана са растезањем O-H из фенолних и карбоксилних група, присутна је и у карбонизованом узорку (WCT 800°C (1 h)). Међутим након термичке обраде, долази до смањења интензитета ове траке, што указује на опадање концентрације O-H веза (Слика 3.1.2.1b). Ова промена може се приписати редукцији карбоксилних наслага са површине чађи [84].



Слика 3.1.2.1: FTIR спектри сировог и карбонизованог узорка.

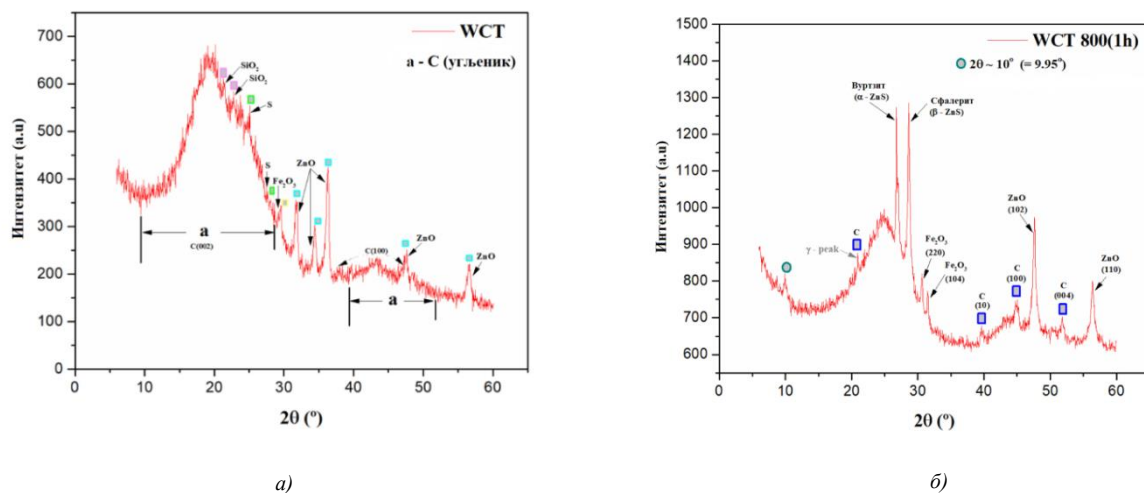
Унутар области карбонизованог узорка, на таласној дужини 3530 cm^{-1} појављује се мала трака која припада O-H истегању у FeOHFe , што указује на присуство ниског садржаја гвожђа у материјалу [85]. У FTIR спектру WCT-а, на 510 cm^{-1} примећен је апсорпциони пик, који се може приписати присуству оксидних честица, посебно цинковог оксида (ZnO) [86].

Вибрације C-H група у стиренским прстеновима су идентификоване у WCT-у на 3010 cm^{-1} , док је у карбонизованом узорку откривена $[-\text{CH}]$ вибрација на 3245 cm^{-1} , уз смањен интензитет (Слике 3.1.2.1a и 3.1.2.1b). За WCT $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 h), опсег C-H истезања у CH_2 групама је идентификован на 2980 cm^{-1} [87]. У WCT материјалу, специфичне вибрационе траке укључују: пик на око 2000 cm^{-1} , повезан са $[\text{CH}]$ у NBR (нитрил-бутадиен каучук) [88]; јака трака на око 1630 cm^{-1} , која се односи на амид I вибрацију (C=O) [89]; трака на 1500 cm^{-1} , која настаје због цинк-карбоксилата или цинк стеарата [90]; и слабија трака на 1375 cm^{-1} , која потиче из симетричних деформација CH_3 група [91]. Додатно, интензивна и широка трака на 1070 cm^{-1} објашњава се вибрацијама C-S-C групе [92] а слабија трака на 750 cm^{-1} указује на присуство 1,4 цис-бутадиена [93] (Слика 3.1.2.1a).

Упоредивањем FTIR спектра карбонизованог узорка са сировим узорком, примећене су значајне промене. На 2367 cm^{-1} је слабија трака која указује на порозну структуру угљеничног материјала, што се може повезати са CO_2 и његовом улогом активирајућег агенса. Такође, присутан је пик на 1630 cm^{-1} , који се односи на вибрације амида [94], [95]. У карбонизованом узорку, приметно је смањен пренос, што указује на значајну трансформацију протеина и природне гуме током карбонизације. Губитак тежине је корелиран са појавом специфичних пикова на 620 cm^{-1} и 478 cm^{-1} , који су последица деформационих вибрација C-H група у ароматичним структурама. Ове промене указују на термичко уништење гуме при температурама изнад $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, што доприноси емисији гасова. Траке на 1460 cm^{-1} и 1355 cm^{-1} повезују се са савијањем O-H и симетричном деформацијом CH_3 група. Трака на 1000 cm^{-1} указује на C-O истезање, типично за алкоhole и карбоксилне киселине. Слабија трака на 1810 cm^{-1} указује на C-O симетрично истезање у алифатичним анхидридима ($\text{R}(\text{CO}_2\text{CO})\text{R}$) (слика 3.1.2.1b). WCT $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 h) показује значајно богатији функционални садржај група у поређењу са другим WCT узорцима, што указује на промену структуре током карбонизације. Такође, примећен је потпуни нестанак вибрационе траке на 1070 cm^{-1} , што указује на успешно одсумпоравање и термохемијску конверзију сировине.

3.1.3. XRD анализа WCT и WCT $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 h)

Узорци прашкастих материјала, укључујући сирови WCT и карбонизовани WCT $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1h) анализирани су путем XRD, и приказани су на Слици 3.1.3.1a и 3.1.3.1b. Спектар сировог узорка идентификује два дифракциона пика на 20° и 44° , који одговарају рефлексима (002) (100) што указује на присуство високо неуређених материјала у облику аморфног угљеника.



Слика 3.1.3.1: XRD слика а) WCT узорак и б) WCT $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 h) узорка.

Профил дифракције (Слика 3.1.3.1а) указује на присуство асиметричне (002) траке $2\theta = 20.15^\circ$, при чему се овај пик може померити ка вишим вредностима 2θ с повећањем садржаја елементарног угљеника. У XRD спектру код узорка WCT уочавају се одређене кристалне фазе које су резултат присуства SiO_2 , сумпора, Fe_2O_3 , као и више дифракционих пикова ZnO у опсегу од $2\theta = 30^\circ$ до 37.35° са варијантима интензитета [87]. SiO_2 честице у WCT могу се идентификовати на SEM слици присуством светлијих кластера (Слика 3.1.1.3а). Мање количине Fe_2O_3 могу се одразити на димензионисање нано-цеви у анализираном WCT узорку, при чему су потребне 2D и 3D слике микроскопских атомских сила за дубљу анализу [96]. Рендгенска дифракција карбонизованог узорка WCT 800°C (1 h) показује значајне разлике у односу на узорак WCT. Профил дифракције открива асиметричнију (002) траку, смештену око 25.07° , уз померање пика за приближно 5° ка вишим вредностима 2θ с повећањем садржаја угљеника (C). Ова вредност остаје испод графитног пика, који износи 26.57° , што сугерише већи међуслојни размак у WCT 800°C (1 h) и указује на присуство додатног појаса (γ) на левој страни дифракционог профила.

Појас γ , који се јавља око 20° , забележен је током испитивања структуре кристала угља разних категорија за адсорпцију метана [97]. Ова област може бити повезан са присуством засићених структура, попут алифатских бочних ланаца везаних за ивице кристала, што имплицира не-ароматичне карактеристике. Због присуства γ опсега, (002) дифракциони пик показује извесну асиметрију. Опсег (002) означава међуслојни размак ароматичних прстенова, док γ опсег одржава удаљеност паковања засићених структура. Како се структура угљеника развија, пик дифракције (002) се изоштрава, а дифракциони пик (100) постаје израженији.

Свеобухватна анализа XRD узорка WCT 800°C (1 h) у опсегу од 8° до 60° показује да се материјал карактерише као аморфна структура угљеника са насумично распоређеним микрокристалним структурама сличним графиту. Наиме, (002) дифракциони пик се налази близу 25° , у поређењу са познатим (002) пицом кристалног графита на 26.56° , што наглашава разлике између микрокристалита WCT 800°C (1 h) и графита. Аморфнија природа производа препознаје се кроз главне рефлексије као што су (002), (100) и (101) (где се последњи налази на $2\theta \sim 44.9^\circ$, а није приказан на Слици 3.1.3.1б). Ове рефлексије омогућавају идентификацију равни графитног угљеника 2H (просторна група P 63mc, хексагонални кристални систем). Посебно је значајно да је у реалном XRD узорку идентификован карактеристични пик близу $2\theta = 10^\circ$ са међуслојним размаком од 0.89 nm. Овај међуслојни размак може сугерисати присуство интеркалираних оксидних група, између слојева. Широки пик на око 25° са комбинованим (100) и (101) пиковима, који су изражени близу $2\theta \sim 44^\circ$ (Слика 3.1.3.1б), сличан је онима забележеним за кокс [98] и неке активне угљенике [99].

Са Слике 3.1.3.1б видљиво је да узорак WCT 800°C (1 h) испољава оштре дифракционе пикове цинк сулфида вурцита (α - ZnS) и сфалерита (β - ZnS). Присуство честица ZnS уочен је на SEM Сликама 3.1.1.3в и 3.1.1.3г, где су сферне честице ZnS видљиве на површини РТ-угљеничног материјала. Ове фазе забележене су и код других угљеничних материјала добијених процесом карбонизације гуме [100]. Формирање ZnS настаје реакцијом H_2S , која настаје током карбонизације распадом сумпорних једињења (погледати FTIR резултате на Слици 3.1.2.3а). На температурама пиролизе изнад 550°C , ZnS се идентификовао као кристална фаза у угљеничном материјалу, што потврђује Слика 3.1.3.1б. Цинк се на температурама испод 700°C [101], појављивао као цинк оксид, док се изнад те температуре формирају α - и β -ZnS.

Упркос значајној количини цинка, структура WCT 800°C (1 h) остаје порозна. Фаза Fe_2O_3 је такође присутна у добијеном карбонизованом узорку (Слика 3.1.3.1б), где једињења на бази гвожђа (оксида) могу имати каталитичке карактеристике које спречавају

графитизацију у присуству функционалних група које садрже кисеоник [102]. Они промовишу разлагање ароматичних структура и формирање слободних радикала, што олакшава кондензацију и формирање уређене микроструктуре у каснијој фази карбонизације. Присуство Fe_2O_3 и више температуре могу побољшати графитизацију, зависно од количине присутног Fe_2O_3 .

Извршена је анализа (100) дифракционог пика који одржава степен кондензације ароматичних прстенова и величину ароматичног слоја. Ова анализа је реализована деконволуцијом линија (101) за 2H и 3R структуре, у складу са процедурама описаним у [103]. Присуство обе фазе, 2H и 3R у разматраном узорку потврђено је четири дифракционе линије у веома уском опсегу 2θ . Израчунати однос интензитета 2H:3R износи 62.6:37.4, што указује на доминантну присутност 2H фазе.

Термичка обрада на 800 °C повећава бочну величину кристалита, а дебљина кристалита (L_c) у равни d_{002} износи 6.60 nm, што је значајно више у поређењу са неким активним угљевима [104]. Смањење размака слојева и број слојева дуж c -осе указују на вишеслојни систем угљеника. Размаци d_{002} и d_{10} премашују вредност за графит, што указује на низак степен графитизације ($g = 1.28$). Повећање размака између решетки потиче од продора молекула воде. Смањење размака d_{10} указује на вероватно изобличење и дефекте у решетки. Резултати Фуџимото методом указују на недостижање потпуне графитизације при разматраној температури карбонизације. За узорак WCT 800 °C (1 h), због величине кристала ове вредности су мање, а параметар решетке (a) мањи у односу на графит. WCT 800 °C (1 h) није графитизирајући, што указује на „отворену структуру“ и задовољава модел СВ турбостратичних домена [105].

3.1.4. Гасно-масена хроматографија WCT и WCT 800 °C (1 h)

Течности које се могу кондензовати представљају главне производе пиролизе чврстих гума. Обзиром да се течности састоје од бројних и разноврсних једињења, једна од корисних инструменталних метода за њихову идентификацију јесте гасно-масена хроматографија (GC-MS). Пикови који су идентификовани са поклапањем $\geq 90\%$ могу се подразумевати валидним. Заступљеност пронађених једињења изражена је као вероватноћа у процентма (%). Гасно-масена хроматографија извршена је на сировом (WCT) и карбонизованом узорку (WCT 800 °C (1 h)). Табеле 3.1.4.1 и 3.1.4.2 представљају број идентификованих једињења, време задржавања, класу органских једињења, m/z однос и вероватноћу заступљености за сирови и карбонизовани узорак. Хроматограми за ове узорке приказани су на Слици 3.1.4.1a и 3.1.4.1b.

Из процеса пиролизе сировог узорка под датим условима (реакциона температура 300 °C и време пиролизе 3 минута) идентификована су следећа главна једињења рангирана према њиховој заступљености; **1.** 2-бензотиазол (C₇H₅NOS - хетероциклично једињење) са процентом од 97.1 %; **2.** N-(1,3-диметилбутил)-N'-1,4-бензендиамин (C₆H₈N₂ - амин) са процентом од 96.8 %; **3.** 9-октадеканамид (C₁₈H₃₅NO - амид) са процентом од 95.3 %; **4.** 2-меркаптобензотиазол (C₇H₅NS₂ - бензотиазол) са процентом од 93.1 %; **5.** N-циклохексил циклохексанамин (C₁₂H₂₃N - амин), са вероватноћом од 93 %; **6.** 2,6-дигерц-бутил-4-етилиденциклохекса-2,5-диен-1-он (C₁₅H₂₄O₂ - терпеноид) са вероватноћом од 90.9 %; **7.** N,N'-дифенил-1,4-бензендиамин (C₁₈H₁₆N₂ - амин) са вероватноћом од 90.1 %, и 2-етилхексанска киселина (C₈H₁₆O₂ - масна киселина) са вероватноћом од 90 %.

Табела 3.1.4.1: GC-MS анализа сировог узорка (WCT) (реакциона температура 300°C, време пиролизе 3 минута).

Број	RT (min)	Једињење	Група органског једињења	Однос m/z	Проценат (%)
1	5,206	Изоцијанатобензен	Ароматично једињење	119, 91, 64, 120	52,5
2	5,476	Изоцијанатоциклохексан	Изоцијанат	67, 97, 82, 41	84,6
3	5,676	D-Лимонен	Уљоводоник	68, 93, 67, 79	44,8
4	6,108	2-етилхексанска киселина	Карбоксилна (масна) киселина	73, 88, 41, 57	90
5	6,804	Неодеканска киселина	Карбоксилна (масна) киселина	87, 41, 43, 88	72,6
6	6,948	Бензотиазол	Хетероциклично једињење	135, 108, 69, 82	48,6
7	7,118	1-метилтио-1-бутен	Тиостар	87, 102, 45, 55	41,1
8	7,299	m-терц-бутилфенол	Ароматично једињење	135, 107, 150, 95	29,4
9	8,385	N-циклохексил циклохексамин	Амин	138, 56, 181, 139	93
10	8,468	1,2-дихидро-2,2,4-триметилквинолин	Хетероциклично једињење	158, 159, 157, 173	28,9
11	8,485	2,7-диметилквинолин	Хетероциклично једињење	157, 156, 158, 142	48,9
12	8,542	Фталимин	Имид	147, 104, 76, 50	69,3
13	8,564	2,6-дистерц-бутил-4-етилиденциклохекса-2,5-диен-1-он	Терпеноид	165, 57, 180, 43	90,9
14	8,819	Аценафтен	Полициклични ароматични угљоводоник	154, 153, 152, 76	32,8
15	9,073	Лауринска киселина	Карбоксилна (масна) киселина	73, 60, 43, 129	46,2
16	9,361	Тетрадекан	Алкан	57, 43, 71, 41	51,5
17	9,503	4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенол	Ароматично једињење	135, 136, 107, 57	35,3
18	9,678	4-метилтетрадекан	Алкан	43, 71, 57, 70	22,7
19	9,930	2-бензотиазол	Хетероциклично једињење	151, 96, 123, 152	97,1
20	9,961	Додецил-акрилат	Естар	55, 41, 43, 27	33,1
21	9,997	Хептадекан	Алкан	57, 43, 71, 85	43,9
22	10,036	2,6,10,14-тетраметилпентадекан	Алкан	57, 71, 43, 41	45,1
23	10,294	1-фенил-1,3,3-триметилиндан	Ароматично једињење	221, 143, 222, 236	81,3
24	10,342	Тетрадеканска киселина	Карбоксилна (масна) киселина	73, 60, 129, 57	63,6
25	10,529	3,5-дистерц-бутил-4-хидроксibenзалдехид	Алдехид	219, 234, 220, 191	56,3
26	10,684	Трис(2-хлороизопропил)-фосфат	Органофосфат	125, 99, 41, 157	80,7
27	10,984	Циклохексил-дисулфид	Тиол	83, 55, 148, 41	57,7
28	11,291	Метил-хексадеканат	Естар	74, 87, 43, 55	67,9
29	11,470	n-хексадеканска киселина	Карбоксилна (масна) киселина	73, 60, 43, 57	88,7
30	11,640	2-меркаптобензотиазол	Бензотиазол	167, 109, 69, 123	93,1
31	11,669	Еикосан	Алкан	57, 71, 43, 85	52,7
32	11,794	2-фенилбензотиазол	Бензотиазол	211, 108, 69, 212	70,5
33	11,939	3,3-дифенил-5-метилпиразол	Хетероциклично једињење	191, 206, 165, 189	53,9
34	12,296	Метил-стеарат	Естар	74, 87, 298, 143	83,7
35	12,463	Октадеканска киселина	Карбоксилна (масна) киселина	43, 73, 60, 57	63,6
36	12,541	Пирен	Полициклични ароматични угљоводоник	202, 203, 200, 201	63,9
37	12, 579	Хексадеканамид	Амид	59, 72, 43, 41	76,1
38	13,432	9-октадеканамид	Амид	59, 72, 55, 41	95, 3
39	13,472	N-(1,3-диметилбутил)-N'-1,4-бензендиамин	Амин	211,268,183,212	96,8
40	13,557	Бис(2-етилхексил)-адипинат	Естар	129, 57, 112, 71	58,5
41	14,185	2,4-бис(1-фенилетил)фенол	Ароматично једињење	287, 302, 105, 288	82,5
42	14,551	Хексакосан	Алкан	57, 71, 43, 85	18,4
43	15,154	4,4'-((p-фенилен)диизопропилиден)дифенол	Ароматично једињење	331, 346, 332, 158	70,1
44	15,172	N,N'-дифенил-1,4-бензендиамин	Амин	260, 261, 183, 167	90,1
45	15,368	[1,3]тиазол-[4,5-d]пиримидин-5,7-дион	Хетероциклично једињење	91, 70, 274, 43	67,2
46	16,035	(5α, 14β)-холестан	Стероид	218, 217, 149, 109	53,8
47	16,410	2-нафтил-2,6-дифлуоро-бензоат	Естар	141, 284, 113, 142	76,7
48	16,771	Триаоктан	Алкан	57, 71, 85, 43	25,5
49	17,768	28-нор-17β-хопан	Терпен	191, 109, 192, 123	77,9
50	17,971	Стигмаста-3,5-диен	Стероид	396, 43, 147, 81	74,2

Из ових резултата се може приметити да су најзаступљенија једињења она обогашена функционалним групама, као што су -NH₂, -N-H, C=O и -OH уз присуство одређених органосумпорних једињења. Кључне компоненте које су идентификоване потврђене су у

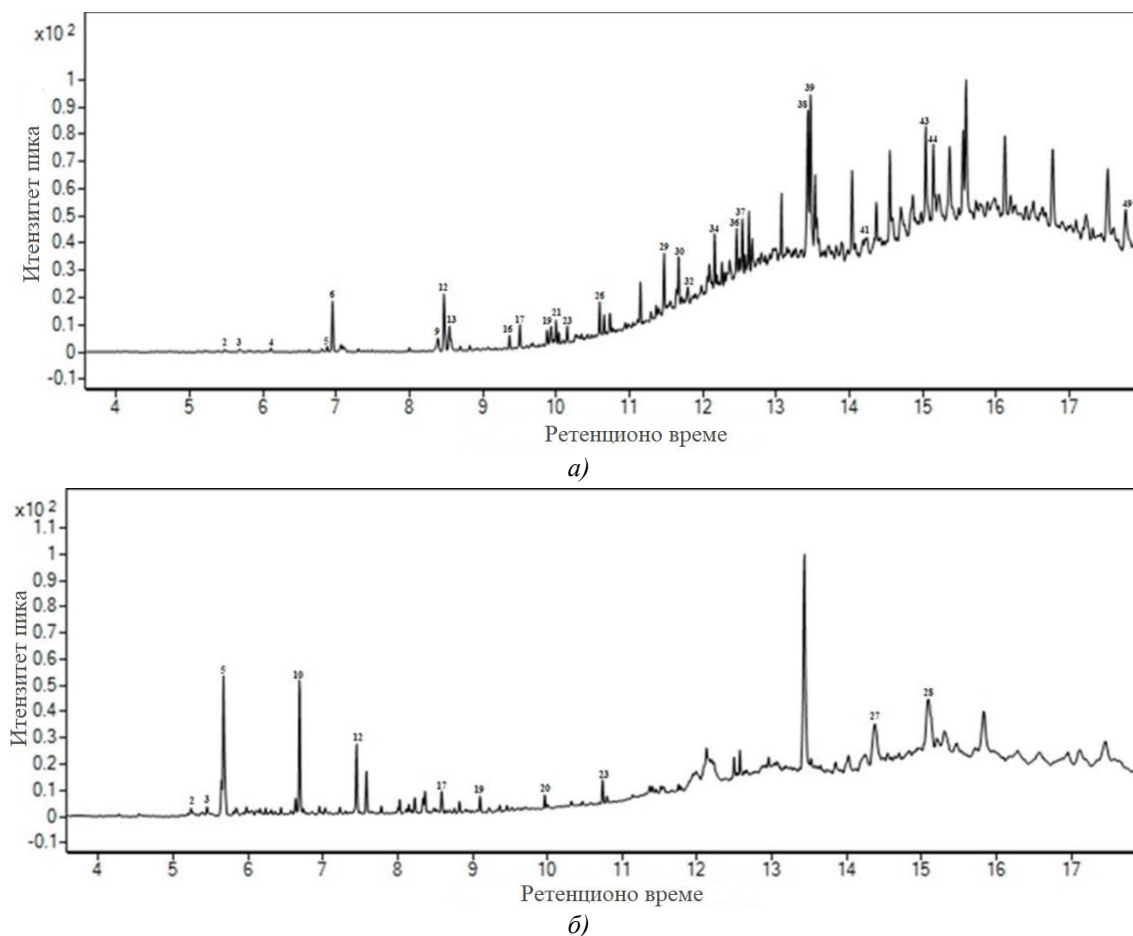
претходној литератури [106]. Бензотиазол, једињење које садржи азот и сумпор, идентификован је у значајној количини. Присуство овог једињења може се објаснити термичком деградацијом катализатора који се користи у процесу вулканизације гуме, а који су често органска једињења на бази сумпора и/или азота, као што су 2-меркаптобензотиазол или дисулфид. Узимајући у обзир резултате приказане у Табели 3.1.4.1 и Слици 3.1.4.1а, хроматограм показује веома широк и сложен спектар алифатичних и ароматичних једињења. Горе идентификоване функционалне групе у складу су са активним функционалним групама утврђеним у FTIR спектру WCT (Слика 3.1.2.1а). Сва једињења наведена у Табели 3.1.4.1 представљају типичан састав пиролизитичког уља добијеног пиролизом отпадних гума. Посебно је значајно присуство референтног једињења D-лимонена ($C_{10}H_{16}$) (Табела 3.1.4.1), које се производи интрамолекуларним формирањем цикличне структуре и разлагањем током пиролизе на нижим температурама ($\Delta T = 250\text{ }^{\circ}C - 300\text{ }^{\circ}C$), иако је у нашем случају детектовано у мањој мери [107]. Аромати, који се такође налазе у Табели 3.1.4.1, формирају се као резултат екстензивне конверзије цикличних производа путем реакције ароматизације и хидрогенације.

Табела 3.1.4.2: GC-MS анализа карбонизованог узорка (WCT) (реакциона температура $300^{\circ}C$, време пиролизе 3 минута).

Број	RT (min)	Једињење	Група органског једињења	Однос m/z	Проценат (%)
1	4,540	m-ксилен	Ароматично једињење	91, 106, 105, 77	34,4
2	5,237	(1-метилетил)бензен	Ароматично једињење	105, 120, 77, 19	31,3
3	5,448	1,3,5-триметилбензен	Ароматично једињење	105, 120, 119, 77	29,9
4	5,626	1-метил-4-(1-метилетил)циклохексан	Терпеноид	95, 67, 68, 81	34,4
5	5,669	Лимонен	Незасићени циклоалкен	68, 93, 67, 79	49,7
6	5,978	1-етил,2,4-диметилбензен	Ароматично једињење	119, 134, 91, 120	15,2
7	6,103	(1-метилбутил)бензен	Ароматично једињење	105, 148, 91, 106	25,0
8	6,158	1-метил-4-(1-метилпропил)бензен	Ароматично једињење	119, 148, 91, 120	78,6
9	6,232	1,2,3,5-тетраметилбензен	Ароматично једињење	119, 134, 91, 133	26,2
10	6,685	Нафтаген	Полициклични ароматични угљеник	128, 129, 127, 51	63,9
11	6,952	1,2-бензизотиазолинон	Полициклични ароматични угљеник	135, 108, 69, 91	66,5
12	7,448	2-метилнафтаген	Полициклични ароматични угљеник	142, 141, 115, 143	45,7
13	8,115	2,5-диметил-1-бензотиофен	Хетероциклично једињење	162, 161, 147, 163	42,0
14	8,147	2-етилнафтаген	Полициклични ароматични угљеник	141, 156, 115, 142	41,6
15	8,226	2,6-диетилнафтаген	Полициклични ароматични угљеник	156, 141, 155, 157	17
16	8,336	1,3-диметилнафтаген	Полициклични ароматични угљеник	156, 141, 155, 115	16,2
17	8,584	Аценафтилен	Полициклични ароматични угљеник	152, 151, 76, 150	74,5
18	8,755	4-метилбифенил	Ароматично једињење	168, 167, 165, 152	38,4
19	9,098	1,6,7-триметилнафтаген	Полициклични ароматични угљеник	170, 155, 169, 153	42,5
20	9,963	Додецил-акрилат	Естар	55, 41, 43, 27	62
21	10,316	1,4,5,8-тетраметилнафтаген	Полициклични ароматични угљеник	184, 169, 185, 153	55
22	10,468	9-флуоренон	Ароматично једињење	180, 152, 181, 76	54,1
23	10,735	9-метил-9-флуоренон	Ароматично једињење	178, 176, 76, 179	36,7
24	11,516	2-метилантранцен	Полициклични ароматични угљеник	192, 191, 189, 193	18,2
25	11,751	2-фенилнафтаген	Полициклични ароматични угљеник	204, 202, 203, 101	35,9
26	12,089	2,5-диметилфенантрен	Полициклични ароматични угљеник	206, 191, 189, 205	24,3
27	13,432	9-Октадеканамид	Амиди	59, 72, 55, 41	95,8
28	14,372	Хентриаконтане	Алкан	57, 71, 85, 55	15
29	15,085	y-Ситостерол	Стероид	414, 107, 105, 145	84,8

GC-MS анализа карбонизованог узорка (WCT 800 °C (1 h)) указује на присуство два једињења која су присутна у значајној количини: 9-октадеканамид ($C_{18}H_{35}NO$ - амид) са процентом од 95.8 % и γ -ситостерол ($C_{29}H_{50}O$ - стероид) са процентом од 84.8 %. Поред тога, различита једињења полицикличних ароматичних хидрокарбоната (РАН) су такође идентификована (Табела 3.1.4.2). Полициклични ароматични хидрокарбонати (РАН) су предмет бројних истраживања која се баве ризиком од оралног гутања и биодосупности ових једињења. У контексту рециклираног материјала од гуме који се користи у производима широке потрошње, кључни аспект представља контакт са кожом. Овај контакт укључује не само директан контакт са кожом, већ и миграцију РАН-а преко зноја. Анализа миграције РАН-а може се извршити кроз присуство флуорена (идентификованог у Табели 3.1.4.2) и пирена, при чему је утврђено да је њихов потенцијал ризика по људско здравље минималан [108].

С обзиром на утврђена једињења која се често појављују у хроматограму, најзначајнија су она која садрже функционалне групе као што су карбонил (C=O), амин ($-NH_2$) и хидроксил ($-OH$) (Табела 3.1.4.1). Идентификоване хемијске врсте су значајне јер њихове површинске функционалне групе омогућавају ефективне механизме адсорпционих интеракција, путем водоничне везе или π - π интеракција (појавом ароматичних структура) [109]. Ове интеракције се јављају између родамина Б и адсорбената на бази графена, који поседује изузетна физичка и хемијска својства. Стога, ови резултати могу бити кључни за примену угљеника добијеног из отпадних полиолефина у третману отпадних вода.



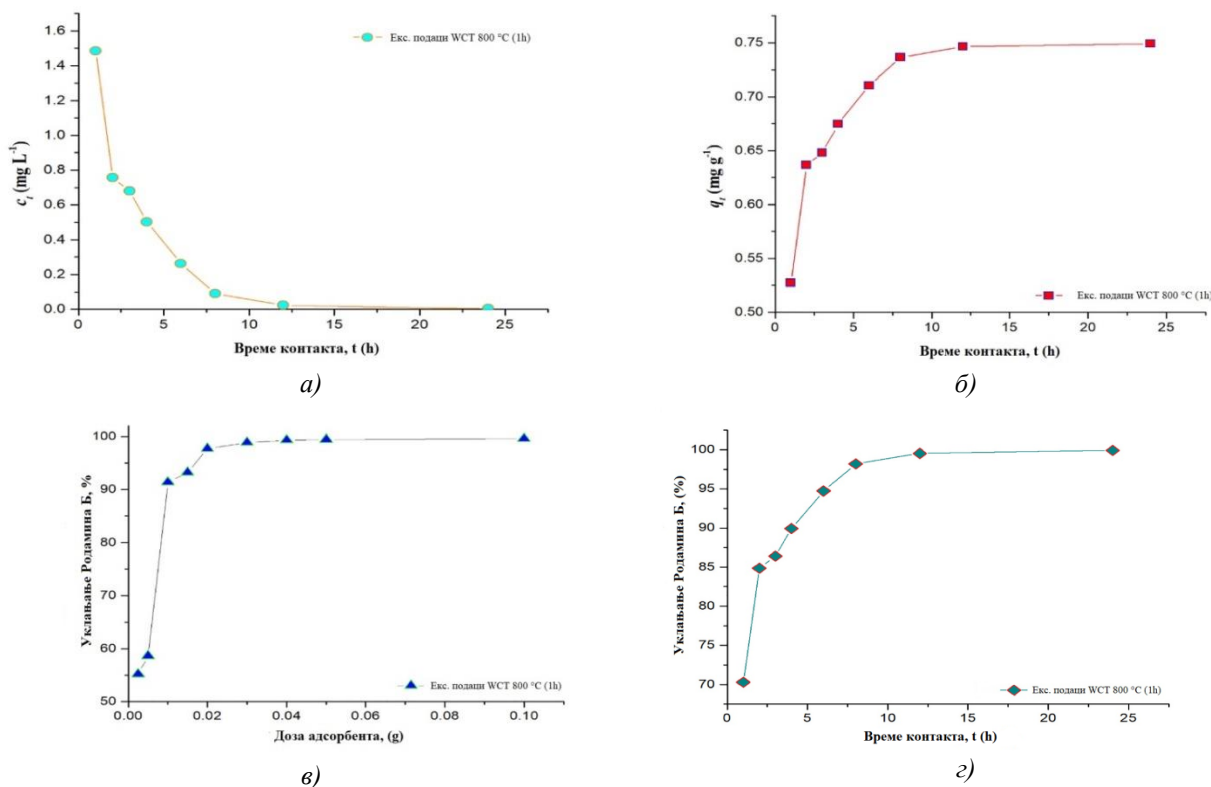
Слика 3.1.4.1: GC-MS хроматограм уља добијеног пиролизом на 300 °C а) сирови узорак б) карбонизовани узорак.

3.1.5. Адсорпциона активност WCT 800°C (1 h) материјала

3.1.5.1. Утицај време контакта и дозе адсорбента на процес адсорпције

На Сликама 3.1.5.1.1а - 3.1.5.1.1г представљен је утицај времена контакта и количине адсорбената на процес адсорпције на WCT материјалима, односно на уклањање боје родамин Б и промену концентрације преостале боје у раствору током контактеног времена.

На основу анализа кривих представљених на Слици 3.1.5.1.1, утврђено је да се током времена концентрација боје адсорбоване на WCT 800 °C (1 h) повећава, што подразумева смањење концентрације боје у раствору. Анализа указује на значајан утицај испитиваних параметара на процес адсорпције. Конкретно, постоји континуитет у динамици процеса; дужим временом контакта и већом масом адсорбената постиже се адсорпција више боје по јединици масе WCT 800 °C (1 h). Недвосмислено, повећање масе адсорбента доводи до побољшања уклањања боје. Резултати промена адсорбоване количине адсорбата на адсорбенту у односу на почетну концентрацију боје приказани су на Слици 3.1.5.1.1б, са порастом концентрације родамина Б у почетном раствору при истој маси адсорбента, његова адсорбована количина опада, док при нижим концентрацијама проценат уклоњене боје расте. Из Слике 3.1.5.1.1б видно је да постоји континуирана промена коефицијента адсорпције (k_t) у функцији контактних времена (t), при чему дуже време контакта омогућава ефикаснију адсорпцију боје по јединици масе адсорбента. Најоптималније време контакта је $t = 12$ h где почиње плато засићења, чиме се постиже максимална количина адсорбованог родамина Б од $q_{max} = 0.74928 \text{ mg g}^{-1}$. Посматрајући криву на Слици 3.1.5.1.1б, може се приметити да се током прва два сата количина адсорбованог родамина Б нагло повећава, и достиже више од $0.63647 \text{ mg g}^{-1}$.



Слика 3.1.5.1.1: а) Утицај времена контакта на промену концентрације родамина Б; б) Адсорбована количина адсорбата на адсорбенту, као функција контактеног времена; в) и г) Утицај дозе адсорбента и времена контакта на количину боје која се уклања.

Концентрација родамина Б у чврстој фази се постепено повећава до равнотеже након 12 сати (Слика 3.1.5.1.1а). Овај тренд се може објаснити чињеницом да је у првој фази процеса био доступан велики број слободних активних места за адсорпцију, али су она током времена све више заузимања од стране молекула боје доводећи до стагнације у капацитету. Због тога је $t = 12 \text{ h}$ изабрано као оптимално време адсорпције. С обзиром на наведене чињенице, у иницијалној фази адсорпције, значајан број расположивих места за адсорпцију (укључујући поре) на површини адсорбента WCT 800 °C (1 h) остао је недоступан. Брза адсорпција се одвијала у интервалу од 1 до 2 сата. Након тог периода, примећена је значајна успореност адсорпције између 2 и 24 сата, уз постепено смањење доступних адсорпционих места током читавог процеса. Ово значи да молекули родамина Б, да би били адсорбовани, морају да прођу дубље кроз унутрашње поре WCT 800 °C (1 h) суочавајући се са повећаним отпором дифузији. С друге стране, повећање ефикасности адсорпције са већим дозама адсорбента се може приписати доступности веће површине и већег броја адсорпционих места молекулима родамина Б из раствора. Сходно томе, како се доза адсорбента повећава, ефикасност уклањања родамина Б расте до 99.57%. Као оптимална доза адсорбента, одређена је вредност од 0.05 g. У дозама које превазилазе оптималну вредност, површина адсорбента се засићује родамином Б, што доводи до значајног повећања резидуалне концентрације родамина Б у раствору.

3.1.5.2. Равнотежа и кинетика адсорпције родамина Б на WCT 800°C (1h)

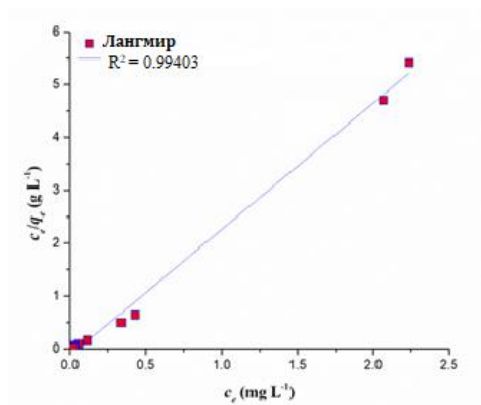
За испитивање равнотеже адсорпције родамина Б на WCT 800 °C (1 h) примењено је пет модела изотерми адсорпције: Лангмир, Фројндлих, Флори-Хагинс, Темкин и Дубинин-Радушкевич (DR). Поред параметара модела, одређена је и промена стандардне Гибсове енергије ΔG° .

Кинетички модели могу пружити информације о механизмима адсорпције и могућим путевима којима се адсорбати доводе до активне површине. Подаци о адсорпцији анализирани су применом шест кинетичких модела (псеудо-првог реда, псеудо-другог реда, Елович, фракциона снага, линеаризовани и нелинеаризовани Аврамијев модел), као и три различита механизма адсорпције: интрачестична дифузија (по Веберу и Морису), дифузија кроз филм течности и Бангам-Бойд механизам.

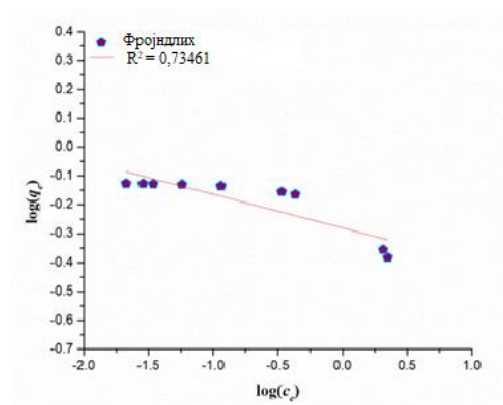
Процена предиктивности модела (квалитета слагања са експерименталним подацима) процењена је на основу ANOVA (статистичке) анализе.

- Равнотежа адсорпције родамина Б на WCT 800 °C (1 h)

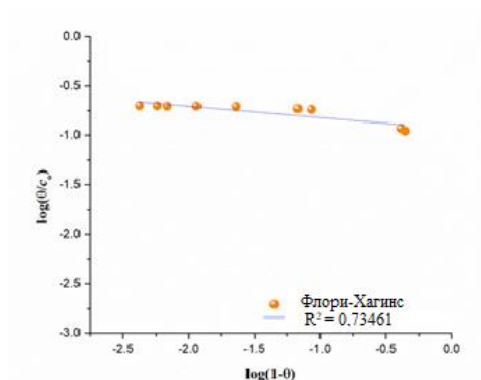
Слагање линеаризованих модела адсорпционих изотерми са експерименталним подацима приказано је на Слици 3.1.5.2.1а – 3.1.5.2.1ђ. Израчунате вредности параметара модела, статистичка процена њихове предиктивности, као и израчунате вредности ΔG° приказани су у Табели 3.1.5.2.1.



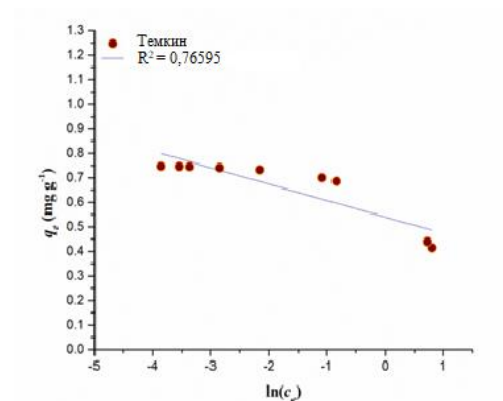
а)



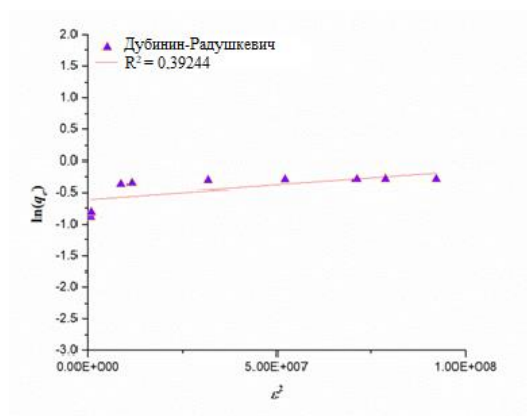
б)



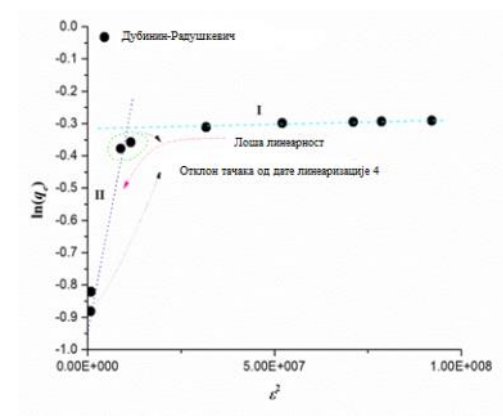
в)



г)



д)



ђ)

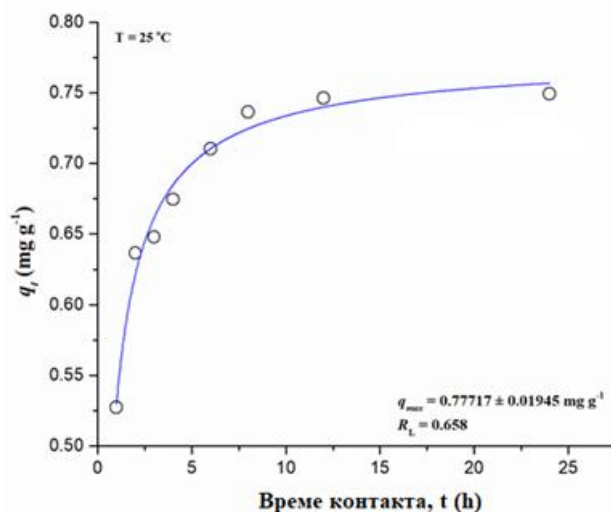
Слика 3.1.5.2.1: Равнотежа адсорпције родамина Б на WCT 800 °C (1h) – изотерме на 25°C: а) Лангмир, б) Фројндлих, в) Флори-Хагинс, г) Темкин, д) и ђ) Дубинин-Радушкевич (DR).

На основу приказаних резултата (Табела 3.1.5.2.1) модели који најбоље описују равнотежу адсорпције родамина Б на WCT 800 °C (1 h) могу се рангирати у следећем редоследу: Лангмир > Темкин > Флори-Хагинс > Фројндлих > Дубинин-Радушкевич.

Табела 3.1.5.2.1: Вредности параметара адсорпционих изотерми родамина Б на WCT 800 °C (1 h) и статистичка процена њихове примењивости (ANOVA).

АДСОРПЦИОНЕ ИЗОТЕРМЕ									
Лангирова изотерма		Фројндлихова изотерма		Флори-Хагинс изотерма		Темкин изотерма		Дубинин-Радушкевич изотерма	
q_{max} (mg g ⁻¹)	0.418	K_F (L mg ⁻¹)	0.524	K_{FH}	0.116	B	-0.067	q_d (mg g ⁻¹)	0.542
K_L (L mg ⁻¹)	18.004	$1/n$	-0.116			A_T (L mg ⁻¹)	$3.200 \cdot 10^{-4}$	D_{DKR} (mol ² J ⁻²)	$4.552 \cdot 10^{-9}$
R_L	0.011	n	-8.621	n_{FH}	-0.117	b_T (J mol ⁻¹)	-36 914.65	E (kJ mol ⁻¹)	10.5
ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	-7.165	Пирсонов к.к. (r)	-0.87623	Пирсонов к.к. (r)	-0.87623	ΔG^0 (Kj mol ⁻¹)	-2.883	Пирсонов к.к. (r)	0.68438
Пирсонов к.к. (r)	0.99738					Пирсонов к.к. (r)	-0.89174		
R^2	0.99403	R^2	0.73461	R^2	0.73461	R^2	0.76595	R^2	0.39244
F-вредност	1332.856	F-вредност	23.143	F-вредност	23.143	F-вредност	27.180	F-вредност	6.167
Вероватноћа а > F	$3.006 \cdot 10^{-9}$	Вероватноћа а > F	0.002	Вероватноћа а > F	0.002	Вероватноћа а > F	0.001	Вероватноћа а > F	0.042

Од свих примењених модела адсорпционих изотерми, најбоље слагање са експерименталним подацима показао је Лангмиров модел. Добијене вредности сепарационог фактора ($R_L = 0.011$) сугеришу да је на температури 25°C адсорпција родамина Б повољна у испитиваном опсегу почетне концентрације боје. Висока вредност K_L (Табела 3.1.5.2.1) указује да се процес адсорпције на стандарним условима одвија спонтано при нижим концентрацијама боје. Ово сугерише фаворизовану адсорпцију на ниским концентрацијама. Параметар q_{max} значајно одступа од експерименталне вредности 0.418. Међутим, нелинеарни модел Лангмирове изотерме, показује веома добро подударање са експериментима, са одређеном вредношћу $q_{max} = 0.77717 \text{ mg g}^{-1}$ (Слика 3.1.5.2.2). Нелинеарни Лангмиров модел даје вредност сепарационог фактора $R_L = 0.658$ што указује на веома повољну адсорпцију.



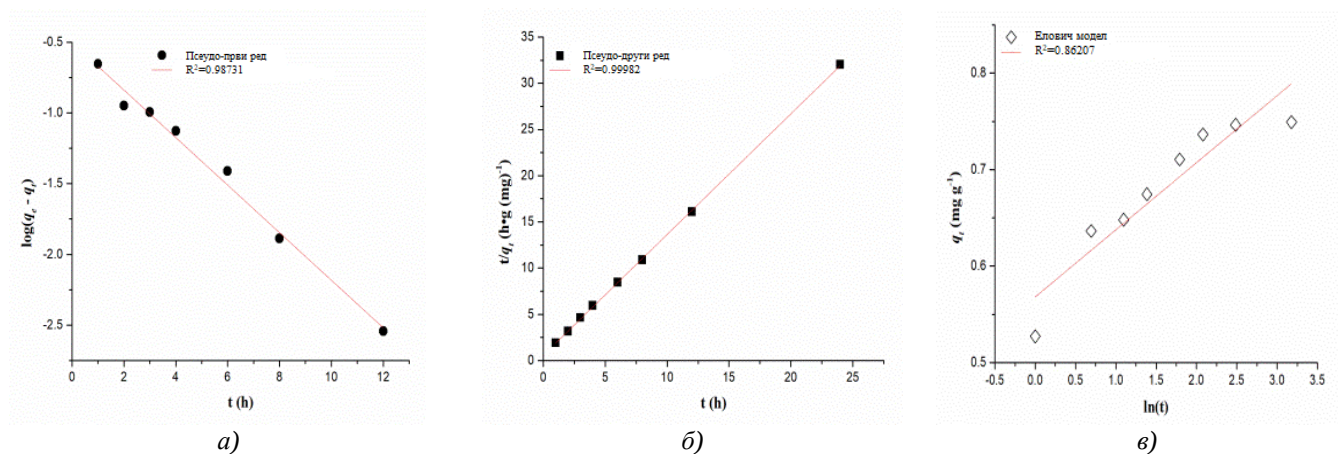
Слика 3.1.5.2.2: Предвиђање нелинеаризованог Лангмировог модела у поређењу са експерименталним подацима о адсорпцији родамина Б на WCT 800 °C(1h).

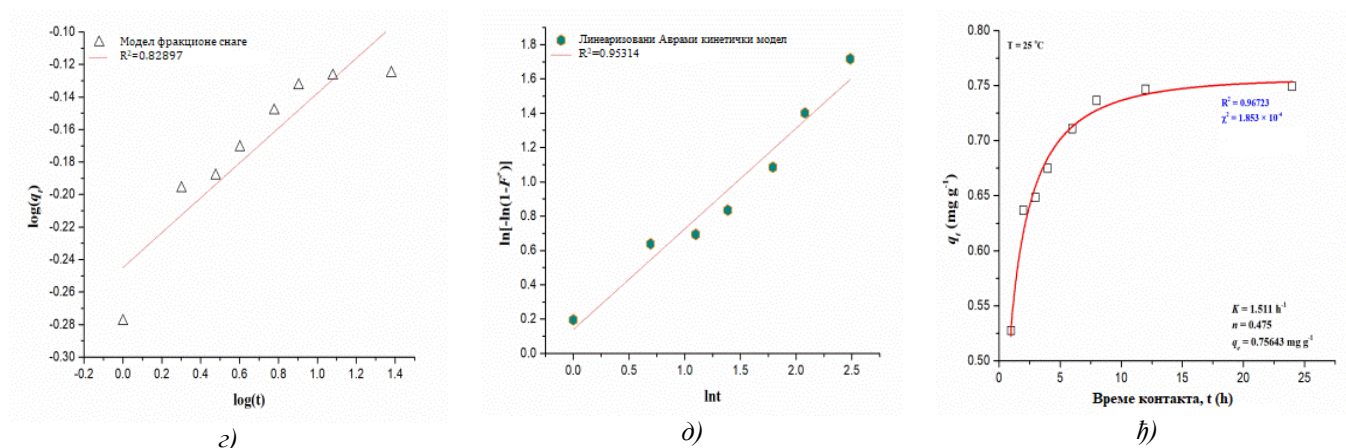
Утврђена вредност ΔG° ($-7.165 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G^\circ < 0$) указује на спонтаност процеса на 25°C . Уопштено, резултати указују да родамин Б има тенденцију да испољава једнослојну адсорпцију на површини WCT 800 $^\circ\text{C}$ (1h). Позитивна вредност ΔS° (напомена у табели 3.1.7.2.1), односно пораст ентропије на површини између две фазе током процеса, указује да долази до могућих структурних промена у адсорбату и адсорбенту. Брза почетна адсорпција родамина Б може се описати Лангмировим адсорпцијним моделом, у којем је уклањање родамина Б резултат његових интеракција са функционалним групама на површини адсорбената. Резултати добијени применом Темкиновог модела изотерме (Слика 3.1.5.2.1г, Табела 3.1.5.2.1), потврђују присуство интеракција између адсорбента и адсорбата. Ниска вредност параметара B указује на слабе интеракције, подразумевајући ендотерман процес адсорпције. Иако енергетска неуједначеност слободних места на површини адсорбента, имплицира примењивост Фројндлихове изотерме, одређена вредност константе n је значајно негативна, што сугерише да је процес адсорпције неповољан и ограничен. Са друге стране, Флори-Хагинсов модел изотерме указује на монослојну адсорпцију боје на WCT 800 $^\circ\text{C}$ (1h), при чему цео процес зависи искључиво од функционалних група на површини адсорбента. Уопштено говорећи, будући да је параметар K_{FH} позитиван, а n_{FH} негативан, овај модел сугерише да је процес адсорпције изводљив и спонтан, на шта указује постојање активне зоне која је већа од површине адсорбента коју адсорбат може да заузме.

Дијаграм DR изотерме показује сложено понашање (Слика 3.1.5.2.3ђ). Уочава се да је разлика између теоријских и експерименталних података узоркована одступањем тачака током процеса линеаризације. Процењена енергија адсорпције (10.5 kJ mol^{-1}) указује на доминацију хемисорпције (Табела 3.1.5.2.1). Међутим, са обзиром на лошу предикцију овог модела, он се не може сматрати оптималним приступом за прецизно објашњење енергија сорпције.

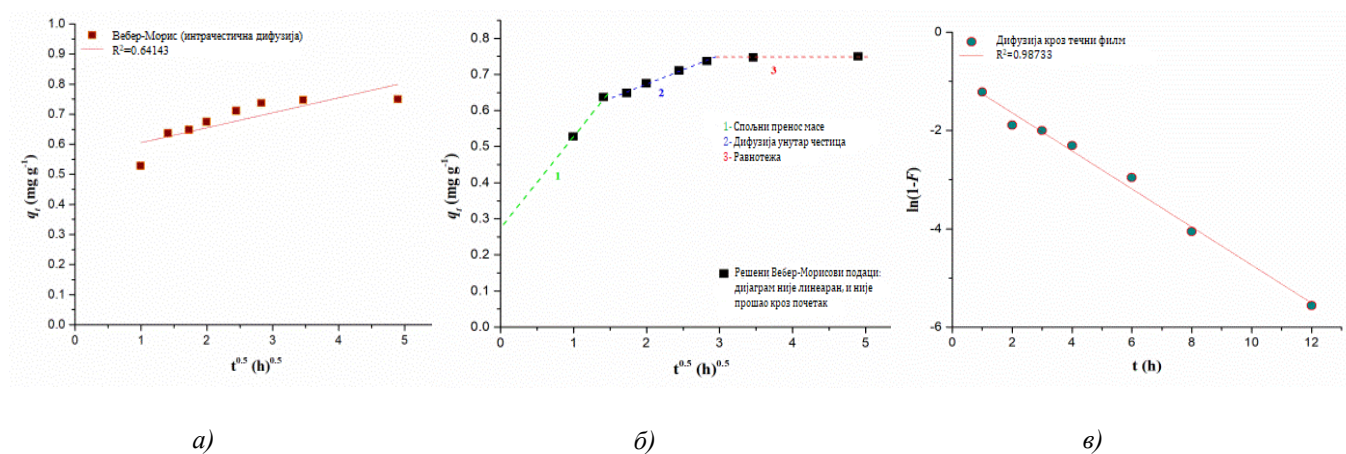
• **Кинетика адсорпције родамина Б на WCT 800 $^\circ\text{C}$ (1 h)**

Графички прикази кинетике адсорпције дати су на Слици 3.1.5.2.3а–3.1.5.2.3ђ, док су механизми адсорпције приказани на Слици 3.1.5.2.4а–3.1.5.2.4д. Израчунате вредности параметра који се односе на примену кинетичких модела адсорпције, као и параметри који описују механизам адсорпције, приказани су у Табелама 3.1.5.2.2 и 3.1.5.2.3.





Слика 3.1.5.2.3: Графички приказ модела адсорпционе кинетике: а) Псеудо-први ред, б) Псеудо-други ред, в) Елович модел, г) Фракција снаге, д) Аврами-линерани, е) Аврами-нелинеарни.



Слика 3.1.5.2.4: Механизми адсорпције при $T = 25^{\circ}\text{C}$: а) Вебер-Морисов модел, б) Решени Вебер-Морисови подаци, в) Дифузија кроз филм течности, г) Бангамов и д) Бојдов модел.

Као што је приказано на Слици 3.1.5.2.3б и у Табели 3.1.5.2.2, псеудо кинетика другог реда најбоље описује адсорпцију родамина Б на WCT 800 °C (1h). Закон брзине псеудо-другог реда претпоставља се да је лимитирајући корак механизма адсорпције хемисорпција, док се процес уклањања адсорбата из раствора контролише утицајем на његове физичко-хемијске интеракције са адсорбентом. Очекивани капацитет адсорпције у равнотежи q_e благо превазилази експерименталну вредност ($0.76567 \text{ mg g}^{-1}$), али показује веома високе вредности коефицијена r и R^2 као и снажно корелисане вредности F-теста (Табела 3.1.5.2.2). С друге стране Аврами нелинеаризовани модел такође показује добро слагање између теоријске ($q_{e,calc}$) и експерименталне ($q_{e,exp}$) вредности капацитета адсорпције, али са значајно лошијим уклапањем у поређењу са псеудо-кинетиком другог реда. У циљу детаљнијег

разумевања механизма сорпције и идентификовања корака који ограничавају брзину овог процеса, примењени су модели: интрачестична дифузија (Вебер-Морис), дифузија кроз филм течности и Бангам-Боидов модел. Ови модели омогућавају естимацију кључних параметара који карактеришу динамику и ефективност процеса сорпције (Табела 3.1.5.2.3).

Табела 3.1.5.2.2: Листа параметара модела псеудо-првог реда, псеудо-другог реда, Елович, Фракциона снага, Аврами-нелинеаризован и Аврами-линеаризован, за адсорпцију родамина Б боје на WCT 800 °C (1h).

Модел											
Псеудо први ред		Псеудо други ред		Елович		Фракциона снага		Аврами-нелинеаризован		Аврами-линеаризован	
Параметри		Параметри		Параметри		Параметри		Параметри		Параметри	
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	0.74928	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	0.74928	α (g h ² mg ⁻¹)	2.458*10 ²	v (h ⁻¹)	0.107	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	0.74928	n_{av}	0.587
$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	0.31477	$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	0.76567	β (g h mg ⁻¹)	14.382	k (mg g ⁻¹)	0.569	$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	0.75643	K_{av} (h ⁻¹)	0.236
k_1 (h ⁻¹)	0.387	k_1 (h ⁻¹)	2.933	Пирсон ов к.к. (r)	0.93903	Пирсон ов к.к. (r)	0.92380	K (h ⁻¹)	1.511	Пирсон ов к.к. (r)	0.98028
		h (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	1.719					n	0.475		
Пирсон ов к.к. (r)	-0.99470	Пирсон ов к.к. (r)	0.99992	R^2	0.86207	R^2	0.82897	R^2	0.96723	R^2	0.95314
R^2	0.98731	R^2	0.99982					χ^2	1.853*10 ⁻⁴		
F-вредност	467.659	F-вредност	38,835.256	F-вредност	44.752	F-вредност	34.924	F-вредност	5023.343	F-вредност	123.054
Вероватноћа > F	3.923*10 ⁻⁶	Вероватноћа > F	1.152*10 ⁻¹²	Вероватноћа > F	5.410*10 ⁻⁴	Вероватноћа > F	0.001	Вероватноћа > F	1.320*10 ⁻⁷	Вероватноћа > F	1.037*10 ⁻⁴

Ако узмемо у обзир механизам по Вебер-Морисовом моделу (Слика 3.1.5.2.4б) у решеном облику, приказани резултати не пролазе кроз координатни почетак и формирају мултилинеарну криву. Ово указује на то да процес сорпције није контролисан само једним кораком који одређује брзину. Наиме, константа брзине сорпције се смањује са временом контакта, што указује да унутрашња дифузија боје родамин Б утиче на њену сорпцију. Стога се претпоставља да сорпција родамина Б на WCT 800 °C (1h) прати следећи механизам: дифузија кроз филм – интрачестична дифузија – равнотежа. На први корак углавном утиче спољни отпор дифузији, а последње две фазе су контролисане интрачестичном дифузијом [110].

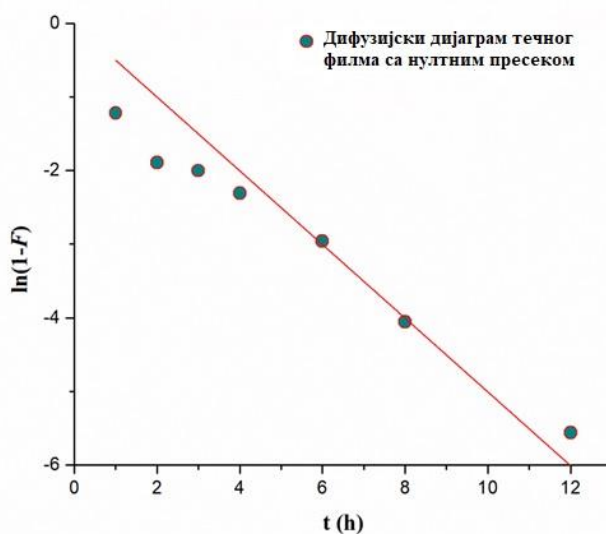
У првој фази молекули родамина Б се преносе на спољашњу површину WCT 800 °C (1h) преко хидродинамичног граничног слоја. У другој фази, молекули родамина Б продиру у унутрашњост пора адсорбента (интрачестична дифузија), и коначно, у трећој фази WCT 800 °C (1h) достиже сорпциону равнотежу. Ове ставке подржавају резултате који су засновани на примени механизма адсорпције уз контролу дифузије течност филма (Слика 3.1.5.2.4в и Табела 3.1.5.2.3). Према овим резултатима дифузија течност филма контролише брзину процеса адсорпције под задатим условима. Међутим, резултати добијени за модел дифузије течност филма који су представљени у Табели 3.1.5.2.3 односе се на линеарни дијаграм са пресеком који није нула (Слика 3.1.5.2.4в). Због тога су ови подаци поново израчунати, узимајући у обзир фиксни пресек са нулом, при чему је одговарајући дијаграм приказан на Сlici 3.1.7.2.5. Из приказаних резултата се може уочити да су добијени нешто лошији параметри уклапања (Слика 3.1.5.2.5) у поређењу са онима који су наведени у Табели

3.1.5.2.3 за исти механизам. Међутим, они су и даље значајно бољи од параметара добијених за преостала два механизма. Може се применити да неколико тачака у прва 3 сата адсорпције значајно одступа од тока регресионог дијаграма. Ово неслагање може указивати на то да дифузија кроз течни филм можда није корак који одређује брзину адсорпције.

Табела 3.1.5.2.3: Модели механизма адсорпције за имобилизацију родамина Б на WCT 800 °C (1h).

Модел					
Интрачестична дифузија (Вебер-Морис)		Дифузија кроз течности филма		Бангам и Бојд	
Параметри		Параметри		Параметри	
k_{id} (mg g ⁻¹ h ^{-0.5})	0.050	k_p (h ⁻¹)	0.387	α	0.109
C (mg g ⁻¹)	0.555			K_o	3.453
Пирсонов к.к. (r)	0.83226	Пирсонов к.к. (r)	-0.99480	Пирсонов к.к. (r)	0.92402
R^2	0.64143	R^2	0.98733	R^2	0.82944
F-вредност	13.523	F-вредност	468.007	F-вредност	35.045
Вероватноћа > F	0.010	Вероватноћа > F	3.915*10 ⁻⁶	Вероватноћа > F	0.001

У оквиру модела интрачестичне дифузије, вредности константе брзине ($k_{id} = 0.080$ mg g⁻¹ h^{-0.5}) и дебљине граничног слоја ($C = 0.512$ mg g⁻¹) добијене су из нагиба и пресека другог линеарног дела криве (Слика 3.1.5.2.5б), уз високе вредности статистичких параметара ($r = 0.99745$, $R^2 = 0.99236$, F-вредност = 690.335). Ови подаци указују на појачану интрачестичну дифузију, уз значајан допринос површине адсорбента у укупном процесу.



Слика 3.1.5.2.5: Поновно израчунат график дифузије течног филма узимајући у обзир вредност пресека нула (са добијеним $k_p = 0.501$ h⁻¹).

