



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I
ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE



Marijana Kragulj

**UTICAJ UGLJENIČNIH NANOMATERIJALA
NA PONAŠANJE ODABRANIH HIDROFOBNIH
ORGANSKIH JEDINJENJA U AKVATIČNIM
SYSTEMIMA**

-doktorska disertacija-

Novi Sad, 2013.

Ova doktorska disertacija rađena je u obrazovnoj Laboratoriji za zaštitu životne sredine „docent dr Milena Dalmacija“ na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Departmana za hemiju Prirodno matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Istraživanja obuhvaćena ovom disertacijom urađena su u okviru MATCROSS projekta (HUSRB 1002/214/188) i dva projekta koja su finansirana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (III43005 i TR37004).

Posebnu zahvalnost želim da uputim mentorki docentu dr Jeleni Tričković na pomoći oko planiranja i izvođenja eksperimenata, kao i pomoći tokom pisanja ovog rada.

Prof. dr Boži Dalmaciji želim da se zahvalim na ukazanom poverenju, podršci i prilici da budem deo istraživačke grupe projekata u okviru koga su proistekli rezultati ove doktorske disertacije.

Vanrednom prof. dr Srđanu Rončeviću se zahvaljujem na interesovanju za ovaj rad i pruženoj prilici da budem deo MATCROSS tima.

Docentu dr Miljani Prica se zahvaljujem na uloženom trudu pri oceni ovog rada.

I na kraju, veliku zahvalnost dugujem našoj dragoj kolegici docentu dr Mileni Dalmaciji koja je svojom pozitivnom energijom i optimizmom bila velika podrška proteklih godina.

Novi Sad, 2013. godine

Autor

Lista skraćenica

CCVD	Katalitičko hemijska depozicija gasa (od eng. catalytic chemical vapour deposition)
CNM	Ugljenični nanomaterijali (od eng. carbon-based nanometrial)
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
EDA	Elektron donor-akceptor
EDS	Energo-disperzivna spektroskopija (od eng. energy-dispersive X-ray spectroscopy)
FTIR	Infracrvena spektrofotometrija sa Fourier-ovom transformacijom (od eng. Fourier transform infrared spectroscopy)
GC/ECD	Gasna hromatografija sa detektorom sa zahvatom elektrona (od eng. gas chromatography with electron capture detector)
GC/MS	Gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (od eng. gas chromatography mass spectrometry)
HPLC –MS	Tečna hromatografija visokih performansi sa masenom spektrometrijom (od eng. high pressure liquid chromatography mass spectrometry)
ICP-MS	Indukovovana kuplovana plazma sa masenom spektrometrijom (od eng. inductively coupled plasma mass spectrometry)
logK_{ow}	Koeficijent raspodele <i>n</i> -oktanol-voda (od eng. octanol-water partitioning coefficient)
MWCNT	Višeslojne ugljenične nanocevi (od eng. multiwalled carbon nanotube)

NM	Nanomaterijal
OC	Organski ugljenik (od eng. organic carbon)
OM	Organska materija
PAH	Policiklični aromatični ugljovodonici (od eng. polycyclic aromatic hydrocarbons)
PCB	Polihlorovani bifenili (od eng. polychlorinated biphenyls)
POM	Prirodne organske materije
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija
SP	Specifična površina
SPM	Mikroskopija skenirajućom sondom (eng. scanning probe microscope)
SWCNT	Jednoslojne ugljenične nanocevi (od eng. single walled carbon nanotube)
TEM	Transmisiona elektronska mikroskopija
TNN	Tačka nultog naelektrisanja
UV-Vis	Ultravioletna-vidljiva spektrofotometrija
XRD	Rendgenska difrakcija (od eng. X-ray diffraction)
ZP	Zapremina pora

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPŠTI DEO	5
2.1. Istorijat i razvoj nanomaterijala	5
2.2. Podela nanomaterijala	6
2.2.1. Ugljenični nanomaterijali.....	11
2.2.2. Fulereni	13
2.2.3. Ugljenične nanocevi.....	15
2.3. Agregatno-dispezioni status CNM	19
2.3.1. Funkcionalizacija CNM	20
2.3.2. Supramolekularne tehnike disperzije CNM	22
2.3.3. Koloidno ponašanje CNM	25
2.4. Ugljenični nanomaterijali kao adsorbenti	27
2.4.1. Molekulske interakcije između organskih molekula i CNM.....	28
2.4.2. Uticaj osobina CNM na adsorpciju	34
2.4.3. Uticaj osobina organskih molekula na adsorpciju.....	37
2.5. Metode određivanja parametara adsorpcije molekula	39
2.5.1. Statički eksperimenti.....	39
2.5.2. Modeli za opisivanje ravnotežne adsorpcije	40
2.5.3. Adsorpciono-desorpciona histereza	42
2.5.4. Dinamički eksperimenti	46
3. EKSPERIMENTALNI DEO	51
3.1. Odabir adsorbenata	51
3.2. Karakterizacija sedimenta Dunav i MWCNT-a	53
3.3. Odabrana organska jedinjenja	57
3.4. Adsorpciono-desorpcione izoterme na MWCNT-u	61
3.4. Sorpciono-desorpcione izoterme na sedimentu Dunava	63
3.5. Ispitivanje neravnotežne sorpcije odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja na sedimentu Dunav bez i u prisustvu ugljeničnog nanomaterijala	64

3.6. Analiza organskih jedinjenja.....	66
3.7. Analiza podataka	68
4. REZULTATI I DISKUSIJA	69
4.1. Karakterizacija sedimenta Dunav i MWCNT-a	69
4.1.1. Karakterizacija ispitivanih MWCNT-a	69
4.1.2. Karakterizacija sedimenta Dunav	75
4.2. Adsorpciono-desorpcione izoterme na MWCNT-u	79
4.2.1. Efekat funkcionalizacije MWCNT-a na adsorpciju organskih jedinjenja.....	90
4.2.2. Uloga hidrofobnih interakcija u ukupnom mehanizmu adsorpcije organskih jedinjenja na ispitivanim MWCNT	94
4.2.3. Uloga π - π interakcija u ukupnom mehanizmu adsorpcije organskih jedinjenja na ispitivanim MWCNT	97
4.2.4. Adsorpciono-desorpciona histereza na MWCNT	102
4.4. Sorpciono-desorpcione izoterme na sedimentu Dunava.....	106
4.4.1. Uloga hidrofobnih i π - π interakcija u sorpciji organskih jedinjenja na sedimentu Dunava.....	111
4.4.2. Sorpciono-desorpciona histereza na sedimentu Dunava	115
4.5. Transport odabranih jedinjenja kroz kolonu punjenu sedimentom.....	117
4.5.1. Karakteristike pakovane kolone.....	117
4.5.2. Transport organskih jedinjenja u odsustvu CNM	119
4.5.3. Transport organskih jedinjenja u prisustvu CNM	122
5. ZAKLJUČAK	127
6. LITERATURA.....	135
Prilog.....	151
Kratka biografija.....	153
Ključna dokumentacijska informacija	155

1. UVOD

Poslednjih nekoliko godina prefiks nano pokazao se presudnim za niz pozitivnih i negativnih upotreba proizvoda koji sadrže nanočestice. Odlika današnjeg društva jeste da nanotrend poprima megaproporcije, što pokazuju patenti zasnovani na nanotehničkim rešenjima, brojne konferencije posvećene nanočesticama širom sveta i naučni časopisi. Koliko je nanotehnologija prisutna u modernom društvu govore i podaci američkog programa za istraživanje i razvoj u oblasti nanotehnologije (National Nanotechnology Initiative, www.nano.gov): u svetu je u 2005. god. u nanotehniku uloženo 9 milijardi dolara, između 1998 i 2003. god. javna ulaganja u Evropi u uvoj oblasti povećana su šest puta, a u Americi i Japanu osam puta. Svetsko tržište u oblasti nanotehnologije, koje je u 2009. god. imalo vrednost 11,7 milijardi dolara, do 2015. god. bi trebalo dosegnuti 26 milijardi dolara (<http://www.bccresearch.com/report/nanotechnology-realistic-market-assessment-nan031d.html>). Procenjuje se da je u 2012. god. proizvodnja preparata koji sadrže nanočestice porasla na 3000 t godišnje.

Pojam nanomaterijali (NM) obuhvata veliku grupu materijala koji se sastoje od gradivnih jedinica čija je bar jedna dimenzija u oblasti od 1-100 nm. Vrsta NM, koja je korišćena u istraživanjima u ovom radu, su ugljenični nanomaterijali (eng. carbon-based nanomaterials, CNM) koji predstavljaju alotropske modifikacije ugljenika. Zbog svojih izuzetnih fizičko-hemijskih osobina, kao i mogućnosti primene u različitim oblastima kao što su nanoelektronika, optika, kompozitni materijali, kataliza, nalaze se u središtu interesovanja nauke.

Povećana upotreba proizvoda koji sadrže nanočestice kako u industriji tako i u domaćinstvu, dovodi do oslobađanja nanomaterijala u sve delove životne sredine. CNM mogu biti i prirodno prisutni u životnoj sredini, a neki primeri su fuleren, čađ, huminske kiseline.

Poznato je da CNM imaju jak afinitet za adsorpciju mnogih organskih jedinjenja što može uticati kako na ponašanje samih CNM tako i na sudbinu i biodostupnost organskih zagađujućih materija. Istraživanja su

pokazala da toksičnost ne potiče samo od samog nanomaterijala, već i od toksičnih jedinjenja adsorbovanih na njima. Naime, snažne interakcije sa organskim molekulima povećavaju stabilnost jedinjenja, čime oni postaju perzistentniji u životnoj sredini, a samim tim i toksičniji po žive organizme. Stoga je, poznavanje karakteristika nanomaterijala, jedinjenja adsorbovanih na njima, mehanizma i stepena adsorpcije veoma značajno za procenu rizika i razumevanje sudbine i transporta polutanata u životnoj sredini.

S obzirom na veliko oslobađanje ovih materijala u životnu sredinu, uticaj CNM na transport organskih jedinjenja kroz porozne medijume potpuno je neistražen. S druge strane, upravo veliki afinitet za adsorpciju organskih jedinjenja i moguća reverzibilnost adsorpcije, čini ih potencijalno odličnim adsorbentima u analitici životne sredine, tehnologiji za preradu voda i remedijaciji životne sredine. Međutim, do danas nije u potpunosti poznat mehanizam adsorpcije organskih jedinjenja na CNM.

Stoga su ciljevi ove doktorske disertacije bili sledeći:

- Ispitati adsorpciono ponašanje odabranih organskih jedinjenja (nitrobenzena, benzena, heksana, toluena, 1,2,3-i 1,2,4-trihlorbenzena, naftalena, fenantrena, pirena i fluorantena) na CNM u cilju proučavanja mehanizma adsorpcije, odnosno pronalaženja veze između fizičko-hemijskih i strukturnih karakteristika odabranih organskih jedinjenja i adsorpcionih parametara. Dodatno, istražena je adsorpciono desorpciona histereza.

Ispitivanje adsorpcije/desorpcije izvršeno je na tri vrste CNM, koji se razlikuju u sadržaju kiseoničnih funkcionalnih grupa, što je značajno za dobijanje zaključaka o uticaju oksidacije CNM, odnosno polarnosti CNM, na adsorpciju organskih jedinjenja. Odabrana organska jedinjenja imaju različite fizičko-hemijske i strukturne karakteristike. Tako su vrednosti hidrofobnosti, izražene kao mera raspodele datog jedinjenja između *n*-oktanol i vode ($\log K_{OW}$), u opsegu od 2-5, veličine molekula izražene kao

McGowan-ova zapremina od 0,72-1,58 ((cm³/mol)/100), pri čemu odabrana jedinjenja poseduju različitu polarizabilnost i donorsko-akceptorske osobine. Takođe, neka od odabranih jedinjenja nalaze se na listi prioriternih supstanci prema Okvirnoj Direktivi o Vodama (2000/60/EC). Stoga, cilj je bio ispitati adsorpciju i desorpciju odabranih organskih jedinjenja i dobijene parametre korelirati sa fizičko-hemijskim i strukturnim karakteristikama jedinjenja, kao i sa osobinama ispitivanih CNM. Na osnovu dobijenih rezultata predložiti mehanizam adsorpcije odnosno sagledati značaj pojedinačnih interakcija (hidrofobnih, π - π elektron donorsko-akceptorskih EDA, H-veza) u ukupnom mehanizmu adsorpcije ispitivanih jedinjenja na ispitivanim CNM.

- Ispitati uticaj CNM na transport hidrofobnih organskih jedinjenja (1,2,3-i 1,2,4-trihlorbenzena, naftalena, fenantrena, pirena i fluorantena) na sedimentu Dunava. Transport hidrofobnih organskih jedinjenja na sedimentu Dunava je ispitan u odsustvu i prisustvu CNM primenom kolonskih odnosno dinamičkih eksperimenata. Za porozni medijum odabran je sediment Dunava koji predstavlja peščani materijal akvifera sa niskim sadržajem organske materije. Ispitivanje ponašanja organskih jedinjenja prilikom transporta kroz ovaj materijal je značajno zbog infiltracije vode Dunava u podzemlje i mogućnosti dospevanja polutanata do vode reči-bunara. Ovim istraživanjima ispitan je uticaj sorpcionog procesa na transport organskih jedinjenja i time na kvalitet vode u izvorištu. Dodatno, ispitivanjem uticaja CNM na transport veoma hidrofobnih organskih jedinjenja, dobiće se zaključci o mehanizmu transporta ovih jedinjenja u prisustvu CNM. Na taj način izvešće se zaključci o sorpcionom ponašanju, sudbini i transportu, odabranih organskih jedinjenja u akvatičnoj sredini kako u odsustvu tako i u prisustvu CNM.

2. OPŠTI DEO

2.1. Istorijat i razvoj nanomaterijala

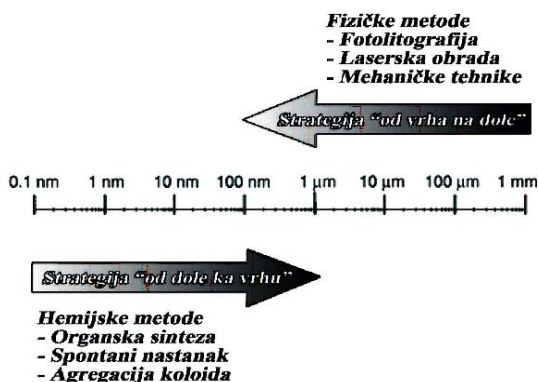
Poznato je da nanomaterijali postoje u prirodi, a da se nananočestice nalaze u svemiru milionima godina kao strukturne jedinice planeta i celog univerzuma (*Auffan et al., 2009; Maynard et al., 2006; Smith et al., 2009*).

Prve nanomaterijale, sintetisao je Gleiter 1981. godine, i od tada su postali tema mnogobrojnih naučnih studija širom sveta. Novi napredak u dobijanju nanomaterijala je omogućio pronalazak specijalnog mikroskopa sa skenirajućom sondom, SPM (eng. scanning probe microscope). Drugi napredak u razvoju nanomaterijala bilo je otkriće novih oblika ugljenika. Fuleren je otkriven 1985. godine. Ova grupa molekula ugljenika dobila je naziv po arhitekti i inovatoru Richardu Buckminster Fuller-u (*Becker et al., 2001*).

Brzi razvoj nanomaterijala nije podstaknut samo naukom, već i zahtevima tržišta. Iako nanomaterijali imaju veliku mogućnost primene u različitim oblastima, oni se u velikoj meri još istražuju, a fenomeni vezani za njih su vrlo složeni i mnogi od njih se mogu objasniti primenom zakona kvantne mehanike i njihovim povezivanjem sa mikro i makro nivoima strukture (*Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009*).

Razvoj nanotehnologije se u protekloj deceniji bazirao na dizajnu novih NM. Strategije za proizvodnju NM mogu se podeliti u dve osnovne grupe, od kojih je prva prema modelu “od vrha na dole”, a druga “od dole ka vrhu” (slika 1). Prema prvoj strategiji NM nastaju direktno iz osnovnih materijala uz pomoć fizičkih metoda (*Niemeyer, 2001*) kao što su: fotolitografija, laserska obrada i mehaničke tehnike. Nasuprot njima, strategija “od dole ka vrhu” podrazumeva upotrebu molekularnih struktura kao početnog materijala, koje će putem različitih hemijskih

reakcija, tipa nukleacije, ili različitim fizičkim tretmanima dovesti do formiranja novih nanomaterijala.



Slika 1. Strategije u proizvodnji nanočestica "od vrha na dole" i "od dole ka vrhu" (Niemeyer, 2001)

Dobijanje NM iste veličine, oblika, hemijskog sastava i kristalne strukture postiže se visokom kontrolom uslova sinteze NM (Jones and Grainger, 2009; Brar et al., 2010; Colvina, 2003).

Najvažnija razlika između osnovnih materijala i nanomaterijala je u tome što NM na maloj površini imaju velik broj atoma, što dovodi do toga da oni imaju izrazitu površinsku energiju i veliku specifičnu površinu po jedinici mase i zbog toga se NM generalno odlikuju visokom reaktivnošću.

2.2. Podela nanomaterijala

Postoji više podela NM, a neke od njih su podela na osnovu veličine i morfologije (oblika i strukture) porekla i hemijskog sastava.

Podelu NM na osnovu veličine i morfologije predložili su Pokropivny i Skorokhod (2008). S obzirom da je veličina karakteristika

nanomaterijala, što ukazuje i sam naziv *nano*, NM se mogu podeliti u četiri osnovne grupe:

- nultodimenzionalni (0D)
- jednodimenzionalni (1D)
- dvodimenzionalni (2D)
- trodimenzionalni (3D)

Za razliku od nulto-dimenzionalnih nanostrukture, kod kojih su sve dimenzije manje od 100 nm, jedno-dimenzionalne nanostrukture imaju bar jednu dimenziju veću od 100 nm (*Pokropivny and Skorokhod, 2007*).

Postoje različiti morfološki oblici 1D nanostrukture, od kojih su u nanotehnologiji najčešće izučavani sledeći:

- nanovlakna (*nanofibers*) predstavljaju cilindrične jednodimenzionalne nanostrukture prečnika do 100 nm i dužine od nekoliko mikrometara do nekoliko milimetara. Osnovnu strukturnu jedinicu čini grafitna ploča koja se sastoji od sp^2 hibridizovanih ugljenikovih atoma međusobno povezanih u šestougaonik;
- nanonožice (*nanowires*), koje su po obliku iste kao i nanovlakna, ali se razlikuju po odnosu dimenzija dužina/prečnik. Nanožice su česte kristalne strukture provodničkih ili poluprovodničkih električnih osobina materijala. Molekulske nanožice sastoje se od organskih ili neorganskih molekulskih jedinica koje se ponavljaju u nizu;
- nanotrake (*nanobelts*) čijim spontanim samouvijanjem nastaju nanoprstenovi (*nanorings*) koji nalaze veliku primenu kao senzori, a poseduju i piezoelektrični efekat;
- nanošipke (*nanorods*) su morfološki oblik strukture na nanoskali koja se razlikuje od predhodno spomenutih po nesavitljivim spoljašnjim zidovima. Sve dimenzije nanošipki kreću se u intervalu od 1-100 nm, odnosno odnos dužina/prečnik iznosi od 3 do 5. Sintetišu se od metala ili poluprovodničkog materijala i upotrebljavaju se kao laseri i mikromehanički prekidači, i

- nanocevi (*nanotubes*) su šuplje cilindrične jednodimenzionalne nanostrukture. Prvo su sintetisane ugljenične nanocevi, a ubrzo potom i halogenidne. Poslednjih nekoliko godina dobijene su i nanocevi od veoma različitih keramičkih materijala.

Na osnovu porekla NM mogu biti prirodni ili antropogeni. U prirodne NM spadaju na primer fulereni, čađ, makromolekulski koloidi organske materije kao što su huminske supstance. Njihovo prirodno poreklo može da potiče od kometa i asteroida koji su iz kosmosa stigli do zemljine površine, a mogu se formirati i iz policikličnih aromatičnih ugljovodonika iz algi u toku metamorfoze na temperaturama između 300-500°C, u prisustvu elementarnog sumpora ili tokom prirodnih procesa sagorevanja (*Heymann et al., 2003*).

NM antropogenog porekla mogu da se formiraju slučajno (*Murr et al., 2004*) tokom raznih aktivnosti (proizvodnje hrane, električne energije, dizel goriva) ili mogu biti proizvedeni za različite namene (*Nowack and Bucheli, 2007*). Primeri ove vrste nanomaterijala su fuleren, nefunkcionalizovane i funkcionalizovane ugljenične nanocevi (eng., carbon nanotubes, CNT), metali i metalni oksidi, kao što su na primer elementarno srebro, titan-dioksid i dr. Dok su CNM već uveliko našli praktičnu primenu, istraživanja i primena neorganskih nanočestica se tek očekuje u budućnosti (*Pan and Xing, 2008*). Povećana potrošnja u poslednjih nekoliko godina biomase i fosilnih goriva drastično je povećala unos ugljenika u životnu sredinu (*Nowack and Bucheli, 2007; Petosa et al., 2010*).

U tabeli 1 prikazana je klasifikacija NM, na prirodne (koji su klasifikovani kao biogeni, geogeni, i atmosferski NM) i na antropogene (koji se dele na slučajne NM i proizvedene NM).

Polimerni NM imaju veliku primenu u medicini, kao nosači lekova, jer ovaj tip NM može da prođe kroz ćelijske membrane i krvno-moždanu barijeru (*Koziara et al., 2003*). Do danas, najviše se koriste NM od elementarnog srebra, koji čine više od 25% nanoproduka. Srebro je korišćeno u medicini preko 100 godina, zbog njegovih antibakterijskih i antigljivičnih osobina.

Tabela 1. *Podela nanomaterijala*

Vrste NM	Formiranje		Primeri	
Prirodni	Na bazi organskog C	Biogeni	Organski koloidi	Huminske i fulvinske kiseline
			Organizmi	Virusi
		Geogeni	Čađ	Fulereni
		Atmosferski	Aerosoli	Organske kiseline
		Pirogeni	Čađ	CNT
				Fulereni
				Nanoglobule, nanosfere
	Neorganski	Biogeni	Oksidi	Magnetit
			Metali	Ag, Au
		Geogeni	Oksidi	Fe-oksidi
		Gline		
	Atmosferski	Aerosoli	Morska so	
Antropogeni	Na bazi organskog C	Nusprodukti	Nusproizvodi sagorevanja	CNT
				Nanoglobule, nanosfere
		Proizvodi	Čađ	Ugalj
				Fulereni
				Funkcionalizovani CNT, fulereni
	Neorganski	Nusprodukti	Polimerni NP	Polietilenglikol (PEG), NP
			Nusproizvodi sagorevanja	Plemeniti metali
		Proizvodi	Oksidi	TiO ₂ , SiO ₂
			Metali	Ag, gvožđe
			Soli	Fosfati
	Aluminosilikati	Zeoliti, gline, keramika		

Srebrne nanočestice imaju izuzetno veliku specifičnu površinu. Zbog svojih svojstvenih osobina, nanočestice TiO₂ se koriste u proizvodnji

boja, papira, plastici, preparatima za sunčanje, pa čak i u hrani. Nanočestice TiO_2 su visoko efikasni katalizatori i koriste se u katalitičkim procesima u tretmanu voda (*Nohynek et al., 2007*). Fizičke osobine zlata izrazito se menjaju onda kada je veličina čestica smanjena. U nano veličini, zlato više nije žute boje i može da ima zelenu, crvenu, plavu i druge boje (*Pan and Xing, 2010; Zhang et al., 2003*).

Na osnovu hemijskog sastava NM se mogu podeliti na organske i neorganske. U grupu organskih NM spadaju materijali koji sadrže ugljenik. CNM se uglavnom sastoje od preko 95% ugljenika i danas se mogu sintetisati sa velikom kontrolom u pogledu sastava (organski, polimerni, biološki), strukture i sadržaja funkcionalnih grupa. U tabeli 2 dati su primeri upotrebe organskih i neorganskih nanomaterijala.

Tabela 2. *Primena nanomaterijala (modifikovano Agnihotri et al., 2002)*

Nanomaterijali	Primena
TiO_2	Uklanjanje kadmijuma i žive Uklanjanje Cr(VI) u vodenom rastvoru Efikasno antibakterijsko sredstvo
Polietilen modifikovan akrilatom nanočestice	Efikasno sredstvo u biorazgradnji
Nanočestice gvožđa	Veoma efikasan u transformaciji i remedijaciji životne sredine
Ugljenične nanocevi	Efikasan adsorbent za uklanjanje organskih polutanata Biosenzori za detekciju biomolekula
Silikati nanokompozita	Velika efikasnost u uklanjanju živinih para

Postoji veliki broj alotropskih modifikacija ugljeničnih nanočestica, a među najznačajnijim su nanodijamant, fuleren C60, nano-luk, ugljenične nanocevi, nanovlakna i nanotube (*Valcárcel et al., 2008*). CNM mogu

biti u obliku šuplje sfere, elipsoida ili cevi. Sferni i elipsoidni CNM nazivaju se fulereni (*Mauter and Elimelech, 2008*).

Grupi neorganskih NM pripadaju čestice bazirane na metalnim oksidima (cink-oksidi, gvožđe-oksidi, titanijum-dioksidi i cerijum-oksidi) i metali (zlato, srebro, gvožđe i kobalt).

2.2.1. Ugljenični nanomaterijali

U prirodi se ugljenik nalazi u obliku jedinjenja, ali i u slobodnom stanju. Ugljenik je glavni sastavni deo biljnog i životinjskog sveta. U sastavu sa kiseonikom nalazi se u atmosferi kao CO₂ i u stenama kao karbonat, najčešće kalcijuma i magnezijuma. Osobine elementarnog ugljenika predstavljene su u tabeli 3.

Fizičke, hemijske i električne osobine ugljeničnih nanomaterijala usko su povezane sa strukturnom konformacijom ugljenika, a tako i sa tipom hibridizacije (*Ajayan, 1999*). U osnovnom stanju ugljenik ima šest elektrona i elektronsku konfiguraciju 1s²2s²2p². Mala razlika energije između 2s i 2p nivoa olakšava pobuđivanje jednog elektrona iz s orbitale u praznu p orbitalu višeg energetskog nivoa. U zavisnosti od vezivanja sa susednim atomima, ovo pobuđivanje dovodi do sp, sp² ili sp³ hibridizacije na ugljenikovom atomu. Energija dobijena iz kovalentnog vezivanja sa susednim atomima kompenzuje energiju prelaska elektrona u više energetsko stanje (*Mauter and Elimelech, 2008*).

Hibridizacije ugljenika objašnjavaju raznovrsnost organskih jedinjenja, kao i razliku u konfiguracijama ugljenika (slika 2). U zavisnosti od tipa hibridizacije, moguće je vezivanje sa drugim ugljenikovim atomima uz nastanak neke od tri glavne alotropske modifikacije ugljenika: dijamant, grafit i fuleren (*Filipović, 1991*).

Na visokim temperaturama ili pritiscima, ugljenik zauzima termodinamički povoljniju tetraedarsku sp³ hibridizaciju dijamanta. Na nižim temperaturama, ugljenik je sp² hibridizovan u jednoj ravni i oblikuje listove monosloja u kojima je vezan sa tri σ kovalentne i jednom π vezom za susedne C-atome. Slabe interakcije izvan ravni su zbir van

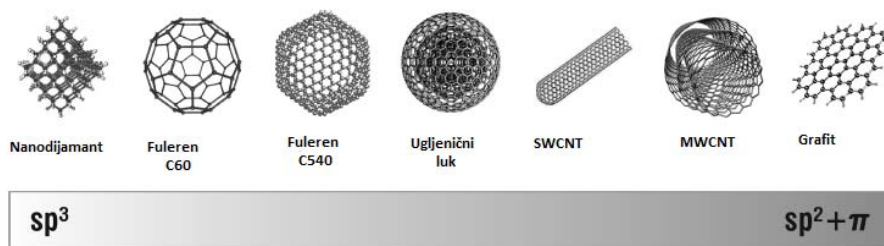
der Waals-ovih sila i interakcija između preklopljenih π molekulskih orbitala paralelnih listova.

Tabela 3. Osnovne osobine ugljenika (Momčilović, 2012)

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

Blago smicanje sile, fizička separacija i hemijske modifikacije remete ove slabe interplanarne sile i dovode da grafitne ploče skliznu jedna prema drugoj. Na nanoskali, grafenski slojevi su termodinamički stabilniji kao trodimenzionalne strukture. Velika energija koja se generiše od zakrivljene planarne površine grafita kompezuje se smanjenjem nepovoljnih horizontalnih veza. Fulereni i nanocevi imaju mnoge osobine

grafita, ali takođe pokazuju različite i promenljive osobine kao posledica kvantnih efekata na nanoskali, poboljšan karakter sp^3 hibridizacije i zatvorenu topologiju (*Falcao and Wudl, 2007*).



Slika 2. Hibridizacija CNM. Mnoge hemijske i električne karakteristike CNM su određene dominantnim hibridizacionim stanjem ugljenika (*Mauter and Elimelech, 2008*).

CNM u poslednje vreme privlače veliku pažnju, kako zbog svojih jedinstvenih fizičkih i hemijskih karakteristika koje omogućavaju njihovu primenu u različitim oblastima.

2.2.2. Fulereni

Fulereni (C60) su ugljenični materijali trodimenzionalne strukture kod kojih su veze među ugljenikovim atomima savijene tako da čini šuplji kavez od 60 C atoma. Ovo se postiže rehibridizacijom koja rezultuje u $sp^{2+\epsilon}$ tipu hibridizacije koji je intermedijer između sp^2 i sp^3 tipa hibridizacije.

Fulereni predstavljaju posebnu grupu klusterskih, sferičnih nanočestica kod kojih su sve tri dimenzije nanometarskih veličina. Pronađeni su u geološkim uzorcima starim milijardama godina (*Buseck, 2002*). Klusterske forme ugljenika se nalaze u kosmičkoj prašini, a na zemlju su najverovatnije dospale sa meteorskim kišama (*Becker et al., 2000*). Fulereni, pored grafita i dijamanta, predstavljaju treću alotropsku modifikaciju ugljenika. Od svih fulerena najviše je proučavan molekul C60, iako postoje i više klase fulerena sa različitim geometrijskim strukturama kao što su C70, C76, C78 i C80.

Najpoznatiji predstavnik fuleren C60, sačinjen od šezdeset ugljenikovih atoma, nalik je na fudbalsku loptu. Prvi naziv ovog molekula je bio fudbalen, dok se danas za celu klasu klusterskih ugljenika koristi ime fuleren. Molekul C60 se sastoji od šezdeset ekvivalentnih atoma ugljenika, raspoređenih u dvadeset heksagona i dvanaest pentagona koji grade idealno simetričnu strukturu (*Mauter and Elimelech, 2008*).