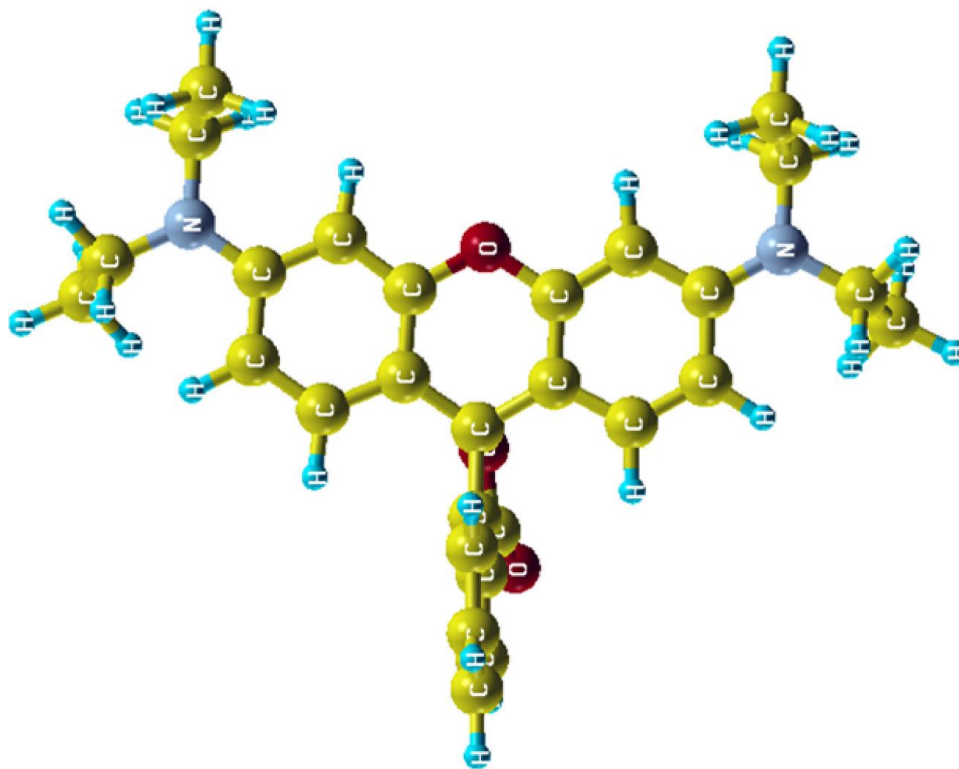
Даљом анализом, спроведеном кроз Бојдову једначину (Слика 3.1.5.2.5г и 3.1.5.2.5д) утврђује се да права линија не пролази кроз координатни почетак дијаграма $B_t - t$, уз вредности $R^2 = 0.98735$ и $r = 0.99475$. Ово потврђује да дифузија у порама и дифузија на површини могу имати значајну улогу у процесу адсорпције. Поред тога, добијена вредност Бангам-Бојдове константе ($\alpha=0.109$, Табела 3.1.5.2.3) је мања од јединице, што указује да је дифузија унутар честица или дифузија у порама један од корака који контролише адсорпцију. Сходно томе, вишелинијска крива интрачестичног модела са пресеком $C_{2(W-M)}$ ($=0.512$ mg g⁻¹) потврђује да се кинетика адсорпције родамин Б на WCT 800 °C (1h) одвија уз контролу интрачестичне дифузије кроз мезопоре и делимично уз утицај спољног преноса масе. Иако неки аутори у литератури [46] предлажу примену вишеструких линеарних

регресија за анализу различитих фаза преноса масе, овакав приступ подржава хипотезу промене корака контроле током времена, што је у супротности са експерименталним подацима, као и с поставкама које су уобичајне у оваквим истраживањима, те се ова хипотеза обично не подржава обимом и квалитетом експерименталних података. Према томе, вишеструке линеарне регресије обично не показују значење у студијама адсорпције и само показују да модел дифузије унутар честица није прикладан. Ако се узме у обзир и анализа преко Бојдове једначине, може се закључити да се процес адсорпције одвија по следећем редоследу: *дифузија кроз филм течности* → *интрачестична дифузија* → *равнотежа*.

На крају, преглед литературе показује да не постоје подаци који се односе на синтетизоване РТ-чађи добијене наведеним или сличним поступком, а који су коришћени као адсорбенти за уклањање опасних боја из водених раствора. Већина претходних студија фокусирана је на активни угаљ добијен из различитих гумених прекурсора, при чему се услови адсорпције (почетне концентрације, дозе адсорбента, рН, температура, контактено време и специфична површина) знатно разликују. С обзиром на велики број варијабилних фактора који могу утицати на капацитет адсорпције, као и на различите исходе сваке студије, поређење резултата није могуће овде представити.

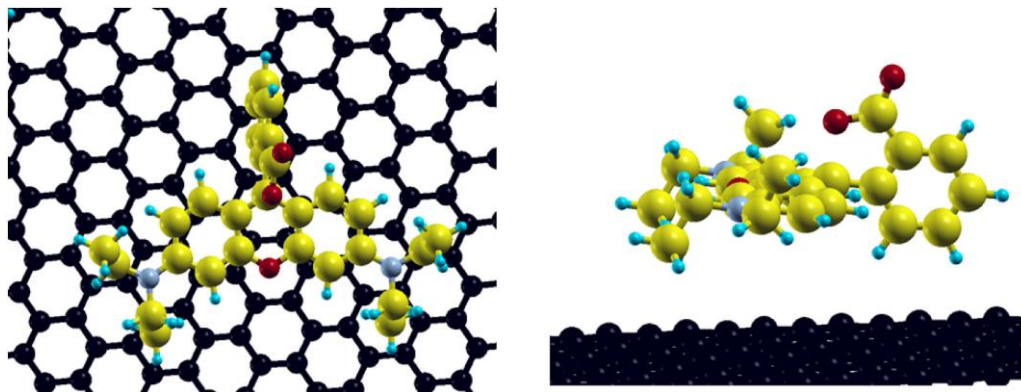
3.1.6. DFT анализа интеракција молекула родамина Б са WCT 800°C (1h)

Оптимизована структура zwitter-јона родамина Б приказана је на Слици 3.1.6.1. Добијена планарна геометрија указује на велику површину која је доступна за адсорпцију. Адсорпција оптимизованог молекула родамина Б даље је проучавана на три различите врсте модела површина: голом графену, и графену са тиоетарским и етарским дефектима. Најстабилнија адсорпциона геометрија родамина Б је на голом графену и приказана је на Слици 3.1.6.2.



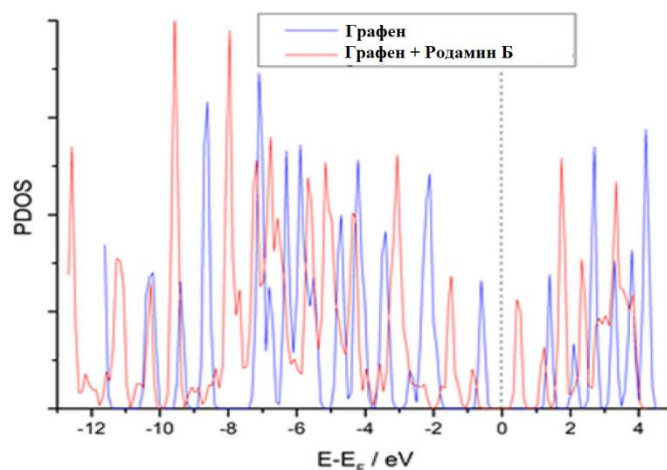
Слика 3.1.6.1: Оптимизована структура родамина Б.

Израчуната енергија адсорпције ΔE_{ads} је 1.99 eV, што указује на термодинамички повољну адсорпцију. Минимална удаљеност адсорбата од површине била је око 2.5 Å. Према Бадер анализи наелектрисања, адсорпција је праћена малим преносом наелектрисања, - око 0.03 електрона је пребачено са површине на молекулу боје. Добијени резултати указују на значајан утицај дисперзијских и π - π интеракција у процесу ефективне адсорпције молекула боје на голом графену, при чему не долази до формирања директних хемијских веза, што је у складу са хемијском интерношћу нефункциолизованог графена [111] [112].



Слика 3.1.6.2: Оптимизована геометрија адсорпције zwitter-јона родамина Б на нетакнутом графену (лево-погледодозго, десно-поглед бочно). Атоми угљеника у структури графена су црни, док су молекули родамина Б жути.

Пројектована густина стања (PDOS) голог графена пре и после адсорпције молекула родамина Б, приказана је на Слици 3.1.6.3. Резултати PDOS анализе додатно потврђују значајан утицај π - π интеракција на енергију адсорпције. Значајан леви помак већине графенских трака испод Фермијевог нивоа након адсорпције може се приписати интеракцијама π -електрона [113]. Адсорпција родамина Б је даље испитивана на површинама графенских модела са дефектима етра и тиоетра, како би се проучио утицај поларних интеракција и хемијског везивања на деловима материјала који садрже сумпор и кисеоник. Испитане геометрије, заједно са променама енергије при оствареним интеракцијама (ΔE_{ads}) приказани су у Табели 3.1.6.1.



Слика 3.1.6.3: Укупни PDOS нетакнутог графена са (црвена линија) и без (плава линија) адсорбованог молекула родамина Б. енергије појаса су приказане у односу на фермијев ниво.

Разматране су четири почетне геометрије адсорпције, све са карбоксилном групом оријентисаном према површини графена. У свим случајевима дошло је до значајних промена у геометрији (тј. значајних деформација тио- и окси- дефеката). Такав резултат генерално имплицира могућност стварања праве хемијске везе између родамина Б и дефектних места

графена, Хемијско везивање такође је праћено значајним преносом електрона са молекула родамина Б на графен или дефектне групе (до 0.28 електрона по молекула), при чему је интеракција негативна у свим испитиваним случајевима. Ово понашање је очекивано, с обзиром на то да су атоми сумпора и кисеоника у предложеном моделу богати електронима, док атом азота носи позитивно наелектрисање. Позитивни азот је генерално подложен интеракцији са различитим површинским групама богатим електронима или дефектима на угљеничном материјалу. Укратко, ефективно везивање молекула родамина Б на испитивани материјал резултује из π -електронских интеракција са ароматичним деловима, и хемијских (или, најмање електростатичких) интеракција између позитивно наелектрисаног азота и површинских група богатих електронима. Ови резултати снажно потврђују горе наведене резултате који се односе на адсорпцију родамина Б са механичке тачке гледишта, као и угљеничну структуру новосинтетисованог адсорбента WCT 800 °C (1 h).

Табела 3.1.6.1: Почетне и коначне геометрије као и енергије интеракције адсорпције родафина Р (RhB) на површинама WCT 800 °C (1 h) са тиюетарским и етрским дефектима.

	Почетна геометрија		Крајња геометрија	Интеракцио на енергија
Етар- на-N		→		-2.07
Етар- на- COO		→		-1.50
Тиюета р-на-N		→		-3.31
Тиюета р-на- COO		→		-3.91

3.1.7. Трошкови производње WCT 800 °C (1h)

У циљу процене трошкова производње адсорбента WCT 800 °C (1h) користи се аналитички модел представљен једначином (54), која обухвата трошкове потрошње енергије и реагенса, као кључних елемената који се одражавају на укупне производне трошкове. У једначини (54), термин C_{energy} представља трошкове енергије, док термин $C_{reagents}$ обухвата трошкове реагенса процеса производње, изражене у америчким доларима.

$$\text{Оперативни трошкови} = \sum C_{energy} + C_{reagents} \quad (54)$$

Овај модел омогућава тачну и свеобухватну процену економских аспеката производње WCT 800 °C (1h), узимајући у обзир оба значајна трошка који директно утичу на његову укупну цену. С обзиром да је у овом случају $C_{reagents} = 0$, једначина (54) има поједностављен облик: $\text{Оперативни трошкови} = C_{energy}$. Резултати анализе су представљени у табели 3.1.7.1. За поређење коришћен је податак о комерцијалној цени угља по 1 kg у Републици Србији (комерцијална цена угља по килограму износи 0.800 долара). Из табеле 3.1.7.1 се може приметити да једини трошак електричне енергије представља термичка конверзија прекурсора на бази гуме у процесу карбонизације. Резултат ове конверзије је добијање WCT 800 °C (1h), производа који има двоструку вредност: као интегрални састојак за производњу нових гума, али и као изузетно ефикасан адсорбент за уклањање токсичних азо боја из водених раствора. Ова два аспекта примене WCT 800 °C (1h), значајно доприносе одрживости и економској оправданости његове производње. WCT 800 °C (1h) представља еколошки прихватљиво решење за третман отпадних вода јер се може рециклирати и поново употребити, показујући. потенцијал за комерцијалну употребу. Кључна предност његове примене је ниска цена произведеног адсорбента, што га чини економски одрживим решењем.

Табела 3.1.7.1: Трошкови производње адсорбента WCT 800 °C (1 h).

	Приближна потрошња	Исплативост (долар, \$)	Цена комерцијалног угља у Р. Србији по килограму (долар, \$)
Груба редукција узорка (укупни оперативни рад 1.5 min/ 90 s)	0.028 kWh ⁻¹	0.0042	0.800
Хоризонтална пећ (800°C / 1h)	0.450 kWh ⁻¹	0.068	
Азотна атмосфера (0.3 L / 1h)	0.125 kWh ⁻¹	0.019	
WCT 800(1 h)	200 g	Free	
SUM Σ		=0.091 US\$/200 g	
Обрачуната цена припремљеног адсорбента по килограму			0.455 US\$

3.2. АДсорбенти из листа медвећег грожђа

Медвеће грожђе (*Arctostaphylos uva-ursi* L. из породице вријеска – Ericaceae) је перспективна сировина за производњу адсорбената на бази угљеничних материјала, који се користе за уклањање металних јона и органских боја из водених раствора. Као прекурсор, користе се листови и гранчице ове биљке. Ова зимзелена патуљаста биљка распрострањена је у Европи, Азији и Северној Америци, посебно у планинским пределима Јужне Европе и низијама Средње Европе [114]. Листови медвећег грожђа имају диуретичка, антимикуробна и антиинфламаторна својства. Главне активне супстанце су феноли, као што су арбутин, метиларбутин и пирозид, флавоноиди и иридоидни глукозиди [115]. Арбутин је главно једињење које има антиоксидативна, антиканцерогена и хипогликемијска својства [116]. Гранчице имају лигноцелулозни садржај сличан меком дрвету, што их чини погодним за производњу биоугља и адсорбената [117].

3.2.1. ICP-OES анализа адсорбената на бази BL

Садржај метала у сировој биомаси (BL) као и у физички и хемијски третираној биомаси (физички BL-CO₂ и хемијски BL-H₃PO₄) одрађен је применом оптичке емисионе спектроскопије индуктивне спрегнуте плазме (ICP-OES). Резултати ове анализе приказани су у Табели 3.2.1.1. Узимајући у обзир сумирани садржај метала у Табели 3.2.1.1, сва три узорка се одликују богатим садржајем метала. Разноврсност садржаја метала у узорку зависи од саме биомасе, односно од окружења где се биомаса сакупља.

Табела 3.2.1.1: ICP-OES анализа узорака BL, BL-CO₂, BL-H₃PO₄.

	BL	BL-CO ₂	BL-H ₃ PO ₄
Метал	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Sb	38.217	38.792	34.544
As	<5.2	<5.2	<5.2
Cd	<0.12	3.086	3.845
Co	1.890	2.060	3.898
Ni	14.228	28.964	22.643
Se	<4	<4	<4
Ag	<1.2	<1.2	<1.2
Tl	<3.2	<3.2	<3.2
V	4.19	4.55	3.31
Al	1751.74	2150.86	1373.86
Ba	142.17	165.09	56.43
B	100.00	<2.77	<2.77
Ca	43889	75019	30780
Cr	130.000	182.328	127.801
Fe	2732.17	4308.62	<0.15
Pb	50000.0	1685344.8	46058.1
Cu	13.04	85.78	6.22
Mg	3579.57	6319.40	1784.65
Mn	95.22	129.74	67.22
Si	112.61	45.69	153.11
Ag	6.52	4.74	3.73
Sr	194.35	218.53	97.10
Ti	85.22	125.86	116.60
Zn	216.96	2477.16	280.91

Многа својства земљишта која се односе на акумулацију метала имају значајан утицај на унос метала у биљке, те на укупни садржај метала у биљним ткивима, њихову доступност и мобилност у земљишту. Тип сировине и процес пиролизе имају значајан утицај на садржај и доступност неорганских и хранљивих материја у биоугљевима, као и на акумулацију тешких метала (НМ-*heavy metals*).. Током термохемијске конверзије, тешки метали пролазе кроз различите физичко-хемијске трансформације, које утичу на њихову стабилност, облик везивања и крајњу дистрибуцију. Метали се могу јавити као соли или оксиди, што утиче на својства биоугља и његову функционалност. Анализа елементарног састава узорка показала је да су калцијум и магнезијум остали релативно стабилни током процеса карбонизације. Међутим, у физички активираним узорку (BL-CO₂) дошло је до њиховог благог повећања, што се приписује ефекту активационог агенса. Насупрот томе, у узорку третираним фосфорном киселином (BL-H₃PO₄) уочено је смањење ових елемената, највероватније услед реакције са киселином и формирања нових стабилних једињења.

У процесу пиролизе, садржај ових метала у биоугљу остаје стабилан, без значајног ослобађања током разградње органских материје [118], и они се задржавају у активном угљу у стабилним хемијским облицима. Садржај тешких метала као што су Pb, Cu, Al, Cr и Zn значајно варира у зависности од узорка и услова процеса. BL-CO₂ показује највеће концентрације Pb, Fe и Zn, што указује на могуће интеракције између CO₂ и структура угљеника током активације. Испарљивост тешких метала током пиролизе зависи од температуре и типа сировине – при температурама испод 400 °C, испарљивост Cr, Zn и Cu је минимална, док Pb остаје стабилан до 550 °C.

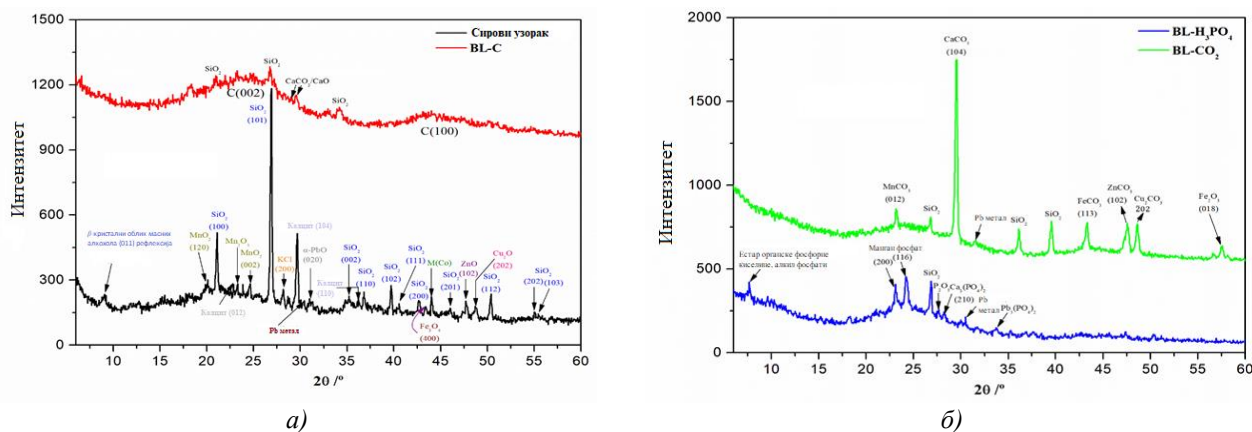
Модификација угљеничног материјала узоркује промене у садржају тешких метала, што утиче на његове адсорпционе карактеристике. Присуство метала као што су бакар, олово, цинк и гвожђе може побољшати адсорпцију различитих загађивача. Такође, силицијум и манган играју важну улогу: силицијум побољшава отпорност биљака и утиче на структуру угљеничног материјала, док манган утиче на морфологију и адсорпционе способности материјала. Веће температуре карбонизације промовишу формирање кристалног силицијума [119], а трансформација мангана током активације могу побољшати активну површину угљеничног материјала. Ови ефекти се појачавају присуством гвожђа, стварајући синергистичке предности у уклањању загађивача.

Дистрибуција тешких метала у узорку у великој мери зависи од порекла сировине, односно од „историје узгоја биљака“, као и њеног раста на минералном тлу. Истраживања су показала да на температури од 550°C чак 98.8% олова остаје у биочађи [120]. Многи акумулирани тешки метали могу имати позитиван ефекат на адсорпционе способности биочађи, посебно у односу на загађиваче као што су боје и антибиотици [121]. Међутим, увек постоји питање ризика од растварања токсичних тешких метала. У испитиваним случајевима, ризик од распада је минималан, јер су тешки метали чврсто имобилисани у угљеничним материјалима.

Поред ефеката саме биомасе и услова пиролизе, не треба занемарити потенцијални утицај контаминације из саме процесне опреме. Током карбонизације може доћи до обогаћивања угљеничног материјала металима као што су Al, Fe и Cr, услед корозије или старења реактора. Овај аспект је детаљно разматран у студијама (Buss et al. [122]), које указују на неопходност пажљиве оптимизације процесне опреме како би се избегло уношење нежељених елемената у крајњи производ.

3.2.2. XRD анализа BL, BL-C, BL-CO₂ и BL-H₃PO₄

Резултати XRD анализе приказани су на Слици 3.2.2.1а, за BL и BL-C, и Слици 3.2.2.1б BL-CO₂ и BL-H₃PO₄. На свим графиконима су јасно приказане све кристалне фазе које су идентификоване.



Слика 3.2.2.1: XRD анализа, а) сировог и карбонизованог узорка, и б) физички и хемијски активираних узорака.

Имајући у виду резултате XRD анализе за BL (Слика 3.2.2.1а), може се јасно видети да је узорак изузетно богат минералима, где је детектован разноврстан број кристалних фаза. Може се приметити да су типични пикови који се јављају у присуству силицијум диоксида и његових кристалних равни идентификовани у BL на следећим вредностима $2\theta = 21^\circ$ (100), 26.7° (101), 35.2° (002), 36.8° (110), 39.7° (102), 40.5° (111), 42.6° (200), 46° (201), 50.4° (112), 55° (202), и 55.5° (103). (Слика 3.2.2.1а) [123], [124]. У узорку BL на $2\theta = 26.7^\circ$ јавља се изразит и оштар дифракциони пик који се приписује карактеристичном пику силицијум диоксида (SiO_2) [125]. Најзапаженији рендгенски пикови повезани са SiO_2 који одговарају кристалним равнима (100) и (101) јављају се у аморфном региону између $2\theta \sim 18^\circ$ и $2\theta \sim 30^\circ$, што је типично за узорак са високом концентрацијом лигноцелулозног материјала. У овом опсегу, такође су идентификовани неки XRD пикови, који се јављају на $2\theta = 20.1^\circ$ и 24.7° , као и на $2\theta = 23.3^\circ$, а ови пикови могу се приписати оксидима мангана, као што су MnO_2 (манган (IV) оксид) и Mn_2O_3 (манган (III) оксид) [126], [127], [128], [129]. BL садржи кристални пик калијум хлорида (KCl), који се јавља на око $2\theta \sim 28.2^\circ$ [130], [131]. Јак пик на $2\theta \sim 29.5^\circ$ приписује се (104) равни калцита (CaCO_3) [132], [133] са слабијим пиковима на $2\theta \sim 22.8^\circ$ и 36.2° , који су такође од калцита [133]. Мали пик на $2\theta \sim 31.8^\circ$, одговара равни (020) $\alpha\text{-PbO}$ (алфа-оловни оксид) [134], а слаб пик $2\theta \sim 30.4^\circ$ је приписан металном олову (Pb) (Слика 3.2.2.1а) [135]. На $2\theta = 44^\circ$, оштрији пик је везан за кубни облик металног кобалта (Co) [136]. Мали и слаби кристални пик на позицији $2\theta \sim 43.5^\circ$ припада (400) кристалној равни Fe_3O_4 (минерал магнетита) [137]. Два пика на $2\theta = 47.8^\circ$ и 48.7° одговарају равни (102) ZnO и (202) равних Cu_2O (бакар I оксид), респективно [138], [139]. Пик на $2\theta = 9^\circ$ указује на присуство β -кристалних масних алкохола, који су типични за листове биљака [140], [141]. XRD анализа указује да је BL богат минералним оксидима из микронутријената (Fe, Cu, Mn, Zn), SiO_2 и тешких метала (Pb, Co) што је у складу са идентификацијом метала у траговима у узорку наведеном у Табели 3.2.1.1.

XRD анализа карбонизованог узорка BL-C, показује све карактеристике биочађи добијеног од биомасе. У поређењу са BL, већина минерала се задржава унутар структуре биочађи, иако су запажене додатне трансформације. XRD спектар узорка BL-C показује широке пикове на приближно 23° и 43° . Пик на 23° одовара равни (002) графитног угљеника

(C(002)), док пик на 43° одговара sp^2 угљенику (C(100)) [142], [143]. Ови пикови указују на присуство поремећене турбостратичне структуре угљеника [144]. Поред тога, примећују се пикови из SiO_2 који потичу из неогранске фазе биочађи, уз могућу контаминацију од кварца током процеса карбонизације (Слика 3.2.2.1a).

Користећи Брагов закон, израчунате су удаљености међуравни графитних слојева (d_{002} и d_{101}), и износе 0.387 nm и 0.208 nm за BL-C, респективно. Дебљина графитног домена (L_c) и просечна ширина (L_a) израчунате су применом Шерерове једначине [145] дајући вредности $L_c = 2.86$ nm и $L_a = 5.11$ nm. Просечан број слојева графена (N) у угљенику добијеном из биомасе износи 7.4 [146]. Штавише, нестанак пика ниског угла од 9° у XRD спектру указује на повећану графитизацију услед карбонизације на високој температури. XRD спектар такође открива пикове на $2\theta \sim 29^\circ$ и 29.5° [147], што указује на присуство карбоната и калцијум оксида (CaO), вероватно због термичке разградње калцита у CaO на температури изнад 750°C . На тај начин, произведена биочађ постаје обogaћена калцијум-оксидом.

XRD анализа активираних узоракa (Слика 3.2.2.1b) открива значајне промене у поређењу са неактивираним узорком. Више температуре карбонизације мењају дистрибуцију минерала унутар узорка, а накнадна активација агенсима, као што је CO_2 уводи нове XRD пикове. Конкретно, интеракција CO_2 са манган оксидом доводи до формирања манган карбоната ($MnCO_3$), који представља пик на $2\theta \sim 23.2^\circ$, а потиче из C(002) региона угљеника [148]. Поред тога, оштар пик на $2\theta \sim 29.5^\circ$ потврђује присуство калцијум карбоната ($CaCO_3$) што указује на формирање карбоната током процеса активације. Неколико других XRD пикова у активираним узорцима одговара металним карбонатима и оксидима добијеним из биљних хранљивих материја задржаних у узорцима. У BL-C (Слика 3.2.2.1b) идентификовани су следећи XRD пикови: на $2\theta \sim 43.3^\circ$ за $FeCO_3$ (113) [149], на $2\theta \sim 47.5^\circ$ за $ZnCO_3$ (102) [150], на $2\theta \sim 48.6^\circ$ за Cu_2CO_3 (202) [151], и на $2\theta \sim 57.6^\circ$ за Fe_2O_3 (018) [152]. Поред ових, такође су идентификовани и пикови који указују на присуство нечистоћа SiO_2 и трагове металног олова, што је такође приказано на Слици 3.2.2.1b. Закључак који се може извући из овог спектра је да физички активирани узорак задржава графитну-C структуру, али се у њему појављују нови XRD пикови који су везани за $CaCO_3$ и SiO_2 , као и нови дифракциони пикови који указују на присуство карбоната и оксида гвожђа, као и карбоната мангана, цинка и бакра. Такође, због присуства $FeCO_3$ у BL-C, може се претпоставити да овај активирани узорак поседује одређена магнетна својства. Радна температура и врста активационог процеса имају значајан утицај на модификацију карбонизованих узоракa, повећавајући садржај карбоната из инпрегнираних минерала. Садржај угљеника у BL-C и BL- CO_2 указује да биочађи и даље садрже оригиналне биљне органске материје као што су целулоза и лигнин. Ови фактори утичу на ефикасност уклањања Pb^{2+} , Cd^{2+} и родамина Б из контаминираних отпадних вода. Активација BL са CO_2 доводи до стварања угљеничног материјала богатог карбонатима и силицијум диоксидом, али није могуће потврдити формирање агрегације које би олакшале везивање ароматичног угљеника са органском материјом само овом методом анализе.

Када је у питању структурни профил хемијски активираниог BL- H_3PO_4 (Слика 3.2.2.1c) уочавају се значајне разлике у односу на претходно разматрање. Наиме, дејство H_3PO_4 доводи до фосфоризације узорка, повећавајући број фосфорних група и стварајући нову врсту угљеничног адсорбента. XRD профил за BL- H_3PO_4 је последица директних киселих реакција са минералима из поменутог узорка, на коме се могу уочити нови рендгенски пикови. Поред присуства тешког метала, као што је олово (Табела 3.2.1.1), нови дифракциони пикови у профилу су повезани са једињењима које садрже микронутритијенте биљке, а и даље су присутни у узорку. Наиме, на позицијама Брагових углова $2\theta \sim 23.1^\circ$ и $2\theta \sim 24.2^\circ$ уочена су два јача XRD пика, који се приписују кристалним равнима (200) и (116)

манган (II) фосфата ($\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$) [153]. Два мања XRD пика и слабијег интензитета налазе се на $2\theta \sim 27.6^\circ$ и $2\theta \sim 28.2^\circ$, и приписују се P_2O_5 и три калцијум фосфату (раван (210) за $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) [154]. Међутим, међу тешким металима који су присутни у узорку, присутно је олово. У активираним узорку $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$ олово је присутно у малим концентрацијама и то у облику $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (XRD пик на око $2\theta \sim 34^\circ$, Слика 3.2.2.16) [155]. Такође, постоје преостале количине силицијум диоксида (SiO_2) у XRD спектру $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$ (индентификовани пик на $2\theta \sim 26.7^\circ$). Треба напоменути да у XRD спектру $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$ постоји оштар пик нижег интензитета при малом Браговом углу, који се налази на $2\theta \sim 7.7^\circ$ (Слика 3.2.2.16). Овај пик произилази из присуства естара органске фосфорне киселине, тачније алкил фосфата [156], [157].

На основу структурне анализе свих проучаваних узорка методом рендгенске дифракције, израчунати су индекс кристалности (CrI) и индекс аморфности (AmI), а резултати су представљени у табели 15. Како показују подаци из Табеле 3.2.2.1, кристалност узорка расте у следећем редоследу: $\text{BL-C} < \text{BL-CO}_2 < \text{BL-H}_3\text{PO}_4 < \text{BL}$, док аморфност расте у следећем редоследу: $\text{BL} < \text{BL-H}_3\text{PO}_4 < \text{BL-CO}_2 < \text{BL-C}$. С обзиром на високу вредност индекса кристалности код BL узорка, која показује повећање кристалности изнад 50%, може се закључити да поред компонената биомасе, као што је кристална целулоза типа I, велики број индентификованих кристалних минералних фаза значајно доприноси овом порасту. У области 2θ између $2\theta \approx 15^\circ$ и $2\theta \approx 32.5^\circ$, са центром на $2\theta \sim 22^\circ$, интензитет аморфне фазе је смањен за узорак BL , што указује на повећање металних кристалних фаза у односу на аморфни део, чиме се поткрепљује виша вредност индекса кристалности.

Табела 3.2.2.1: Индекс кристалности (CrI) и индекс аморфности (AmI) за узорке BL , BL-C , BL-CO_2 , $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$.

Узорак	BL	BL-C	BL-CO_2	$\text{BL-H}_3\text{PO}_4$
CrI (%)	53.76	3.14	15.37	46.70
AmI (%)	46.24	96.86	84.63	53.30

У случају карбонизованог узорка (BL-C), висока температура карбонизације доводи до снажне имобилизације минерала унутар карбонске структуре и повећање индекса аморфности (Табела 3.2.2.1), што за резултат има нестанак многих јасно видљивих кристалних пикова у његовом XRD спектру (Слика 3.2.2.1a). BL-C показује ниску кристалност због одсуства уређене периодичности у дифракционом обрасцу. Након активације са H_3PO_4 , већина неорганских наслага остаје у региону кристалне целулозе I, са (002) рефлексијом турбостраног угљеника, док се у узорку BL-CO_2 неорганске „наслаге“ равномерније распоређују. Ово доводи до тога да је индекс кристалности за $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$ већи него за BL-CO_2 (Табела 3.2.2.1). Повећању вредности CrI за BL-CO_2 у односу на BL-C значајно је допринело присуство калцитног XRD пика са оштрим и јаким интензитетом (Слика 3.2.2.16).

3.2.3. FTIR анализа BL , BL-C , BL-CO_2 и $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$

Резултати FTIR анализе BL и BL-C приказани су на Слици 3.2.3.1a, док су резултати FTIR анализе за BL-CO_2 и $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$ приказани на Слици 3.2.3.1b. Комплетан преглед карактеристичних фреквенција за BL и BL-C представљен је у Табели 3.2.3.1, док је за BL-CO_2 и $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$ представљен у Табели 3.2.3.2.

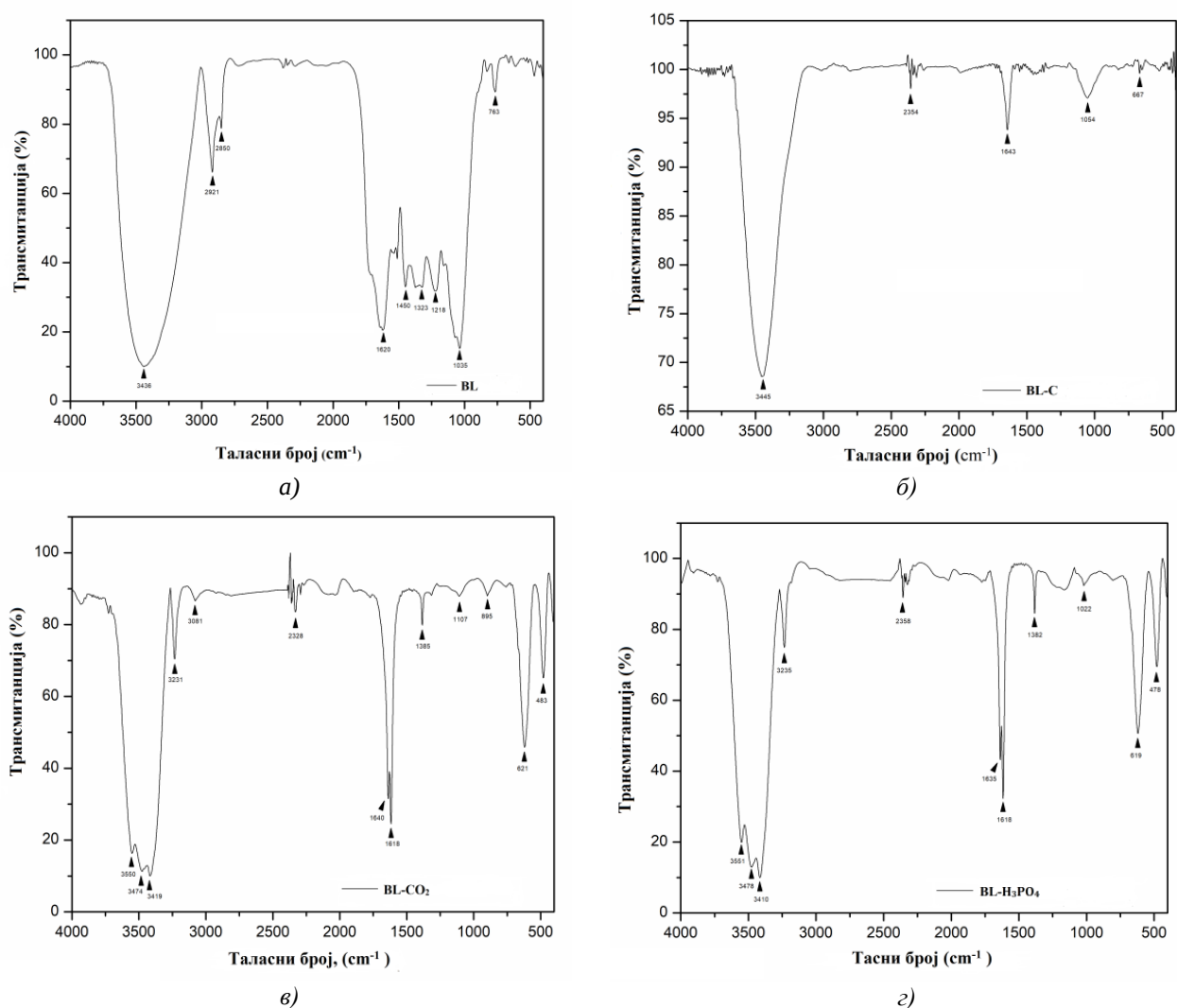
Табела 3.2.3.1: FTIR – Функционалне групе за BL и BL-C.

BL			BL-C		
Фреквенција (cm ⁻¹)	Природа везе	Типични представник	Фреквенција (cm ⁻¹)	Природа везе	Типични представник
3436	Н-везе О-Н групе	Алкохол	3445	Н-везе О-Н групе	Алкохол/Фенол
2921	С-Н истезање унутар метиленске групе - асиметрично	Целулоза, Хемицелулоза, Лигнин/ароматично једињење	2361	CO ₂	CO ₂ еволуција
2850	С-Н истезање унутар метиленске групе - асиметрично	Целулоза, Хемицелулоза, Лигнин/ароматично једињење	1643	С=О вибрационо истезање, трака Амид I	Протеини/лаки амиди
1620	С=О вибрационо истезање, трака Амид I	Протеини/лаки амиди	1053	Алифатични етер, алкохол (С-О-Н) и естер С-О истезање	Естар
1450	δ (CH ₂) деформација	Целулоза/ароматично једињење	824	ν_2 (аси.) вибрациони опсег CO ₃ ²⁻	CaCO ₃ (Калцит)
			721	Са-О трака	Присуство СаО
			667	С-С ароматичних једињења	Присуство ароматичних угљеничних структура у биочађи
1323	СН деформације (или лигнин С=О вибрација)	Ароматично једињење	526	Si-О вибрационо савијање	Силицијум диоксид (SiO ₂)
1225	Ароматично савијање у равни С-Н	Лигнин/ароматично једињење			
1032	Si-O-Si вибрационо истезање	Кварц/Силицијум диоксид (SiO ₂)			
830	ν_2 (аси.) вибрациони опсег CO ₃ ²⁻	CaCO ₃ (Калцит)			
768	Ароматично савијање ван равни С-Н	Лигнин/ароматично једињење			
662	ν (Mn-O) вибрације	Присуство δ -MnO ₂ (успостављање Mn-O веза)			
610	Cu ₂ O вибрација истезања (ν Cu(I)-O)	Инфрацрвени активни режим Cu ₂ O			
514	Вибрација истезања Zn-O везе	Инфрацрвени активни режим ZnO			
468	O-Si-O вибрација савијања	Кварц/Силицијум диоксид (SiO ₂)			

Узимајући у обзир сирови узорак биомасе (BL, Слика 3.2.3.1a), јака и широка вибрациона трака на 3436 cm⁻¹ припада Н-везама О-Н група (О-Н истезања) у алкохолима (и/или води) [155]. FTIR траке на 2921 cm⁻¹ и 2850 cm⁻¹ (Слика 3.2.3.1a) могу се приписати симетричном и асиметричном С-Н истезању унутра метиленске групе (Табела 3.2.3.1). Шири вибрациона трака на 1620 cm⁻¹ је резултат амидне I траке која одговара С=О вибрацијама [156], што указује на присуство протеина/масних амида у BL. Средња вибрациона трака на 1450 cm⁻¹ припада деформацији δ (CH₂) [157]. Додатно, вибрационе траке на позицијама 1323 cm⁻¹ и 1225 cm⁻¹ приписују се деформацији СН (или лигнинској С=О вибрацији) и ароматичном савијању С-Н у равни, што потиче од компоненте биомасе лигнина [158]. Потребно је напоменути да гранчице и листови медвеђег грожђа (увин чај) садрже велики удео лигнина, који је карактеристичан за све биомасе дрвенастих жбунова. Даље, јака вибрациона трака на 1032 cm⁻¹ приписује се вибрацијама истезања Si-O-Si [160], које су везане за кварц/силицијум диоксид (SiO₂) присутан у сировом узорку (Табела 3.2.3.1). Јача FTIR трака на 768 cm⁻¹ може се приписати савијању аромата (лигнин) ван равни С-Н (Табела

3.2.3.1). Наиме, лигнин ковалентно повезује целулозу и хемицелулозу, чиме формира заштитну баријеру која пружа снажну механичку подршку и повећава отпорност лигноцелулозног материјала у биомаси. Састоји се од бројних ароматичних јединица, има висок садржај угљеника, а такође је хемијски инертан и термички стабилан. Ове особине омогућавају развој слојевите и микропорозне структуре угљеника након процеса карбонизације [159].

Такође, FTIR трака на 468 cm^{-1} везује се за O-Si-O вибрацију савијања SiO_2 [161]. На таласном броју од 830 cm^{-1} примећена је мања FTIR трака, која је везана за ν_2 (асиметрични) вибрациони појас CO_3^{2-} из калцита (Табела 3.2.3.1) [162]. Мањи вибрациони пик на 662 cm^{-1} (Слика 3.2.3.1а) припада $\nu(\text{Mn}-\text{O})$ вибрацији решетке и присуству $\delta\text{-MnO}_2$ у узорку BL [163], [164]. Поред тога FTIR трака на 610 cm^{-1} везује се за вибрацију веза Cu_2O ($\nu\text{ Cu(I)-O}$), и представља инфрацрвени активни мод Cu_2O [165], [166]. На крају, мали вибрациони пик на 514 cm^{-1} приписује се вибрацијама Zn-O везе, што указује на инфрацрвени активни мод од ZnO [167]. На основу добијених резултата FTIR анализе сирове биомасе, може се закључити да узорак садржи главне IR-траке, које су везане за структуру лигноцелулозне биомасе. Такође, недвосмислено је утврђено присуство неорганских материја, укључујући карбонатна и оксидна једињења есенцијалних биљних елемената, као што су: Mn, Zn и Cu, уз већ потврђено присуство SiO_2 .



Слика 3.2.3.1: FTIR спектри за а) BL, б) BL-C, в) BL-CO₂ и г) BL-H₃PO₄.

Након процеса карбонизације FTIR спектар карбонизованог узорка BL-C (Слика 3.2.3.16) показује одређене разлике у односу на BL. Посебно, FTIR трака на 3445 cm^{-1} у карбонизованом узорку значајно опада у интензитету и постаје ужа (Слика 3.2.3.16), што указује на елиминацију воде из узорка на високим температурама. Међутим, и даље постоје О-Н режим истезања као резултат водоничне везе између хидрокси група, вероватно из фенола (Табела 3.2.3.1). Са друге стране пикови који су били присутни на 2921 cm^{-1} и 2850 cm^{-1} у спектру сировог узорка су нестали.

Уска трака која се појављује на приближно 2361 cm^{-1} , повезана је са ослобађањем CO_2 [158]. Амид I трака у инфрацрвеном опсегу на позицији 1643 cm^{-1} такође се појављује у BL-C, али је ова трака много нижег интензитета и благо је померена ка већим таласним бројевима (помак од $\sim 23\text{ cm}^{-1}$) (Слика 3.2.3.16). Наиме показало се да FTIR трака на таласном броју од 1643 cm^{-1} припада опсегу $1643\text{ cm}^{-1} - 1650\text{ cm}^{-1}$ за позицију амида I код узорка BL-C и приписује се региону протеина који нема дефинисану структуру (random coil) [159]. У случају BL иста вибрациона трака идентификована је на 1620 cm^{-1} и приписује се позицији амида I, али са интермолекуларним β -слојем [159]. Ово се односи на седундарне структуре компоненти амида I траке у протеинима. То значи да током карбонизације долази до значајних промена у конформацијама амидне структуре у до сада разматраним узорцима. Нова широка вибрациона трака појављује се у FTIR спектру BL-C узорка на таласном броју од 1053 cm^{-1} . Ова FTIR трака приписује се алифатском етру, алкохолу (C-O-H) и естру истезања C-O везе [160] (Табела 3.2.3.1). Такође, слабија FTIR трака на 824 cm^{-1} припада ν_2 (асиметричном) вибрационом појасу CO_3^{-2} из калцита (Табела 3.2.3.1). Поред тога, појављује се и нова мала FTIR трака на 721 cm^{-1} , која је приписана Ca-O вези у CaO (Слика 3.2.3.16). FTIR трака на 667 cm^{-1} приписује се C-C везама ароматичних структура, што потврђује присуство ароматичних угљеничних компоненти у биочађима [161]. На крају, вибрациона трака на таласном броју 526 cm^{-1} припада савијајућој вибрацији Si-O везе у силицијум диоксиду (Табела 3.2.3.1).

Анализа FTIR спектра BL-C узорка након поступка карбонизације показује да као одговор BL система на термохемијску конверзију на високој температури, произведени узорак садржи не само алифатске и ароматичне групе, већ и хидроксилне, етарске, естарске и амидне групе, као и минерална једињења која садрже кисеоник. Овај тип узорка може бити веома ефикасан у уклањању како органских, тако и неорганских загађивача из водених раствора.

Табела 3.2.3.2: FTIR – функционалне групе за BL- CO_2 и BL- H_3PO_4 .

BL- CO_2			BL- H_3PO_4		
Фреквенција (cm^{-1})	Природа везе	Типични представник	Фреквенција (cm^{-1})	Природа везе	Типични представник
3550	Н-везе О-Н групе	Алкохол/Фенол	3551	Н-везе О-Н групе	Алкохол/Фенол
3474	Димери ОН истезања	Вода/алкохол	3478	Димери ОН истезања	Вода/алкохол
3419	Н-везе О-Н групе	Алкохол	3410	Н-везе О-Н групе	Алкохол
3231	О-Н истезање везано водиником	Целулоза	3235	О-Н истезање везано водиником	Целулоза
3081	Ароматично C-H истезање	Ароматични остаци лигнина; ароматизација остатака целулозе током карбонизације	2358/2325	C≡C истезање вибрација у алкин групама	Кинске функционалне групе присутне у хемијски активираним биочађу
2361	CO_2	CO_2 еволуција			
2330	ОН трака истезања	Интрамолекуларно водонично везан систем	1638	C=O вибрационо истезање, трака Амид I	Протеин/Лаки амиди
1640	C=O вибрационо истезање, трака Амид I	Протеин/Лаки амиди	1618	C=C истезање вибрација ароматичне структуре	Аромати присутни у хемијски активираним биочађу

1618	C=C истезање вибрација ароматичне структуре	Аромати присутни у физички активираним биоцађу	1383	C=O симетрична истезања вибрација COO ⁻ група	Групе које садрже кисеоник у хемијски активираним биоцађу
1383	C=O симетрична истезања вибрација COO ⁻ група	Групе које садрже кисеоник у физички активираним биоцађу	1170	Вибрација истезања P–O (водоничним везама) група из фосфата	Фосфор или фосфо- карбонска једињења
			1020	P ⁺ –O ⁻ вибрације у киселим фосфатним естрима и до симетричне вибрације P–O–P у полифосфату	Уградња фосфатних група у хемијски активираним биоцађу
1107	CO ₃ ²⁻ група (сим. истезање – ν ₁)	Карбонати	621	C–H веза у ароматичним и хетероатомским једињењима	Аромати присутни у хемијски активираним биоцађу
895	CO ₃ ²⁻ група (асим. трака – ν ₂)	Карбонати	480	Покрети савијања Si–O–Si веза	Силицијум диоксид (SiO ₂)
621	C–H веза у ароматичним и хетероатомским једињењима	Аромати присутни у физички активираним биоцађу			
480	Покрети савијања Si–O–Si веза	Силицијум диоксид (SiO ₂)			

У случају активираних узорака (Слика 3.2.3.1в и 3.2.3.1г), долази до значајних промена у погледу активних површинских функционалних група. За узорак BL-CO₂ (Слика 3.2.3.1б), примећује се присуство „тројке“ пикова у главном широком FTIR опсегу око 3500 cm⁻¹ и 3419 cm⁻¹, која се приписује Н-везаним О-Н групама (~3550 cm⁻¹; ~3419 cm⁻¹) и димеру О-Н истезања (~3474 cm⁻¹), који настаје код алкохола/фенола и воде/алкохола (Табела 3.2.3.2). Овај опсег таласних бројева може укључивати вибрације Н-везане за О-Н истегнуте мономере и Н-везане вибрације О-Н истегнуте димере. Такође, оштра FTIR трака идентификована на позицији 3231 cm⁻¹ (Слика 3.2.3.1в), приписује се водоничним везама О-Н растезања које произилазе из мреже Н-веза целулозне компоненте лигноцелулозног материјала [162]. Вибрациона трака на 3081 cm⁻¹ (Слика 3.2.3.1в) може се приписати ароматичном C–H истезању, и резултат је ароматичних остатака лигнина и ароматизације остатака целулозе током карбонизације [163]. Две FTIR траке на 2330 cm⁻¹ и 2361 cm⁻¹ припадају О-Н растегљивим појасевима, који произилазе из интрамолекуларно водонично везаног система и ослобађања CO₂ [164]. На крају, две оштре вибрационе траке високог интензитета идентификоване су на позицијама 1640 cm⁻¹ и 1618 cm⁻¹ (Слика 3.2.3.1в). Ове траке се могу приписати C=O вибрацијама истезања – амид I трака (Табела 3.2.3.2) и C=C вибрацијама истезања ароматичних структура [165].

Веома уска и оштра FTIR трака идентификована је на таласном броју 1383 cm⁻¹. Она је последица симетричних вибрација истезања C=O група, што потврђује присуство COO⁻ група у физички активираним узорку [166]. Додатно, две шире вибрационе траке идентификоване су на таласним бројевима 1107 cm⁻¹ и 895 cm⁻¹ (Слика 3.2.3.1в). Ове FTIR траке се приписују симетричном истезању ν₁ групе CO₃²⁻ и асиметричном савијању ν₂ групе CO₃²⁻ (Табела 3.2.3.2), што указује на присуство карбоната [167], [168], [169] у физичко-активираним узорку. За BL-CO₂, идентификована је јака и оштра FTIR трака на 621 cm⁻¹, која припада C–H вези у ароматичним и хетероатомским једињењима, и указује на присуство ароматичних структура (Табела 3.2.3.2) [170]. На крају, јака и оштра вибрациона трака на 480 cm⁻¹ (Слика 3.2.3.1в) приписује се савијајућој вибрацији Si–O–Si везе у силицијум диоксиду (Табела 3.2.3.2).

У случају BL-H₃PO₄ (Слика 3.2.3.1г), FTIR спектар овог адсорбента је сличан BL-CO₂. Ово се може уочити из карактеристичних вибрација приказаних у Табели 3.2.3.2. Наиме, траке које произилазе из истих извора су веома сличне по облику и интензитету између ова два узорка. Једине разлике јављају се у следећим фреквенцијама, које се односе на BL-H₃PO₄ узорак:

- вибрационе траке на 2358 cm⁻¹ и 2325 cm⁻¹, које су резултат истезање C≡C веза у алкил групама [171], [172];
- шири вибрациони опсег на позицији 1170 cm⁻¹, који је резултат истезања P-O група из фосфата (потичу од фосфора или фосфор-угљеничних једињења) [173];
- вибрациона трака на 1020 cm⁻¹, која се односи на -P⁺-O⁻ вибрације у киселом фосфату естра и симетричну вибрацију P-O-P у полифосфату (уградња фосфатних група у хемијски активираним узорку) [173];

Главна заједничка карактеристика оба адсорбента (BL-H₃PO₄ и BL-CO₂) јесте њихова јасна ароматична структура угљеника, која је богата функционалним групама кисеоника, а главна разлика лежи у присуству карбонатних, односно фосфатних група. Ова разлика, као и количина функционалних група које садрже кисеоник (OCFGs - *oxygen containing functional groups*), одредиће капацитет адсорпције за посматране типове загађивача, као што су органске боје и метални катјони. Стога, можемо претпоставити да ће постојати нека врста селективности активног угља према одређеном загађивачу. Као што видимо из претходних анализа, нивои карбоната и фосфата, али и количина OCFGs у великој мери зависи од температуре карбонизације. На крају, неорганске минералне врсте су задржане у испитиваним узорцима. У закључку овог поглавља, можемо константовати да су сви резултати добијени FTIR анализом у одличној сагласности са претходно наведеним резултатима добијеним XRD анализом.

3.2.4. Гасно-масена хроматографија за BL, BL-C, BL-CO₂ и BL-H₃PO₄

Извршена је квалитативна GC-MS анализа сировог узорка (BL), као и његових модификованих облика: карбонизованог узорка (BL-C) и активираних адсорбената (BL-CO₂ и BL-H₃PO₄). Резултати анализе приказани су у Табелама 3.2.4.1; 3.2.4.2; 3.2.4.3 и 3.2.4.4, док су одговарајући хроматограми приказани на Слици 3.2.4.1.

Табела 3.2.4.1: GC-MS анализа сировог узорка (BL).

Бр.	RT (min)	Једињење	Класа органског једињења	Однос m/z
1	5.096	α-Пинен	Терпен	93, 92, 91, 77
2	5.739	D-Линонен	Алифатично једињење	68, 93, 67, 79
3	5.771	Еукалиптол	Циклични етар	43, 81, 108, 71
4	7.661	Миртенил-ацетат	Бициклични монотерпеноид	91, 119, 92, 43
5	9.042	2-хидрокси-5'-метоксиацетофенон, 3-метилбутил-етар	Етар	151, 166, 43, 236
6	10.047	Додецил-акрилат	Естар	55, 41, 43, 27
7	10.424	Миристинска киселина	Карбоксилна (масна) киселина	73, 60, 129, 57
8	10.911	Неафитадиен	Терпен	68, 82, 95, 57
9	10.951	6, 10, 14-триметил-2-пентадеканон	Кетон	43, 58, 71, 59

10	11.151	3, 7, 11, 15-тетраметил-2-хексадекан-1-ол	Алкохол	81, 82, 43, 95
11	11.551	n-хексадеканска киселина	Карбоксилна (масна) киселина	73, 60, 43, 57
12	12.204	Олеанитрил	Нитрил	41, 55, 43, 122
13	12.457	9, 12, 15-октадекатриенска киселина	Карбоксилна (масна) киселина	79, 67, 95, 80
14	12.53	Октадеканска киселина	Карбоксилна (масна) киселина	73, 60, 43, 57
15	12.656	Хексадеканамид	Амид	59, 72, 43, 41
16	12.764	Нимбиол	Дитерпеноид	272, 257, 187, 189
17	13.511	9-октадеканамид	Амид	59, 72, 55, 41
18	13.606	Октадеканамид	Амид	59, 72, 43, 41
19	14.068	Калитриска киселина	Терпенска киселина	285, 239, 300, 197
20	14.127	Хенеикосан	Алкан	57, 71, 43, 85
21	14.616	1-докосан	Алкан	55, 43, 57, 41
22	14.831	Тетракосанал	Алдеhid	57, 43, 82, 55
23	15.124	Хексакосан	Алкан	57, 71, 43, 85
24	15.89	Октакосанал	Алдеhid	57, 82, 43, 55
25	16.25	Хексакосан	Алкан	57, 71, 43, 85, 55
26	16.539	A-неоолеан-3(5), 12-диен	Диен	365, 175, 121, 203
28	17.687	Хентриакоктан	Алкан	57, 71, 85, 55
29	17.925	Олеан-11, 13(18)-диен	Диен	408, 69, 409, 55

Према резултатима GC-MS анализе сировог узорка биомасе (BL), приказаним у Табели 3.2.4.1, најзаступљеније класе идентификованих органских једињења су ациклични алкани, диени, амиди и масне киселине (Слика 3.2.4.1a). Присуство ових једињења указује на типичан хемијски састав биљног порекла, сличан оном који је забележен код врста као што је *Arctostaphylos uva-ursi*. [174], [175]. Након процеса карбонизације, добијени узорак садржи органска једињења која су типична за угљеничне адсорбенте произведене пиролизом биљне биомасе (амиди, масни нитрили, алдехиди, акрилне киселине и алкохоли) [176].

Табела 3.2.4.2: GC-MS анализа за карбонизовани узорак (BL-C).

Бр.	RT (min)	Једињење	Класа органског једињења	Однос m/z
1	4.315	Фурфурал	Алдеhid	96, 95, 39, 29
2	4.648	Изопентил-ацетат	Естар	43, 70, 55, 87
3	6.664	1-додецен	Алкен	43, 56, 55, 41
4	6.768	Нафтаген	Полициклични ароматични угљоводоник	128, 127, 129, 64
5	8.617	1-додеканола	Алкохол	91, 55, 43, 69
6	8.777	Пентадекан	Алкан	57, 43, 71, 85
7	8.911	Аценафтен	Полициклични ароматични угљоводоник	154, 153, 152, 76
8	10.047	Додецил-акрилат	Естар	55, 41, 43, 27
9	11.372	Метил-хексадеканат	Естар	74, 87, 43, 41
10	11.862	Додецил-3-меркаптопропаноат	Естар	43, 57, 41, 55
11	12.204	Олеанитрил	Нитрил	41, 55, 43, 122

12	12.651	Хексадеканамид	Амид	59, 72, 43, 41
13	13.517	9-октадеканамид	Амид	59, 72, 55, 41
14	13.606	Октадеканамид	Амид	59, 72, 43, 41
15	14.801	Хептадекан	Алкан	57, 43, 71, 85

Термохемијском конверзијом сирове биомасе добијене су бројне вредне хемикалије са специфичним функционалним групама, као што су групе које садрже азот ($-N-R$, $N-H$, $-C \equiv N$), карбоксилна група ($-COOH$), алдехидна група ($R-CH=O$) и хидроксилна група ($-OH$). Карбонизовани узорак (BL-C) садржи функционалне групе које су богате азотом и кисеоником у комбинацији са угљеничним оквиром који обухвата алкане и полицикличне ароматичне угљоводонике (РАН), са мањом заступљеношћу.

Табела 3.2.4.3: GC-MS анализа за карбонизовани узорак (BL-CO₂).

Бр.	РТ (min)	Једињење	Класа органског једињења	Однос m/z
1	4.315	Фурфурал	Алдехид	96, 95, 39, 29
2	4.603	m-ксилен	Ароматични угљоводони	91, 106, 105, 77
3	6.664	1-додецен	Алкен	43, 56, 55, 41
4	6.745	2-додецен	Алкен	55, 43, 41, 56
5	6.769	Нафтаген	Полициклични ароматични угљоводоник	128, 127, 129, 64
6	7.669	2-метилнафтаген	Полициклични ароматични угљоводоник	142, 141, 115, 143
7	8.253	2-етилнафтаген	Полициклични ароматични угљоводоник	141, 156, 115, 142
8	8.615	Додецил-ацетат	Естар	91, 55, 43, 69
9	8.674	Аценафтилен	Полициклични ароматични угљоводоник	152, 151, 76, 150
10	8.777	Пентадекан	Алкан	57, 43, 71, 85
11	8.913	Аценафтен	Полициклични ароматични угљоводоник	154, 153, 152, 76
12	10.047	Додецил-акрилат	Естар	55, 41, 43, 27
13	11.267	Хексадеканитрил	Нитрил	41, 43, 57, 97
14	11.832	Додецил-3-меркаптопропаноат	Естар	43, 57, 41, 55
15	12.204	Олеанитрил	Нитрил	41, 55, 43, 122
16	12.651	Хексадеканамид	Амид	59, 72, 43, 41
17	13.149	Хексакосан	Алкан	57, 71, 43, 85
18	13.517	9-октадеканамид	Амид	59, 72, 55, 41
19	14.126	Тетракосан	Алкан	57, 43, 71, 85
20	14.449	3-метилтетракосан	Алкан	57, 71, 85, 43
21	14.634	Хексакосан	Алкан	57, 71, 43, 85
22	14.942	3-метилпентакосан	Алкан	57, 71, 85, 43
23	15.499	3-метилхептакосан	Алкан	57, 71, 43, 85
24	16.879	Октакосан	Алкан	57, 43, 71, 85

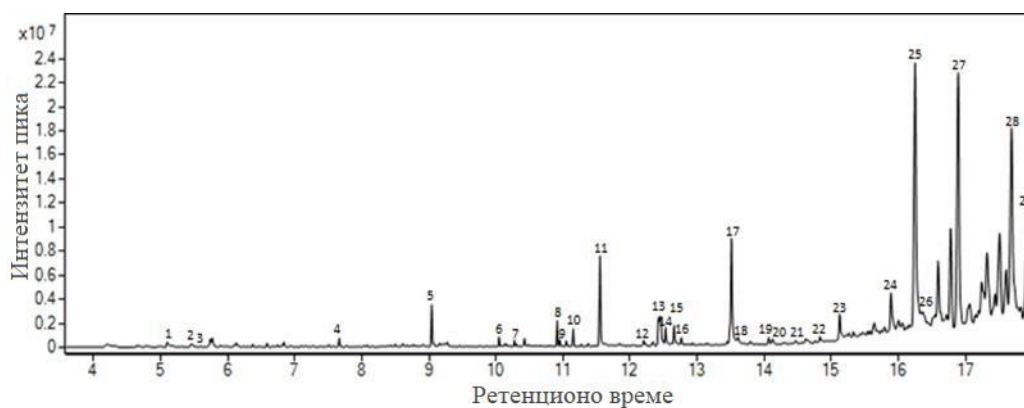
Физички активирани узорак (BL-CO₂) богат је различитим хемијским једињењима, као што су амиди, алкани, нитрили, масни амиди и акрилне киселине (Табела 3.2.4.3, Слика

3.2.4.1в). Са друге стране, хемисјки активирани узорак (BL- H_3PO_4) карактерише се присуством једињења као што су амиди, нитрили и алдехиди (Табела 3.2.4.4, Слика 3.2.4.1г), који су према идентификованим органским једињењима, веома слични једињењима присутним у BL- CO_2 .

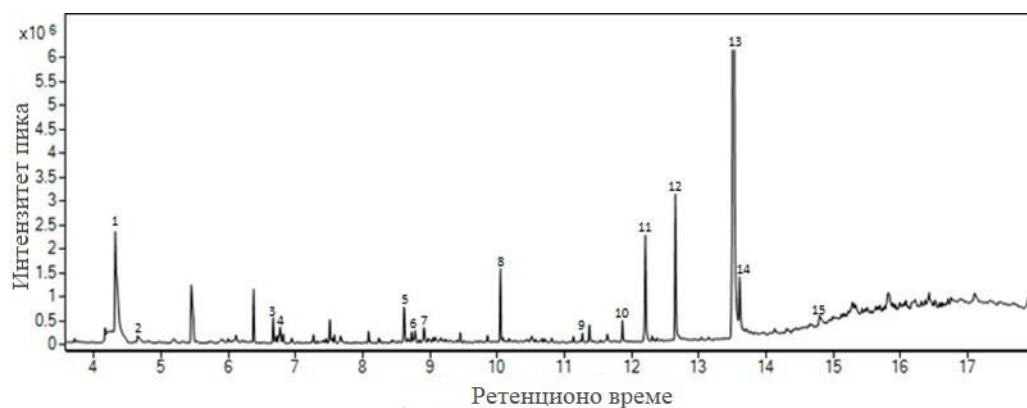
Табела 3.2.4.1: GC-MS анализа за хемијски активирани узорак (BL- H_3PO_4).

Бр.	РТ (min)	Једињење	Класа органског једињења	Однос m/z
1	4.315	Фурфурал	Алдехид	96, 95, 39, 29
2	4.787	Метокси-фенилосин	Имин	133, 151, 135, 73
3	6.664	1-додецен	Алкен	43, 56, 55, 41
4	6.814	2-додецен	Алкен	55, 43, 41, 56
5	8.085	Тетрадекн	Алкан	57, 43, 71, 85
6	8.62	1-хлордодекан	Халоген алкан	43, 57, 91, 41
7	9.45	Хексадекан	Алкан	57, 43, 71, 85
8	10.047	Додецил-акрилат	Естар	55, 41, 43, 27
9	11.268	Хексадеканитрил	Нитрил	97, 57, 43, 110
10	12.204	Олеанитрил	Нитрил	41, 55, 43, 122
11	12.651	Хексадеканамид	Амид	59, 72, 43, 41
12	13.507	9-октадеканамид	Амид	59, 72, 55, 41
13	13.606	1-хептадеканамин	Амин	30, 57, 43, 71
14	14.123	Тетракосан	Алкан	57, 43, 71, 85
15	14.633	Хексакосан	Алкан	57, 71, 43, 85

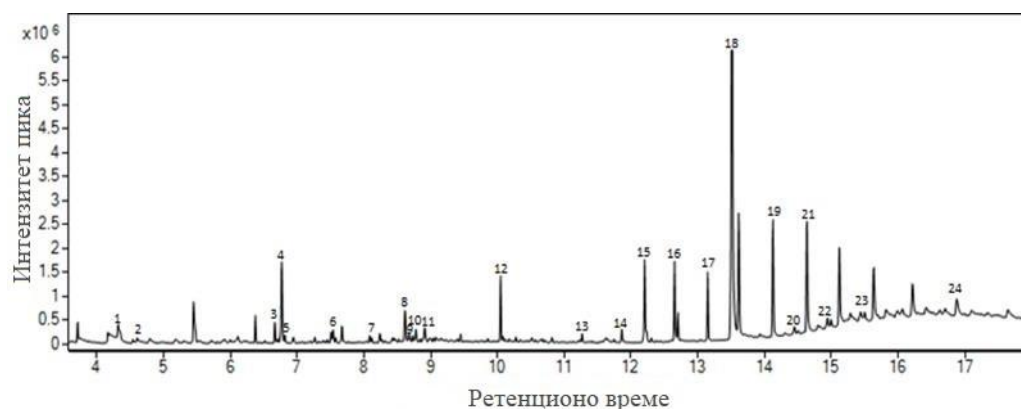
Посматрајући резултате GC-MS анализе узорака добијених пиролизом, примећује се да су они у одличној корелацији са резултатима FTIR анализе за све испитиване узорке.



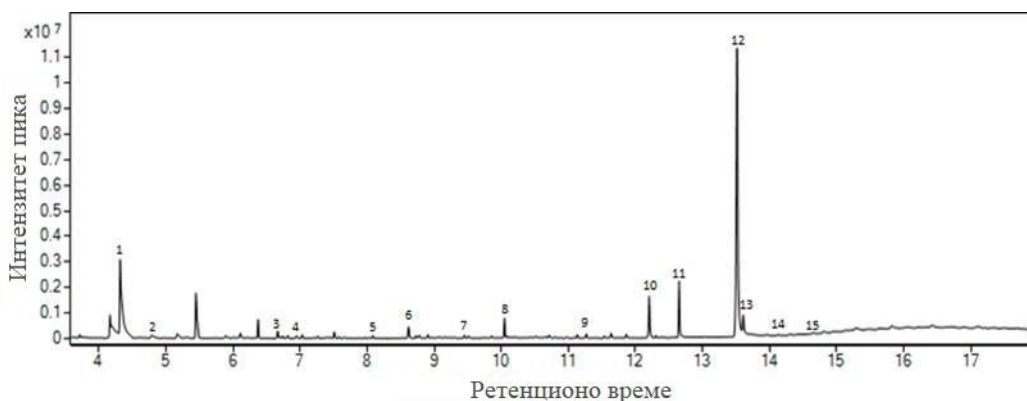
a)



б)



в)



з)

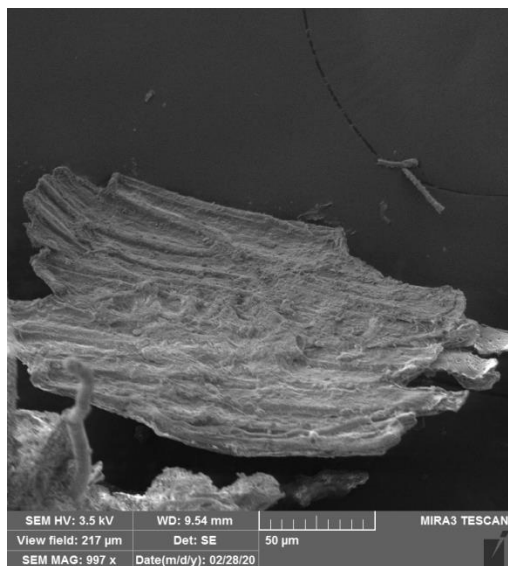
Слика 3.2.4.1: GC-MS хроматограми а) BL; б) BL-C; в) BL-CO₂ и з) BL-H₃PO₄.

3.2.5. SEM анализа адсорбената добијених из BL

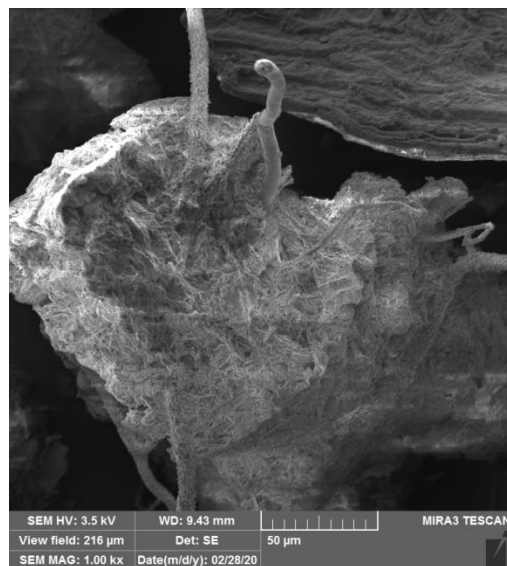
SEM анализа је спроведена у циљу поређења морфолошких особина сирове биомасе (BL) и три различито третирана адсорбента: карбонизованог (BL-C), физички активираниог (BL-CO₂) и хемијски активираниог (BL-H₃PO₄). Микрографије сировог узорка, добијене при увећањима од 997x и 1,00kx, приказане су на Сликама 3.2.5.1а и 3.2.5.1б. Морфологија BL-C, посматрана при увећањима од 2,00kx и 5,00kx, представљена је на Сликама 3.2.5.1в и 3.2.5.1г. SEM микрографије BL-CO₂, снимљене при увећањима од 1,99kx и 5,00kx, приказане су на Сликама 3.2.5.1д и 3.2.5.1ђ. Коначно, морфолошке карактеристике BL-H₃PO₄, при увећањима од 2,00kx и 4,98kx, дате су на Сликама 3.2.5.1е и 3.2.5.1ж.

Слика 3.2.5.1а приказује SEM микрографију сирове биомасе (BL), односно површину листа *Arctostaphylos uva-ursi* L. Spreng., на којој је уочљива неравна структура са присутним жилама и лезијама. У централном делу доминира светлија површина листа, док се у позадини издваја гранчица у облику слова „Т“. У доњем левом делу микрографије уочљиви су трихоми, а при већем увећању (Слика 3.2.5.1б) јасно су видљиви цевasti, избочени трихоми, набубреле лезије, као и стоме - поре повезане са процесом фотосинтезе. Морфолошке карактеристике листа указују на присуство минералних депозита. Трихоми су претежно састављени од калцијума, док лезије садрже значајне количине тешких метала, укључујући никл, кобалт и у мањој мери манган [177]. Према литератури, површина листа може садржати честице елемената као што су Al, Ca, Cd, Cu и Pb, што је потврђено EDS анализом [178]. Светлији тонови на микрографијама, посебно у пределу жила (Слика 3.2.5.1б), највероватније указују на присуство елемената са већим атомским бројем, попут силицијума и других тешких метала. Присутне кристалне насlage могу бити повезане са излученим глутационим течностима преко хидатода [179].

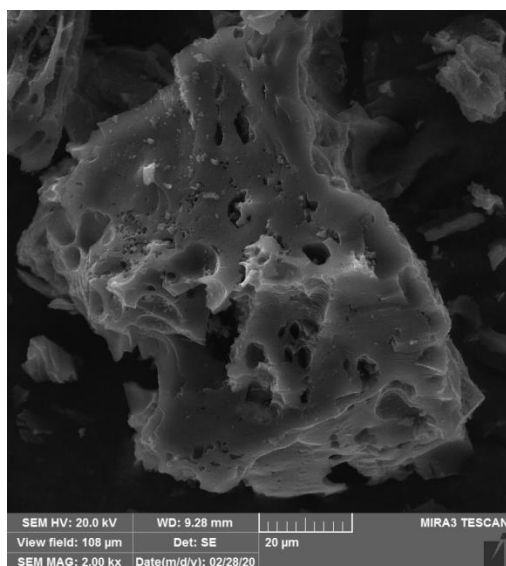
Након процеса карбонизације, добијени адсорбент (BL-C) задржава морфологију сличну листовима, што одражава оригиналну архитектуру биљног материјала (Слика 3.2.5.1в). SEM анализа открива изражену порозност уз присуство бројних макро- и мезопора, као и делова са релативно глатком површином. На микрографијама (Слике 3.2.5.1в и 3.2.5.1г) уочене су светлије тачке које одговарају присуству силицијум-диоксида, што је у складу са подацима добијеним XRD анализом. Такође, примећују се насlage честица на површини и у шупљинама које потичу од земноалкалних оксида као што је CaO, насталих при вишој температури карбонизације. Величине ових честица нису уједначене, посебно за CaO честице које се формирају на почетку карбонизације. Због тога величина честица није контролисана, што може довести до хетерогене структуре графена [180]. Количина ових металних честица утиче на степен деформације графенских равни.



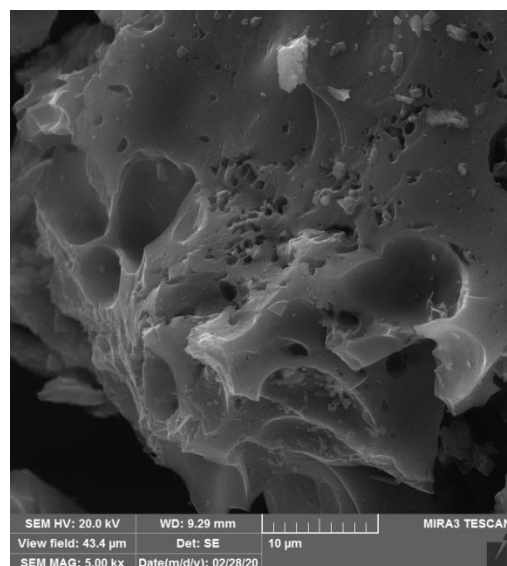
а)



б)



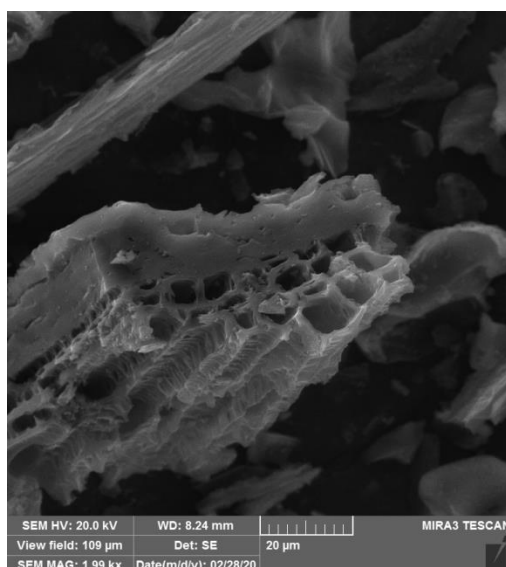
а)



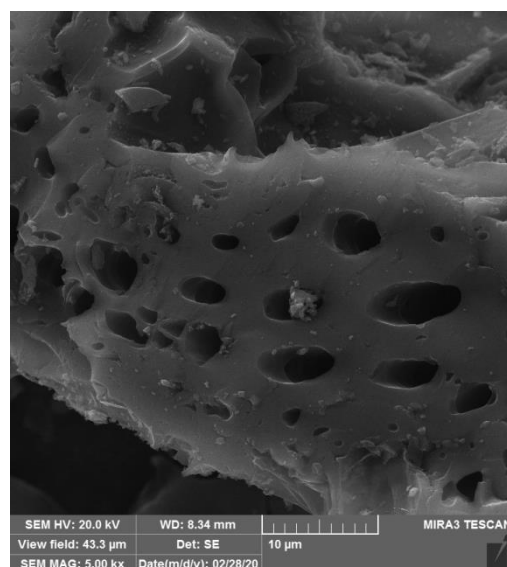
б)

Слика 3.2.5.1: SEM микрографије сирове биомасе на увећањима а) 997X и б) 1.00 KX, и карбонизованог узорка на увећањима а) 2.00 KX и б) 5.00 KX.

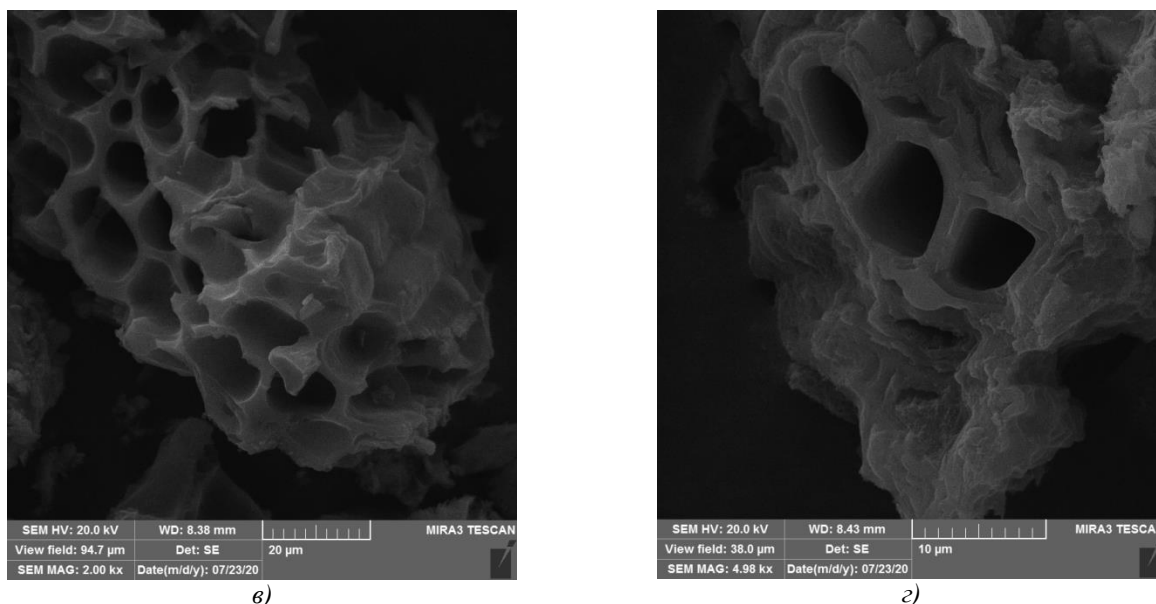
SEM анализа BL-CO₂, приказана на Слици 3.2.5.2а, показује изражено развијену порозну структуру, што указује на високу ефикасност CO₂ као активационог средства у добијању активног угља из биомасе BL. Површина BL-CO₂ након активације добија неправилан облик и нехомогену структуру са порима различитих величина, пукотинама и дубљим шупљинама. (Слика 3.2.5.2а и 3.2.5.2б). На микрографији при већем увећању (Слика 3.2.5.2б) уочава се повећање пречника пора у поређењу са карбонизованим узорком (BL-C), што сугерише интензивнији развој унутрашње површине током активације. Такође су видљиви неоргански депозити и формирани агрегати, који највероватније потичу од карбонатних једињења заосталих у структури. Ове појаве потврђују XRD резултати, који указују на присуство неорганских фаза у узорку. Према Слици 3.2.5.2б, узорак активиран помоћу CO₂ одликује се појавом пора на више нивоа, што указује на значајан удео пора и велику специфичну површину овог материјала.



а)



б)



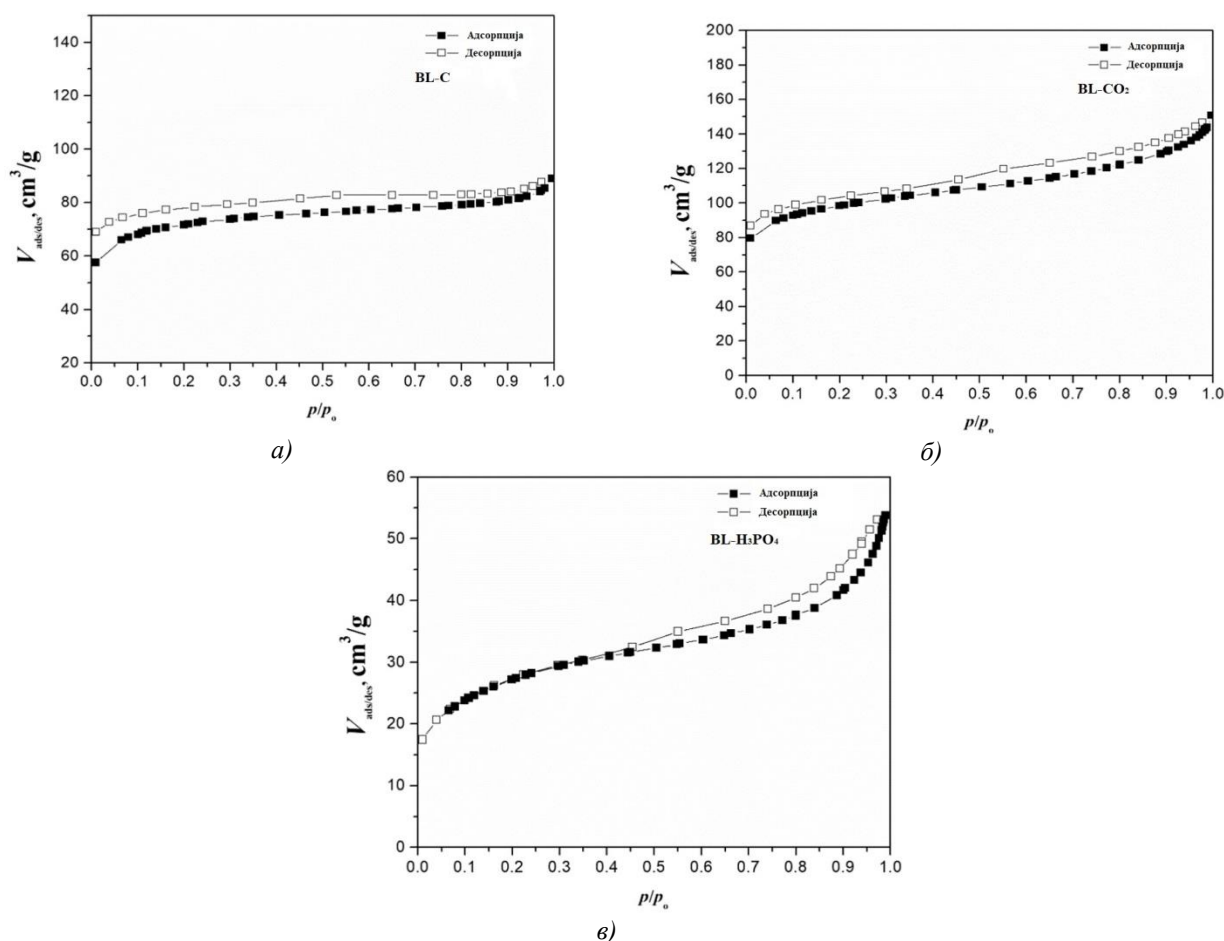
Слика 3.2.5.2: SEM микрографија физички активираниог узорка на увећањима а) 1.99 кх и б) 5.00 кх, и хемијски активираниог узорка на увећањима в) 2.00 кх и г) 4.98 кх.

Што се тиче хемијски активираниог узорка ($\text{BL-H}_3\text{PO}_4$) (Слика 3.2.5.2в), добијени адсорбент карактерише површински „колапс“, праћен појавом бројних шупљина и проширених пора (Слике 3.2.5.2в и 3.2.5.2г). Поред доминантне микропорозне структуре, након активације фосфорном киселином долази и до формирања мезопора (Слика 3.2.5.2г). Оваква морфологија, са порозном површином и порима у микрометарском опсегу, уз храпаву текстуру, чини овај материјал погодним за адсорпцију молекула боје, што додатно потврђује његову ефикасност у уклањању органских загађивача.

Међутим, треба напоменути да на SEM микрографијама (Слика 3.2.5.2в и 3.2.5.2г) $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$ показује смањену хетерогеност површине, уз побољшање површинских својстава и развоја већих пора. Такође, на површини активираниог узорка могу се уочити честице нечистоћа (метали), које су настале током процеса активације (Слика 3.2.5.2в и 3.2.5.2г). Својства BL активираниог помоћу H_3PO_4 у великој мери зависи од концентрације киселине у импрегнационом поступку и услова активације. На температурама изнад 800°C , фосфорна једињења могу испарити са површине угљеника, што омогућава формирање нових пора [181]. Важно је напоменути да повећање температуре активације смањује принос активног угља, због разградње лигнина у сировини и ослобађања испарљивих производа. Повећање температуре такође може довести до ширења микро-пора и проширења већ постојећих микро-пора услед топљења једињења присутних у узорку биомасе. У складу с тим, можемо очекивати да ће део микропора у H_3PO_4 активираниом узорку прећи у мезопоре, што ће довести до смањења специфичне површине, због губитка угљеника при дужој активацији.

3.2.6. BET анализа адсорбената BL-C , BL-CO_2 и $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$

Слика 3.2.6.1а - 3.2.6.1в приказује порозну структуру угљеничних материјала BL-C , BL-CO_2 и $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$, која је испитана анализом изотерми адсорпције десорпције N_2 . Графичке вредности су приказане као адсорбована количина у cm^3/g , у функцији релативног притиска (p/p_0).



Слика 3.2.6.1: N_2 изотерма адсорпције/десорпције за адсорбенте а) BL-C, б) BL- CO_2 и в) BL- H_3PO_4 .

На основу облика адсорпционо-десорпционих изотерми за узорке BL-C и BL- CO_2 (Слика 3.2.6.1а – 3.2.6.1б), ови угљенични адсорбенти припадају типу I, према IUPAC класификацији изотерми [182], што указује да су угљенични материјали углавном микропорозни. Благе закривљености које подсећају на слово C на овим изотермама такође су индикатор присуства пора у опсегу мезопора, што указује на допринос изотерме типа II [182]. Ово значи да оба узорка садрже поре различитих величина, укључујући микропоре и мезопоре. Стога, узоци BL-C и BL- CO_2 показују мешовито понашање типа I и типа II изотерми. Међутим, мањи допринос мезопора потврђује скоро паралелни ток изотерме у опсегу средњег и високог притиска, што се може приметити на оси релативног притиска. Када је у питању BL- H_3PO_4 , његова изотерма показује понашање типа IV [182], које је карактеристично за мезопорозне адсорбенте. Изотерма ове врсте показује јасну хистерезну петљу, која се јавља при $p/p_0 \approx 0.45$, и која припада петљи типа H1 [182], [183]. Ова врста хистерезиса је типична за угљеничне материјале, који имају уски опсег униформних мезопора са цилиндричном геометријом.

Табела 3.2.6.1: Специфична површина (S_p) и порозност (V_{total} , V_{meso} , V_{micro} , D_{mean} , D_{max}) произведених угљеничних материјала BL-C, BL- CO_2 , BL- H_3PO_4 .

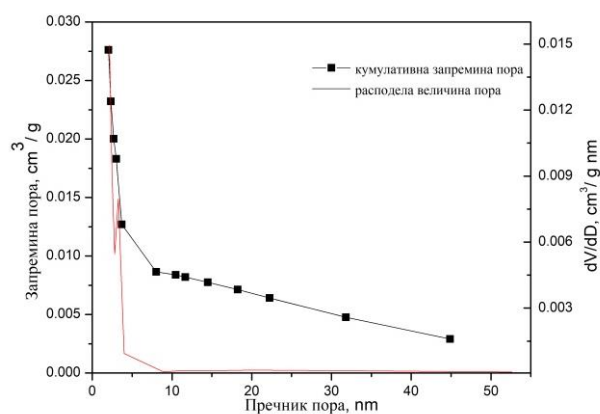
Узорак	S_p , (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	D_{mean} (nm)	D_{max} (nm)
BL-C	219.0	0.1356	0.0276	0.1040	3.94	3.37
BL- CO_2	305.5	0.2268	0.1066	0.1387	4.89	3.30
BL- H_3PO_4	90.2	0.0821	0.0599	0.0351	5.11	33.6

У Табели 3.2.6.1 приказани су параметри текстурних својстава адсорбената BL-C, BL- CO_2 и BL- H_3PO_4 , укључујући специфичну површину (S_p), укупну запремину пора (V_{total}),

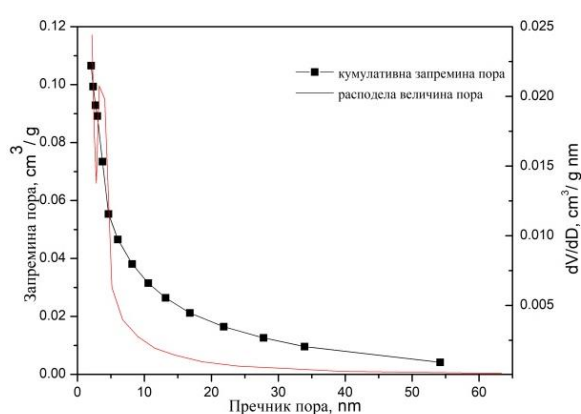
запремину мезопора (V_{meso}) и микропора (V_{micro}), средњи пречник пора (D_{mean}) и пречник пора који доминира у укупној запремини (D_{max}). Међу испитиваним адсорбентима, угљенични материјал BL- CO_2 показује највећу специфичну површину, од $305.5 \text{ m}^2/\text{g}$, што представља знатно побољшање у односу на остале материјале. D_{max} за овај адсорбент износи 3.30 nm , што је у складу са присуством доминантне микропорозне структуре. Иако је присутна и одређена запремина мезопора, значајан удео укупне порозности и даље потиче од микропора, што указује да је активација CO_2 гасом допринела проширењу и развоју мреже микропора. Ова карактеристика је потврђена и анализом дистрибуције запремина пора (Слика 3.2.6.1б), као и применом Хорват-Кавазое (ХК) методе (Слика 3.2.6.1а), којом је утврђено да се максимум микропора налази око 1.75 nm (Слика 3.2.6.2а), што одговара стабилној микропорозној структури. Добијени резултати показују да активација на температури од 800°C омогућава развој оптималне порозности и доводи до настанка микропора величине изнад 0.5 nm . Захваљујући високој специфичној површини и доминантној микропорозности, адсорбент BL- CO_2 се издваја као изузетно ефикасан угљенични материјал за уклањање тешких метала из водених раствора, посебно Pb^{2+} и Cd^{2+} јона.

Други најпогоднији угљенични материјал је BL-C, са специфичном површином од $219.0 \text{ m}^2/\text{g}$ и доминантним пречником пора од 3.37 nm . Слично као и адсорбент BL- CO_2 , материјал BL-C се одликује високом запремином микропора, што га чини погодним за ефективно уклањање токсичних металних јона из водених раствора.

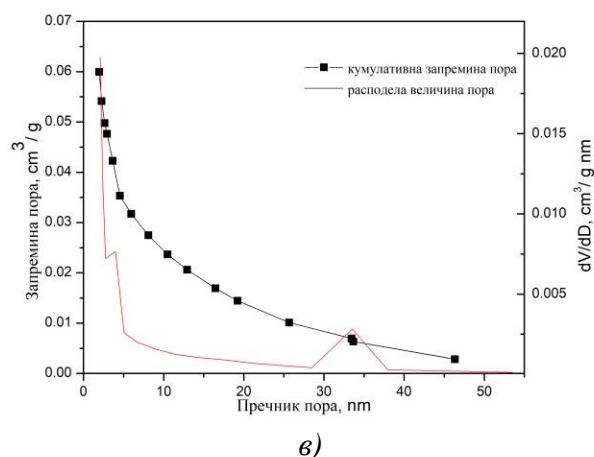
Хемијски активирани адсорбент BL- H_3PO_4 карактерише најнижа специфична површина ($S_p = 90,2 \text{ m}^2/\text{g}$) и најмања укупна запремина пора ($V_{total} = 0,0821 \text{ cm}^3/\text{g}$) у поређењу са осталим анализираним угљеничним материјалима (Табела 3.2.6.1). Структура овог адсорбента је претежно мезопорозна, што потврђују већи средњи пречник пора ($D_{mean} = 5.11 \text{ nm}$) и доминантно присуство мезопора (Слика 3.2.6.1в). Пречник пора који заузима највећи део укупне запремине износи 33.6 nm , што указује на наглашену грубу текстуру. Иако су мезопоре доминантне, допринос микропора није занемарљив, што је додатно потврђено анализом Хорват-Кавазое методе (Слика 3.2.6.3б). Резултати указују да повећана концентрација фосфорне киселине током активације значајно умањује развој површине и порозности овог угљеничног материјала. Ипак, овако развијена мезопорозна структура чини BL- H_3PO_4 погодним за адсорпцију већих молекула органских загађивача, попут боје родамин Б.



а)



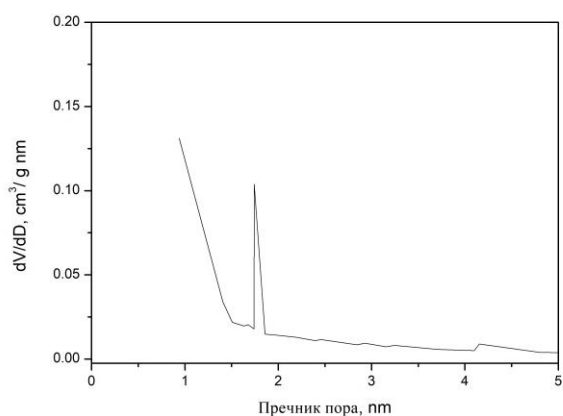
б)



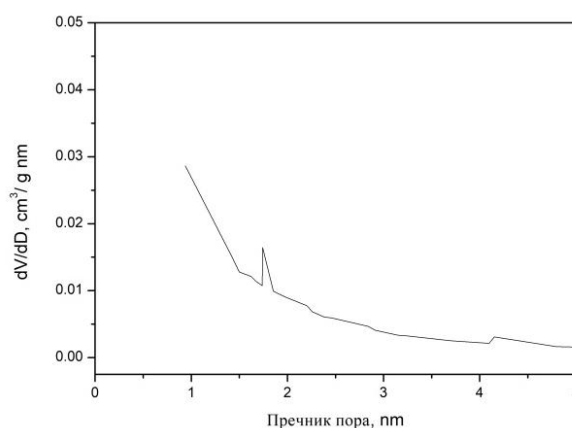
Слика 3.2.6.2: Кумулативна запремина пора (у-ос са левом стрелицом) као функција пречника пора, и расподела величине пора (у-ос са десном стрелицом) у односу на пречник пора, за а) BL-C, б) BL-CO₂ И в) BL-H₃PO₄ (напомена: за а) и б), функције расподеле запремина пора садрже један максимум, што указује на присуство микропора у угљеним материјалима (неактивираним и CO₂-активираним); за в), функција расподеле волумена пора садржи два максимума, што указује на присуство и мезопорозне структуре у разматраном угљеничном материјалу).

Високе температуре током процеса карбонизације играју кључну улогу у развоју порозне структуре угљеничних материјала. Оне омогућавају уклањање испарљивих компоненти, доприносе формирању микропора и подстичу трансформацију аморфног угљеника у делимично кристалисан облик. Код адсорбента BL-CO₂, активација током пиролизе у присуству CO₂ на 800 °C довела је до значајно развијене микропорозности и повећања укупне порозности, што се одразило на добијене високе вредности специфичне површине и запремине пора (табела 3.2.6.3).

Супротно томе, код хемијски активiranог материјала BL-H₃PO₄, који се одликује претежно мезопорозном структуром, специфична површина и укупна порозност су знатно мањи. Овај тип активације се одвија кроз механизме дехидратације, кондензације и унакрсног повезивања, што често доводи до делимичног урушавања структуре. Поред тога, високе температуре могу проузроковати губитак микропора услед термичке нестабилности фосфорних једињења. Ипак, одређени фосфорни деривати (као што су естри) могу деловати као стабилизатори структуре, чиме се, у извесној мери, очува микропорозност, што се и потврђује анализом резултата за BL-H₃PO₄.



а)

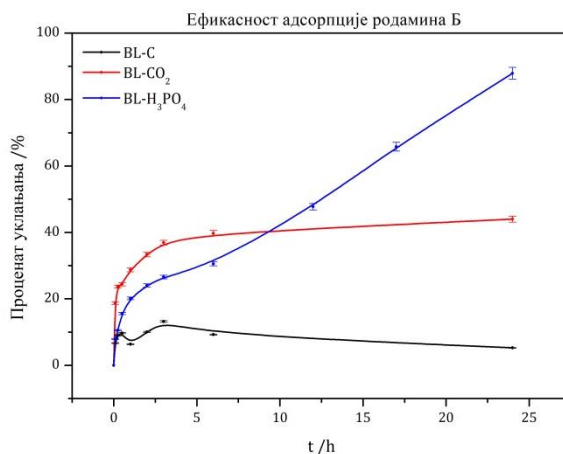


б)

Слика 3.2.6.3: Метод анализе величине пора по Хорват-Кавазоеу (НК - Horvath-Kawazoe) примењен на активирание угљеничне материјале: а) BL-CO₂ и б) BL-H₃PO₄.

3.2.7. Адсорпциона активност адсорбената BL-C, BL-CO₂ и BL-H₃PO₄3.2.7.1. Кинетика адсорпције родамина Б на BL-C, BL-CO₂ И BL-H₃PO₄

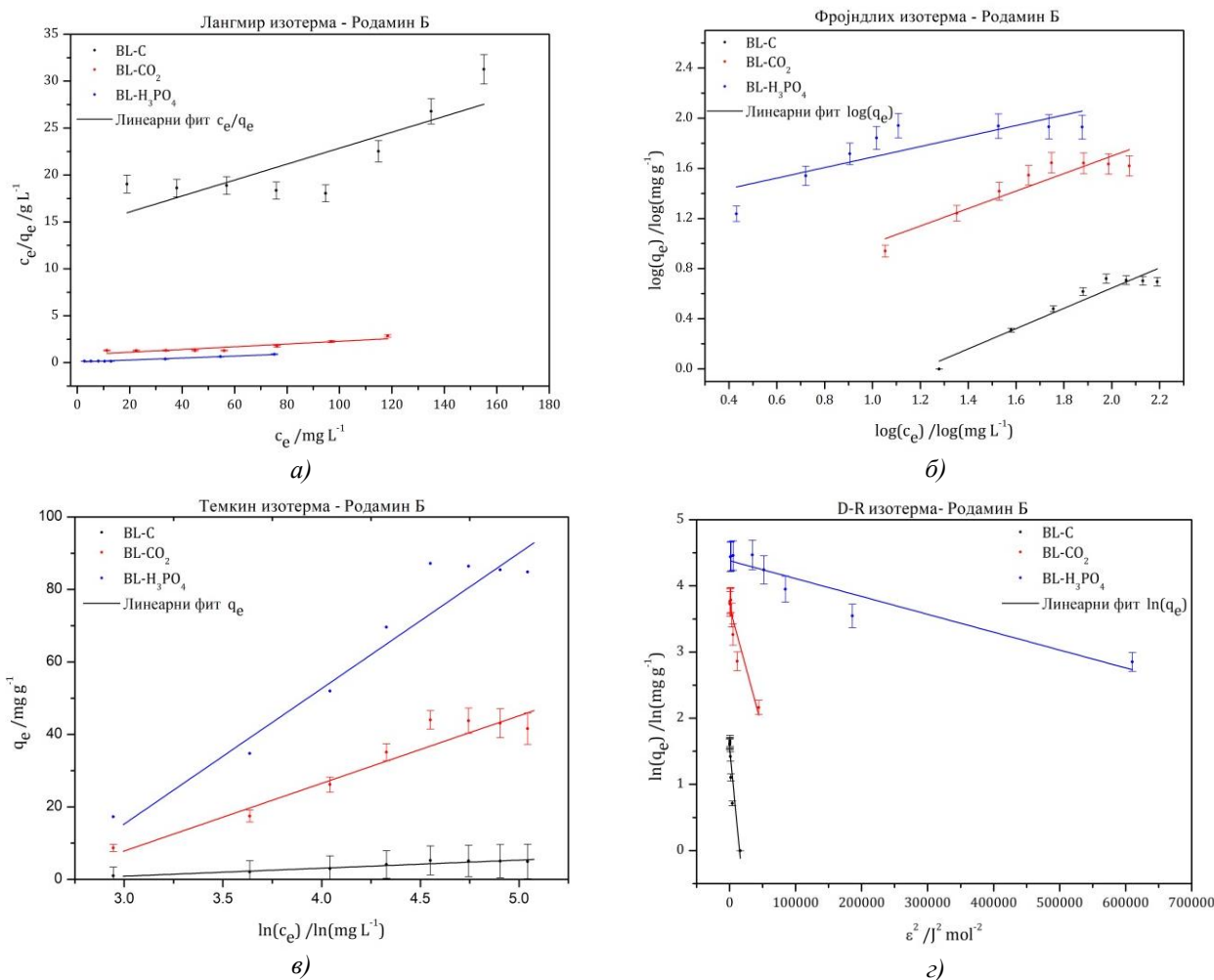
Процес уклањања родамина Б из водених раствора анализиран је применом адсорбената BL-C, BL-CO₂ и BL-H₃PO₄. Како је приказано на Слици 3.2.7.1.1, проценат уклањања боје, одређен на основу једначине (53) при почетној концентрацији од 100 mg/L, указује да термичка активација и хемијска модификација површинских функционалних група имају значајан утицај на адсорпциону ефикасност. Резултати показују следећи растући редослед уклањања родамина Б након 24 часа контакта: BL-C $\approx$ 6.5 % < BL-CO₂ $\approx$ 44 % < BL-H₃PO₄ $\approx$ 87 %. Док адсорбенти BL-C и BL-CO₂ испољавају релативно ограничену способност адсорпције, адсорбент BL-H₃PO₄ показује изразит и континуиран пораст ефикасности уклањања, уочљив већ након приближно 5 сати. Овакво понашање указује на значајно побољшање адсорпционих својстава услед хемијске активације фосфорном киселином. За разлику од BL-CO₂, чији кинетички профил показује тенденцију ка „засићењу“, адсорпциони ток криве за BL-H₃PO₄ не показује сличан ефекат, што може указивати на виши капацитет и стабилнији адсорпциони механизам. Додатно, резултати за BL-H₃PO₄ одликују се нижим степеном варијације у односу на остале адсорбенте, док су код BL-C и BL-CO₂ уочена значајна одступања резултата у оба правца. Ово понашање може се приписати различитим структурно-површинским карактеристикама адсорбената, пре свега степену порозности и хемијској природи активних места, као и њиховој способности да задрже циљани загађивач током продуженог периода. Резултати јасно указују на постојање различитих кинетичких механизма адсорпције у зависности од врсте угљеничног материјала, што додатно наглашава потребу за детаљнијим испитивањем механизма везивања и утицаја структурних параметара на ефикасност процеса.



Слика 3.2.7.1.1: Ефикасност уклањања родамина Б (RhB) из водених раствора ($c_0 = 100$ mg/l) користећи адсорбенте BL-C, BL-CO₂ и BL-H₃PO₄.

• Адсорпција родамина Б – адсорпционе изотерме

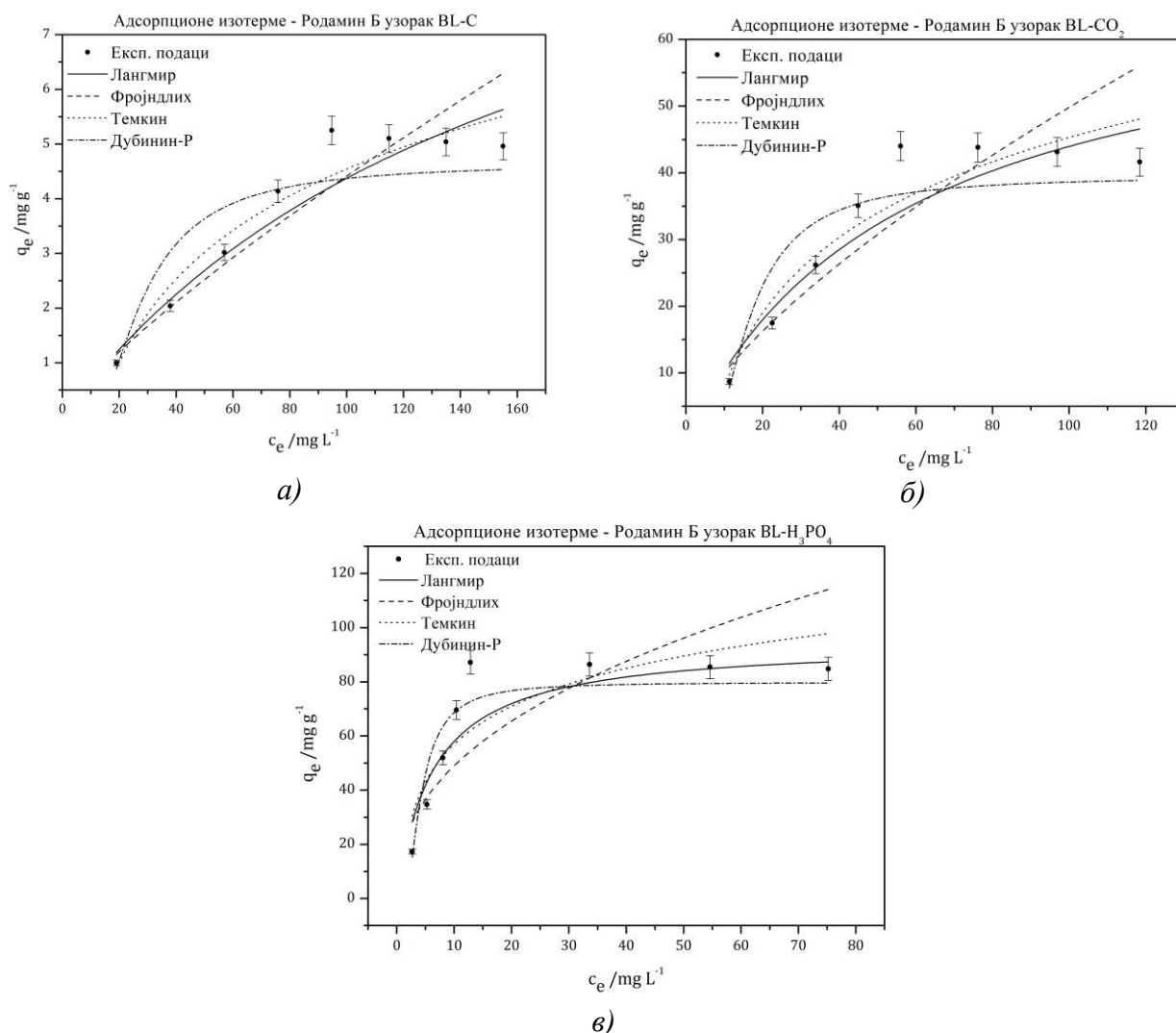
Параметри адсорпционих модела процењени су из линеарног облика изотерми адсорпције (једначине 2, 5, 7 и 11), као што је приказано на Слици 3.2.7.1.2. Вредности добијених параметара, заједно са релевантним статистичким индикаторима квалитета фитовања модела приказани су у Табели 3.2.7.1.1 која се налази у прилогу.



Слика 3.2.7.1.2: Линеарно фитовање изотерми адсорпције родамина Б: а) Лангмир, б) Фројндлих, в) Темкин и г) Дубинин-Радушкевич (D-R) изотерма.

На основу података из Табеле 3.2.7.1.1 (прилог), може се закључити да је за адсорбенте BL-C и BL-CO₂ најбоља статистичка процена добијена за Фројндлихову изотерму адсорпције. Процењене вредности параметра $1/n$, износећи приближно 0.81 за BL-C и 0.70 за BL-CO₂, указују на релативно линеаран карактер адсорпције, са наглашеним порастом капацитета адсорпције при нижим површинским засићењима, што имплицира присуство високоенергетских активних места. Слично томе, и Темпкинова изотерма показала је задовољавајуће статистичке параметре ($R^2 > 0.93$ за BL-C и $R^2 > 0.89$ за BL-CO₂).

Супротно томе, за адсорбент BL-H₃PO₄, најбоље слагање са експерименталним подацима остварено је применом Лангмирове изотерме адсорпције, при чему је вредност R^2 премашила 0.98, што указује на монослојни тип адсорпције на хомогеној површини. За све примењене почетне концентрације, вредности фактора раздвајања (R_L) израчунате према једначини (3), су биле мање од 1 (0.51–0.89 за BL-C, 0.26–0.64 за BL-CO₂ и 0.04–0.24 за BL-H₃PO₄), што указује на термодинамички повољну природу адсорпције. Вредности Фројндлиховог фактора хетерогености (n) за све адсорбенте су се кретале између 1.237 и 2.386, што такође потврђује повољност и спонтаност процеса. На крају, процењене вредности просечне енергије адсорпције (E) од 0.007 kJ/mol за BL-C, 0.12 kJ/mol за BL-CO₂ и 0.43 kJ/mol за BL-H₃PO₄ додатно указују на то да се адсорпција одвија углавном путем физичких интеракција.

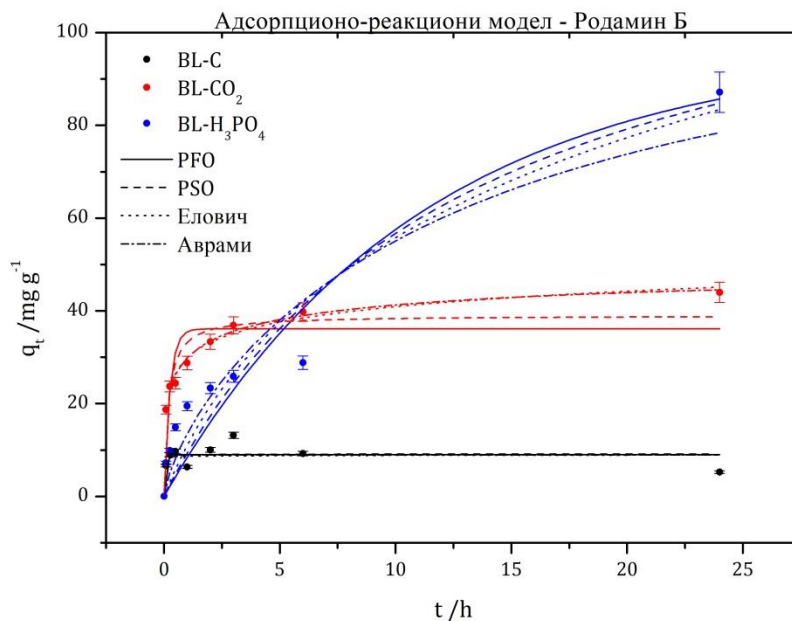


Слика 3.2.7.1.3: Изотерме адсорпције родамина Б из водених раствора, користећи узорке BL-C, BL-CO₂ и BL-H₃PO₄ на температури 25°C: експериментални подаци у поређењу са предвиђеним моделима.

Поређење експерименталних података са вредностима предвиђеним моделима приказано је на Слици 3.2.7.1.3 (стандардна девијација 5%). Ови резултати додатно наглашавају значај адекватног избора адсорбента и примене одговарајућег модела изотермеу циљу оптимизације процеса уклањања загађивача из водених средина. Равнотежна количина адсорбованог родамина Б у функцији његове равнотежне концентрације у раствору најбоље се описује Фројндлиховом изотермом за све анализиране угљеничне материјале.

• Родамин Б – адсорпционо-реакциони модел

Параметри адсорпционо-реакционих модела одређени су регресијом њихових нелинеарних облика (једначине 16, 21, 23 и 27). Процењене вредности параметара, заједно са њиховим статистичким проценама, дате су у Табели 3.2.7.1.2 (прилог). Визуелно поређење између експерименталних података и вредности предвиђених адсорпционо-реакционим моделима приказано је на Слици 3.2.7.1.4, што омогућава оцену адекватности примењених кинетичких модела.



Слика 3.2.7.1.4: Адсорпција родамина Б из водених раствора на припремљеним адсорбентима BL-C (црна), BL-CO₂ (црвена) и BL-H₃PO₄ (плава) по јединици масе током 24h, са почетном концентрацијом родамина Б (100 mg/l).

Резултати анализе указују на то да се адсорпција родамина Б на угљеничном материјалу BL-C не може адекватно описати испитиваним адсорпционо-реакционим моделима. Иако је PFO кинетички модел показује релативно најбоље уклапање, добијени статистички параметри указују на грубу апроксимацију, што онемогућава формулисање поузданог тумачења процеса.

Супротно томе, за угљеничне материјале BL-CO₂ и BL-H₃PO₄ кинетички модели Елович и Аврами су најбоље статистички процењени, са вредностима $R^2(\text{COD}) > 0.99$ за BL-CO₂ и $R^2(\text{COD}) > 0.92$ за BL-H₃PO₄. Применом Елович кинетичког модела, који се заснива на претпоставци да се број адсорпционих места експоненцијално повећава са временом контакта (показујући вишеслојну адсорпцију), дпроцењена је мања доступна површина за адсорпцију родамина Б за BL-H₃PO₄ у поређењу са BL-CO₂. Међутим, када је примењен Аврами кинетички модел, израчунате вредности брзине адсорпције (q_e) су се приближиле експерименталним вредностима ($q_{e,\text{exp}}$). Ипак, параметар n , процењен у оквиру Аврамијевог модела, показао је значајне варијације (од три до десет пута) у зависности од адсорбента, што указује на вероватно различите кинетичке механизме који доминирају у адсорпцији родамина Б на BL-C, BL-CO₂ и BL-H₃PO₄. Ови резултати сукцесивно потврђују разлике у механизмима присутним током адсорпције на различитим угљеничним материјалима.

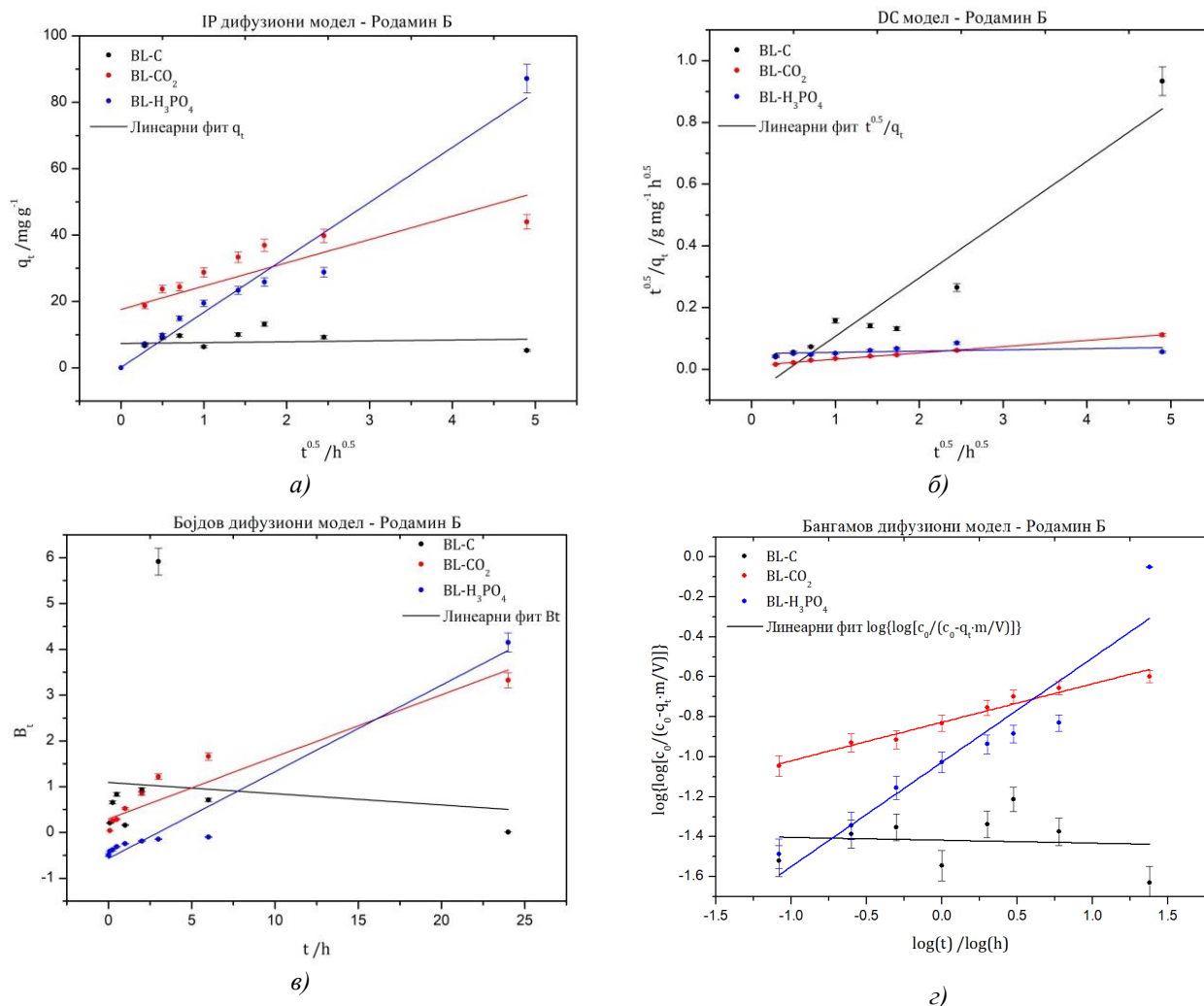
• Родамина Б - адсорпционо-дифузиони модел

Параметри предложених модела процењени су из њихових линеарних облика, који су изражени кроз једначине 33, 34, 38 и 39. Резултати су приказани на Слици 3.2.7.1.5. Линеје на Слици 3.2.7.1.5б и 3.2.7.1.5г не пролазе кроз координатни почетак, што указује на присуство више од једног механизма који контролише процес адсорпције родамина Б.

На основу анализе вредности параметара модела и одговарајућих статистичких мера поузданости њихове процене, који су приказани у Табели 3.2.7.1.3 (прилог), закључује се да

се кинетика адсорпције родамина Б на угљеничном материјалу BL-C најбоље описује дифузионо-хемисорпционим моделом. Исти модел показује задовољавајућу применљивост и у случају адсорпције на BL-CO₂.

С друге стране, за угљенични материјал BL-H₃PO₄, боље слагање са експерименталним подацима показују интра-честични и Бојдов модел, што указује на другачији механизам адсорпције. Присуство више линеарних сегмената на Слици 3.2.7.1.5а, као и добијене вредности параметра C у оквиру интра-честичног дифузионог модела, упућују на то да су и дифузија кроз гранични слој (филм) и интеракције на површини адсорбента значајни фактори у укупној адсорпционој кинетици родамина Б.



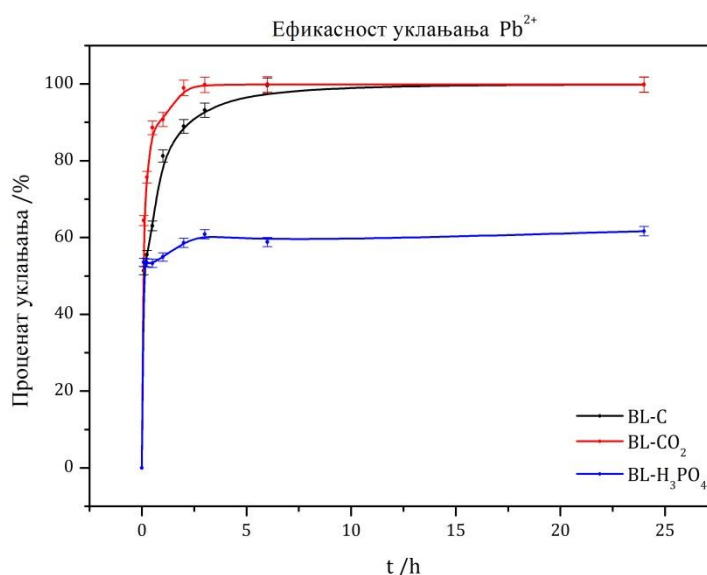
Слика 3.2.7.1.5: Линеарно уклапање адсорпционо-дифузионих модела за родамин Б; а) интра-честична дифузија; б) дифузионо-хемисорпциона дифузија; в) Бојдова дифузија; г) Бангамова дифузија.

С обзиром на ниску вредност параметра C за адсорпцију родамина Б на BL-H₃PO₄ (Табела 3.2.7.1.3 - прилог), може се закључити да је утицај дифузије кроз гранични слој (филм) у овом случају минималан. С друге стране, висока вредност параметра k_{id} указује на то да је адсорпција родамина Б на BL-H₃PO₄ изражено повољна при вишим концентрацијама. Ови налази сугеришу да дифузија унутар честица није кључни корак у механизму адсорпције, већ да је ограничавајући фактор вероватније транспорт кроз гранични слој. Такав механизам је директно повезан са физичко-хемијским карактеристикама система, укључујући структуру и хемијску природу органског загађивача, као и величину, облик и расподелу пора унутар угљеничног адсорбента.[184]. Добијени резултати упућују на то да дифузија унутар честица не представља кључни корак у механизму адсорпције родамина Б, већ да доминантну улогу има транспорт преко граничног слоја. Овај механизам је, између

осталог, условљен структуром и молекулским особинама органског загађивача, као и морфолошким карактеристикама самог адсорбента - укључујући величину пора, њихову расподелу и облик.

3.2.7.2. Кинетика адсорпције олова (Pb^{2+}) на BL-C, BL-CO₂ и BL-H₃PO₄

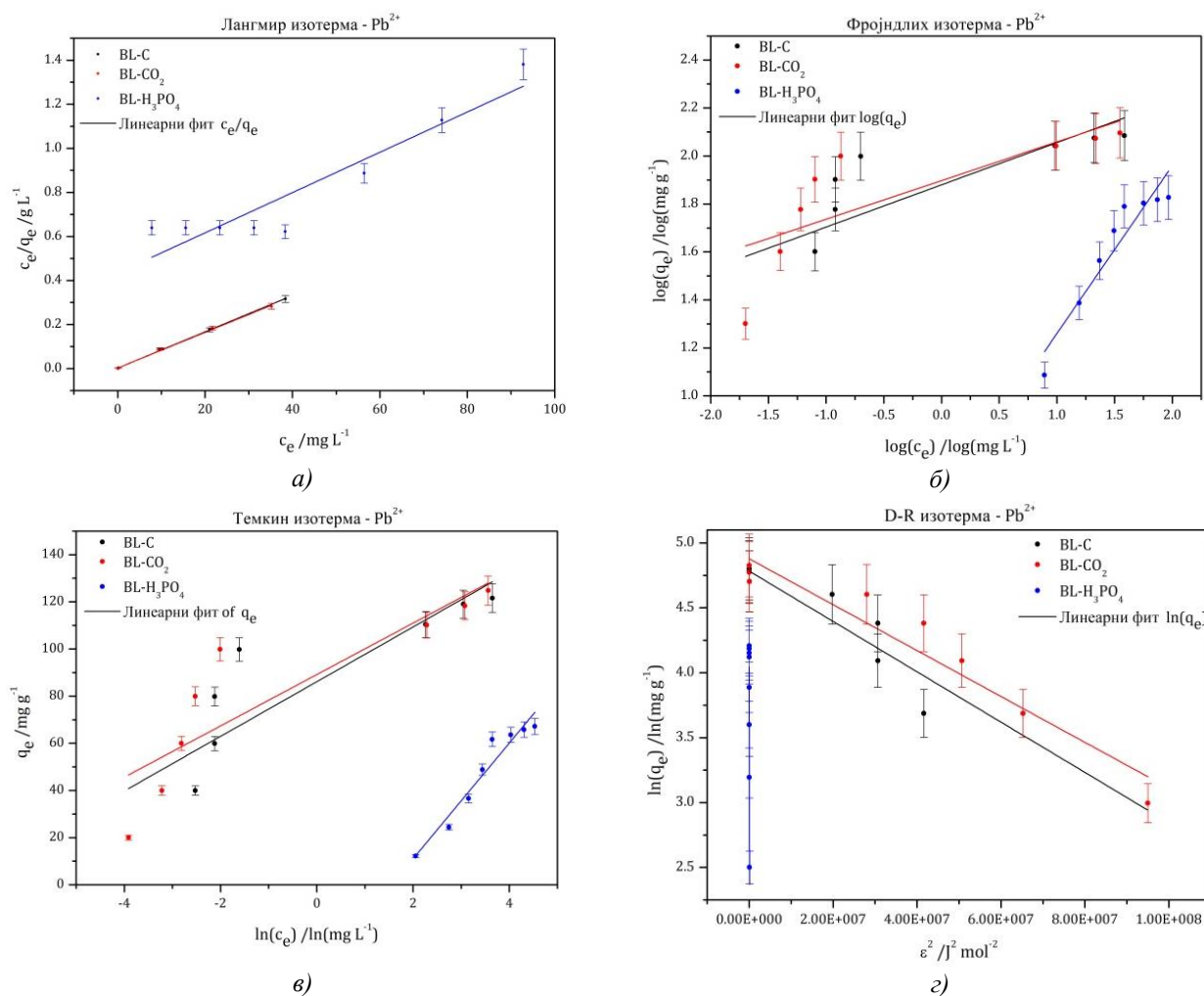
Ефикасност уклањања Pb^{2+} износи 99.8% за BL-C и 99.9% за BL-CO₂ адсорбенте (Слика 3.2.7.2.1). Међутим, адсорпција на BL-H₃PO₄ је мање ефикасна, са ефикасношћу уклањања која је приближно 60%, као што је приказано на Слици 3.2.7.2.1. У овим експериментима BL-C, нарочито BL-CO₂ адсорбенти показују изузетну ефикасност у уклањању, што указује на њихов јак афинитет за везивање катјона тешких метала, као што је олово. Насупрот томе, адсорбент BL-H₃PO₄ има значајно слабију способност везивања овог метала, што доводи до много ниже ефикасности уклањања.



Слика 3.2.7.2.1: Ефикасност уклањања Pb^{2+} из водених раствора ($c_0 = 100 \text{ mg/L}$) адсорбентима BL-C, BL-CO₂ и BL-H₃PO₄.

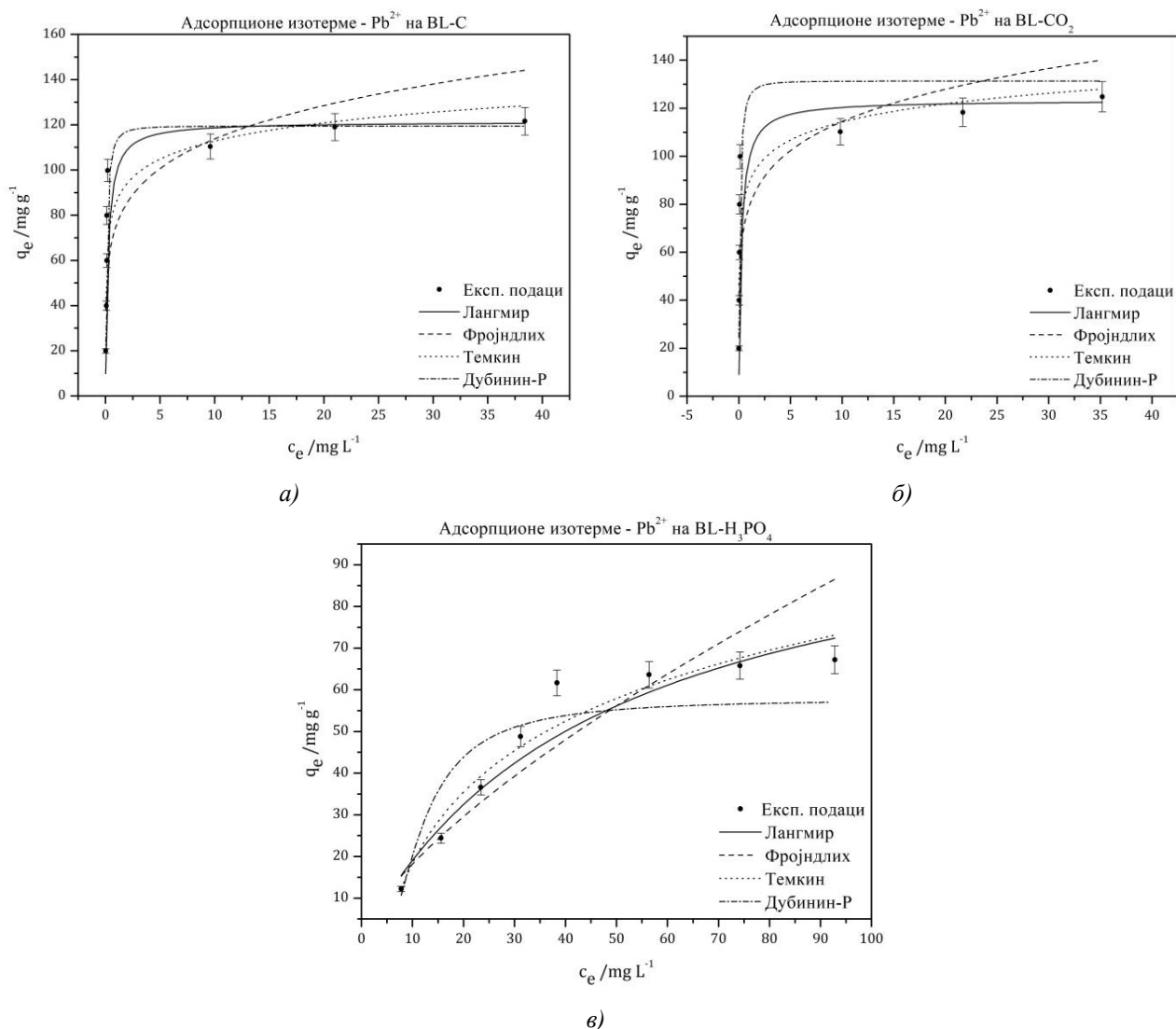
- Олово (Pb^{2+}) – адсорпционе изотерме

Параметри модела су процењени из линеарних облика изотерми адсорпције (једначине 2, 5, 7 и 11), као што је приказано на Слици 3.2.7.2.2. Процењени параметри модела и статистичка процена њихове поузданости приказани су у Табели 3.2.7.2.1 у прилогу. Најбоље слагање са експерименталним подацима у случају адсорпције олова добијено је применом Ленгмирове изотерме. Насупрот томе, за адсорбент BL-H₃PO₄, Темкинова изотерма показује најбоље поклапање са експерименталним подацима ($R^2(\text{COD}) \geq 0.93$), што указује на другачији механизам адсорпције олова на овом адсорбенту.