Posle otkrića treće alotropske modifikacije ugljenika usledila je masovnija proizvodnja molekula C60 i C70, a razvila se i posebna naučna grana u hemiji, hemija fulerena. Derivatizacijom fulerena su dobijene hiljade novih jedinjenja od kojih su neka pokazala biološku aktivnost i samim tim predstavljala veliki naučni izazov u nano- i biomedicinskim istraživanjima (*Kratschmer et al., 1990*).

Tokom proteklih 20 godina istraživanja, fuleren je, zahvaljujući hemijskim osobinama svojih derivata, kao i svojim elektronskim, provodnim i magnetnim karakteristikama, zauzeo značajno mesto u nanotehnologiji i našao primenu u medicini, optici i elektronici (*Otsubo et al., 2005*).

Pa ipak, karakteristike fulerena C60 kao što su visoka hidrofobnost, prisustvo snažnih kohezivnih sila između molekula fulerena u čvrstom stanju, fotoaktivnost, sposobnost primanja i otpuštanja elektrona i relativno visoka hemijska reaktivnost, predstavljaju osnovu za dalja istraživanja. Promenom rastvarača, temperature, koncentracije C60 i postupka mešanja, utiče se na veličinu, strukturu i naelektrisanje C60, od čega zavise i sve ostale osobine nanočestica (*Brant et al., 2005*).

Jedno od važnijih svojstava molekula C60 jeste sposobnost stvaranja stabilnih ili nestabilnih agregata (*Girifalco, 2000*). Pretpostavlja se da do agregacije fulerenskih nanočestica može doći već u procesu formiranja nanočestica, s obzirom na činjenicu da je agregacija C60 uočena i prilikom primene različitih rastvarača. Nemodifikovani fulereni u vodi formiraju agregate dimenzija 10-100 nm i veće, dok je agregacija modifikovanih fulerena povezana sa hemijskim i fizičkim osobinama funkcionalnih grupa na sferi C60. Važna fizička osobina fulerena je tendencija da se formira stabilna kristalna nanočestica (25-500 nm u

prečniku). U odsustvu huminskih kiselina, ponašanje agregata fulerena je u skladu sa klasičnom Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) teorijom stabilnosti koloida.

2.2.3. Ugljenične nanocevi

Ugljenične nanocevi su cilindrične strukture koje su nastale savijanjem jednog ili više grafitnih listova. Grafitni listovi čine zidove nanocevi koji su paralelni sa osom cevi. CNM je otkrio japanac Sumio Iijima 1991. godine tokom sinteze fulerena. U materijalu deponovanom na katodi bile su prisutne različite ugljenične strukture, a među njima i nanocevi koje nikada do tada nisu bile uočene. Iijima je ustanovio da se CNT sastoje od koncentrično uvijenih grafitnih listova, pri čemu postoji veliki broj mogućih stereoizomera u zavisnosti od prostornog rasporeda ugljenikovog atoma u molekulu (*Mauter and Elimelech, 2008*).

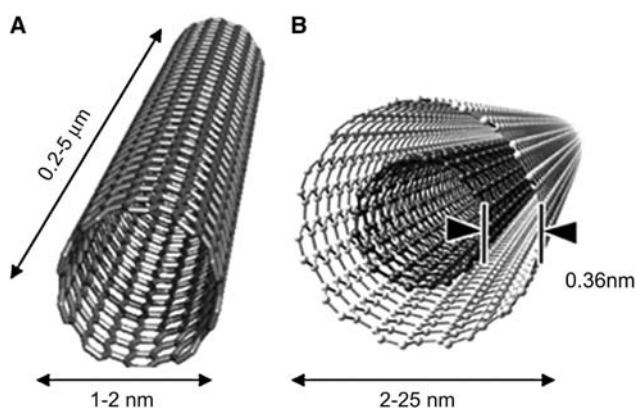
Nanocevi se razlikuju od grafitnih ploča na dva načina. Prvo, jednodimenzionalna geometrija nanocevi izaziva zatvaranje na krajevima (*Lu et al., 2008*). Drugo, orijentacija uvijenih grafitnih listova ima veliki uticaj na elektronske osobine CNT. Za razliku od nultodimenzionalnih nanomaterijala, stepen zakrivljenosti u nanocevima je ograničen na jednu dimenziju, a jači sp^2 karakter ovog vezivanja smanjuje pritisak energije na bočne ugljenikove (*Lu and Su, 2007*).

U zavisnosti od broja grafitnih listova razlikuju se dva osnovna tipa ugljeničnih nanocevi: jednoslojne ugljenične nanocevi (SWCNT, od eng. single wall carbon nanotube) i višeslojne ugljenične nanocevi (MWCNT, od eng. multiwalled carbon nanotube). SWCNT predstavljaju cilindrične strukture koje se sastoje od jednog uvijenog grafitnog lista čiji način uvijanja određuje i osnovne karakteristike te cevi. MWCNT su cilindrične ugljenične strukture koje se sastoje od više slojeva uvijenih grafitnih listova. Njihov prečnik i dužina razlikuju se u odnosu na SWCNT, pa samim tim imaju i drugačije osobine.

Struktura MWCNT se može objasniti pomoću različitih modela koji su u saglasnosti sa dobijenim eksperimentalnim rezultatima, odnosno odgovarajućim TEM (transmisiona elektronska mikroskopija) slikama uzoraka MWCNT. Model "Russian Dolls" (ruske lutke) opisuje

MWCNT koje se sastoje od grafitnih listova uvijenih tako da formiraju koncentrične cilindre, dok je u modelu “Parchment” (pergamenat) samo jedan grafitni list cilindrično uvijen (Lu and Su, 2007).

Na slici 3 dat je prikaz SWCNT sa tipičnim dimenzijama dužine u opsegu od 0,2-5 μm , širine od 1-2 nm, dok su za MWCNT tipične dimenzije širine u opsegu od 2-25 nm, a rastojanje između grafitnih listova je 0,36 nm. Prečnik nanocevi može da varira u opsegu od nekoliko desetina do nekoliko stotina nanometara, dok im je dužina od nekoliko milimetara ili čak centimetara (Heecho et al., 2008).



Slika 3. Prikaz strukture (A) (SWCNT) i (B) (MWCNT) (Iijima, 2002).

Jake van der Waalove sile između cevi CNT komplikuju njihovu manipulaciju i upotrebu. Ove sile dovode do male disperzije CNT u polarnim rastvaračima (Thess et al., 1996). Često je neophodna upotreba ultrazvuka da se snopovi nanocevi razdvoje. O ostalim tehnikama disperzije biće kasnije reči u poglavlju 2.3.

Dodatno, komercijalno dostupni SWCNT i MWCNT imaju dosta nedostataka kao što su ostaci nečistoća izazvanih primenom metalnih katalizatora kao i fizička heterogenost. Dok broj procedura za prečišćavanje raste, smanjenje varijacija između dobijenih uzoraka CNT

je izazov za istraživanja i komercijalnu primenu ovih materijala (*Plata et al., 2008*).

Tehnike za karakterizaciju i kvantifikaciju CNM. Da bismo razumeli ekološke rizike izazvane NM, karakterizacija i kvantifikacija je od veoma velikog značaja. Tradicionalne metode koje se koriste u koloidnim analizama se mogu koristiti i za karakterizaciju i kvantifikaciju NM. Na primer, transmisiona i skenirajuća elektronska mikroskopija, TEM i SEM, redom, fracionisanje (ultrafiltracija, ultracentrifugiranje, "cross-flow" filtracija), hromatografija (gel permeabilna hromatografija, hromatografija "size exclusion") i analiza elektrohemijskog potencijala, mogu biti primenjenije za karakterizaciju NM (*Tiede et al., 2009*).

Mikroskopske metode se često koriste za karakterizaciju NM. Međutim, samo mali deo uzorka se koristi za dobijanje rezultata pa slika može biti ponekad subjektivna i nepotpuna. Stoga je dobijanje pravog reprezentativnog rezultata veoma teško. Pored toga, u toku postupka pripreme uzorka za mikroskopsku analizu, struktura NM može da se promeni (*Burlesonet et al., 2003*). Field-flow tehnika (FFF) se uspešno koristi za određivanje raspodele čestica NM po veličini (*Carpino et al., 2005*). U poređenju sa uobičajnom tečnom hromatografijom koja sadrži mobilne i stacionarne faze, FFF postiže razdvajanje unutar mobilne faze. Primena ovih metoda može biti proširena povezivanjem sa drugim dodatnim metodama za kvantifikaciju kao što su UV-Vis (ultravioletna vidljiva spektrofotometrija) i HPLC-MS (tečna hromatografija pod visokim pritiskom sa masenom spektrometrijom).

Hromatografija na osnovu veličine čestica je efikasna, nerazarajuća metoda za prečišćavanje i razdvajanje veličina čestica koristeći stacionarnu fazu sa definisanom veličina pora. Ovaj metod je poznat još kao gel filtraciona hromatografija, ako se pojedini uzorci transportuju vodenim fazama, ili kao gel permeabilna hromatografija ako je tečna faza organski rastvarač. "Size exclusion" hromatografija je u širokoj upotrebi kako bi se pojednostavila analiza sintetičkih i bioloških polimera, kao što su proteini, polisaharidi i nukleinske kiseline.

SEM sa energo-disperzivnom spektrometrijom (EDS, eng. energy-dispersive X-ray spectroscopy) se primenjuje za identifikaciju hemijskog sastava materijala. Ova metoda je veoma moćan način za analizu hemijskog sastava NM (*Nowack and Bucheli, 2007*).

HPLC sa UV-Vis spektrofotometrijom je efikasna metoda za analiziranje fulerena u uzorcima životne sredine i pouzdana metoda za kvantifikovanje fulerena pri niskim koncentracijama (*Fortner et al., 2005*). Fuleren se može kvantifikovati pomoću UV-Vis spektrofotometrije na talasnim dužinama 336, 407, 540 i 595 nm. Ali ova metoda važi samo za visoke koncentracije, uglavnom u laboratorijskim uslovima. UV-Vis spektrofotometrija se takođe koristi za kvantifikovanje CNT pri vrlo niskim koncentracijama na talasnim dužinama 254, 266, 350 i 800 nm. Međutim ovaj metod se koristi samo u jednostavnim uslovima, na primer, u laboratorijski simuliranim uslovima kada nema ometajućih supstanci, npr. prirodnih organskih materija koje apsorbuju u istoj oblasti talasnih dužina.

Jednostavna titraciona metoda za karakterizaciju materijala koju je šezdesetih godina XX veka razvio H. P. Boehm se zasniva na selektivnoj neutralizaciji kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini aktivnog uglja serijom baza različite jačine uz pretpostavku da se svaka kiselina funkcionalna grupa date kiselinske konstante (pK_a) može neutralizovati bazom koja ima veću vrednost ove konstante. U metodi se koriste sledeće baze: natrijum-hidrogenkarbonat ($pK_a=6,37$), natrijum-karbonat ($pK_a=10,25$) i natrijum hidroksid ($pK_a=15,74$). Pretpostavlja se da natrijum-hidrogenkarbonat neutralizuje samo karboksilne grupe, natrijum-karbonat karboksilne i fenolne grupe, a natrijum-hidroksid sve prisutne kisele grupe na površini aktivnog uglja. Baze natrijuma su odabrane jer neutralizacijom ne daju taloge, niti stupaju u druge specifične reakcije sa aktivnim ugljem. Nedostatak ove metode leži u samoj pretpostavci da se vrši neutralizacija samo kiseoničnih kiselih funkcionalnih grupa, zanemarujući azotne, fosforne, sumporne i druge kisele funkcionalne grupe. Metoda je brza i jednostavna (*Boehm, 2002; Momčilović, 2012*).

2.3. Agregatno-dispezioni status CNM

CNM imaju veliki potencijal za primenu u različitim tehnologijama, međutim mala disperzivnost i teška manipulacija u vodenim rastvorima, znatno ograničava njihovu upotrebu. Agregacija CNM može znatno da smanji njihovu površinu i primenu u industriji. Bolja disperzija obično vodi formiranju dodatnih adsorpcionih mesta i povećanoj adsorpciji organskih jedinjenja što je ključno za razvoj praktične primene CNM (Kim *et al.*, 2012). Stoga, agregatno-dispezioni status CNM igra važnu ulogu u njihovom fizičkom i hemijskom ponašanju.

Hidrofobne karakteristike CNM dovode do sušenja i istiskivanja intersticijalne vode iz pojedinih delova njihove strukture (Wang *et al.*, 2008b). Kao posledica toga, CNM teže agregaciji i taloženju u vodi, kao polarnom rastvaraču, zahvaljujući privlačnim interakcijama, uglavnom Londonovim disperzionim silama.

Međutim, ovakvo ponašanje zavisno je od specifičnih fizičko-hemijskih uslova sredine odnosno hemije vode, kao i od metode koja se koristi za poboljšanje disperzije. Naučnici su uočili da se disperzija NM smanjuje sa povećanjem jonske jačine (Wiesner *et al.*, 2006). Tako, manja jonska jačina rastvora (Saleh *et al.*, 2008), prisustvo prirodnih organskih materija (POM) (Terashima and Nagao, 2007; Chen and Elimelech, 2007) i izloženost sunčevim zracima (Li *et al.*, 2009) dovode do bolje disperzije CNM. Gai *et al.* (2011) su pokazali da je adsorpcija atrazina u suspenziji fullerena zavisna od pH, koncentracije huminskih kiselina i upotrebljenog tretmana za dobijanje disperzije. U postupku agregacije monomeri fullerena i CNT prvo formiraju male agregate, a potom i velike agregate, što potvrđuje i činjenica da se veliki agregati u vodi mogu mešanjem prevesti u male agregate (Cheng, *et al.*, 2004).

U cilju povećanja disperzivnosti CNM u polarnim rastvaračima kao što je voda, može se izvršiti površinska modifikacija, odnosno funkcionalizacija CNT u cilju povećanja polarnosti, a time i poboljšati

njihova integracija u neorganskim, organskim i biološkim sistemima (*Tasis et al., 2003, Kang et al., 2003*).

Ostale tehnike disperzije uključuju primenu supramolekula kao što su na primer prirodne organske materije i surfaktanti. Ovi supramolekuli reaguju sa aromatičnim prstenovima iz CNT dovodeći do formiranja π interakcija što sterno ometa spajanje nanocevi (*Liu et al., 2007*). Dok su supramolekularne tehnike efikasnije u disperziji CNT, njihova primena je ograničena za sisteme koji koriste nemodifikovane nanocevi (*Yang and Xing, 2006*). O primeni supramolekularnih tehnika za poboljšanje disperzije CNM biće više reči u poglavlju 2.3.2.

2.3.1. Funkcionalizacija CNM

Funkcionalizacija smanjuje težnju ka agregaciji uvođenjem polarnih funkcionalnih grupa koje povećavaju hidrofilnost inače veoma hidrofobnih nanočestica. Površinske funkcionalne grupe mogu menjati naelektrisanje površine i interakcije između nanočestica. Netretirani CNT obično imaju pH_{tzn} (pH vrednost tačke nultog naelektrisanja) oko pH 7. Tretiranjem CNT sa kiselinom uvode se kiseonične funkcionalne grupe na površinu CNT i tako je površina CNT negativno naelektrisana na pH 7 sa zeta potencijalom od -30 do -70 mV (*Huet al., 2005*), koji je jedan od razloga što površinski modifikovani CNT mogu biti lakše dispergovani u poređenju sa netretiranim CNT. Dakle, funkcionalne grupe na površini CNT čini ih polarnijim u odnosu na originilane CNT što ukazuje da imaju pozitivan efekat na disperziju CNT u vodi (*Zhang et al., 2009; Hiung i Kim, 2008; Pan et al., 2007a*).

Yu et al. (2011) su pokazali da se sa povećanjem sadržaja kiseonika na površini CNT do određene mere povećava kapacitet adsorpcije, ali da sa daljim povećanjem sadržaja kiseoničnih grupa kapacitet opada. Predpostavlja se da se adsorpcija odvija u dve faze, pri čemu je disperzija najvažniji faktor u prvoj fazi, dok dalji dodatak kiseoničnih grupa ometa interakcije između organskih molekula i MWCNT zbog formiranja klastera molekula vode na površini ili na krajevima MWCNT. Stoga se može zaključiti da je kontrola dodatka kiseoničnih funkcionalnih grupa važna za kapacitet adsorpcije što je bitno za primenu CNM u

tehnologijama zaštite životne sredine (*Carrillo-Carrionet et al., 2007; Gotovac et al., 2006; Wanget al., 2008a*).

Osnovni postupci za funkcionalizaciju ugljeničnih nanomaterijala mogu se podeliti u tri grupe (*Pehrsson et al., 2003; Kim et al., 2002; Dai., 2002*):

- mehanički,
- fizičko-hemijski i
- fotohemijski.

Od uvođenja procesa modifikacije površine 1999. godine (*Li et al., 1999*), mehanički postupci privukli su mnogo pažnje zbog jednostavnosti i stabilnosti procesa. Disperzivnost CNT modifikovanih na ovaj način zavisi od dužine nanocevi, kao i od prirode i broja funkcionalnih grupa vezanih za njihovu površinu, odnosno od vrste reaktanata.

Fizičko-hemijske metode modifikacije su najzastupljenije i podrazumevaju kovalentnu ili nekovalentnu modifikaciju površine, u zavisnosti od toga da li dolazi ili ne dolazi do formiranja kovalentnih veza između CNM i funkcionalnih grupa. Kovalentna modifikacija uglavnom se javlja na krajevima nanocevi i/ili na njihovim bočnim zidovima, pri čemu se funkcionalna grupa ili modifikator, kovalentnom vezom direktno vezuje za površinu ili indirektno za neku funkcionalnu grupu kao što je na primer $-\text{COOH}$, $-\text{COH}$ ili $-\text{OH}$ grupa. Funkcionalne grupe i/ili molekul modifikator koji je direktno vezan za bočne strane ili krajeve CNM predstavlja prvu generaciju. Funkcionalne grupe prve generacije mogu predstavljati reaktivne centre za dalju modifikaciju, pri čemu nastaju funkcionalne grupe druge generacije, itd. Uvođenje funkcionalnih grupa na površinu ugljeničnih nanomaterijala svakako da za posledicu ima delimično narušavanje sp^2 hibridizovanog sistema, odnosno promenu njegovih elektronskih osobina (*Park et al., 2006*). Prva generacija površinske modifikacije može da se izvrši oksidacijom, fluoracijom, adicijom, cikloadicijom, kao i tiolacijom (*Kim et al., 2012*). Druga generacija površinske modifikacije uključuje reakcije amidacije i esterifikacije (*Lui et al., 1998*). Uvođenjem funkcionalnih grupa, kao što

je na primer karboksilna, dolazi do smanjenja van der Waals-ovih interakcija između CNT, što omogućava odvajanje nanomaterijala u pojedinačne nanocevi ili snopove. Pored toga prisustvo određenih grupa povećava disperzivnost CNT u vodenim rastvorima ili organskim rastvaračima, a daje i mogućnost daljih modifikacija (*Kim et al., 2012*).

Nekovalentne površinske modifikacije rezultat su slabih interakcija poput van der Waals-ovih, π - π i hidrofobnih interakcija između NM i molekula modifikatora. Za razliku od kovalentnih modifikacija, koji za posledicu mogu imati deformaciju i razaranje strukture ugljeničnog nanomaterijala, nekovalentna modifikacija ima prednost u tome što su konjugovana struktura i elektronske osobine potpuno očuvane. Za nekovalentnu modifikaciju koriste se uglavnom organski molekuli malih i velikih molekulskih masa. Nekovalentna modifikacija može se ostvariti na primer adsorpcijom (*Park et al., 2007*).

2.3.2. Supramolekularne tehnike disperzije CNM

Agregacija CNM može znatno smanjiti njihovu primenu. Stoga je prevlačenje organskim molekulima od velikog značaja. Organske supstance koje se koriste za prevlačenje (prevlake, slojevi) uključuju površinske biopolimere (*Jianget, 2003*), kao što su alginska kiselina (*Liu et al., 2006*), skrob (*Staret et al., 2002*), proteini (*Karajanagiet et al., 2006*), fosfolipidi (*Wuet et al., 2006*), POM i surfaktanti (*Hyunget et al., 2007*; *Lin and Xing, 2008b*; *Louet et al., 2004*; *Petrovet et al., 2003*).

Zbog sve prisutnijih POM u okruženju, diskusija o uticaju POM-a i surfaktanata na disperziju CNM, izazvala je ogromni naučni interes. Poznato je da prisustvo POM može da poboljša disperziju CNM. Nakon adsorpcije POM na CNM, zeta potencijal se smanjuje i odbojnost između čestica CNM se povećava. Tako, agragati CNM mogu biti lakše dispergovani (*Chen and Elimelech, 2007*; *Hyunget et al., 2007*; *Yanget et al., 2009*).

Disperzija C60 se može povećati u zavisnosti od prisustva i koncentracije POM u životnoj sredini. Nakon deset dana mešanja, rastvorljivost C60 raste od nekoliko do 10 mg/l (*Liet et al., 2009*). Mehanizam disperzije se prepisuje sternim smetnjama izazvanim adsorbovanjem POM koje

prouzrokuje smanjenje hidrofobnosti posle adsorpcije POM (Dhawanet al., 2006; Wudl, 2002; Fortneret al., 2007; Li and Liang, 2007). Dodatno, uočeno je da je disperzija C60 povećana upotrebom sunčeve svetlosti u prisustvu POM. Razlog toga je što POM može da deluje kao fotosenzor putem sunčeve svetlosti (Schwarzenbachet al., 2003; Stumm and Morgan, 1996).

Dakle, koncentracija POM pored pH je značajan faktor koji kontroliše disperziju CNM u životnoj sredini. Hyung i sar. (2007) su ispitivali stabilizaciju MWCNT u prisustvu POM u vodenoj fazi, pri čemu su zaključili da prisustvo surfaktanta (natrijum dodecil-sulfata) i POM ima veoma veliki uticaj na stabilizaciju MWCNT.

Takođe, bitno je napomenuti da stepen suspenzije CNM zavisi od osobina POM. Tako, je bolji uticaj disperzije CNM primećen kod POM sa većim sadržajem surfaktanta u odnosu na druge komponente, pa tako POM koji imaju dominantnu frakciju ugljenih-hidrata pokazuju mnogo manju disperziju CNM (*Chappellet al., 2009*). Osobine POM od kojih zavisi stabilizacija ili destabilizacija koloida CNM uključuju veličine molekula, naelektrisanje i rigidnost različitih funkcionalnih grupa (*Wilkinsonet al., 1997*).

Zanimljivo je da POM može da izazove agregaciju CNM u određenim uslovima, a agregacija je takođe kontrolisana osobinama POM. Na primer, brzina koagulacije za koloide montmorilonita je veća putem rastvorenih biopolimera, dok dodatak fulvo kiseline može da stabilizuje koloide (*Wilkinsonet al., 1997*). POM može da disperguje CNM pri neutralnim i alkalnim pH-vrednostima. Ali u kiselom pH, CNM formiraju agregate (*Ghoshet al., 2008*).

Pri kiseloj pH, dugi lanci molekula POM mogu se unakrsno vezati i formirati mesta koja mogu da zauzmu CNM što dovodi do njihove agregacije. Kratki lanci molekula POM mogu da neutrališu naelektrisanje površine CNM i prourokuju agregaciju (pri kiseloj pH vrednosti, POM molekuli su negativno naelektrisani, dok su CNM pozitivno naelektrisani). U sistemima u kojima su prisutni katjoni, agregacija CNM se može unaprediti.

Pored toga, katjoni mogu neutralisati naelektrisanje POM molekula i dovesti do agragacije CNM. Poboljšano unakrsno vezivanje molekula POM dovodi do formiranja veće mreže između molekula POM i na taj način se poboljšava sposobnosti vezivanja CNM (*Chenet al., 2006*). Dakle, ukoliko se uzmu u obzir i uslovi u životnoj sredini disperzija CNM putem POM je komplikovana.

Dodatno, prisustvo jona može da neutrališe i smanji adsorpciju POM na površini CNM i dovede do elektrostatičke repulzije između POM molekula i time su smanjene sterne smetnje adsorbovanih POM molekula (*Liet al., 2009*). Kao rezultat toga, suspenzija CNM putem POM može biti smanjena zbog prisustva jona.

Postoje dva mišljenja o mehanizmu za disperziju CNT surfaktantima (*Hanet al., 2008; Mooreet al., 2003; Tanand Resasco, 2005*). Naime, jedna grupa naučnika smatra da se CNT mogu rastvoriti u micelama u vodenim rastvorima (*O'Connell et al., 2002*), dok druga grupa naučnika smatra da se CNT ne mogu rastvarati u micelama, te da adsorpcija molekula surfaktanata na površini CNT formira sloj i na taj način se CNT agregati mogu razdvojiti (*Matarredona et al., 2003*).

Iako je tačan mehanizam formiranja suspenzije CNT i dalje nejasan predložen mehanizam disperzije je široko prihvaćen (*Bandiopadhiiaet, 2002; Strano i sar., 2003*). Navedeni mehanizam pretpostavlja da se formiraju praznine ili šupljine na krajevima snopova u vodenom rastvoru putem primene ultrazvuka. Adsorpcija surfaktanta, potom difuzija, a zatim propagacija ovog prostora duž snopova, prouzrokuje separaciju pojedinačnih snopova CNT.

Do danas, sprovedeno je malo istraživanja koja su povezana sa osobinama i sposobnošću POM i surfaktanata da disperguje CNM. Dodatna istraživanja su potrebna u ovom pravcu kako bi se poredile osobine suspenzije sa drugačijim osobinama POM i surfaktanata kako bi se dobile važne informacije za razumevanje mehanizama disperzije.

2.3.3. Koloidno ponašanje CNM

Jonska jačina i pH kontrolišu naelektrisanje površine nanočestice, tako da možemo odrediti koloidno ponašanje CNM. Jedna od najvažnijih osobina koloida je njihova tačka nultog naelektrisanja (pH_{tnn}). Ovaj parametar pokazuje pH-vrednost na kojoj koloidna čestica nema naelektrisanje. Generalno, koloidi pri ovoj pH pokazuju minimalnu stabilnost ili maksimalnu koagulaciju/agregaciju. Pri neutralnom pH, zeta potencijal nC60 (suspenzije fulerena) je oko -50 mV. Zbog toga, kada se nC60 disperguje u vodi, može da ostane stabilan mesecima. U vodenim rastvorima sa katjonima Ca i Mg u opsegu 0,01–10 mM, nC60 ostaje negativno naelektrisan (*Brantet al., 2005*).

Povećanjem koncentracije Ca i Mg možemo da neutrališemo elektrisanje na površini nC60. Ako se jonska jačina poveća do 100 mM, zeta potencijal dostiže nulu i elektrostatička odbojnost je minimizirana, što rezultira formiranjem većih agregata. Divalentni katjoni su efikasniji u redukciji stabilnosti koloidnih čestica u odnosu na monovalentne jone čak pri istoj jonskoj jačini (*Jaisiet al., 2008; Linet al., 2009*). Iako je jonska jačina u životnoj sredini još jedan važan parametar, ona je manja od 0,005 M u rastvoru zemljišta (*Black and Campbell, 1982*), pri čemu je koloidna stabilnost CNM ugrožena (*Darlingtonet al., 2009*).

Adsorpcija organskih jedinjenja na CNM, zavisi od njihovih osobina, kao što su veličina, distribucija i oblik čestica, sadržaj funkcionalnih vrsta grupa, stanja aglomeracije, čistoće, poroznosti i površinskog naelektrisanja. Naime, agragacijom i disperzijom ove osobine mogu takođe da se kontrolišu i/ili da budu pod uticajem koloidnog ponašanja CNM. Na primer, CNM teži da formira velike agregate u vodi kao posledica privlačnih interakcija (uglavnom London-van der Waals-ovih sila) između nanočestica (*Nowack and Bucheli, 2007*). Ove interakcije se mogu objasniti korišćenjem DLVO teorije. Ova teorija kaže da je ukupna interakcija dve koloidne čestice koje su elektrostatički stabilne kombinacija van der Waals-ove sile privlačenja i elektrostatičkog odbijanja. Shodno tome, agregati nanočestica mogu da se istalože i teško da se transportuju putem vodenog medijuma. Stoga će sposobnost CNM

da adsorbuje i *nosi* organske molekule biti smanjena. Veći stepen oksidacije CNM i niža jonska jačina vodenog rastvora obično rezultira stabilnijom koloidnom suspenzijom.

S obzirom da su CNM prirodno prisutni u životnoj sredini najčešće u obliku koloida njihovo taloženje u poroznom medijumu može biti posledica dva procesa:

- pore poroznog medijuma su suviše male za prolazak koloidnih čestica. Oblik CNM, prečnik, varijabilnost u dužini i formiranje snopova igraju značajnu ulogu u zarobljavanju koloida u poroznom medijumu (*Sakthivadivel, 1969; Braddord et al., 2007*).
- fizičko-hemijska filtracija. Autori Jaisi et al. (2008) su uočili značajno povećanje taloženja CNT sa većom jonskom jačinom od 3 mM i ovo je u skladu sa konvencionalnom teorijom koloidnog taloženja. Fizičko-hemijska filtracija je dominantan mehanizam za zadržavanje CNT u koloni napunjenoj poroznim medijumom. Pomenuti autori su povezali tri kolone i eluat prve kolone je bio influent naredne kolone. Oni su uočili smanjenje taloženja kako koloidni rastvor prolazi kroz poslednju kolonu. Ovaj rezultat ukazuje na selektivno zadržavanje u prvoj koloni formiranih snopova CNT i izluživanje mobilne frakcije CNT. Osobine poroznog medijuma su takođe veoma važne. Tako na primer, transport nanočestica Al kroz kolone napunjene zemljom je bio mnogo sporiji u odnosu na transport kroz kolone napunjene peskom (*Darlington et al., 2009*). Različiti faktori mogu da utiču na transport, na primer, elektrostatičke interakcije između nanočestica i poroznog medijuma, promena veličina pora poroznog medijuma sa vremenom i specifične površine. Svi ovi parametri koji utiču na transport do danas su nedovoljno ispitani (*Bo and Boashan, 2010*).