Слика 3.2.7.2.2: Постављање линеарних изотерми адсорпције за олово; а) Лангмир; б) Фројндлих; в) Темкин; г) Дубинин-Радушкевич.

За серију примењених почетних концентрација, израчунате вредности фактора раздвајања, R_L , крећу се у опсегу од 0.001-0,01 за BL-C и BL- CO_2 , што указује на веома повољну адсорпцију. За BL- H_3PO_4 , R_L вредности су у опсегу од 0.23-0.70, што указује на линеарнији и мање повољан процес адсорпције. Почетне вредности енергије адсорпције (E), процењене према једначини (12), износе приближно 5 kJ/mol за BL-C и BL- CO_2 , те 0.16 kJ/mol за BL- H_3PO_4 . Ови резултати снажно сугеришу да је уклањање олова из воденог раствора физички процес. Поређење између експерименталних вредности и вредности предвиђених моделом приказано је на Слици 3.2.7.2.3, при чему је приказ грешке ограничен на 5% одступања од података.

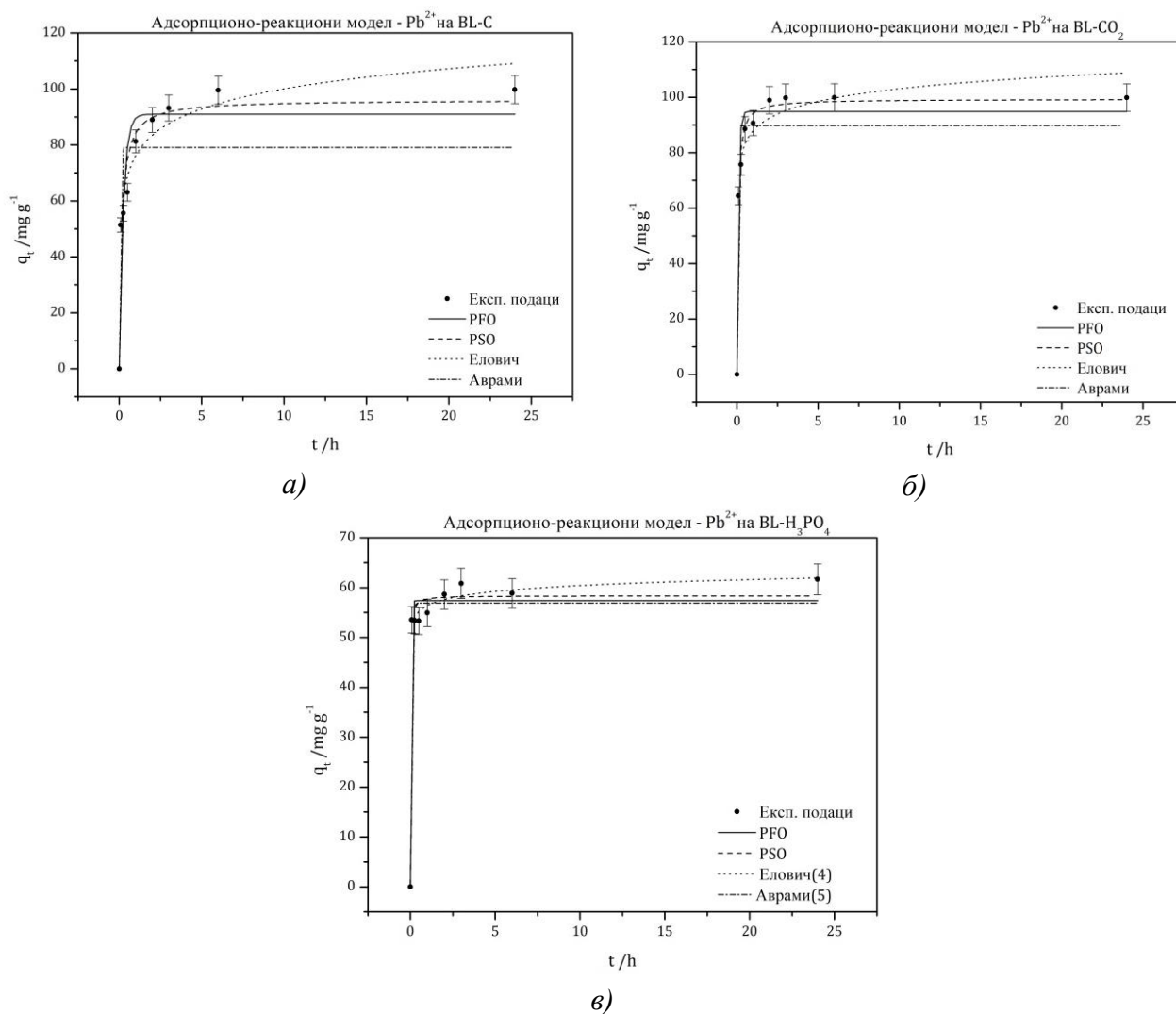


Слика 3.2.7.2.3: Изотерме адсорпције олова (Pb^{2+}) из водених раствора, адсорбентима BL-C, BL-CO₂ и BL-H₃PO₄ на температури 25°C: експериментални подаци у поређењу са предвиђеним моделима.

- Олово (Pb^{2+}) – адсорпционо-реакциони модели

Естимирани параметри адсорпционо-реакционих модела за олово и статистичка процена поузданости одређених вредности параметара приказани су у Табели 3.2.7.2.2 која се налази у прилогу. Поређење експерименталних података и предвиђања модела приказани су на Слици 3.2.7.2.4.

У сличају адсорбената BL-C и BL-H₃PO₄, Елович кинетички модел даје најбоље резултате ($R^2 > 0.96$ и $R^2 > 0.99$, респективно). За BL-CO₂, модел псеудо-првог реда показује најбоље предвиђање ($R^2 > 0.99$). Овај модел даје добра предвиђања и за друга два адсорбента. У Аврамијевој кинетици, параметар n има исту вредност за све угљеничне материјале ($n = 0.01$), што указује на сличне механизме адсорпције олова. Статистички, адсорбент BL-CO₂ се издваја, јер модел псеудо-првог реда сугерише да корак који ограничава брзину може бити хемисорпција, која подразумева јаке интеракције између сорбента и сорбата, док се уобичајено претпоставља да овај модел подразумева физисорпцију, са слабијим интеракцијама.

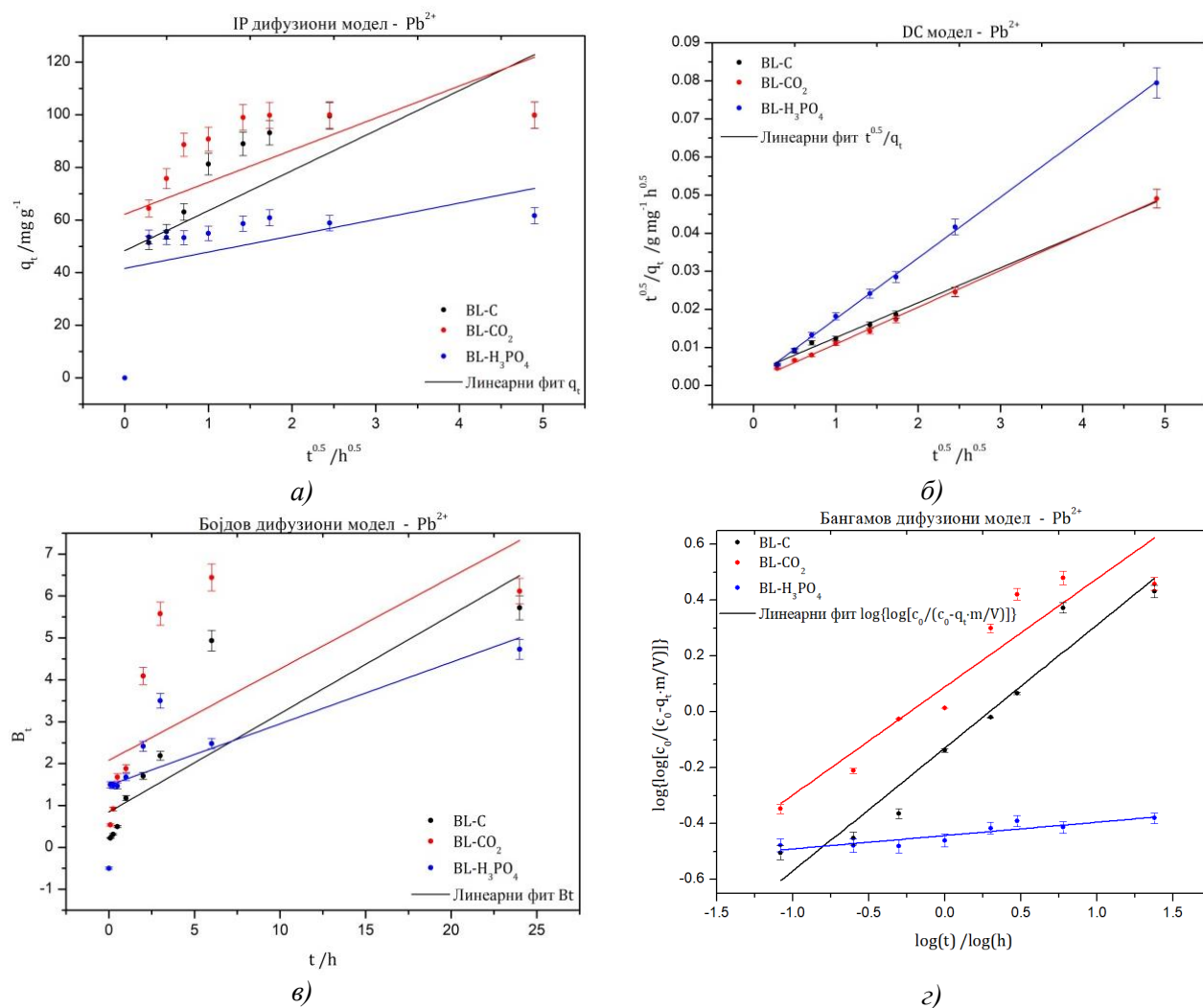


Слика 3.2.7.2.4: Адсорпција по јединици масе узорка BL-C, BL-CO₂ и BL-H₃PO₄ за 24h уклањања олова (Pb^{2+}) из водених раствора са почетном концентрацијом 100 mg/L: експериментални подаци у поређењу са предвиђеним моделима.

За BL-CO₂, адсорпција је веома брза у првих 30 минута, након чега се брзина „узимања“ метала смањује и успоставља се плато засићења. У случају BL-C, овај ефекат се примећује након једног сата. У почетку, места за адсорпцију су доступна, што је омогућило брзу адсорпцију олова, али како површинска места бивају заузета, процес адсорпције се успоравао.

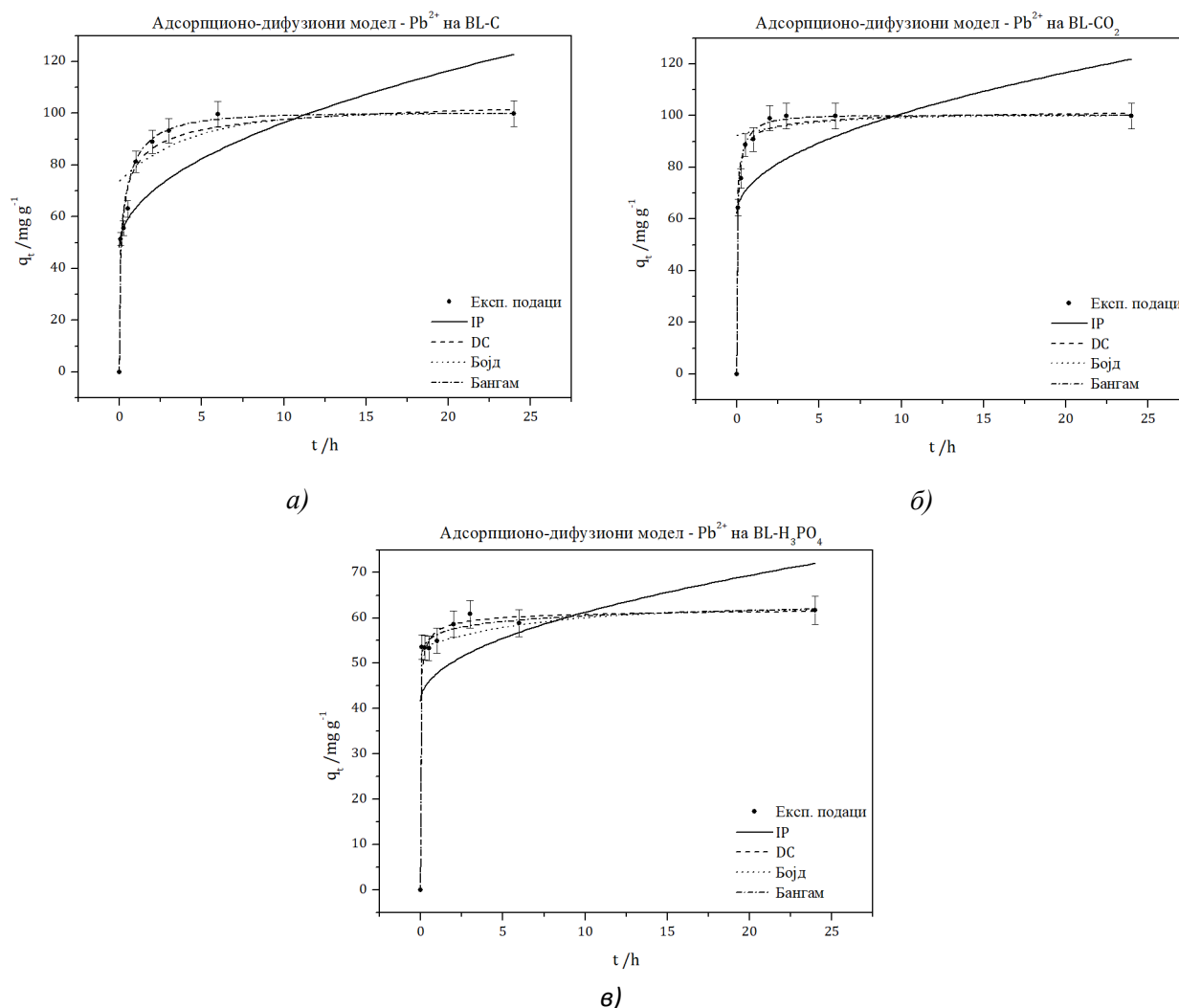
• Олово (Pb^{2+}) – адсорпционо-дифузиони модели

Резултати слагања експерименталних података са моделима адсорпционе дифузије приказани су на Слици 3.2.7.2.5. Линеје на Сликама 3.2.7.2.5а и 3.2.7.2.5в за интра-честични и Бојдов модел не пролазе кроз координатни почетак што указује на различите механизме који контролишу брзину адсорпције олова. На основу процењених параметара модела и њихове статистичке оцене (Табела 3.2.7.2.3 - прилог), кинетика адсорпције олова на свим испитиваним адсорбентима успешно се описује дифузионо-хемисорпционим моделом ($R^2 > 0.99$). Међутим, вишелинијски пресеци на Слици 3.2.7.2.5а и процењена вредност параметра C интра-честичног дифузионог модела, указују да је адсорпција олова под утицајем како дифузије кроз филм тако и интеракција на површини адсорбената.



Слика 3.2.7.2.5: Линеарно уклапање адсорпционо-дифузионих модела за олово; а) интра-честицна дифузија; б) дифузионо-хемисорпциона дифузија; в) Бојдова дифузија; г) Бангамова дифузија.

Код адсорбента BL-CO₂, посебно је већи ефекат граничног слоја (Табела 3.2.7.2.3 - прилог). Анализом зависности k_t у зависности од $t_{0.5}$, уочава се да дијаграми не пролазе кроз координатни почетак, али линеарни сегменти потврђују присуство интра-честицне дифузије. Ово одступање показује да транспорт унутар честица није једини корак који ограничава брзину. Поређењем величина Pb²⁺ јона и родамина Б, величина Pb²⁺ јона је значајно мања што уз смањење величине сорбента и повећања специфичне површине, доводи до већег ефекта граничног слоја. У периоду од око 2% контактеног времена, доминира дифузија граничног слоја или комбинација дифузије и површинске сорпције. Анализа из Табеле 3.2.7.2.2 и Слика 3.2.7.2.6 показује да хемисорпција након тог времена постаје доминантна, и на брзину утичу величине сорбента и концентрације загађивача. Слаба усаглашеност са моделом псеудо-првог реда указује да адсорпциони процес не прати једноставну кинетику. Насупрот томе, боља усаглашеност са моделима интрачестицне дифузије сугерише да је дифузија унутар честица доминантан механизам у процесу адсорпције.

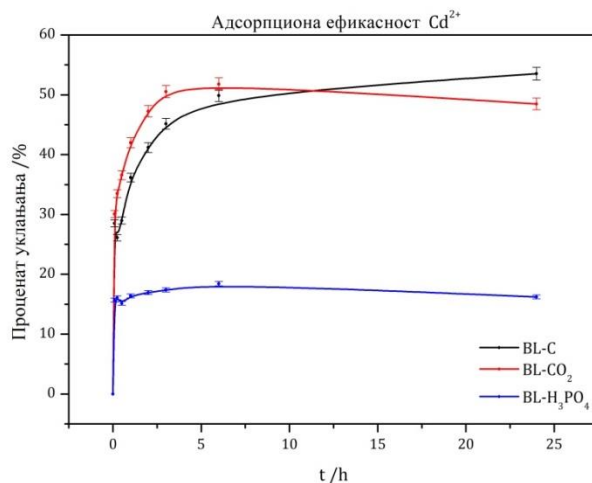


Слика 3.2.7.2.3: Адсорпција по јединици масе узорка BL-C, BL- CO_2 и BL- H_3PO_4 за 24h уклањања олова (Pb^{2+}) из водених раствора са почетном концентрацијом 100 mg/L: експериментални подаци у поређењу са предвиђеним адсорпционо-дифузионим моделима.

Може се закључити да адсорпцију Pb^{2+} јона на BL- CO_2 (и/или BL-C) углавном контролише комбинација дифузије и хемисорпције, што важи за 99% времена процеса. Овај механизам је погодан за адсорпцију тешких метала на хетерогеним површинама [185]. Специфично, константа дифузије-хемисорпције је највећа за BL- CO_2 (Табела 3.2.7.2.3), што указује на већу доступност површине за мање молекуле загађивача и краћу удаљеност коју адсорбат мора прећи до активних места сорпције.

3.2.7.2. Кинетика адсорпције кадмијума (Cd^{2+}) на BL-C, BL- CO_2 и BL- H_3PO_4

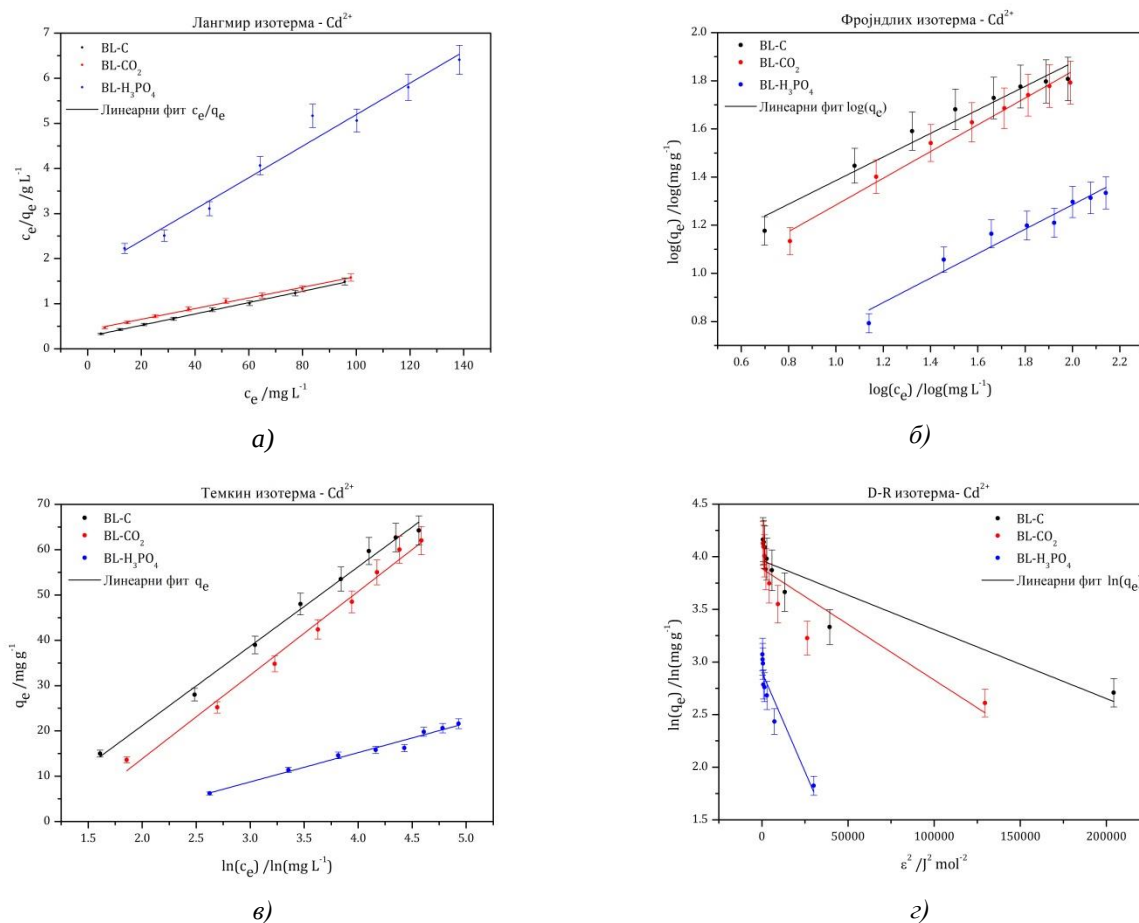
Ефикасност уклањања кадмијума (Cd^{2+}) из водених раствора показују значајне разлике у зависности од врсте адсорбента: BL-C, BL- CO_2 и BL- H_3PO_4 . За адсорпцију на BL-C и BL- CO_2 , ефикасност уклањања износи 53.5% и 48.5%, док је на BL- H_3PO_4 значајно нижа, око 16.2%, што је илустровано на Слици 3.2.7.3.1. Очигледно је да адсорпција кадмијума на испитиваним адсорбентима, посебно на BL-C и BL- CO_2 , показује мањи афинитет у поређењу са оловом (Pb^{2+}). Ово је резултат различитих афинитета ка адсорпцији катјона на овим материјалима, о чему ће бити детаљно дискутовано у даљем тексту.



Слика 3.2.7.3.1: Ефикасност уклањања Cd^{2+} из водених раствора ($c_0 = 100 \text{ mg/L}$) користећи узорке BL-C, BL- CO_2 и BL- H_3PO_4 .

• Кадмијум Cd^{2+} – адсорпционе изотерме

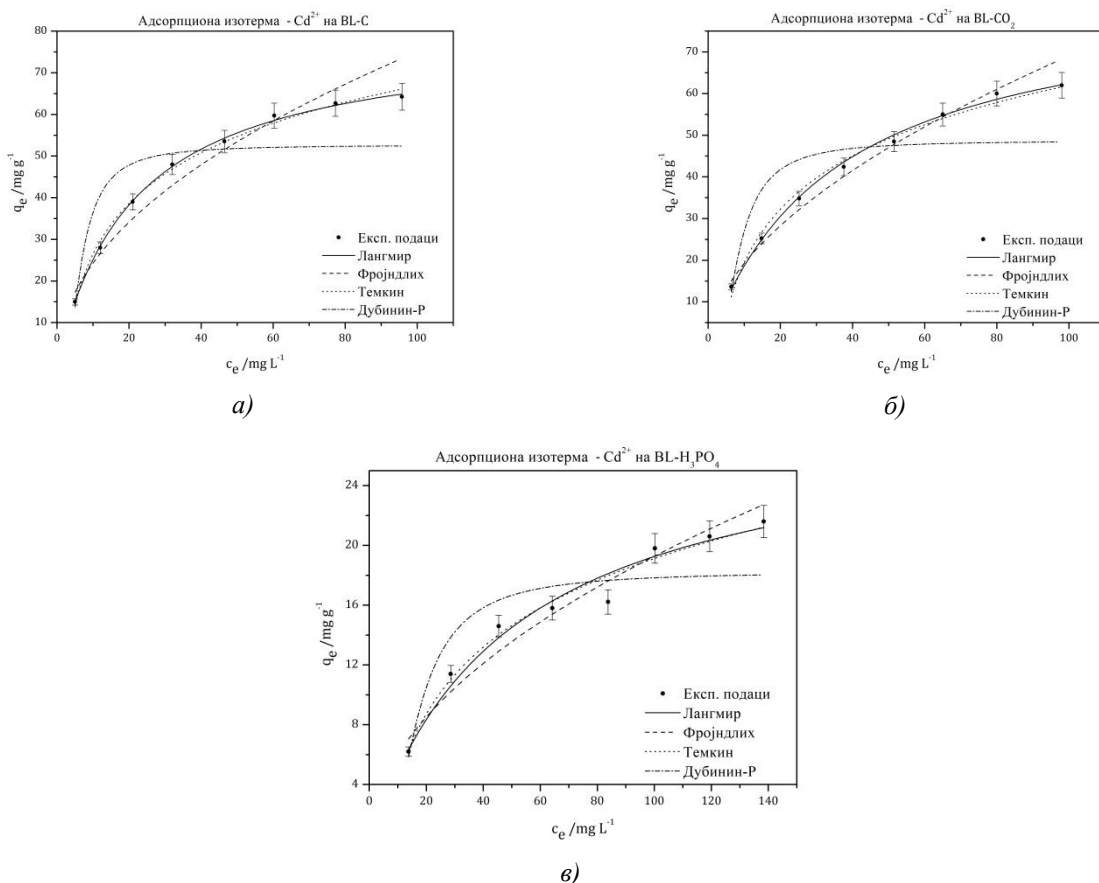
Параметри модела равнотеже адсорпције процењени су из линеарног облика адсорпционих изотерми (једначине 2, 5, 7 и 11), као што је приказано на Слици 3.2.7.3.2. Процењени параметри и израчунате статистичка оцена њихове поузданости су представљени у Табели 3.2.7.3.1 која се налази у прилогу.



Слика 3.2.7.3.2: Постављање линеарних изотерми адсорпције за кадмијум; а) Лангмир; б) Фројндлих; в) Темкин; г) Дубинин-Радушкевич.

Статистички подаци из Табеле 3.2.7.2.1 (прилог) указују да је Лангмирова изотерма најпогоднија за описивање равнотеже у адсорпцији Cd^{2+} на свим угљеничним адсорбентима. Међутим, за адсорпцију на $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$ нешто бољи статистички резултати добијени су применом Темкинове изотерме, као и у случају адсорпције Pb^{2+} . Упркос томе, адсорпција Cd^{2+} на свим испитиваним адсорбентима се може успешно описати Темкиновим моделом, што је приказано на Слици 3.2.7.3.3, где је дато поређење експерименталних вредности и вредности предвиђених моделом са грешком која представља 5% одступања од података.

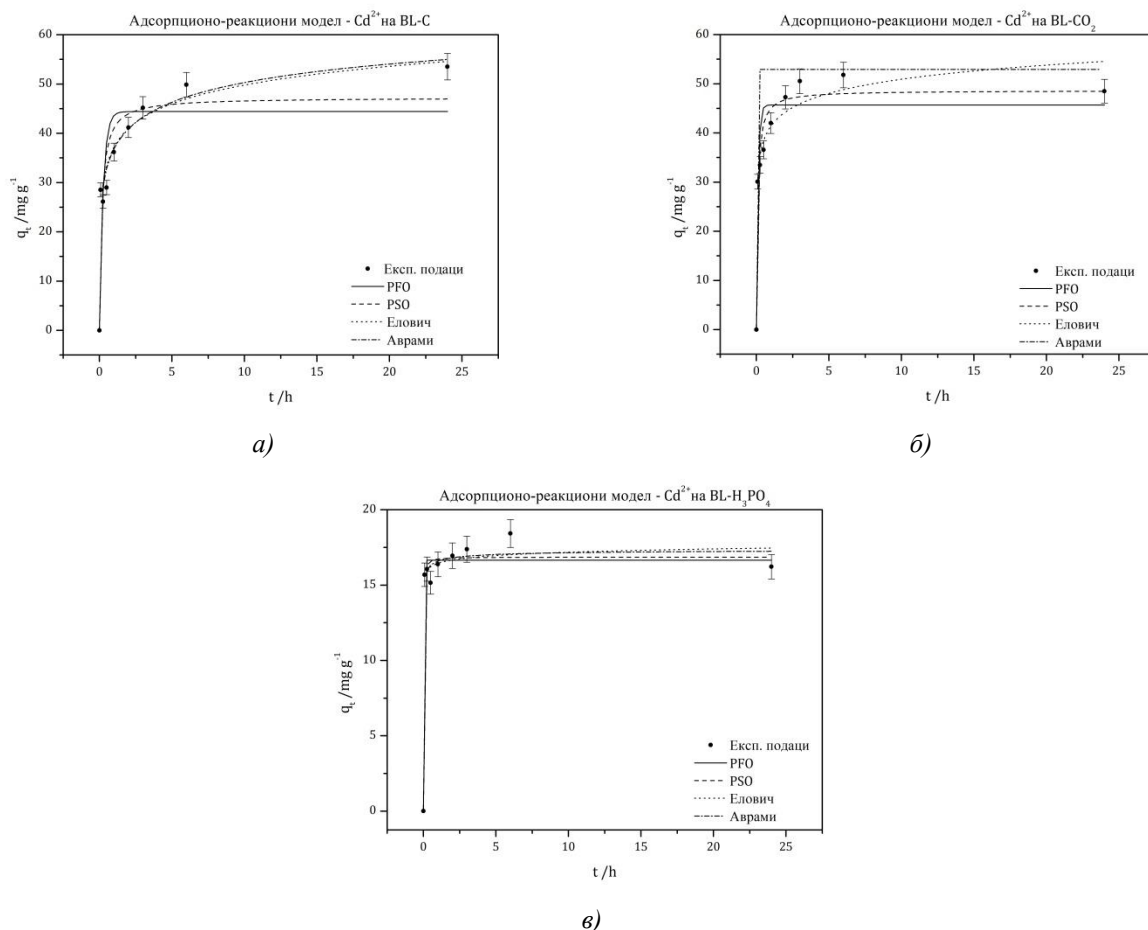
За разматране почетне концентрације, израчунати фактори раздвајања R_L су већи у односу на Pb^{2+} адсорпцију, и износе: 0.12–0.52 за BL-C и 0.18–0.64 за BL-CO_2 , што указује на мање повољну адсорпцију у односу на Pb^{2+} . За $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$, вредности R_L варирају у опсегу од 0.23–0.71 што указује на још мање повољну адсорпцију у поређењу са BL-C и BL-CO_2 , као и у случају Pb^{2+} адсорпције. Вредности просечне енергије адсорпције (E), процењене према једначини 12, износе $\approx 0.28 \text{ kJ/mol}$ за BL-C , 0.22 kJ/mol за BL-CO_2 и 0.11 kJ/mol за $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$, што сугерише да је уклањања Cd^{2+} јона из воденог раствора физички процес.



Слика 3.2.7.3.3: Изотерме адсорпције кадмијума (Cd^{2+}) из водених раствора, користећи узорке BL-C , BL-CO_2 и $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$ на температури 25°C : експериментални подаци у поређењу са предвиђеним моделима.

• Кадмијум Cd^{2+} – адсорпционо-реакциони модели

Процењени параметри модела и њихова статистичка процена приказани су у Табели 3.2.7.3.2 (прилог), док је поређење експерименталних података и предвиђања адсорпционо-реакционих модела представљено на Слици 3.2.7.3.4.



Слика 3.2.7.3.4: Адсорпција по јединици масе узорка BL-C, BL- CO_2 и BL- H_3PO_4 за 24h уклањања кадмијум (Cd^{2+}) из водених раствора са почетном концентрацијом 100 mg/L: експериментални подаци у поређењу са предвиђеним моделима.

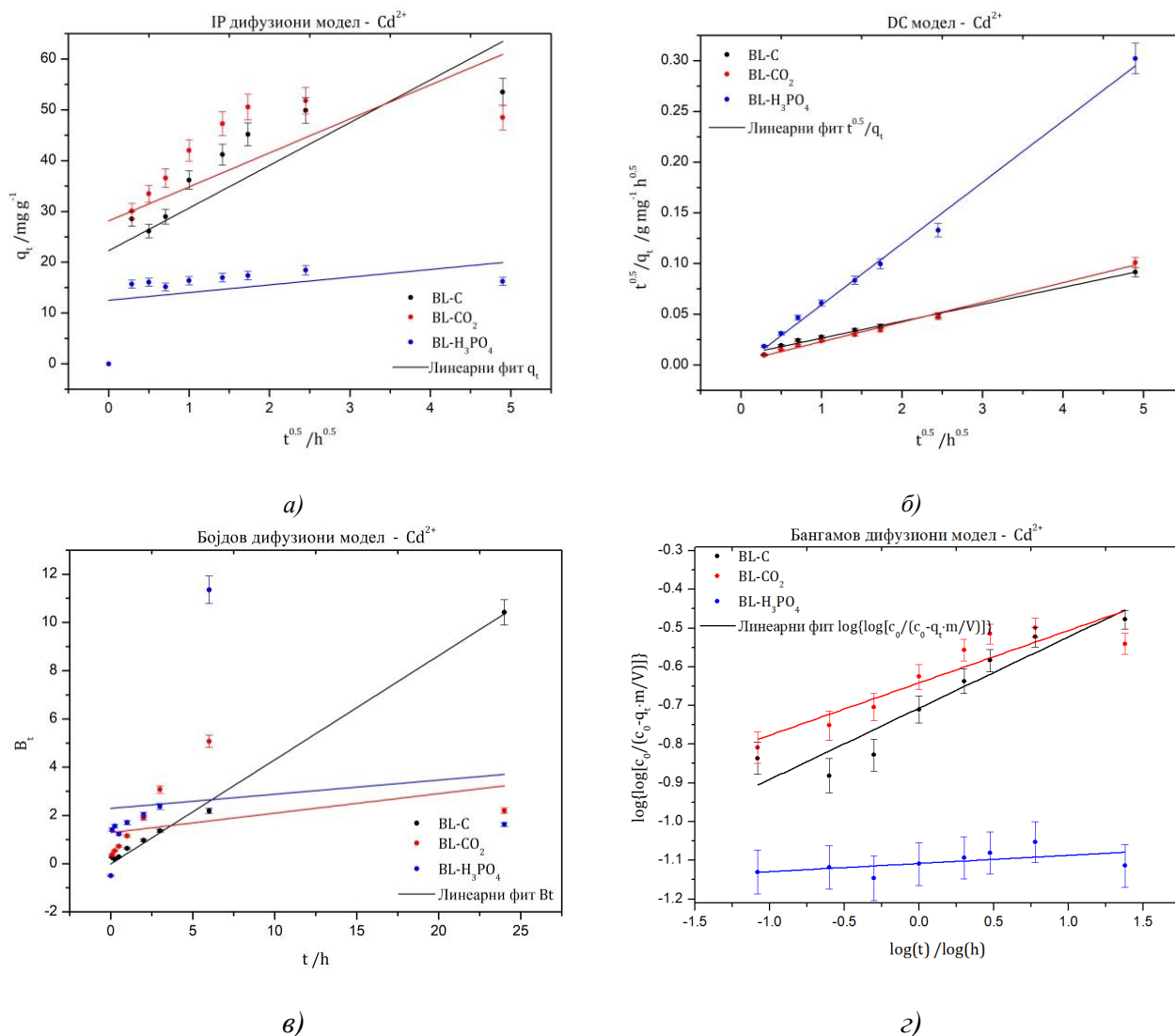
За адсорпцију Cd^{2+} Елович кинетички модел је дао најбоље резултате за све адсорбенте $R^2(\text{COD}) > 0.96$ за BL-C, $R^2(\text{COD}) > 0.95$ за BL- CO_2 и $R^2(\text{COD}) > 0.97$ за BL- H_3PO_4 (Табела 3.2.7.3.2 - прилог). Овај модел указује на хемисорпцију као доминантан механизам процеса. С обзиром на резултате изотерми, физичка адсорпција може бити вишеслојна, где се на адсорбованом монослоју може формирати више додатних слојева.

Параметри α и β (Табела 3.2.7.3.2 – Прилог) указују да је почетна брзина адсорпције највећа код узорка BL- H_3PO_4 и BL- CO_2 . Истовремено, код BL- H_3PO_4 примећена је већа вероватноћа десорпције Cd^{2+} са површине, што није уочено код преостала два адсорбента. Овакво кинетичко понашање се разликује од адсорпције Pb^{2+} , што указује на присуство различитих механизма адсорпције за ова два метална катјона.

Различити механизми адсорпције значајно утичу на ефикасност уклањања контаминаната, што је потврђено и у другим истраживањима која су се бавила биочађима добијеним из биомасе и њиховим модификацијама [186], [187]. Овакво дивергентно понашање у великој мери зависи од почетне концентрације јона метала, као и од оптимизације дозе адсорбента, што је у складу са резултатима приказаним на Слици 3.2.7.3.1.

• Кадмијум Cd^{2+} - адсорпционо-дифузиони модели

Линије приказане на Сликама 3.2.7.3.5а и 3.2.7.3.5в, које се односе на резултате испитивања адсорпције кадмијума моделима интра-честичне и Бојдове кинетике, не пролазе кроз координатни почетак, што указује да процес адсорпције Cd^{2+} није искључиво контролисан унутарчестичном дифузијом, већ да су укључени и други механизми адсорпције.

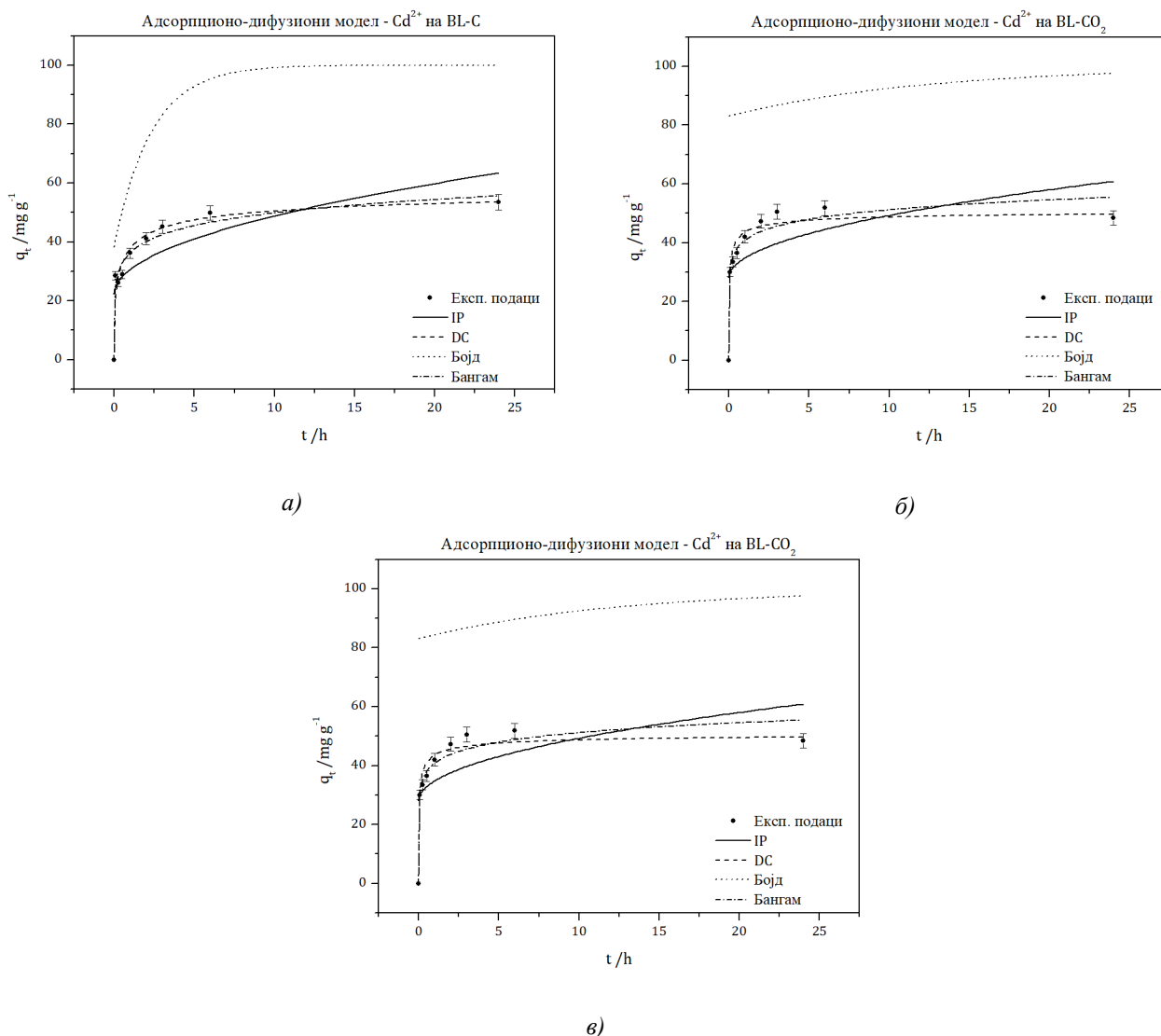


Слика 3.2.7.3.5: Линеарно уклапање адсорпционо-дифузионих модела за кадмијум; а) интра-честична дифузија; б) дифузионо-хемисорпциона дифузија; в) Бојдова дифузија; г) Бангамова дифузија.

На основу процењених параметара модела и статистичких показатеља приказаних у Табели 3.2.7.3.3 (прилог), кинетика адсорпције Cd^{2+} на адсорбентима BL- CO_2 и BL- H_3PO_4 може се успешно описати дифузионо-хемисорпционим моделом, што је у складу и са резултатима адсорпције Pb^{2+} на истим адсорбентима (Табела 3.2.7.2.3 - прилог) ($R^2 > 0.99$). Насупрот томе, за адсорбент BL-C, најбољу сагласност са експерименталним подацима показује Бојдов модел, док дифузионо-хемисорпциони модел у овом случају бележи нешто слабију статистику. Ово указује на значајну улогу интра-честичне дифузије у механизму адсорпције Cd^{2+} на BL-C.

Ипак, упркос бољој статистичкој оцени Бојдовог модела, резултати приказани на Слици 3.2.7.3.6 (поређење експерименталних података и предвиђања модела, уз грешку унутар 5%) показују одступање предвиђених од стварних вредности, што доводи у питање

примењивост самог модела. С друге стране, за адсорбент $BL-H_3PO_4$, константа дифузионо-хемисорпционог модела ($K_{DC} = -769.23077$) има негативну вредност, што указује на неповољну адсорпцију Cd^{2+} на површини хемијски активираниог угљеничног материјала.



Слика 3.2.7.3.6: Адсорпција по јединици масе узорка BL-C, BL- CO_2 и BL- H_3PO_4 за 24h уклањања кадмијума (Cd^{2+}) из водених раствора са почетном концентрацијом 100 mg/l: експериментални подаци у поређењу са предвиђеним адсорпционо-дифузионим моделима.

Дијаграми зависности $k_t - t^{0.5}$ за BL-C и BL- CO_2 не пролазе кроз координатни почетак, што искључује унутарчестичну дифузију као једини ограничавајући механизам. Ипак, присуство линеарних сегмената указује на постојање интра-честичне дифузије као значајног корака у механизму, слично као у случају адсорпције Pb^{2+} .

Међутим, код Pb^{2+} унутрачестична дифузија није доминантно ограничење у транспорту, док код Cd^{2+} дијаграми показују већу блискост координатном почетку (Слика 3.2.7.3.5), што упућује на снажнији утицај унутрашње дифузије. Упоредивањем ових резултата са адсорпцијом родамина Б (Слика 3.2.7.1.5), видљиво је да су одступања на дијаграмима $k_t - t^{0.5}$ минимална, што се може објаснити сличностима у јонским радијусима Pb^{2+} (0.132 nm) и Cd^{2+} (0.103 nm).

Ипак, значајне разлике у понашању Pb^{2+} и Cd^{2+} на адсорбентима BL-C и BL- CO_2 огледају се у вредностима параметара S и k_{id} (Табела 3.2.7.3.3). За Pb^{2+} , вредности константе

С су приближно двоструко веће, што указује на већи утицај граничне дифузије на укупан процес адсорпције, док је код Cd^{2+} тај утицај маргиналан. Веће вредности k_{id} за Pb^{2+} додатно потврђују да је у овом случају гранична дифузија доминантан механизам, праћена унутрашњом дифузијом. При почетној концентрацији од 100 mg/L, гранична дифузија има израженији ефекат на адсорпцију Pb^{2+} , што резултира већим капацитетом у односу на Cd^{2+} . Са друге стране, код Cd^{2+} , повећање почетне концентрације изнад 100 mg/L може довести до акумулације на граничном слоју и тиме повећати укупну количину адсорбованог јона.

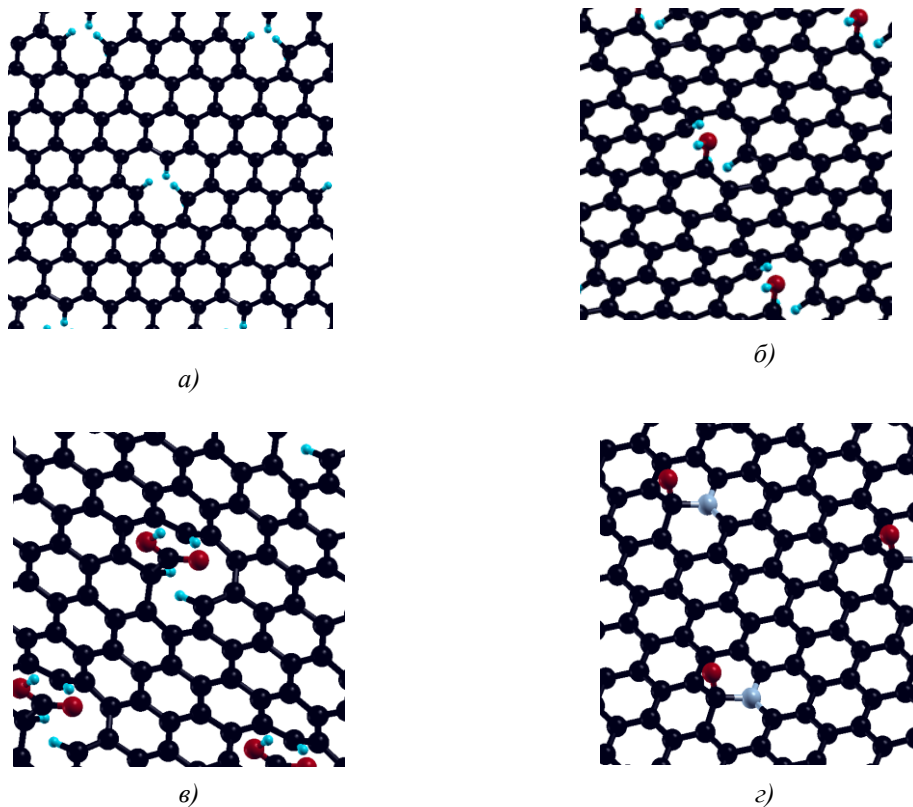
3.2.7.3. Главне последице кинетичких механизма адсорпције у односу на праћене загађиваче и сорбентне материјале

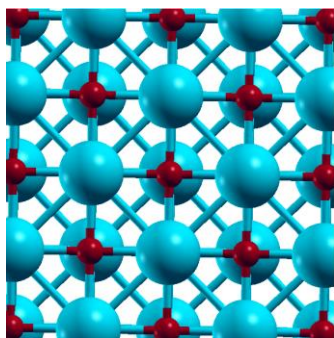
1. За ефикасну адсорпцију родамин Б (RhB) боје, као најоптималнији адсорбент показао се $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$, који омогућава превасходно физичку адсорпцију. Овим се постиже значајно смањење ефекта граничног слоја, при чему механизам дифузије кроз филм постаје доминантан током процеса. Могуће интеракције које доприносе адсорпцији обухватају π - π интеракције између $\text{C}=\text{C}$ двоструких веза или бензенских прстенова RhB молекула и ароматичних структура на површини $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$, водоничне везе формиране између функционалних група адсорбента и молекула боје, као и електростатичке интеракције између негативно наелектрисаних $-\text{COO}^-$ група $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$ и позитивно наелектрисаних N^+ група RhB. Посебно су значајне π - π интеракције услед присуства ароматичних прстенова у структури RhB, што указује на могући синергизам између π - π интеракција и водоничних веза. Ове синергијске интеракције потенцијално појачавају процес адсорпције. Електростатичке интеракције додатно утичу на ефикасност уклањања боје, побољшавајући везивање RhB за површину адсорбента. Свеукупно, $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$ показује изузетан адсорпциони капацитет и представља веома ефикасан адсорбент за уклањање RhB боје из водених раствора.
2. Најефикаснији адсорбенти за уклањање Pb^{2+} јона су BL-C и BL-CO_2 , при чему се процес адсорпције одвија комбиновано – кроз физичку и хемијску адсорпцију. Повећан ефекат граничног слоја и механизам који укључује дифузију у поређену са хемисорпцијом играју кључну улогу у ефикасном задржавању јона. У оквиру идентификованих механизма, уочене су специфичне интеракције између Pb^{2+} јона и $\text{C}=\text{O}$ група на површинама BL-C и BL-CO_2 адсорбената. Додатно, постоје докази о формирању електростатичких интеракција између Pb^{2+} и $-\text{COO}^-$ анјона. У поређењу са $\text{BL-H}_3\text{PO}_4$, Pb^{2+} показује афинитет ка везивању са фосфатним и хидроксилним функционалним групама, што указује на присуство више путева хемисорпције. Посебно је интересантна потенцијална интеракција Pb^{2+} са $-\text{SO}_3^{2-}$ групама на површини BL-CO_2 , где долази до формирања стабилне арагонитне структуре услед хемијске адсорпције Pb^{2+} у облику PbCO_3 . Овај процес подразумева стварање нових хемијских веза, што може довести и до површинске преципитације између Pb^{2+} и замењивих металних јона присутних на адсорбенту [188]. Поред тога, Pb^{2+} показује афинитет ка везивању на „меке базе“ π -електронских облака, карактеристичних за базалне равни графитне структуре и активног угља, што додатно унапређује ефикасност адсорпције [188]. Све ове интеракције доприносе високом капацитету задржавања Pb^{2+} на BL-C и BL-CO_2 , што их чини изузетно погодним материјалима за уклањање тешких метала из водених раствора.
3. За умерену адсорпцију Cd^{2+} јона, као најпогоднији адсорбенти идентификовани су BL-C и BL-CO_2 , при чему се процес одвија уз допринос и физичке и хемијске адсорпције. Током овог процеса, ефекат граничног слоја је значајно смањен, док доминантну улогу има механизам интра-честичне дифузије. Иако се сличан механизам уочава и код адсорпције Pb^{2+} , специфичност Cd^{2+} лежи у могућности

његове имобилизације у калцитовим структурама унутар синтетизованих угљеничних адсорбената, попут BL-C и BL-CO₂. Упркос томе, Cd²⁺ показује мањи афинитет у односу на Pb²⁺, што се може приписати разликама у дебљини граничног слоја као и структури адсорбената. Cd²⁺ се адсорбује на кисеоничним функционалним групама, али је адсорпција на активном угљу ограничена бројем доступних активних места на базалним равнима. Претходна истраживања указују да је активни угаљ добијен из шећерне трске ефикасан за уклањање Pb²⁺ (ефикасност 84.15%), док BL-CO₂ показује још боље резултате (~99.9%). Са друге стране, хемијски активирани угљеви добијени из листова показују потпуно уклањање Pb²⁺, али само 83.5% ефикасности за Cd²⁺. Наши резултати су у складу са литературом у случају Pb²⁺, али значајно нижи за Cd²⁺ (~48.5%). У адсорпцији Cd²⁺ на микропорозним угљеничним материјалима, као што су BL-C и BL-CO₂, интра-честична дифузија представља главни ограничавајући механизам. Запремина пора ових адсорбената, као и параметри преноса масе из раствора на адсорбент, који зависе од почетне концентрације загађивача, имају значајан утицај на укупну ефикасност адсорпције.

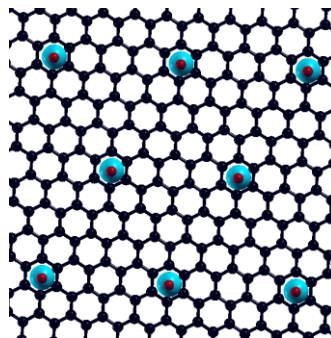
3.2.8. Резултати DFT прорачуна

DFT прорачуни су коришћени за детаљније разумевање природе интеракција између површине угљеника и испитиваних метала. Најзначајније карактеристике површине, као што су OH-групе, COOH-групе, амидо-групе и ивице, потврђене GC-MS анализом, моделоване су као дефекти на графенској површини (Слика 3.2.8.1).





д)

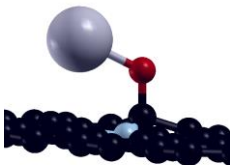
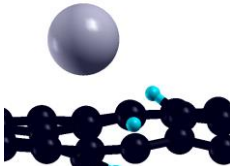


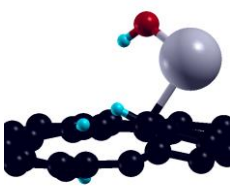
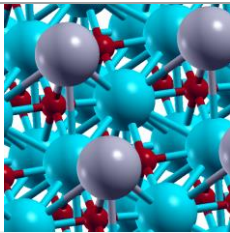
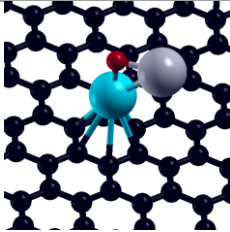
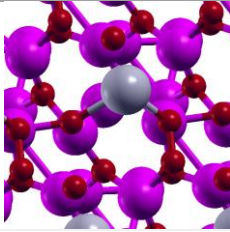
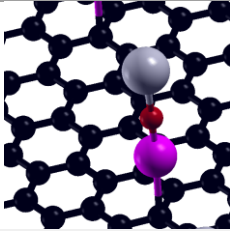
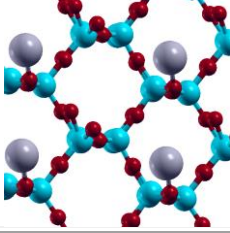
ђ)

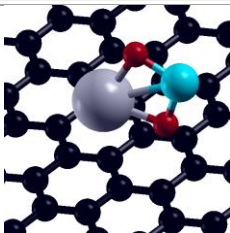
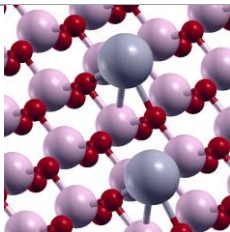
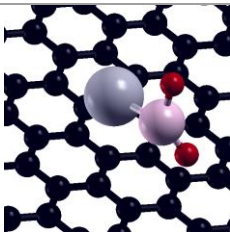
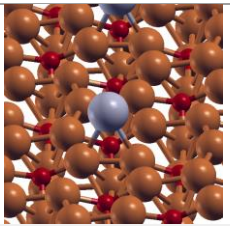
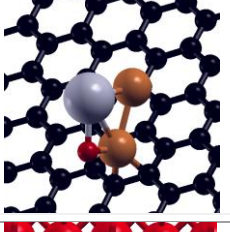
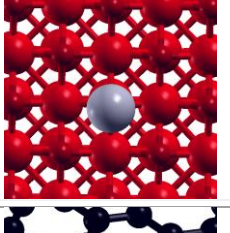
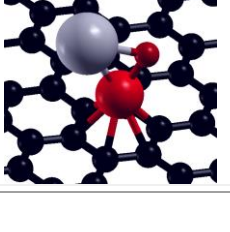
Слика 3.2.8.1: Испитани површински модели су: а) Н-засићена моноваканција (модел голе ивице), б) ОН-дефект, в) СООН-дефект, г) амидо-дефект, д) пример СаО (001) плоче, ђ) пример малог кластера СаО на графену. шифра боја: С – црна, О – црвена, N – сива, Са и Н – тиркизна.

На основу резултата добијених XRD анализом, кристалне честице металних оксида идентификоване су као структуре у облику 2×2 плоча (CaO , ZnO , MnO_2 , SiO_2 , Cu_2O и FeO) на површини графена. У циљу бољег разумевања интеракције адсорбата и адсорбента, кристалне честице су додатно моделоване као метал-оксидни кластери депоновани на голој графенској површини. Енергије адсорпције неутралних Pb^{2+} и Cd^{2+} атома на различитим површинама приказане су у Табели 3.2.8.1. Из табеле се види да се Pb^{2+} и Cd^{2+} ефикасно адсорбују на већини површина, укључујући угљеник, металне оксидне плоче и металне кластере на графену. Pb^{2+} показује јаку хемисорпцију на свим површинама, осим на FeO плочи, где је адсорпција нестабилна, као и на Н-засићеном MV и СООН-дефекту, где се јавља физисорпција. Pb^{2+} формира снажну хемијску везу са кисеоником-богатим групама. С друге стране, Cd^{2+} јони углавном се физички адсорбују на неметалним дефектним графена (Н-засићеним MV, ОН и СООН дефекти). Међутим, површине неких металних оксида, посебно Cu_2O , SiO_2 и ZnO , показују значајну способност хемијског везивања Cd^{2+} , што указује на доминацију хемисорпције на овим супстратима. Даље, метални кластери депоновани на графену демонстрирају високу ефикасност у везивању Cd^{2+} , што се такође углавном одвија путем хемисорпцијског механизма.

Табела 3.2.8.1: Енергије адсорпције (у eV) неутралних атома метала ($M = \text{Pb}, \text{Cd}$) на кључним горњим местима истраживаних површина модела. шифра боја: С – црна, Fe, О – црвена, N – сива, Са, Si, Н – тиркизна, Zn – магента, Си – старо злато, Mn – розе, М – сива.

Површински модел		$E_{\text{ads}} / \text{eV}$	
Угљеничне карактеристике		Pb	Cd
Амидни-дефект		-3.42	-0.84
Н-засићен MV		-1.15	-0.26

ОН-дефект		-2.58	-0.27
COOH-дефект		-0.56	-0.23
<i>Metal-oxide features</i>			
CaO (001)		-1.809 (O-top) -0.91 (Ca-top)	-0.18 eV (O-top) -0.21 (Ca-top)
CaO/C-кластер		-3.02	-0.889
ZnO (001)		-5.79 (O-top) -5.42 (Zn-top)	-4.15 (O-top) -1.01 (Zn-top)
ZnO/C-кластер		-3.39	-0.989
SiO ₂ (001)		-5.82 (O-top) -1.02 (Si-top)	-0.74 (O-top) -0.14 (Si-top)

SiO ₂ /C-кластер		-3.44	-0.685
MnO ₂ (001)		-2.00 (O-top) -2.63(Mn-top)	-0.23 (O-top) -0.23 (Mn-top)
MnO ₂ /C-кластер		-3.41	-1.38
Cu ₂ O (001)		-3.03 (O-top) -3.30 (Cu-top)	-0.82 (Cu-top) -0.64 (O-top)
Cu ₂ O/C-кластер		-2.96	-1.11
FeO (001)		n.s. ^a	n.s. ^a
FeO/C-кластер		-3.10	-0.57

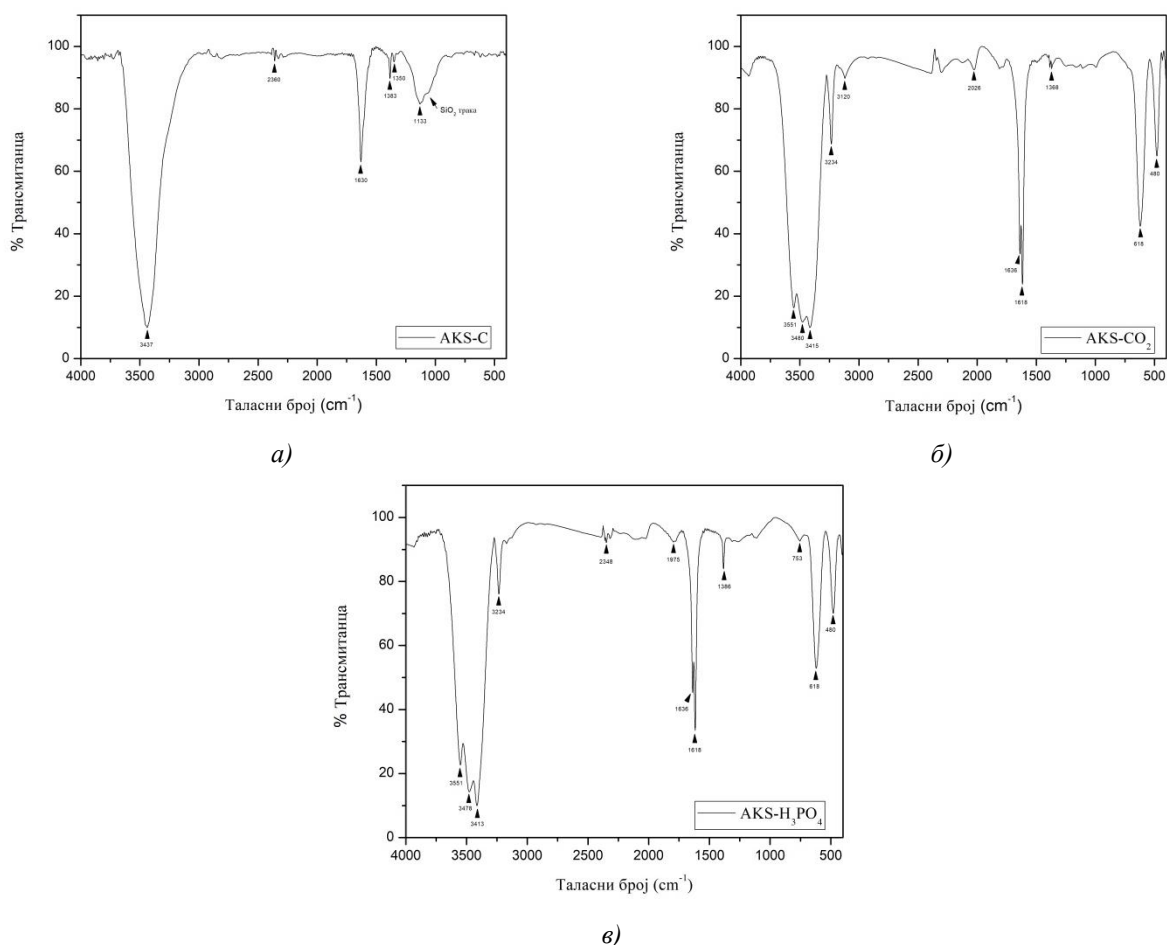
Ове металне честице и једињења која садрже кисеоник на површини адсорбента значајно доприносе укупној ефикасности адсорпције, посебно за кадмијум, и делују као активни центри за везивање Pb²⁺ и Cd²⁺, слично површинским групама графена. Резултати DFT прорачуна су у складу са експерименталним подацима, што потврђује механизме адсорпције и карактеризацију порозних адсорбента произведених од нових материјала из биомасе, као што је лист медвеђег грохја.

3.3. АДсорбенти ИЗ КОШТИЦЕ КАЈСИЈЕ

Кајсија *Prunus armeniaca L.* је члан породице биљака *Rosaceae*, која се широко узгаја у Северној Африци, Азији и Европи [189]. Кајсија је изузетно богата природним киселинама, угљеним хидратима, фенолним једињењима и минералима. У овом контексту, љуске језгра кајсије, као лигноцелулозни (*lignocellulosic* - *LC*) отпад, садрже велике количине киселинских и неутралних детергентских влакана, као и њихове фракције, као што су хемицелулоза, целулоза и лигнин [190]. Стога, као *LC* отпад, *AKS* представља значајан природни извор са великим потенцијалом за производњу био-адсорбента. Међутим као сировина, *AKS* има ограничен потенцијал сорпције [191], што указује на потребу за његовим даљим модификацијама или унапређењу својстава. Ипак, *AKS* као био-адсорбент има потенцијал да се користи у процесима уклањања неорганских и органских загађивача из водене средине [192].

3.3.1. FTIR анализа *AKS-C*, *AKS-CO₂* и *AKS-H₃PO₄*

Резултати FTIR анализе адсорбената *AKS-C*, *AKS-CO₂* и *AKS-H₃PO₄* приказани су на Слици 3.3.1.1а – 3.3.1.1в, респективно. На представљеним спектрима јасно су идентификоване и означене карактеристичне вибрационе траке релевантних функционалних група.



Слика 3.3.1.1: FTIR спектри узорка а) *AKS-C*, б) *AKS-CO₂* и в) *AKS-H₃PO₄*.

Табеле 3.3.1.1 и 3.3.1.2 дају детаљан преглед идентификованих функционалних група присутних на одговарајућим таласним бројевима у FTIR спектрима. FTIR спектар AKS-C (Слика 3.3.1.1a) показује интензивну и широку вибрациону траку на 3437 cm^{-1} , која се приписује истезању О-Н веза у хидроксилним групама [193]. Појава карактеристичне траке на 2360 cm^{-1} указује на присуство атмосферског CO_2 , што се може повезати са адсорпцијом угљен-диоксида из околине (Табела 3.3.1.1) [194]. Изражена трака на 1630 cm^{-1} одговара валентним вибрацијама ароматичних $\text{C}=\text{C}$ веза, што указује на присуство ароматичних структура у добијеном угљеничном материјалу. Ово потврђује очување структурних елемената лигнина током термичке обраде биомасе, будући да је лигнин богат ароматичним прстеновима [195]. Трака на 1383 cm^{-1} може се приписати симетричном истезању $\text{C}=\text{O}$ група, што сугерише формирање нових функционалних група као последицу реакција током карбонизације. Вибрациона трака на 1350 cm^{-1} приписује се присуству *p*-кумаринске киселине, типичне за лигнине у лигноцелулозним материјалима. Ова компонента представља структурну везу између лигнина и целулозе, што указује да је почетни материјал (AKS) богат *p*-кумароилованим јединицама. Поред тога, на таласном броју око 1130 cm^{-1} идентификован је шири вибрациони опсег који припада $\text{C}-\text{O}$ растезању, што указује на присуство алифатичних естарских веза (Табела 3.3.1.1) [196], [197]. Треба напоменути да је на око 1070 cm^{-1} примећено мало „раме“, које се приписује $\text{Si}-\text{O}$ растезању решетке SiO_2 . [198].

Табела 3.3.1.1: FTIR – Функционалне групе у карбонизованом узорку коштице кајсије.

AKS-C		
Фреквенција (cm^{-1})	Природа везе	Типични представник
3437	Растезање вибрације О-Н веза у хидроксилним групама	Целулоза
2360	Атмосферски CO_2	Ослобађање CO_2
1630	Ароматични $\nu(\text{C}=\text{C})$ пик растезања	Ароматичне компоненте присутне у биоугљу
1383	$\text{C}=\text{O}$ растезање вибрације	Лигнин
1350	$\text{C}-\text{O}$ растезање вибрације	<i>p</i> -кумарна киселина из лигнина
1133	$\text{C}-\text{O}$ растезање	Присуство етра

Након физичке активације угљеничног материјала са CO_2 , FTIR спектар AKS- CO_2 (Слика 3.3.1.1b) показује значајне промене у односу на спектар AKS-C (Слика 3.3.1.1a). Вибрациона трака око 3437 cm^{-1} , карактеристична за О-Н истезање у хидроксилним групама, код узорка AKS- CO_2 трансформише се у вишеструку структуру са три раздвојена апсорпциона пика, лоцирана на 3551 cm^{-1} , 3480 cm^{-1} и 3415 cm^{-1} . Ови пикови се приписују: валентним вибрацијама О-Н веза повезаним са присуством алкохола, димерном истезању воде [199] као и вибрацијама карбоксилних О-Н група у структурама сличним бокс-алкохолима [200] (Табела 3.3.1.2). Интензивна трака на 3234 cm^{-1} се приписује О-Н вибрацијама повезаним са формирањем водоничних веза [201], [202]. Присуство мање изражене траке на 3120 cm^{-1} указује на $\text{C}-\text{H}$ валентне вибрације у полинуклеарним ароматичним системима, што је у складу са очекиваним структурним својствима ароматичних једињења у узорку AKS- CO_2 . Додатна потврда овога је и трака на 2027 cm^{-1} , која одговара $\text{C}-\text{H}$ истезању у ароматичним алканима [203]. Два веома интензивна пика на 1636 cm^{-1} и 1618 cm^{-1} , у виду дублета, представљају карактеристичне вибрације истезања: $\text{C}=\text{O}$ група у алдехидима, естрима, карбоксилним киселинама и кетонима (1636 cm^{-1}), као и $\text{C}=\text{C}$ веза у ароматичним структурама (1618 cm^{-1}) [204], [205]. Мања вибрациона трака на 1370 cm^{-1} приписује се вибрационој деформацији О-Н веза у фенолним структурама [206]. Поред тога, оштра вибрациона трака на 618 cm^{-1} (Слика 3.3.1.1b) припада $\text{C}-\text{H}$ везама у ароматичним и хетероатомским једињењима, присутним у AKS- CO_2 . На крају, издужена и

оштра вибрациона трака на таласном броју око 480 cm^{-1} приписује се савијајућој вибрацији Si-O- Si веза, што указује на присуство силицијум диоксида, а овај тип кретања се такође назива премошћавање кисеоника (Слика 3.3.1.16).

Табела 3.3.1.2: FTIR – Функционалне групе у активираним адсорбентима коштице кајсије.

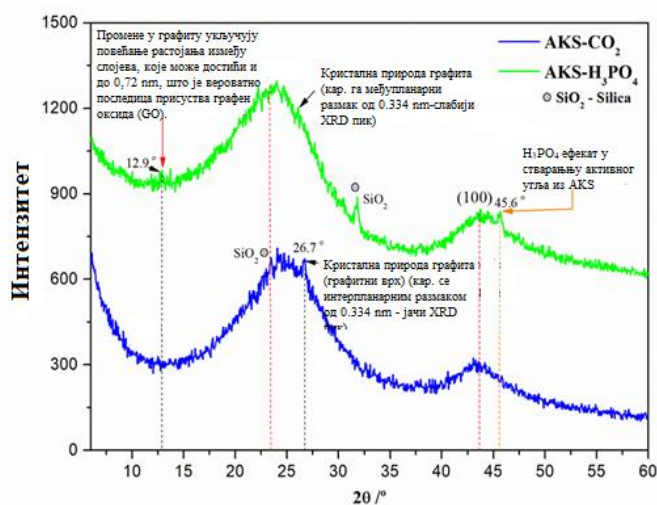
AKS-CO ₂			AKS-H ₃ PO ₄		
Фреквенција (cm ⁻¹)	Природа везе	Типични представник	Фреквенција (cm ⁻¹)	Природа везе	Типични представник
3551	Вибрациона истезања О-Н везе у хидроксилним групама	Алкохол	3551	Вибрациона истезања О-Н везе у хидроксилним групама	Алкохол
3480	Димерна ОН истезања	Водени димер	3478	Димерна ОН истезања	Водени димер
3415	О-Н вибрациона истезања	Присуство фенола, алкохола или карбоксилних киселина	3413	О-Н вибрациона истезања	Присуство фенола, алкохола или карбоксилних киселина
3234	Вибрација О-Н везе са водоничним везивањем	Присуство у физички активираним биочађу	3234	Вибрација О-Н везе са водоничним везивањем	Присуство у хемијски активираним биочађу
3120	Ароматска С-Н истезања у полицикличним системима	Аромати присути у физички активираним биочађу	2348	Р-Н вибрација у естарним једињењима	Р-молекулска специфична функционална група у хемијски активираним биочађу
2027	С-Н (алканске) вибрације у ароматичним једињењима	Аромати присути у физички активираним биочађу	1797	Карбонилна (C=O) вибрација естара	Естри присутни у хемијски активираним биочађу
1636	С=О (група) вибрационо истезање	Присуство алдехида, естара, карбоксилних киселина и кетона у физички активираним биочађу	1636	С=О (група) вибрационо истезање	Присуство алдехида, естара, карбоксилних киселина и кетона у хемијски активираним биочађу
1618	Ароматска скелетна вибрација, С=С истезање	Аромати присути у физички активираним биочађу	1618	Ароматска скелетна вибрација, С=С истезање	Аромати присути у хемијски активираним биочађу
1370	Фенолна ОН девормација (унутар прстена)	Лигнин	1368	Симетрична вибрација С=О карбоксилних група (COO ⁻)	Кисеоник-садржане групе у хемијски активираним биочађу
618	С-Н веза у ароматичним и хетеро-атомским једињењима	Аромати присути у физички активираним биочађу	753	Ароматски угљоводоници (δCH); ароматска С-Н вибрација	Ароматична структура присутна у хемијски активираним биочађу
480	Деформирајући покрети Si-O-Si веза	Силика (SiO ₂)	618	С-Н веза у ароматичним и хетеро-атомским једињењима	Аромати присути у физички активираним биочађу
			480	Деформирајући покрети Si-O-Si веза	Силика (SiO ₂)

Хемијска активација угљеничног материјала помоћу фосфорне киселине доводи до појаве карактеристичних функционалних група, са посебним нагласком на увођење фосфорних једињења у структуру добијеног активираниог угљеника (Слика 3.3.1.1в; Табела 3.3.1.2). FTIR спектар AKS-H₃PO₄ показује присуство вишеструке вибрационе траке око 3551

cm^{-1} , 3478 cm^{-1} и 3413 cm^{-1} , што указује на валентне вибрације О-Н веза у алкохолима, димерним водоничним везама и карбоксилним групама, слично ономе што је забележено и код AKS-CO_2 . Интензитет и морфологија ових трака остали су релативно стабилни у односу на претходно обрађени узорак (Слика 3.3.1.1в). Вибрациона трака на 3234 cm^{-1} , која се такође јавља код AKS-CO_2 , приписује се валентном истезању О-Н веза повезаних са водоничним везама. Значајан доказ увођења фосфорних група јесте појава траке на 2348 cm^{-1} , која се приписује Р-Н истезању у естарским једињењима фосфора [207], што указује на присуство функционалне групе специфичне за Р-молекул у хемијски активираним угљенику. Присуство слабо изражене траке на 1797 cm^{-1} упућује на C=O вибрације у естарским структурама, док дублетне траке на 1636 cm^{-1} и 1618 cm^{-1} (са смањеним интензитетом у поређењу са AKS-CO_2) одговарају вибрацијама C=O у алдехидима, карбоксилним киселинама, естрима и кетонима, као и C=C везама у ароматичним структурама. Оштар и интензиван вибрациона трака на 1383 cm^{-1} припада симетричном истезању C=O везе у депротонираној COO^- групи, што потврђује присуство кисеоникових функционалних група. Вибрациона трака на 754 cm^{-1} се приписује валентним вибрацијама C-H веза у ароматичним структурама, додатно подржавајући присуство таквих једињења у $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ (Слика 3.3.1.1в и Табела 3.3.1.2). Поред тога, трака на 618 cm^{-1} са смањеним интензитетом припада C-H вези у ароматичним и хетероатомским једињењима, као и код AKS-CO_2 . На крају, вибрациона трака на 480 cm^{-1} која задржава исти положај у спектру припада савијању Si-O-Si веза, које су типичне за силицијум диоксид.

3.3.2. XRD анализа AKS-CO_2 и $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$

На Слици 3.3.2.1 приказани су XRD спектри активираних угљеничних материјала AKS-CO_2 и $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$. Уочавају се два изразита, широка дифракциона пика на позицијама $2\theta \sim 26^\circ$ и $2\theta \sim 45^\circ$, који се приписују (002) равни кристалне решетке. Ови сигнали указују на присуство (002) графитних кристалита, али и на значајно учешће аморфних региона у структури материјала. Спектар $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ указује на могуће смањење димензија графитних кристалита, што доводи до поремећаја у унутрашњој структури материјала. Ово смањење кристаличности повезано је са повећањем специфичне површине, што сугерише да се ради о угљеничном материјалу са високом порозношћу и потенцијално ултрафиним честицама. У том контексту, дифракциони пик на $2\theta \sim 26.7^\circ$, који је оштрији и израженији за $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ у односу на AKS-CO_2 , указује на формирање кристаличнијих графитних структура у другом узорку.



Слика 3.3.2.1: XRD спектри за узорке AKS-CO_2 (плава линија) и $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ (зелена линија).

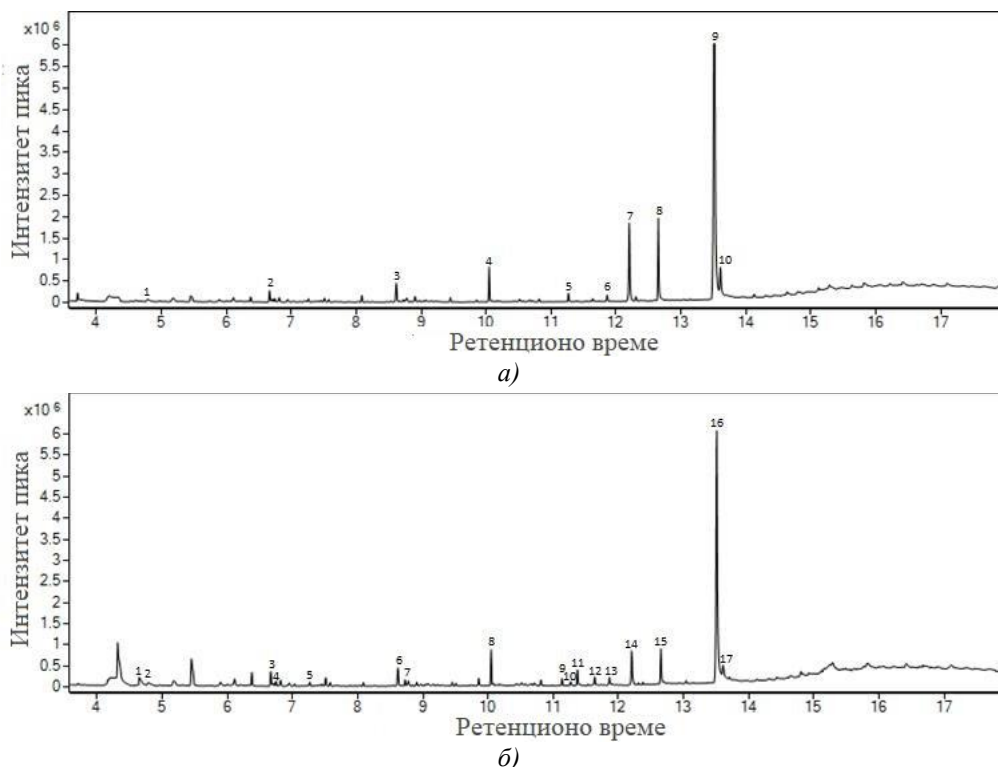
Израчунати индекси кристаличности (CrI), према једначини (51) у поглављу 2.1.5, додатно потврђују наведене закључке: CrI за $AKS-CO_2$ износи 44.37 %, док је за $AKS-H_3PO_4$ значајно нижи и износи 16.73 %. Ови резултати указују да тип активатора и температура активације имају пресудну улогу у формирању различитих типова угљеничних структура.

Значајан је и пик на $2\theta \sim 45.6^\circ$ у спектру $AKS-H_3PO_4$, који се може довести у везу са утицајем H_3PO_4 током процеса активације. Присуство овог пика указује на стварање порозне структуре услед разлагања угљеника у правцу графитних равни. Ова појава додатно потврђује ефективност експерименталних услова и оптимизацију процеса синтезе. Дифракциони пик на $2\theta \sim 12.9^\circ$, уочен само у узорку $AKS-H_3PO_4$, приписује се графитним променама које доводе до повећања међуслојног размака на приближно 0.72–0.73 nm, што је индикативно за формирање графен оксида. Иако фосфорна киселина има ограничена оксидациона својства, на температурама око 800 °C она уводи кисеоник у графитне структуре, што доводи до формирања различитих функционалних група, као што су C=O, C-N, COOH и C-O-C.

Додатни дифракциони пикови на $2\theta \approx 22.2^\circ$ ($AKS-H_3PO_4$) и $2\theta \approx 23.5^\circ$ ($AKS-CO_2$) указују на присуство аморфног SiO_2 [208], док пик на $2\theta \approx 31.8^\circ$ у спектру $AKS-H_3PO_4$ потврђује присуство кристалног кварца [209]. Ови резултати истичу значај радне температуре у формирању мањих графитних структура и кристализације силицијум диоксида при карбонизацији.

3.3.3. GC-MS анализа $AKS-CO_2$ И $AKS-H_3PO_4$

На Слици 3.3.3.1 приказани су GC-MS хроматограми активираних узорка $AKS-CO_2$ и $AKS-H_3PO_4$. Идентификоване органске компоненте, добијене анализом масених спектра, дате су у Табелама 3.3.3.1 и 3.3.3.2, респективно за сваки адсорбент.



Слика 3.3.3.1: GC-MS спектри за активиране узорке коштице кајсије; а) $AKS-CO_2$ и б) $AKS-H_3PO_4$.

У складу са термо-хемијском конверзијом и процесима активације физичким и/или хемијским средствима, адсорбент AKS-CO₂ садржи амиде (нпр. 9-октадеценамид), масне амиде (попут хексадеканамида), као и естре (додецил акрилат). Ова композиција указује на потенцијал AKS-CO₂ за пречишћавање и деколоризацију течних хемијских производа. Такође, AKS-CO₂ представља активни угљенични материјал обогаћен азотом, са могућношћу елиминисања широког спектра загађивача отпадних вода. Међутим, примена овог типа активног угљеничног материјала може бити ограничен због C-H и C=O коњуџије која се формира на површини, што зависи од температуре карбонизације и методе активације угљеничног материјала.

Табела 3.3.3.1: Подаци о времену задржавања, једињења и класа органских једињења, и м/з однос, за AKS-CO₂.

Бр.	РТ (min)	Једињење	Класа органског једињења	Однос m/z
1	4.787	Метокси-фенилоксим	Оксим	133, 151, 135, 73
2	6.664	1-додецане	Алкен	43, 56, 55, 41
3	8.619	1-хлордодекан	Халоген алкан	43, 57, 91, 41
4	10.047	Додецил-акрилат	Естар	55, 41, 43, 27
5	11.266	Хексадеканитрил	Нитрил	97, 57, 43, 110
6	11.862	Додецил-3-меркаптопропаноат	Естар	43, 57, 41, 55
7	12.204	Олеанитрил	Нитрил	41, 55, 43, 122
8	12.651	Хексадеканамида	Амид	59, 72, 43, 41
9	13.508	9-октадеканамида	Амид	59, 72, 55, 41
10	13.606	Октадеканамида	Амид	59, 72, 43, 41

Узорак AKS-H₃PO₄ показује сличне резултате као физички активирани угљенични материјал, али садржи амиде, масне амиде, нитриле и естре. Индентификована једињења представљају важне интермедијере у фармацеутској индустрији и индустрији полимера, а такође се могу користити као сировина за производњу материјала који се примењују у третманима тканине, средствима за чишћење и производима личне хигијене [176], [210]. Сва индентификована једињења садрже функционалне групе као што су -CONH₂, C≡N, C=O и COOH, што указује на велике могућности активну адсорпцију органских једињења и тешких метала [211]. На основу добијених резултата и XRD анализе, угљенични адсорбенти на бази графен оксида могу бити изузетно ефикасни у третману вода, односно њиховог пречишћавања од органских и неорганских загађивача [212], [213].

Табела 3.3.3.2: Подаци о времену задржавања, једињења и класа органских једињења, и м/з однос, за AKS-H₃PO₄.

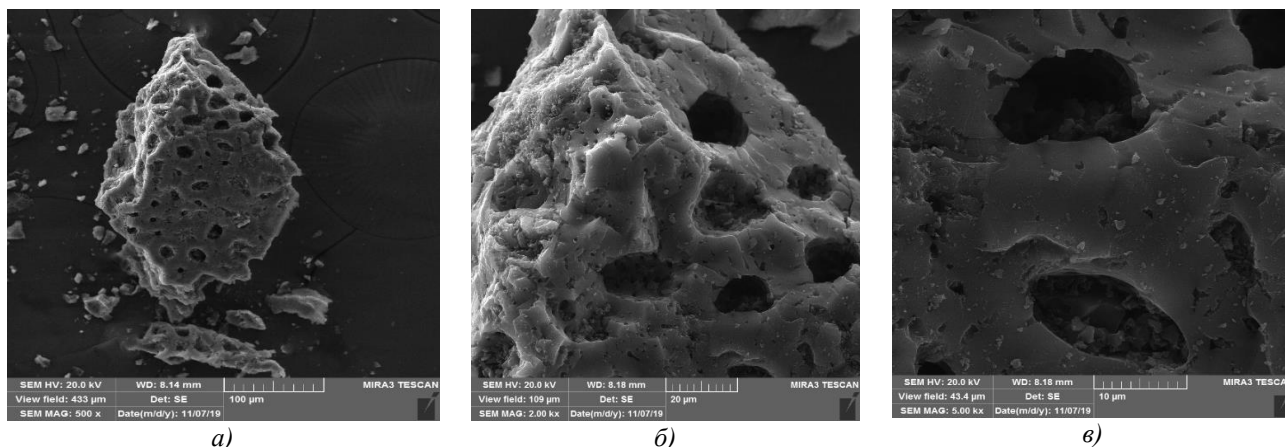
Бр.	РТ (min)	Једињење	Класа органског једињења	Однос m/z
1	4.646	Изопентил-ацетат	Естар	43, 70, 55, 87
2	4.787	Метокси-фенилоксим	Оксим	133, 151, 135, 73
3	6.664	1-додецан	Алкен	43, 56, 55, 41
4	6.746	2-додецан	Алкен	55, 43, 41, 56
5	7.265	Хексадекан	Алкан	57, 43, 71, 85
6	8.619	1-хлордодекан	Халоген алкан	43, 57, 91, 41
7	8.777	Хексадекан	Алкан	57, 43, 71, 85

8	10.047	Додецил-акрилат	Естар	55, 41, 43, 27
9	11.134	Хекс-3-ил-изобутил-фталат	Естар	149, 57, 150, 223
10	11.268	Хексадеканирил	Нитрил	97, 57, 43, 110
11	11.372	Метил-хексадеканат	Естар	74, 87, 43, 41
12	11.634	Бутил-2-фенил-фталат	Естар	149, 223, 150, 205
13	11.862	Додецил-3-меркаптопропаноат	Естар	43, 57, 41, 55
14	12.204	Олеанитрил	Нитрил	41, 55, 43, 122
15	12.651	Хексадеканамид	Амид	59, 72, 43, 41
16	13.508	9-октадеканамид	Амид	59, 72, 55, 41
17	13.606	Октадеканамид	Амид	59, 72, 43, 41

3.3.4. SEM анализа угљеничних материјала AKS-C, AKS-CO₂ и AKS-H₃PO₄

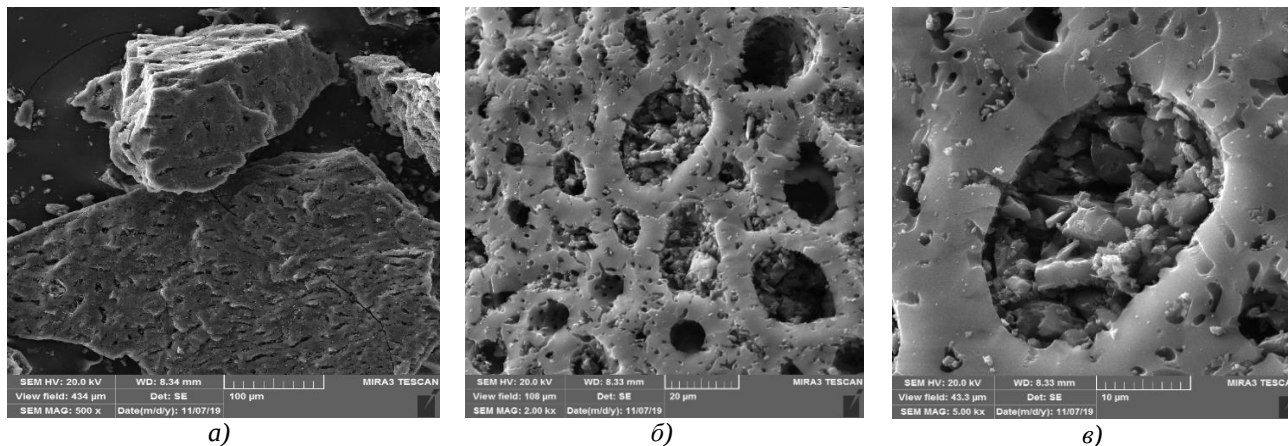
Морфолошка анализа угљеничних материјала AKS-C, AKS-CO₂ и AKS-H₃PO₄ изведена је SEM методом како би се испитале текстуалне разлике настале током карбонизације и активације. Представљене микрографије (Слике 3.3.4.1–3.3.4.3) омогућавају поређење структуре и развијености порозности између поменутих угљеничних материјала.

Код AKS-C, добијени угљенични материјал показује изражено порозну структуру (Слика 3.3.4.1а), са грубом текстуром и неравномерно распоређеним порама различитих величина (Слика 3.3.4.1б). Оваква неправилна морфологија карактерише се присуством бројних шупљина на површини (Слике 3.3.4.1б и 3.3.4.1в), што указује на деформације настале као последица термичке обраде током процеса карбонизације. Током овог процеса долази до ослобађања испарљивих органских једињења из структуре лигноцелулозног прекурсора, што доводи до појаве скупљања и структурног распада (Слике 3.3.4.1а и 3.3.4.1б). Разлагањем биомасе на високим температурама формира се чврст угљенични материјал, при чему се развија неправилна и хетерогена порозна структура. Идентификоване поре обухватају макропоре пречника у распону од приближно 2 μm до 25 μm (Слика 3.3.4.1б–в), као и микропоре са релативно глатком унутрашњом површином (Слика 3.3.4.1в), што указује на изражену морфолошку разноврсност унутар анализираног узорка.



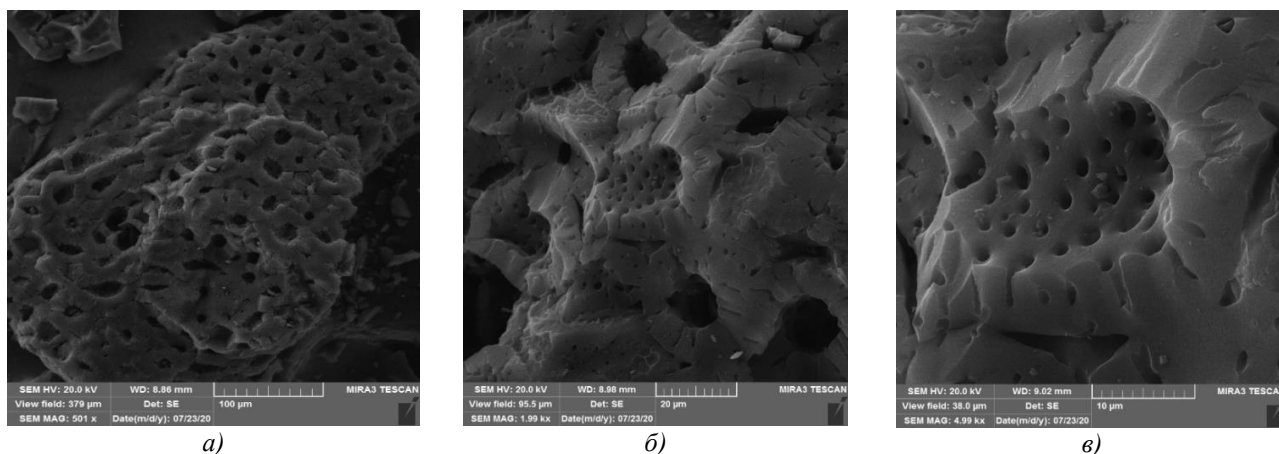
Слика 3.3.4.1: SEM микрографија карбонизованог материјала (AKS-C) на различитим увећањима; а) 500х, б) 2000х и в) 5000х.

Два различита приступа процесу активације доводе до формирања различитих морфолошких карактеристика угљеничних материјала. Узорак AKS-CO₂, који је активиран помоћу CO₂, показује слојевиту структуру, што је последица повећаног степена графитизације овог материјала (Слика 3.3.4.2а), са наглашеном тенденцијом раста кристаличности. Као резултат, поре постају много уже, а површина узорака AKS-CO₂ је глатка (Слика 3.3.4.2б и 3.3.4.2в).



Слика 3.3.4.2: SEM микрографија физички активираниог материјала (AKS-CO₂) на различитим увећањима; а) 500х, б) 2000х и в) 5000х.

Када се упореде SEM резултати узорака AKS-C и AKS-CO₂, примећује се да су морфологије ових узорака у великој мери сличне. Иако оба узорка имају структуру која се може сматрати „тврдим угљеником“ (Слика 3.3.4.1в и 3.3.4.2в), адсорбент AKS-CO₂ има значајан број малих пора распоређених на равнијим површинама, као и нека насумична удубљена (Слика 3.3.4.2б). Поред тога, при већим увећањима, у AKS-CO₂ су идентификоване мале поре које окружују удубљења „јаме“ (Слика 3.3.4.2в)



Слика 3.3.4.3: SEM морфологија хемијски активираниог материјала (AKS-H₃PO₄) на различитим увећањима; а) 500х, б) 2000х и в) 5000х.

Са друге стране, узорак AKS-H₃PO₄, који је активиран хемијски уз употребу фосфорне киселине, показује потпуно различиту морфологију. Овај угљенични материјал има сунђерасту структуру (Слика 3.3.4.3а), са јасно дефинисаним и правилно распоређеним порима (Слика 3.3.4.3б и 3.3.4.3в). У поређењу са AKS-CO₂, поре у овом узорку нису распоређене у облику рупица, већ чине шупље сферне структуре, са много хомогенијом расподелом. Поред тога, поре које имају облик елипсе показују глатке „зидове“ и изражене ивице (Слика 3.3.4.3в), што указује на то да је структура угљеничних материјала накнадно реорганизована током хемијске активације. На Сликама AKS-H₃PO₄ такође су примећене

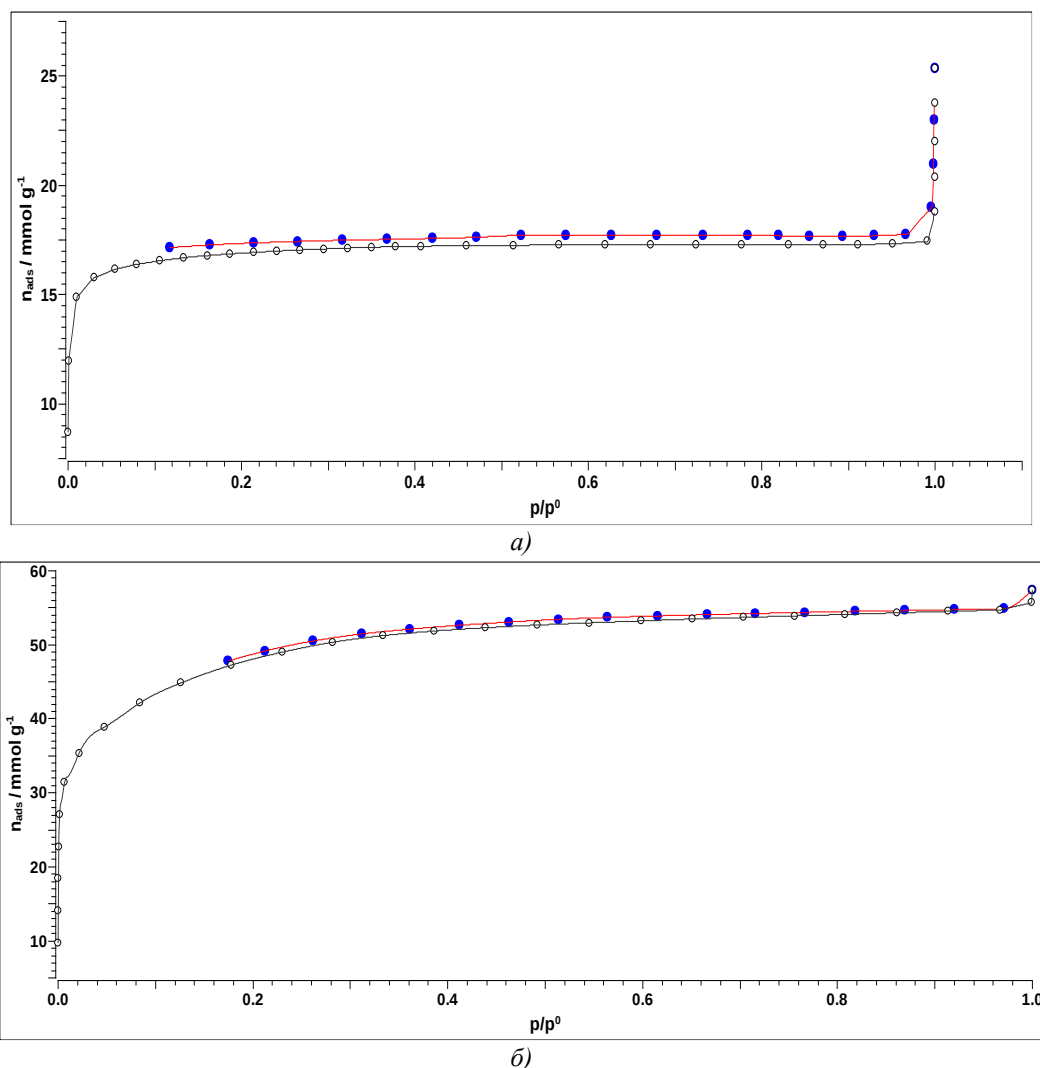
беле тачке (Слика 3.3.4.3б и 3.3.4.3в) на површини активног материјала, што указује на присуство фосфора у структури угљеника, као што је раније описано у литератури [214], [215].

У погледу неорганских компоненти присутних у AKS-C и AKS-CO_2 идентификоване су различите честице које се налазе на површинама угљеничног материјала (Слике 3.3.4.1в и 3.3.4.2в), док је за адсорбент $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ број неорганских честица много мањи, а ово се углавном односи на силицијум диоксид. Укратко, новонастали угљенични материјали разликују се у погледу броја, облика, величине и распореда пора, што је очигледно усмерено избором активационог агенса и температуром активације. Ове разлике у порозности директно утичу на различите способности адсорпције ових материјала за уклањање одабраних загађивача из водених средина.

3.3.5. BET анализа AKS-CO_2 и $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$

Испитивање сорпционих својстава адсорбената AKS-CO_2 и $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ обухвата одређивање специфичне површине, порозности, типова пора и запремине микропора. Специфична површина и порозност угљеничних материјала представљају кључне физичко-хемијске карактеристике које омогућавају процену количине и квалитета активних места. На Сликама 3.3.5.1а и 3.3.5.1б приказане су изотерме адсорпције-десорпције азота (N_2) на температури од 77 K, за узорке AKS-CO_2 и $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$. Црна линија представља грану адсорпције, док је црвена линија грана десорпције. Приказане изотерме илуструју однос између релативног притиска и количине адсорбованог гаса при константној температури, што омогућава анализу порозне структуре и класификацију типа пора присутних у испитиваним материјалима.

Обе изотерме карактерише присуство платоа, при чему је главна разлика у облику изотерме на ниским релативним притисцима (до $\approx p/p_0 = 0.04$) (Слика 3.3.5.1). Изотерма сорпције за физички активирани AKS-CO_2 (Слика 3.3.5.1а) представља типичан пример изотерме типа-I(a) према класификацији Међународне уније чисте и примењене хемије (IUPAC) [216], [182]. Ова изотерма се карактерише брзим порастом адсорбоване количине гаса са повећањем релативног притиска, све до постизања засићења. Коначни плато је скоро или потпуно хоризонталан (Слика 3.3.5.1а). Такав облик изотерме је типичан за уске микропорозне адсорбенте, чије су поре ширине мање од приближно 1 nm. Изотерма типа I најчешће се повезује са микропорозним активним угљеничним материјалом, који има релативно малу спољашњу површину. Међутим, присуство неких мезопора у материјалу може бити примећено због благог повећања адсорпције азота при вишем релативном притиску, након што се микропоре потпуно попуне [217].



Слика 3.3.5.1: N_2 Адсорпција (-○-) – десорпција (-●-) изотерма на 77 K, z_A : а) AKS- CO_2 (физички активирани материјал), и б) AKS- H_3PO_4 (хемијски активирани материјал).

Са друге стране, изотерма сорпције за хемијски активирани адсорбент AKS- H_3PO_4 (Слика 3.3.5.1б) припада изотерми типа-I(b), према IUPAC класификацији [216], [182]. Ова изотерма се карактерише континуираним порастом адсорпције са повећањем релативног притиска, који на крају достиже плато на притиску засићења. Типично, овај облик изотерме указује на једнослојну адсорпцију. У случају узорка AKS- H_3PO_4 , максимална адсорпција је ограничена расположивом запремином микропора. Изотерма типа-I(b) за AKS- H_3PO_4 указује на присуство шире расподеле величине пора, која укључује не само уске микропоре, већ и могуће уске мезопоре (мање од приближно 2.5 nm). Додатно, анализа изотерми AKS- CO_2 и AKS- H_3PO_4 открива разлике у понашању при високом релативном притиску. Наиме, изотерма AKS- CO_2 (Слика 3.3.5.1а) показује нагли пораст адсорбоване количине близу $p/p_0=1$, што је повезано са кондензацијом у шупљинама између честица [218].

Табела 3.3.5.1: Резултати BET анализе за активирани узорке коштице кајсије.

Узорак	S_{BET} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	$V_{\text{p(H-K)}}$ (cm^3/g)	$r_{\text{m(H-K)}}$ (nm)	$r_{\text{max(H-K)}}$ (nm)	V_{micro} (cm^3/g)	$V_{\text{p(B.J.H.)}}$ (cm^3/g)	$r_{\text{m(B.J.H.)}}$ (nm)	$r_{\text{max(B.J.H.)}}$ (nm)	$V_{\text{p(C-I)}}$ (cm^3/g)	$r_{\text{m(C-I)}}$ (nm)	$r_{\text{max(C-I)}}$ (nm)	$V_{\text{p(D-H)}}$ (nm)	$r_{\text{m(D-H)}}$ (nm)	$r_{\text{max(D-H)}}$ (nm)
AKS- CO_2	378.08	59.089	0.2148	0.2635	1.4330	0.1839	0.0051	1.7776	1.3414	0.0051	1.7793	1.7796	0.0050	1.7795	1.7792
AKS- H_3PO_4	1159.4	547.55	0.5902	0.3512	0.2887	0.2966	0.0694	1.7883	1.3283	0.0694	1.7884	1.3283	0.0688	1.7905	1.3283

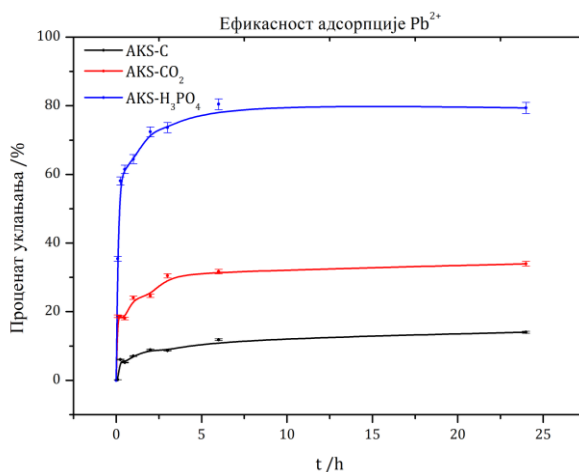
Резултати анализе текстурних параметара приказани су у Табели 3.3.5.1. Узорак $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ показује значајно већу специфичну ВЕТ површину ($\sim 1159.4 \text{ m}^2/\text{g}$) у односу на AKS-CO_2 ($\sim 378.08 \text{ m}^2/\text{g}$), као и већу укупну запремину микропора. Истовремено, већа средња и максимална вредност радијуса пора код $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ указује на ширу расподелу величине пора. Применом метода као што су Horvath-Kawazoe (H-K), Barrett-Joyner-Halenda (BJH) и Cranston-Inkley (C-I), утврђено је да $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ поседује развијенију микропорозну и делимично мезопорозну структуру. Насупрот томе, узорак AKS-CO_2 има ограничене мезопорозне карактеристике, са мање дефинисаним порозним системом и изразитијим присуством неправилних „рупа“ на површини, које не представљају класичне поре.

У закључку, резултати указују да $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$, захваљујући својој великој специфичној површини и расподели пора, поседује супериорна текстурна својства у односу на AKS-CO_2 . Ове карактеристике чине га погоднијим за примене у адсорпцији, посебно у уклањању специфичних загађивача, где је развијена порозност кључна.

3.3.6. Адсорпциона активност адсорбента AKS-C , AKS-CO_2 и $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$

3.3.6.1. Проценат уклањања Pb^{2+} из водених раствора адсорбентима AKS-C , AKS-CO_2 и $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$

Како је приказано на Слици 3.3.6.1.1, адсорпција Pb^{2+} јона из воденог раствора почетне концентрације $c_0 = 100 \text{ mg/L}$ значајно варира у зависности од начина активације адсорбента. Према једначини (53), карбонизација и модификација површинских функционалних група имају изражен утицај на ефикасност адсорпције. Након 24 часа третмана, добијени резултати показују следећи редослед ефикасности: $\text{AKS-C} \sim 14 \%$, $\text{AKS-CO}_2 \sim 34 \%$, док $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ постиже приближно 80% уклањања Pb^{2+} јона. Приказане вредности укључују стандардну девијацију измерених података. Сви адсорбенти показују одређени капацитет за адсорпцију тешких метала током продуженог временског периода, међутим, ефикасност код узорак AKS-C и AKS-CO_2 је значајно нижа у односу на $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$. Ова разлика се превасходно приписује различитој количини и доступности кисеоничних функционалних група на површини адсорбента.



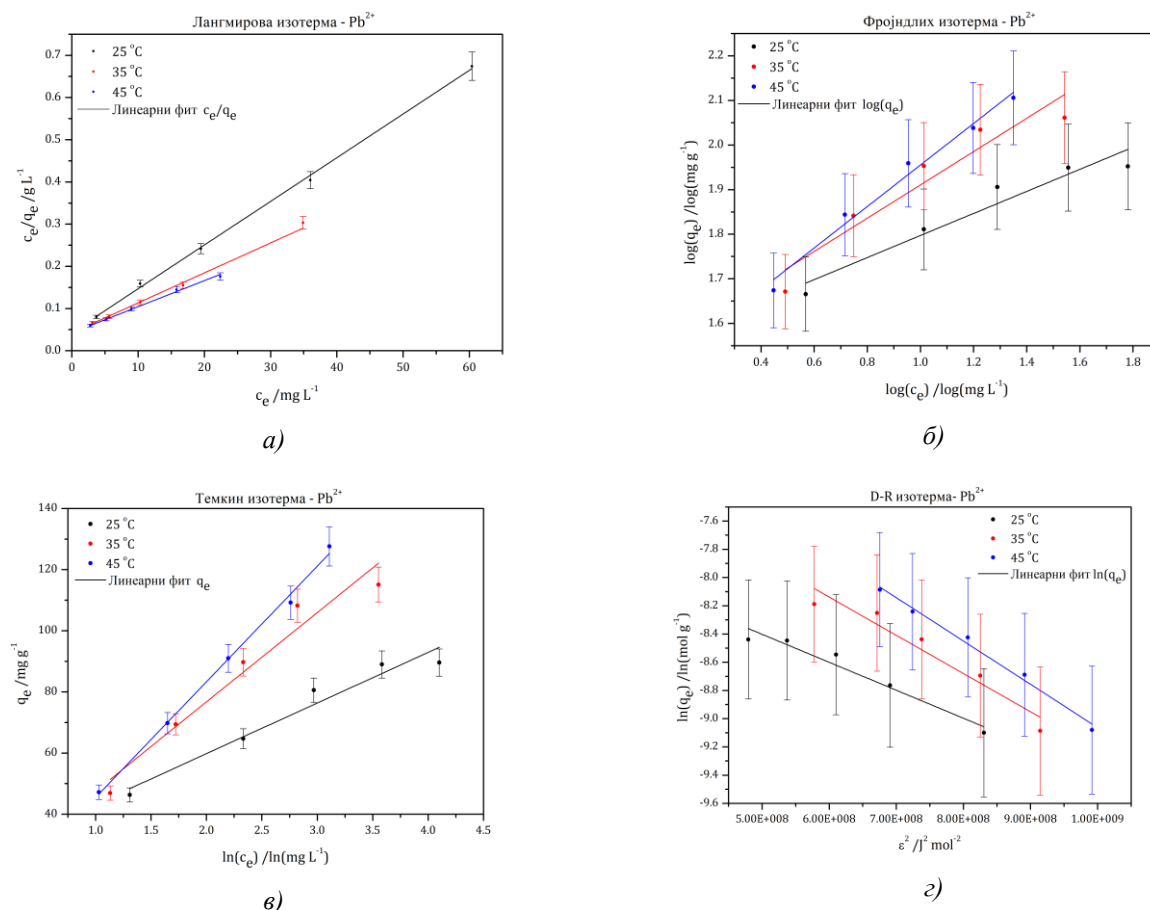
Слика 3.3.6.1.1: Проценат уклањања олова узорцима AKS-C , AKS-CO_2 и $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$.

Поред тога, температура процеса може утицати на механизам адсорпције и тиме променити ефикасност уклањања Pb^{2+} јона. Сходно томе, порозна структура и морфолошке

карактеристике (приказане на SEM микрографијама) играју кључну улогу у адсорпционом процесу [219]. Због ограничене ефикасности адсорбента АКС-С и АКС-СО₂, даља истраживања у оквиру ове тезе фокусирана су искључиво на анализу равнотеже и кинетике адсорпције адсорбента АКС-Н₃РО₄.

• Адсорпција Pb²⁺ на АКС-Н₃РО₄ – Адсорпционе изотерме

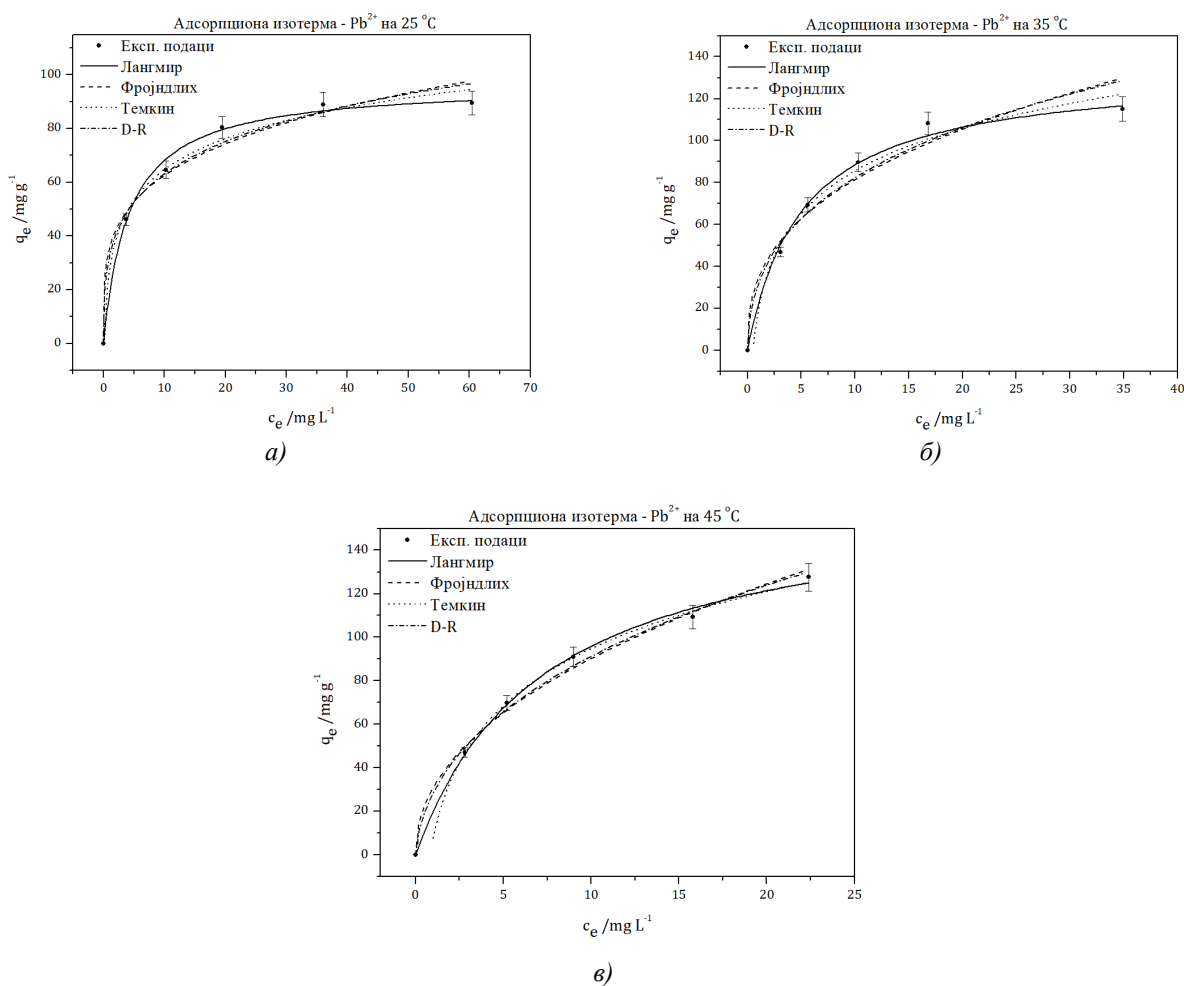
Параметри примењених модела процењени су применом линеаризованих облика адсорпционих изотерми (једначине 2, 5, 7 и 11), као што је приказано на Слици 3.3.6.1.2. Поред вредности параметара, одређени су истатистички показатељи квалитета слагања предикција модела и експерименталних података. Сви добијени резултати су приказани у Табели 3.3.6.1.1. која се налази у прилогу. У циљу процене предиктивности модела, извршено је поређење између измерених и прорачунатих вредности, што је графички представљено на Слици 3.3.6.1.3. Величине грешке у графичком приказу одговарају 5 % од измерених вредности, због лакше процене прецизности модела и потенцијалне девијације од реалног понашања.



Слика 3.3.6.1.2: Линеарне изотерме адсорпције Pb²⁺ у односу на адсорбент АКС-Н₃РО₄ адсорбент (црна-25 °C, црвена-35 °C и плава-45 °C), а) Лангмир, б) Фројндлих, в) Темкин и г) Дубинин-Радушкевич.

Из резултата приказаних у Табели 3.3.6.1.1 (прилог), јасно је да се за све температуре као најбољи показао Лангмиров модел адсорпционе изотерме, са високом вредношћу R² (R² > 0,999 за 35 °C, R² > 0,997 за 25 °C и R² > 0,995 за 45 °C). Добијени резултати указују на то да се вишеслојна адсорпција не јавља, те да су сва адсорпциона места енергетски еквивалентна, што је у складу са претпоставкама линеаризованих модела изотермси. Вредности фактора

раздвајања (R_L), израчунате за различите почетне концентрације Pb^{2+} јона, показују вредности мање од 1: у интервалу 0.027–0.077 на 25 °C, 0.033–0.092 на 35 °C, и 0.046–0.127 на 45 °C. Ово указује да је адсорпција повољна у целом испитаном температурном опсегу. Просечна вредност енергије адсорпције (E), израчуната према једначини (12), износи приближно 15.9 kJ/mol на 25 °C, 13.6 kJ/mol на 35 °C и 12.8 kJ/mol на 45 °C. Ове вредности упућују на то да је процес адсорпције Pb^{2+} јона из воденог раствора доминантно заснован на механизму јонске размене, што указује на присуство хемисорпције и формирање хемијских јонских комплекса [220], [221]. За поређење, у чистим системима јонске размене, енергија адсорпције обично износи око 8 kJ/mol, али може достићи вредности и до 40 kJ/mol [220]. Пошто је утврђено да ефикасност адсорпције Pb^{2+} јона на узорку $AKS-H_3PO_4$ премашује 80 % на температури од 25 °C, детаљна анализа кинетике процеса извршена је управо при овој температури.

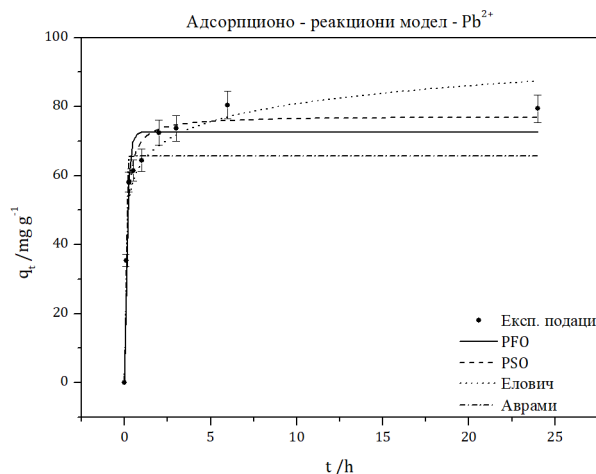


Слика 3.3.6.1.3: Изотерме Pb^{2+} током адсорпције из водених раствора, коришћењем угљеничног адсорбента $AKS-H_3PO_4$ ((а) – на 25 °C, (б) – на 35 °C, и (ц) – на 45 °C): експериментални подаци (крugови распршивања) у односу на датим модела.

• Адсорпција Pb^{2+} на $AKS-H_3PO_4$ – Адсорпционо-реакциони модели

Параметри адсорпционо-реакционих модела су процењени на основу њихових нелинеарних облика (једначине 16, 21, 23 и 27). Вредности параметара и статистичка процена поузданости одређивања њихових вредности приказани су у Табели 3.3.6.1.2 (прилог), док је поређење између експерименталних података и предвиђања модела приказано на Слици 3.3.6.1.4. За разматрани адсорбент, модел PSO је показао најбоље

резултате ($R^2 > 0,985$), на температури од 25 °C. Ово је у складу са хемијском природом адсорпције и указује на процес јонске размене другог реда, где, поред температуре, брзина реакције зависи и од почетне концентрације загађивача. У првих шест сати, адсорпција је веома брза (Слика 3.3.6.1.4), тако да се брзина адсорпције јона брзо повећава. После шест сати, брзина адсорпције се смањује, при чему се одмах успоставља плато засићења, где се постиже константна концентрација тешког метала..



Слика 3.3.6.1.4: Адсорпција по јединици масе узорка $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ за 24h уклањања олова (Pb^{2+}) из водених раствора са почетном концентрацијом 100 mg/L: експериментални подаци у поређењу са предвиђеним моделима.

На основу добијених резултата, могу се извући следећи закључци о динамици адсорпционог процеса:

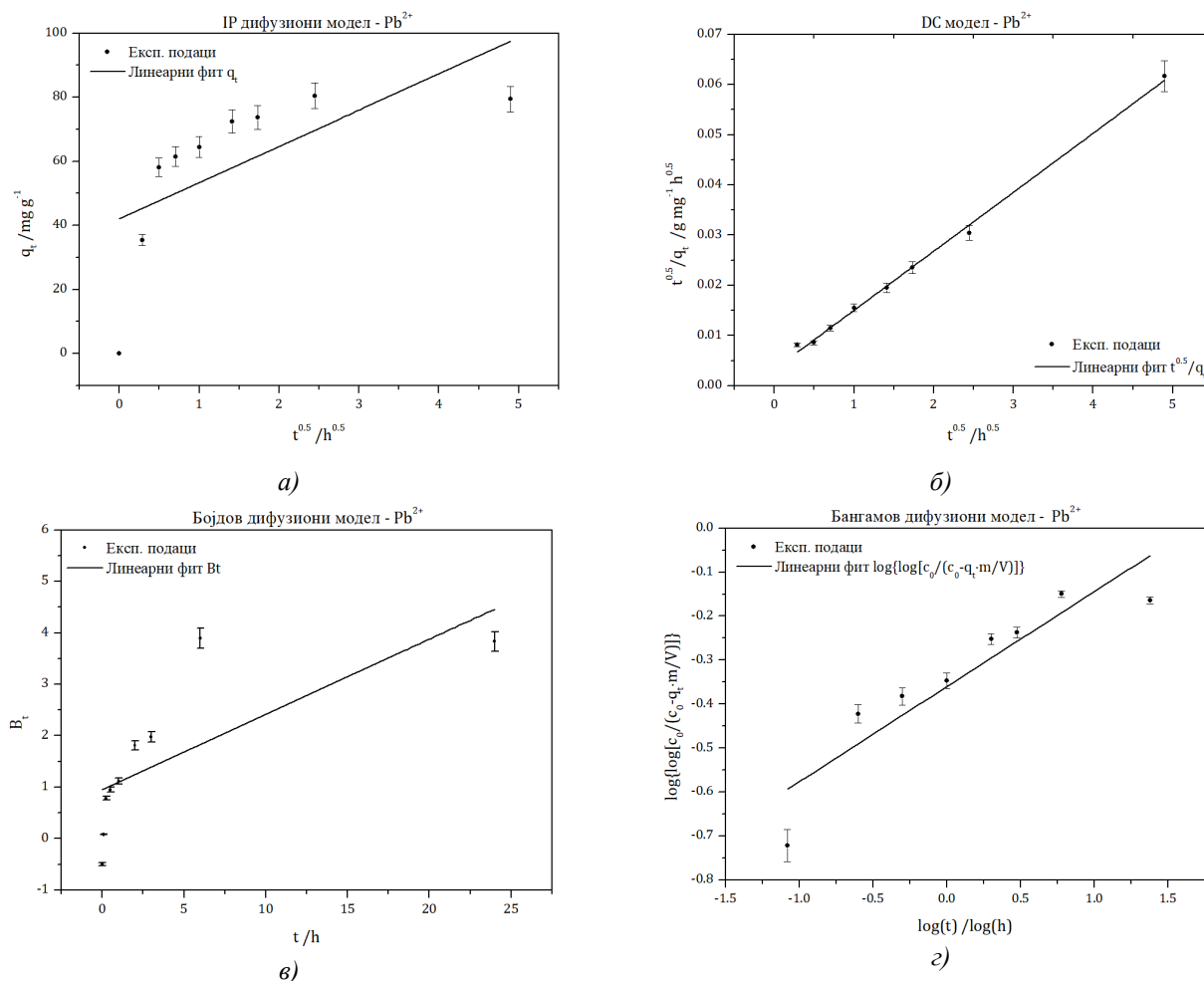
1. У почетној фази адсорпције, активна места на површини адсорбента била су у потпуности доступна, што је омогућило Pb^{2+} јонима да лако ступе у интеракцију са адсорпционим центрима. Значајна разлика у концентрацији између раствора и граничног чврсто-течног слоја довела је до високе брзине адсорпције, која је уочена у кратком временском интервалу.
2. Како је време одмицало, дошло је до акумулације Pb^{2+} јона на великој специфичној површини адсорбента $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$. Попуњавање активних места довело је до постепеног смањења доступности адсорпционих центара, што је резултовало опадањем брзине адсорпције у каснијим фазама процеса.

PSO модел обично описује хемисорпцију између адсорбента и адсорбата, тако да је могуће предпоставити да је реалан механизам - хемисорпција. Узимајући у обзир чињеницу да су математичку форму једначине PSO први предложили Blanchard et al. [222], да би описао кинетику уклањања тешких метала природним зеолитима, PSO је развијен и за процес јонске размене, тако да би Лангмиров модел и кинетика псеудо-другог реда, могу бити коришћени за описивање адсорпције Pb^{2+} на $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$.

• Адсорпција Pb^{2+} на $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ – Адсорпционо-дифузиони модели

Слагање експерименталних података адсорпционо-дифузионих модела у линеаризованом облику приказани су на Слици 3.3.6.1.5. Линије на Слици 3.3.6.1.5а и 3.3.6.1.5в, које се односе на IP и Бојдов модел, не пролазе кроз координатни почетак, што потврђује да различити механизми контролишу процес адсорпције јона Pb^{2+} . На основу

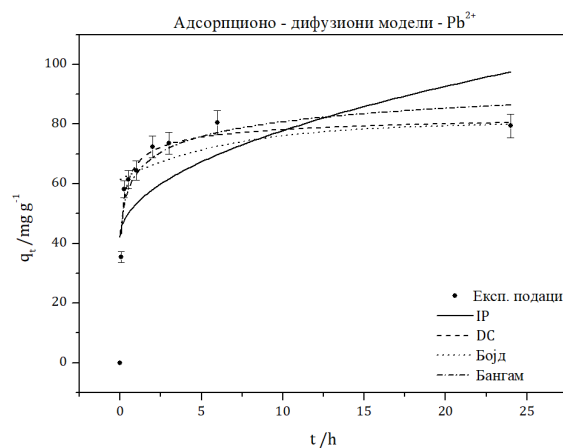
процењених параметара модела и статистичког квалитета процене њихових вредности, кинетика адсорпције јона Pb^{2+} може се успешно описати помоћу ДС модела ($R^2 > 0,997$).



Слика 3.3.6.1.5: Линеарно уклапање адсорпционо-дифузионих модела за олово; а) интра-честична дифузија; б) дифузионо-хемисорпциона дифузија; в) Бојдова дифузија; г) Бангамова дифузија.

Резултати приказани на Слици 3.3.6.1.5а указују да адсорпција Pb^{2+} јона не зависи искључиво од једног механизма, већ је под утицајем више фактора. Присуство различитих линеарних делова на графику зависности q_t од $t^{0.5}$, као и вредности параметра S добијене из модела интра-честичне (IP) дифузије, упућују на то да процесом управља како дифузија кроз гранични филм, тако и површински контролисане интеракција. Чињеница да праве на дијаграму не пролазе кроз координатни почетак потврђује да интра-честична дифузија није једини корак који ограничава брзину процеса. Ово указује на сложен механизам који укључује комбинацију транспортних и реакционих процеса – конкретно, дифузију кроз гранични слој и хемисорпцију. Такав механизам је типичан за адсорпцију тешких метала на хетерогеним површинама[223], [185].

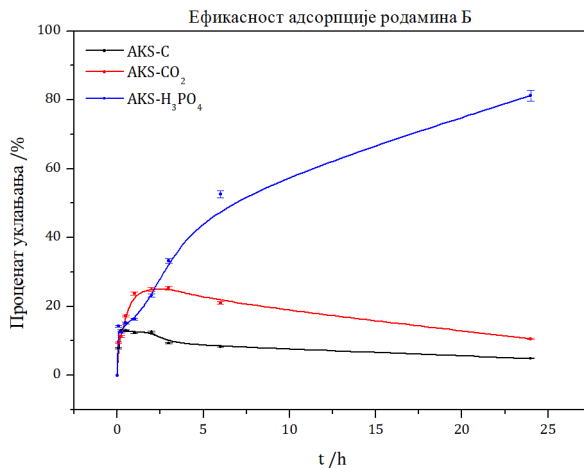
Константа дифузије-хемисорпције, приказана у Табели 3.3.6.1.3, има високе вредности, што сугерише постојање значајног градијента концентрације између унутрашњих и спољашњих региона адсорбента. Ова појава указује на високу доступност активних површинских места за везивање Pb^{2+} јона. Овакви резултати сугеришу да су дифузија кроз гранични слој и површинска хемисорпција доминантни кораци у процесу. Такође, треба напоменути да је радијус јона $\text{Pb}^{2+} = 0,119 \text{ nm}$ (пречник Pb^{2+} је око $0,24 \text{ nm}$), што омогућава лако продирање ових јона у унутрашњост микро-пора ($< 2 \text{ nm}$) површине адсорбента. Стога, велика распрострањеност микропора у $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ доводи до повећања капацитета адсорпције Pb^{2+} .



Слика 3.3.6.1.6: Адсорпција по јединици масе узорка $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ за 24h уклањања олова (Pb^{2+}) из водених раствора са почетном концентрацијом 100 mg/l: експериментални подаци у поређењу са предвиђеним адсорпционо-дифузионим моделима.

3.3.6.2. Проценат уклањања родамина Б из водених раствора адсорбентима AKS-C , AKS-CO_2 и $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$

Како је приказано на Слици 3.3.6.2.1, израчунато уклањање родамина Б из водених раствора (са почетном концентрацијом $c_0 = 100 \text{ mg/L}$) показује да процес карбонизације /активације и богата заступљеност површинским функционалним групама значајно утичу на ефикасност адсорпције. Након 24 часа третмана, добијени резултати показују следећи редослед ефикасности: $\text{AKS-C} \sim \text{AKS-CO}_2 \% < 10 \%$; $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4 \sim 81 \%$.