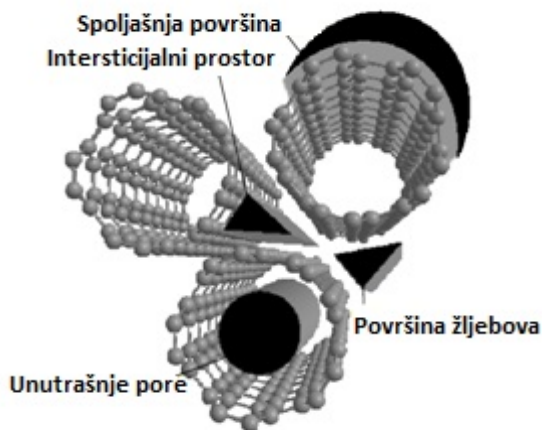
2.4. Ugljenični nanomaterijali kao adsorbenti

Adsorpcija u najširem smislu označava promenu koncentracije neke od komponenata tečne ili gasovite faze na graničnoj površini faza heterogenog sistema (čvrsto/gas, čvrsto/tečno, tečno/gas, tečno/tečno) (Tričković, 2009). Osnova adsorpcije leži u energiji površine materijala. U većini materijala, svi atomi i molekuli imaju određene veze (bilo one jonske, kovalentne ili metalne prirode) sa drugim atomima i molekulima. Izuzetak predstavljaju atomi koji se nalaze na površini materijala, jer nisu potpuno okruženi sa drugim atomima. Iz tog razloga, ti atomi imaju afinitet (veći ili manji) da formiraju veze s nekim drugim atomom koji se nađe u blizini.

Supstanca koja se adsorbuje zove se *adsorbat*, a faza na kojoj se vrši adsorpcija se naziva *adsorbent*. Ovaj proces se smatra kompetitivnim, jer u slučaju adsorpcije novih čestica adsorbata, čestice koje su prethodno bile vezane za površinu adsorbenta treba da se deadsorbuju ili da promene položaj na površini adsorbenta i tako omoguće adsorpciju novih čestica (Aboul-Kassim and Simoneit, 2001). Do pojave adsorpcije dolazi spontano, što znači da će se na granici faza adsorbovati one komponente sistema čijim se prisustvom smanjuje specifična površinska energija sistema.

Na slici 4 predstavljena su mesta koja mogu biti dostupna za adsorpciju organskih molekula na CNT (Yang and Xing, 2007). Unutrašnja površina unutrašnjih šupljina pojedinačnih nanocevi su dostupna samo ako se krajevi cevi otvore. Spoljna površina pojedinih nanocevi može biti zakrivljena. Spoljna površina i žljebovi su dostupna mesta za adsorpciju, ali dostupnost intersticijalnih i unutrašnjih pora zavisi od morfologije CNT i veličine adsorbata (Gotovac et al., 2007b).

Agregaciju fulerena može prouzrokovati zatvaranje unutrašnjeg prostora u malim agregatima i između malih agregata, dok cilindrične CNT, zbog svoje dužine ne mogu zatvoriti intersticijalni prostor.



Slika 4. Prikaz dostupnih mesta za adsorpciju organskih molekula na CNT
(Yang and Xing, 2007)

Potrebno je napomenuti da CNM često mogu biti pomešani sa različitim nečistoćama, kao što je na primer čađ. Ove nečistoće i same često mogu da adsorbuju organske molekule, čime se dobija lažna slika o adsorpcionim karakteristikama CNM. Dodatno, veliki problem može biti i to što se površina CNM može prevući slojem nečistoće, čime se može sprečiti adsorpcija na površini nanomaterijala (Ren et al., 2011).

2.4.1. Molekulske interakcije između organskih molekula i CNM

Uopšteno, interkcije koje se javljaju između organskih molekula i CNM mogu se podeliti u dve velike grupe:

- nespecifične i
- specifične.

Nespecifične interakcije se javljaju između bilo koja dva molekula, bez obzira na njihovu hemijsku strukturu. Tu spadaju van der Waals-ove veze koje se ostvaruju preko sila koje se nazivaju van der Waals-ove sile, koje deluju isključivo između molekula. To su veoma slabe veze koje deluju na kratkim rastojanjima i ostvaruju se bez preklapanja orbitala ili razmene elektrona. Postoje četiri tipa van der Waals-ovih sila (Đorđević i Dražić, 1994):

-
- Londonove disperzione sile, javljaju se između svih molekula, čak i kod onih koji su nepolarni tj., nemaju trajni dipol. To su veoma slabe interakcije koje se uspostavljaju kao posledica nejednake raspodele elektrona u susednim molekulima. Ovu pojavu je objasnio London. Naime usled stalnog kretanja orbitalnih elektrona u atomu može se desiti da u bilo kom atomu u molekulu dođe do nepodudarnosti centra pozitivnog i negativnog naelektrisanja, tj. da nastane dipol. Kako elektroni brzo osciluju tako će se brzo i menjati pravac nastalog dipolnog momenta i neće postojati određeni pravac za razdvajanje naelektrisanja, pa će ukupan dipolni momenat ostati jednak nuli. Međutim nastali dipolni momenat u jednom atomu može indukovati dipolni momenat u drugom atomu, pa na taj način dolazi do njihovog međudejstva. Važan pojam kod ovog tipa interakcija je polarizabilnost tj. sposobnost da se elektronski oblak molekula ili atoma deformiše. Što se elektronski oblak lakše deformiše molekul je polarizabilniji i Londonove sile su jače. Što je molekul veći to je i polarizabilniji.
 - Dipol-indukovani dipol, javlja se kada se u istom sistemu nađu jedni pored drugoga polarni i nepolarni molekuli. Molekul koji poseduje stalni dipolni momenat (polarni molekul), može izazvati neravnomernu raspodelu elektrona, odnosno indukovati dipol u drugom molekulu. Do pojave indukovanog dipola dolazi tako što permanentni dipol svojim električnim poljem pomeri elektronski oblak nepolarnog molekula, koji iščezava kada prestane dejstvo električnog polja. Jačina nastale međumolekulske interakcije je proporcionalna proizvodu dipolnog momenta prvog molekula i polarizabilnosti drugog molekula.
 - Dipol-dipol interakcije, javljaju se između dva polarna molekula, odnosno dva molekula koja poseduju stalni dipolni momenat, što za posledicu ima orijentaciju molekula tako da su im dipoli okrenuti jedan prema drugome. Ovakva orijentacija ima za posledicu elektrostatičko privlačenje. Jačina ovih interakcija

zavisi od dipolnih momenata pojedinačnih molekula i orijentacije molekula koji interaguju.

- Četvrta vrsta sila koja se javljaju između molekula su odbojne sile, do kojih dolazi kada se molekuli približavaju i kada dođe do međusobnog odbijanja elektronskih oblaka, odnosno popunjenih molekulskih orbitala. Ove sile drže molekule na ravnotežnom rastojanju.

Hidrofobne interakcije u velikoj meri određuju ponašanje aromatičnih jedinjenja bez polarnih funkcionalnih grupa. Hidrofobni efekti kombinuju entropijsku silu, koja usmerava hidrofobna organska jedinjenja iz vodenog rastvora, sa slabim površinskim interakcijama, koje proizilaze iz van der Waals-ovih sila. Prvi korak je homogena raspodela u hidrofobne domene. U mineralnoj fazi ove domene obezbeđuje neutralna površina i hidrofobne makro-, mezo-, mikro-, nanopore. U blizini kontakta sa hidrofobnim regionima aromatična jedinjenja su stabilizovana van der Waals-ovim interakcijama.

Tako na primer za sorbente koji sadrže visoke koncentracije organskog ugljenika, prirodne organske materije deluje kao hidrofobni sorbent i raspodeljuje aromatične strukture u ovu organsku fazu. Raspodela u organskoj fazi povećava se linearno sa povećanjem K_{OW} vrednosti i smanjenjem rastvorljivost u vodi, S_W (Keiluweit and Kleber, 2009). Visoke K_{OW} vrednosti aromatičnih jedinjenja proizilaze iz molekulskih osobina, kao što su mali dipolni momenat (tj. nizak polaritet), kao i visoka polarizabilnosti i simetrija molekula. Dakle, hidrofobne interakcije ne mogu u potpunosti objasniti interakcije između organskih molekula i CNT.

Drugi mehanizmi kao što su π - π interakcije (između π sistema površine CNT i organskih molekula sa C=C dvostrukim vezama ili benzenovim prstenovima), vodonične veze (interakcija funkcionalnih grupa na površini CNT), i elektrostatičke interakcije (zbog naelektrisanih CNT površina) se moraju uzeti u obzir. Različiti mehanizmi adsorpcije u različitim uslovima životne sredine imaju različit doprinos ukupnoj

adsorpciji pa su tako pojedinačni mehanizmi od velikog značaja da se predvidi adsorpcija organskih molekula na CNT.

Na primer, π - π interakcije se mogu dokazati poređenjem adsorpcije nekoliko pažljivo odabranih organskih molekula na CNT (*Sumanasekera et al. 2002*) i poređenjem adsorpcije. Normalizacijom adsorpcionog koeficijenta sa K_{ow} eliminišu se hidrofobni efekti i na taj način se može sagledati doprinos drugih interakcija osim hidrofobnosti.

Nespecifične, hidrofobne interakcije u velikoj meri određuju ponašanje organskih jedinjenja bez polarnih funkcionalnih grupa, pri čemu je jačina nastale veze veoma mala (*Mader et al., 1997*). Za razliku od njih specifične interakcije javljaju se kada organski molekuli imaju supstituisanu neku polarnu funkcionalnu grupu, a nastale veze imaju veću energiju (*Keilueit and Kleber, 2009*).

Specifične interakcije, zavise od hemijske strukture molekula, i javljaju se između dva molekula, od kojih jedan poseduje grupe bogate elektronima, a drugi grupe siromašne elektronima. Možemo da ih podelimo na elektron donor-akceptor (EDA) i hidrogen donor-akceptor (HDA) interakcije. EDA interakcije mogu se posmatrati kao polarne interakcije, koje su moguće samo ukoliko molekuli sadrže neku elektron-donorsku i elektron-akceptorsku grupu, koje će se međusobno privlačiti. Ove interakcije obuhvataju polarne interakcije kao što je na primer vodonična veza, kao i formiranje unutrašnjih ili spoljašnjih kompleksa.

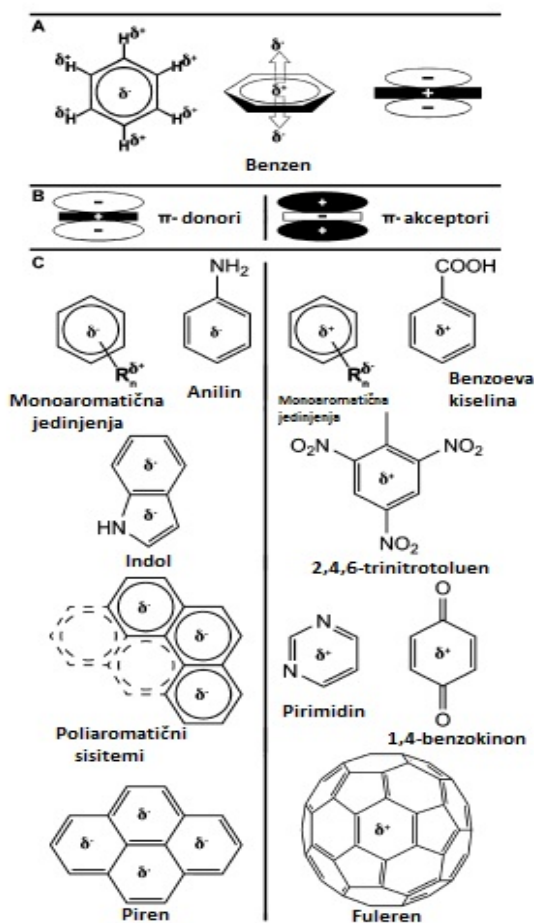
EDA interakcije, aromatični organski molekuli imaju, pasivnu, entropijsku ulogu u adsorpciji koja se objašnjava postojanjem tzv. elektron donatorsko-akceptorskim interakcijama (EDA ili "molekulski" kompleksi). EDA interakcije se zasnivaju na privlačnim silama između electron bogatih (donori) i elektron-siromašnih (acceptor) regiona. U ovom slučaju, elektron bogati aromatični π -sistemi deluju kao π -donori, dok elektron-deficitarni π -sistemi kao π -acceptori (*Keilueit and Kleber, 2009*). Ukupan, kvantitativni opis π - π -EDA interakcija dobijen je razmatranjem osnovnih, međumolekularnih interakcija kao što su elektrostatičke, razmena naelektrisanja, disperzivne i hidrofobne (*Muller and Hobza, 2000*).

Na slici 5A šematski je predstavljen kvadrupolni moment benzena. Šest lokalnih dipola (levo) i rezultujuća dva *rep-rep* dipola (sredina). Kao rezultat molekulskih dipolnih momenata, stvaraju se pozitivno (crni) i negativno (beli) parcijalno naelektrisani regioni. Na slici 5B predstavljeni su kvadrupoli aromatičnih π -donora i π -akceptora, dok su na slici 5C predstavljeni efekti supstituenata na elektronsku gustinu monoaromatičnih π -donora i π -akceptora. U središnjem delu slike predstavljeni su efekti heteroatoma na elektronsku gustinu u aromatičnim π -donor i π -akceptor sistemima. Elektrostatički potencijal površine omogućava procenu kapaciteta π -donora i π -akceptora za pojedinačne strukture (*Keilueit and Kleber, 2009*).

Poređenje adsorpcije različitih organskih jedinjenja na određenoj vrsti CNT daje informacije o različitim mehanizmima adsorpcije. Na primer, poređenjem adsorpcije serije nepolarnih jedinjenja sa istim K_{OW} ali poređenjem organskih jedinjenja sa različitim broj benzenovih prstena može se ispitati uticaj π - π interakcija. Dodatno, adsorpcioni eksperimenti mogu se izvoditi direktno u organskim rastvaračima. Poređenje adsorpcije CNT u organskim rastvaračima različitih polariteta može direktno uticati na relativni doprinos hidrofobnih efekata ili drugih mehanizama.

Za istraživanje adsorpcije u organskom rastvaraču potrebno je da se obezbedi pouzdana detekcija držeći koncentracije iznad granice detekcije, zbog visoke rastvorljivosti u organskim rastvaračima.

Zhu i sar. (2004) i Wijnja i sar. (2004) su istraživali specifičnu prirodu π - π EDA interakcija između plicikličnih aromatičnih ugljovodonika (eng. polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH) i ugljeničnih materijala. Prema njihovim rezultatima, molekulski π - π EDA kompleks se može okarakterisati kao paralelno planarno orijentisan u odnosu na π -donorski sistem. U manjoj meri doprinos poput van der Waals-ovih i interakcija poput prenosa naelektrisanja mogu biti formirane (*Hunter et al., 2001*). Ove π - π interakcije su dokazane na osnovu makroskopskih i spektroskopskih analiza, koji su pokazali da je doprinos EDA interakcija manji u odnosu na hidrofobne efekte.



Slika 5. A) Kvadrupolni moment benzena; B) kvadrupolni moment aromatičnih sistema; C) efekti supstituenata na elektronsku gustinu monoaromatičnih π -donora i π -akceptora (Keilueit and Kleber, 2009)

Vodonične- π interakcije. Ringvald i sar. (2000) su ukazali na Raman i FTIR spektre koji ukazuju na vodonik- π (H- π) interakcije između elektron-bogatih π -sistema kao što su benzen i toluen i vodonika na anhidrovanim površinama silicijuma.

Dominantan mehanizam adsorpcije je različit za različite tipove organskih molekula (polarni ili nepolarni), tako da se adsorpcija

organskih molekula na CNM ne može unapred predvideti. Pri adsorpciji organskih molekula na CNM mogu se formirati različite vrste interakcije, kao što su hidrofobne interakcije, elektrostatičke interakcije, π - π interakcije i vodonična veza (Yang and Xing, 2010).

2.4.2. Uticaj osobina CNM na adsorpciju

Specifična površina CNT nalazi se u opsegu od 290 ± 170 m²/g i daleko je manja od specifične površine aktivnog uglja (Cho et al., 2002). Međutim, efikasnost adsorpcije organskih molekula na CNT je često mnogo veća u odnosu na adsorpciju na aktivnom uglju. Stoga, specifična površina ne može da bude direktan parametar za predviđanje interakcija između organskih molekula i CNT (Pan and Xing, 2008).

Sa jedne strane CNT obezbeđuje hemijski inertnu veliku specifičnu površinu, za fizičku adsorpciju različitih polutanata koja je nešto manja u poređenju sa aktivnim ugljom. Sa druge strane razlikuju se od aktivnog uglja i u pogledu strukture na atomskom nivou, koja je daleko bolje definisana i uniformnija (Ren et al., 2011). Spoljašnja površina CNM sadrži ravnomerno raspoređena hidrofobna mesta za adsorpciju organskih jedinjenja. CNT, posebno SWCNT, su mnogo efikasniji adsorbenti u odnosu na aktivni ugalj, sa većim kapacitetom za adsorpciju koji se može pripisati dostupnosti adsorpcionih mesta i jakim interakcijama. Pored toga, CNT se mogu regenerisati, a da se pri tome ne menja efikasnost adsorpcije, što znači da se duže mogu koristiti u odnosu na aktivni ugalj (Wang et al., 2007). Dakle, operativni troškovi upotrebe CNT u tretmanu voda mogu biti niži ukoliko se CNT pravilno regenerišu. Međutim, za tačnu procenu ovih prednosti i operativnih performansi potrebna su dalja istraživanja

Smanjem prečnika CNT povećava se zakrivljenost površine, što dovede do manje adsorpcije, i povećanog razdvajanja molekula u binarnim smešama. Ali za molekule sa planarnom strukturom, adsorpcija se povećava sa povećanjem prečnika jer ravna površina daje bolji kontakt sa površinom (Tournus and Charlier, 2005). Ravnoteža između ova dva suprotna efekta zahteva dalja istraživanja. Dakle, specifična površina,

poroznost, prečnik CNT nisu dovoljni da se objasni u potpunosti mehanizam adsorpcije na CNT.

Veličina i oblik CNT, na primer, spoljašnja površina SWCNT je glavni prostor za adsorpciju, ali unutrašnjost pora nije dostupna zbog dimenzionalnih ograničenja. S druge strane, molekuli koji su veliki kao enzimi adsorbuju se u unutrašnjost pora CNT prečnika 3-5 nm. Prisustvo amorfno ugljenika, funkcionalnih grupa, i metalnih katalizatora može blokirati unutrašnje pore. Blokirane unutrašnje pore mogu se otvoriti pomoću kiselina, korišćenjem HCl čime se uklanjaju zaostali katalizatori metala koji se nalaze na krajevima CNT, ili pomoću H₂O₂, azotne kiseline, baza, i toplotnog tretmana (563 K) u cilju uklanjanja amorfno ugljenika. Razlog nedostupnih intersticijalnih prostora verovatno je posledica odsustva formiranja snopova, ili su organski molekuli preveliki da prodru u unutrašnjost. Dakle, dostupnost mesta za adsorpciju organskih molekula na CNT zavise od osobina CNT (*Pan and Xing, 2008*).

Autori Ji et al. (*2009*) su proučavali mehanizam i efikasnost adsorpcije tetraciklina i naftalena na SWCNT i MWCNT te su dobijene rezultate poredili sa rezultatima adsorpcije na aktivnom uglju i grafitu. Dobijeni rezultati su pokazali da afinitet tetraciklina ka adsorbentima opada u nizu grafit > SWCNT > MWCNT > AC, dok je za naftalen najveći afinitet dobijen za AC. Naime, oba ispitana NM pokazala su veći afinitet za adsorpciju tetraciklina u poređenju sa aktivnim ugljem, posebno pri nižim koncentracijama. Dobijeni rezultati mogu se objasniti time što je za adsorpciju tetraciklina na grafitu i SWCNT dostupna njihova celokupna površina, dok velika mikroporoznost aktivnog uglja čini njegovu površinu nepristupačnu velikom molekulu tetraciklina. Sa druge strane veći afinitet naftalena prema aktivnom uglju u odnosu na SWCNT i MWCNT objašnjava se približno istom veličinom molekula naftalena i pora aktivnog uglja. Wang i sar. (*2010a*) su poredili efikasnost adsorpcije dioksina na CNM i aktivnom uglju. Dobijeni rezultati takođe govore o efikasnijoj adsorpciji dioksina na CNM, što se može objasniti jačim interakcijama između dva benzenova prstena dioksina i CNM.

Funkcionalne grupe na površini CNT smanjuju težnju ka agregaciji povećanjem hidrofilnosti inače veoma hidrofobnih nanočestica. Bolja disperzija obično vodi formiranju dodatnih adsorpcionih mesta i povećanoj adsorpciji organskih jedinjenja što je ključno za razvoj praktične primene CNM (*Kim et al., 2012*).

CNT mogu sadržati funkcionalne grupe, kao što su -OH, -C=O, i -COOH u zavisnosti od sintetičkog postupka i procesa modifikacije. U dobro kontrolisanim eksperimentalnim uslovima 3,3-14% kiseoničnih oksida može se dobiti na površini CNT pomoću azotne kiseline (*Cho et al., 2008*). Funkcionalizacija CNT dovodi do lakše manipulacije, ali u isto vreme, adsorpcione karakteristike mogu biti u velikoj meri promenjene. Funkcionalne grupe mogu promeniti kvašljivost površine CNT i samim tim dovesti do veće hidrofilnosti što je pogodno za adsorpciju relativno malih molekula i polarnih jedinjenja. S druge strane, funkcionalne grupe mogu povećati difuziju (*Onyestyak et al. 2004*), ali smanjiti dostupnost i afinitet površine CNT za organske molekule.

Autori Ahnert i sar. (*2003*) sugerišu da modifikacija AC dovodi do formiranja H-veze, koji predstavlja značajan mehanizam u adsorpciji organskih molekula. Međutim, povećanjem sadržaja kiseoničnih funkcionalnih grupa na aktivnom uglju smanjuje se adsorpcija molekula koji mogu da formiraju H-veze (*Zhu et al., 2005; Salloum et al., (2002)*). Pored toga, molekuli vode takođe mogu formirati H-veze sa funkcionalnim grupama na AC, koja će stupiti u kompeticiju sa organskim molekulima za adsorpciona mesta ili formirati klastere vode koji mogu da blokiraju adsorpciona mesta. Dakle, formiranjem H-veza između molekula vode i funkcionalnih grupa na površini AC može se smanjiti adsorpcija organskih molekula.

Dakle, energija H-veze između molekula vode i AC ili organskog molekula i AC određuje stepen adsorpcije organskih molekula. Iako H-veze spadaju u primarni mehanizam interakcija, benzenov prsten CNT može delovati kao donor vodonika i formirati H-vezu sa kiseonikom funkcionalne grupe organskih molekula (*Pan and Hing, 2008*).

2.4.3. Uticaj osobina organskih molekula na adsorpciju

Morfologija molekula odnosno veličina i oblik organskih molekula određuju dostupnost različitih adsorpcionih mesta na CNT (*Mao and Sinnott, 2001*).

Linearni ugljovodonici i planarni molekuli, a posebno linearni planarni molekuli imaju bolji kontakt sa površinom CNM u odnosu na druge molekule, što za posledicu ima i veći afinitet adsorpcije. Za manje molekule kao što su voda i etanol difuzija u unutrašnje delove CNM može da bude ograničena, što za posledicu ima manju adsorpciju. Veći organski molekuli, mogu se okrenuti tako da se podudaraju sa zakrivljenošću površine nanocevi, čime se formiraju stabilni kompleksi sa CNM. Ova molekulska reorganizacija je moguća jer energija adsorpcije može da nadoknadi energiju potrebnu za konformacione promene organskih molekula (*Pan et al., 2008*).

Na interakcije između organskih molekula i CNT utiče i geometrijska konfiguracija. Efekat geometrijske konfiguracije organskih molekula i CNT u interakcijama je značajan jer je površina zakrivljenosti CNT uporediva sa dimenzijom organskih molekula. Međutim, potrebna su dodatna istraživanja u cilju određivanja konformacionih promena organskih molekula na CNT.

Wang i sar. (*2010a*) su takođe dokazali uticaj veličine molekula na adsorpciju atrazina, fenantrena i lindana na originalnom i funkcionalizovanim MWCNT. Dobijeni rezultati su pokazali da je afinitet za adsorpciju u negativnoj korelaciji sa veličinom molekula ispitivanih organskih jedinjenja, što sugeriše da veličina molekula u velikoj meri utiče na njihovu adsorpciju na MWCNT.

Funkcionalne grupe vezane za organske molekule u velikoj meri određuju njihovu polarnost čime utiču i na efikasnost njihove adsorpcije na različitim CNM (*Lu and Chung, 2006; Cho et al., 2008*). Doprinos specifičnih interakcija (vodoničnih veza, dipol-dipol interakcija) karakterističnih za amine, alkohole, organske kiseline, amide i aniline, ne može biti adekvatno objašnjen primenom samo koeficijenta hidrofobnosti ($\log K_{OW}$) (*Sabljić et al., 1995*).

Svaki ugljenikov atom u CNM ima π elektronsku orbitalu koja je normalna u odnosu na površinu CNM. Dakle, organski molekuli koji imaju π elektrone odnosno C=C vezu ili benzenov prsten, mogu da formiraju π - π interakcije sa CNM (*Chen et al., 2008a*). Jačina ovih π - π interakcija u velikoj meri zavisi od prisustva ostalih funkcionalnih grupa na organskom molekulu (*Chen et al., 2008b*). Pošto CNM može da se posmatra i kao elektron donor i kao elektron akceptor, očekuje se da prisustvo bilo elektron donora ili elektron akceptora doprinosi formiranju π - π interakcija. Dodatno, jačina interakcija takođe zavisi i od prisustva funkcionalnih grupa u organskom molekulu koje povećavaju ili odvlače elektronsku gustinu π oblaka.

Na primer polarni organski molekuli će se jače adsorbovati na CNM koji na svojoj površini imaju vezane kiseonične grupe, što će doprineti formiranju vodoničnih veza i elektron donorsko-akceptorskih interakcija (EDA interakcije). Za razliku od njih nepolarni organski molekuli će se adsorbovati u manjoj meri zbog smanjenja hidrofobnih interakcija. Tako su autori Chen i sar. (2007) proučavali adsorpciju organskih jedinjenja (benzena, toluena, hlorbenzena, 1,2-dihlorbenzena, 1,2,3-trihlorbenzena, 1,2,4,5-tetrahlrorbenzena, nitrobenzena, 4-nitrotoluena, 2,4-dinitrotoluena i cikloheksana) različite hidrofobnosti ($\log K_{OW}$ 1,98-5,67) na CNM. Rezultati su pokazali da afinitet adsorpcije organskih molekula zavisi od njihove hidrofobnosti i da raste u sledećem nizu nepolarni alifatični < nepolarni aromatični < nitroaromatični, s tim da se afinitet nitroaromatičnih ugljovodonika povećava sa povećanjem broja nitro grupa, što se objašnjava jakim π - π interakcijama.

U adsorpciji organskih molekula na CNM različiti mehanizmi se mogu odigravati simultano, kao što su hidrofobne interakcije, π - π interakcije, elektrostatičke interakcije i formiranje vodonične veze.

Neki autori sugerišu da je fizička adsorpcija formiranjem hidrofobnih disperzionih sila dominantan mehanizam za direktnu adsorpciju organskih jedinjenja na površini CNM (*Gotovac et al., 2007a*).

2.5. Metode određivanja parametara adsorpcije molekula

Metode koje se koriste za određivanje parametara adsorpcije mogu se podeliti u dve grupe:

- statičke (batch) i
- dinamičke (kolonski).

2.5.1. Statički eksperimenti

Statički pristup je danas najčešće korišćen metod za praćenje adsorpcije, koji je između ostalog i predložen od strane Organizacije za ekonomsku saradnju i razvoj (*OECD, 2000*).

Prednosti ove tehnike u odnosu na sorpciju u neravnotežnim uslovima o kojoj će biti više reči u poglavlju 2.5.4. su brojne (npr. porozni medijum i rastvor se lako razdvajaju, velika zapremina rastvora je dostupna u analizi, metod se može rutinski koristiti u laboratoriji). Glavni nedostatak ove metode je što se na osnovu rezultata dobijenih njenom primenom ne može u potpunosti objasniti uticaj različitih faktora na sorpciju. Sa druge strane, niz eksperimentalnih promenljivih nije standardizovan (odnos čvrste/tečne faze, temperatura, tip posuđa, tehnika i brzina mešanja), što predstavlja problem u poređenju rezultata različitih studija. Dodatno, eksperimentalni uslovi u statičkoj analizi najčešće ne odslikavaju realnu situaciju u prirodi. Tako na primer metod može da koristi prosejano i na vazduhu osušeno zemljište, a zna se da zemljište u prirodi sadrži agregate čestica različite veličine, koji mogu uticati na transport organskih jedinjenja. Ova tehnika uključuje i mešanje zemljišta i vodene faze radi sigurnosti u dostizanju sorpcione ravnoteže (*Đurović, 2011*).

Princip statičke analize je prilično jednostavan. Eksperimenti se zasnivaju na mešanju određenih količina čvrste i tečne faze (u praksi se umesto vode obično koristi 0,01 M rastvor CaCl_2 , koji kao noseći elektrolit omogućava lakše razdvajanje faza, tj. olakšava flokulaciju čvrste faze, dok sa druge strane održava jonsku jačinu rastvora konstantnom, tj.

približno jednakom prirodnom rastvoru), koja je pre dodavanja zemljištu obogaćena određenom količinom ispitivanog jedinjenja.

Ravnotežno vreme, tj. minimalno vreme mešanja ovako formirane suspenzije koje je potrebno da se uspostavi ravnotežna raspodela datog jedinjenja u sistemu čvrsta faza/voda se određuje preliminarnim, kinetičkim eksperimentom (*Đurović, 2011*).

2.5.2. Modeli za opisivanje ravnotežne adsorpcije

Adsorpcione izoterme su matematički modeli teorijske ili empirijske prirode koji su našli primenu u kvantitativnom opisivanju adsorpcije. One predstavljaju zavisnost količine adsorbata vezanog po jedinici mase adsorbenta, q_e ($\mu\text{g/g}$), i ravnotežne koncentracije adsorbata u vodi, c_e (mg/l):

$$q_e = f(c_e) \quad (1)$$

Dodatno, zavisnost se može primeniti samo ako su ispunjena dva dodatna uslova: (1) uspostavljanje adsorpcione ravnoteže za dati sistem adsorbent/adsorbat i (2) konstantnost svih ostalih fizičko-hemijskih parametara sredine (naprimer pH).

Adsorpcione izoterme se konstruišu na osnovu podataka dobijenih iz određenog sistema adsorbent/adsorbat u stanju ravnoteže.

Prilikom istraživanja, adsorpcija hidrofobnih organskih jedinjenja na sedimentima/zemljištima se opisivala modelom ravnotežne raspodele u kojem koeficijent proporcionalnosti predstavlja koeficijent raspodele u sistemu sediment-voda, K_d (l/kg) (*Weber et al., 1999*). Koeficijent raspodele predstavlja ukupnu meru vezivanja jedinjenja za sediment i predstavlja odnos koncentracije jedinjenja vezanog za čvrstu fazu sedimenta i njegove koncentracije u vodi u stanju ravnoteže:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (2)$$

gde su: q_e – masa jedinjenja sorbovana po jedinici mase sorbenta ($\mu\text{g/g}$) i c_e – ravnotežna koncentracija jedinjenja u vodi (mg/l). Za opis opisivanje

hidrofobnih organskih jedinjenja na CNM najčešće se koristi empirijska jednačina koja se naziva Freundlich-ova adsorpciona izoterma:

$$q_e = K_F \cdot c_e^n \quad (3)$$

gde su: K_F – Freundlich-ova konstanta ili faktor kapaciteta (jedinice za K_F zavise od jedinica u kojima se izražavaju q_e i c_e , na primer $(\mu\text{g/g})/(\text{mg/l})^n$; n – Freundlich-ov eksponent.

Freundlich-ov eksponent n ukazuje na energetska heterogenost površine, odnosno na različitost slobodnih energija za sorpciju organskog jedinjenja na različitim komponentama heterogenog sorbenta.

Razlikuju se tri slučaja:

1. kada je $n = 1$, izoterma je linearna i tada je slobodna energija sorpcije ista pri svim koncentracijama sorbata,
2. kada je $n < 1$, izoterma je konkavna, a sa porastom koncentracije sorbata opada slobodna energija sorpcije, i
3. kada je $n > 1$, izoterma je konveksna, a sa porastom koncentracije sorbata raste slobodna energija za dalju sorpciju.

Freundlich-ova adsorpciona izoterma se koristi kada površina adsorbenta nije energetska homogena, pa toplota sorpcije zavisi od stepena pokrivenosti površine sorbenta sorbatom. Konstante u Freundlich-ovoj adsorpcionoj izotermi (K_F i n) se mogu odrediti direktnom nelinearnom regresijom eksperimentalnih podataka prema jednačini (2) ili linearnom regresijom korišćenjem linearizovanog oblika:

$$\log q_e = n \log c_e + \log K_F \quad (4)$$

Iz odsečka dobijene prave računa se K_F , a nagib predstavlja konstantu n . Ako se adsorpcija datog jedinjenja opisuje Freundlich-ovom izotermom (ako je n značajno različit od 1), vrednost K_d se može primeniti samo za datu koncentraciju organskog jedinjenja. Ako se iz jednačine (2) izrazi q_e i uvrsti u izraz za Freundlich-ovu adsorpcionu izotermu (4), dobijamo izraz zavisnosti K_d od ravnotežne koncentracije sorbata, c_e :

$$K_d = K_F \cdot c_e^{n-1} \quad (5)$$

U praksi se obično pretpostavlja da K_d ima konstantnu vrednost u određenom opsegu koncentracija sorbata:

$$\frac{dK_d}{K_d} = (n-1) \frac{dc_e}{c_e} \quad (6)$$

Ova pretpostavka je tačna ako:

1. se ukupni proces opisuje linearnom izotermom ($n = 1$, pa je $n-1=0$)
2. je koncentracioni opseg uzan, tj. ako je dc_e/c_e dovoljno malo, pa su i promene K_d (dK_d/K_d) male.

Adsorpcija organskih molekula na CNT se može objasniti prisustvom velike energije adsorpcionih mesta usled nehomogene površine, funkcionalnih grupa kao i intersticijalnih i unutrašnjih prostora između snopova CNT. Za opisivanje adsorpcije organskih jedinjenja na CNT u literaturi su korišćeni brojni nelinearni modeli: Freundlich-ova izoterma (*Ji et al., 2010; Ji et al., 2009; Chen et al., 2007*), Langmuir-ova izoterma (*Yu et al., 2011; Lu et al., 2006*), BET (*Hilding et al., 2001*), Polany-Manes (*Gai et al., 2011; Wang et al., 2010b; Yang et al., 2006*) model.

2.5.3. Adsorpciono-desorpciona histereza

Adsorpciono-desorpciona histereza je široko posmatran proces pri adsorpciji organskih molekula na zemljištu, sedimentu i aktivnom uglju (*Kan et al., 1998; Braidia et al., 2003; Gunasekara and Xing, 2003*).

Istraživanje reverzibilnosti adsorpcije može pružiti dodatan uvid u mehanizam adsorpcije i desorpcije, kao i dati dodatne informacije o strukturnim osobinama adsorbenata odgovornim za specifično ponašanje u adsorpciji hidrofobnih organskih jedinjenja. Neslaganje između adsorpcione i desorpcione izoterme se naziva adsorpciono desorpciona histereza (pseudohistereza, kinetička histereza, prividna ireverzibilnost).

Adsorpciono-desorpciona histereza se može kvantifikovati za svaki par adsorpcione i desorpcione izoterme koristeći indeks histereze (HI) koji su definisali Huang et al. (1998):

$$HI = \frac{q_e^d - q_e^s}{q_{e_s}} /_{T, c_e} \quad (7)$$

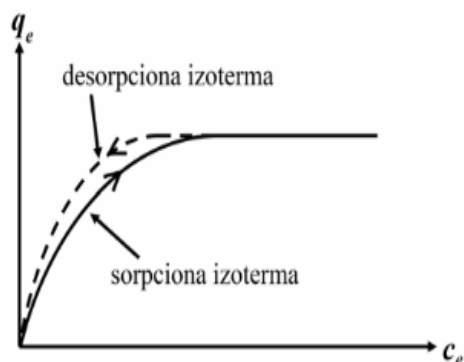
gde su q_e^s i q_e^d koncentracije sorbata u čvrstoj fazi za jedan određeni ciklus adsorpcije i desorpcije, dok indeksi T i C_e označavaju uslove konstantne temperature i ravnotežne koncentracije sorbata u rastvoru. Ova jednačina je korišćena da bi se eliminisao uticaj razlika nelinearnosti adsorpcionih i desorpcionih izoterma na prividnu adsorpciono-desorpcionu histerezu.

Adsorpciona izoterma konstruiše se na osnovu podataka dobijenih u stanju uspostavljene adsorpcione ravnoteže. U tom slučaju, adsorpciona izoterma (konstruisana na osnovu merenja progresivne adsorpcije u stanju adsorpcione ravnoteže) bi trebala biti ista kao desorpciona izoterma (konstruisana na osnovu merenja progresivne desorpcije, u rastvor, u stanju ravnoteže) jer teorija termodinamičke ravnoteže pretpostavlja potpunu reverzibilnost hemijske reakcije za dati sistem sorbent/sorbat. Međutim, mehanizmi adsorpcije i desorpcije kontrolisani su brojnim kinetički različitim reakcijama i fizičkim fenomenima, čija reakciona vremena variraju u širokom opsegu od nekoliko sekundi do nekoliko godina (*Limousin et al., 2007*).

U slučaju spore kinetike adsorpcije i desorpcije, veoma često je teško znati da li je termodinamička ravnoteža uspostavljena ili ne (*Limousin et al., 2007*). Ukoliko ona nije uspostavljena, adsorpciona i desorpciona izoterma se ne poklapaju (slika 6). Ovo neslaganje između sorpcione i desorpcione izoterme se naziva adsorpciono-desorpciona histereza, pseudo-histereza ili kinetička histereza, a često se koristi i izraz prividna ireverzibilnost.

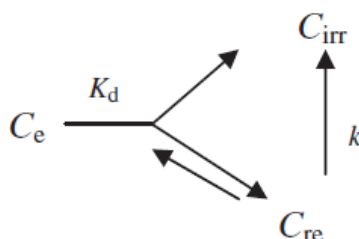
Kombinacija stanja u kome se molekuli sorbata menjaju sa vremenom, prelazeći od reverzibilnih do ireverzibilnih mesta nakon uspostavljanja prividne ravnoteže (*Sander et al., 2005; Braida et al., 2003; Ge et al., 2006*). Drori i sar. (2005) ukazuju da sorpcioni parametri ostaju konstantni sa povećanjem kontaktnog vremena, dok desorpcija opada sa vremenom. Sa povećanjem kontaktnog vremena, vezani molekuli mogu se

preneti sa reverzibilnih na ireverzibilna sorpciona mesta i nisko energetska mesta (reverzibilna mesta) mogu se konvertovati u visko-energetska mesta (ireverzibilna mesta).



Slika 6. Pseudo-histereza desorpcione izoterme (Limousin et al., 2007)

Promena kombinacija stanja sorbata može se ilustrovati slikom 7 koja predstavlja korak reverzibilne sorpcije iz rastvora (sa ravnotežnom konstantom, K_d) i prelaskom u ireverzibilno sorbovano stanje (preko konstante brzine k) (Berry et al., 1980; Zhou et al., 1990). C_e , C_{re} i C_{irr} na prikazanoj slici predstavljaju koncentracije u vodenoj fazi, sorbovane u reverzibilnom i u ireverzibilnom koraku desorpcije, redom. Što je process sorpcije duži, više molekula sorbata prelaze u ireverzibilnu sorbovanu frakciju. Konstanta brzine k zavisi od osobina sorbata, sorbenta kao i od njihovih interakcija (Huetz et al., 1995).



Slika 7. Adsorpciono-desorpciona histereza (Wu and Su, 2010)

Kada govorimo o CNM, većina studija je fokusirana na ispitivanje procesa adsorpcije (Li et al., 2002; Peng et al., 2003; Lu et al., 2005;

Yang et al., 2006), dok je proces desorpcije ispitan u ograničenom broju radova (*Cheng et al., 2004, 2005*), tako da su i mehanizmi desorpcije još uvek nejasni i neispitani.

Međutim, adsorpciono-desorpciona histereza na CNM uočena je kod adsorpcije malih molekula (kao što su organske pare metana, etilena i benzena), kao i kod polimera (arilenetinilen) na CNM (*Chen et al., 2002*), dok je odsustvo histereze uočeno kod adsorpcije butana (*Hilding et al., 2001*), policikličnih aromatičnih ugljovodonika (*Yang et al., 2007*) i atrazina (*Yang et al., 2008*).

Međutim, značajna adsorpciono-desorpciona histereza čini CNT "sakupljačima zagađenja". To bi za posledicu imalo smanjenje mobilnosti polutanata, bioraspodivnosti i negativnog uticaja na kvalitet životne sredine. Dakle, razumevanje mehanizma adsorpcije je ključni korak ka proceni rizika od oslobađanja polutanata adsorbovanih na CNT. Različiti mehanizmi su predloženi u cilju objašnjavanja fenomena histereze, npr. jake π - π interakcije između benzenovih prstenova sa površinom CNT, difuzija u pore CNT (*Pan and Xing, 2008*).

Tako su autori Wang et al. (2002) uočili da CNT sa adsorbovanim tetra-terc-butilftalocijaninom može lako da se disperguje u hloroformu, dok čist CNT ne može. Ovi rezultati ukazuju da π - π interakcije između organskih molekula i CNT mogu da prekinu van der Waals-ove interakcije između CNT i onemoguće formiranje snopova.

Na taj način smetnje u interakciji CNT-CNT izazvane adsorpcijom organskog jedinjenja rezultuju drugačijim mehanizmom između adsorpcije i desorpcije, koji posledično uzrokuje histerezu. Međutim, izuzetak je kada između CNT postoji samo nekoliko kontakata, pa snopovi CNT se teško formiraju tako da nema intersticijalnih regiona dostupnih za adsorpciju, te se izostanak histereze može objasniti morfološkim karakteristikama CNT tokom trajanja procesa adsorpcije.

Dodatno, postojanje histereze može se objasniti kao posledica ireverzibilne deformacije pora adsorbenta koja je izazvana formiranjem meta-stabilnih stanja adsorbata u mezoporama. Na taj način porodne

strukture postaju napunjene tokom adsorpcije, a zatim tokom desorpcije dolazi do njihove deformacije.

Stoga se adsorpcija i desorpcija odigravaju različitim mehanizmima. Tako autori Yang i Xing (2007) ukazuju na deformaciju agregata fulerena što rezultuje formiranjem novih zatvorenih intersticijalnih prostora. Takođe, ukazuju da su i deformacija agregata i penetracija adsorbata u zatvoreni intersticijalni prostor odgovorni za desorpcionu histerezu. Na slične rezultate ukazuju i autori Pan i sar. (2008) koji su uočili značajnu histerezu pri desorpciji bisphenol-a A i etradiola sa MWCNT. Međutim, adsorpciono-desorpciona histereza u slučaju organskih molekula i CNM je još uvek nedovoljno ispitana.

2.5.4. Dinamički eksperimenti

Kao što je ranije spomenuto za određivanje K_d između čvrste i tečne faze koriste se dve laboratorijske tehnike koje se zasnivaju na upotrebi statičkih i dinamičkih eksperimenata (Maraqa, 2001).

Kolonski eksperimenti se mogu koristiti za direktno određivanje K_d iz koeficijenta retardacije (R_d) ili primenom modela transporta na osnovu dobijene krive proboja (Fesch et al., 1998; Bi et al., 2010). U poređenju sa statičkim eksperimentima, kolonski eksperimenti imaju nekoliko prednosti. U kolonskim eksperimentima koristi se veći odnos čvrste i tečne faze koji je približniji prirodnim uslovima, pri čemu su ovi eksperimenti mnogo reprezentativniji za transport organskih jedinjenja, ali i pogodniji za polarnija organska jedinjenja za koja se sorpcija teško određuje statičkim eksperimentima (Worch, 2004).

Postoji nekoliko različitih tehnika rada sa kolonama, pri čemu su promenljivi sledeći parametri: dimenzije i materijal od koga su napravljene kolone, priprema, tj. način pakovanja kolone poroznim medijumom, količina i smer propuštanja, tj. kretanja vode kroz kolonu, protok vode, frekvencija dodavanja vode i dužina trajanja eksperimenta (Weber and Whitacre, 1982; Lee et al., 1988; Brusseau et al., 1989; Nkedi-Kizza et al., 1989; Ma and Selim, 1997; Gupta and Gajbhiye, 2002; Regitano et al., 2002; Celis et al., 2005; Cryer, 2005; Cox et al., 2007).

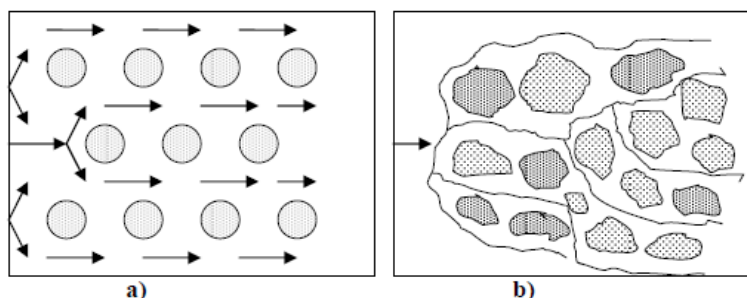
Još 1977 godine, Weber i Peeper (1997) su podelili kolone na prirodne i ručno pakovane i opisali postupke za njihovu pripremu. Prirodne kolone su kolone koje se sastoje od neporemećenog uzorka zemljišta poreklom sa određene dubine (profila) zemljišta, relativno se malo koriste u istraživanjima i to najverovatnije zbog toga što je priprema takvih kolona tehnički teško izvodljiva (Schiavon, 1988; Sauer et al., 1990; Wauchope et al., 2002).

Veliki broj različitih pristupa rada sa kolonama punjenim poroznim medijumom ukazuje i na probleme koji su posebno izraženi sa stanovišta standardizacije postupka i dobijanja reproduktivnih rezultata (Chesters et al., 1989). Jedan od glavnih nedostataka je i nepostojanje jedinstvenog načina za izražavanje pokretljivosti (prati se i preko maksimuma koncentracije u eluatu ili u čvrstoj fazi, i na osnovu fronta eluiranog jedinjenja). Ovakav način izražavanja rezultata otežava, a često i onemogućava poređenje publikovanih podataka (Đurović, 2011; Bi et al., 2010). Pored toga, mnogi modeli transporta polaze od pretpostavke da je sorpcija linerna, te modeli transporta koji se baziraju na linearnoj sorpciji mogu neadekvatno simulirati transport organskih jedinjenja koja pokazuju nelinearnu sorpciju (Worch, 2004).

Transport rastvorenih supstanci kroz porozni medijum opisuje se procesima molekulske difuzije, disperzije, advekcije i retardacije. Kretanje rastvorenih supstanci u vodi javlja se kad postoji razlika u sadržaju rastvorene supstance kao proces molekulske difuzije – kretanje rastvorenih molekula iz oblasti većeg sadržaja u oblast manjeg, čak i u odsustvu kretanja vode. Kapljica, ili tok vode sa supstancom, teži da se difuzijom širi u svim pravcima uklanjajući oštru granicu između zagađenog toka i čiste vode. Drugi proces, koji prouzrokuje širenje zagađenog toka, je disperzija, koja nastaje kada rastvor supstance pri svom kretanju nailazi na čestice zemlje koje predstavljaju prepreku i menjaju smer kretanja rastvora, odnosno razbijaju osnovni tok na više struja. Pošto difuzija i disperzija teže da uklone granice između zagađenog toka i čiste vode, često se povezuju i jednostavno tretiraju zajedno kao hidrodinamička disperzija. Zbog prisustva disperzije, kriva

promene sadržaja supstance u funkciji vremena ima S-oblik (Rasulić, 2007).

Advekcija je proces kretanja rastvorenih, ali nereaktivnih supstanci u istom smeru i istom prosečnom brzinom kojom se kreće čista voda. Na slici 8 prikazano je kretanje rastvorenih supstanci u podzemnoj vodi procesima advekcije (slika 8a) i disperzije (slika 8b) (Rasulić, 2007).



Slika 8. Ilustracija kretanja rastvorene supstance u podzemnoj vodi; (a) pod dejstvom advekcije, (b) pod dejstvom disperzije

Ukoliko polutant podleže hemijskim reakcijama, njegova prosečna brzina može da bude značajno manja od brzine vode. Usporavanje brzine kretanja polutanta u odnosu na kretanje čiste vode usled hemijskih reakcija, naziva se retardacija. Brzina kretanja vode može se eksperimentalno odrediti merenjem krive proboja nesorbujuće supstance (eng. tracer) (Worch et al., 2002). U slučaju nesorbujuće supstance ne dolazi do interakcija između rastvorenih molekula i čvrste faze, te je $K_d = 0$ i $R_d = 1$, ukazujući da se rastvoreni molekuli nesorbujuće supstance kreću istom brzinom kao i molekuli vode (Bouwer, 1991). Ukoliko je kriva proboja nesorbujuće supstance poznata, x-osa krive proboja ispitivane rastvorene supstance može da se prevede u bezdimenzionalno vreme ($t/t_{b,tracer}$) normalizacijom sa $t_{b,tracer}$ pri čemu je $t_{b,tracer}$ vreme potrebno za postizanje 50% početne koncentracije ($C/C_0=0,5$) nesorbujuće supstance. Alternativno, x-osa se može izraziti kao odnos ulazne zapremine rastvora i zapremine pora (V/V_p) što predstavlja broj ispranih pora. Na taj način, R_d se može direktno očitati iz krive proboja sa x-ose koja je predstavljena kao bezdimenzionalno vreme sorbata na $C/C_0=0,5$ (Worch et al., 2002).

Drugi način je primena jednačine koja se koristi za izračunavanje R_d pomoću K_d i osobina poroznog medijuma:

$$R_d = \frac{v_w}{v_c} = 1 + \frac{\rho \cdot K_d}{\varepsilon} \quad (8)$$

u kojoj je: v_c - brzina kretanja polutanta (m/h); v_w - brzina kretanja vode (m/h); ρ - gustina poroznog medijuma (g/cm^3); ε - poroznost poroznog medijuma; K_d - sorpcioni koeficijent.

Međutim, u slučaju nepotpune krive priboja Zhang i sar. (2011) su predložili upotrebu odnosa C/C_0 kao meru zadražavanja jedinjenja na koloni upotrebom sledećeg izraza:

$$\% \text{ krive proboja} = \frac{\text{koncentracija u eluatu na kraju eksperimenta}}{\text{početna koncentracija}} \times 100\% \quad (9)$$

CNM, posebno CNT mogu snažno da adsorbuju organske molekule i samim tim direktno utiču na transport i ponašanje u organskih molekula u životnoj sredini. Transport organskih supstanci se može drastično menjati putem adsorpcije na CNM. Transport CNM kontrolisan je osobinama njihove površine. Zbog toga razumevanje transporta CNM i organskih supstanci u životnoj sredini je od velikog značaja za procenu rizika u životnoj sredini. Tako na primer, kriva proboja za polihlorovane bifenile (PCB) nije uočena ni posle propuštanja zapremine eluenta ekvivalentnoj 120 zapremina pora, međutim dodatkom fullerena, kriva proboja je uočena posle sedam zapremina pora (Tomson, 2007).

U slučaju da je desorpcija sa nanočestica znatno brža u odnosu na transport nanočestica, efekat nanočestica na transport organskih polutanata će biti minimalan. Međutim, ako je brzina desorpcije veoma spora ili zanemarljiva u odnosu na transport nanočestica može se znatno povećati transport organskih polutanata (Hofmann and von der Kammer, 2009; Bo and Boashan, 2010). Analizom literaturnih podataka utvrđeno je da je uticaj CNM na transport organskih jedinjenja u poroznom medijumu potpuno neistražen, dok je uticaj fullerena na transport ispitan za svega nekoliko organskih jedinjenja.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalni rad se sastojao iz pet faza:

1. Odabir adsorbenata, sedimenta i organskih jedinjenja
2. Karakterizacija odabranih MWCNT-a i sedimenta Dunav
3. Adsorpciono-desorpcioni eksperimenti na MWCNT-u
4. Sorpciono-desorpcioni eksperimenti na sedimentu Dunava
5. Ispitivanje neravnotežne sorpcije odabranih organskih jedinjenja na sedimentu Dunav u odsustvu i prisustvu FMWCNT3h primenom dinamičkih eksperimenata

Dalje u ovom delu biće opisane korišćene procedure za izvođenje eksperimenata.

3.1. Odabir adsorbenata

Za ispitivanje sorpcionih i desorpcionih procesa korišćene su četiri čvrste faze, od čega tri faze predstavljaju više slojne ugljenične nanocevi (eng. multiwalled carbon nanotubes, MWCNT), dok četvrtu čvrstu fazu predstavlja sediment Dunava.

Sinteza MWCNT podrazumevala je primenu procedure katalitičke hemijske depozicije gasa (eng. catalytic chemical vapour deposition, CCVD) (*Kanyó et al., 2004*). Sinteza MWCNT-a izvršena je na departmanu za primenjenu hemiju i hemiju životne Sredine Univerziteta u Segedinu.

Procedura je bila sledeća: katalizator, koji se sastojao od smeše od po 2,5% kobalta i gvožđa i koji je pripremljen prevlačenjem aluminijuma sa kobalt- i gvožđe-acetatom, stavljen je u kvarcnu cev u tankom sloju. Degazacija katalizatora izvedena je na 1000 K u inertnoj atmosferi azota.

Nakon 30 minuta, protok azota zamenjen je protokom smeše gasova acetilen-azot pri čemu je reakcija katalitičko hemijske depozicije gasa trajala 1 h. Nakon reakcije, sistem je ohlađen u struji azota, pri čemu su sintetisani uzorci podvrgnuti prečišćavanju na sledeći način: zagrevanjem uz refluks u rastvoru NaOH uklonjen je aluminijum, nakon čega su uzorci ispirani do neutralne pH vrednosti destilovanom vodom, a potom je primenjena koncentrovana HCl u cilju uklanjanja nečistoća gvožđa i zaostalog amorfnog ugljenika. Uzorci su potom sušeni na 490 K preko noći. Uzorci dobijeni na predhodno opisan način predstavljaju originalne MWCNT (OMWCNT). Funkcionalizacija OMWCNT-a, u smislu uvođenja kiseoničnih funkcionalnih grupa, izvršena je na sledeći način: uzorci OMWCNT su podvrgnuti kontinualnom mešanju uz refluks sa koncentrovanom HNO₃ tokom 3 h i 6 h, nakon čega su uzorci isprani destilovanom vodom, pri čemu su dobijeni FMWCNT3h i FMWCNT6h, redom.

Istraživanje adsorpcije/desorpcije na funkcionalizovanim MWCNT odabrano je iz dva razloga. Prvi razlog jeste činjenica da funkcionalizacija smanjuje težnju ka agregaciji uvođenjem kiseoničnih funkcionalnih grupa koje povećavaju hidrofilnost inače veoma hidrofobnih nanočestica. Funkcionalizacija može dovesti do formiranja dodatnih adsorpcionih mesta i povećane adsorpcije organskih jedinjenja što je ključno za razvoj praktične primene CNM (*Kim et al., 2012*). S obzirom da adsorpcija organskih jedinjenja zavisi od vrste funkcionalnih grupa odnosno stepena oksidacije, moglo bi se očekivati da adsorpcija polarnih jedinjenja raste sa povećanjem sadržaja kiseoničnih funkcionalnih grupa putem formiranja H-veza i π - π EDA interakcija, dok se adsorpcija nepolarnih jedinjenja smanjuje. Na taj način CNM mogu uticati na ponašanje organskih jedinjenja u akvatičnoj sredini. Osim toga, pregledom literature utvrđeno je da postoji nedostatak podataka koji objašnjava vezu između oksidacije površine CNM i adsorpcionih osobina.

Drugi razlog je da CNM mogu biti prisutni u akvatičnoj sredini prirodno ili kao posledica antropogenih aktivnosti. Njihova upotreba u brojnim proizvodima neprestano raste pa je porastao i njihov unos u životnu

sredinu, prvenstveno putem ispuštanja otpadnih voda. Nakon ispuštanja u životnu sredinu, CNM mogu biti izloženi različitim oksidativnim agensima, što dovodi do njihove oksidacije (*Yu et al., 2011; Cho et al., 2008*).

Dakle, ispitivanjem adsorpcije organskih jedinjenja na MWCNT koji se razlikuju u pogledu sadržaja i vrste kiseoničnih funkcionalnih grupa mogu se dobiti zaključci ne samo o uticaju oksidacije MWCNT na ponašanje organskih polutanata u akvatičnoj sredini, već i o tome na koji način se mogu dobiti materijali sa boljim adsorpcionim osobinama.

Sediment Dunava je odabran s obzirom da predstavlja peščani materijal akvifera sa niskim sadržajem organske materije, a ispitivanje ponašanja organskih jedinjenja prilikom transporta kroz ovaj materijal je značajno zbog infiltracije vode Dunava u podzemlje i mogućnosti dospevanja polutanata do vode reni-bunara. Ovim istraživanjima će se ispitati uticaj sorpcionog procesa na transport organskih polutanata i time kvalitet vode u izvorištu. Dodatno, u cilju ispitivanja uticaja MWCNT-a na transport organskih jedinjenja odabran je FMWCNT3h koji je pokazao stabilnost koloidnog rastvora u toku 48 h. Ispitivanje uticaja MWCNT-a na transport veoma hidrofobnih organskih jedinjenja doprineće boljem razumevanju ponašanja ovih jedinjenja u prisustvu MWCNT-a u akvatičnoj sredini.

3.2. Karakterizacija sedimenta Dunav i MWCNT-a

Karakterizacija sedimenta Dunav i MWCNT-a podrazumevala je primenu različitih parametara i tehnika koje su predstavljene u tabeli 4. Dalje u tekstu biće detaljno opisane odgovarajuće procedure pripreme uzoraka koje su korišćene pre primene navedenih tehnika karakterizacije ispitivanih adsorbenata.

Sadržaj vlage u uzorcima sedimenta Dunav određen je po metodi EPA 160.4 u cilju interpretacije rezultata u odnosu na masu suvog sedimenta. Procedura se sastojala u sledećem: u lončić za žarenje odmereno je 5-

10 g uzorka sedimenta, koji je potom sušen 6 sati u sušnici na 105°C do konstantne mase. Sadržaj vlage određen je gravimetrijski iz razlike masa pre i posle sušenja.

Tabela 4. *Parametar/tehnika koji su korišćeni za karakterizaciju adsorbenata*

Parametar/Tehnika	Dunav	OMWCNT	FMWCNT3h	FMWCNT6h
Sadržaj vlage	+	-	-	-
Organska materija (OM)	+	-	-	-
Organski ugljenik (OC)	+	-	-	-
Granulometrijski sastav	+	-	-	-
Specifična površina (SP)	+	+	+	+
Zapremina pora (ZP)	+	+	+	+
Tačka nultog naelektrisanja (TNN)	+	-	+	-
Infracrvena spektrofotometrija sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR)	-	+	+	+
Boemova titracija	-	+	+	+
TEM	+	+	+	+
SEM-EDS	+	+	+	+
Rendgenska difrakcija (XRD)	+	-	-	-
Indukovovana kuplovana plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS)	+	-	-	-

Sadržaj organske materije u sedimentu određen je gravimetrijski, žarenjem suvog sedimenta u peći za žarenje 6 sati na 550°C do konstantne mase, prema metodi EPA 160.4.

Sadržaj organskog ugljenika određen je primenom TOC analizatora (liquiTOCII, Elementar, Germany) nakon tretiranja sedimenta rastvorom kiseline kako bi se uklonio neorganski ugljenik.

Granulometrijski sastav sedimenta određen je metodom mokrog sejanja primenom sita (Sieve Shaker mod. PR. 09, CISA) i pipet metodom (ISO 13317-2, 2001). Preciznost granulometrijske metode izražena kao RSD bila je 5%.

Specifična površina (SP) i zapremina pora (ZP) za sve ispitivane MWCNT i sediment Dunav merene su primenom adsorpcije azota na 77 K upotrebom analizatora za određivanje specifične površine i veličine pora (AutosorbTM iQ, Quantochrome Instruments, USA). Uzorci MWCNT-a su pre određivanja sušeni na 200°C tokom 2 h, dok su uzorci Dunava sušeni na 105°C u toku 2 h. SP površina je izračunata pomoću BET metode (Brunauer-Emmett-Teller). Zapremina mezopora je određena primenom desorpcionih izoterma BJH (Barrett-Joyner-Halenda) modela. Zapremina mikropora je izračunata upotrebom metode t-testa.

Tačka nultog naelektrisanja (TNN) sedimenta Dunav i FMWCNT3h određena je titracionom metodom (*Noh et al., 1990*) na sledeći način: pH vrednost dejonizovane vode koja je sadržala 0,01 M NaNO₃ podešena je na 3, 6 i 11 pomoću HNO₃ (0,1 M) i NaOH (0,1 M). U 5 ml tako pripremljenog rastvora dodat je materijal (sediment i FMWCNT3h) tako da se dobiju različiti maseni odnosi čvrste i tečne faze (1%, 10%, 20%). Konačna pH vrednost suspenzije određena je nakon 24 h mućkanja na temperaturi od 20±2°C. TNN je određena iz grafika zavisnosti merene pH vrednosti i primenjenog masenog odnosa čvrste i tečne faze.

U cilju karakterizacije površinskih funkcionalnih grupa snimljeni su FTIR spektri za ispitivane MWCNT korišćenjem infracrvenog spektrofotometra sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR Nexus 670, Thermo Nicolet, USA). Uzorci za FTIR spektroskopiju su pripremljeni mešanjem određene mase uzorka i KBr (spektroskopske čistoće). Dobijena smeša je homogenizovana i pripremljene su tablete. Slepa proba se sastojala od KBr čuvanog pod istim uslovima kao i smeše uzorka i KBr.