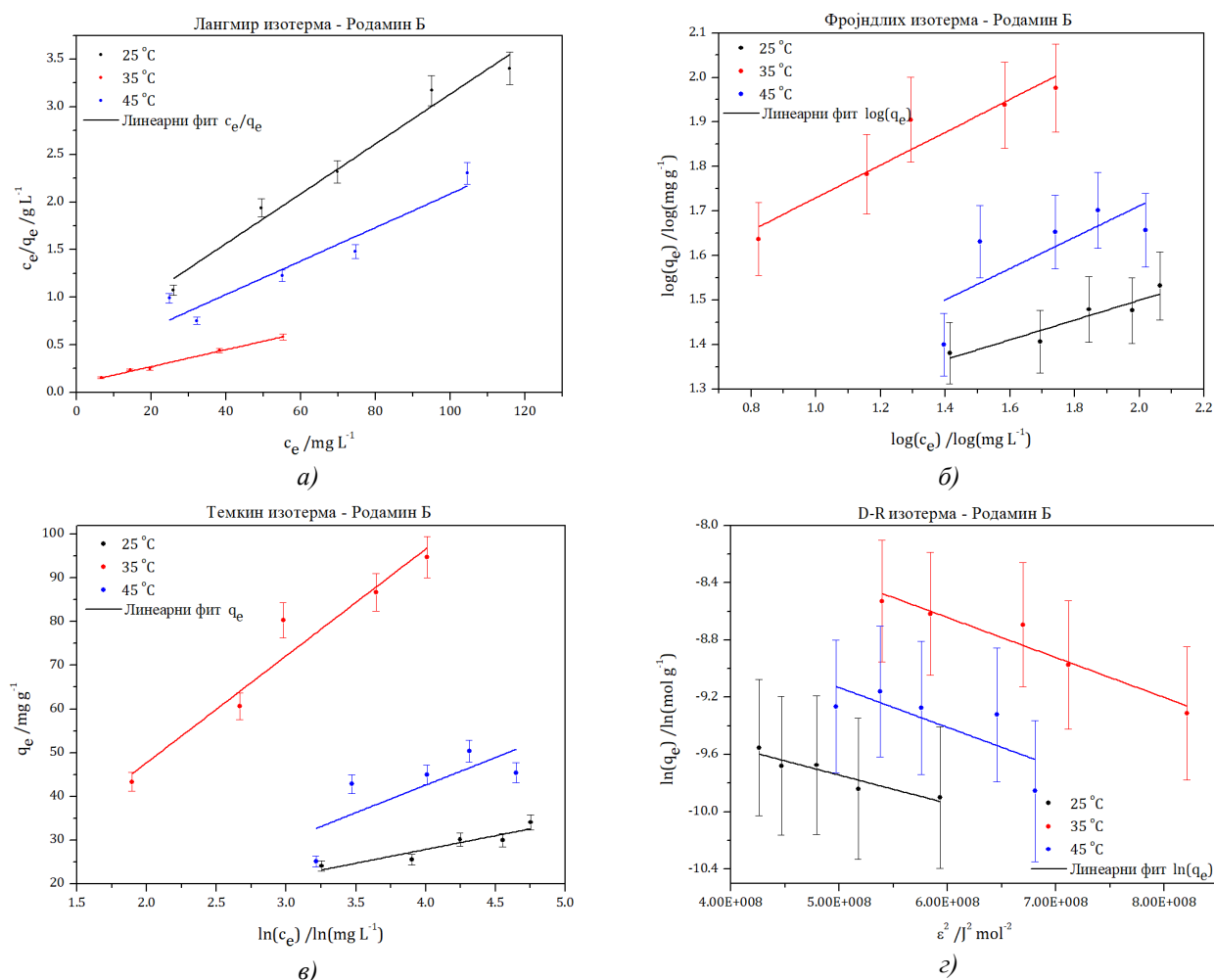


Слика 3.3.6.2.1: Ефикасност уклањања родамина Б (RhB) из водених раствора ($c_0 = 100 \text{ mg/l}$) користећи адсорбенте AKS-C , AKS-CO_2 , $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$.

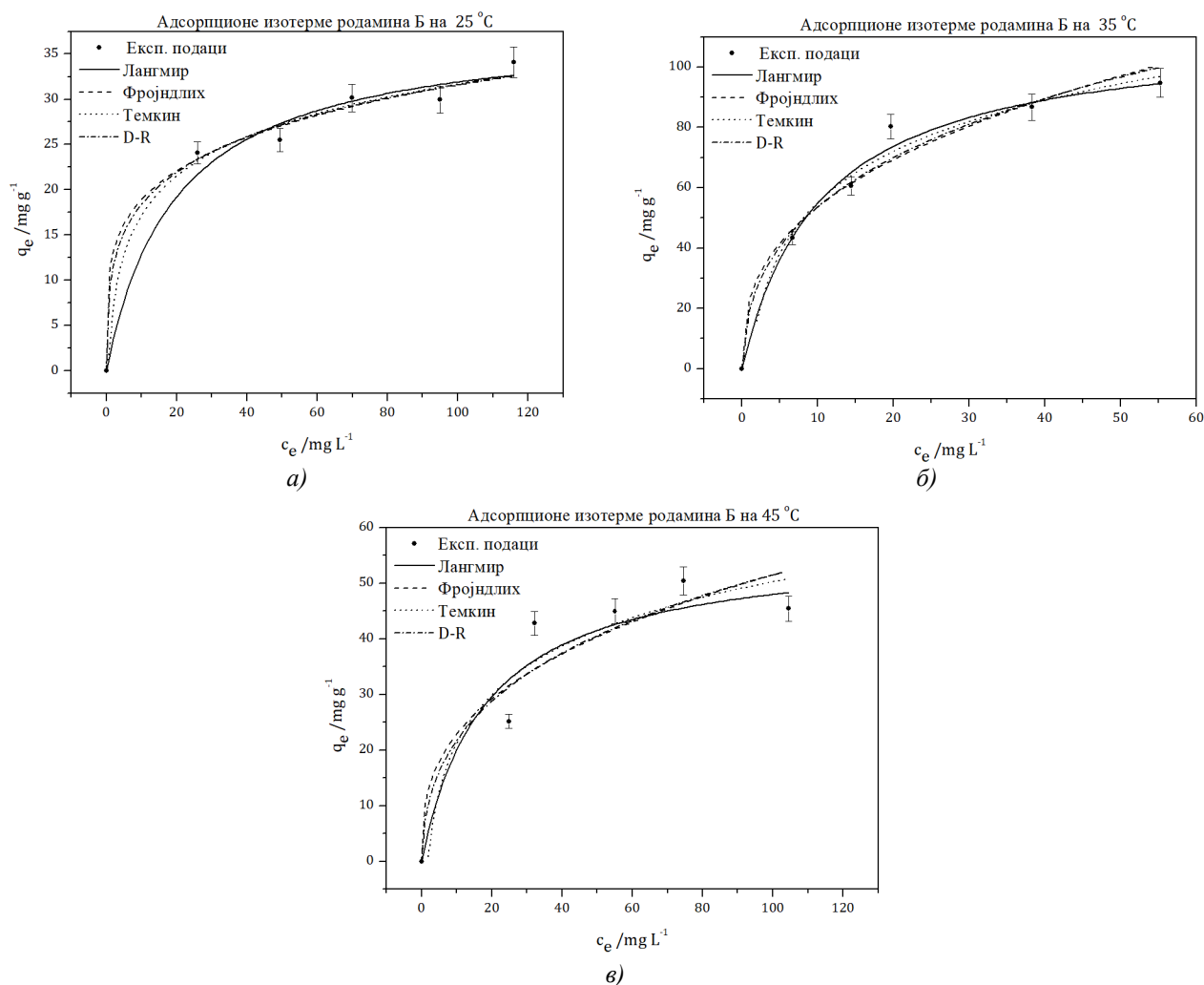
За разлику од узорака AKS-C и AKS-CO_2 , $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ показује висок капацитет да адсорбује RhB , током дужег временског периода. Ово понашање у великој мери зависи од адсорпционих перформанси датог адсорбента, и сугерише вероватно другачији кинетички механизам процеса адсорпције. Као и у случају адсорпције олова, због ограничене ефикасности адсорбената AKS-C и AKS-CO_2 , даља истраживања у оквиру ове тезе фокусирана су искључиво на анализу равнотеже и кинетике адсорпције на адсорбенту $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$.

• Адсорпција RhB на $AKS-H_3PO_4$ - Адсорпционе изотерме

Параметри адсорпционих изотерми процењени су из њихових линеарних облика, дефинисаних једначинама (2), (5), (7) и (11), а графички прикази су дати на Слици 3.3.6.2.2. Процењене вредности параметара, одабрани модели и статистички показатељи квалитета параметара дати су у Табели 3.3.6.2.1 (прилог). Поређење експерименталних података са предвиђањима модела приказано је на Слици 3.3.6.2.3, стандардном девијацијом од 5%. Из резултата у Табели 3.3.6.2.1 (прилог) види се да је за све температуре статистички најбољи Лангмиров модел адсорпционих изотерми ($R^2 > 0.977$, $R^2 > 0.992$ и $R^2 > 0.916$ на температурама од 25°C, 35°C и 45°C, редом). За серију примењених почетних концентрација, израчунате вредности фактора раздвајања (R_L) су биле ниже од 1 (0.12 – 0.28, 0.06 – 0.17 и 0.11 – 0.27 за 25°C, 35°C и 45°C, респективно), што указује на повољан адсорпциони процес.



Слика 3.3.6.2.2: Линеарне изотерме адсорпције родамина Б у односу на адсорбент $AKS-H_3PO_4$ адсорбент (црна-25°C, црвена-35 °C и плава-45°C), а) Лангмир, б) Фројндлих, в) Темкин и г) Дубинин-Радушкевич.

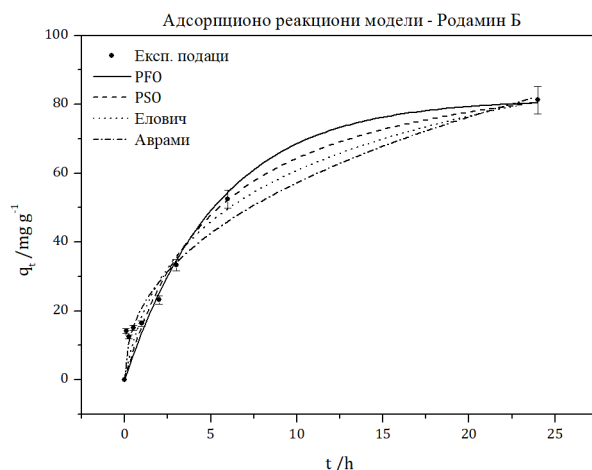


Слика 3.3.6.2.3: Изотерме родамина Б током адсорпције из водених раствора, коришћењем угљеничног адсорбента $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ ((а) – на 25 °C, (б) – на 35 °C, и (в) – на 45 °C): експериментални подаци (крugови распршивања) у односу на датим модела.

Вредности просечне енергије адсорпције (E), израчунате према једначини (12), износе $\sim 15.9 \text{ kJ/mol}$ на 25°C, и $\sim 13.4 \text{ kJ/mol}$ на 35°C и 45°C. Ове вредности сугеришу да уклањање родамина Б (RhB) из воденог раствора припада процесу адсорпције јонске размене [224]. Међутим, како резултати показују, најповољнија адсорпција RhB на $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ постигнута је при температури од 35°C (Табела 3.3.6.2.1 - прилог), те је динамика адсорпције испитивана на овој температури.

• Адсорпција RhB на $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ – Адсорпционо-реакциони модели

Параметри адсорпционо-реакционих модела процењени су на основу њихових нелинеарних облика, који су дати једначинама (16), (21), (23) и (27). Процењени параметри и њихове статистичке оцене приказани су у Табели 3.3.6.2.2 (прилог), док је поређење експерименталних података са предвиђањима модела илустровано на Слици 3.3.6.2.4.



Слика 3.3.6.2.4: Адсорпција по јединици масе адсорбента $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ за 24h уклањања родамина Б из водених раствора са почетном концентрацијом 100 mg/L: експериментални подаци у поређењу са предвиђеним моделима.

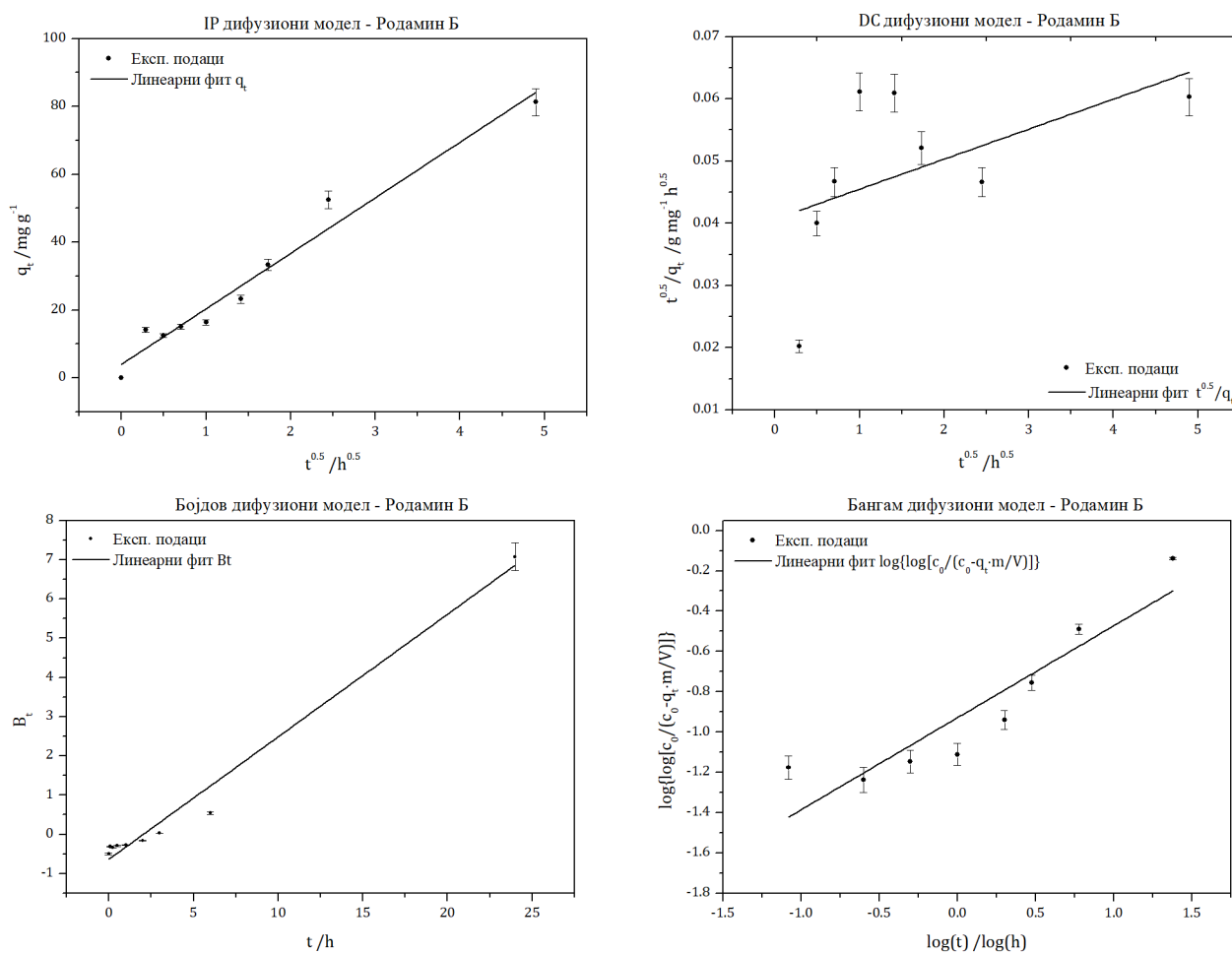
Са статистичког гледишта, најбоља предвиђања адсорпције родамина Б на $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ на температури од 35 °C даје Аврами кинетички модел, са $R^2 \text{ (COD)} > 0.970$. Међутим, на основу анализа облика адсорпционих дијаграма (Слика 3.3.6.2.4) и PSO (псеудо-другог реда) модела, закључује се да су ови модели тачнији и прикладнији у поређењу са PFO моделом, нарочито у погледу засићења адсорбента и одговарајућег капацитета.

Важно је истаћи да је међу анализираним кинетичким моделима једино Аврами модел показао карактеристично „фрактално понашање“, што подразумева временски зависан коефицијент брзине адсорпције. Иако овај модел нуди шири увид у сложеност механизма на граници чврсто/течно, његово додатно унапређење кроз модификацију фракталне кинетичке једначине, уз укључивање више адсорпционих корака, превазилази оквире овог рада и може се предложити као правац будућих теоријских истраживања.

Резултати приказани на Слици 3.3.6.2.4 указују на спорији ток адсорпције родамина Б (RhB) током првих шест сати, након чега се успоставља плато засићења. Ова појава се може приписати већој молекулској запремини RhB у поређењу са Pb^{2+} јонима, што резултира тежим приступом активним центрима адсорбента. У поређењу, мањи Pb^{2+} јони лакше продиру у порозну структуру, чиме је омогућена бржа и ефикаснија адсорпција.

- Адсорпција RhB на $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ – Адсорпционо-дифузиони модели

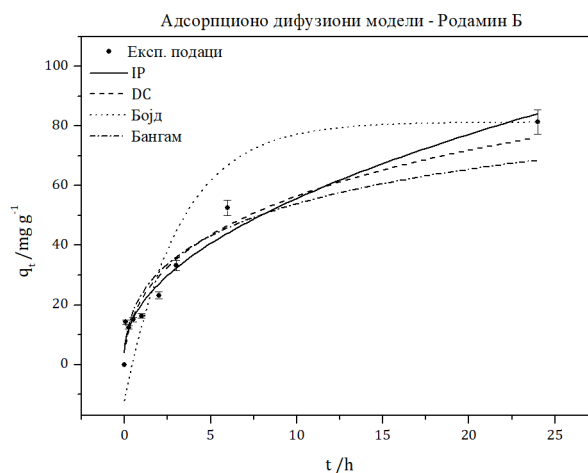
Резултати слагања експерименталних података и адсорпционо-дифузионих модела у линеарном облику, приказани су на слици 3.3.6.2.5. На основу процењених вредности параметара модела и статистике, која је представљена у табели 3.3.6.2.3, адсорпција родамина Б може се успешно описати применом IP и Бојдовим дифузионим моделом са $R^2 > 0.970$.



Слика 3.3.6.2.5: Родамин Б (RhB) – Адсорпционо-дифузиони модели: а) IP, б) DC, в) Бојд и г) Бангам.

Линије приказане на Слици 3.3.6.2.5, које одговарају IP и Бојдовим моделима, не пролазе кроз почетак координатног система, што указује на то да различити механизми контролишу процес адсорпције RhB. Насупрот томе, веома мала одступања од координатног почетка и висока линеарност података, без значајног расејања, имплицирају да би транспорт унутар честица могао бити доминантни корак који ограничава брзину адсорпције. У поређењу са адсорпцијом јона Pb^{2+} , одсуство вишелинеарних пресека на Слици 3.3.6.2.5 као и веома мала вредност процењене дебљине граничног слоја, указују на мањи утицај граничног слоја у процесу адсорпције RhB. Мала вредност параметра S додатно потврђује занемарљив утицај граничног слоја, што указује на доминантну улогу унутрашње дифузије. У овом контексту, унутрашњи транспорт молекула RhB унутар порозне структуре AKS-H₃PO₄ подразумева продор молекула у поре адсорбента, што резултира даљим преносом до активних места за адсорпцију.

Поред тога већи пречник микро-пора AKS-H₃PO₄ омогућава лакши продор молекула RhB у порозну структуру, што унапређује ефикасност адсорпције. Сам процес транспорта кроз поре обухвата молекуларну дифузију кроз унутрашње поре и/или дифузију дуж површине пора адсорбента. Након транспорта, адсорпција молекула на површини адсорбента зависи од концентрационог градијента. Већи концентрациони градијент омогућава већу брзину адсорпције, али се она временом смањује. Ова динамика је додатно под утицајем температуре система. Модел интер-честичне дифузије узима у обзир различите величине пора у структури адсорбента и на адекватан начин описује процес адсорпције RhB на порозним материјалима као што је AKS-H₃PO₄.



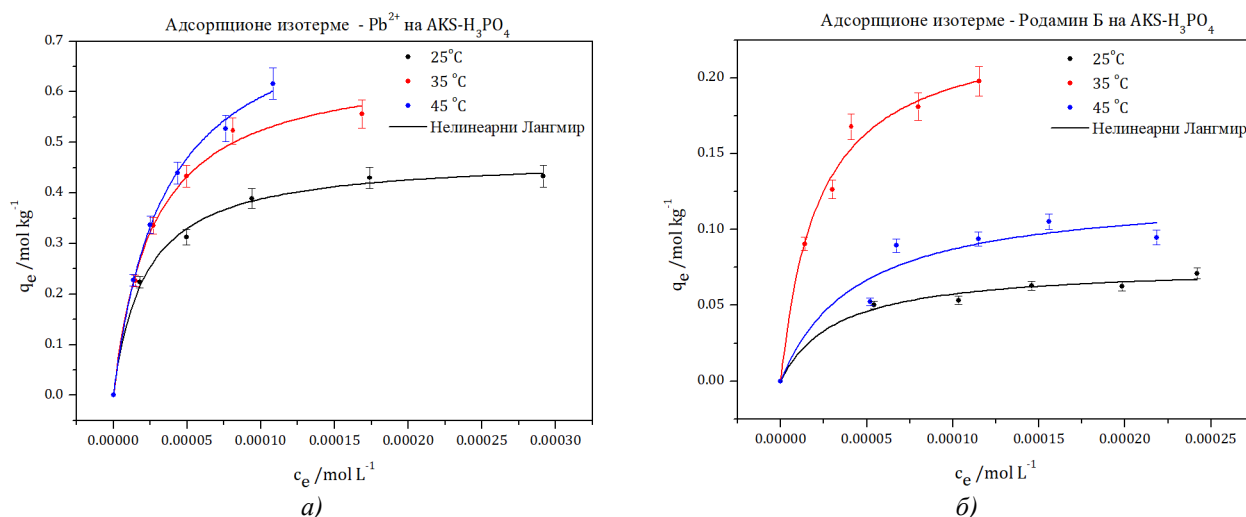
Слика 3.3.6.2.6: Адсорпција по јединици масе узорка $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ за 24h уклањања родамина Б из водених раствора са почетном концентрацијом 100 mg/l: експериментални подаци у поређењу са предвиђеним адсорпционо-дифузионим моделима.

Поређењем експерименталних података са предвиђањима модела (Слика 3.3.6.2.6), види се да IP модел боље одговара експерименталним подацима у односу на Бојдов дифузиони модел. Чини се да DC модел такође даје добра предвиђања, јер има најмањи резидуални збир квадрата, али његова статистичка процена показује веома ниске вредности коефицијента одређености R^2 и функције F- (Табела 3.3.6.2.3 - прилог). Поред тога, процењена константа дифузије-хемисорпције (K_{DC}) за родамин Б је више од дванаест пута мања у поређењу са адсорпцијом Pb^{2+} , што јасно указује на то да процеси адсорпције родмаина Б боје и Pb^{2+} на $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ прате различите механизме.

3.3.6.3. Резултати термодинамичке студије

На основу резултата приказаних у Табелама 3.3.6.1.1 (прилог) и 3.3.6.2.1 (прилог), Лангмиров модел најбоље описује равнотежу адсорпције Pb^{2+} и RhB молекула на $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$. Лангмиров модел претпоставља да је максимални капацитет адсорпције (q_m) независтан од температуре [225]. Међутим, покушаји одређивања параметара изотерме користећи њен нелинеаран облик, уз услов да је q_m једнако константи, били су неуспешни. Параметри добијени употребом нелинеарног облика показује блиску сагласност са вредностима одређеним применом линеарног облика изотерме (Слика 3.3.6.3.1 и Табела 3.3.6.3.1 - прилог).

Имајући у виду ове резултате, примена Лангмировог модела за израчунавање стандардне промене Гибсове енергије ΔG° постаје упитна. Стога је за процену релевантних термодинамичких параметара примењен модел расподеле.

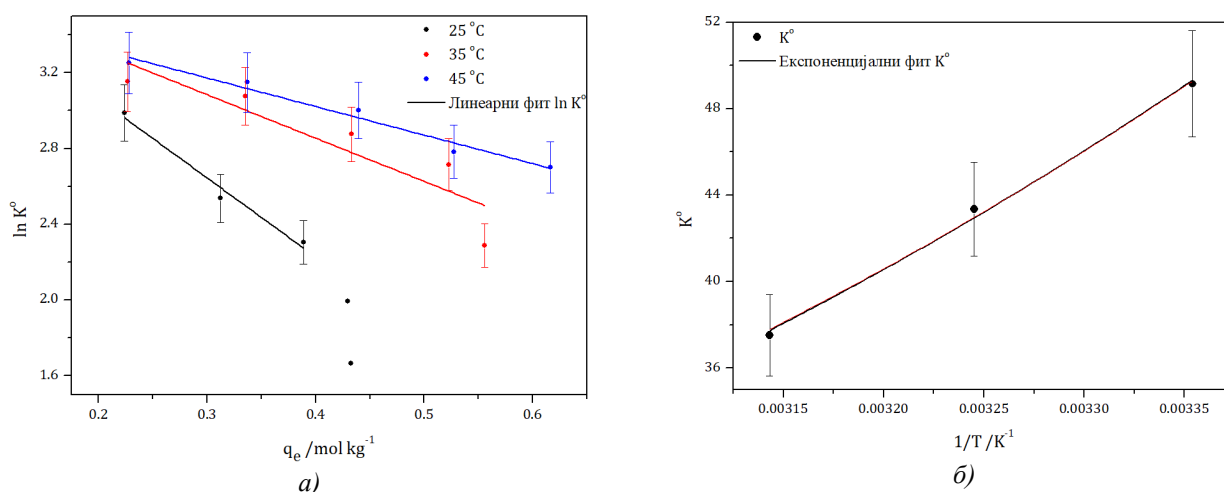


Слика 3.3.6.3.1: Предвиђање нелинеарног Лангмировог модела адсорпционих изотерми за а) Pb^{2+} и б) родамин Б на температурама 25 °C (црна линија), 35 °C (црвена линија) и 45 °C (плава линија). Тачке представљају експерименталне податке (стандардна девијација од 5%).

Вредности K° за $q_e \rightarrow 0$ су израчунате су на основу пресека на ординати графика зависности $\ln(K^\circ)$ од q_e . Након тога, вредности K° су одређене из дијаграма зависности K° у односу на $1/T$ (за $q_e \rightarrow 0$), применом нелинеарне форме Вант-Хофове једначине.

• Термодинамички параметри адсорпције Pb^{2+} на $AKS-H_3PO_4$

График зависности $\ln(K^\circ)$ од q_e , конструисан на основу адсорпционих изотерми Pb^{2+} на $AKS-H_3PO_4$, приказан је на Слици 3.3.6.3.2а. Јасно је уочено да покривеност површине утиче на вредности K° , при чему зависност постаје нелинеарна са повећањем q_e . За одређивање вредности K° под условом да $q_e \rightarrow 0$, коришћене су само тачке које одговарају ниским концентрацијама, где је примећена линеарна зависност. Слика 3.3.6.3.2б показује Вант Хофов дијаграм, на основу којег су израчунате термодинамичке величине: $\Delta H^\circ = -10.54$ kJ/mol, и $\Delta S^\circ = -2.95$ J/(mol·K).



Слика 3.3.6.3.2: Стандардна константа термодинамичке равнотеже (K°) адсорпције Pb^{2+} на $AKS-H_3PO_4$: а) зависност $\ln(K^\circ)$ у односу на q_e , и б) зависност K° у односу на $1/T$, на температурама 25 °C, 35 °C и 45 °C.

Статистичка оцена естимираних параметара је приказана у Табелама 3.3.6.3.2 и 3.3.6.3.3.

Табела 3.3.6.3.2: Статистичка евалуација параметара линеарне зависности $\ln(K^\circ) - q_e$ за процес адсорпције Pb^{2+} на $AKS-H_3PO_4$, на температурама 25 °C, 35 °C и 45 °C.

Температура	25 °C	35 °C	45 °C
		Pb²⁺	
Intercept ($\lim_{q_e \rightarrow 0} \ln K^\circ$)	3.89476	3.76927	3.62464
Slope	-4.16596	-2.28499	-1.50694
Број тачака	3	5	5
Степен слободe	1	3	3
Редуковани Chi-квадрат	0.0047	0.02957	0.00192
Резидуални збир квадрата	0.0047	0.0887	0.00577
Пирсонов коефицијент корелације	-0.99026	-0.90147	-0.98672
Коефицијент детерминације	0.99026	0.90147	0.98672
R-квадрат(COD)	0.98061	0.81265	0.97361
Прилагођени R-квадрат	0.96122	0.7502	0.96482
Стандардна девијација (SD)	0.06857	0.17195	0.04386
Резидуална норма	0.06857	0.29783	0.07597
F вредност	50.57693	13.01251	110.68911

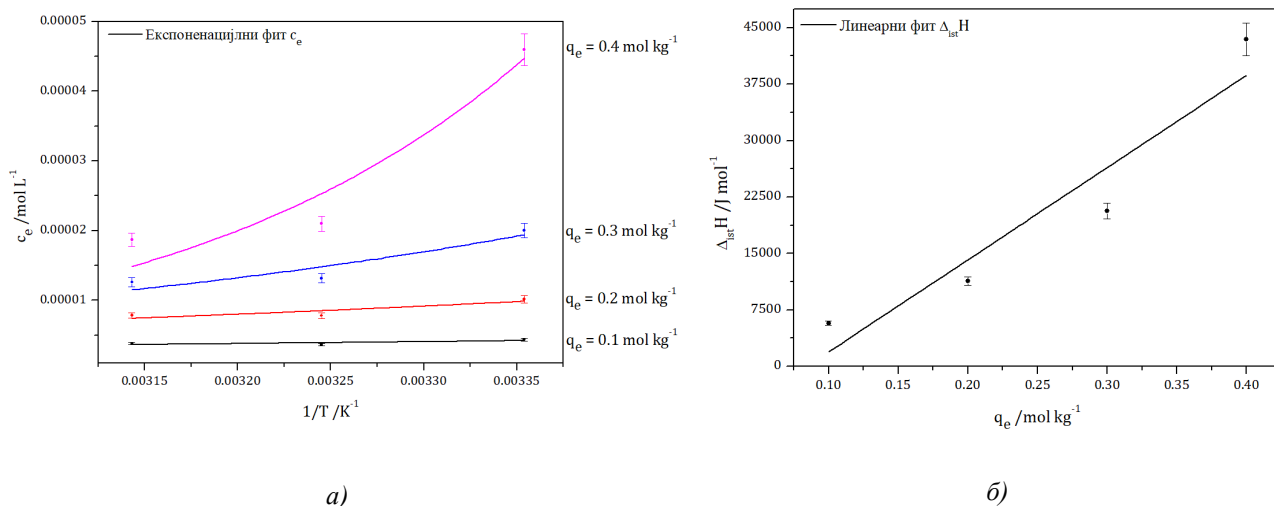
Табела 3.3.6.3.3: Статистичка евалуација термодинамичких параметара (ΔH° и ΔS°) за процес адсорпције Pb^{2+} на $AKS-H_3PO_4$.

Модел	$y = \exp(a + b \cdot x)$
$a = \frac{\Delta S^\circ}{R}$	-0.35454
$b = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$	1267.93667
Број тачака	3
Степен слободe	1
Редуковани Chi-квадрат	0.04871
Резидуални збир квадрата	0.04871
Коефицијент детерминације	0.99832
R-квадрат(COD)	0.99664
Прилагођени R-квадрат	0.99328
Стандардна девијација (SD)	0.2207
Број интерације	5
F вредност	58525.08461

Процес адсорпције Pb^{2+} на $AKS-H_3PO_4$ је егзотерман при стандардним условима ($\Delta H^\circ < 0$), са негативном стандардном променом ентропије ($\Delta S^\circ < 0$). Мала апсолутна вредност ΔS° сугерише да је процес управљан енталпијом, те да не долази до значајних структурних промена ни у адсорбату ни у адсорбенту [226]. У складу с тим, стандардна Гибсова промена слободне енергије (ΔG°) показује минималну зависност од температуре, са вредностима од -9.66 kJ/mol, -9.63 kJ/mol и -9.60 kJ/mol при температурама од 25 °C, 35 °C и 45 °C, редом. Негативне вредности ΔG° указују да се процес спонтано одвија под стандардним условима.

За израчунавање изостеричне топлоте адсорпције ($\Delta_{ist}H$), било је неопходно проценити вредности c_e . У ту сврху коришћен је нелинеарни Лангмиров модел (Слика 3.3.6.1.4 и Табела 3.3.6.1.2), који је пружио одличну сагласност са експерименталним подацима. Слика 3.3.6.3.3а приказује процењене вредности c_e за серију изабраних вредности q_e , које су прорачунате према једначини (53). Како је и очекивано, са порастом засићења адсорбента, зависност c_e од температуре постаје све нелинеарнија, што додатно повећава несигурност

примене Лангмировог модела за описивање равнотеже адсорпције Pb^{2+} јона на $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$. Слика 3.3.6.3.3б показује зависност изостеричне топлоте адсорпције ($\Delta_{\text{ist}}H$) од оптерећења q_e , што сугерише две могућности: а) површина адсорбента је енергетски хетерогена или б) постоји међусобна интеракција молекула адсорбата, при чему интеракције постају све интензивније са порастом концентрације адсорбата. Иако је зависност $\Delta_{\text{ist}}H$ од q_e сложена, у овој тези је, за посматрани опсег температура и концентрација, претпостављено да је ова зависност линеарна.



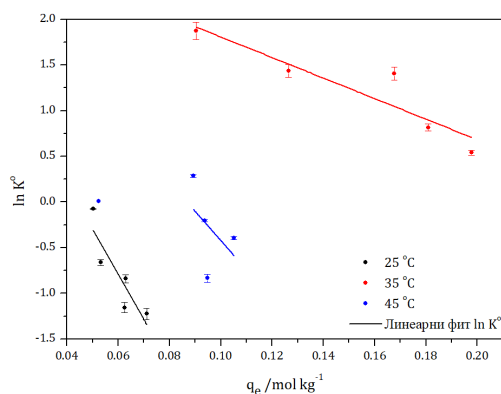
Слика 3.3.6.3.3: Зависност а) c_e у односу на $1/T$, и б) $\Delta_{\text{ist}}H$ у односу на q_e , за адсорпцију Pb^{2+} на $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$.

За $q_e = 0$, вредност од $-10,37$ kJ/mol добијена је екстраполацијом $\Delta_{\text{ist}}H$ из линеарне зависности приказане на Слици 3.3.6.3.3б. Вредности ΔH° и $\Delta_{\text{ist}}H$ при $q_e = 0$ су идентичне у оквиру експерименталних грешака, што указује на физичке интеракције током адсорпције Pb^{2+} на $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$. Међутим, у оквиру испитиваног опсега концентрација, $\Delta_{\text{ist}}H$ поприма позитивне вредности у распону од $5,7$ kJ/mol до $43,5$ kJ/mol, што указује на присуство водоничних веза (≈ 2 kJ/mol – 40 kJ/mol), као и дипол-дипол интеракција (≈ 2 kJ/mol – 29 kJ/mol) [227], [225]. Статистичка процена за одређених термодинамичких параметара налази се у Табелама 3.3.6.3.4 и 3.3.6.3.5 које се налазе у прилогу, а дијаграми су приказани на Сликама 3.3.6.3.3а и 3.3.6.3.3б.

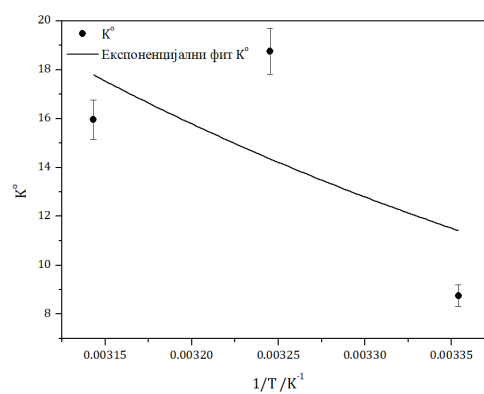
На основу ових разматрања, треба напоменути да је адсорпција јона Pb^{2+} егзотермна по својој природи у стандардним условима. Међутим, у радним опсезима концентрација и температура, процес је повољнији са повећањем температуре ($\Delta_{\text{ist}}H > 0$), што указује на интеракције које су типичне за хемисорпцију.

• Термодинамички параметри адсорпције родамина Б на $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$

Слика 3.3.6.3.4а приказује дијаграм зависности $\ln(K^\circ)$ од q_e , конструисан на основу адсорпционих изотерми боје родамин Б. Добијена зависност може се адекватно описати линеарном функцијом само за температуру $T = 35$ °C. Ипак, упркос ограничењима у линеарности, подаци су даље обрађени како би се боље разумела феноменологија процеса адсорпције родамина Б на $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$. На основу Ван'т Хофовог дијаграма, приказаног на Слици 3.3.6.3.4б, израчунате су вредности термодинамичких параметара: $\Delta H^\circ = 17,47$ kJ/mol и $\Delta S^\circ = 78,86$ J/(mol·K). Статистика процене параметара је приказана у Табелама 3.3.6.3.6 и 3.3.6.3.7.



а)



б)

Слика 3.3.6.3.4: Стандардна константа термодинамичке равнотеже (K°) адсорпције родамина Б на $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$: а) зависност $\ln(K^\circ)$ у односу на q_e , и б) зависност K° у односу на $1/T$, на температурама 25 °C, 35 °C и 45 °C.

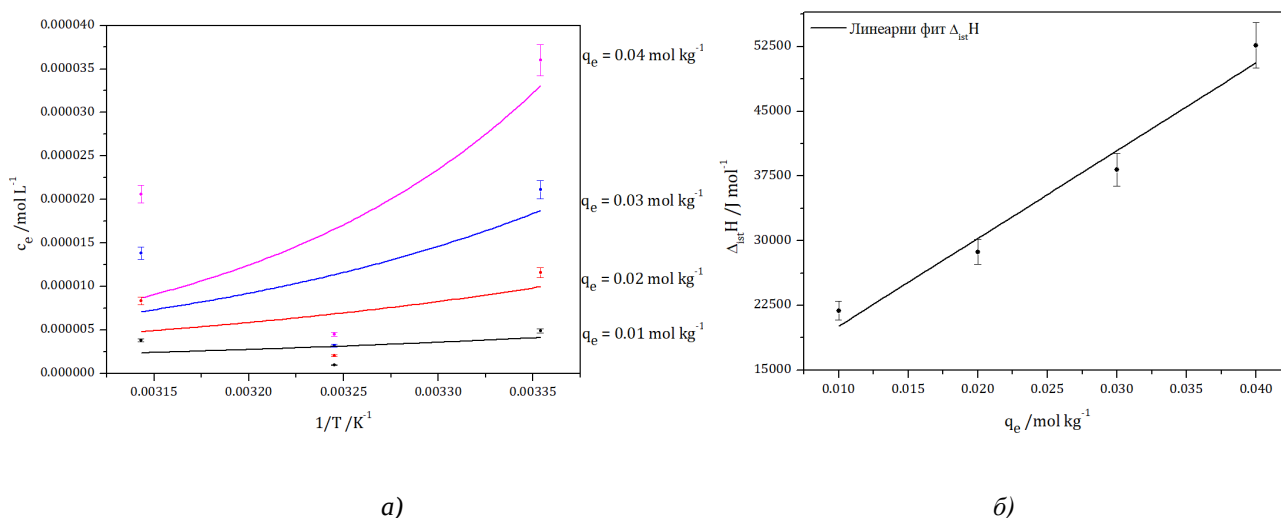
Табела 3.3.6.3.6: Статистичка евалуација параметара линеарне зависности $\ln(K^\circ)-q_e$ за процес адсорпције родамина Б на $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$, на температурама 25 °C, 35 °C и 45 °C.

Температура	25 °C	35 °C	45 °C
		RhB	
Intercept ($\lim_{q_e \rightarrow 0} \ln K^\circ$)	2.16909	2.93087	2.77003
Slope	-49.31936	-11.24019	-31.90425
Број тачака	5	5	4
Степен слобде	3	3	2
Редуковани Chi-квадрат	0.05869	0.05747	0.25445
Резидуални збир квадрата	0.17607	0.17241	0.50889
Пирсонов коефицијент корелације	-0.89092	-0.92088	-0.45993
Коефицијент детерминације	0.89092	0.92088	0.45993
R-квадрат(COD)	0.79373	0.84802	0.21154
Прилагођени R-квадрат	0.72497	0.79736	-0.18269
Стандардна девијација (SD)	0.24226	0.23973	0.50443
Резидуална норма	0.41961	0.41522	0.71337
F вредност	11.54411	16.73906	0.53658

Табела 3.3.6.3.7: : Статистичка евалуација термодинамичких параметара (ΔH° И ΔS°) за процес адсорпције родамина Б на $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$.

Модел	$y = \exp(a + b \cdot x)$
$a = \frac{\Delta S^\circ}{R}$	9.48528
$b = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$	-2101.94829
Број тачака	3
Степен слобде	1
Редуковани Chi-квадрат	29.73003
Резидуални збир квадрата	29.73003
Коефицијент детерминације	0.66419
R-квадрат(COD)	0.44114
Прилагођени R-квадрат	-0.11771
Стандардна девијација (SD)	5.45252
Број интерације	7
F вредност	10.97991

Процес адсорпције RhB боје је ендотерман под стандардним условима ($\Delta H^\circ > 0$), уз позитивну вредност стандардне промене ентропије (ΔS°), што указује на повећан степен „поремећаја“ на граници фаза чврсто/течно између RhB боје и AKS- H_3PO_4 . Ови резултати сугеришу да током адсорпције долази до структурних промена како у адсорбату, тако и у адсорбенту. Процес је осетљивији на температуру у поређењу са адсорпцијом Pb^{2+} јона, што потврђују израчунате вредности промена стандардне Гибсове енергије, које износе -6.04 kJ/mol , -6.82 kJ/mol и -7.61 kJ/mol на температурама од 25°C , 35°C и 45°C , редом. Негативне вредности стандардне промене Гибсове енергије указују на спонтаност процеса адсорпције. Као и у случају Pb^{2+} , у студијама изостеричне топлоте адсорпције ($\Delta_{\text{ist}}H$), вредности c_e за специфичне вредности q_e израчунате су коришћењем нелинеарног Лангмировог модела. Слика 3.3.6.3.5а приказује процењене вредности c_e за одабране вредности q_e , и покушај да се ова зависност експоненцијално опише према једначини (53).



Слика 3.3.6.3.5: Зависност а) c_e у односу на $1/T$, и б) $\Delta_{\text{ist}}H$ у односу на q_e , за адсорпцију родамина Б на AKS- H_3PO_4 .

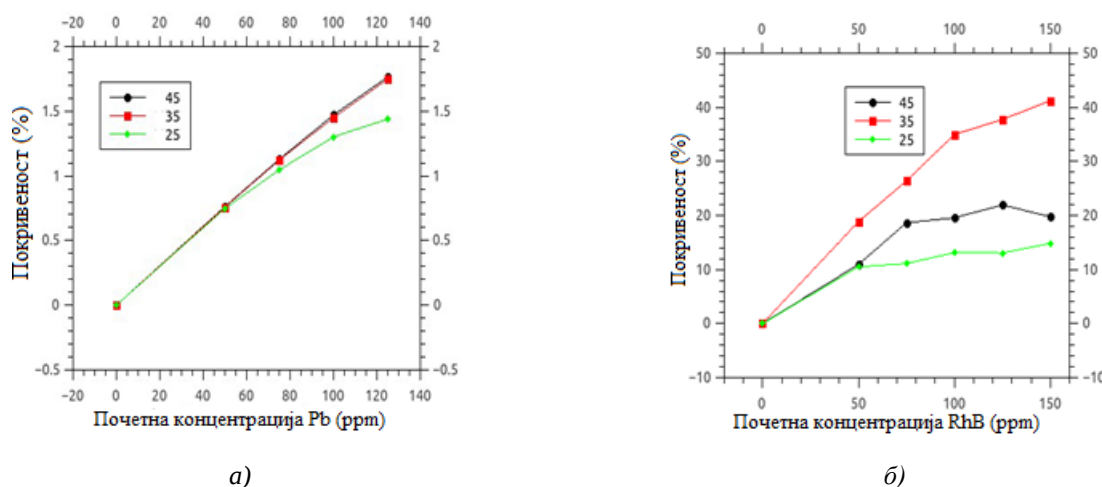
Слика 3.3.6.3.5б показује зависност $\Delta_{\text{ist}}H$ од q_e , која указује на то да површина адсорбента није енергетски хомогена. Сличан закључак је изведен и за адсорпцију Pb^{2+} јона на AKS- H_3PO_4 , с том разликом што јони Pb^{2+} међусобно интерагују, док молекули родамина Б не утичу једни на друге током адсорпције. Екстраполацијом $\Delta_{\text{ist}}H$ при $q_e = 0$, (Слика 3.3.6.3.5б) добијена је вредност од $9,91 \text{ kJ/mol}$. Иако се ова вредност разликује од ΔH° , она потврђује ендотермну природу процеса. Статистички подаци за прорачуне налазе се у Табелама 3.3.6.3.8 и 3.3.6.3.9 које се налазе у прилогу, а дијаграми су приказани на Сликама 3.3.6.3.5а и 3.3.6.3.5б.

У испитиваном опсегу концентрација, $\Delta_{\text{ist}}H$ поприма позитивне вредности у распону од $21,9 \text{ kJ/mol}$ до $52,6 \text{ kJ/mol}$, што је слично као код Pb^{2+} , али за вредности q_e које су десет пута мање. За Pb^{2+} , ова варијација $\Delta_{\text{ist}}H$ са засићењем адсорбента може се приписати могућности бочних интеракција између адсорбованих јона тешких метала.

3.3.7. Резултати DFT прорачуна

- Процена покривености површине

Да бисмо одредили равнотежну покривеност површине $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ из адсорпционих експеримената, претпоставили смо да су адсорпциона места у облику кутије, чије димензије приближно одговарају величини адсорбата: $11 \times 17 \text{ \AA}^2$ за родамин Б и $3 \times 3 \text{ \AA}^2$ за Pb^{2+} јоне. Укупан број адсорпционих места је затим израчунат дељењем укупне површине добијене из ВЕТ експеримената са површином једног адсорпционог места. Покривеност (проценат заузетих места) је израчуната дељењем равнотежне количине адсорбованих молекула адсорбата са бројем молекула адсорпционих места. Зависност равнотежне покривености адсорбата од почетне концентрације олова(II) и родамина Б приказана је на Слици 3.3.7.1а и 3.3.7.1б.

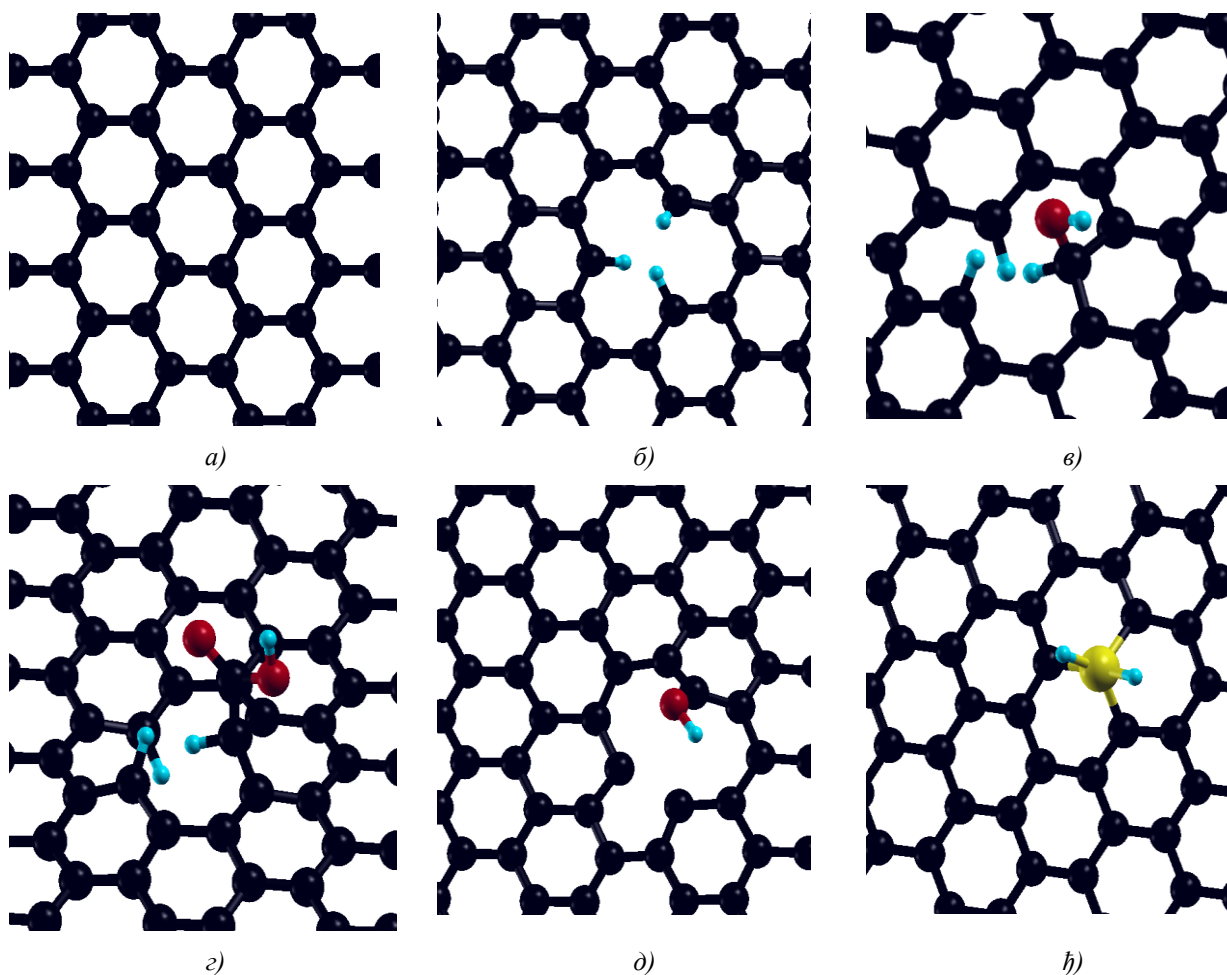


Слика 3.3.7.1: Зависност равнотежне покривености $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ адсорбатом од почетних концентрација а) Pb^{2+} и б) родамина Б, за различите температуре.

Равнотежна покривеност Pb^{2+} не прелази 2 % укупног броја адсорпционих места на свим температурама. На температури од 25 °C, покривеност од 1.45 % се постиже при концентрацији од 120 ppm, док на температурама од 35 °C и 45 °C засићење није постигнуто у испитиваном опсегу концентрација. Ово сугерише да адсорпција постаје „ефикаснија“ са повећањем температуре, а адсорбент је способан да прикупи више Pb^{2+} јона (Слика 3.3.7.1а). Резултати указују да је доминантан начин адсорпције јона Pb^{2+} хемисорпција која се дешава на местима која су активирана функционалним групама. Са друге стране, равнотежна заузетост укупног броја адсорпционих места за родамин Б креће се од 5 % до 20 %, у зависности од температуре. Овај резултат указује да је адсорпција родамина Б, бар у предложеном опсегу концентрација, мање осетљива на хемијске промене у поређењу са адсорпцијом Pb^{2+} , те да родамин Б заузима шири спектар места на површини адсорбента. Ови резултати су у сагласности са претходно изведеним претпоставкама и закључцима.

- Модел површина за адсорпцију олова и родамина Б

Модел површина су развијени тако да што тачније одражавају резултате експерименталне карактеризације адсорбената. Сматра се да површина укључује голи графен, ивице графена (моделоване као Н-засићене моно-ваканције), као и кисеоник и фосфор у облику моно-празнина-MV с везаним ОН и PH_2 групама. Ови модели су дизајнирани да представе функционализовани графен-оксид као материјал за адсорпцију, посебно у контексту конвенционалних третмана отпадних вода [228], [229].



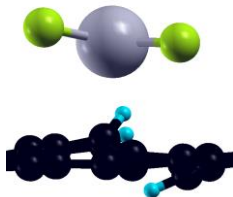
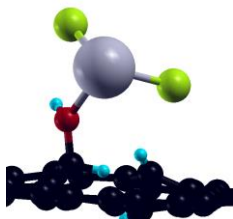
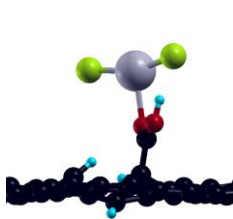
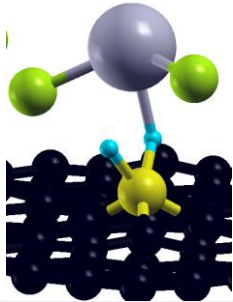
Слика 3.3.7.2: Површине модела за адсорпцију Pb^{2+} и родамина Б, а) голи-графен, б) Н-засићени MV, в) Н-засићени MV са OH групом, г) Н-засићени MV са COOH групом, д) проста MV са OH групом, е) једноставна MV са PH_2 групом. Шифра боја угљеник-црна, кисеоник-тамно црвена, фосфор-тамно жута, водоник-светло плава.

• Адсорпција Pb^{2+} јона

Енергија адсорпције јона Pb^{2+} (представљених као $PbCl_2$ у гасној фази) израчуната је на одговарајућим моделима површина. Резултати су представљени у Табели 3.3.7.1.

Табела 3.3.7.1: Модели површине, оптимизована геометрија адсорбованог $PbCl_2$ и одговарајуће енергије адсорпције. „n.s.“ означава „није стабилан“. Шифра боја: угљеник-црна, кисеоник-тамно црвена, фосфор-тамно жута, водоник-светлоплава, олово-сива, хлор-зелена.

Површински модел	Структура молекула	ΔE_{ads}
Голи графен		-1.42 eV

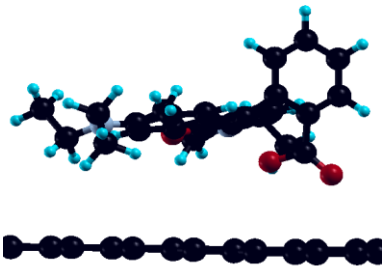
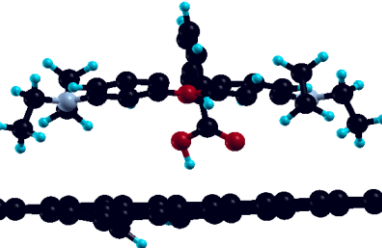
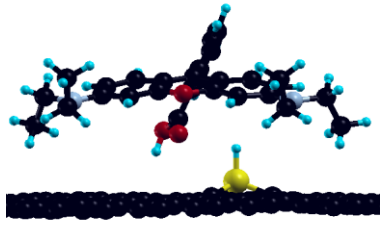
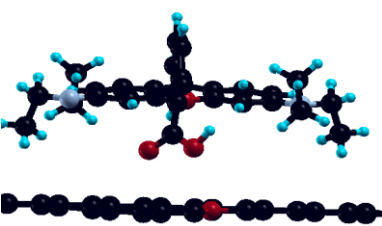
Н-засићен MV		n.s.
Н-засићен MV са ОН групом		-1.81 eV
Н-засићен MV са COOH групом		-0.25 eV
Једноставан MV са РН ₂ групом		-2.67 eV

Дефекти богати кисеоником на површини адсорбента представљају кључна места за чврсто везивање PbCl_2 , што је у складу са претпоставком да се Pb^{2+} хемијски везује на специфична активна места која су богата кисеоником. Овакав механизам везивања указује на то да Pb^{2+} заузима тачно одређена места на површини адсорбента. Занимљиво је да је PbCl_2 термодинамички стабилан чак и на „голом“ графену, што сугерише да „савршена“ угљенична места могу бити такође способна за везивање Pb^{2+} . Поред тога, места која садрже NH_2 групе такође показују афинитет за адсорпцију PbCl_2 . Насупрот томе, PbCl_2 није стабилан на Н-засићеним моно-ваканционим (MV) површинама, што указује на то да ивице графена вероватно немају значајан удео у адсорпцији Pb^{2+} .

- Адсорпција родамина Б

Због његове величине, адсорпција RhB молекула је сложенија. Оптимизоване геометрије и израчунате енергије адсорпције молекула RhB, приказане су у Табели 3.3.7.2.

Табела 3.3.7.2: Адсорпција родамина Б на одабраним површинама модела – оптимизоване геометрије и енергије адсорпције. Шифра боја: угљеник-црна, кисеоник- тамно црвена, фосфор-тамно жута, водоник-светло плава, азот-светло плава/љубичаста.

Површински модел	Структура молекула	ΔE_{ads}
Голи графен		-0.63 eV
Н-засићен MV		-0.771 eV
Једноставан MV са PH_2 групом		-3.92 eV
Једноставан MV са ОН групом		-3.41 eV

За разлику од PbCl_2 , добијене адсорпционе геометрије за голи графен и површинске групе не сугеришу формирање правих хемијских веза између адсорбата и супстрата. Међутим, у случају RhB, формирање адсорбатног комплекса јавља се на удаљености од око 3 Å (~ 0,3 nm) изнад површине, што је слично растојању између слојева у графиту. Ово указује на могућност π - π интеракција између графена и RhB [229]. Увођењем дефеката који доводе

до формирања правих хемијских веза између површине и адсорбата (нпр. Н-засићени MV, једноставни MV са OH и RN₂ групама), примећен је трансфер протона са површинских група (RN₂ или OH) на негативно наелектрисану карбоксилну групу RhB. Овај трансфер доводи до повећања енергије интеракције између површине и адсорбата, услед прерасподеле веза у гасној фази. Међутим, чак и у овим условима, високе енергије интеракција не произлазе из формирања ковалентних веза између површине и адсорбата.

Код једноставног MB молекула који садржи RN₂ групу, растојање између карбоксилног кисеоника и површинског водоника RN₂ износи 2.5 Å (~ 0.25 nm), што указује на могућност формирања водоничних веза између адсорбата и функционалних група на површини. Добијени резултати показују да доминирају физисорпциона везивања заснована на водоничним везама са функционалним групама и π - π интеракцијама са „голим“ угљеничним површинама, док ковалентно везивање има минималан утицај на адсорпцију родамина Б.

3.3.8. Анализа трошкова производње адсорбента

Анализа трошкова представља кључни фактор у одређивању оптималне методологије производње адсорбената. Цена материјала може значајно варирати у зависности од изабране методе активације, при чему се хемијска активација обично показује скупљом у поређењу са физичком активацијом.

Трошкови производње процењени су као збирни издаци за енергију и хемикалије који су утрошени да би се произвео један грам адсорбента у лабораторијским условима. За потребе прорачуна коришћени су подаци о ценама енергије и хемикалија наведени у „Ценовнику потрошача“ (Табела 3.3.8.1).

Табела 3.3.8.1: Ценовник потрошача за енергију и хемикалије у калкулацији трошкова

Потрошач	Бр.	Референца	Цена
Струја	1	[230]	0.1867 €/kWh
Дестилована вода	2	[231]	1 €/L
H ₃ PO ₄ , 85 %	3	[232]	66.9 €/L
N ₂ гас	4	[233]	3.32 €/m ³
CO ₂ гас	5	[234]	3.24 €/m ³

Обе испитиване врсте AKS адсорбената - AKS-CO₂ и AKS-H₃PO₄ - пратиле су идентичан протокол припреме који је укључивао прање, сушење и дробљење сирове љуске коштица кајсије. Овај поступак омогућио је припрему приближно 100 g сировог материјала по циклусу, који је након тога подвргнут карбонизацији или активацији. Цена сировог AKS-a у овим фазама износила је 0.007 €/g (Табела 3.3.8.2).

Табела 3.3.8.2: Трошкови повезани са претходном обрадом сирове љуске коштица кајсије.

Кораци	Потрошач	Потрошња по циклусу	Цена, €/g	Бр. у листи потрошача
Испирање	Дестилована вода	100 mL	0.001	2
Сушење	Сушница (1.6 kW)	2 h на 105 °C	0.005974	1
Млевење	Млин (0.5 kW)	2 мин. + 10 сек..	3.37×10^{-5}	1
Сума			0.00700811	

Током процеса карбонизације и активације, обрађено је 250 g сировог АКС-а, при чему су добијени различити приноси: 26.1 % за АКС- CO_2 и 24.0 % за АКС- H_3PO_4 . Укупни трошкови производње израчунати су као 0.072 €/g за АКС- CO_2 (Табела 3.3.8.3) и 0.319 €/g за АКС- H_3PO_4 (Табела 3.3.8.4). Разлика у трошковима је последица додатних корака, као што су намакање и сушење, који су били потребни пре карбонизације хемијски активног угља.

Табела 3.3.8.3: Преглед укупних трошкова за производњу 1 g АКС- CO_2 .

Кораци	Потрошач	Потрошња по циклусу	Цена (€/g)	Бр. у листи потрошача
Пред-третман		1.750345414 €	0.026871881	
Карбонизација	Пех (3.5 kW)	2.58 h (постепено)	0.02588251	1
Карбонизација	Пех (3.5 kW)	1 h	0.01003198	1
Карбонизација	CO_2 гас	3.58 h	0.000320535	5
Хлађење	CO_2 гас	4 h	0.000358139	5
Испирање	Дестилована вода	235 mL	0.003838083	2
Сушење	Сушница (1.6 kW)	1 h на 105 °C	0.004586048	1
Сума			0.071889176	

Табела 3.3.8.4: Преглед укупних трошкова за производњу 1 g АКС- H_3PO_4 .

Кораци	Потрошач	Потрошња по циклусу	Цена (€/g)	Бр. у листи потрошача
Пред-третман		1.750918748 €	0.02919795	
Потапање	H_3PO_4 , 85 %	206.52 mL	0.230248566	3
Потапање	Дестилована вода	378.85 mL	0.006313654	2
Сушење	Сушница (1.6 kW)	1 h at 100 °C	0.004981391	1
Карбонизација	Пех (3.5 kW)	2.58 h (постепено)	0.028113728	1
Карбонизација	Пех (3.5 kW)	1 h	0.010896794	1
Карбонизација	N_2 gas	3.58 h	0.000356763	4
Хлађење	N_2 gas	4 h	0.000398618	4
Испирање	Дестилована вода	235 mL	0.003902134	2
Сушење 1	Сушница (1.6 kW)	1 h на 105 °C	0.004981391	1
Сума			0.319390991	

Трошкови производње АКС- CO_2 су конкурентни другим комерцијалним активним угљевима у праху и гранулама, будући да су јефтинији за 43.75 % до 50.68 % у поређењу са стандардним производима на тржишту [235]. С друге стране, АКС- H_3PO_4 показује цене које су упоредиве са активним угљем који се производи "зеленим" поступцима, јер је 7.05 % до 9.25 % скупљи [236] у поређењу са најфинијим активним угљем у праху [237].

Без укључивања трошкова претходног третмана, енергија је чинила 89.97 % укупних трошкова за производњу АКС- CO_2 , док су хемикалије допринеле са само 10.03 %. За производњу АКС- H_3PO_4 , ситуација је супротна: трошкови хемикалија доминирају са 83.12 %, док је енергија чинила 16.88 % укупних трошкова. Највећи појединачни трошак представља фосфорна киселина (H_3PO_4) чија чистоћа значајно утиче на коначну цену производа. Уколико би се користила фосфорна киселина техничког квалитета [232], уместо лабораторијски чисте, укупни трошкови производње АКС- H_3PO_4 могли би бити смањени за 57.05 %, на 0.137 €/g, чиме би АКС- H_3PO_4 постао приближно 37.16 % до 50.72 % јефтинији од других киселином третираних активних угљева [238]. У овом случају, енергија би чинила 45.58 % укупних трошкова, а хемикалије 54.42 %.

Све калкулације трошкова извршене су на основу лабораторијских процеса производње и актуелних цена енергије и материјала на европском тржишту. У контексту позиционирања на тржишту адсорбената, који обухвата производе ниске, средње и високе цене, резултати ове студије сврставају AKS-CO_2 и $\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$ у категорију адсорбената средње цене, заједно са активним угљевима добијеним од пољопривредних нуспроизвода, модификованим глиненим адсорбентима и полимерним адсорбентима (види: [239], [240], [241])

4. ЗАКЉУЧАК

Ова докторска дисертација се бави синтезом и карактеризацијом различитих врста угљеничних адсорбената добијених из различитих биомаса и отпадних материјала, као и њиховом применом у уклањању загађивача из водених раствора.