Karakterizacija kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini MWCNT-a određena je Boemovom titracijom (*Boehm, 2002*). Boehmo-ova titracija izvedena je na sledeći način: 200 mg odgovarajućeg MWCNT-a odmereno je u erlenmajer nakon čega je u svaki erlenmajer dodato po 50 ml sledećih rastvora: NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ i HCl koncentracije 0,01 M. Erlenmajeri su zatim stavljeni u ultrazvučno kupatilo u toku 2 h, nakon čega su mućkani 24 h na 20°C. Suspenzija je zatim filtrirana kroz membranski filter poroznosti 0,22 µm i alikvot od 10 ml je titrovao sa 0,01 M HCl ili NaOH, u zavisnosti od rastvora u suspenziji. Ukupan broj kiselih funkcionalnih grupa je izračunat na osnovu sledećih pretpostavki: NaOH neutralizuje karboksilne, laktonske i fenolne grupe; Na₂CO₃ neutralizuje karboksilne i laktonske grupe, dok NaHCO₃ neutralizuje samo karboksilne grupe. Ukupan broj baznih funkcionalnih grupa na površini MWCNT-a određen je na osnovu pretpostavke da HCl reaguje sa baznim funkcionalnim grupama na površini MWCNT-a.

Za određivanje unutrašnjeg i spoljašnjeg prečnika ispitivanih MWCNT-a korišćena je transmisiona elektronska mikroskopija (TEM, Philips CM 10). Suspenzije nanocevi pripremljene su u metanolu i jedna kap metanolnog rastvora dodata je na bakarnu rešetku. Nakon sušenja, uzorci su analizirani.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM, Hitachi S-4700 Type II) sa energo-disperzivnom rendgenskom spektrometrijom (EDS, Röntec QX2) je korišćena za određivanje procentualnog sadržaja ugljenika na površini na ispitivanim MWCNT i sadržaja metala na površini sedimenta Dunav. Uzorci su pripremani na isti način kao i u slučaju TEM analize.

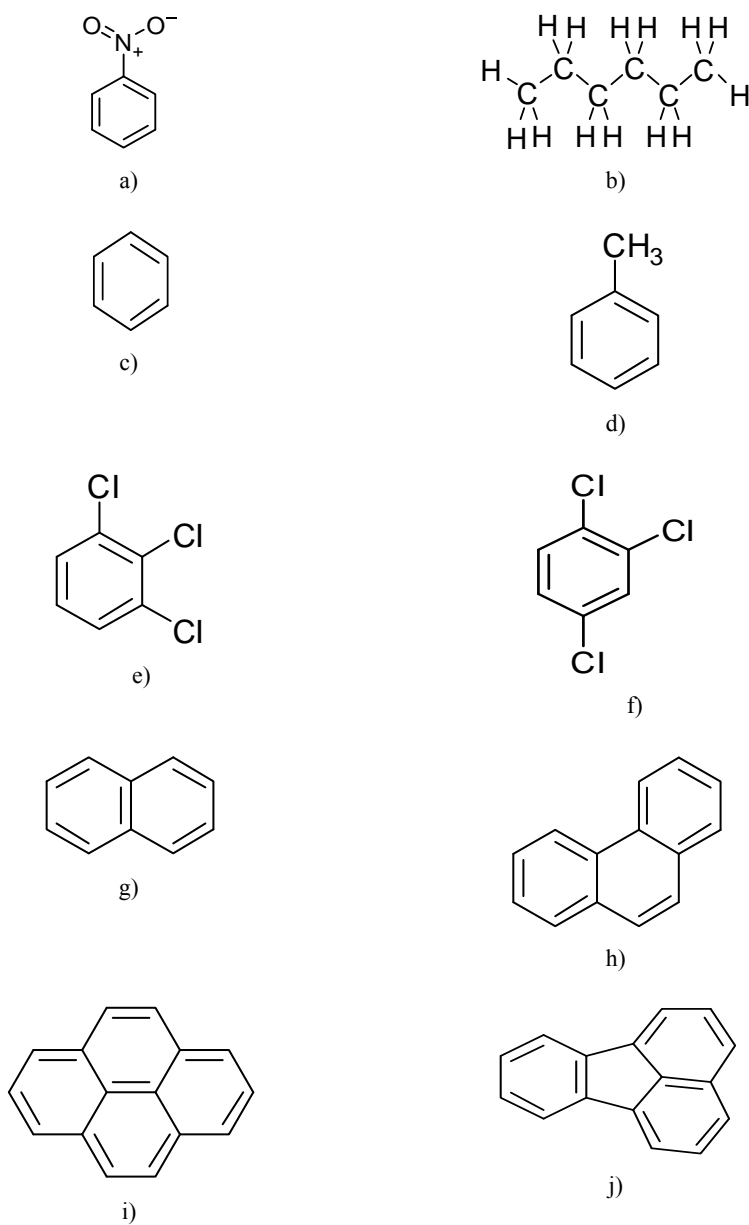
Rendgenska difrakcija (XRD, Rigaku MiniFlexII, DESKTOP X-RAY DIFFRACTOMETER) je korišćena za identifikaciju metalnih oksida i hidroksida u sedimentu Dunava. Analiza je izvedena na sobnoj temperaturi, na predhodno sprasenom uzorku. Merenja su rađena u 2θ opsegu od 10-90°, sa korakom od 0,02 i ekspozicijom 10 s. Dobijeni difraktogram je korišćen za identifikaciju metalnih oksida i hidroksida u sedimentu Dunava. Identifikacija jedinjenja izvršena je primenom biblioteke Pcpdfwin. Version 2.4. JCPDS-ICDD.

Sadržaj aluminijuma, gvožđa, mangana, nikla i cinka u sedimentu Dunava određen je primenom indukovane kuplovane plazme sa masenom spektrometrijom (ICP-MS, Elan 3000). Uzorci sedimenta su pripremljeni primenom mikrotalasne digestije (Milestone tip A) sa koncentrovanom azotnom kiselinom.

3.3. Odabrana organska jedinjenja

Za eksperimente adsorpcije i desorpcije na MWCNT-u odabrano je deset organskih jedinjenja. Odabrana organska jedinjenja se mogu podeliti u četiri grupe: (1) alifatična (heksan), (2) monoaromatična (benzen, toluen, i hlorovani benzeni), (3) policiklična aromatična jedinjenja, PAH (naftalen, fenantren, piren i fluoranten) i (4) monoaromatična sa elektron privlačnom grupom (nitrobenzen). Na slici 9 date su strukture odabranih organskih jedinjenja. Kriterijumi korišćeni pri izboru jedinjenja sa kojima će se vršiti ispitivanja adsorpcije i desorpcije na MWCNT bili su različite strukturne i fizičko-hemijske osobine molekula i to tako da se pokrije širok opseg fizičko-hemijskih osobina jedinjenja u pogledu veličine, hidrofobnosti i mogućnosti stupanja u međumolekulske interakcije. U tabeli 5 date su fizičko-hemijske osobine izabranih organskih jedinjenja (molekulska masa, zapremina molekula, $\log K_{OW}$, polarizabilnost, donorsko-akceptorske osobine). Vrednosti $\log K_{OW}$ svih odabranih organskih jedinjenja su u opsegu od 1,89 do 5,12, veličine molekula izražene kao McGowan-ova zapremina u opsegu od 0,72-1,71 cm³/mol, a odabrana jedinjenja se razlikuju i u pogledu polarizabilnosti i donorsko-akceptorskih osobina koje ukazuju na njihov afinitet da stupaju u određenu vrstu međumolekulskih interakcija.

Jedan od značajnih kriterijuma pri odabiru organskih jedinjenja bila je hidrofobnost. Očekivano je da sa porastom hidrofobnosti raste afinitet da se vezuje za čvrstu organsku fazu (organski ugljenik, CNM, sediment, suspendovane čestice).



Slika 9. Strukture odabranih organskih jedinjenja: a) nitrobenzen; b) heksan; c) benzen
d) toluen; e) 1,2,3-trihlorbenzen; f) 1,2,4-trihlorbenzen; g) naftalen; h) fenantren; i)
piren i j) fluoranten

Tabela 5. Fizičko-hemijske karakteristike odabranih organskih jedinjenja*

Jedinjenje	MW	logK _{OW} ^a	A _i ^a	B _i ^a	S _i ^a	V _i ^a	S _w ^{b,c}	H ^d
Nitrobenzen	123,06	1,85	0	0,28	1,11	0,89	1994	2,40
Heksan	86,18	3,90	0	0	0	0,95	9,5	1,83·10 ⁵
Benzen	78,11	2,17	0	0,14	0,52	0,72	1800	5,57·10 ²
Toluen	92,13	2,69	0	0,14	0,52	0,86	526	6,38·10 ²
1,2,3-trihlorbenzen	181,45	4,06	0	0	0,86	1,08	30,85	1,70·10 ²
1,2,4-trihlorbenzen	181,45	4,06	0	0	0,81	1,08	37,8	1,75·10 ²
Naftalen	128,17	3,36	0	0,20	0,92	1,09	30	1,09·10 ²
Fenantren	178,23	4,55	0	0,29	1,29	1,45	1,6	1,46·10 ¹
Piren	202,30	4,90	0	0,29	1,59	1,71	0,135	1,00
Fluoranten	202,30	5,12	0	0,20	1,55	1,58	0,206	1,46

*MW, molekulska masa (g/mol); K_{OW}, koeficijent raspodele oktanol-voda; A_i, elektron akceptorske osobine molekula; B_i, elektron donorske osobine molekula; S_i, dipolarnost/polarizabilnost molekula; V_i, McGowan-ova zapremina u jedinicama (cm³/mol)/100; S_w, rastvorljivost u vodi (mg/l); H, Henrijeva konstanta (Pa·m³/mol)

^aNiederer et al. (2007)

^b<http://srdata.nist.gov/solubility/>

^cChen et al. (2007)

^d<http://sd.water.usgs.gov/nawqa/vocns/rathbunfigs.pdf>

Kao mera hidrofobnosti organskog jedinjenja korišćen je K_{OW}. Prema kriterijumu u hidrofobnosti molekula, jedinjenja sa logK_{OW} > 5 bi trebala biti određivana u sedimentu, a ona sa logK_{OW} < 3 bi prvenstveno trebala biti praćena u vodi (Crane, 2003). Jedinjenja sa logK_{OW} između 3 i 5 se opciono određuju u sedimentu u zavisnosti od nivoa zagađenja. Stoga su za ispitivanje sorpcije na sedimentu izabrana jedinjenja sa logK_{OW} > 3 izuzev heksana, benzena i toluena koja su izostavljena zbog svoje velike isparljivosti na šta ukazuju izuzetno visoke Henrijeve konstante.

Izabrana organska jedinjenja, osim heksana, se razlikuju u pogledu polarizabilnosti odnosno sposobnosti da se elektronski oblak molekula deformiše što izaziva formiranje dipol-dipol i dipol-indukovani dipol interakcija. Polarizabilnost izabranih molekula je u opsegu od 0,52 do 1,59. Poznato je da što je molekul veći to je i polarizabilniji, pa su tako najmanje vrednosti polarizabilnosti dobijene za male molekule kao što su

benzen i toluen, dok su najveće vrednosti dobijene za jedinjenja iz grupe PAH. Dodatno, sa povećanjem broja aromatičnih prstena u molekulu raste elektronska gustina molekula odnosno polarizabilnost od molekula naftalena (0,92) do pirena (1,59).

Najizraženije elektron donorske osobine koje su u opsegu od 0,20 do 0,29 pokazuju jedinjenja iz grupe PAH-ova što ukazuje na mogućnost formiranja specifičnih interakcija. S druge strane, trihlorbenzeni nemaju ni elektron-akceptorske ni elektron-donorske osobine što ukazuje da pretežno stupaju u hidrofobne interakcije. Međutim, u slučaju trihlorbenzena, atomi hlora zbog elektron-privlačne prirode mogu privlačiti π - elektrone aromatičnog prstena i na taj način formirati elektron akceptore. Nitrobenzen, benzen i toluen poseduju elektron-donorske osobine koje iznose 0,14 za benzen i toluen i 0,28 za nitrobenzen što ukazuje na mogućnost formiranja specifičnih interakcija.

Neka od odabranih organskih jedinjenja bitna su sa aspekta kvaliteta akvatičnih sistema, pa se tako neka nalaze na listi prioritetnih supstanci prema Okvirnoj Direktivi o Vodama EU (2000/60/EC), kao što su trihlorbenzeni, benzen, naftalen, fluoranten. U tabeli 6 dati su standardi kvaliteta definisani Direktivom 2008/105/EC.

Tabela 6. Standardi kvaliteta definisani direktivom 2008/105/EC

Jedinjenje	AA-EQS⁽¹⁾ površinske vode	AA-EQS⁽²⁾ ostale vode	MAC-EQS⁽³⁾ površinske vode	MAC-EQS⁽⁴⁾ ostale vode
Benzen	10	8	50	50
Fluoranten	0,1	0,1	1	1
Naftalen	2,4	1,2	Nije primeljivo	Nije primeljivo
Trihlorbenzeni	0,4	0,4	Nije primeljivo	Nije primeljivo

⁽¹⁾ standard kvaliteta izražen kao srednja godišnja vrednost za površinske vode ($\mu\text{g/l}$)

⁽²⁾ standard kvaliteta izražen kao srednja godišnja vrednost za ostale vode ($\mu\text{g/l}$)

⁽³⁾ standard kvaliteta izražen kao maksimalno dozvoljena koncentracija za površinske vode ($\mu\text{g/l}$)

⁽⁴⁾ standard kvaliteta izražen kao maksimalno dozvoljena koncentracija za ostale vode ($\mu\text{g/l}$)

3.4. Adsorpciono-desorpcione izoterme na MWCNT-u

Adsorpcija je ispitana za svih deset odabranih organskih jedinjenja na tri odabrana CNM (OMWCNT, FMWCNT3h i FMWCNT6h). Adsorpcioni eksperimenti izvedeni su na sobnoj temperaturi ($20\pm 2^\circ\text{C}$) u duplikatu.

U slučaju svih ispitivanih jedinjenja, osim fenantrena, pirena i fluoarantena, adsorpcione izoterme su postavljene na sledeći način: u vijale je odmerena određena masa određenog MWCNT-a, a zatim dodat osnovni rastvor koji je sadržao 0,01 M CaCl_2 i 100 mg/l NaN_3 . Ovako pripremljena suspenzija je potom postavljena na ultrazvučno kupatilo 30 min. Potrebno je napomenuti da je zapremina slobodnog prostora u vijalu bila minimalna kako bi se minimizirali gubici jedinjenja tokom eksperimenta usled isparavanja. Zatim je u svaki vijal dodata određena zapremina osnovnog metanolnog rastvora ispitivanog jedinjenja koncentracije $\sim 1000 \mu\text{g/ml}$. Osnovni metanolni rastvori organskih jedinjenja su pripremljeni od referentnih materijala proizvođača Sigma-Aldrich Chemical Company, a metanol GC čistoće za analizu organskih tragova je proizvođača J.T. Baker.

Početne koncentracije organskog jedinjenja kretale su se u opsegu od 1-1000 $\mu\text{g/l}$, a koncentracija dodatog metanola u konačnom rastvoru bila je $< 0,1\%$ (v/v). Poznato je da prisustvo metanola u ovim koncentracijama ne utiče na sorpciju hidrofobnih organskih jedinjenja (*Weber and Huang, 1996*).

Vijali su zatim podvrgnuti kontinualnom mešanju tokom 3 h, a vreme potrebno za uspostavljanje adsorpciono-desorpcione ravnoteže je određeno na osnovu preliminarnih eksperimenata kinetike koji su trajali 48 h. Nakon završenog uravnotežavanja, isti su ostavljeni da stoje tokom 24 h kako bi se omogućilo potpuno taloženje MWCNT-a, nakon čega su uzimani uzorci bistrog supernatanta određene zapremine za analizu organskih jedinjenja. Količina MWCNT-a u svakom eksperimentu je podešena tako da dobijeni odnos MWCNT/rastvor rezultuje adsorpcijom organskog jedinjenja u opsegu od 20-80%.

U slučaju fenantrena, pirena i fluorantena podaci za adsorpcionu izotermu na ispitivanim MWCNT su dobijeni primenom procedure ponovnog dodatka adsorbata (*Mao et al., 2002*). Procedura se sastojala u sledećem: čaša koja je sadržala prethodno izmerenu masu adsorbenta i određenu zapreminu osnovnog rastvora spajkovana je metanolnim rastvorom ispitivanih jedinjenja. Količina MWCNT-a u svakom eksperimentu je podešena tako da dobijeni odnos MWCNT/rastvor rezultuje adsorpcijom organskog jedinjenja u opsegu od 20-80%. Čaše su potom podvrgnute kontinualnom mešanju tokom 3 h da bi se uspostavila adsorpciono-desorpciona ravnoteža.

Nakon završenog uravnotežavanja, sadržaj čaša je ostavljen da stoji 24 h kako bi se adsorbent istaložio, nakon čega su uzimani uzorci bistrog supernatanta od 1 ml za analizu ispitivanih jedinjenja. Nakon toga je dodavan svež alikvot metanolnog rastvora ispitivanih jedinjenja (4-800 μ l), a sudovi ponovo vraćani na 3-časovno mućkanje. Ovaj ciklus je ponovljen ukupno 7 puta, što je na kraju rezultovalo adsorpcionim izotermama od ukupno 7 tačaka. Ukupna zapremina dodatog metanolnog rastvora fenantrena, pirena i fluorantena na kraju adsorpcionog eksperimenta bila je $< 0,1\%$ (v/v).

Kako bi se proverilo da li postoji gubitak adsorbata usled drugih procesa osim adsorpcije (isparavanje, adsorpcija na zidovima suda, razgradnja), uz svaku seriju vijala ili časa postavljen je i kontrolni vijal bez adsorbenta i tretiran je na isti način kao i uzorci, pri čemu je konstatovano da su gubici manji od 5%. Sva određivanja su urađena u duplikatu.

Nakon adsorpcionog eksperimenta izvršena je desorpcija primenom metode dekantovanja-dopunjavanja, koja podrazumeva zamenu rastvora koji je u ravnoteži sa čvrstom fazom svežim osnovnim rastvorom, koji ne sadrži adsorbat, nakon čega se sistem podvrgava novom uravnotežavanju.

S obzirom da su heksan, benzen i toluen jedinjenja iz grupe isparljivih organskih jedinjenja, usled mogućeg gubitka adsorbata putem isparavanja, nije bilo moguće ispitati proces desorpcije. Za sva ostala odabrana jedinjenja desorpcija je ispitana.

Proces desorpcije izvršen je na sledeći način: nakon završenog procesa adsorpcije odlivena je određena zapremina (oko 80%) supernatanta i dodata ista zapremina svežeg osnovnog rastvora. Nakon dodatka svežeg rastvora ponovljena je identična procedura kao i kod adsorpcionog eksperimenta (mešanje 3 h, taloženje 24 h i uzimanje uzoraka za analizu). Gore navedena procedura je ponovljena još 7 puta u eksperimentu desorpcije fenantrena, fluorantena i pirena.

Faktori razblaženja su određeni merenjem mase sudova pre i posle dodatka sveže porcije osnovnog rastvora. Izračunavanjem masenog balansa zasnovanog na ravnotežnim koncentracijama adsorbata, masama uklonjenih rastvora supernatanta i dodatih porcija osnovnog rastvora, dobijeni su podaci o količini adsorbata desorbovanog u svakom koraku desorpcije, odnosno dobijeni su podaci za konstruisanje desorpcionih izoterma.

3.4. Sorpciono-desorpcione izoterme na sedimentu Dunava

Sorpcija je ispitana za odabrana hidrofobna organska jedinjenja (1,2,3-trihlorbenzen, 1,2,4-trihlorbenzen, naftalen, fenantren, fluoranten i piren) na sedimentu Dunava na sobnoj temperaturi ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) u duplikatu. U zavisnosti od ispitivanog organskog jedinjenja sorpcione izoterme su postavljene u vijale tako što je odmerena određena masa sedimenta, a zatim dodat osnovni rastvor tako da zapremina slobodnog prostora u vijalu bude minimalna kako bi se minimizirali gubici jedinjenja tokom eksperimenta usled isparavanja.

Potom je u svaki vijal dodata određena zapremina osnovnog metanolnog rastvora organskog jedinjenja koncentracije $\sim 1000 \mu\text{g/ml}$. Početne koncentracije u zavisnosti od jedinjenja bile su u opsegu od 50-1000 $\mu\text{g/l}$, a koncentracija dodatog metanola u konačnom rastvoru bila je $< 0,1\%$ (v/v).

Vijali su zatim podvrgnuti kontinualnom mešanju tokom 7 dana, a vreme potrebno za uspostavljanje sorpciono-desorpcione ravnoteže je određeno

na osnovu preliminarnih eksperimenata kinetike koji su trajali 14 dana. Količina sedimenta u svakom eksperimentu je podešena tako da dobijeni odnos sediment/rastvor rezultuje sorpcijom organskog jedinjenja u opsegu od 20-80%. Nakon završenog uravnotežavanja, sadržaj vijala je centrifugiran na 3000 rpm 15 minuta, nakon čega su uzimani uzorci bistrog supernatanta određene zapremine za analizu organskih jedinjenja.

Kako bi se proverilo da li postoji gubitak sorbata usled drugih procesa osim sorpcije (isparavanje, adsorpcija na zidovima suda, razgradnja), uz svaku seriju vijala postavljen je i kontrolni vijal bez sorbenta i tretiran je na isti način kao i uzorci, pri čemu je konstatovano da su gubici manji od 5%. Sva određivanja su urađena u duplikatu.

Nakon sorpcionog eksperimenta izvršena je desorpcija primenom metode dekantovanja-dopunjavanja. Proces desorpcije izvršen je na sledeći način: nakon završenog procesa sorpcije odliveno je oko 80% izdvojenog supernatanta i dodata ista zapremina svežeg osnovnog rastvora. Nakon dodatka svežeg rastvora ponovljena je identična procedura kao i kod sorpcionog eksperimenta (mešanje 7 dana, centrifugiranje i uzimanje uzoraka za analizu). Faktori razblaženja su određeni na napred opisan način.

3.5. Ispitivanje neravnotežne sorpcije odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja na sedimentu Dunav bez i u prisustvu ugljeničnog nanomaterijala

Dinamički eksperimenti izvedeni su upotrebom kolona od nerđajućeg čelika. Detaljnije karakteristike pakovane kolone date su u poglavlju 4.5.1. Eksperiment je izveden na sledeći način: određena masa predhodno osušenog i usitnjenog sedimenta Dunava, punjena je u kolonu s gornje strane, dok je osnovni rastvor ulazio odozdo pomoću peristaltičke pumpe (*Masterflex^R, Cole-Parmer Instrument Company, USA*). Na taj način kolona je homogeno pakovana, bez prisustva zarobljenih mehurića

vazduha i bez raslojavanja sedimenta na različite frakcije (*Amiri et al., 2004*).

Potom osnovni rastvor prpuštan kroz kolonu u toku 24 h pri protoku od oko 1,5 ml/min, u cilju potpunog zasićenja poroznog medijuma (*Jellali et al., 2010*). Nakon toga kroz kolonu je propuštana tiourea, kao nesorbujuća supstanca. Rastvor nesorbujuće supstance napravljen je dodatkom 25 ml osnovnog rastvora tiouree koncentracije oko 800 mg/l u 5 l dejonizovane vode u koju je predhodno dodat CaCl_2 (0,01 M) tako da je koncentracija tiouree iznosila oko 4 mg/l. Potom su u određenom vremenskom intervalu sakupljeni eluati u kojima je određivana koncentracija tiouree merenjem apsorbancije na UV spektrofotometru (UV/VIS, model UV-1800 Shimadzu, Japan) na talasnoj dužini od 235 nm. Nesorbujuća supstanca je korišćena u cilju određivanja hidrodinamičkih karakteristika pakovane kolone. Nesorbujuća supstanca je propuštana kroz kolonu sve dok koncentracija tiouree u eluatu nije bila jednaka početnoj koncentraciji. Nakon toga su propuštani pojedinačni rastvori odabranih organskih jedinjenja pri protoku od oko 1,2 ml/min. Rastvori organskih jedinjenja su pripremljeni na sledeći način: u boce od 5 l automatskom pipetom dodato je 300 μl osnovnog rastvora koncentracije oko 1000 $\mu\text{g/ml}$, tako da je koncentracija odabranih jedinjenja u rastvoru bila $\sim 60 \mu\text{g/l}$. Eluati su sakupljeni u određenom vremenskom intervalu od oko 96 h, a potom analizirani primenom gasne hromatografije na način opisan u poglavlju 3.6.

U cilju određivanja uticaja FMWCNT3h na transport odabranih organskih jedinjenja primenjena je procedura autora Chen i sar. (*2005b*). Koloidni rastvor FMWCNT3h napravljen je na sledeći način: 16 mg FMWCNT3h je rastvoreno u 1 l destilovane vode primenom ultrazvučnog kupatila u toku 2 h (*Tian et al., 2012*). Stabilnost koloidnog rastvora je praćena merenjem absorbancije na 254 nm u toku 72 h (UV-spektar FMWCNT3h dat je u prilogu, slika 1-1). Upotreba dejonizovane vode tokom eksperimenta sa FMWCNT3h dovodi do nefavorizovanih uslova za depoziciju, pri čemu je poznato da jonska jačina utiče na stabilnost koloidnih čestica. Upotreba dejonizovane vode je široko

korišćen pristup za ispitivanje interakcija koje su odgovorne za retenciju koloidnih čestica u poroznom medijumu (*Tian et al., 2012*).

Kolona je napunjena sedimentom Dunava na način opisan predhodno, nakon čega je propuššana nesorbujuća supstanca u 0,01 M rastvoru CaCl_2 . Nesorbujuća supstanca je propuššana kroz kolonu sve dok njena koncentracija u eluatu nije bila jednaka početnoj koncentraciji. Zatim je koloidni rastvor FMWCNT3h propuštan kroz kolonu, pri čemu su eluati sakupljeni u određenom vremenskom intervalu u toku 96 h, a potom analizirani primenom UV spektrofotometrije na talasnoj dužini od 254 nm. S obzirom da u eluatima nije detektovan FMWCNT3h, kroz kolonu je propuštan rastvor koji je sadržao ispitivano organsko jedinjenje u koncentraciji od oko $\sim 60 \mu\text{g/l}$. pH vrednost u svakom koraku eksperimenta bila je 6,5.

Eluati su sakupljeni u toku 96 h, a potom analizirani primenom gasne-hromatografije na način opisan u poglavlju 3.6. Nakon 96 h rastvor dejonizovane vode kome je predhodno podešena pH vrednost na 9,7 propuštan je kroz kolonu.

Eluati su sakupljeni u toku sledećih 96 h i analizirani primenom UV spektrofotometrije i gasne-hromatografije. Na osnovu razlike transporta organskog jedinjenja u odsustvu i prisustvu FMWCNT3h ispitan je mehanizam transporta organskih jedinjenja.

3.6. Analiza organskih jedinjenja

U analizi organskih jedinjenja korišćena je tehnika gasne-hromatografije sa masenom spektrometrijom ili detektorom sa zahvatom elektrona. Heksan, benzen i toluen su analizirani direktnim injektovanjem vodenog uzoraka u purge and trap sistem (TEKMAR DOHRMANN 3100, USA) koji je povezan sa gasnim hromatografom sa masenim detektorom (GC/MS, Agilent 7890A/5975C, USA). Fluorobenzen je korišćen kao interni standard u analizi ovih jedinjenja.

Analiza ostalih jedinjenja podrazumevala je primenu tečno-tečne ekstrakcije heksanom na sledeći način: određena zapremina uzorka ekstrahovana je sa 1 ml heksana. Zatim je 0,5 ml ekstrakta preneto u vijal za GC analizu i analizirano primenom gasne hromatografije sa masenim detektorom u slučaju naftalena, fenantrena, pirena i fluorantena, dok je za analizu nitrobenzena i trihlorbenzena korišćena tehnika gasne hromatografije sa detektorom sa zahvatom elektrona (Agilent Technologies 6890 sa 63Ni μ ECD) Glavne karakteristike primenjenih metoda analize su date u tabeli 7. Karakteristike primenjenih metoda (limit detekcije, granica kvantitacije, tačnost i preciznost) određene su spajkovanjem ispitivanih jedinjenja na dva koncentraciona nivoa (1 μ g/l i 15 μ g/l) u dva matriksa (dejonizovana i podzemna voda). Sva merenja izvedena su u šest serija u duplikatu.

Tabela 7. Podaci o QA/QC primenjenih analitičkih metoda

Jedinjenje	Opseg merenja (μ g/l)	Limit detekcije (μ g/l)	Granica kvantitacije (μ g/l)	Tačnost (%)	Preciznost (%)
Nitrobenzen	5-200	0,50	2,50	90-120	5-8
Heksan	0,4-25	0,20	1,00	83-105	4-8
Benzen	0,4-25	0,073	0,40	88-108	2-8
Toluen	0,4-25	0,21	1,06	74-119	2-7
1,2,3-trihlorbenzen	5-150	0,20	1,00	80-90	4-6
1,2,4-trihlorbenzen	5-150	0,20	1,00	102-105	2-3
Naftalen	2-1000	0.80	2,00	90-95	4-8
Fenantren	2-1000	1,00	2,00	90-95	2-8
Piren	2-1000	1,00	2,00	82-90	2-8
Fluoranten	2-1000	1,00	2,00	85-95	2-8

3.7. Analiza podataka

Za modelovanje podataka adsorpcije i desorpcije korišćen je Freundlich-ov model (jednačina 3). Freundlich-ov model dobijen je fitovanjem pri 95% nivou poverenja. K_F i n dobijeni su direktnim nelinearnim fitovanjem adsorpcionih podataka upotrebom komercijalnog softvera Origin 6.1, dok su K_d vrednosti za odabrane ravnotežne koncentracije ($C_e = 1\%$, 5% i 50% rastvorljivosti u vodi) izračunate koristeći parametre Freundlich-ovog modela i jednačine 2 i 3. U slučaju dinamičkih eksperimenata za izračunavanje procenta detektovanog jedinjenja u eluatu odnosno krive proboja korišćen je izraz 9.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Karakterizacija sedimenta Dunav i MWCNT-a

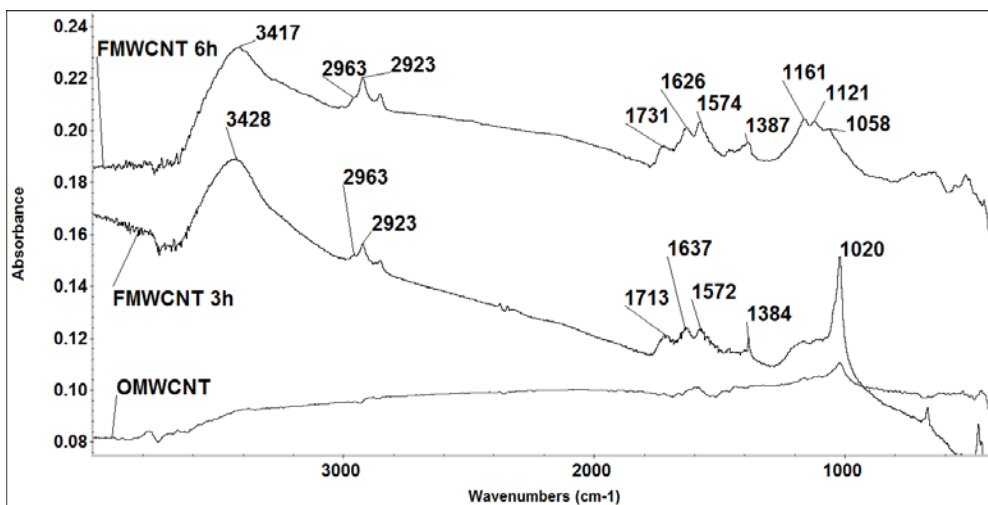
4.1.1. Karakterizacija ispitivanih MWCNT-a

Karakterizacija MWCNT-a podrazumevala je identifikaciju funkcionalnih grupa na površini MWCNT-a, određivanje specifične površine, zapremine pora, površinskog sadržaja ugljenika, prečnika nanocevi, metalnih oksida i hidroksida na površini i tačke nultog naelektrisanja za FMWCNT3h.

U cilju karakterizacije MWCNT-a, odnosno njihovih funkcionalnih grupa korišćena je IR spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR) koja je široko korišćena tehnika za karakterizaciju CNM (*Kim et al., 2012; Yu et al., 2011.; Chen et al., 2007, 2008b.; Zhu et al., 2005; Davis et al., 1999*).

FTIR spektri OMWCNT i oba FMWCNT predstavljeni su na slici 10. Poređenje FTIR spektara oba adsorbenta ukazuje na razliku u površinskim funkcionalnim grupama. Može se uočiti da FTIR spektar MWCNT ne pokazuje značajne apsorpcione trake pre oksidacije, ali nakon oksidacije u spektru oba FWCNT-a može se uočiti veći broj traka koje potiču od funkcionalnih grupa sa kiseonikom: traka na oko 3400 cm^{-1} potiče od valencione vibracije OH grupe iz karboksilnih i fenolnih grupa ($-\text{COOH}$ i $-\text{COH}$); trake na oko $2923\text{--}2958\text{ cm}^{-1}$ potiču od valentnih vibracija $-\text{CH}_2$ i $-\text{CH}_3$ grupe; apsorpciona traka na oko 1720 cm^{-1} potiče od valencione vibracije $\text{C}=\text{O}$ grupe iz karboksilne grupe, aldehida i ketona. Apsorpciona traka na oko 1630 cm^{-1} može poticati od adsorpcije vode na KBr-u i MWCNT-u (*Chen et al., 2012*). Apsorpciona traka na oko $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ potiče od $\text{C}=\text{O}$ grupe, dok traka na oko $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ potiče od deformacione $\text{C}-\text{H}$ veze koja ukazuje na prisustvo $-\text{CH}_3$ grupe. Traka na oko 1160 cm^{-1} potiče od valencione

vibracije fenolne –OH grupe, dok intezivne trake na oko 1020 cm^{-1} i 1058 cm^{-1} potiču od valencione vibracije C-O veze iz alkoholne grupe.



Slika 10. FTIR spektar OMWCNT i oba FMWCNT-a

Dodatni komplementarni podaci o sadržaju funkcionalnih grupa dobijeni su Boemovom titracijom. Rezultati Boemove titracije dati su u tabeli 8. Ukupan sadržaj kiselih funkcionalnih grupa raste sa oksidacijom MWCNT-a, dok se sadržaj baznih grupa ne menja značajnije tokom procesa oksidacije. Broj i udeo kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa raste sa stepenom oksidacije, što je posledica formiranja karboksilnih i fenolnih funkcionalnih grupa na površini oba FMWCNT-a. Karboksilne i fenolne grupe su dominantne nakon oksidacije i njihov broj raste do 51,8 i 47,7% u odnosu na ukupan broj kiselih grupa FMWCNT6h, redom.

Ukupan broj baznih funkcionalnih grupa na površini MWCNT-a neznatno raste posle oksidacije od 0,009 do 0,015 mmol/g za OMWCNT i FMWCNT6h, redom. Poreklo baznih funkcionalnih grupa na površini MWCNT-a i dalje je nepoznato (Yu et al., 2011).

Prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa povećava polarnost površine što utiče na naelektrisanje površine i na disperzivno-agregatni status adsorbenta.

Tabela 8. Sadržaj kiselih i baznih funkcionalnih grupa na površini ispitivanih MWCNT

Adsorbent	Karboksilne grupe (mmol/g)	Laktonske grupe (mmol/g)	Fenolne grupe (mmol/g)	Ukupne kisele (mmol/g)	Ukupne bazne (mmol/g)
OMWCNT	-	0,005	0,009	0,014	0,009
FMWCNT3h	0,208	0,075	0,517	0,800	0,015
FMWCNT6h	0,671	0,007	0,618	1,296	0,014

Dalja karakterizacija MWCNT-a podrazumevala je određivanje fizičkih i strukturnih karakteristika u kao što su SP, unutrašnji i spoljašnji prečnik nanocevi i zapremina pora. Rezultati karakterizacije predstavljeni su u tabeli 9.

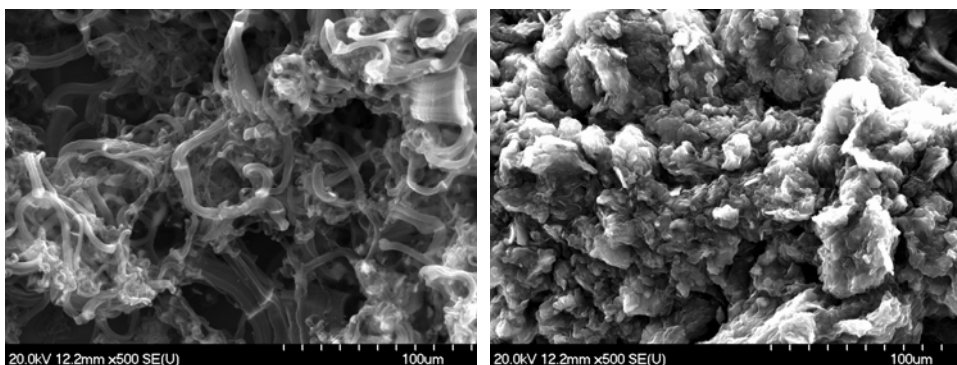
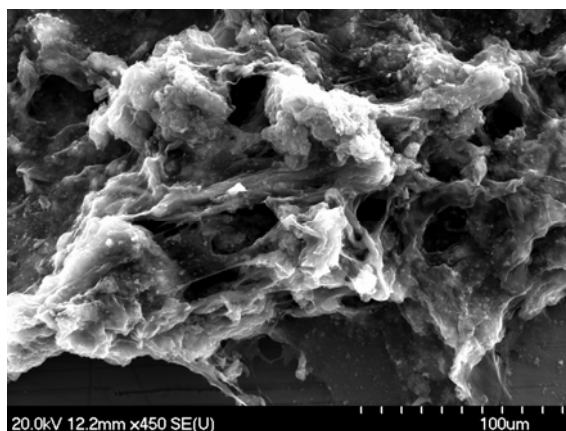
Procesom funkcionalizacije menjaju se fizičke karakteristike MWCNT-a kao što su SP i zapremina pora. Tako, SP i zapremina pora rastu od 61,3 do 600 m²/g i od 0,970 do 4,223 cm³/g, redom.

Table 9. Fizičke i strukturne karakteristike ispitivanih MWCNT

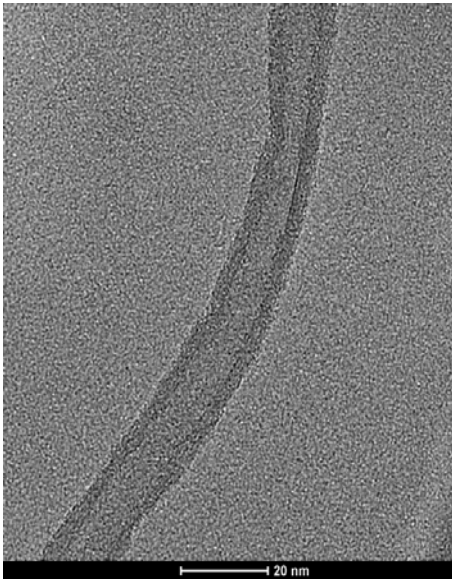
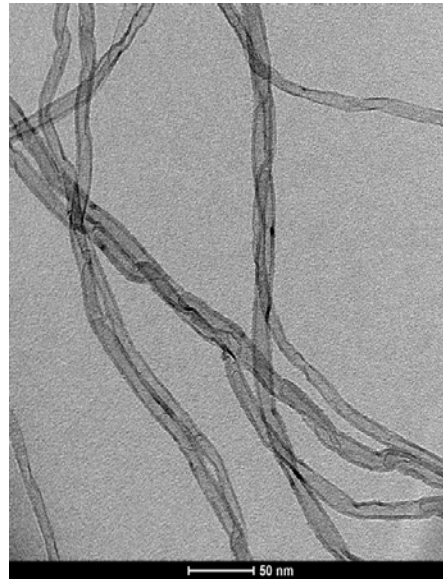
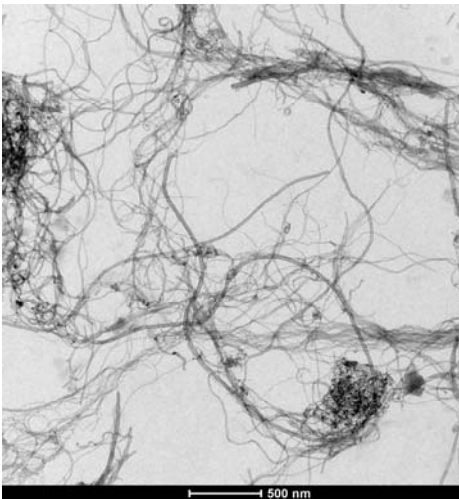
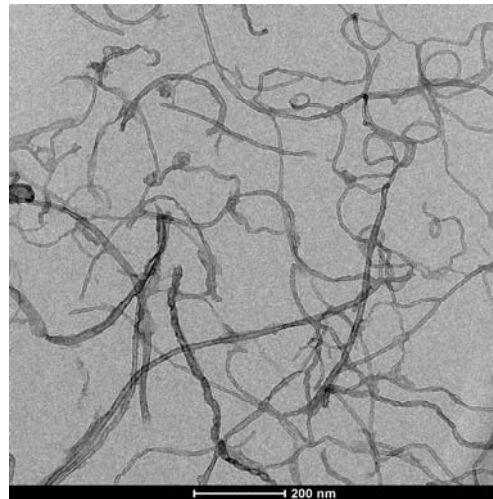
Adsorbent	SP (m ² /g)	Mikropore t-test	BJH zapremina pora (cm ³ /g)	Unutrašnji prečnik (nm)	Spoljašnji prečnik (nm)	C (%)
OMWCNT	61,3	0	0,974	4-15	9-26	99,8
FMWCNT3h	269	0	1,360	7-12	15-24	81,8
FMWCNT6h	600	0	4,223	9-18	17-32	75,4

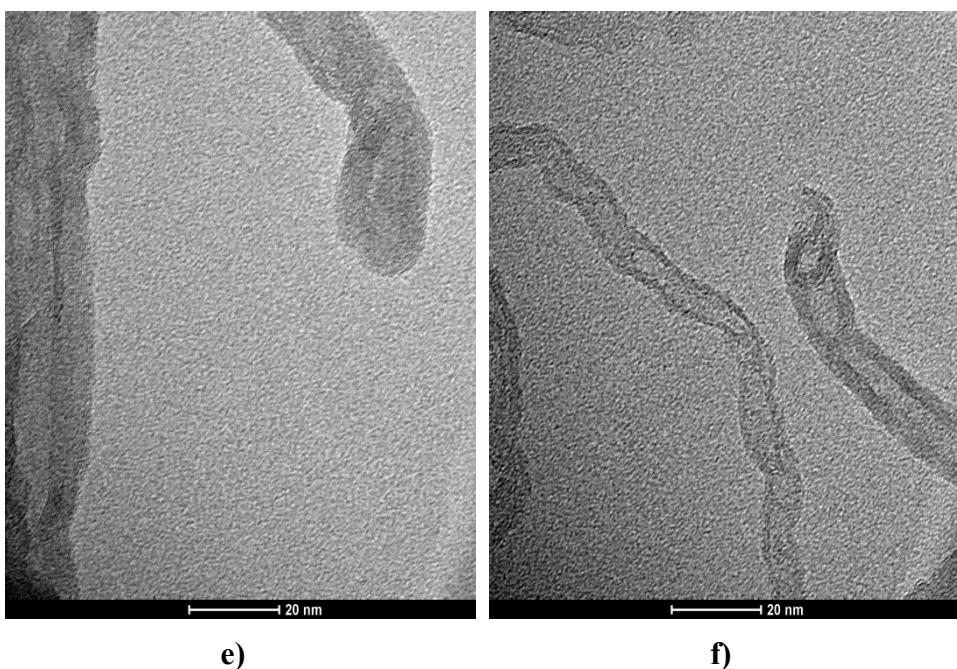
Unutrašnji prečnici OMWCNT nalazi se u opsegu od 4-15 nm, dok su u slučaju FMWCNT3h i FMWCNT6h u opsegu od 7-12 i 9-18 nm, redom. Da bi se utvrdilo da li su dobijene razlike u prečnicima nanocevi statistički značajne ili ne, primenjen je One-way ANOVA test pri 0,05

nivou poverenja. Rezultati testa su pokazali da razlika u prečniku nanocevi nije statistički značajna. SEM i TEM slike ispitivanih MWCNT-a predstavljene su na slikama 11 i 12, redom. SEM slike jasno ukazuju na promene površine MWCNT nakon oskidacije kao posledice formiranja voluminoznih kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini.

**a)****b)****c)**

Slika 11. SEM slike za a) OMWCNT i b) FMWCNT3h i c) FMWCNT6h

**a)****b)****c)****d)**



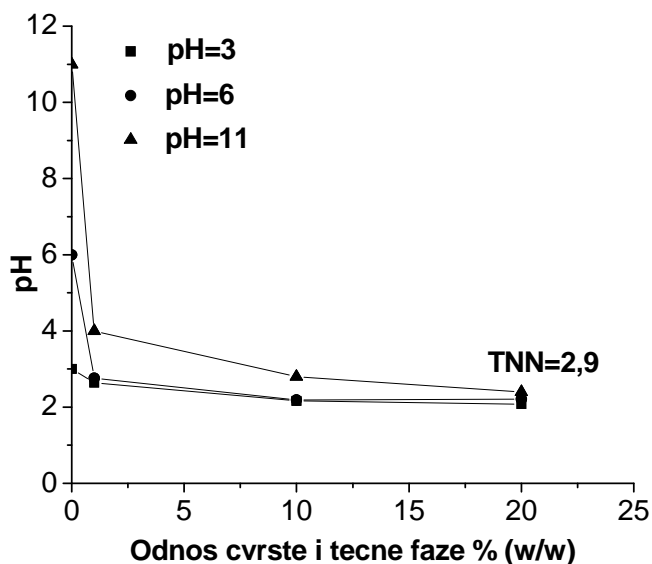
Slika 12. TEM slike MWCNT-a (a-b) izgled nanocevi pre oksidacije (c-f) izgled nanocevi nakon oksidacije

TEM slike (slika 12) pokazuju da se izgled nanocevi razlikuje pre i nakon oksidacije. Stoga, TEM slike OMWCNT-a (slika 12, a-b) pokazuju lepo organizovanu strukturu nanocevi pri čemu se ne uočavaju defekti odnosno nepravilni otvori na zidovima nanocevi. Međutim, u slučaju hemijske funkcionalizacije (u našem slučaju upotreba cc. HNO_3) dolazi do otvaranja krajeva nanocevi (slike 12, e-f), stvaranja defekata na zidovima (slike 12, c-d) i značajnog skraćivanja nanocevi (slike 12, c-d). Dobijeni rezultati TEM analize idu u prilog povećanju specifične površine kao posledica otvaranja krajeva nanocevi i povećanju zapremine pora adsorbenta kao posledica formiranja nepravilnih otvora na površini nanocevi nakon oksidacije. Dodatno, rezultati Tsang i sar. (1994) i Banerjee i sar. (2005) pokazuju da nakon hemijske funkcionalizaciju raste SP i ZP adsorbenta.

Na osnovu rezultata EDS analize (tabela 9) može se uočiti da se tokom oksidacije smanjuje sadržaj ugljenika. Tako je procentualni sadržaj

ugljenika u OMWCNT iznosio 99,8%, dok je za FMWCNT3h i FMWCNT6h iznosio 81,8% i 75,4%, redom. Na smanjenje sadržaja ugljenika kao posledica oksidacije MWCNT-a i SWCNT-a ukazuju i autori Chen i sar. (2007) koji su uočili smanjenje sadržaja ugljenika od 97,8% do 77,9% na račun povećanja sadržaja kiseonika od 0,72% do 17,7%.

TNN je određena samo za FMWCNT3h jer je on korišćen u eksperimentima uticaja CNM na transport organskih jedinjenja. TNN predstavlja pH vrednost na kojoj je ukupno naelektrisanje jednako nuli. Na slici 13 predstavljena je zavisnost pH-vrednosti od procentualnog masenog odnosa između čvrste i tečne faze. Sa grafika se može uočiti da pH vrednost u kojoj se poklapaju sve tri krive promene pH vrednosti u zavisnosti od odnosa čvrste i teče faze iznosi 2,9 i ona predstavlja TNN.



Slika 13. Rezultati određivanja TNN za FMWCNT3h

4.1.2. Karakterizacija sedimenta Dunav

Karakterizacija sedimenta Dunav podrazumevala je određivanje sadržaja vlage, organske materije, organskog ugljenika, granulometrijskog

sastava, specifične površine, zapremine i veličine pora, identifikaciju metalnih oksida i hidroksida i određivanje tačke nultog naelektrisanja.

Sadržaj OC i OM u sedimentu Dunava iznosili su 1,21 i 5,61%, redom. Granulometrijskom analizom utvrđeno je da se sediment Dunava sastoji uglavnom od čestica peska ($> 180 \mu\text{m}$: 76,1%; $180\text{-}63 \mu\text{m}$: 20,1%), dok su sadržaj praha ($2\text{-}63\mu\text{m}$) i gline ($< 2 \mu\text{m}$) iznosili 8,17% i 0,78%, redom. Na osnovu dobijenih rezultata karakterizacije može se zaključiti da je u pitanju peščani materijal akvifera sa malim sadržajem organskog ugljenika.

SP, dijametar i ZP sedimenta Dunava predstavljeni su u tabeli 10. Na osnovu rezultata može se zaključiti da se sediment Dunava sastoji od mezopora prosečnog dijametra oko 11,4 nm, dok rezultati metode t-testa ukazuju da ispitivani sediment ne sadrži mikropore. Dodatno, SP i ZP iznosile su $3,19 \text{ m}^2/\text{g}$ i $0,018 \text{ cm}^3/\text{g}$, redom.

Tabela 10. SP i karakteristike pora sedimenta Dunava

Specifična površina (m^2/g)	Srednji prečnik pora-BET (nm)	Mikropore t-test	BJH ukupna zapremina pora (cm^3/g)
3,19	11,4	0	0,018

Sadržaj metala u sedimentu Dunava određen je primenom EDS i XRD analize, a dodatna karakterizacija izvršena je primenom ICP-MS analize. Rezultati EDS i ICP-MS analize sedimenta Dunav predstavljani su u tabeli 11. Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti da se površina sedimenta sastoji u najvećoj meri od silicijuma (15%), gvožđa (3%) i aluminijuma (5%). S obzirom da ispitivani sediment spada u peščane materijale visok sadržaj silicijuma je očekivan. Dodatno, rezultati ICP-MS analize ukazuju na visok sadržaj gvožđa i aluminijuma od 20 g/kg i 40 g/kg , redom, verovatno prisutnih u formi hidratiranih oksida što utiče na heterogenost u naelektrisanju površine sedimenta.

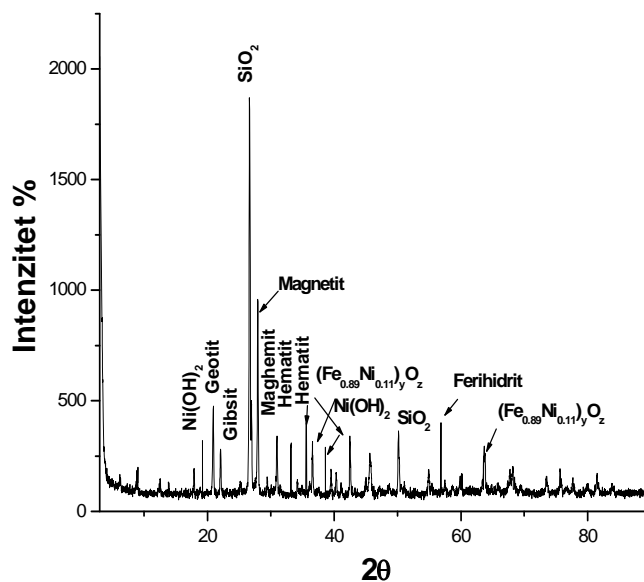
Primena rendgeno strukturne analize dala je dodatne podatke o strukturi ispitivanog sedimenta. Difraktogram sedimenta Dunav, predstavljen je na slici 14, pokazuje da se silicijum nalazi vezan u silicijum-dioksidu

(kvarc), dok su gvožđe, aluminijum i nikel prisutni u obliku hidratiranih oksida. Gvožđe je vezano u getitu, magnetitu, maghemitu, hematitu, ferihidratu, dok je aluminijum prisutan kao gipsit, a nikel kao nikel(II)hidroksid i vezan u kristalnoj rešetki hidratiranog oksida gvožđa.

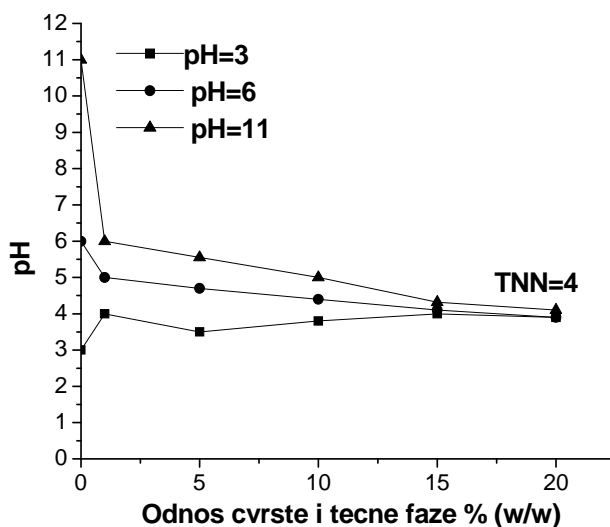
Tabela 11. Rezultati EDS i ICP-MS analize za sediment Dunava

Metali	EDS (%)	ICP-MS (mg/kg)
Silicijum	15	-
Gvožđe	3,0	19747
Aluminijum	5,0	40124
Nikel	0,0004	154,3
Cink	0,0003	15,01

Na slici 15 predstavljena je zavisnost pH-vrednosti od procentualnog masenog odnosa između čvrste i tečne faze na osnovu kojeg je određena TNN ispitivanog sedimenta. Sa grafika se može uočiti da pH vrednost u kojoj se poklapaju sve tri krive promene pH vrednosti u zavisnosti od odnosa čvrste i teče faze iznosi oko 4 i ona predstavlja TNN.



Slika 14. Difraktogram sedimenta Dunav



Slika 15. Rezultati određivanja TNN za sediment Dunava

Za pH vrednosti ispod pH_{TNN} površina sorbenta je pozitivno naelektrisana i može reagovati sa negativno naelektrisanim hemijskim vrstama, dok je za pH vrednosti iznad pH_{TNN} površina negativno naelektrisana i pri čemu može reagovati sa pozitivno naelektrisanim hemijskim vrstama iz okružujuće sredine (Kosmulski et al., 2011). TNN sedimenta Dunav iznosi 4, što znači da je na pH na kojoj su izvođeni eksperimenti (pH=6,5) površina sedimenta ima negativno naelektrisanje. Međutim, ako se posmatraju TNN za identifikovane okside i hidrokside može se uočiti da su u opsegu od 7-11 (tabela 12) (Kosmulski et al., 2011), što ukazuje da pri eksperimentalnoj pH vrednosti (pH=6,5) navedeni oksidi i hidroksidi imaju pozitivno naelektrisanje.

Identifikovani oksidi i hidroksidi uvode heterogenost u naelektrisanju površine odnosno pozitivno naelektrisane centre na ukupno negativnoj naelektrisanjoj površini sedimenta Dunav.

Identifikacija ovih elemenata u skladu je sa literaturnim podacima o identifikaciji aluminijuma i drugih oksihidroksida na površini peščanih materijala (Penn et al., 2001; Tian et al., 2012). Ista grupa autora ukazuje da su metalni oksihidroksidi na neutralnim pH vrednostima pozitivno

naelektrisani te njihovo prisustvo uvodi heterogenost u naelektrisanju površine peščanih materijala što je bitan fizičko-hemijski faktor koji utiče na transport funkcionalizovanog MWCNT-a.

Tabela 12. TNN oksida i hidroksida metala (Tian et al., 2012)

Oksidi, hidroksidi	TNN
Aluminium oksid (Al_2O_3)	7,6 - 9,2
Gibsit ($Al(OH)_3$)	9,1 - 10,1
Magnetit ($FeO \cdot Fe_2O_3$)	6,5 - 8,2
Maghemit (Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3)	6,1 - 7,5
Hematit (Fe_2O_3 , α - Fe_2O_3)	7,0 - 9,3
Goetit (α - $FeO(OH)$)	7,2 - 9,6
Ferihidrit ($(Fe^{3+})_2O_3 \cdot 0.5H_2O$)	8,2 - 8,7
Nikl oksid (NiO)	9,9 - 11,3
Nikl oksid ($Ni(OH)_2$)	8,8 - 11
$(Fe_{0.89}Ni_{0.11})_yO_z$	7,2 - 8,4

4.2. Adsorpciono-desorpcione izoterme na MWCNT-u

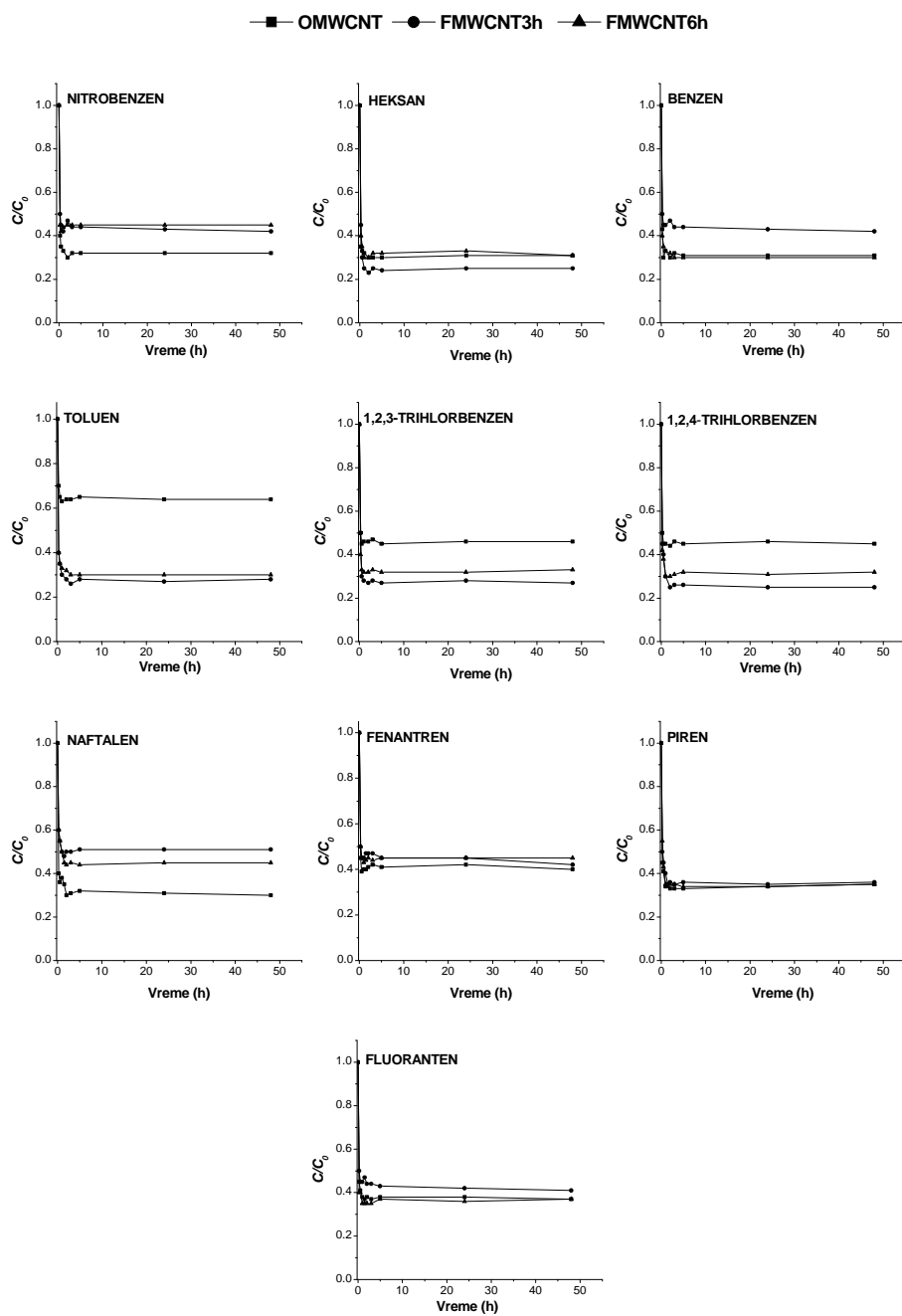
Eksperimenti adsorpcije i desorpcije za deset odabranih organskih jedinjenja izvedeni su na tri vrste MWCNT-a (OMWCNT, FMWCNT3h i FMWCNT6h). Za svaki tip MWCNT-a ispitana je adsorpcija za svako odabrano organsko jedinjenje, dok je desorpcija za sve adsorbente ispitana za nitrobenzen, 1,2,3-i 1,2,4-trihlorbenzen, naftalen, fenantren, fluoranten i piren. S obzirom da su heksan, benzen i toluen isparljiva organska jedinjenja, što pokazuju visoke vrednosti Henrijeve konstante u opsegu od $5,57 \cdot 10^2$ do $1,83 \cdot 10^5$ Pa \cdot m³/mol (tabela 5), gubitak adsorbata putem isparavanja nije bilo moguće u potpunosti kontrolisati te desorpcija nije ispitana za data jedinjenja.