Први део докторске дисертације се односи на припрему и карактеризацију адсорбената из отпадних аутомобилских гума (WCT). Узорак WCT је карбонизован на 800 °C и активиран различитим временима задржавања, чиме су добијени узорци WCT 800 °C (0.5 h), WCT 800 °C (1 h) и WCT 800 °C (2 h). На основу анализе текстурних и сорпционих својстава, најбоље карактеристике показује узорак WCT 800 °C (1 h), који има мезопорозну структуру са просечним пречником пора од 22.8 nm и специфичном површином од 55.8 m²/g. XRD анализа показује присуство нанокристалног угљеника и домена цинк оксида (ZnO) у материјалу, док су идентификовани и мањи удео оксида гвожђа (Fe₂O₃) и цинк сулфида (ZnS), што утиче на процес графитизације. FTIR и GC-MS анализе су показале присуство ароматичних једињења и функционалних група као што су карбонил (C=O), амини (-NH₂) и хидроксил (-OH). Тестови адсорпције на WCT 800 °C (1 h) показују високу ефикасност уклањања токсичне боје родамин Б (RhB), са ефективношћу од 99.57 %. Адсорпција RhB прати псеудо модел другог реда и Лангмуирову нелинеарну изотерму, што указује на јаке физичко-хемијске интеракције. Испитивање механизма адсорпције показало је да се процес може описати Бангамовим и Бојдовим моделом, што указује да интер- честична дифузија, као и дифузија кроз филм течности и површинске интеракције, утичу на брзину уклањања загађивача. Теорија густине функционала (DFT) показује да се везивање RhB дешава преко π-електронских интеракција и електростатичких интеракција са површинским групама. Анализа трошкова производње показује да су трошкови минимални, јер се производња базира на потрошњи електричне енергије, што чини поступак економски изводљивим.

У другом делу дисертације, испитивани су физичко-хемијске и адсорпционе карактеристике високопорозног угљеника (биочађи) и активних угљева добијених једноступеном карбонизацијом биомасе (листа медвеђег гротља – BL узорак). Биочађ (BL-C) је произведена карбонизацијом на 800 °C, док је физички активирани угљеник (BL-CO₂) добијен гасификацијом у струји CO₂. Хемијски активирани угљеник (BL-H₃PO₄) је добијен активацијом фосфорном киселином. Карактеризација угљеничних адсорбената показала је да комбинација физичке и хемијске активације даје високе перформансе у уклањању загађивача. Измерена је специфична површина (*s_p*) и запремина пора, као и структура порозности. Механизми адсорпције су анализирани уз помоћ различитих модела, а резултати су показали да су BL-CO₂ и BL-C најефикаснији у уклањању тешких метала (Pb²⁺ и Cd²⁺), док је се BL-H₃PO₄ показао као адекватан за уклањање органских боја. Додатно, DFT прорачуни су појаснили интеракције између површине угљеничног материјала и молекула загађивача.

Трећи део дисертације се бави испитивањем производње и употребе активних угљева од љуски коштица кајсије, које су коришћене као прекурсорска биомаса. Биочађ (AKS-C) је активирана физички (употребом CO₂) и хемијски (фосфорном киселином, H₃PO₄), при чему су добијени угљеви са ознакама AKS-CO₂ и AKS-H₃PO₄. Процес активирања изведен је на 800 °C, са задржавањем од 1 сата и малом брзином загревања. Физичко-хемијска карактеризација обухватила је различите технике као што су FTIR, XRD, GC-MS, SEM и BET анализа. Ефикасност адсорбената у уклањању јона Pb²⁺ и родамина Б (RhB) боје тестирана је у контаминираним воденим растворима. Резултати су показали да су синтетизовани

адсорбенти успешни у уклањању ових загађивача. Карактеризацијом је утврђено да је АКС-Н₃РО₄ супериорнији у погледу физичких и хемијских својстава у односу на АКС-СО₂, који има мању специфичну површину и ужу дистрибуцију пора. Оптимално припремљен АКС-Н₃РО₄ има високу специфичну површину ($s_p = 1159.4 \text{ m}^2/\text{g}$) и развијенупорозност, и показао је изузетну ефикасност у уклањању Pb²⁺ (85.1%) и RhВ (81.3%) боје. Кинетичке анализе су показале да адсорпција Pb²⁺ следи модел псеудо-другог реда, док је за RhВ погоднији модел псеудо-првог реда. Термодинамичке анализе указују на спонтаност оба процеса у испитаном опсегу температура и концентрација, при чему је адсорпција Pb²⁺ егзотермна, док уклањање RhВ прате позитивне промене топлоте адсорпције указујући на ендотерман процес. DFT прорачуни су потврдили да је адсорпција Pb²⁺ контролисана интеракцијама карактеристичним за хемисорпцију, док су за адсорпцију боје RhВ идентификоване π - π интеракције типичне за физиосорпцију. Економска анализа показала је да је АКС-Н₃РО₄ адсорбент средње цене. Имајући у виду да АКС-Н₃РО₄ припада групи материјала добијених од пољопривредних нуспроизвода, његова применљивост у третману отпадних вода постаје конкурентна.

Свеобухватно ова докторска дисертација показује различите приступе у синтези угљеничних адсорбената из биомасе различитог порекла. Испитивањепримењивости ових активних угљева за пречишћавање отпадних вода адсорпцијом, користећи родамин Б и јоне тешких метала као моделе загађивача, указало је на важност комбиновања различитих метода активације и прекурсорских материјала да би се постигли висока ефикасност и економичност процеса. Резултати ове дисертације могу помоћи истраживањима везаним за животну средину и одрживи развој, укључујући обновљиве изворе енергије (зелена технологија). Ова студија пружа нове увиде у припрему угљеничних адсорбената и њихову примену у третману водених раствора, али је за даља истраживања потребно више испитивања у природним условима.

5. РЕФЕРЕНЦЕ

- [1] M. Balat and G. Ayar, "Biomass Energy in the World, Use of Biomass and Potential Trends," *Energy Sources*, vol. 27, no. 10, pp. 931–940, Jul. 2005, doi: 10.1080/00908310490449045.
- [2] P. McKendry, "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 37–46, May 2002, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00118-3.
- [3] R. Patel, P. Dhar, A. Babaei-Ghazvini, M. Nikkhah Dafchahi, and B. Acharya, "Transforming lignin into renewable fuels, chemicals, and materials: A review," *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 22, p. 101463, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.BITEB.2023.101463.
- [4] Z. Anwar, M. Gulfraz, and M. Irshad, "Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review," *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 163–173, Apr. 2014, doi: 10.1016/J.JRRAS.2014.02.003.
- [5] T. Hayashi, K. Yoshida, Y. Woo Park, T. Konishi, and K. Baba, "Cellulose Metabolism in Plants," *Int. Rev. Cytol.*, vol. 247, pp. 1–34, Jan. 2005, doi: 10.1016/S0074-7696(05)47001-1.
- [6] M. E. Himmel *et al.*, "Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production," *Science*, vol. 315, no. 5813, pp. 804–807, Feb. 2007, doi: 10.1126/SCIENCE.1137016.
- [7] "What Is Cellulose? Facts and Functions." <https://www.thoughtco.com/what-is-cellulose-definition-4777807> (accessed Feb. 07, 2025).
- [8] C. E. Wyman, B. E. Dale, R. T. Elander, M. Holtzapple, M. R. Ladisch, and Y. Y. Lee, "Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies," *Bioresour. Technol.*, vol. 96, no. 18, pp. 1959–1966, Dec. 2005, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2005.01.010.
- [9] M. M. Alam, M. Maniruzzaman, and M. M. Morshed, "Application and Advances in Microprocessing of Natural Fiber (Jute)–Based Composites," *Compr. Mater. Process. Thirteen Vol. Set*, vol. 7, pp. 243–260, Jan. 2014, doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00714-7.
- [10] C. N. Hamelinck, G. Van Hooijdonk, and A. P. C. Faaij, "Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term," *Biomass and Bioenergy*, vol. 28, no. 4, pp. 384–410, Apr. 2005, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2004.09.002.
- [11] Z. Mahmood *et al.*, "Lignin as Natural Antioxidant Capacity," *Lignin - Trends Appl.*, Mar. 2018, doi: 10.5772/INTECHOPEN.73284.
- [12] R. C. Brown, *Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power*. John Wiley & Sons, 2019.
- [13] A. Akhtar, V. Krepl, and T. Ivanova, "A Combined Overview of Combustion, Pyrolysis, and Gasification of Biomass," *Energy & Fuels*, vol. 32, no. 7, pp. 7294–7318, Jul. 2018, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.8B01678.
- [14] R. C. Brown and T. R. Brown, "Thermochemical Processing of Lignocellulosic Biomass," *Biorenewable Resour.*, pp. 195–236, Feb. 2014, doi: 10.1002/9781118524985.CH8.
- [15] P. Sherugar, M. Padaki, N. S. Naik, S. D. George, and D. H. K. Murthy, "Biomass-derived

- versatile activated carbon removes both heavy metals and dye molecules from wastewater with near-unity efficiency: Mechanism and kinetics,” *Chemosphere*, vol. 287, p. 132085, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132085.
- [16] Q. Liu, Y. Zhou, J. Lu, and Y. Zhou, “Novel cyclodextrin-based adsorbents for removing pollutants from wastewater: A critical review,” *Chemosphere*, vol. 241, p. 125043, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.125043.
- [17] A. Kumar, S. Singha, B. Sengupta, D. Dasgupta, S. Datta, and T. Mandal, “Intensive insight into the enhanced utilization of rice husk ash: Abatement of rice mill wastewater and recovery of silica as a value added product,” *Ecol. Eng.*, vol. 91, pp. 270–281, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.ECOLENG.2016.02.034.
- [18] J. Xu *et al.*, “A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism,” *Chemosphere*, vol. 195, pp. 351–364, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.12.061.
- [19] N. Ariffin *et al.*, “Review on Adsorption of Heavy Metal in Wastewater by Using Geopolymer,” *MATEC Web Conf.*, vol. 97, p. 01023, Feb. 2017, doi: 10.1051/MATECCONF/20179701023.
- [20] B. H. Hameed and M. I. El-Khaiary, “Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, no. 1–3, pp. 237–244, Jun. 2008, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2007.10.017.
- [21] W. S. Wan Ngah and M. A. K. M. Hanafiah, “Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies,” *Biochem. Eng. J.*, vol. 39, no. 3, pp. 521–530, May 2008, doi: 10.1016/J.BEJ.2007.11.006.
- [22] H. Demiral and C. Güngör, “Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse,” *J. Clean. Prod.*, vol. 124, pp. 103–113, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2016.02.084.
- [23] O. E. Abdel Salam, N. A. Reiad, and M. M. ElShafei, “A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents,” *J. Adv. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 297–303, Oct. 2011, doi: 10.1016/J.JARE.2011.01.008.
- [24] S. A. Sadeek, N. A. Negm, H. H. H. Hefni, and M. M. Abdel Wahab, “Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 81, pp. 400–409, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2015.08.031.
- [25] I. Humelnicu, A. Băiceanu, M. E. Ignat, and V. Dulman, “The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 105, pp. 274–287, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.PSEP.2016.11.016.
- [26] K. Vijayaraghavan, T. V. N. Padmesh, K. Palanivelu, and M. Velan, “Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 133, no. 1–3, pp. 304–308, May 2006, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2005.10.016.
- [27] M. Arshadi, M. J. Amiri, and S. Mousavi, “Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash,” *Water Resour. Ind.*, vol. 6, pp. 1–17, Aug. 2014, doi: 10.1016/J.WRI.2014.06.001.

- [28] D. Angin, "Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions," *Bioresour. Technol.*, vol. 168, pp. 259–266, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2014.02.100.
- [29] S. Ben-Ali, I. Jaouali, S. Souissi-Najar, and A. Ouederni, "Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal," *J. Clean. Prod.*, vol. 142, pp. 3809–3821, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2016.10.081.
- [30] C. H. Yang, "Statistical mechanical aspects of adsorption systems obeying the Temkin isotherm," *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 27, pp. 7097–7101, 1993, doi: 10.1021/J100129A029/ASSET/J100129A029.FP.PNG_V03.
- [31] K. Januszewicz *et al.*, "Conversion of waste biomass to designed and tailored activated chars with valuable properties for adsorption and electrochemical applications," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 30, no. 43, pp. 96977–96992, Sep. 2023, doi: 10.1007/S11356-023-28824-Y/FIGURES/5.
- [32] H. N. Tran, S. J. You, and H. P. Chao, "Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 2671–2682, Sep. 2016, doi: 10.1016/J.JECE.2016.05.009.
- [33] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, Jan. 2010, doi: 10.1016/J.CEJ.2009.09.013.
- [34] L. S., "ABOUT THE THEORY OF SO-CALLED ADSORPTION OF SOLUBLE SUBSTANCES," vol. 24, no. 4, pp. 1–39, Jan. 1898, Accessed: Feb. 07, 2025. [Online]. Available: <https://sid.ir/paper/563615/en>.
- [35] K. Chinoune, K. Bentaleb, Z. Boubarka, A. Nadim, and U. Maschke, "Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 123, pp. 64–75, Apr. 2016, doi: 10.1016/J.CLAY.2016.01.006.
- [36] M. Naushad, Z. A. ALOthman, Inamuddin, and H. Javadian, "Removal of Pb(II) from aqueous solution using ethylene diamine tetra acetic acid-Zr(IV) iodate composite cation exchanger: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 25, pp. 35–41, May 2015, doi: 10.1016/J.JIEC.2014.10.010.
- [37] G. McKay, Y. S. Ho, and J. C. Y. Ng, "Biosorption of Copper from Waste Waters: A Review," *Sep. Purif. Methods*, vol. 28, no. 1, pp. 87–125, 1999, doi: 10.1080/03602549909351645.
- [38] G. McKay, Y. S. Ho, and J. C. Y. Ng, "Biosorption of Copper from Waste Waters: A Review," *Sep. Purif. Methods*, vol. 28, no. 1, pp. 87–125, 1999, doi: 10.1080/03602549909351645.
- [39] M. I. El-Khaiary and G. F. Malash, "Common data analysis errors in batch adsorption studies," *Hydrometallurgy*, vol. 105, no. 3–4, pp. 314–320, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.HYDROMET.2010.11.005.
- [40] K. L. Tan and B. H. Hameed, "Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 74, pp. 25–48, May 2017, doi: 10.1016/J.JTICE.2017.01.024.
- [41] S. Azizian, "Kinetic models of sorption: a theoretical analysis," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 276, no. 1, pp. 47–52, Aug. 2004, doi: 10.1016/J.JCIS.2004.03.048.

- [42] J. Zeldowitsch, "On the mechanism of catalytic oxidation of CO band MnO_2 ," *Acta Physicochim*, vol. 1, pp. 364–449, 1934.
- [43] A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, E. C. N. Lopes, and R. G. Da Silva, "Kinetics and equilibrium parameters of Hg(II) adsorption on silica–dithizone," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 272, no. 2, pp. 271–276, Apr. 2004, doi: 10.1016/J.JCIS.2003.09.019.
- [44] E. C. N. Lopes, F. S. C. Dos Anjos, E. F. S. Vieira, and A. R. Cestari, "An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 263, no. 2, pp. 542–547, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0021-9797(03)00326-6.
- [45] W. Weber and J. Morris, "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution," *J. Sanit. Eng. Div.*, 1963.
- [46] H. N. Tran, S. J. You, A. Hosseini-Bandegharai, and H. P. Chao, "Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review," *Water Res.*, vol. 120, pp. 88–116, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.WATRES.2017.04.014.
- [47] B. H. Hameed and M. I. El-Khaiary, "Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K_2CO_3 activation and subsequent gasification with CO_2 ," *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, no. 2–3, pp. 344–351, Sep. 2008, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2007.12.105.
- [48] G. E. Boyd, J. Schubert, and A. W. Adamson, "The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. Ion-exchange Equilibria," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 69, no. 11, pp. 2818–2829, Nov. 1947, doi: 10.1021/JA01203A064/ASSET/JA01203A064.FP.PNG_V03.
- [49] G. W. Kajjumba, S. Aydın, and S. Güneysu, "Adsorption isotherms and kinetics of vanadium by shale and coal waste," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 3–4, pp. 936–952, May 2018, doi: 10.1177/0263617417733586/ASSET/IMAGES/LARGE/10.1177_0263617417733586-FIG7.JPEG.
- [50] V. K. Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal, and A. Nayak, "Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire," *Water Res.*, vol. 45, no. 13, pp. 4047–4055, Jul. 2011, doi: 10.1016/J.WATRES.2011.05.016.
- [51] O. S. Ayanda, O. S. Fatoki, F. A. Adekola, and B. J. Ximba, "Kinetics and equilibrium models for the sorption of tributyltin to nZnO , activated carbon and nZnO /activated carbon composite in artificial seawater," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 72, no. 1, pp. 222–230, Jul. 2013, doi: 10.1016/J.MARPOLBUL.2013.04.001.
- [52] B. Adane, K. Siraj, and N. Meka, "Kinetic, equilibrium and thermodynamic study of 2-chlorophenol adsorption onto *Ricinus communis* pericarp activated carbon from aqueous solutions," *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 8, no. 3–4, pp. 1–12, Oct. 2015, doi: 10.1080/17518253.2015.1065348;JOURNAL:JOURNAL:TGCL20;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:TGCL20;PAGE:STRING:ARTICLE/CHAPTER.
- [53] Y. Liu, "Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated?," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, no. 7, pp. 1981–1985, Jul. 2009, doi: 10.1021/JE800661Q.
- [54] T. N. Hai, "Comments on 'Effect of Temperature on the Adsorption of Methylene Blue Dye onto Sulfuric Acid–Treated Orange Peel,'" *Chem. Eng. Commun.*, vol. 204, no. 1, pp. 134–139, Jan. 2017, doi: 10.1080/00986445.2016.1245185.

- [55] X. Zhou, “Comment on the thermodynamic calculation using the non-standard equilibrium constant re Jemutai-Kimosop et al. (2020) and Conde-Cid et al. (2019),” *Environ. Res.*, vol. 187, p. 109610, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.ENVRES.2020.109610.
- [56] P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, “Principles of Colloid and Surface Chemistry: Third Edition, Revised and Expanded,” *Princ. Colloid Surf. Chem. Third Ed. Revis. Expand.*, pp. 1–650, Jan. 2016, doi: 10.1201/9781315274287/PRINCIPLES-COLLOID-SURFACE-CHEMISTRY-REVISED-EXPANDED-PAUL-HIEMENZ-RAJ-RAJAGOPALAN/ACCESSIBILITY-INFORMATION.
- [57] S. Salvestrini, V. Leone, P. Iovino, S. Canzano, and S. Capasso, “Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 68, pp. 310–316, Jan. 2014, doi: 10.1016/J.JCT.2013.09.013.
- [58] J. W. Biggar and M. W. Cheung, “Adsorption of Picloram (4-Amino-3,5,6-Trichloropicolinic Acid) on Panoche, Ephrata, and Palouse Soils: A Thermodynamic Approach to the Adsorption Mechanism,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 37, no. 6, pp. 863–868, Nov. 1973, doi: 10.2136/SSSAJ1973.03615995003700060022X.
- [59] A. A. Khan and R. P. Singh, “Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in H⁺, Na⁺ and Ca²⁺ forms,” *Colloids and Surfaces*, vol. 24, no. 1, pp. 33–42, May 1987, doi: 10.1016/0166-6622(87)80259-7.
- [60] H. N. Tran, E. C. Lima, R. S. Juang, J. C. Bollinger, and H. P. Chao, “Thermodynamic parameters of liquid–phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 6, p. 106674, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.106674.
- [61] Z. Rawajfih, H. Al Mohammad, N. Nsour, and K. Ibrahim, “Study of equilibrium and thermodynamic adsorption of α -picoline, β -picoline, and γ -picoline by Jordanian zeolites: Phillipsite and faujasite,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 132, no. 3, pp. 401–408, Aug. 2010, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2010.03.019.
- [62] F. F. Rouquerol *et al.*, “Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and ... - Jean Rouquerol, Françoise Rouquerol, Philip Llewellyn, Guillaume Maurin, Kenneth S.W. Sing - Google Books,” p. 467, 1999, Accessed: Mar. 04, 2025. [Online]. Available: <https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=UOE-ZscCYncC&oi=fnd&pg=PP1&dq=1.%09Rouquerol,+J.,+Rouquerol,+F.,+Llewellyn,+P.,+Maurin,+G.+and+Sing,+K.S.,+2013.+Adsorption+by+powders+and+porous+solids:+principles,+methodology+and+applications.+Academic+press.>
- [63] S. Nam, A. D. French, B. D. Condon, and M. Concha, “Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I β and cellulose II,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 135, pp. 1–9, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2015.08.035.
- [64] S. Nam, Y. Liu, Z. He, D. J. Hinchliffe, and D. Fang, “Assessment of Segal method for identifying crystallinity evolution in developing cotton fibers,” *Agric. Environ. Lett.*, vol. 9, no. 1, p. e20138, Jun. 2024, doi: 10.1002/AEL2.20138.
- [65] P. Sinha, A. Datar, C. Jeong, X. Deng, Y. G. Chung, and L. C. Lin, “Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method: Limitations and Improvements,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 33, pp. 20195–20209, Aug. 2019, doi: 10.1021/ACS.JPCC.9B02116/SUPPL_FILE/JP9B02116_SI_003.PDF.
- [66] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, “The Determination of Pore Volume and Area

- Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, Jan. 1951, doi: 10.1021/JA01145A126/ASSET/JA01145A126.FP.PNG_V03.
- [67] P. Giannozzi *et al.*, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, Sep. 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [68] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, p. 3865, Oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [69] L. Bengtsson, “Dipole correction for surface supercell calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 19, p. 12301, May 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.12301.
- [70] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, Jun. 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [71] S. Grimme, “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,” *J. Comput. Chem.*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, Nov. 2006, doi: 10.1002/JCC.20495.
- [72] A. Kokalj, “XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities,” *J. Mol. Graph. Model.*, vol. 17, no. 3–4, pp. 176–179, Jun. 1999, doi: 10.1016/S1093-3263(99)00028-5.
- [73] J. D. Martínez, N. Puy, R. Murillo, T. García, M. V. Navarro, and A. M. Mastral, “Waste tyre pyrolysis – A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 23, pp. 179–213, Jul. 2013, doi: 10.1016/J.RSER.2013.02.038.
- [74] X. Zhang, T. Wang, L. Ma, and J. Chang, “Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives,” *Waste Manag.*, vol. 28, no. 11, pp. 2301–2310, Nov. 2008, doi: 10.1016/J.WASMAN.2007.10.009.
- [75] A. Chaala, H. Darmstadt, and C. Roy, “Acid-base method for the demineralization of pyrolytic carbon black,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 46, no. 1, pp. 1–15, Jan. 1996, doi: 10.1016/0378-3820(95)00044-5.
- [76] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/PAC-2014-1117/MACHINEREADABLECITATION/RIS.
- [77] G. S. Miguel, G. D. Fowler, and C. J. Sollars, “Pyrolysis of Tire Rubber: Porosity and Adsorption Characteristics of the Pyrolytic Chars,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 6, pp. 2430–2435, 1998, doi: 10.1021/IE970728X.
- [78] 95/04670 *Carbon black science and technology*, vol. 36, no. 5. 1995.
- [79] I. . Franta, “Elastomers and Rubber Compounding Materials,” p. 609, 2014.
- [80] C. M. Long, M. A. Nascarella, and P. A. Valberg, “Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions,” *Environ. Pollut.*, vol. 181, pp. 271–286, Oct. 2013, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2013.06.009.
- [81] M.-J. Wang, C. A. Gray, S. A. Reznick, K. Mahmud, and Y. Kutsovsky, “Carbon Black,”

- Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, Nov. 2003, doi: 10.1002/0471238961.0301180204011414.A01.PUB2.
- [82] "Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products," Dec. 2023, doi: 10.1520/D1765-23B.
- [83] "Plastics, Rubber, and Paper Recycling: A Pragmatic Approach Edited by Charles P. Rader (Advanced Elastomer Systems, L.P.), Sheryl D. Baldwin (Phillip Morris Research Center), David D. Cornell (Eastman Chemical Co.), George D. Sadler, (Illinois Institute of Technology), and Richard F. Stockel (Tosoh, USA). ACS: Washington, DC. 1995. x + 532 pp. \$119.95. ISBN 0-8412-3325-X.," *JACHS*, vol. 118, no. 34, pp. 8186–8186, Jan. 1996, doi: 10.1021/JA965603I.
- [84] W. H. Lee, J. Y. Kim, Y. K. Ko, P. J. Reucroft, and J. W. Zondlo, "Surface analysis of carbon black waste materials from tire residues," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 141, no. 1–2, pp. 107–113, Mar. 1999, doi: 10.1016/S0169-4332(98)00600-X.
- [85] K. I. Hadjiivanov *et al.*, "Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules," *Chem. Rev.*, vol. 121, no. 3, pp. 1286–1424, Feb. 2021, doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.0C00487/ASSET/IMAGES/LARGE/CR0C00487_0041.JPEG.
- [86] G. Hegde *et al.*, "Biowaste Sago Bark Based Catalyst Free Carbon Nanospheres: Waste to Wealth Approach," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 9, pp. 2247–2253, Sep. 2015, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.5B00517/SUPPL_FILE/SC5B00517_SI_001.PDF.
- [87] J. B. Parra *et al.*, "Preparation of Fluorescent Carbon-Based Dots from Waste Tire Pyrolysis," *Artic. J. Braz. Chem. Soc*, vol. 31, no. 11, 2224, doi: 10.21577/0103-5053.20200072.
- [88] T. Submitted, M. Yusuf, E. Ahmed, and G. Branch, "Improvement of Physico-Chemical Properties of Recycled (Elastomers / Thermoplastics) Composites using Ionizing Radiation A Thesis Submitted by Mona Yusuf Elnaggar Ahmed Ibrahim M Sc . In Chemistry 2010 National Center for Radiation Research and Technolo," 2013.
- [89] H. A. Alhazmi, "FT-IR Spectroscopy for the Identification of Binding Sites and Measurements of the Binding Interactions of Important Metal Ions with Bovine Serum Albumin," *Sci. Pharm. 2019, Vol. 87, Page 5*, vol. 87, no. 1, p. 5, Feb. 2019, doi: 10.3390/SCIPHARM87010005.
- [90] G. Heideman, R. N. Datta, J. W. M. Noordermeer, and B. Van Baarle, "Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization. Elucidated by model compound studies," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 95, no. 6, pp. 1388–1404, Mar. 2005, doi: 10.1002/APP.21364.
- [91] B. Acevedo and C. Barriocanal, "Texture and surface chemistry of activated carbons obtained from tyre wastes," *Fuel Process. Technol.*, vol. 134, pp. 275–283, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.FUPROC.2015.02.009.
- [92] Y. Zhou and M. Fan, "Recycled tyre rubber-thermoplastic composites through interface optimisation," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 47, pp. 29263–29270, Jun. 2017, doi: 10.1039/C7RA04925K.
- [93] Y. Liu, H. Kim, Q. Pan, and G. L. Rempel, "Hydrogenation of acrylonitrile–butadiene copolymer latex using water-soluble rhodium catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 10, pp. 2689–2698, Sep. 2013, doi: 10.1039/C3CY00257H.

- [94] Y. Ji *et al.*, “DFT-Calculated IR Spectrum Amide I, II, and III Band Contributions of N-Methylacetamide Fine Components,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 15, pp. 8572–8578, Apr. 2020, doi: 10.1021/ACSOMEGA.9B04421/ASSET/IMAGES/LARGE/AO9B04421_0004.JPEG.
- [95] S. Rolere, S. Liengprayoon, L. Vaysse, J. Sainte-Beuve, and F. Bonfils, “Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously,” *Polym. Test.*, vol. 43, pp. 83–93, May 2015, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2015.02.011.
- [96] S. Suresh, S. Karthikeyan, and K. Jayamoorthy, “Effect of bulk and nano-Fe₂O₃ particles on peanut plant leaves studied by Fourier transform infrared spectral studies,” *J. Adv. Res.*, vol. 7, no. 5, pp. 739–747, Sep. 2016, doi: 10.1016/J.JARE.2015.10.002.
- [97] J. Meng, S. Li, and J. Niu, “Crystallite Structure Characteristics and Its Influence on Methane Adsorption for Different Rank Coals,” *ACS Omega*, vol. 4, no. 24, pp. 20762–20772, Dec. 2019, doi: 10.1021/ACSOMEGA.9B03165/ASSET/IMAGES/LARGE/AO9B03165_0004.JPEG.
- [98] M. S. Seehra and A. S. Pavlovic, “X-Ray diffraction, thermal expansion, electrical conductivity, and optical microscopy studies of coal-based graphites,” *Carbon N. Y.*, vol. 31, no. 4, pp. 557–564, Jan. 1993, doi: 10.1016/0008-6223(93)90109-N.
- [99] A. Manivannan, M. Chirila, N. C. Giles, and M. S. Seehra, “Microstructure, dangling bonds and impurities in activated carbons,” *Carbon N. Y.*, vol. 37, no. 11, pp. 1741–1747, Jan. 1999, doi: 10.1016/S0008-6223(99)00052-4.
- [100] H. Teng, Y. C. Lin, and L. Y. Hsu, “Production of Activated Carbons from Pyrolysis of Waste Tires Impregnated with Potassium Hydroxide,” *J. Air Waste Manage. Assoc.*, vol. 50, no. 11, pp. 1940–1946, 2000, doi: 10.1080/10473289.2000.10464221.
- [101] H. Darmstadt, C. Roy, and S. Kaliaguine, “Characterization of pyrolytic carbon blacks from commercial tire pyrolysis plants,” *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 10, pp. 1449–1455, Jan. 1995, doi: 10.1016/0008-6223(95)00096-V.
- [102] D. Liu *et al.*, “Effects of oxygen functional groups and FeCl₃ on the evolution of physico-chemical structure in activated carbon obtained from Jixi bituminous coal,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 16, pp. 8569–8579, Feb. 2018, doi: 10.1039/C7RA12928A.
- [103] M. S. Seehra, U. K. Geddam, D. Schwegler-Berry, and A. B. Stefaniak, “Detection and quantification of 2H and 3R phases in commercial graphene-based materials,” *Carbon N. Y.*, vol. 95, pp. 818–823, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.CARBON.2015.08.109.
- [104] T. A. Saleh and G. I. Danmaliki, “Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene from fuels by rubber tyres-derived carbons: Kinetics and isotherms evaluation,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 102, pp. 9–19, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.PSEP.2016.02.005.
- [105] K. Jurkiewicz, M. Pawlyta, and A. Burian, “Structure of Carbon Materials Explored by Local Transmission Electron Microscopy and Global Powder Diffraction Probes,” *C 2018, Vol. 4, Page 68*, vol. 4, no. 4, p. 68, Dec. 2018, doi: 10.3390/C4040068.
- [106] X. Dai, X. Yin, C. Wu, W. Zhang, and Y. Chen, “Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor,” *Energy*, vol. 26, no. 4, pp. 385–399, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0360-5442(01)00003-2.
- [107] A. M. Fernández, C. Barriocanal, and R. Alvarez, “Pyrolysis of a waste from the grinding of

- scrap tyres,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 203–204, pp. 236–243, Feb. 2012, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2011.12.014.
- [108] A. Diekmann, U. Giese, and I. Schaumann, “Polycyclic aromatic hydrocarbons in consumer goods made from recycled rubber material: A review,” *Chemosphere*, vol. 220, pp. 1163–1178, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.12.111.
- [109] J. Gong, X. Chen, and T. Tang, “Recent progress in controlled carbonization of (waste) polymers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 94, pp. 1–32, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2019.04.001.
- [110] J. Wei, Y. Liu, J. Li, Y. Zhu, H. Yu, and Y. Peng, “Adsorption and co-adsorption of tetracycline and doxycycline by one-step synthesized iron loaded sludge biochar,” *Chemosphere*, vol. 236, p. 124254, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.06.224.
- [111] L. Liao, H. Peng, and Z. Liu, “Chemistry makes graphene beyond graphene,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 35, pp. 12194–12200, Sep. 2014, doi: 10.1021/JA5048297/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JA-2014-048297_0008.GIF.
- [112] D. D. Vasić Anićijević, “Computational modelling of organophosphorous pesticides–density functional theory calculations,” *Organophosphate Pestic.*, pp. 75–97, 2020.
- [113] X.-X. Fu, J.-F. Li, and R.-Q. Zhang, “Strong Orbital Interaction in pi-pi Stacking System,” Jan. 2016, Accessed: Feb. 10, 2025. [Online]. Available: <https://arxiv.org/abs/1601.01150v1>.
- [114] P. Sugier *et al.*, “Chemical Characteristics and Antioxidant Activity of *Arctostaphylos uva-ursi* L. Spreng. at the Southern Border of the Geographical Range of the Species in Europe,” *Mol.* 2021, Vol. 26, Page 7692, vol. 26, no. 24, p. 7692, Dec. 2021, doi: 10.3390/MOLECULES26247692.
- [115] V. A. Kurkin, T. K. Ryazanova, E. D. Daeva, and V. I. Kadentsev, “Constituents of *Arctostaphylos uva-ursi* Leaves,” *Chem. Nat. Compd.*, vol. 54, no. 2, pp. 278–280, Mar. 2018, doi: 10.1007/S10600-018-2323-1/METRICS.
- [116] M. Bhalla, R. Mittal, M. Kumar, A. Singh Kushwah, and A. Professor, “Pharmacological Aspects of a Bioactive Compound Arbutin: A Comprehensive Review,” 2022, doi: 10.33263/BRIAC132.119.
- [117] Z. Ahmad, W. W. Al Dajani, M. Paleologou, and C. Xu, “Sustainable Process for the Depolymerization/Oxidation of Softwood and Hardwood Kraft Lignins Using Hydrogen Peroxide under Ambient Conditions,” *Mol.* 2020, Vol. 25, Page 2329, vol. 25, no. 10, p. 2329, May 2020, doi: 10.3390/MOLECULES25102329.
- [118] W. Shi *et al.*, “A review of agronomic and environmental properties of inorganic compounds in biochars,” *Curr. Res. Environ. Sustain.*, vol. 5, p. 100226, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.CRSUST.2023.100226.
- [119] X. Xiao, B. Chen, and L. Zhu, “Transformation, morphology, and dissolution of silicon and carbon in rice straw-derived biochars under different pyrolytic temperatures,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 6, pp. 3411–3419, Mar. 2014, doi: 10.1021/ES405676H/SUPPL_FILE/ES405676H_SI_001.PDF.
- [120] W. J. Liu, F. X. Zeng, H. Jiang, X. S. Zhang, and H. Q. Yu, “Techno-economic evaluation of the integrated biosorption–pyrolysis technology for lead (Pb) recovery from aqueous solution,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 10, pp. 6260–6265, May 2011, doi:

10.1016/J.BIORTECH.2011.02.104.

- [121] D. Ding *et al.*, “Synergistic Adsorption and Oxidation of Ciprofloxacin by Biochar Derived from Metal-Enriched Phytoremediation Plants: Experimental and Computational Insights,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 48, pp. 53788–53798, Dec. 2020, doi: 10.1021/ACSAMI.0C15861/SUPPL_FILE/AM0C15861_SI_001.PDF.
- [122] W. Buss, M. C. Graham, J. G. Shepherd, and O. Mašek, “Suitability of marginal biomass-derived biochars for soil amendment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 547, pp. 314–322, Mar. 2016, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2015.11.148.
- [123] C. Mo, J. Zhao, and D. Zhang, “Real-Time Measurement of Mechanical Behavior of Granite During Heating–Cooling Cycle: A Mineralogical Perspective,” *Rock Mech. Rock Eng.*, vol. 55, no. 7, pp. 4403–4422, Jul. 2022, doi: 10.1007/S00603-022-02867-Y/FIGURES/23.
- [124] M. Samy *et al.*, “A novel *Corchorus olitorius*-derived biochar/Bi₂O₃/TiO₂ photocatalyst for decontamination of antibiotic wastewater containing tetracycline under natural visible light,” *Sci. Reports* 2023 131, vol. 13, no. 1, pp. 1–15, Aug. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-38715-4.
- [125] L. Tan *et al.*, “Effect of three artificial aging techniques on physicochemical properties and Pb adsorption capacities of different biochars,” *Sci. Total Environ.*, vol. 699, p. 134223, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2019.134223.
- [126] Y. X. Zhang, X. D. Hao, F. Li, Z. P. Diao, Z. Y. Guo, and J. Li, “PH-dependent degradation of methylene blue via rational-designed MnO₂ nanosheet-decorated diatoms,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 17, pp. 6966–6977, Apr. 2014, doi: 10.1021/IE5002229/SUPPL_FILE/IE5002229_SI_001.PDF.
- [127] Y.-F. Xu *et al.*, “The facile one-step hydrothermal method to prepare MnO₂ nanoparticles: Structural and electrochemical properties,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 2145, no. 1, p. 012034, Dec. 2021, doi: 10.1088/1742-6596/2145/1/012034.
- [128] J. Yang *et al.*, “Insight into N₂O Formation Over Different Crystal Phases of MnO₂ During Low-Temperature NH₃–SCR of NO,” *Catal. Letters*, vol. 151, no. 10, pp. 2964–2971, Oct. 2021, doi: 10.1007/S10562-021-03541-8/METRICS.
- [129] M. Šťastný *et al.*, “Nanostructured manganese oxides as highly active catalysts for enhanced hydrolysis of bis(4-nitrophenyl)phosphate and catalytic decomposition of methanol,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 5, pp. 1766–1779, Mar. 2021, doi: 10.1039/D0CY02112A.
- [130] S. N. Ismail, E. m. Ali, B. J. Alwan, and A. N. Abd, “Potassium Chloride Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Study the Antimicrobial Applications,” *Macromol. Symp.*, vol. 401, no. 1, p. 2100312, Feb. 2022, doi: 10.1002/MASY.202100312.
- [131] B. Oladipo, T. V. Ojumu, L. M. Latinwo, and E. Betiku, “Pawpaw (*Carica papaya*) Peel Waste as a Novel Green Heterogeneous Catalyst for Moringa Oil Methyl Esters Synthesis: Process Optimization and Kinetic Study,” *Energies* 2020, Vol. 13, Page 5834, vol. 13, no. 21, p. 5834, Nov. 2020, doi: 10.3390/EN13215834.
- [132] A. I. Hussein, Z. Ab-Ghani, A. N. C. Mat, N. A. A. Ghani, A. Husein, and I. A. Rahman, “Synthesis and Characterization of Spherical Calcium Carbonate Nanoparticles Derived from Cockle Shells,” *Appl. Sci.* 2020, Vol. 10, Page 7170, vol. 10, no. 20, p. 7170, Oct. 2020, doi: 10.3390/AP10207170.
- [133] S. Sahebian, S. M. Zebarjad, S. A. Sajjadi, Z. Sherafat, and A. Lazzeri, “Effect of both

- uncoated and coated calcium carbonate on fracture toughness of HDPE/CaCO₃ nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 104, no. 6, pp. 3688–3694, Jun. 2007, doi: 10.1002/APP.25644.
- [134] A. Güngör, R. Genç, and T. Özdemir, “FACILE SYNTHESIS OF SEMICONDUCTING NANOSIZED 0D AND 2D LEAD OXIDES USING A MODIFIED CO-PRECIIPITATION METHOD,” *J. Turkish Chem. Soc. Sect. A Chem.*, vol. 4, no. 3, pp. 1017–1030, Sep. 2017, doi: 10.18596/JOTCSA.329272.
- [135] M. Karbasi, E. Keshavarz Alamdari, E. Amirkhani Dehkordi, and F. Tavangarian, “Electrochemical and anodic behaviors of MnO₂/Pb nanocomposite in zinc electrowinning,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 48, no. 3, pp. 379–390, Mar. 2018, doi: 10.1007/S10800-018-1163-9/METRICS.
- [136] M. Manjunatha, G. S. Reddy, K. J. Mallikarjunaiah, R. Damle, and K. P. Ramesh, “Determination of Phase Composition of Cobalt Nanoparticles Using ⁵⁹Co Internal Field Nuclear Magnetic Resonance,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 32, no. 10, pp. 3201–3209, Oct. 2019, doi: 10.1007/S10948-019-5083-7/METRICS.
- [137] S. U. Din *et al.*, “Investigation on Cadmium Ions Removal from Water by a Nanomagnetite Based Biochar Derived from Eleocharis Dulcis,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 31, no. 1, pp. 415–425, Jan. 2021, doi: 10.1007/S10904-020-01758-5/METRICS.
- [138] “Assessment of exposure wheat triticum aestivum L. To zinc oxide nanoparticles (ZNO): Evaluation of oxidative damage.” https://www.researchgate.net/publication/323586692_Assessment_of_exposure_wheat_triticum_aestivum_L_To_zinc_oxide_nanoparticles_ZNO_Evaluation_of_oxidative_damage (accessed Feb. 10, 2025).
- [139] O. Al Rugaie *et al.*, “Modification of SWCNTs with hybrid materials ZnO–Ag and ZnO–Au for enhancing bactericidal activity of phagocytic cells against Escherichia coli through NOX2 pathway,” *Sci. Reports 2022 121*, vol. 12, no. 1, pp. 1–12, Oct. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-22193-1.
- [140] J. L. Hargrove, P. Greenspan, and D. K. Hartle, “Nutritional Significance and Metabolism of Very Long Chain Fatty Alcohols and Acids from Dietary Waxes,” <https://doi.org/10.1177/153537020422900301>, vol. 229, no. 3, pp. 215–226, Mar. 2004, doi: 10.1177/153537020422900301.
- [141] Y. Cui, E. Tachibana, K. Kawamura, and Y. Miyazaki, “Origin of secondary fatty alcohols in atmospheric aerosols in a cool–temperate forest based on their mass size distributions,” *Biogeosciences*, vol. 20, no. 24, pp. 4969–4980, Dec. 2023, doi: 10.5194/BG-20-4969-2023.
- [142] A. A. Ioannidi, A. Frigana, J. Vakros, Z. Frontistis, and D. Mantzavinos, “Persulfate Activation Using Biochar from Pomegranate Peel for the Degradation of Antihypertensive Losartan in Water: The Effects of Pyrolysis Temperature, Operational Parameters, and a Continuous Flow Reactor,” *Catal. 2024, Vol. 14, Page 127*, vol. 14, no. 2, p. 127, Feb. 2024, doi: 10.3390/CATAL14020127.
- [143] Y. Yan, S. Manickam, E. Lester, T. Wu, and C. H. Pang, “Synthesis of graphene oxide and graphene quantum dots from miscanthus via ultrasound-assisted mechano-chemical cracking method,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 73, p. 105519, May 2021, doi: 10.1016/J.ULTSONCH.2021.105519.
- [144] E. Hao *et al.*, “Rich sulfur doped porous carbon materials derived from ginkgo leaves for

- multiple electrochemical energy storage devices,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 5, pp. 2204–2214, Jan. 2017, doi: 10.1039/C6TA08169J.
- [145] S. M. Lee, S. H. Lee, and J. S. Roh, “Analysis of Activation Process of Carbon Black Based on Structural Parameters Obtained by XRD Analysis,” *Cryst. 2021, Vol. 11, Page 153*, vol. 11, no. 2, p. 153, Feb. 2021, doi: 10.3390/CRYST11020153.
- [146] R. A. Afzal, J. Pennells, Y. Yamauchi, P. K. Annamalai, A. K. Nanjundan, and D. J. Martin, “Lignocellulosic plant cell wall variation influences the structure and properties of hard carbon derived from sorghum biomass,” *Carbon Trends*, vol. 7, p. 100168, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.CARTRE.2022.100168.
- [147] I. Ezekiel and A. Oluwole, “Effect of Temperature on Biomechanical Properties of Carbonated Hydroxyapatite Bioceramics for Bone and Tissue Engineering Applications,” *Int. j. adv. multidisc. res. stud*, vol. 3, no. 2, pp. 773–780, 2023, Accessed: Feb. 10, 2025. [Online]. Available: www.multiresearchjournal.com.
- [148] J. Su, H. Liang, X. N. Gong, X. Y. Lv, Y. F. Long, and Y. X. Wen, “Fast Preparation of Porous MnO/C Microspheres as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries,” *Nanomater. 2017, Vol. 7, Page 121*, vol. 7, no. 6, p. 121, May 2017, doi: 10.3390/NANO7060121.
- [149] M. Y. Nassar, I. S. Ahmed, T. Y. Mohamed, and M. Khatab, “A controlled, template-free, and hydrothermal synthesis route to sphere-like α -Fe₂O₃ nanostructures for textile dye removal,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 24, pp. 20001–20013, Feb. 2016, doi: 10.1039/C5RA26112K.
- [150] G. B. Karki, K. Parajuli, S. Adhikari, S. P. Khatriwada, and R. Adhikari, “Facile Synthesis of Zinc Carbonate and Zinc Oxide Nanoparticles and Their Antimicrobial Properties,” *J. Nepal Biotechnol. Assoc.*, vol. 4, no. 1, pp. 37–43, Mar. 2023, doi: 10.3126/JNBA.V4I1.53444.
- [151] V. Andal and G. Buvaneswari, “Synthesis of Nano CuO by Polymeric Precursor Method and its Low Temperature Reduction to Stable Copper Nanoparticles,” *J. Nano Res.*, vol. 15, pp. 11–20, Sep. 2011, doi: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/JNANOR.15.11.
- [152] Y. Jiang *et al.*, “Preparation of magnetic biochar and its catalytic role in degradation of Cu-EDTA by heterogeneous Fenton reaction,” *Water Sci. Technol.*, vol. 87, no. 2, pp. 492–507, Jan. 2023, doi: 10.2166/WST.2022.421.
- [153] A. Bouddouch *et al.*, “Synthesis, characterization and luminescence properties of manganese phosphate Mn₃(PO₄)₂,” *Mater. Today Proc.*, vol. 22, pp. 16–21, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.MATPR.2019.08.058.
- [154] G. Liu, M. Xue, Q. Liu, and Y. Zhou, “Acrylic acid–allylpolyethoxy carboxylate copolymer as a environmentally friendly scale inhibitor (part II),” *Clean Technol. Environ. Policy* 2016 193, vol. 19, no. 3, pp. 917–924, Jul. 2016, doi: 10.1007/S10098-016-1258-0.
- [155] J. qi Tang, J. bo Xi, J. xia Yu, R. an Chi, and J. dong Chen, “Novel combined method of biosorption and chemical precipitation for recovery of Pb²⁺ from wastewater,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 28, pp. 28705–28712, Oct. 2018, doi: 10.1007/S11356-018-2901-6/METRICS.
- [156] E. Torresani, M. A. Goldberg, A. Tikhonov, and V. Putlayev, “Synthesis and Thermal Behaviour of Calcium Alkyl Phosphates as Bioceramic Precursors,” *Ceram. 2022, Vol. 5, Pages 362-371*, vol. 5, no. 3, pp. 362–371, Jul. 2022, doi: 10.3390/CERAMICS5030028.
- [157] N. Wang, “Flame Retardancy of Polymer Nanocomposites based on Layered Aluminum

Phosphate and Computational Study of Intercalation of Amines into α -Zirconium Phosphate and Adsorption of a Model Organic Pollutant,” *Master’s Theses (2009 -)*, Oct. 2011, Accessed: Feb. 10, 2025. [Online]. Available: https://epublications.marquette.edu/theses_open/120.

- [158] A. Ray, A. Banerjee, and A. Dubey, “SOIL SCIENCE Characterization of Biochars from Various Agricultural By-Products Using FTIR Spectroscopy, SEM focused with image Processing. IJAEB, 13(4): 423-430. Characterization of Biochars from Various Agricultural By-Products Using FTIR Spectroscopy, SEM focused with image Processing,” *Int. J. Agric. Environ. Biotechnol. Cit. IJAEB*, vol. 13, no. 4, pp. 423–430, 2020, doi: 10.30954/0974-1712.04.2020.6.
- [159] A. Sadat and I. J. Joye, “Peak Fitting Applied to Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Analysis of Proteins,” *Appl. Sci. 2020, Vol. 10, Page 5918*, vol. 10, no. 17, p. 5918, Aug. 2020, doi: 10.3390/APP10175918.
- [160] P. W. Ndung’u, G. Mwithiga, C. N. Onyari, G. Muriithi, and S. T. Mukono, “Waweru Ndung’u et al Evaluating the surface functional groups on banana leaf petioles and the resultant biochar for potential adsorbance,” *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 10, no. 2, pp. 255–261, 2019, Accessed: Feb. 10, 2025. [Online]. Available: <http://www.jmaterenvironsci.com>.
- [161] O. De Modelos, J. B. Eilert, F. De Mello, E. M. C. C. Batista, J. Nicolini, and K. P. Nicolini, “Obtaining Mathematical Models Combined with Infrared Spectroscopy Data and the Use of *Artemia salina* as a Biological Indicator to Predict the Toxicity of the Biochars,” *Rev. Virtual Quim*, vol. 2023, no. 5, pp. 848–854, doi: 10.21577/1984-6835.20230005.
- [162] M. S. Cintrón and D. J. Hinchliffe, “FT-IR Examination of the Development of Secondary Cell Wall in Cotton Fibers,” *Fibers 2015, Vol. 3, Pages 30-40*, vol. 3, no. 1, pp. 30–40, Jan. 2015, doi: 10.3390/FIB3010030.
- [163] C. H. Chia, B. Gong, S. D. Joseph, C. E. Marjo, P. Munroe, and A. M. Rich, “Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM–EDX,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 62, pp. 248–257, Sep. 2012, doi: 10.1016/J.VIBSPEC.2012.06.006.
- [164] P. E. Hansen and J. Spanget-Larsen, “NMR and IR Investigations of Strong Intramolecular Hydrogen Bonds,” *Mol. 2017, Vol. 22, Page 552*, vol. 22, no. 4, p. 552, Mar. 2017, doi: 10.3390/MOLECULES22040552.
- [165] A. G. Adeniyi, S. A. Abdulkareem, J. O. Ighalo, D. V. Onifade, and S. K. Sanusi, “Thermochemical Co-conversion of Sugarcane Bagasse-LDPE Hybrid Waste into Biochar,” *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 46, no. 7, pp. 6391–6397, Jul. 2021, doi: 10.1007/S13369-020-05119-9/METRICS.
- [166] X. Liu, J. Liao, H. Song, Y. Yang, C. Guan, and Z. Zhang, “A Biochar-Based Route for Environmentally Friendly Controlled Release of Nitrogen: Urea-Loaded Biochar and Bentonite Composite,” *Sci. Reports 2019 91*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, Jul. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-46065-3.
- [167] Y. Kim, M. C. Caumon, O. Barres, A. Sall, and J. Cauzid, “Identification and composition of carbonate minerals of the calcite structure by Raman and infrared spectroscopies using portable devices,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 261, p. 119980, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.SAA.2021.119980.
- [168] R. L. Frost, W. N. Martens, D. L. Wain, and M. C. Hales, “Infrared and infrared emission spectroscopy of the zinc carbonate mineral smithsonite,” *Spectrochim. Acta Part A Mol.*

- Biomol. Spectrosc.*, vol. 70, no. 5, pp. 1120–1126, Oct. 2008, doi: 10.1016/J.SAA.2007.10.027.
- [169] M. H. Habibi and B. Karimi, “Preparation of nanostructure CuO/ZnO mixed oxide by sol–gel thermal decomposition of a CuCO₃ and ZnCO₃: TG, DTG, XRD, FESEM and DRS investigations,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 3, pp. 925–929, May 2014, doi: 10.1016/J.JIEC.2013.06.024.
- [170] S. S. Sahoo, V. K. Vijay, R. Chandra, and H. Kumar, “Production and characterization of biochar produced from slow pyrolysis of pigeon pea stalk and bamboo,” *Clean. Eng. Technol.*, vol. 3, p. 100101, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.CLET.2021.100101.
- [171] M. S. Yahia, H. F. Youssef, A. S. Elfeky, M. B. Awad, and A. S. Elzaref, “Induced effects of gamma irradiation on activated carbon derived from Hyphaene Thebaica husks as a potential adsorbent for chlorpyrifos pesticide-air purification,” *Egypt. J. Chem.*, vol. 65, no. 4, pp. 449–474, Apr. 2022, doi: 10.21608/EJCHEM.2021.98168.4576.
- [172] Hidayat *et al.*, “Analysis of rice husk biochar characteristics under different pyrolysis temperature,” *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 1201, no. 1, p. 012095, Jun. 2023, doi: 10.1088/1755-1315/1201/1/012095.
- [173] L. Cao *et al.*, “Phosphoric acid-activated wood biochar for catalytic conversion of starch-rich food waste into glucose and 5-hydroxymethylfurfural,” *Bioresour. Technol.*, vol. 267, pp. 242–248, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2018.07.048.
- [174] N. Radulovic, P. Blagojevic, and R. Palic, “Comparative Study of the Leaf Volatiles of *Arctostaphylos uva-ursi* (L.) Spreng. and *Vaccinium vitis-idaea* L. (Ericaceae),” *Mol. 2010*, Vol. 15, Pages 6168-6185, vol. 15, no. 9, pp. 6168–6185, Sep. 2010, doi: 10.3390/MOLECULES15096168.
- [175] T. C. Speckert, F. Petibon, and G. L. B. Wiesenbergs, “Late-season biosynthesis of leaf fatty acids and n-alkanes of a mature beech (*Fagus sylvatica*) tree traced via ¹³CO₂ pulse-chase labelling and compound-specific isotope analysis,” *Front. Plant Sci.*, vol. 13, p. 1029026, Jan. 2023, doi: 10.3389/FPLS.2022.1029026/BIBTEX.
- [176] G. Karmakar, P. Ghosh, K. Kohli, B. K. Sharma, and S. Z. Erhan, “Chemicals from Vegetable Oils, Fatty Derivatives, and Plant Biomass,” *ACS Symp. Ser.*, vol. 1347, pp. 1–31, 2020, doi: 10.1021/BK-2020-1347.CH001/ASSET/IMAGES/LARGE/BK-2020-00025A_G012.JPEG.
- [177] A. Van Der Ent, R. Mak, M. D. De Jonge, and H. H. Harris, “Simultaneous hyperaccumulation of nickel and cobalt in the tree *Glochidion cf. sericeum* (Phyllanthaceae): elemental distribution and chemical speciation,” *Sci. Reports 2018 81*, vol. 8, no. 1, pp. 1–15, Jun. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-26891-7.
- [178] M. Tomašević, Z. Vukmirović, S. Rajšić, M. Tasić, and B. Stevanović, “Characterization of trace metal particles deposited on some deciduous tree leaves in an urban area,” *Chemosphere*, vol. 61, no. 6, pp. 753–760, Nov. 2005, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2005.03.077.
- [179] K. Mehltreter, H. Wachter, C. Trabi, W. Testo, M. Sundue, and S. Jansen, “Hydathodes in ferns: their phylogenetic distribution, structure and function,” *Ann. Bot.*, vol. 130, no. 3, pp. 331–344, Sep. 2022, doi: 10.1093/AOB/MCAC076.
- [180] T. Béguerie, E. Weiss-Hortala, N. Lyczko, and A. Nzihou, “The mechanisms of calcium-catalyzed graphenization of cellulose and lignin biochars uncovered,” *Sci. Reports 2023 131*,

vol. 13, no. 1, pp. 1–9, Jul. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-38433-x.

- [181] M. Zięzio, B. Charmas, K. Jedynak, M. Hawryluk, and K. Kucio, “Preparation and characterization of activated carbons obtained from the waste materials impregnated with phosphoric acid(V),” *Appl. Nanosci.*, vol. 10, no. 12, pp. 4703–4716, Dec. 2020, doi: 10.1007/S13204-020-01419-6/TABLES/4.
- [182] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/PAC-2014-1117/MACHINEREADABLECITATION/RIS.
- [183] L. Xu *et al.*, “Pore Structure and Fractal Characteristics of Different Shale Lithofacies in the Dalong Formation in the Western Area of the Lower Yangtze Platform,” *Miner. 2020, Vol. 10, Page 72*, vol. 10, no. 1, p. 72, Jan. 2020, doi: 10.3390/MIN10010072.
- [184] L. Shearer, S. Pap, and S. W. Gibb, “Removal of pharmaceuticals from wastewater: A review of adsorptive approaches, modelling and mechanisms for metformin and macrolides,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 4, p. 108106, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.JECE.2022.108106.
- [185] C. Sutherland, “Removal of heavy metals from water using low-cost adsorbents: process development.” 2004.
- [186] Y. Wang *et al.*, “Simultaneous Removal of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ by Modified Wheat Straw Biochar from Aqueous Solution: Preparation, Characterization and Adsorption Mechanism,” *Toxics*, vol. 10, no. 6, p. 316, Jun. 2022, doi: 10.3390/TOXICS10060316/S1.
- [187] H. Qin, X. Shao, H. Shaghaleh, W. Gao, and Y. A. Hamoud, “Adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ in Agricultural Water by Potassium Permanganate and Nitric Acid-Modified Coconut Shell Biochar,” *Agron. 2023, Vol. 13, Page 1813*, vol. 13, no. 7, p. 1813, Jul. 2023, doi: 10.3390/AGRONOMY13071813.
- [188] I. K. Tetteh, I. Issahaku, and A. Y. Tetteh, “Recent advances in synthesis, characterization, and environmental applications of activated carbons and other carbon derivatives,” *Carbon Trends*, vol. 14, p. 100328, Mar. 2024, doi: 10.1016/J.CARTRE.2024.100328.
- [189] E. Rampáčková, M. Mrázová, J. Čížková, and T. Nečas, “Pomological Traits and Genome Size of *Prunus armeniaca* L. Considering to Geographical Origin,” *Horticulturae*, vol. 8, no. 3, p. 199, Mar. 2022, doi: 10.3390/HORTICULTURAE8030199/S1.
- [190] J. Cañellas, A. Femenia, C. Rosselló, and L. Soler, “Chemical composition of the shell of apricot seeds,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 59, no. 2, pp. 269–271, Jan. 1992, doi: 10.1002/JSFA.2740590220.
- [191] I. Shaikhiev *et al.*, “Removing Pollutants from Sewage Waters with Ground Apricot Kernel Shell Material,” *Mater. 2022, Vol. 15, Page 3428*, vol. 15, no. 10, p. 3428, May 2022, doi: 10.3390/MA15103428.
- [192] H. K. Okoro *et al.*, “Nanomaterial-based biosorbents: Adsorbent for efficient removal of selected organic pollutants from industrial wastewater,” *Emerg. Contam.*, vol. 8, pp. 46–58, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.EMCON.2021.12.005.
- [193] E. A. Arik Kibar and F. Us, “Evaluation of Structural Properties of Cellulose Ether-Corn Starch Based Biodegradable Films,” *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 63, no. 7, pp. 342–351, Jan. 2014, doi: 10.1080/00914037.2013.845190.

- [194] Y. Kebukawa, S. Nakashima, T. Otsuka, K. Nakamura Messenger, and M. E. Zolensky, "Rapid contamination during storage of carbonaceous chondrites prepared for micro FTIR measurements," *Meteorit. Planet. Sci.*, vol. 44, no. 4, pp. 545–557, Apr. 2009, doi: 10.1111/J.1945-5100.2009.TB00750.X.
- [195] F. J. Cano *et al.*, "Activated Biochar from Pineapple Crown Biomass: A High-Efficiency Adsorbent for Organic Dye Removal," *Sustain.*, vol. 17, no. 1, p. 99, Jan. 2025, doi: 10.3390/SU17010099/S1.
- [196] X. Ren, H. Cai, H. Du, and J. Chang, "The Preparation and Characterization of Pyrolysis Bio-Oil-Resorcinol-Aldehyde Resin Cold-Set Adhesives for Wood Construction," *Polym. 2017, Vol. 9, Page 232*, vol. 9, no. 6, p. 232, Jun. 2017, doi: 10.3390/POLYM9060232.
- [197] R. K. Mishra, M. Misra, and A. K. Mohanty, "Value-added biocarbon production through slow pyrolysis of mixed bio-oil wastes: studies on their physicochemical characteristics and structure–property–processing co-relation," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 14, no. 6, pp. 7887–7901, Mar. 2024, doi: 10.1007/S13399-022-02906-2/TABLES/6.
- [198] P. K. Krivoshein, D. S. Volkov, O. B. Rogova, and M. A. Proskurnin, "FTIR Photoacoustic and ATR Spectroscopies of Soils with Aggregate Size Fractionation by Dry Sieving," *ACS Omega*, vol. 7, no. 2, pp. 2177–2197, Jan. 2022, doi: 10.1021/ACSOMEGA.1C05702/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AO1C05702_M004.GIF.
- [199] K. Kuyanov-Prozument, M. Y. Choi, and A. F. Vilesov, "Spectrum and infrared intensities of OH-stretching bands of water dimers," *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 1, Jan. 2010, doi: 10.1063/1.3276459/188769.
- [200] J. Suuan *et al.*, "Algal Biomass, Biochar and Hydrochar from Chlorella Vulgaris for Cadmium Removal from Aqueous Streams," May 2023, doi: 10.21203/RS.3.RS-2943751/V1.
- [201] Q. Kanwal *et al.*, "Curcumin nanoparticles: physicochemical fabrication, characterization, antioxidant, enzyme inhibition, molecular docking and simulation studies," *RSC Adv.*, vol. 13, no. 32, pp. 22268–22280, Jul. 2023, doi: 10.1039/D3RA01432K.
- [202] K. Zhang *et al.*, "DFT Simulations of the Vibrational Spectrum and Hydrogen Bonds of Ice XIV," *Mol. 2018, Vol. 23, Page 1781*, vol. 23, no. 7, p. 1781, Jul. 2018, doi: 10.3390/MOLECULES23071781.
- [203] R. M. Aldahasi, A. Shami, and A. E. Mohammed, "Bimetallic nanoparticles and biochar produced by Adansonia Digitata shell and their effect against tomato pathogenic fungi," *PeerJ*, vol. 12, p. e17023, Mar. 2024, doi: 10.7717/PEERJ.17023/SUPP-4.
- [204] A. M. T. Al-Layla and A. B. Fadhil, "Removal of Calcium over Apricot Shell Derived Activated Carbon: Kinetic and thermodynamic study," *Chem. Methodol.*, vol. 6, no. 1, pp. 10–23, Jan. 2022, doi: 10.22034/CHEMM.2022.1.2.
- [205] C. Saka, "BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 95, pp. 21–24, May 2012, doi: 10.1016/J.JAAP.2011.12.020.
- [206] M. Ilić *et al.*, "Surface functional groups and degree of carbonization of selected chars from different processes and feedstock," *PLoS One*, vol. 17, no. 11, p. e0277365, Nov. 2022, doi: 10.1371/JOURNAL.PONE.0277365.
- [207] N. Van Hien, E. Valsami-Jones, N. Cong Vinh, T. Thi Phu, N. Thi Thanh Tam, and I. Lynch,

- “Physicochemical Characterization of Biomass Residue–Derived Biochars in Vietnam,” Jul. 2018, doi: 10.20944/PREPRINTS201807.0403.V1.
- [208] W. Jiao *et al.*, “Fabrication of hydrophilic cellulose graft copolymer/SiO₂ coated mesh for efficient oil-water separation,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 696, p. 134333, Sep. 2024, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2024.134333.
- [209] E. S. Nelson, S. Iyuke, M. O. Daramola, and A. Okewale, “Extraction and Characterization of Silica from Empty Palm Fruit Bunch (EPFB) Ash,” *Process. 2023, Vol. 11, Page 1684*, vol. 11, no. 6, p. 1684, Jun. 2023, doi: 10.3390/PR11061684.
- [210] Y. Shirazi, H. Tafazolian, S. Viamajala, S. Varanasi, Z. Song, and M. J. Heben, “High-Yield Production of Fatty Nitriles by One-Step Vapor-Phase Thermocatalysis of Triglycerides,” *ACS Omega*, vol. 2, no. 12, pp. 9013–9020, Dec. 2017, doi: 10.1021/ACSOMEGA.7B01502/ASSET/IMAGES/AO-2017-01502N_M003.GIF.
- [211] C. O. Ania, J. B. Parra, and J. J. Pis, “Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 79, no. 3, pp. 265–271, Dec. 2002, doi: 10.1016/S0378-3820(02)00184-4.
- [212] I. Ali *et al.*, “Graphene based adsorbents for remediation of noxious pollutants from wastewater,” *Environ. Int.*, vol. 127, pp. 160–180, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.ENVINT.2019.03.029.
- [213] G. Li *et al.*, “Research Progress in Graphene-Based Adsorbents for Wastewater Treatment: Preparation, Adsorption Properties and Mechanisms for Inorganic and Organic Pollutants,” *C 2024, Vol. 10, Page 78*, vol. 10, no. 3, p. 78, Aug. 2024, doi: 10.3390/C10030078.
- [214] D. Hulicova-Jurcakova *et al.*, “Effect of surface phosphorus functionalities of activated carbons containing oxygen and nitrogen on electrochemical capacitance,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 6, pp. 1576–1584, May 2009, doi: 10.1016/J.CARBON.2009.02.006.
- [215] R. Ruiz-Rosas, F. J. García-Mateos, M. del C. Gutiérrez, J. Rodríguez-Mirasol, and T. Cordero, “About the role of porosity and surface chemistry of phosphorus-containing activated carbons in the removal of micropollutants,” *Front. Mater.*, vol. 6, p. 454543, May 2019, doi: 10.3389/FMATS.2019.00134/BIBTEX.
- [216] K. S. W. Sing *et al.*, “Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, Jan. 1985, doi: 10.1351/PAC198557040603/MACHINEREADABLECITATION/RIS.
- [217] A. Elmouwahidi, E. Bailón-García, A. F. Pérez-Cadenas, F. J. Maldonado-Hódar, and F. Carrasco-Marín, “Activated carbons from KOH and H₃PO₄-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes,” *Electrochim. Acta*, vol. 229, pp. 219–228, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2017.01.152.
- [218] T. Horikawa, D. D. Do, and D. Nicholson, “Capillary condensation of adsorbates in porous materials,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 169, no. 1, pp. 40–58, Nov. 2011, doi: 10.1016/J.CIS.2011.08.003.
- [219] W. Ding, X. Dong, I. M. Ime, B. Gao, and L. Q. Ma, “Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars,” *Chemosphere*, vol. 105, pp. 68–74, Jun. 2014, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.12.042.
- [220] V. J. Inglezakis and A. A. Zorpas, “Heat of adsorption, adsorption energy and activation

- energy in adsorption and ion exchange systems,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 39, no. 1–3, pp. 149–157, Feb. 2012, doi: 10.5004/DWT.2012.3000.
- [221] E. Suter, H. Rutto, and I. Kohitlhetse, “Adsorptive removal of Pb²⁺ from aqueous solution by magnetic biodegradable and polymeric cellulose/Nylon 6 @Fe₃O₄ nanocomposite encapsulated with chitosan,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 320, p. 100782, Oct. 2024, doi: 10.1016/J.DWT.2024.100782.
- [222] G. Blanchard, M. Maunaye, and G. Martin, “Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites,” *Water Res.*, vol. 18, no. 12, pp. 1501–1507, Jan. 1984, doi: 10.1016/0043-1354(84)90124-6.
- [223] M. M. Youssif, H. G. El-Attar, V. Hessel, and M. Wojnicki, “Recent Developments in the Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Various Nanomaterials,” *Mater.* 2024, Vol. 17, Page 5141, vol. 17, no. 21, p. 5141, Oct. 2024, doi: 10.3390/MA17215141.
- [224] M. H. M. A. Kamal, W. M. K. W. K. Azira, M. Kasmawati, Z. Haslizaidi, and W. N. W. Saime, “Sequestration of toxic Pb(II) ions by chemically treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder,” *J. Environ. Sci.*, vol. 22, no. 2, pp. 248–256, Jan. 2010, doi: 10.1016/S1001-0742(09)60101-7.
- [225] E. Gökırmak Söğüt and M. Gülcan, “Adsorption: basics, properties, and classification,” *Adsorpt. through Adv. Nanoscale Mater. Appl. Environ. Remediat.*, pp. 3–21, Jan. 2023, doi: 10.1016/B978-0-443-18456-7.00001-8.
- [226] P. Saha, S. Chowdhury, P. Saha, and S. Chowdhury, “Insight Into Adsorption Thermodynamics,” *Thermodynamics*, Jan. 2011, doi: 10.5772/13474.
- [227] P. Pourhakkak, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, M. Ghaedi, and S. Haghdoust, “Fundamentals of adsorption technology,” *Interface Sci. Technol.*, vol. 33, pp. 1–70, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1.
- [228] L. M. S. Tsubouchi *et al.*, “Production and Characterization of Graphene Oxide for Adsorption Analysis of the Emerging Pollutant Butylparaben,” *Water* 2024, Vol. 16, Page 3703, vol. 16, no. 24, p. 3703, Dec. 2024, doi: 10.3390/W16243703.
- [229] E. W. Wambu and E. W. Wambu, “The Graphene Surface Chemistry and Adsorption Science,” Apr. 2024, doi: 10.5772/INTECHOPEN.114281.
- [230] “Electricity price statistics - Statistics Explained - Eurostat.” https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity_price_statistics (accessed Apr. 28, 2025).
- [231] “Distilled Water - 100% Ultra Pure Water (Blue) (1L): Amazon.co.uk: DIY & Tools.” <https://www.amazon.co.uk/Distilled-Water-100-Ultra-Pure/dp/B0BN26CPVP> (accessed Apr. 28, 2025).
- [232] “Phosphoric acid 85 | Sigma-Aldrich.” https://www.sigmaaldrich.com/RS/en/search/phosphoric-acid-85?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=phosphoric acid 85&type=product_name (accessed Apr. 28, 2025).
- [233] “AZOT poručivanje i prodaja - Messer Tehnogas AD Beograd.” <https://moj.messer.rs/TEHNICKI-GAS/129/AZOT.shtml> (accessed Apr. 28, 2025).

- [234] “UGLJENDIOKSID poručivanje i prodaja - Messer Tehnogas AD Beograd.” <https://moj.messer.rs/TEHNICKI-GAS/979/UGLJENDIOKSID.shtml> (accessed Apr. 28, 2025).
- [235] “Activated charcoal DARCO , 12-20mesh, granular 7440-44-0.” <https://www.sigmaaldrich.com/RS/en/product/sigald/242241?srltid=AfmBOooNmpdq1iy5BKLwvTiCxefSXMMiY4B6-ymPZbD6YU24eRN93Ij> (accessed Apr. 28, 2025).
- [236] “Activated charcoal untreated, granular, 20-60mesh 7440-44-0.” https://www.sigmaaldrich.com/RS/en/product/sigald/c3014?srltid=AfmBOop6frPRa9PtF-Q0578DTJORsm7BcxPrfG0WMC_Bw8ye_Urroswb (accessed Apr. 28, 2025).
- [237] “Activated charcoal powder 7440-44-0.” https://www.sigmaaldrich.com/RS/en/product/sial/05105?srltid=AfmBOooklT9FAQCWtpD90B13KhTABvogszOHUtP_t-0zDIzgUdc9Ujf3 (accessed Apr. 28, 2025).
- [238] “Activated charcoal cellculture,plantcellculture 7440-44-0.” https://www.sigmaaldrich.com/RS/en/product/sial/c9157?srltid=AfmBOoqwOifGZE9fJVHsN2FAkcRGhNtg_FmdxzRafdLnfbTzCwvYz2At (accessed Apr. 28, 2025).
- [239] H. Sadegh, M. Mazloumbilandi, and M. Chahardouri, “Low-Cost Materials with Adsorption Performance,” *Handb. Ecomater.*, pp. 1–33, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-48281-1_175-1.
- [240] H. A. Yasir, S. H. Zein, M. C. Holliday, K. J. Jabbar, U. Ahmed, and A. A. Jalil, “Comparison of activated carbon and low-cost adsorbents for removal of 2,4-dichlorophenol from wastewater using Aspen Adsorption and response surface methodology,” *Environ. Technol.*, vol. 45, no. 15, pp. 3029–3047, Jul. 2024, doi: 10.1080/09593330.2023.2202829.
- [241] D. Gkika *et al.*, “Cost Estimation of Polymeric Adsorbents,” *Polym.* 2019, Vol. 11, Page 925, vol. 11, no. 5, p. 925, May 2019, doi: 10.3390/POLYM11050925.

6. ПРИЛОЗИ

Табела 3.2.7.1.1: Изотерме адсорпције родамина Б – процењени параметри и израчунате мере доброг фитовања.

Модел	Лангмир	Фројндлих	Темкин	D-R
Параметри	q_m (mg g ⁻¹) K_L (L mg ⁻¹)	K_F ((mg) ⁿ⁺¹ L ⁻ⁿ g ⁻¹) $1/n$	K_T (L mg ⁻¹) b_T (J g mol ⁻¹ mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹) K_{DR} (mol ² J ⁻²)
BL-C				
	$q_m = 12.2609$ $K_L = 1.2515$	$K_F = 0.099165$ $1/n = 0.81657$	$K_T = 0.074189$ $b_T = 1116.887$	$q_m = 4.65006$ $K_{DR} = 1.13exp(-4)$
Број тачака	8	8	8	8
Степен слободe	6	6	6	6
Редуковани Chi-квадрат	9.21019	0.00494	0.21447	0.05166
Резидуални збир квадрата	55.26114	0.02964^a	1.28684	0.30994
Пирсонов коефицијент корелације	0.81801	0.96762	0.96429	-0.93506
Коефицијент детерминације	0.81801	0.96762	0.96429	0.93506
R-квадрат(COD)	0.66915	0.93629^a	0.92986	0.87434
Прилагођени R-квадрат	0.614	0.92567^a	0.91817	0.8534
Стандардна девијација (SD)	3.03483	0.07028	0.46311	0.22728
Резидуална норма	7.43378	0.17216	1.13439	0.55672
F вредност	12.13484	88.17419^a	79.54186	41.74824
BL-CO₂				
	$q_m = 99.1080$ $K_L = 0.017658$	$K_F = 0.89979$ $1/n = 0.80263$	$K_T = 0.075777$ $b_T = 132.8402$	$q_m = 39.5185$ $K_{DR} = 1.11exp(-4)$
Број тачака	8	8	8	8
Степен слободe	6	6	6	6
Редуковани Chi-квадрат	0.124	0.00481	14.78556	0.04956
Резидуални збир квадрата	0.74399	0.02885^a	88.71338	0.29738
Пирсонов коефицијент корелације	0.83482	0.96739	0.96513	-0.93556
Коефицијент детерминације	0.83482	0.96739	0.96513	0.93556
R-квадрат(COD)	0.69693	0.93584^a	0.93148	0.87527
Прилагођени R-квадрат	0.64641	0.92515^a	0.92006	0.85448
Стандардна девијација (SD)	0.35213	0.06934	3.8452	0.22263
Резидуална норма	0.86255	0.16985	9.41878	0.54532
F вредност	13.79719	87.52234^a	81.56221	42.10206
BL-H₃PO₄				
	$q_m = 203.666$ $K_L = 0.00438$	$K_F = 1.76417$ $1/n = 0.80603$	$K_T = 0.074933$ $b_T = 66.31699$	$q_m = 78.6565$ $K_{DR} = 1.11exp(-4)$
Број тачака	8	8	8	8
Степен слободe	6	6	6	6
Редуковани Chi-квадрат	0.02704	0.00438	49.95491	0.04969
Резидуални збир квадрата	0.16225	0.02629^a	299.72948	0.29816
Пирсонов коефицијент корелације	0.84516	0.97039	0.9704	-0.93553
Коефицијент детерминације	0.84516	0.97039	0.9704	0.93553
R-квадрат(COD)	0.71429	0.94166^a	0.94167	0.87522
Прилагођени R-квадрат	0.66668	0.93194	0.93195	0.85442
Стандардна девијација (SD)	0.16444	0.0662	7.06788	0.22292
Резидуална норма	0.4028	0.16215	17.3127	0.54604
F вредност	15.0006	96.84881^a	96.86303	42.08451

Табела 3.2.7.1.2: Параметри адсорпционо-реакционих модела су процењени, а мере доброг уклапања за адсорпцију родамина Б су израчунате.

Модел	PFO	PSO	Елович	Аврами
Параметри	q_e (mg g ⁻¹) k_1 (h ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹) k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	α β	q_e (mg g ⁻¹) k (h ⁻ⁿ) n
BL-C				
	$q_e = 8.98594$ $k_1 = 16.56544$	$q_e = 9.14082$ $k_2 = 4.65981$	$\alpha = 1.13874 \exp(42)$ $\beta = 11.46745$	$q_e = 8.96987$ $k = 209.11423$ $n = 2.02389$
Број тачака	9	9	9	9
Степен слободe	7	7	7	6
Редуковани Chi-квадрат	5.74487	5.89082	6.42224	6.69583
Резидуални збир квадрата	40.21408^a	41.23574	44.95571	40.17501
Коефицијент детерминације	0.80014	0.79441	0.77318	0.80036
R-квадрат(COD)	0.64023^a	0.63109	0.59781	0.64058
Прилагођени R-квадрат	0.58883^a	0.57838	0.54035	0.52077
Стандардна девијација (SD)	2.39685	2.4271	2.53421	2.58763
Број интерације	5	8	327	120
F вредност	52.90663^a	51.50909	46.95723	30.2637
BL-CO₂				
	$q_e = 36.1336$ $k_1 = 3.98847$	$q_e = 39.04507$ $k_2 = 0.14569$	$\alpha = 2386.80819$ $\beta = 0.20793$	$q_e = 49.22824$ $k = 0.93244$ $n = 0.29154$
Број тачака	9	9	9	9
Степен слободe	7	7	7	6
Редуковани Chi-квадрат	35.48418	16.58925	1.81477	1.45945
Резидуални збир квадрата	248.38923	116.12478	12.70337^a	8.75668
Коефицијент детерминације	0.90729	0.95778	0.99547	0.99688
R-квадрат(COD)	0.82318	0.91734	0.99096^a	0.99377
Прилагођени R-квадрат	0.79792	0.90553	0.98967	0.99169
Стандардна девијација (SD)	5.95686	4.07299	1.34713	1.20808
Број интерације	21	7	10	9
F вредност	113.82642	247.45952	2290.58567^a	1899.74045
BL-H₃PO₄				
	$q_e = 96.71681$ $k_1 = 0.09038$	$q_e = 131.09611$ $k_2 = 5.8181 \exp(-4)$	$\alpha = 12.78891$ $\beta = 0.02653$	$q_e = 100$ $k = 0.14483$ $n = 0.74254$
Број тачака	9	9	9	9
Степен слободe	7	7	7	6
Редуковани Chi-квадрат	76.92105	70.97451	62.19406	64.90759
Резидуални збир квадрата	538.44735	496.82159	435.35844^a	389.44556
Коефицијент детерминације	0.94656	0.9508	0.95702	0.96165
R-квадрат(COD)	0.89598	0.90402	0.91589^a	0.92476
Прилагођени R-квадрат	0.88112	0.89031	0.90388^a	0.89968
Стандардна девијација (SD)	8.77046	8.42464	7.88632	8.05652
Број интерације	6	8	8	63
F вредност	64.05021	69.70984	80.04548^a	51.36852

Табела 3.2.7.1.3: Параметри адсорпционо-дифузионих модела су процењени, а мере доброг уклапања су израчунате.

Модел	IP	DC	Бојд	Бангам
Параметри	C (mg g ⁻¹) k_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	q_e (mg g ⁻¹) K_{DC} (mg g ⁻¹ h ^{-0.5})	B_t	k_o (mL L g ⁻¹) α
BL-C				
	$C = 7.34038$ $k_{id} = 0.26268$	$q_e = 5.288487$ $K_{DC} = -12.1818$	Intercept = 1.09098 Slope = -0.02453	$k_o = 0.05574$ $\alpha = -0.01428$
Број тачака	9	8	9	8
Степен слободe	7	6	7	6
Редуковани Chi-квадрат	15.78977	0.00771	4.09403	0.02119
Резидуални збир квадрата	110.52836	0.04627^a	28.65819	0.12711
Пирсонов коефицијент корелације	0.10566	0.96126	-0.09943	-0.08309
Коефицијент детерминације	0.10566	0.96126	0.09943	0.08309
R-квадрат(COD)	0.01116	0.92403^a	0.00989	0.0069
Прилагођени R-квадрат	-0.1301	0.91136^a	-0.13156	-0.15861
Стандардна девијација (SD)	3.97363	0.08782	2.02337	0.14555
Резидуална норма	10.51325	0.21511	5.35333	0.35653
F вредност	0.07902	72.9752^a	0.06989	0.04171
BL-CO₂				
	$C = 17.58514$ $k_{id} = 7.03003$	$q_e = 49.33399$ $K_{DC} = 80.64516$	Intercept = 0.29477 Slope = 0.13562	$k_o = 0.10072$ $\alpha = 0.19236$
Број тачака	9	8	9	8
Степен слободe	7	6	7	6
Редуковани Chi-квадрат	73.01351	3.69805E-6	0.20311	7.66638×10^{-4}
Резидуални збир квадрата	511.09455	2.21883×10^{-5}^a	1.42176	0.0046
Пирсонов коефицијент корелације	0.79761	0.99829	0.92747	0.98596
Коефицијент детерминације	0.79761	0.99829	0.92747	0.98596
R-квадрат(COD)	0.63617	0.99658^a	0.86019	0.97211
Прилагођени R-квадрат	0.5842	0.99601^a	0.84022	0.96746
Стандардна девијација (SD)	8.54479	0.00192	0.45068	0.02769
Резидуална норма	22.6074	0.00471	1.19237	0.06782
F вредност	12.23997	1748.45331^a	43.0697	209.11122
BL-H₃PO₄				
	$C = 0.15034$ $k_{id} = 16.57422$	$q_e = 250$ $K_{DC} = 19.69667$	Intercept = -0.5678 Slope = 0.18928	$k_o = 0.08246$ $\alpha = 0.52214$
Број тачака	9	8	9	8
Степен слободe	7	6	7	6
Редуковани Chi-квадрат	29.83371	1.82779×10^{-4}	0.08397	0.02296
Резидуални збир квадрата	208.836	0.0011	0.58782^a	0.13777
Пирсонов коефицијент корелације	0.97962	0.43245	0.98318	0.94633
Коефицијент детерминације	0.97962	0.43245	0.98318	0.94633
R-квадрат(COD)	0.95966	0.18701	0.96665^a	0.89555
Прилагођени R-квадрат	0.95389	0.05151	0.96189^a	0.87814
Стандардна девијација (SD)	5.46202	0.01352	0.28978	0.15153
Резидуална норма	14.45116	0.03312	0.76669	0.37118
F вредност	166.50509	1.38016	202.893^a	51.4421

Табела 3.2.7.2.1: Изотерме адсорпције олова – процењени параметри и израчунате мере доброг фитовања.

Модел	Лангмир	Фројндлих	Темкин	D-R
Параметри	q_m (mg g ⁻¹) K_L (L mg ⁻¹)	K_F (mg ⁿ⁺¹ L ⁻ⁿ g ⁻¹) $1/n$	K_T (L mg ⁻¹) b_T (J g mol ⁻¹ mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹) K_{DR} (mol ² J ⁻²)
BL-C				
	$q_m = 505.05050$ $K_L = 0.0017721$	$K_F = 1.43813614$ $1/n = 0.90062$	$K_T = 0.060953958$ $b_T = 46.45208012$	$q_m = 98.52890925$ $K_{DR} = 1.19 \times 10^{-4}$
Број тачака	8	8	8	8
Степен слободe	6	6	6	6
Редуковани Chi-квадрат	0.00487	0.00124	50.91608	0.0785
Резидуални збир квадрата	0.02921	0.00746^a	305.49646	0.47099
Пирсонов коефицијент корелације	0.83269	0.99304	0.98486	-0.9136
Коефицијент детерминације	0.83269	0.99304	0.98486	0.9136
R-квадрат(COD)	0.69337	0.98612^a	0.96995	0.83467
Прилагођени R-квадрат	0.64227	0.98381^a	0.96495	0.80711
Стандардна девијација (SD)	0.06977	0.03525	7.13555	0.28018
Резидуална норма	0.17091	0.08635	17.47846	0.68629
F вредност	13.56764	426.37028^a	193.69605	30.29008
BL-CO₂				
	$q_m = 534.75936$ $K_L = 0.0016859$	$K_F = 1.41647854$ $1/n = 0.90474$	$K_T = 0.060385534$ $b_T = 45.99210674$	$q_m = 98.87139844$ $K_{DR} = 1.19 \times 10^{-4}$
Број тачака	8	8	8	8
Степен слободe	6	6	6	6
Редуковани Chi-квадрат	0.00385	0.00106	50.80743	0.07986
Резидуални збир квадрата	0.0231	0.00637^a	304.84456	0.47916
Пирсонов коефицијент корелације	0.84748	0.9941	0.98519	-0.91267
Коефицијент детерминације	0.84748	0.9941	0.98519	0.91267
R-квадрат(COD)	0.71823	0.98823^a	0.97059	0.83297
Прилагођени R-квадрат	0.67127	0.98627^a	0.96569	0.80513
Стандардна девијација (SD)	0.06204	0.03258	7.12793	0.28259
Резидуална норма	0.15197	0.0798	17.4598	0.69221
F вредност	15.29378	503.76885^a	198.0123	29.92171
BL-H₃PO₄				
	$q_m = 201.20724$ $K_L = 0.0068292$	$K_F = 1.04186152$ $1/n = 0.85403$	$K_T = 0.067048358$ $b_T = 84.42760954$	$q_m = 57.76251293$ $K_{DR} = 1.15 \times 10^{-4}$
Број тачака	8	8	8	8
Степен слободe	6	6	6	6
Редуковани Chi-квадрат	0.02798	0.00253	16.26215	0.06226
Резидуални збир квадрата	0.1679	0.01517^a	97.5729	0.37357
Пирсонов коефицијент корелације	0.844	0.98445	0.98405	-0.92557
Коефицијент детерминације	0.844	0.98445	0.98405	0.92557
R-квадрат(COD)	0.71233	0.96913^a	0.96835	0.85668
Прилагођени R-квадрат	0.66439	0.96399^a	0.96308	0.83279
Стандардна девијација (SD)	0.16728	0.05029	4.03264	0.24952
Резидуална норма	0.40976	0.12319	9.8779	0.6112
F вредност	14.85736	188.38357^a	183.58575	35.86414

Табела 3.2.7.2.2: Процењени параметри адсорпционо-реакционих модела и израчунате мере доброг уклапања за олово.

Модел	PFO	PSO	Елович	Аврами
Параметри	$q_e / \text{mg g}^{-1}$ k_1 / h^{-1}	$q_e / \text{mg g}^{-1}$ $k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$	α β	$q_e / \text{mg g}^{-1}$ k / h^{-n} n
	BL-C			
	$q_e = 90.97507$ $k_1 = 4.16622$	$q_e = 96.10003$ $k_2 = 0.07446$	$\alpha = 16464.33944$ $\beta = 0.09671$	$q_e = 79.09194$ $k = 45.90222$ $n = 0.01$
Број тачака	9	9	9	9
Степен слободe	7	7	7	6
Редуковани Chi-квадрат	160.82841	69.15804	39.09562	454.34301
Резидуални збир квадрата	1125.79889	484.10631	273.66935	2726.05809
Коефицијент детерминације	0.92959	0.97035	0.98335	0.81916
R-квадрат(COD)	0.86414	0.94158	0.96697	0.67103
Прилагођени R-квадрат	0.84473	0.93323	0.96226	0.56137
Стандардна девијација (SD)	12.68181	8.31613	6.25265	21.31532
Број интерације	17	16	10	3
F вредност	160.55787	378.01985	671.38801	36.71549
	BL-CO₂			
	$q_e = 94.90222$ $k_1 = 11.30978$	$q_e = 99.34631$ $k_2 = 0.18555$	$\alpha = 4.27421\text{E}6$ $\beta = 0.1522$	$q_e = 89.7501$ $k = 89.3184$ $n = 0.01$
Број тачака	9	9	9	9
Степен слободe	7	7	7	6
Редуковани Chi-квадрат	52.78542	11.27711	34.27646	205.2605
Резидуални збир квадрата	369.49797	78.9398	239.93519	1231.56302
Коефицијент детерминације	0.97774	0.99529	0.9856	0.92371
R-квадрат(COD)	0.95597	0.99059	0.97141	0.85324
Прилагођени R-квадрат	0.94968	0.98925	0.96732	0.80432
Стандардна девијација (SD)	7.26536	3.35814	5.85461	14.32692
Број интерације	13	12	25	2
F вредност	618.56758	2908.24665	954.47832	104.64855
	BL-H₃PO₄			
	$q_e = 57.39354$ $k_1 = 32.2716$	$q_e = 58.35719$ $k_2 = 1.58387$	$\alpha = 2.37657\text{E}14$ $\beta = 0.57687$	$q_e = 56.90427$ $k = 52.90384$ $n = 0.01$
Број тачака	9	9	9	9
Степен слободe	7	7	7	6
Редуковани Chi-квадрат	10.32278	7.3471	2.31863	14.20989
Резидуални збир квадрата	72.25945	51.42971	16.2304	85.25935
Коефицијент детерминације	0.98773	0.99129	0.99726	0.98551
R-квадрат(COD)	0.97562	0.98265	0.99452	0.97123
Прилагођени R-квадрат	0.97213	0.98017	0.99374	0.96164
Стандардна девијација (SD)	3.21291	2.71055	1.5227	3.7696
Број интерације	9	5	118	2
F вредност	1255.36765	1765.22617	5601.11016	607.66974

Табела 3.2.7.2.3: Процењени параметри адсорпционо-дифузионих модела и израчунате мере доброг уклапања за олово.

Модел	IP	DC	Бојд	Бангам
Параметри	C (mg g ⁻¹) k_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	q_e (mg g ⁻¹) K_{DC} (mg g ⁻¹ h ^{-0.5})	B_t	k_o (mL L g ⁻¹) α
BL-C				
	$C = 48.34303$ $k_{id} = 15.2148$	$q_e = 109.17031$ $K_{DC} = 293.25513$	Intercept = 0.84418 Slope = 0.23515	$k_o = 20.25006$ $\alpha = 0.44093$
Број тачака	9	8	9	8
Степен слободe	7	6	7	6
Редуковани Chi-квадрат	585.78732	9.86023×10^{-7}	1.58741	0.00874
Резидуални збир квадрата	4100.51125	5.91614×10^{-6a}	11.11184	0.05241
Пирсонов коефицијент корелације	0.71075	0.99777	0.83843	0.97027
Коефицијент детерминације	0.71075	0.99777	0.83843	0.97027
R-квадрат(COD)	0.50516	0.99554^a	0.70296	0.94142
Прилагођени R-квадрат	0.43447	0.9948^a	0.66052	0.93166
Стандардна девијација (SD)	24.20304	9.92987×10^{-4}	1.25992	0.09346
Резидуална норма	64.03523	0.00243	3.33344	0.22893
F вредност	7.14598	1339.73695^a	16.56567	96.43256
BL-CO₂				
	$C = 62.19894$ $k_{id} = 12.1789$	$q_e = 103.41262$ $K_{DC} = 826.44628$	Intercept = 2.07707 Slope = 0.21856	$k_o = 25.19480$ $\alpha = 0.38713$
Број тачака	9	8	9	8
Степен слободe	7	6	7	6
Редуковани Chi-квадрат	815.63867	2.74717×10^{-7}	4.62173	0.01272
Резидуални збир квадрата	5709.47069	1.6483×10^{-6a}	32.3521	0.07633
Пирсонов коефицијент корелације	0.56535	0.99944	0.64229	0.94595
Коефицијент детерминације	0.56535	0.99944	0.64229	0.94595
R-квадрат(COD)	0.31962	0.99888^a	0.41253	0.89482
Прилагођени R-квадрат	0.22243	0.99869^a	0.32861	0.87729
Стандардна девијација (SD)	28.55939	5.24135×10^{-4}	2.14982	0.11279
Резидуална норма	75.56104	0.00128	5.68789	0.27628
F вредност	3.28842	5357.41411^a	4.91553	51.04334
BL-H₃PO₄				
	$C = 41.61654$ $k_{id} = 6.21109$	$q_e = 62.61741$ $K_{DC} = 645.16129$	Intercept = 1.48162 Slope = 0.14692	$k_o = 14.78758$ $\alpha = 0.04781$
Број тачака	9	8	9	8
Степен слободe	7	6	7	6
Редуковани Chi-квадрат	323.71007	4.76852×10^{-7}	0.98926	3.87552×10^{-4}
Резидуални збир квадрата	2265.97051	2.86111×10^{-6a}	6.92484	0.00233
Пирсонов коефицијент корелације	0.48517	0.99964	0.77276	0.89993
Коефицијент детерминације	0.48517	0.99964	0.77276	0.89993
R-квадрат(COD)	0.23539	0.99929^a	0.59716	0.80987
Прилагођени R-квадрат	0.12616	0.99917^a	0.53961	0.77818
Стандардна девијација (SD)	17.99194	6.90545×10^{-4}	0.99462	0.01969
Резидуална норма	47.60221	0.00169	2.63151	0.04822
F вредност	2.155	8417.89753^a	10.37663	25.5577

Табела 3.2.7.3.1: Изотерме адсорпције кадмијума – процењени параметри и израчунате мере доброг фитовања

Модел	Лангмир	Фројдлх	Темкин	D-R
Параметри	q_m (mg g ⁻¹) K_L / L mg ⁻¹	K_F (mg ⁿ⁺¹ L ⁻ⁿ g ⁻¹) $1/n$	K_T (L mg ⁻¹) b_T (J g mol ⁻¹ mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹) K_{DR} (mol ² J ⁻²)
BL-C				
	$q_m = 79.4912559$ $K_L = 0.04637446$	$K_F = 7.871726567$ $1/n = 0.48952$	$K_T = 0.452679244$ $b_T = 141.39359$	$q_m = 52.64282753$ $K_{DR} = 6.56 \times 10^{-6}$
Број тачака	8	8	8	8
Степен слободe	6	6	6	6
Редуковани Chi-квадрат	1.63221E-4	0.00221	1.8786	0.0481
Резидуални збир квадрата	9.79326 × 10⁻⁴ ^a	0.01325	11.27159	0.2886
Пирсонов коефицијент корелације	0.99957	0.97996	0.99743	-0.91489
Коефицијент детерминације	0.99957	0.97996	0.99743	0.91489
R-квадрат(COD)	0.99915 ^a	0.96033	0.99486	0.83702
Прилагођени R-квадрат	0.99901 ^a	0.95372	0.994	0.80986
Стандардна девијација (SD)	0.01278	0.04699	1.37062	0.21932
Резидуална норма	0.03129	0.11511	3.35732	0.53721
F вредност	7052.83459 ^a	145.25082	1161.05624	30.81526
BL-CO₂				
	$q_m = 84.6023688$ $K_L = 0.02820194$	$K_F = 5.358336703$ $1/n = 0.55512$	$K_T = 0.286666206$ $b_T = 134.2407075$	$q_m = 48.72294164$ $K_{DR} = 1.06 \times 10^{-5}$
Број тачака	8	8	8	8
Степен слободe	6	6	6	6
Редуковани Chi-квадрат	5.75707 × 10 ⁻⁴	0.001	3.41215	0.05797
Резидуални збир квадрата	0.00345 ^a	0.00602	20.47289	0.34781
Пирсонов коефицијент корелације	0.99831	0.99151	0.99505	-0.9031
Коефицијент детерминације	0.99831	0.99151	0.99505	0.9031
R-квадрат(COD)	0.99662 ^a	0.98308	0.99012	0.81558
Прилагођени R-квадрат	0.99605 ^a	0.98026	0.98847	0.78485
Стандардна девијација (SD)	0.02399	0.03167	1.8472	0.24077
Резидуална норма	0.05877	0.07757	4.5247	0.58975
F вредност	1767.57642 ^a	348.69947	601.24051	26.53482
BL-H₃PO₄				
	$q_m = 28.6368843$ $K_L = 0.02054129$	$K_F = 1.857333962$ $1/n = 0.50807$	$K_T = 0.1924872$ $b_T = 383.3917098$	$q_m = 18.24698754$ $K_{DR} = 3.79 \times 10^{-5}$
Број тачака	8	8	8	8
Степен слободe	6	6	6	6
Редуковани Chi-квадрат	0.06931	0.00174	0.74868	0.022
Резидуални збир квадрата	0.41586	0.01043	4.49207	0.13201
Пирсонов коефицијент корелације	0.98769	0.97619	0.98784	-0.94215
Коефицијент детерминације	0.98769	0.97619	0.98784	0.94215
R-квадрат(COD)	0.97553	0.95294	0.97582 ^a	0.88765
Прилагођени R-квадрат	0.97145	0.9451	0.9718 ^a	0.86893
Стандардна девијација (SD)	0.26327	0.04169	0.86526	0.14833
Резидуална норма	0.64487	0.10212	2.11945	0.36333
F вредност	239.15222	121.49859	242.18461 ^a	47.40517

Табела 3.2.7.3.2: Процењени параметри адсорпционо-реакционих модела и израчунате мере доброг уклапања за кадмијум.

Модел	PFO	PSO	Елович	Аврами
Параметри	q_e (mg g ⁻¹) k_1 (h ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹) k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	α β	q_e (mg g ⁻¹) k (h ⁻ⁿ) n
	BL-C			
	$q_e = 44.41383$ $k_1 = 3.98898$	$q_e = 47.25695$ $k_2 = 0.14017$	$\alpha = 4812.59695$ $\beta = 0.18236$	$q_e = 67.5516$ $k = 0.78765$ $n = 0.23873$
Број тачака	9	9	9	9
Степен слободe	7	7	7	6
Редуковани Chi-квадрат	74.97934	41.4886	9.95905	9.84257
Резидуални збир квадрата	524.85539	290.42021	69.71334^a	59.05543
Коефицијент детерминације	0.86503	0.92775	0.98314	0.98574
R-квадрат(COD)	0.74828	0.86071	0.96657^a	0.97168
Прилагођени R-квадрат	0.71232	0.84082	0.96179	0.96224
Стандардна девијација (SD)	8.65906	6.44116	3.1558	3.13729
Број интерације	28	6	10	10
F вредност	81.38822	149.91232	635.60347^a	429.11108
	BL-CO₂			
	$q_e = 45.6865$ $k_1 = 8.84816$	$q_e = 48.63292$ $k_2 = 0.2572$	$\alpha = 90243.52304$ $\beta = 0.24137$	$q_e = 52.92582$ $k = 8.89378$ $n = 0.08194$
Број тачака	9	9	9	9
Степен слободe	7	7	7	6
Редуковани Chi-квадрат	35.51222	14.47992	12.23789	223.8034
Резидуални збир квадрата	248.58557	101.35946	85.66525^a	1342.82041
Коефицијент детерминације	0.93856	0.97542	0.97926	0.59719
R-квадрат(COD)	0.8809	0.95144	0.95896^a	0.35664
Прилагођени R-квадрат	0.86389	0.9445	0.95309	0.14218
Стандардна девијација (SD)	5.95921	3.80525	3.49827	14.96006
Број интерације	22	11	11	2
F вредност	206.92002	512.5582	607.10205^a	20.25907
	BL-H₃PO₄			
	$q_e = 16.65401$ $k_1 = 34.0779$	$q_e = 16.86182$ $k_2 = 7.1094$	$\alpha = 7.83219 \times 10^{21}$ $\beta = 3.13513$	$q_e = 17.35473$ $k = 3.12549$ $n = 0.15173$
Број тачака	9	9	9	9
Степен слободe	7	7	7	6
Редуковани Chi-квадрат	0.94637	0.80553	0.72967	0.77735
Резидуални збир квадрата	6.62462	5.63871	5.10766^a	4.66408
Коефицијент детерминације	0.98668	0.98868	0.98975	0.99064
R-квадрат(COD)	0.97354	0.97748	0.9796^a	0.98137
Прилагођени R-квадрат	0.96976	0.97426	0.97669	0.97516
Стандардна девијација (SD)	0.97282	0.89751	0.8542	0.88167
Број интерације	8	8	21	26
F вредност	1155.60473	1358.26934	1499.85568^a	938.76115

Табела 3.2.7.3.3: Процењени параметри адсорпционо-дифузионих модела и израчунате мере доброг уклапања за кадмијум.

Модел	IP	DC	Бојд	Бангам
Параметри	C (mg g ⁻¹) k_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	q_e (mg g ⁻¹) K_{DC} (mg g ⁻¹ h ^{-0.5})	B_t	k_o (mL L g ⁻¹) α
BL-C				
	$C = 22.26162$ $k_{id} = 8.40337$	$q_e = 59.91611744$ $K_{DC} = 102.77492$	Intercept = -0.01364 Slope = 0.43205	$k_o = 11.36101$ $\alpha = 0.18426$
Број тачака	9	8	9	8
Степен слободe	7	6	7	6
Редуковани Chi-квадрат	115.4458	5.62568×10^{-6}	0.07494	0.00281
Резидуални збир квадрата	808.1206	3.37541×10^{-5}	0.52461	0.01687
Пирсонов коефицијент корелације	0.78258	0.99617	0.99706^a	0.94717
Коефицијент детерминације	0.78258	0.99617	0.99706	0.94717
R-квадрат(COD)	0.61243	0.99236	0.99413^a	0.89713
Прилагођени R-квадрат	0.55706	0.99109	0.99329^a	0.87999
Стандардна девијација (SD)	10.74457	0.00237	0.27376	0.05302
Резидуална норма	28.42746	0.00581	0.7243	0.12987
F вредност	11.0611	779.58535	1184.51172^a	52.32717
BL-CO₂				
	$C = 28.14306$ $k_{id} = 6.68864$	$q_e = 51.54639175$ $K_{DC} = 283.28611$	Intercept = 1.283 Slope = 0.08093	$k_o = 12.12777$ $\alpha = 0.13527$
Број тачака	9	8	9	8
Степен слободe	7	6	7	6
Редуковани Chi-квадрат	182.60029	6.28029×10^{-6}	2.80289	0.00276
Резидуални збир квадрата	1278.20201	3.76817×10^{-5a}	19.62022	0.01658
Пирсонов коефицијент корелације	0.62257	0.99683	0.37013	0.90942
Коефицијент детерминације	0.62257	0.99683	0.37013	0.90942
R-квадрат(COD)	0.3876	0.99368^a	0.137	0.82704
Прилагођени R-квадрат	0.30011	0.99262^a	0.01371	0.79822
Стандардна девијација (SD)	13.51297	0.00251	1.67418	0.05257
Резидуална норма	35.75195	0.00614	4.42947	0.12876
F вредност	4.4304	943.00902^a	1.1112	28.6905
BL-H₃PO₄				
	$C = 12.50649$ $k_{id} = 1.51628$	$q_e = 16.53439153$ $K_{DC} = -769.23077$	Intercept = 2.29058 Slope = 0.05865	$k_o = 7.60144$ $\alpha = 0.02102$
Број тачака	9	8	9	8
Степен слободe	7	6	7	6
Редуковани Chi-квадрат	29.82981	4.9846×10^{-5}	13.0152	6.84911×10^{-4}
Резидуални збир квадрата	208.80866	2.99076×10^{-4a}	91.1064	0.00411
Пирсонов коефицијент корелације	0.40749	0.99741	0.13281	0.56375
Коефицијент детерминације	0.40749	0.99741	0.13281	0.56375
R-квадрат(COD)	0.16604	0.99483^a	0.01764	0.31781
Прилагођени R-квадрат	0.04691	0.99397^a	-0.1227	0.20411
Стандардна девијација (SD)	5.46167	0.00706	3.60766	0.02617
Резидуална норма	14.45021	0.01729	9.54497	0.06411
F вредност	1.39373	1155.13802^a	0.12569	2.79523

Табела 3.3.6.1.1: Адсорпционе изотерме за Pb^{2+} (AKS- H_3PO_4)- процењени параметри модела и израчунате мере доброте уклапања.

Модел	Лангмир	Фројндлих	Темкин	D-R
Параметри	$q_m / \text{mg g}^{-1}$ $K_L / \text{L mg}^{-1}$	$K_F / \text{mg}^{n+1} \text{L}^{-n} \text{g}^{-1}$ $1/n$	$K_T / \text{L mg}^{-1}$ $b_T / \text{J g mol}^{-1} \text{mg}^{-1}$	$q_m / \text{mg g}^{-1}$ $K_{DR} / \text{mol}^2 \text{J}^{-2}$
25° C				
	$q_m = 96.618357$ $K_L = 0.2398054$	$K_F = 35.4462258$ $1/n = 0.24749$	$K_T = 5.02152371$ $b_T = 149.7631105$	$q_m = 250.6971817$ $K_{DR} = 1.98\text{E-}09$
Број тачака	5	5	5	5
Степен слободe	3	3	3	3
Редуковани Chi-квадрат	8.67978E-5	0.00126	20.11241	0.00485
Резидуални збир квадрата	2.60393E-4	0.00377	60.33722	0.01455
Пирсонов коефицијент корелације	0.99941	0.96736	0.97765	-0.97637
Коефицијент детерминације	0.99941	0.96736	0.97765	0.97637
R-квадрат(COD)	0.99883	0.93579	0.95579	0.9533
Прилагођени R-квадрат	0.99843	0.91439	0.94105	0.93774
Стандардна девијација (SD)	0.00932	0.03547	4.48469	0.06965
Резидуална норма	0.01614	0.06144	7.7677	0.12064
F вредност	2552.68868	43.72139	64.85943	61.24273
35° C				
	$q_m = 133.51135$ $K_L = 0.1962274$	$K_F = 34.4532345$ $1/n = 0.37336$	$K_T = 1.871116874$ $b_T = 87.68343311$	$q_m = 615.4512652$ $K_{DR} = 2.71\text{E-}09$
Број тачака	5	5	5	5
Степен слободe	3	3	3	3
Редуковани Chi-квадрат	3.74264E-5	0.00292	45.25084	0.01213
Резидуални збир квадрата	1.12279E-4	0.00875	135.75253	0.03638
Пирсонов коефицијент корелације	0.99846	0.95607	0.97827	-0.96572
Коефицијент детерминације	0.99846	0.95607	0.97827	0.96572
R-квадрат(COD)	0.99692	0.91406	0.95701	0.93261
Прилагођени R-квадрат	0.99589	0.88541	0.94268	0.91015
Стандардна девијација (SD)	0.00612	0.05401	6.72687	0.11011
Резидуална норма	0.0106	0.09354	11.65129	0.19072
F вредност	969.68089	31.90823	66.78018	41.51975
45° C				
	$q_m = 165.56291$ $K_L = 0.1375228$	$K_F = 30.8922827$ $1/n = 0.46539$	$K_T = 1.22622578$ $b_T = 69.95882502$	$q_m = 1034.419587$ $K_{DR} = 3.07\text{E-}09$
Број тачака	5	5	5	5
Степен слободe	3	3	3	3
Редуковани Chi-квадрат	1.50942E-5	6.27196E-4	4.69735	0.00217
Резидуални збир квадрата	4.52827E-5	0.00188	14.09206	0.0065
Пирсонов коефицијент корелације	0.9976	0.99188	0.99824	-0.99471
Коефицијент детерминације	0.9976	0.99188	0.99824	0.99471
R-квадрат(COD)	0.99521	0.98382	0.99649	0.98946
Прилагођени R-квадрат	0.99361	0.97843	0.99532	0.98594
Стандардна девијација (SD)	0.00389	0.02504	2.16734	0.04655
Резидуална норма	0.00673	0.04338	3.75394	0.08063
F вредност	623.06451	182.42279	852.34823	281.53829

Табела 3.3.6.1.2: Адсорпционо-реакционе изотерме за Pb^{2+} ($AKS-H_3PO_4$) - процењени параметри модела и израчунате мере добре уклапање.

Модел	PFO	PSO	Елович	Аврами
Параметри	$q_e / \text{mg g}^{-1}$ k_1 / h^{-1}	$q_e / \text{mg g}^{-1}$ $k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$	α β	$q_e / \text{mg g}^{-1}$ k / h^{-n} n
AKS- H_3PO_4				
	$q_e = 72.63513$ $k_1 = 6.71336$	$q_e = 77.27886$ $k_2 = 0.12653$	$\alpha = 36798.53845$ $\beta = 0.13363$	$q_e = 65.66936$ $k = 48.24923$ $n = 0.01$
Број тачака	9	9	9	9
Степен слободe	7	7	7	6
Редуковани Chi-квадрат	38.08805	11.21239	31.22438	251.05821
Резидуални збир квадрата	266.61638	78.4867	218.57069	1506.34929
Коефицијент детерминације	0.97471	0.99262	0.97932	0.84729
R-квадрат(COD)	0.95007	0.9853	0.95907	0.71789
Прилагођени R-квадрат	0.94294	0.9832	0.95322	0.62386
Стандардна девијација (SD)	6.17155	3.34849	5.58788	15.84482
Број интерације	11	10	10	3
F вредност	469.1688	1602.13815	573.06972	45.80574

Табела 3.3.6.1.3: Адсорпционо-дифузионе изотерме за Pb^{2+} ($AKS-H_3PO_4$) - процењени параметри модела и израчунате мере добре уклапање.

Модел	IP	DC	Бојд	Бангам
Параметри	$C / \text{mg g}^{-1}$ $k_{id} / \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$	$q_e / \text{mg g}^{-1}$ $K_{DC} / \text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$	B_t	$k_o / \text{mL L g}^{-1}$ α
AKS- H_3PO_4				
	$C = 42.02545$ $k_{id} = 11.32563$	$q_e = 85.10638298$ $K_{DC} = 303.951367$	Intercept = 0.9498 Slope = 0.14633	$k_o = 16.06089$ $\alpha = 0.21599$
Број тачака	9	8	9	8
Степен слободe	7	6	7	6
Редуковани Chi-квадрат	431.45067	1.03871E-6	1.17502	0.00623
Резидуални збир квадрата	3020.15467	6.23224E-6	8.22515	0.0374
Пирсонов коефицијент корелације	0.65908	0.99857	0.74377	0.91862
Коефицијент детерминације	0.65908	0.99857	0.74377	0.91862
R-квадрат(COD)	0.43439	0.99714	0.55319	0.84386
Прилагођени R-квадрат	0.35359	0.99666	0.48937	0.81784
Стандардна девијација (SD)	20.77139	0.00102	1.08398	0.07895
Резидуална норма	54.95593	0.0025	2.86795	0.19339
F вредност	5.37604	2092.46706	8.66678	32.4273

Табела 3.3.6.2.1: Адсорпционе изотерме за родамин Б ($\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$) - процењени параметри модела и израчунате мере добре уклапање.

Модел	Лангмир	Фројндлих	Темкин	D-R
Параметри	$q_m / \text{mg g}^{-1}$ $K_L / \text{L mg}^{-1}$	$K_F / \text{mg}^{n+1} \text{L}^{-n} \text{g}^{-1}$ $1/n$	$K_T / \text{L mg}^{-1}$ $b_T / \text{J g mol}^{-1} \text{mg}^{-1}$	$q_m / \text{mg g}^{-1}$ $K_{DR} / \text{mol}^2 \text{J}^{-2}$
25° C				
	$q_m = 38.197097$ $K_L = 0.0507040$	$K_F = 11.3393980$ $1/n = 0.22275$	$K_T = 1.524056199$ $b_T = 393.4358711$	$q_m = 75.82648433$ $K_{DR} = 1.98 \times 10^{-9}$
Број тачака	5	5	5	5
Степен слободе	3	3	3	3
Редуковани Chi-квадрат	0.02704	5.46148×10^{-4}	2.79903	0.00313
Резидуални збир квадрата	0.08113	0.00164	8.39708	0.00939
Пирсонов коефицијент корелације	0.98858	0.94273	0.932	-0.93795
Коефицијент детерминације	0.98858	0.94273	0.932	0.93795
R-квадрат(COD)	0.97729	0.88874	0.86862	0.87975
Прилагођени R-квадрат	0.96972	0.85166	0.82482	0.83967
Стандардна девијација (SD)	0.16445	0.02337	1.67303	0.05594
Резидуална норма	0.28484	0.04048	2.89777	0.09689
F вредност	129.11968	23.96423	19.8343	21.9488
35° C				
	$q_m = 112.48594$ $K_L = 0.0950599$	$K_F = 22.9889957$ $1/n = 0.36829$	$K_T = 0.953478119$ $b_T = 104.8149835$	$q_m = 451.0271915$ $K_{DR} = 2.79 \times 10^{-9}$
Број тачака	5	5	5	5
Степен слободе	3	3	3	3
Редуковани Chi-квадрат	2.9151×10^{-4}	0.00202	32.2776	0.00901
Резидуални збир квадрата	8.7453×10^{-4}	0.00605	96.8328	0.02703
Пирсонов коефицијент корелације	0.99646	0.95974	0.97189	-0.96621
Коефицијент детерминације	0.99646	0.95974	0.97189	0.96621
R-квадрат(COD)	0.99292	0.9211	0.94458	0.93356
Прилагођени R-квадрат	0.99056	0.8948	0.9261	0.91141
Стандардна девијација (SD)	0.01707	0.04492	5.68134	0.09491
Резидуална норма	0.02957	0.0778	9.84037	0.1644
F вредност	420.90161	35.02395	51.12773	42.15162
45° C				
	$q_m = 56.753689$ $K_L = 0.0544853$	$K_F = 10.1917790$ $1/n = 0.35173$	$K_T = 0.534943722$ $b_T = 209.5016819$	$q_m = 208.4017337$ $K_{DR} = 2.78 \times 10^{-9}$
Број тачака	5	5	5	5
Степен слободе	3	3	3	3
Редуковани Chi-квадрат	0.03983	0.00817	51.07465	0.04162
Резидуални збир квадрата	0.11949	0.0245	153.22395	0.12485
Пирсонов коефицијент корелације	0.95731	0.75523	0.76935	-0.76625
Коефицијент детерминације	0.95731	0.75523	0.76935	0.76625
R-квадрат(COD)	0.91643	0.57037	0.5919	0.58714
Прилагођени R-квадрат	0.88858	0.42716	0.45587	0.44952
Стандардна девијација (SD)	0.19958	0.09038	7.14665	0.204
Резидуална норма	0.34568	0.15654	12.37837	0.35334
F вредност	32.9	3.98273	4.35116	4.26633

Табела 3.3.6.2.2: Адсорпционо-реакционе изотерме за родамин Б ($\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$) - процењени параметри модела и израчунате мере доброте уклапање.

Модел	PFO	PSO	Елович	Аврами
Параметри	$q_e / \text{mg g}^{-1}$ k_1 / h^{-1}	$q_e / \text{mg g}^{-1}$ $k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$	α β	$q_e / \text{mg g}^{-1}$ k / h^{-n} n
AKS-H₃PO₄				
	$q_e = 81.36244$ $k_1 = 0.18518$	$q_e = 98.28673$ $k_2 = 0.00193$	$\alpha = 27.50961$ $\beta = 0.04138$	$q_e = 371.24873$ $k = 0.05817$ $n = 0.45934$
Број тачака	9	9	9	9
Степен слободe	7	7	7	6
Редуковани Chi-квадрат	46.76443	41.66228	36.278	24.9918
Резидуални збир квадрата	327.35103	291.63593	253.94601	149.95078
Коефицијент детерминације	0.96673	0.97041	0.97429	0.9849
R-квадрат(COD)	0.93456	0.9417	0.94924	0.97003
Прилагођени R-квадрат	0.92522	0.93338	0.94199	0.96003
Стандардна девијација (SD)	6.83845	6.45463	6.02312	4.99918
Број интерације	10	5	7	63
F вредност	123.35099	138.88575	160.01823	156.24165

Табела 3.3.6.2.3: Адсорпционо-дифузионе изотерме за родамин Б ($\text{AKS-H}_3\text{PO}_4$) - процењени параметри модела и израчунате мере доброте уклапање.

Модел	IP	DC	Бојд	Бангам
Параметри	$C / \text{mg g}^{-1}$ $k_{id} / \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$	$q_e / \text{mg g}^{-1}$ $K_{DC} / \text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$	B_t	$k_o / \text{mL L g}^{-1}$ α
AKS-H₃PO₄				
	$C = 3.98888$ $k_{id} = 16.36609$	$q_e = 207.4688797$ $K_{DC} = 24.582104$	Intercept=-0.6358 Slope = 0.31229	$k_o = 9.098756$ $\alpha = 0.45635$
Број тачака	9	8	9	8
Степен слободe	7	6	7	6
Редуковани Chi-квадрат	22.73601	1.62813E-4	0.11825	0.02629
Резидуални збир квадрата	159.15208	9.76877E-4	0.82773	0.15775
Пирсонов коефицијент корелације	0.98396	0.52187	0.99119	0.9226
Коефицијент детерминације	0.98396	0.52187	0.99119	0.9226
R-квадрат(COD)	0.96819	0.27234	0.98247	0.85118
Прилагођени R-квадрат	0.96364	0.15107	0.97996	0.82638
Стандардна девијација (SD)	4.76823	0.01276	0.34387	0.16215
Резидуална норма	12.61555	0.03126	0.9098	0.39718
F вредност	213.03186	2.24566	392.24404	34.31769

Табела 3.3.6.3.1: Резултати q_m и K_L за адсорпцију Pb^{2+} и родамин Б на различитим температурама (25 °C, 35 °C и 45 °C).

Температура	25 °C	35 °C	45 °C
		Pb²⁺	
q_m /mol kg ⁻¹ K_L / L mol ⁻¹	0.47082 46965.55069	0.66279 37652.05731	0.79406 28869.59535
Број тачака	6	6	6
Степен слободe	4	4	4
Редуковани Chi-квадрат	1.36012E-4	2.43601E-4	1.53148E-4
Резидуални збир квадрата	5.44047E-4	9.74405E-4	6.12592E-4
Коефицијент детерминације	0.99803	0.99775	0.99876
R-квадрат(COD)	0.99607	0.99551	0.99753
Прилагођени R-квадрат	0.99509	0.99439	0.99691
Стандардна девијација (SD)	0.01166	0.01561	0.01238
Број интерације	5	4	5
F вредност	2465.79904	1914.89159	3319.06715
		RhB	
q_m /mol kg ⁻¹ K_L / L mol ⁻¹	0.07602 30847.66682	0.23612 45245.65681	0.12536 22736.90134
Број тачака	6	6	6
Степен слободe	4	4	4
Редуковани Chi-квадрат	1.33514E-5	7.74152E-5	1.4472E-4
Резидуални збир квадрата	5.34055E-5	3.09661E-4	5.78882E-4
Коефицијент детерминације	0.99183	0.99426	0.96296
R-квадрат(COD)	0.98372	0.98855	0.9273
Прилагођени R-квадрат	0.97965	0.98569	0.90912
Стандардна девијација (SD)	0.00365	0.0088	0.01203
Број интерације	5	5	5
F вредност	683.02567	800.0666	134.78702

Табела 3.3.6.3.4: Статистичка евалуација зависности c_e у односу на $1/T$, за адсорпцију Pb^{2+} на AKS- H_3PO_4 .

MODEL	$y = \exp(a + b \cdot x)$			
q_e /mol kg ⁻¹	0.1	0.2	0.3	0.4
$\frac{a}{R} = b$	-14.68443 687.91303	-16.0841 1358.47655	-19.17834 2483.00028	-27.55203 5228.71144
Број тачака	3	3	3	3
Степен слободe	1	1	1	1
Редуковани Chi-квадрат	1.14488E-13	7.85974E-13	4.30506E-12	3.49029E-11
Резидуални збир квадрата	1.14488E-13	7.85974E-13	4.30506E-12	3.49029E-11
Коефицијент детерминације	0.75986	0.88686	0.93477	0.96102
R-квадрат(COD)	0.57739	0.78652	0.87379	0.92356
Прилагођени R-квадрат	0.15477	0.57303	0.74758	0.84712
Стандардна девијација (SD)	3.38361E-7	8.86552E-7	2.07486E-6	5.90787E-6
Број интерације	12	16	12	8
F вредност	202.32194	142.5305	84.49843	41.00708

Табела 3.3.6.3.5: Статистичка евалуација зависности $\Delta_{\text{ist}}H$ у зависности од q_e , за адсорпцију Pb^{2+} на $AKS-H_3PO_4$.

Intercept ($\lim_{q_e \rightarrow 0} \Delta_{\text{ist}}H$)	-10369.25751
Slope	122605.8842
Број тачака	4
Степен слободe	2
Редуковани Chi-квадрат	3.95616E7
Резидуални збир квадрата	7.91233E7
Пирсонов коефицијент корелације	0.95119
Коефицијент детерминације	0.95119
R-квадрат(COD)	0.90475
Прилагођени R-квадрат	0.85713
Стандардна девијација (SD)	6289.80448
Резидуална норма	8895.12681
F вредност	18.99846

Табела 3.3.6.3.8: Статистичка евалуација зависности c_e у односу на $1/T$, за адсорпцију родамина Б на $AKS-H_3PO_4$.

Модел	$y = \exp(a + b \cdot x)$			
$q_e / \text{mol kg}^{-1}$	0.01	0.02	0.03	0.04
a	-21.22539	-23.08833	-26.29692	-31.55268
$\frac{\Delta_{\text{ist}}H}{R} = b$	2632.63199	3450.51133	4595.16185	6331.41938
Број тачака	3	3	3	3
Степен слободe	1	1	1	1
Редуковани Chi-квадрат	7.19722E-12	3.81181E-11	1.1733E-10	2.96611E-10
Резидуални збир квадрата	7.19722E-12	3.81181E-11	1.1733E-10	2.96611E-10
Коефицијент детерминације	0.35535	0.4343	0.52662	0.63409
R-квадрат(COD)	0.12628	0.18862	0.27733	0.40207
Прилагођени R-квадрат	-0.74745	-0.62276	-0.44534	-0.19587
Стандардна девијација (SD)	2.68276E-6	6.17398E-6	1.08319E-5	1.72224E-5
Број интерације	8	8	9	11
F вредност	2.25128	2.22633	2.26332	2.43528

Табела 3.3.6.3.9: Статистичка евалуација зависности $\Delta_{\text{ist}}H$ у зависности од q_e , за адсорпцију родамина Б на $AKS-H_3PO_4$.

Intercept ($\lim_{q_e \rightarrow 0} \Delta_{\text{ist}}H$)	9911.7676
Slope	1.01772E6
Број тачака	4
Степен слободe	2
Редуковани Chi-квадрат	7.40861E6
Резидуални збир квадрата	1.48172E7
Пирсонов коефицијент корелације	0.98599
Коефицијент детерминације	0.98599
R-квадрат(COD)	0.97218
Прилагођени R-квадрат	0.95828
Стандардна девијација (SD)	2721.87666
Резидуална норма	3849.31489
F вредност	69.90172

Милена Пијовић Радовановић, дипломирани инжењер технологије, рођена је 17.06.1992. године у Бору. Основну школу је завршила у Бору, док је средњу школу завршила у Београду. Основне студије уписала је на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, на одсеку инжењерство заштите животне средине, школске 2010/11. године. Дипломирала је 2014. године, а мастер студије уписала је на матичном факултету, на одсеку неогранска технологиј школске 2014/2015.

2017/2018. године уписала је докторске студије на матичном факултету, а од 2018.године до данас запослена је у Институту за нуклеарне науке „Винча“, Универзитета у Београду – Институту од националног значаја за Републику Србију.

Област истраживања којом се аутор бави припада синтези угљеничних материјала на бази биомасе и њиховој примени у третманима отпадних вода, адсорптивним и електрохемијским методама. До сада је била ангажована на реализацији следећих пројеката:

- „Водонична енергија - развој нових материјала: електролитичко добијање водоника, водоничне горивне ћелије, изотопски ефекат” (пројекат бр. 172045, финансиран од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије);
- “Водонични едукативни сет – H2EduS”, финансиран од стране Фонда за иновациону делатност Републике Србије;
- „Sustainable deployment of biomass catalytic gasification technology to increase the utilization of renewable energy in the Serbian industry“ Фонда за науку Републике Србије - Зелени програм сарадње науке и привреде.

Милена Пијовић Радовановић је аутор и коаутор шест радова категорије M20 (1 M21a, 2 M21, 1 M22 и 1 M23), један рад категорије M14, седамнаест саопштења категорије M30 (9 M33, 8 M34), једно саопштење категорије M64.

(M14) Монографска студија/поглавље у књизи M12 или рад у тематском зборнику међународног значаја

1. **Milena M. Pijović**, Bojan Ž. Janković, Dragoslava D. Stojiljković, Miloš B. Radojević, Nebojša G. Manić, Thermo-analytical characterization of various biomass feedstocks for assessments of light gaseous compounds and solid residues. In: Mitrovic N., Milosevic M., Mladenovic G. (eds) *Computational and Experimental Approaches in Materials Science and Engineering*, 90. 139-165, Springer, Cham (2020), ISBN 978-3-030-30852-0 https://doi.org/10.1007/978-3-030-30853-7_9

(M 21a) Рад у међународном часопису изузетних вредности

1. Bojan Janković, Nebojša Manić, Vladimir Dodevski, Ivana Radović, **Milena Pijović**, Đurica Katnić, Gvozden Tasić, Physico-chemical characterization of carbonized apricot kernel shell as precursor for activated carbon preparation in clean technology utilization, *Journal of Cleaner Production*, 236, 117614, 2019. (IF=7,491) (ISSN: 0959-6526) <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117614>

(M 21) Рад у врхунском међународном часопису

1. **Milena Pijović**, Nebojša Manić, Dragana Vasić Aniđijević, Aleksandar Krstić, Miodrag Mitrić, Tamara Matić, Bojan Janković, „Simple and effective one-step production of high-quality mesoporous pyrolytic char from waste tires: Rhodamine B adsorption kinetics and density functional theory (DFT) study“, *Diamond & Related Materials*, 121, 108768 (2022). (IF=4,1) (ISSN:0925-9635). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108768>
2. **Milena Pijović Radovanović**, Nikola Zdolšek, Snežana Brković, Marija Ječmenica Dučić, Dragana Vasić Aniđijević, Ivona Janković Častvan, Vladimir Pavićević, Bojan Janković, „Production and characterization of biochar and modified biochars by carbonization process of bearberry (*Arctostaphylos uva-ursi*. L.): Adsorption capacities and kinetic studies of Pb²⁺, Cd²⁺ and rhodamine B removal from aqueous solutions“, *Diamond and Related Materials*, 151, 111794 (2025). (IF=5,1) (ISSN:0925-9635). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111794>

(M 22) Рад у истакнутом међународном часопису

1. **Milena Pijović Radovanović**, Marija Ječmenica Dučić, Dragana Vasić Aniđijević, Vladimir Dodevski, Sanja Živković, Vladimir Pavićević, Bojan Janković, „Activated carbons from apricot kernel shells for wastewater treatment: Adsorption of Pb²⁺ and Rhodamine B with equilibrium, kinetics, thermodynamics, and DFT analysis“, *Processes* 13, 1715 (2025). (IF=3,1) (ISSN:2227-9717). <https://doi.org/10.3390/pr13061715>
2. Nebojša Manić, Bojan Janković, **Milena Pijović**, Hadi Waisi, Vladimir Dodevski, Dragoslava Stojiljković, Vladimir Jovanović, Apricot kernel shells pyrolysis controlled by non isothermal simultaneous thermal analysis (STA), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 142, 565–579, (2020). (IF=3,45) (ISSN: 1388-6150) <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09307-5>

(M 23) Рад у међународном часопису

1. Bojana Bozilovic, Bojan Z. Jankovic, **Milena Pijovic-Radovanovic**, Hadi Waisi, Milena Marinovic-Cincovic, Sanja Krstic, Vladimir M. Dodevski, Thermo-chemical conversion of cigarette butt filters waste through pyrolysis process using thermal analysis techniques, *Thermal Science*, 28, 513-527, (2024). (IF=1,1) (ISSN:0354-9836) <https://doi.org/10.2298/TSCI230520153B>

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Милена Пијовић Радовановић

Број индекса: 4020/17

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Оптимизација процеса добијања високопорозних угљеничних материјала термохемијском конверзијом биомасе за примену у зеленим технологијама“

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

Потпис аутора

У Београду, 22.05.2025.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Милена Пијовић Радовановић

Број индекса: 4020/17

Студијски програм: Инжењерство заштите животне средине

Наслов рада: „Оптимизација процеса добијања високопорозних угљеничних материјала термохемијском конверзијом биомасе за примену у зеленим технологијама“

Ментор 1: др Владимир Павићевић, вандредни професор Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду

Ментор 2: др Бојан Јанковић, научни саветник Института за нуклеарне науке „Винча“, Универзитета у Београду, Институт од националног значаја за Републику Србију

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, 22.05.2025.

Изјава о коришћењу

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

„Оптимизација процеса добијања високопорозних угљеничних материјала термохемијском конверзијом биомасе за примену у зеленим технологијама“

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

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

Потпис аутора

У Београду, 22.05.2025.

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

**ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ
ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ**

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма „iThenticate“ којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације **„Оптимизација процеса добијања високопорозних угљеничних материјала термохемијском конверзијом биомасе за примену у зеленим технологијама”** ауторке Милене Пијовић Радовановић, констатујем да утврђено подударање текста износи 16%. Овај степен подударности последица је назива експерименталних метода, библиографских података о коришћеној литератури, тзв. општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторанткињих истраживања, који су проистекли из њене дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

01. 7. 2025. године

Ментори

др Владимир Павићевић, ванредни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултета

др Бојан Јанковић, научни саветник
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча”,
Институт од националног значаја за Републику Србију