Cilj istraživanja adsorpcije i desorpcije bio je pronalaženje veze između parametara adsorpcije na MWCNT-u za odabrani set organskih jedinjenja i fizičko-hemijskih osobina molekula na osnovu čega je predložen mehanizam adsorpcije. Dodatno, razlike u adsorpciji ispitivanih jedinjenja na odabranim MWCNT doprineće boljem razumevanju uticaja procesa funkcionalizacije MWCNT-a na adsorpciju.

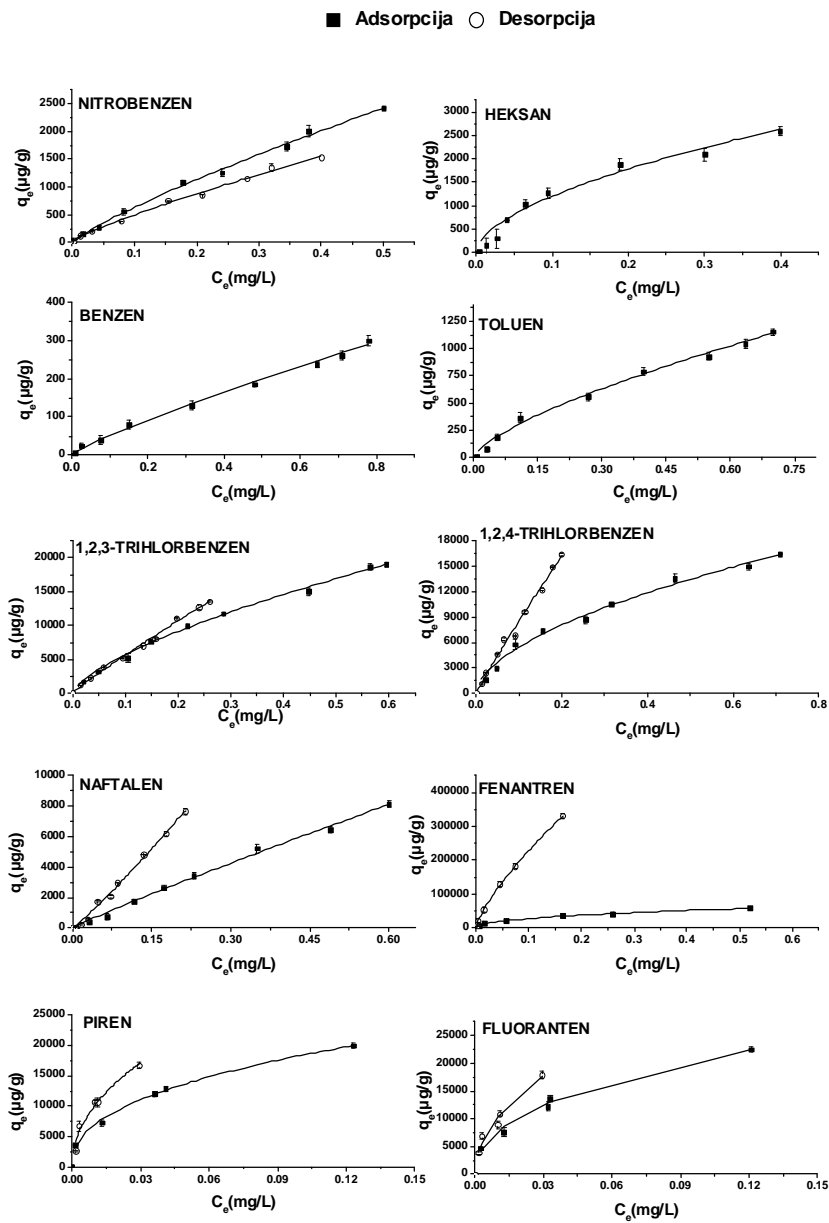
Pre postavke adsorpcionih eksperimenata bilo je potrebno utvrditi vreme za uspostavljanje adsorpciono-desorpcione ravnoteže. Stoga je vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže određeno na osnovu preliminarnih eksperimenata kinetike koji su trajali 48 h. Rezultati kinetike adsorpcije su prikazani na slici 16. Može se uočiti da se u slučaju svih ispitivanih organskih jedinjenja na svim adsorbentima adsorpciono-desorpciona ravnoteža uspostavlja već posle 1 h. Ipak, da bismo bili sigurni, u eksperimentima u kojima je praćena adsorpcija i desorpcija korišćeno je vreme uravnotežavanja od 3 h. Na kratko vreme potrebno za uspostavljanje adsorpciono-desorpcione ravnoteže ukazuju i drugi autori. Tako su autori Vermisoglou i sar. (2007) pokazali da se pri adsorpciji heksana na CNM adsorpciona ravnoteža uspostavlja već nakon 20-30 minuta.

Adorpcione i desorpcione izoterme za odabrana organska jedinjenja na OMWCNT, FMWCNT3h i FMWCNT6h prikazane su na slikama 17,18 i 19, redom. Na slikama su predstavljene srednje vrednosti dva određivanja za svaku tačku adsorpcione i desorpcione izoterme sa standardnom devijacijom. Dobijeni parametri adsorpcije i desorpcije prema Freundlich-ovom modelu su dati u tabeli 13. Vrednosti za adsorpcione parametre koje su date u tabeli 13 predstavljaju srednju vrednost dva merenja, a date su i odgovarajuće vrednosti standardne devijacije za dva merenja.

Iz rezultata datih u tabeli 13 može se zaključiti da Freundlich-ov model za adsorpcione i desorpcione izoterme daje zadovoljavajuće koeficijente korelacije ($R^2=0,914-0,999$) za ispitivane adsorbente i sve adsorbate.

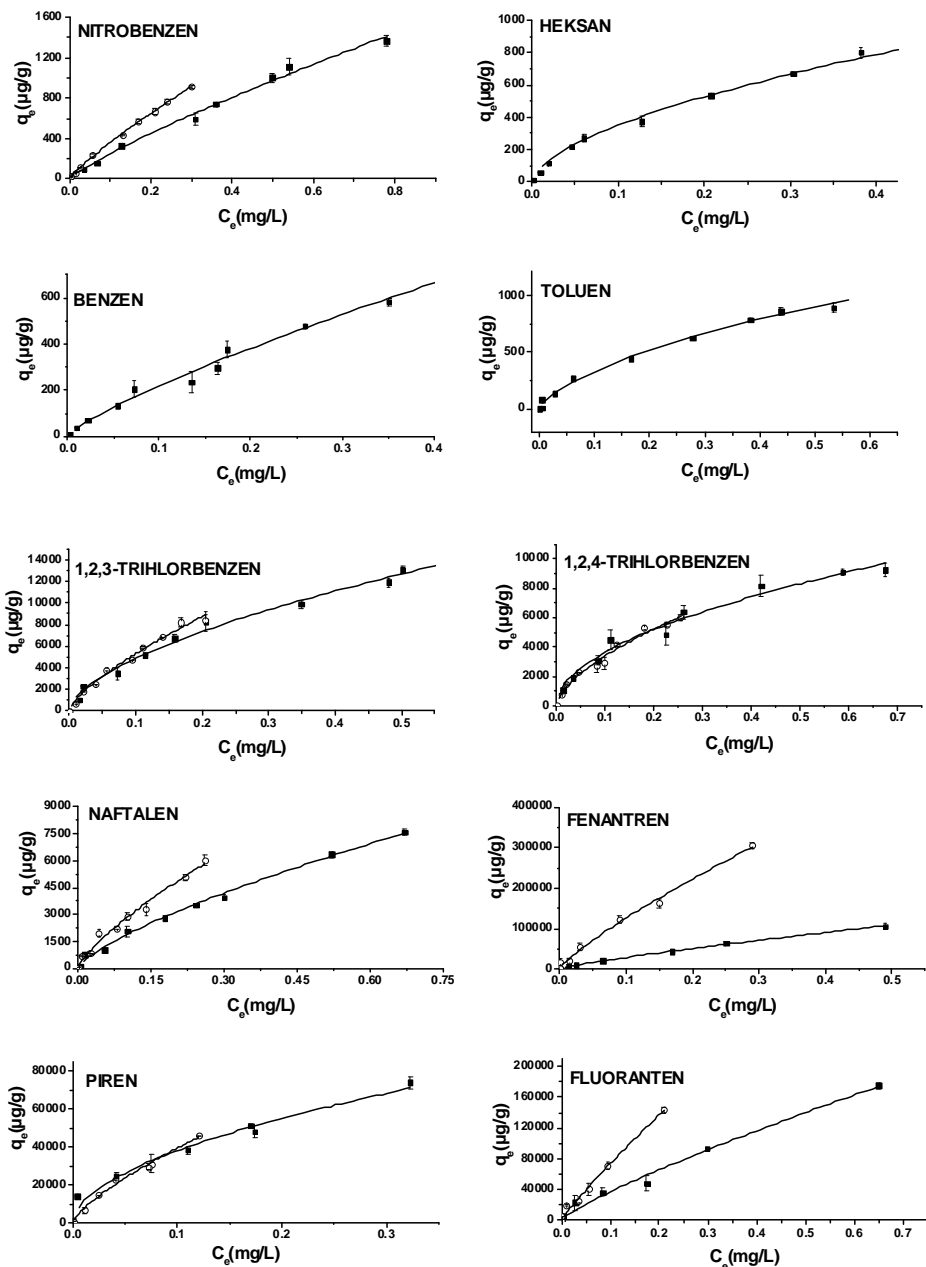


Slika 16. Kinetika adsorpcije ispitivanih jedinjenja na OMWCNT, FMWCNT3h i FMWCNT6h

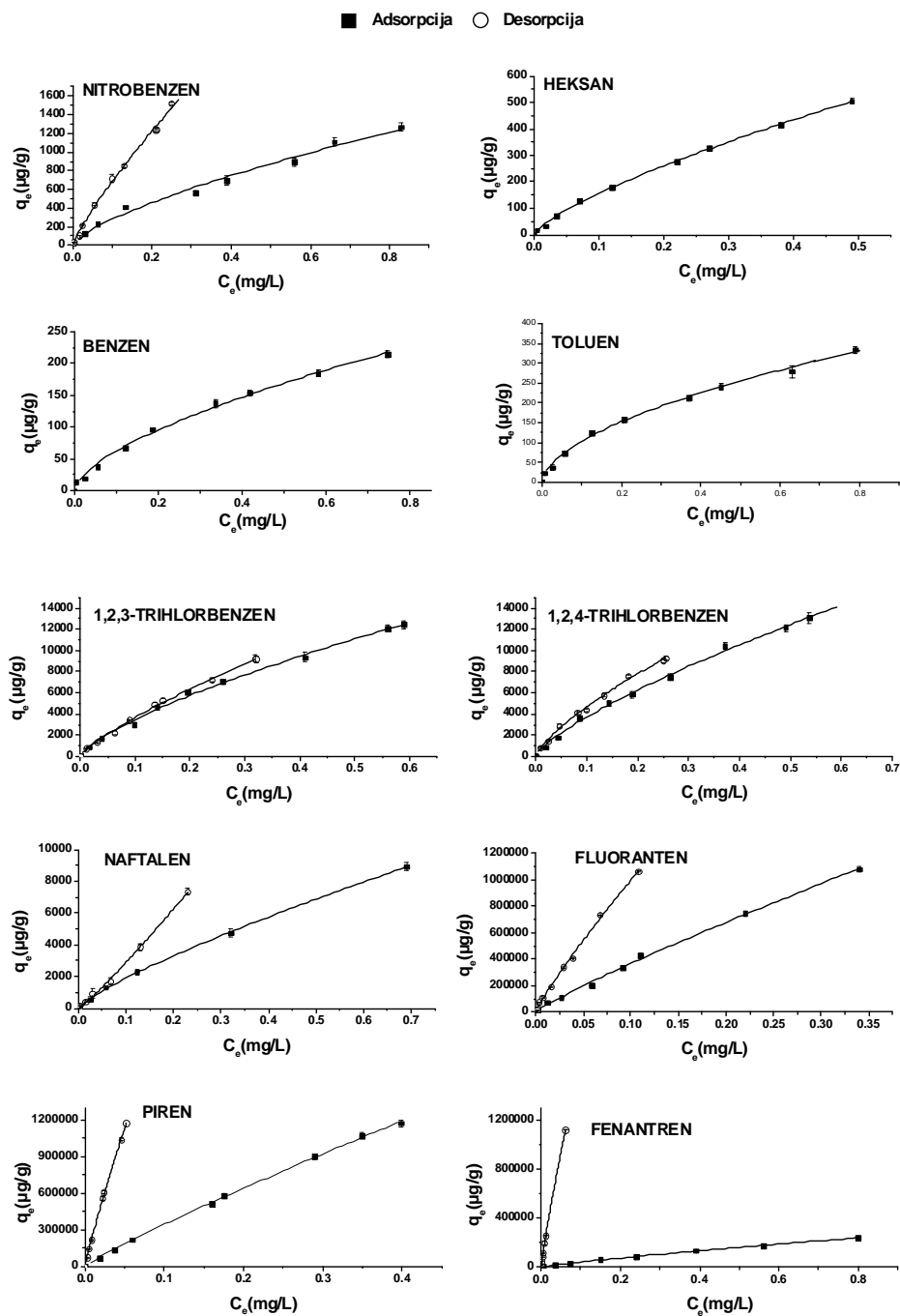


Slika 17. Adsorpcione i desorpcione izoterme svih ispitivanih jedinjenja na OMWCNT

■ Asorpcija ○ Desorpcija



Slika 18. Adsorpcione i desorpcione izoterme svih ispitivanih jedinjenja na FMWCNT3h



Slika 19. Adsorpcione i desorpcione izoterme svih ispitivanih jedinjenja na FMWCNT6h

Tabela 13. Parametri Freundlich-ovog modela za adsorpciju i desorpciju svih ispitivanih MWCNT i organskih jedinjenja

Jedinjenje	Nanomaterijal	R^2	n	$K_F/10^3 (\mu\text{g/g})/(\text{mg/l})^n$	$\log K_d$			
					$C_e (\text{mg/l})$			
					0,01Sw	0,05Sw	0,5Sw	
Nitrobenzen	Adsorpcija	OMWCNT	0,996	0,834 ($\pm 0,070$)	4,320 ($\pm 0,025$)	3,42	3,30	3,14
	Desorpcija		0,996	0,816 ($\pm 0,007$)	3,271 ($\pm 0,003$)	3,28	3,09	2,96
	Adsorpcija	FMWCNT3h	0,992	0,838 ($\pm 0,060$)	1,740 ($\pm 0,081$)	3,03	2,92	2,76
	Desorpcija		0,998	0,847 ($\pm 0,070$)	2,541 ($\pm 0,095$)	3,21	3,10	2,95
	Adsorpcija	FMWCNT6h	0,989	0,703 ($\pm 0,010$)	1,420 ($\pm 0,075$)	2,77	2,56	2,26
	Desorpcija		0,996	0,842 ($\pm 0,051$)	4,745 ($\pm 2,347$)	3,47	3,36	3,20
Heksan	Adsorpcija	OMWCNT	0,914	0,568 ($\pm 0,016$)	4,440 ($\pm 0,160$)	4,09	3,79	3,36
	Adsorpcija	FMWCNT3h	0,980	0,622 ($\pm 0,006$)	14,70 ($\pm 0,013$)	3,56	3,29	2,91
	Adsorpcija	FMWCNT6h	0,998	0,735 ($\pm 0,004$)	0,852 ($\pm 0,032$)	3,20	3,02	2,75
Benzen	Adsorpcija	OMWCNT	0,988	0,846 ($\pm 0,271$)	0,359 ($\pm 0,141$)	2,36	2,25	2,10
	Adsorpcija	FMWCNT3h	0,982	0,782 ($\pm 0,009$)	1,331 ($\pm 0,092$)	2,85	2,70	2,48
	Adsorpcija	FMWCNT6h	0,995	0,624 ($\pm 0,020$)	0,261 ($\pm 0,024$)	1,94	1,68	1,31

Jedinjenje		Nanomaterijal	R^2	n	$K_F/10^3$ ($\mu\text{g/g}/(\text{mg/l})^n$)	$\log K_d$		
						C_e (mg/l)		
						$0,01S_w$	$0,05S_w$	$0,5S_w$
Toluen	Adsorpcija	OMWCNT	0,989	0,733 ($\pm 0,074$)	1,470 ($\pm 0,225$)	2,95	2,75	2,46
	Adsorpcija	FMWCNT3h	0,983	0,703 ($\pm 0,010$)	1,401 ($\pm 0,020$)	2,87	2,59	2,21
	Adsorpcija	FMWCNT6h	0,996	0,561 ($\pm 0,010$)	0,374 ($\pm 0,021$)	2,26	1,95	1,51
1,2,3-trihlorbenzen	Adsorpcija	OMWCNT	0,992	0,676 ($\pm 0,013$)	27,10 ($\pm 0,549$)	4,60	4,37	4,11
	Desorpcija		0,995	0,918 ($\pm 0,006$)	46,72 ($\pm 2,098$)	4,71	4,65	4,57
	Adsorpcija	FMWCNT3h	0,985	0,560 ($\pm 0,004$)	19,30 ($\pm 0,032$)	4,49	4,21	3,88
	Desorpcija		0,977	0,795 ($\pm 0,006$)	34,0 ($\pm 0,212$)	4,64	4,49	4,29
	Adsorpcija	FMWCNT6h	0,996	0,718 ($\pm 0,040$)	18,20 ($\pm 2,749$)	4,41	4,21	3,93
	Desorpcija		0,996	0,793 ($\pm 0,072$)	22,81 ($\pm 1,162$)	4,46	4,32	4,11
1,2,4-trihlorbenzen	Adsorpcija	OMWCNT	0,979	0,565 ($\pm 0,002$)	19,90 ($\pm 0,080$)	4,48	4,18	3,73
	Desorpcija		0,990	0,937 ($\pm 0,005$)	73,32 ($\pm 1,909$)	4,89	4,85	4,78
	Adsorpcija	FMWCNT3h	0,972	0,511 ($\pm 0,010$)	11,80 ($\pm 0,141$)	4,28	3,94	3,44
	Desorpcija		0,973	0,618 ($\pm 0,056$)	14,12 ($\pm 1,980$)	4,31	4,04	3,66
	Adsorpcija	FMWCNT6h	0,998	0,747 ($\pm 0,090$)	20,70 ($\pm 1,410$)	4,42	4,25	3,99
	Desorpcija		0,996	0,738 ($\pm 0,094$)	25,51 ($\pm 2,051$)	4,52	4,34	4,08

Jedinjenje	Nanomaterijal	R^2	n	$K_F/10^3(\mu\text{g/g})/(\text{mg/l})^n$	$\log K_d$			
					C_e (mg/l)			
					$0,01Sw$	$0,05Sw$	$0,5Sw$	
Naftalen	Adsorpcija	OMWCNT	0,993	0,688 ($\pm 0,020$)	6,811 ($\pm 0,550$)	4,00	3,78	3,47
	Desorpcija		0,991	1,106 ($\pm 0,085$)	412,1 ($\pm 0,280$)	4,56	4,63	4,74
	Adsorpcija	FMWCNT3h	0,993	0,726 ($\pm 0,411$)	10,05 ($\pm 0,640$)	4,15	3,96	3,68
	Desorpcija		0,984	0,756 ($\pm 0,026$)	162,0 ($\pm 1,967$)	4,34	4,17	3,92
	Adsorpcija	FMWCNT6h	0,999	0,798 ($\pm 0,004$)	11,91 ($\pm 0,454$)	4,18	4,04	3,84
	Desorpcija		0,997	1,115 ($\pm 0,025$)	37,65 ($\pm 1,544$)	4,52	4,60	4,71
Fenantren	Adsorpcija	OMWCNT	0,993	0,449 ($\pm 0,100$)	77,80 ($\pm 5,313$)	5,88	5,50	4,94
	Desorpcija		0,999	0,749 ($\pm 0,133$)	1280 ($\pm 14,86$)	6,56	6,38	6,13
	Adsorpcija	FMWCNT3h	0,999	0,833 ($\pm 0,007$)	193,0 ($\pm 18,25$)	5,59	5,47	5,30
	Desorpcija		0,992	0,824 ($\pm 0,120$)	837,0 ($\pm 71,57$)	6,24	6,12	5,94
	Adsorpcija	FMWCNT6h	0,998	0,850 ($\pm 0,040$)	291,0 ($\pm 4,047$)	5,73	5,63	5,48
	Desorpcija		0,998	0,883 ($\pm 0,043$)	13280 ($\pm 241,5$)	7,33	7,25	7,13

Jedinjenje	Nanomaterijal	R^2	n	$K_F/10^3(\mu\text{g/g})/(\text{mg/l})^n$	$\log K_d$			
					C_e (mg/l)			
					0,01Sw	0,05Sw	0,5Sw	
Piren	Adsorpcija	OMWCNT	0,997	0,418 ($\pm 0,011$)	47,80 ($\pm 3,300$)	6,44	5,94	5,36
	Desorpcija		0,965	0,478 ($\pm 0,014$)	91,52 ($\pm 21,06$)	6,53	6,09	5,57
	Adsorpcija	FMWCNT3h	0,976	0,533 ($\pm 0,011$)	129,0 ($\pm 3,116$)	6,51	6,13	5,66
	Desorpcija		0,992	0,734 ($\pm 0,028$)	213,0 ($\pm 5,731$)	6,27	5,97	5,62
	Adsorpcija	FMWCNT6h	0,999	0,897 ($\pm 0,010$)	2710 ($\pm 124,3$)	6,73	6,66	6,55
	Desorpcija		0,998	0,900 ($\pm 0,013$)	16822 ($\pm 150,5$)	7,51	7,44	7,34
Fluoranten	Adsorpcija	OMWCNT	0,959	0,449 ($\pm 0,023$)	56,00 ($\pm 6,863$)	6,28	5,88	5,31
	Desorpcija		0,933	0,521 ($\pm 0,055$)	10,95 ($\pm 26,62$)	6,36	6,01	5,50
	Adsorpcija	FMWCNT3h	0,989	0,827 ($\pm 0,011$)	248,0 ($\pm 22,83$)	5,86	5,74	5,57
	Desorpcija		0,991	1,163 ($\pm 0,025$)	573,0 ($\pm 18,42$)	6,06	5,98	5,87
	Adsorpcija	FMWCNT6h	0,997	0,883 ($\pm 0,004$)	2810 ($\pm 79,60$)	6,76	6,68	6,57
	Desorpcija		0,994	0,784 ($\pm 0,045$)	5328 ($\pm 679,1$)	7,30	7,15	6,94

Ispitivani adsorbenti dali su nelinearne izoterme ($n=0,418-0,918$), osim kod desorpcije naftalena (OMWCNT i FMWCNT6h) i fluorantena (FMWCNT3h) gde su vrednosti n bile oko 1,100. Nelinearnost dobijenih izoterma ukazuje da afinitet adsorpcije adsorbenta opada sa porastom koncentracije ispitivanih jedinjenja.

Dobijeni poredak linearnosti za OMWCNT bio je sledeći: piren (0,418) < fluoranten (0,449) \approx fenantren (0,449) < 1,2,4-trihlorbenzen (0,565) < heksan (0,568) < 1,2,3-trihlorbenzen (0,676) < naftalen (0,688) < toluen (0,733) < nitrobenzen (0,834) < benzen (0,846). U slučaju FMWCNT3h linearnost raste u sledećem nizu: 1,2,4-trihlorbenzen (0,511) < piren (0,533) < 1,2,3-trihlorbenzen (0,560) < heksan (0,622) < toluen (0,703) < naftalen (0,726) < benzen (0,782) < fluoranten (0,827) < fenantren (0,833) < nitrobenzen (0,838), dok je u slučaju FMWCNT6h linearnost rasla u nizu: toluen (0,561) < benzen (0,624) < nitrobenzen (0,703) < 1,2,3-trihlorbenzen (0,718) < heksan (0,735) < 1,2,4-trihlorbenzen (0,747) < naftalen (0,798) < fenantren (0,850) < fluoranten (0,883) < piren (0,897).

Interesantno je uočiti da je za hidrofobniji adsorbent (OMWCNT) u slučaju ispitivanih PAH-ova dobijena najveća nelinearnost ($n=0,418-0,688$) odnosno sa porastom polarnosti adsorbenta linearnost je raste ($n=0,798-0,897$).

Adsorpcioni koeficijenti (K_F) nalaze se u opsegu od $0,359 \cdot 10^3$ do $2810 \cdot 10^3$ za sva ispitivana jedinjenja i sve adsorbente (tabela 13). Najviše vrednosti za adsorpcione koeficijente dobijene su za jedinjenja iz grupe PAH-ova na FMWCNT6h. Međutim, s obzirom da direktno poređenje K_F vrednosti nije moguće zbog njihovih različitih jedinica, a koje su posledica nelinearnosti adsorpcionih izoterma, izračunati su koeficijenti raspodele za tri odabrane ravnotežne koncentracije ($C_e = 0,01S_W$, $0,05S_W$ i $0,5S_W$) koristeći jednačine (2 i 3) i Freundlich-ove parametre date u tabeli 13. Ravnotežne koncentracije su odabrane tako da pokriju širok opseg ravnotežnih koncentracija, od veoma niskih (1% rastvorljivosti u vodi) do visokih (oko 50% rastvorljivosti u vodi).

Dobijene K_d vrednosti pokazuju opadajući trend od OMWCNT do FMWCNT6h za heksan, monoaromatična jedinjenja i nitrobenzen, pri svim odabranim ravnotežnim koncentracijama. Međutim, u slučaju PAH-ova dobijen je suprotan trend, odnosno K_d vrednosti rastu od OMWCNT do FMWCNT6h. $\log K_d$ vrednosti za hidrofobniji OMWCNT kreću se u opsegu od 2,10-6,44 dok su $\log K_d$ vrednosti za FMWCNT3h i FMWCNT6h u opsegu od 2,21-6,51 i 1,31-6,76, redom. Interesantno je uočiti da su najveći afiniteti adsorpcije dobijeni za PAH-ove na svim ispitivanim adsorbentima. K_d vrednosti za adsorpciju svih ispitivanih jedinjenja na MWCNT-u nalaze se u opsegu vrednosti koje su dobili Chen i sar. (2007) za adsorpciju alifatičnih i monoaromatičnih jedinjenja, PAH-ova i nitrobenzena na MWCNT-u.

Razlog većeg afiniteta adsorpcije PAH-ova na oba FMWCNT-a može biti posledica povećanja specifične površine adsorbenta. Poznato je da u procesu funkcionalizacije MWCNT-a dolazi do uvođenja kiseoničnih funkcionalnih grupa (karboksilnih i fenolnih) i povećanja polarnosti površine, što može dovesti do formiranja dodatnih adsorpcionih mesta i promeniti disperzivno agregatni status ispitivanih MWCNT-a. Na značaj površine adsorbenta i interakcija između organskih molekula i površine MWCNT-a ukazuju i drugi autori (Yang et al., 2006; Wang et al., 2009). U sledećem poglavlju biće detaljnije razmatrani efekti funkcionalizacije ispitivanih adsorbentata na adsorpciju.

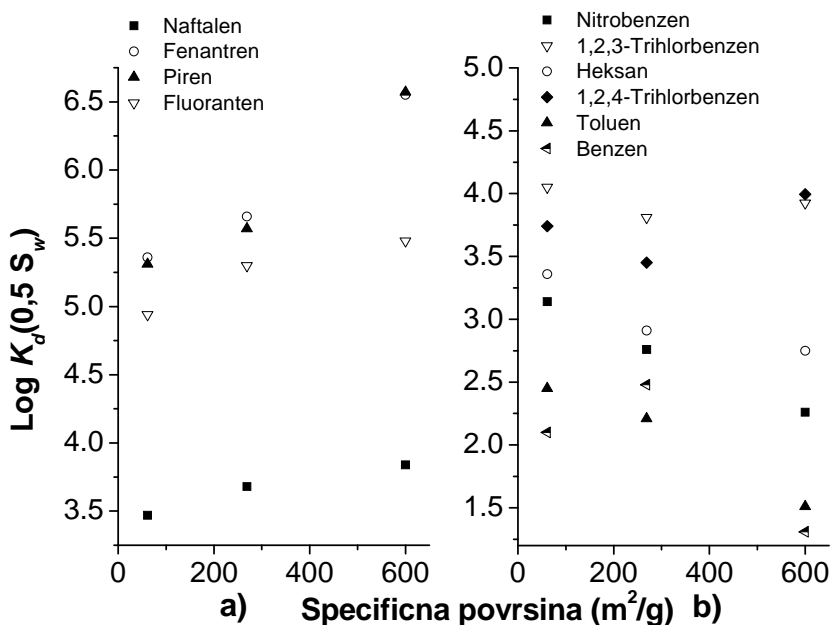
4.2.1. Efekat funkcionalizacije MWCNT-a na adsorpciju organskih jedinjenja

Rezultati su pokazali da se kao posledica oksidacije MWCNT-a menjaju fizičke osobine adsorbenta, odnosno nakon oksidacije SP i ZP svih ispitivanih MWCNT-a je porasla. Kao posledica porasta vremena oksidacije, nove pore mogu biti formirane ili krajevi nanocevi FMWCNT-a mogu se otvoriti, povećavajući tako SP i ZP u poređenju sa OMWCNT. Dodatno, analize FTIR spektara i Boemove titracije oba FMWCNT-a ukazuju na prisustvo kiseoničnih (fenolnih, karboksilnih i laktonskih) funkcionalnih grupa. Hidrofobne karakteristike CNT-a indukuju sušenje i istiskivanje intersticijalne vode duž njihove ose što

utiče na njihovo agregatno stanje (Walther et al., 2004). Tako CNT teže da formiraju velike agregate u vodi kao posledica delovanja privlačnih sila između čestica, uglavnom Londonovih disperzionih sila, što uzrokuje njihovu precipitaciju. Naime, funkcionalizacijom se smanjuje agregacija kroz smanjenje sternih smetnji uvođenjem polarnih funkcionalnih grupa koje povećavaju hidrofilnost inače nepolarnih nanočestica. Na taj način funkcionalizacija površine može promeniti pristupačnost i adsorpcijski afinitet MWCNT-a prema adsorbatu.

U cilju ispitivanja uticaja SP na adsorpciju organskih molekula, koeficijent raspodele (K_d za $0,5S_w$ rastvorljivosti datog jedinjenja u vodi) je koreliran sa SP ispitivanih adsorbenta (slika 20). Dobijeni rezultati ukazuju da afinitet adsorpcije K_d za ispitivane PAH-ove raste sa povećanjem SP adsorbenta (slika 20a), dok je suprotan trend dobijen za heksan, toluen i nitrobenzen (slika 20b). U slučaju benzena i trihlorbenzena između K_d i površine adsorbenta nije uočen jasan trend (slika 20b).

Opadajući trend K_d sa povećanjem SP u slučaju heksana, toluena i nitrobenzena, može se objasniti na sledeći način: ovi molekuli su relativno mali u poređenju sa molekulima PAH-ova, što može prouzrokovati da ovi molekuli mogu penetrirati u pore ispitivanih MWCNT-a. Uvođenjem hidroksilnih (fenolnih) i karboksilnih grupa može se smanjiti pristupačnost efektivnih mesta u mezoporama MWCNT-a koje su prvobitno bile dostupne za manje molekule (kao što je heksan), ali nedostupne za velike molekule (kao što su PAH-ovi), što prouzrokuje da afinitet FMWCNT-a za manje molekule opada uprkos porastu specifične površine. Dobijeni rezultati ukazuju da OMWCNT pokazuje najveći afinitet za manja ispitivana organska jedinjenja, a da sa povećanjem udela kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini opada adsorpcija ovih organskih jedinjenja. Rezultati sugerišu da mehanizam difuzije u pore adsorbenta dominantno kontroliše adsorpciju malih organskih jedinjenja na MWCNT-u. Nasuprot tome, K_d za PAH-ove raste od OMWCNT do FMWCNT6h, što ukazuje da difuzija u pore nije dominantan mehanizam koji kontroliše adsorpciju PAH-ova na MWCNT-u.



Slika 20. Odnos između SP adsorbenta i K_d vrednosti a) PAH-ova i b) ostalih ispitivanih jedinjenja

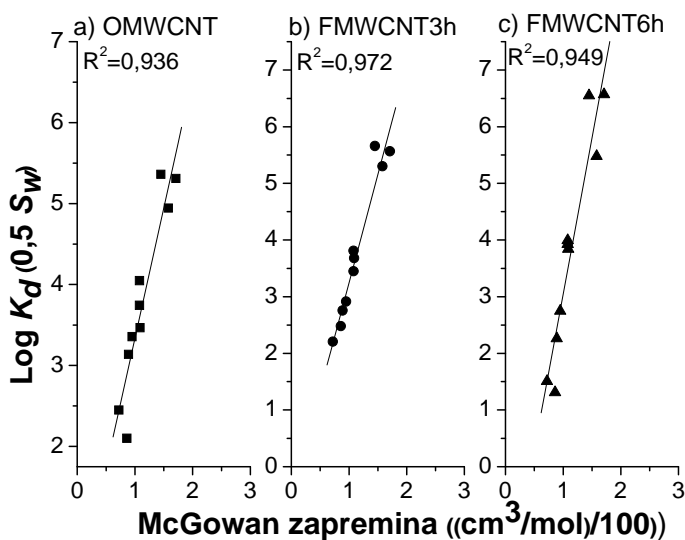
Dobijeni rezultati u skladu su sa istraživanjima Yang i sar. (2006) i Wang i sar. (2009) koji ukazuju da difuzija u pore MWCNT-a nije dominantan mehanizam koji kontroliše adsorpciju PAH-ova na MWCNT, što ukazuje na značaj površine i površinskih interakcija. Ovo potkrepljuju i dobijeni rezultati koji pokazuju pozitivnu korelaciju K_d i SP. Dodatno, sa povećanjem kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa (karboksilnih i fenolnih) na površini MWCNT-a adsorpcija PAH-ova raste, što ukazuje da sinergistički efekti površine i funkcionalnih grupa na površini adsorbenta kontrolišu njihovu adsorpciju. Ovo je u skladu sa istraživanjima nekoliko grupa istraživača (Ribeiro et al., 2010; Oliveira et al., 2012; Silva et al., 2012; Quispe et al., 2012).

Razlog bolje adsorpcije PAH-ova može biti posledica veće kontaktne površine planarnih molekula PAH-ova i površine MWCNT-a. Jedan od mehanizama adsorpcije PAH-ova uključuje π - π EDA interakcije između π -elektronskog sistema molekula PAH i π -elektronskog sistema na

površini MWCNT. Jačina ovih π - π EDA interakcija zavisi od kontaktne površine između aromatičnog molekula i površine MWCNT-a. Tako, molekul pirena koji sadrži četiri kondezovana aromatična prstena ima veliki π -elektronski sistem koji putem π - π EDA interakcija bolje interaguje duž ose nanocevi, u odnosu na monoaromatična jedinjenja. Stoga, razlike u afinitetu adsorpcije mogu biti prouzrokovane razlikama u intezitetu interakcija između molekula i površine MWCNT-a. Na slična zapažanja ukazuju i Gotovac i sar. (2007a) koji su uočili da adsorpcija zavisi od veličine π -elektronskog konjugovanog sistema organskih molekula adsorbovanih na površini SWCNT-a.

U cilju ispitivanja uticaja veličine ispitivanih molekula na adsorpciju, dobijene vrednosti K_d (za $0,5S_W$) su korelirane sa veličinom molekula izraženom kao McGowan-ova zapremina. Uočena je pozitivna korelacija za sve ispitivane MWCNT (slika 21). Uočena pozitivna korelacija znači da sa porastom zapremine molekula raste K_d pri čemu su koeficijenti korelacije iznosili $R^2=0,936$, $R^2=0,972$ i $R^2=0,949$ za OMWCNT, FMWCNT3h i FMWCNT6h, redom. Najniže K_d vrednosti dobijene su za male molekule, kao što su benzen, toluen i heksan, a najviše za PAH-ove. Ovi rezultati ukazuju na to da bolja kontaktna površina između većih molekula i površine ispitivanih MWCNT-a doprinosi boljoj adsorpciji.

Pored veličine molekula na interakcije između organskih molekula i MWCNT-a utiče i sama geometrija organskih molekula. Tako su Gotovac i sar. (2007a) proučavali adsorpciju fenantrena i tetracena na SWCNT-u pri čemu su utvrdili da postoji značajna razlika između adsorpcije tetracena i fenantrena izazvana slabijom interakcijom fenantrena zbog efekta zakrivljenosti površine nanocevi. Naime, zaključeno je da fenantren kao planarni nelinearni molekul ima manji kontakt sa zakrivljenom površinom u odnosu na pravougaoni dugački molekul tetracena. Dobijeni rezultati su u skladu sa studijom drugih autora koje su pokazale da linearni ugljovodonici, planarni i linearno-planarni molekuli imaju bolju kontaktnu površinu sa površinom CNT-a (Mao and Sinnott, 2001; Liu et al., 2008).



Slika 21. Korelacija K_d vrednosti ispitivanih organskih jedinjenja na a) OMWCNT; b) FMWCNT3h; c) FMWCNT6h i McGowan-ove zapremine molekula

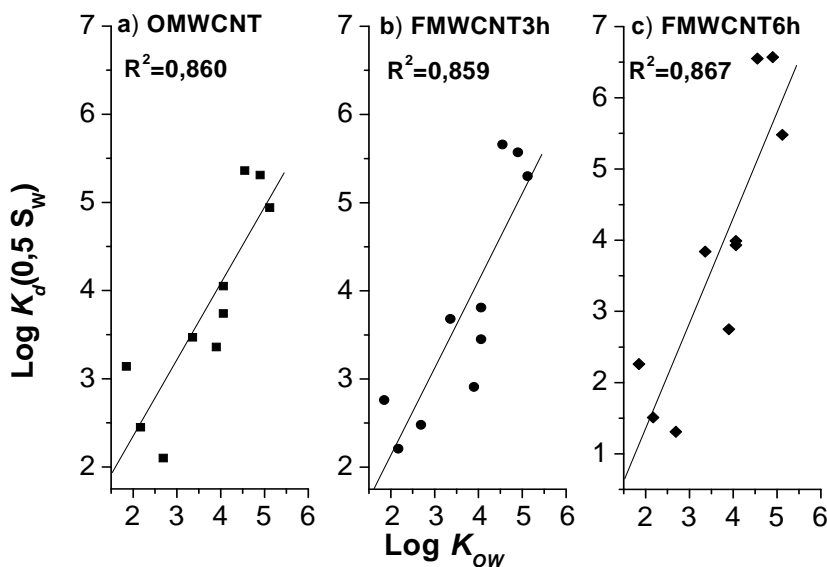
4.2.2. Uloga hidrofobnih interakcija u ukupnom mehanizmu adsorpcije organskih jedinjenja na ispitivanim MWCNT

Mnogi autori ukazuju na značaj hidrofobnih interakcija u adsorpciji organskih molekula na MWCNT-u. Hidrofobne interakcije predstavljaju dominantan mehanizam adsorpcije PAH-ova, proteina, naftalena, kiselih herbicida i streptavidina na CNT-u (*Chen et al., 2003; Gotovac et al., 2007a; Pyrzyńska et al., 2007; Balavoine et al., 1999; Wang et al., 2008a; Yang et al. 2006; Wang et al. 2009*).

Kako bi se ispitaio uticaj hidrofobnih interakcija u ukupnoj adsorpciji ispitivanih organskih jedinjenja na MWCNT-u, hidrofobnost molekula izražena preko $\log K_{OW}$ korelirana je sa K_d vrednostima (za $C_e=0,5S_w$) (slika 22).

Svi ispitivani adsorbenti pokazali su pozitivnu korelaciju između hidrofobnosti molekula i afiniteta adsorpcije, pri čemu je za sve adsorbente dobijen sledeći niz: toluen < benzen < nitrobenzen < heksan < naftalen < trihlorbenzen < fenantren < fluoranten < piren, ukazujući da afinitet adsorpcije raste sa hidrofobnošću molekula. Jedini izuzetak u

dobijenom nizu predstavlja nitrobenzen koji pokazuje veći afinitet adsorpcije nego što bi se očekivalo na osnovu $\log K_{OW}$ ($\log K_{OW} = 1,85$). Koeficijenti korelacije za OMWCNT, FMWCNT3h i FMWCNT6h bili su $R^2 = 0,860$, $0,859$ i $0,867$, redom.

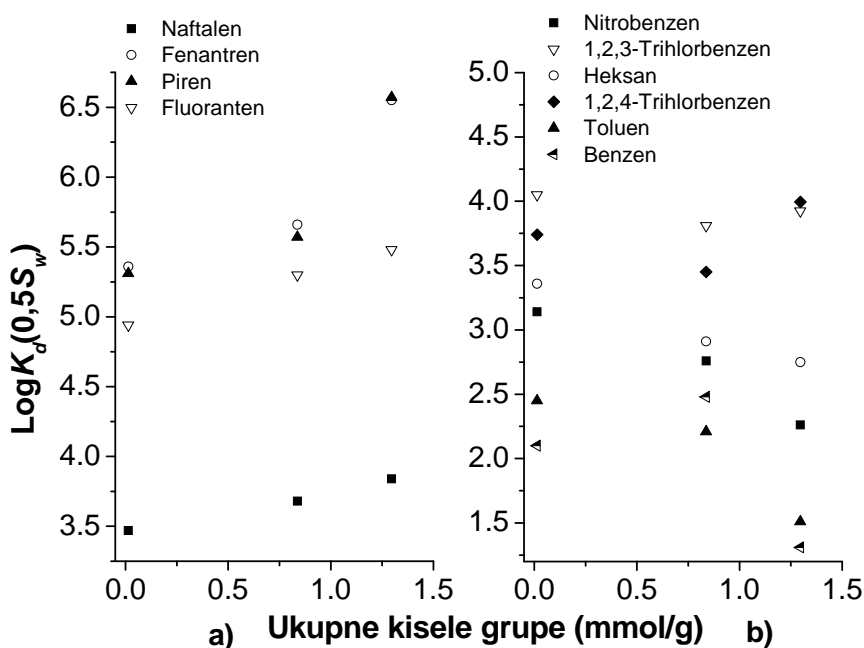


Slika 22. Odnos između K_d vrednosti ispitivanih jedinjenja na a) OMWCNT; b) FMWCNT c) FMWCNT6h i odgovarajućih $\log K_{OW}$

Pozitivna korelacija između hidrofobnosti molekula i afiniteta adsorpcije ukazuje da hidrofobne interakcije dominantno kontrolišu adsorpciju ispitivanih nepolarno alifatičnih, monoaromatičnih i PAH jedinjenja. Dodatno, dobijene K_d vrednosti opadaju sa povećanjem polarosti adsorbenta za sva ispitivana jedinjenja, osim za PAH-ove, od OMWCNT do FMWCNT6h (slika 23). Ovi rezultati ukazuju na značaj hidrofobnih interakcija u ukupnom mehanizmu adsorpcije. Na taj način, najpolaraniji adsorbent FMWCNT6h ima relativno niže K_d vrednosti u poređenju sa OMWCNT koji pokazuje znatno veći afinitet adsorpcije, osim za PAH-ove.

U slučaju nitrobenzena dobijen je mnogo veći afinitet adsorpcije u odnosu na jedinjenja sa sličnim ili čak višim vrednostima K_{OW} . Niži

afinitet adsorpcije u slučaju nitrobenzena bio bi očekivan ukoliko bi hidrofobne interakcije bile dominantan mehanizam koji kontrolira adsorpciju. Na slična zapažanja ukazuju i drugi autori (*Chen et al., 2007*) čiji rezultati su pokazali da je afinitet adsorpcije u slučaju nitrobenzena viši od afiniteta adsorpcije benzena, toluena i trihlorbenzena na MWCNT-u. Ista grupa autora sugerira da hidrofobne interakcije nisu jedine interakcije koje kontroliraju adsorpciju organskih molekula na MWCNT-u. Oni su ispitivali adsorpciju organskih molekula različite hidrofobnosti i strukture na SWCNT-u i MWCNT-u i nisu uočili korelaciju između adsorpcije i hidrofobnosti adsorbata. Dodatno, Pan i Xing (*2008*) analizom literaturnih podataka utvrdili su izostanak korelacije između adsorpcije i hidrofobnosti molekula.



Slika 23. Odnos između ukupnih kiselih grupa na površini adsorbenta i K_d vrednosti
a) PAH-ova i b) ostalih ispitivanih jedinjenja

Na osnovu dobijenih rezultata i rezultata drugih autora (*Ribeiro et al., 2010; Cerqueira et al., 2011; Silva et al., 2009; Quispe et al., 2012*) može se zaključiti da hidrofobne interakcije imaju važnu ulogu u

adsorpciji organskih jedinjenja na MWCNT-u. Međutim, njihova uloga je uslovljena ne samo hidrofobnošću datog jedinjenja već zavisi i od hidrofobnosti adsorbenta. Prema tome, hidrofobne interakcije same ne mogu u potpunosti objasniti interakcije između svih ispitivanih organskih molekula i MWCNT-a. Stoga će u nastavku biti ispitana uloga drugih interakcija u ukupnom mehanizmu adsorpcije.

4.2.3. Uloga π - π interakcija u ukupnom mehanizmu adsorpcije organskih jedinjenja na ispitivanim MWCNT

S obzirom da su rezultati pokazali da se adsorpcija ne može u potpunosti objasniti hidrofobnim interakcijama neophodno je ispitati doprinos specifičnih interakcija, a naročito za molekule sa aromatičnom strukturom koji se mogu ponašati kao dobri elektron donori u interakcijama sa CNM. U cilju ispitivanja doprinosa π - π EDA interakcija u adsorpciji odabranih jedinjenja na ispitivanim CNM, K_d vrednosti za tri ravnotežne koncentracije ($C_e=0,01S_w$; $0,05S_w$; $0,5S_w$) za set ispitivanih organskih molekula su normalizovane sa njihovom hidrofobnošću izraženom preko vrednosti K_{OW} . Dobijeni K_d/K_{OW} odnosi za tri ravnotežne koncentracije za sve ispitivane adsorbente predstavljeni su u tabeli 14.

Nakon normalizacije, dobijeni odnosi K_d/K_{OW} (za $C_e=0,5S_w$) za sve ispitivane MWCNT rastu u sledećem nizu: heksan < monoaromatični < PAH < nitrobenzen, osim za FMWCNT6h gde je najveći K_d/K_{OW} dobijen za PAH-ove. Najniže K_d/K_{OW} vrednosti dobijene su za heksan, što je i očekivano, s obzirom da heksan kao alifatično jedinjenje može formirati samo hidrofobne interakcije, dok ostala ispitivana jedinjenja mogu formirati kako hidrofobne tako i π - π interakcije sa MWCNT-om.

Dobijeni rezultati ukazuju na to da se udeo π - π EDA interakcija najviše uočava kod nitrobenzena što se može objasniti prisustvom nitro grupe koja poseduje jak negativni induktivni i rezonantni efekat. Oni prouzrokuju smanjenje elektronske gustine što čini aromatični prsten elektron deficitarnim i odličnim elektron akceptorom. Ovo favorizuje formiranje π - π EDA interakcija sa elektronski bogatom površinom MWCNT. Kod funkcionalizovanih MWCNT moguće je dodatno formiranje H-veze između nitro grupe koja je dobar H-akceptor i

funkcionalnih grupa na površini MWCNT (npr. –OH, –COOH) koje su dobri H-donori. Sve ovo dovodi do bolje adsorpcije nitrobenzena nego kada bi se samo u obzir uzela hidrofobnost.

Tabela 14. Vrednosti K_d/K_{OW} za tri različite ravnotežne koncentracije na svim MWCNT

Jedinjenje	Nanomaterijal	K_d/K_{OW}		
		$C_e(mg/l) S_w$		
		$0,01 S_w$	$0,05 S_w$	$0,5 S_w$
Nitrobenzen	OMWCNT	37,2	28,5	19,4
	FMWCNT3h	15,2	11,7	8,04
	FMWCNT6h	8,26	5,12	2,58
Benzene	OMWCNT	1,56	1,21	0,85
	FMWCNT3h	4,80	3,38	2,04
	FMWCNT6h	0,60	0,33	0,14
Heksan	OMWCNT	1,55	0,77	0,26
	FMWCNT3h	0,45	0,25	0,10
	FMWCNT6h	0,20	0,13	0,07
Toluen	OMWCNT	1,83	1,14	0,57
	FMWCNT3h	1,50	0,80	0,33
	FMWCNT6h	0,37	0,18	0,07
1,2,3-trihlorbenzen	OMWCNT	3,45	2,05	0,97
	FMWCNT3h	2,69	1,41	0,56
	FMWCNT6h	2,21	1,41	0,73
1,2,4- trihlorbenzen	OMWCNT	2,65	1,32	0,48
	FMWCNT3h	1,66	0,76	0,25
	FMWCNT6h	2,31	1,54	0,86
Naftalen	OMWCNT	4,33	2,62	1,28
	FMWCNT3h	6,12	3,94	2,09
	FMWCNT6h	6,66	4,81	3,02
Fenantren	OMWCNT	21,4	8,82	2,48
	FMWCNT3h	10,9	8,30	5,65
	FMWCNT6h	15,2	11,9	8,48
Piren	OMWCNT	28,2	11,1	2,89
	FMWCNT3h	35,6	16,8	5,74
	FMWCNT6h	67,4	57,1	45,1
Fluoranten	OMWCNT	13,2	5,26	1,42
	FMWCNT3h	15,2	3,80	2,55
	FMWCNT6h	40,2	33,3	25,4

Kada se u obzir uzme pH na kojima su eksperimenti izvedeni i ako se zna da je pK_a za fenolne grupe oko 9,90 (*Chen et al., 2008b*) može se uočiti da je nedisosovan oblik dominantan u slučaju fenolnih grupa. Stoga, fenolne grupe na površini adsorbenta su nedisosovane i mogu formirati H-vezu sa nitroaromatičnim jedinjenjima. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima dobijenim za Boemovu titraciju koji pokazuju da su fenolne grupe dominantne (64,6%) u odnosu na ukupni sadržaj kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini FMWCNT3h. Dobijeni rezultati ukazuju da u adsorpciji nitroaromatičnih jedinjenja, fenolne grupe imaju važnu ulogu u ukupnom mehanizmu adsorpcije.

S druge strane, veoma izražene π - π EDA interakcije između PAH-ova i najpolarnijeg adsorbenta, FMWCNT6h, mogu se objasniti na sledeći način: PAH-ovi su snažni elektron-donori, dok uvedene karboksilne grupe (51,8% u odnosu na ukupan sadržaj kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa) čine FMWCNT6h boljim elektron-akceptorom, što rezultuje formiranjem snažnih π - π EDA interakcija između PAH-ova i površine adsorbenta. Na taj način, adsorpcija raste za elektron-donore kao što su PAH-ovi, a opada za elektron-akceptore kao što su nitroaromatična jedinjenja. Veća adsorpcija PAH-ova na adsorbentu koji ima najveći sadržaj karboksilnih funkcionalnih grupa ukazuje da ove funkcionalne grupe igraju važnu ulogu u ukupnom mehanizmu adsorpcije PAH-ova.

Na slične rezultate ukazuju Wang i sar. (2010) koji su ispitivali adsorpciju različitih organskih jedinjenja na MWCNT-u i pri tome su uočili da sa dodatkom kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini MWCNT-a adsorpcija raste za elektron-donore (PAH-ove), a opada za elektron akceptore (nitroaromatična jedinjenja).

Mnoga istraživanja potvrđuju snažan uticaj π - π EDA interakcija u adsorpciji PAH-ova na aromatičnim strukturama. Tako su autori Gauthier i sar. (1987), Kukkonen i Oikari (1991), Chin i sar. (1997) i Nanny i Maza (2001) ispitivali adsorpciju PAH-ova na huminskim supstancama pri čemu je dobijena pozitivna korelacija između afiniteta adsorpcije i sadržaja aromatičnih struktura. Rezultati ovih istraživanja su objašnjeni specifičnim interakcijama. Autori Wijnja i sar. (2004) su istraživali

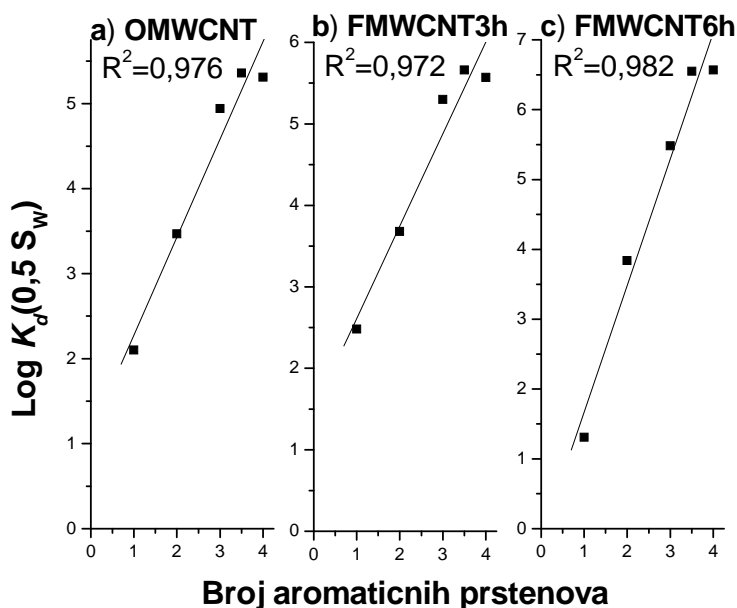
mogućnost formiranja π - π EDA interakcija između fenantrena i jednostavnih molekula sa elektron-akceptorskim osobinama (hinoni i N-heteroaromatični katjoni) kao modelima fragmenata prirodnih organskih materija. Oni su uočili da se najjače interakcije fenantrena uspostavljaju sa policikličnim aromatičnim jedinicama huminskih supstanci za koje su vezane grupe sa elektron privlačnim osobinama.

Na osnovu rezultata iz tabele 14 može se uočiti da su najveće vrednosti za sva ispitivana jedinjenja dobijena za najniže koncentracije, a sa porastom koncentracije K_d/K_{OW} vrednosti opadaju. Najveće vrednosti za najniže koncentracije ukazuju da su pri nižim koncentracijama adsorbata dominantne π - π EDA interakcije, te da sa porastom koncentracije adsorbata raste uloga drugih interakcija, prvenstveno hidrofobnih interakcija. Molekuli adsorbata će prvo okupirati visoko energetska adsorpciona mesta pri niskim koncentracijama adsorbata, što rezultuje time da u oblasti niskih koncentracija adsorpcioni mehanizam dominira nad raspodelom (*Gunasekara et al., 2003*). Prema tome, više različitih mehanizama se odigrava simultano pri adsorpciji organskih molekula na MWCNT-u.

Do sličnih zaključaka su došli Wang i sar. (*2010*) koji su ispitivali adsorpciju atrazina, fenantrena i lindana na različito oksidovanom MWCNT-u, pri čemu su dobijeni direktni dokazi o značaju višestrukih mehanizama, u koje spadaju hidrofobne, π - π interakcije i formiranje H-veze, u adsorpciji organskih jedinjenja na MWCNT-u.

Interesantno je uočiti da sa povećanjem broja benzenovih prstenova u molekulu raste i uticaj π - π EDA interakcija od benzena do pirena na svim ispitivanim MWCNT. Ukoliko se broj prstenova nesupstituisanih aromatičnih jedinjenja korelira sa K_d vrednostima (za $C_e=0,5S_W$) za sve ispitivane MWCNT dobija se dobra korelacija, koeficijenti korelacije su $R^2=0,976$ i $R^2=0,972$, $R^2=0,982$ (slika 24). Pozitivna korelacija ukazuje da sa porastom broja aromatičnih prstenova raste i afinitet za adsorpciju što potvrđuje značaj π - π EDA interakcija u ukupnom mehanizmu adsorpcije aromatičnih molekula. Dobijeni rezultati su u skladu sa istraživanjem Tournus i sar. (*2005*) koji su ukazali da π - π interakcije

između aromatičnih jedinjenja i CNT-a rastu sa brojem aromatičnih prstenova u molekulu.



Slika 24. Odnos između broja aromatičnih prstenova i afiniteta adsorpcije

Dodatno, ukoliko se posmatraju samo derivati benzena (nitrobenzen, toluen i trihlorbenzen) najveći značaj π - π EDA interakcija postoji kod nitrobenzena na svim ispitivanim adsorbentima, a najmanji ili se ne uočava kod toluena. Različit udeo π - π EDA interakcija u adsorpciji nitrobenzena, trihlorbenzena i toluena verovatno je posledica postojanja različitih supstituenata na molekulu benzena koji izazivaju različite elektronske efekte u aromatičnom sistemu.

Tako, $-\text{CH}_3$ zbog pozitivnog induktivnog efekta u molekulu toluena dovodi do povećanja elektronske gustine u aromatičnom prstenu, što ne pogoduje formiranju π - π EDA interakcija. Atomi hlora u trihlorbenzenu ispoljavaju negativni induktivni efekat koji smanjuje elektronsku gustinu u prstenu. Kao što je ranije objašnjeno najveće smanjenje elektronske gustine dešava se u molekulu nitrobenzena zbog negativnog induktivnog, ali i negativnog rezonantnog efekta. Ovi efekti smanjuju elektronsku gustinu i čine trihlorbenzene i nitrobenzen boljim elektron akceptorima

što favorizuje π - π EDA interakcije. Uticaj supstituenata na π - π EDA interakcije raste u sledećem nizu: $-\text{CH}_3 < -\text{Cl} < -\text{NO}_2$ odnosno sa porastom elektron-privlačnog efekta supstituenta raste i uticaj π - π EDA interakcija.

Međutim, ukoliko se porede π - π EDA interakcije između izomera trihlorbenzena, može se zaključiti da su u oba slučaja izraženije π - π EDA interakcije dobijene za 1,2,3-trihlorbenzen u odnosu na 1,2,4-trihlorbenzen, što ukazuje da je i pozicija supstituisanih atoma značajna za mehanizam adsorpcije. U prilog ovoj činjenici idu i istraživanja autora Zhu i sar. (2004) koji su ispitivali adsorpciju 1,3,5- i 1,2,4-trihlorbenzena na aktivnom uglju pri čemu su uočili da je adsorpcija 1,3,5-trihlorbenzena manja u odnosu na adsorpciju 1,2,4-trihlorbenzena što može biti posledica efekta molekulskog sita. Naime, molekul 1,3,5-trihlorbenzena ima supstituente sa obe strane molekula benzena smanjujući na taj način dostupnost adsorpcionih mesta.

Takođe, autori Liao i sar. (2008) su ispitivali uticaj broja i pozicije hidroksilnih grupa fenola na kapacitet adsorpcije. Uočili su da adsorpcija na MWCNT-u raste sa porastom broja hidroksilnih grupa te da supstitucija fenola sa hidroksilnom grupom u meta položaju dovodi do mnogo veće adsorpcije u odnosu na supstituciju u orto- i para položaju.

Dakle, predloženi mehanizam je sledeći: pri nižim koncentracijama adsorbata dominantan mehanizam je adsorpcija putem formiranja specifičnih π - π EDA interakcija, dok pri višim koncentracijama raste značaj mehanizma raspodele odnosno uspostavljanja nespecifičnih pretežno van der Waals-ovih interakcija između organskih molekula i MWCNT-a. Dobijeni rezultati ukazuju da se više mehanizama odigrava simultano.

4.2.4. Adsorpciono-desorpciona histereza na MWCNT

Istraživanje adsorpciono-desorpcione histereze organskih molekula na CNM nalazi se u središtu nauke o adsorpcionim procesima na ugljениčnim nanomaterijalima poslednjih desetak godina (Pan and Xing, 2008; Yan et al., 2008; Wu and Sun, 2010).

Istraživanje reverzibilnosti adsorpcije može pružiti dodatan uvid u mehanizam adsorpcije i desorpcije, kao i dati dodatne informacije o osobinama adsorbenta odgovornim za specifično ponašanje u adsorpciji hidrofobnih organskih jedinjenja. Razumevanje mehanizma desorpcije je ključni korak ka proceni rizika od oslobađanja polutanata adsorbovanih na CNT-u što je bitno kako u proceni rizika od oslobađanja polutanata u životnu sredinu tako i u proceni mogućnosti korišćenja ovih materijala u tehnologiji zaštite životne sredine.

Adsorpciono-desorpciona histereza ispitana je za nitrobenzen, trihlorbenzene i PAH-ove na svim adsorbentima, dok u slučaju benzena, toluena i heksana desorpcija nije ispitana s obzirom da su u pitanju isparljiva organska jedinjenja.

Indeksi histereze (HI) su izračunati za tri ravnotežne koncentracije adsorbata ($C_e=0,01S_w$; $0,05S_w$ i $0,5S_w$) za svaki par adsorpcione i desorpcione izoterme primenom izraza (7) i Freundlich-ovih parametara datih u tabeli 13. Pozitivna vrednost HI ukazuje na to da histereza postoji, a što je vrednost HI viša adsorpciono-desorpciona histereza je izraženija. Iz rezultata datih u tabeli 15 može se uočiti da adsorpciono-desorpciona histereza postoji manje ili više izražena za sva ispitivana jedinjenja na svim ispitivanim adsorbentima, osim kod nitrobenzena na OMWCNT-u i pirena na FMWCNT3h.

Ukoliko se porede dobijeni rezultati mogu se uočiti tri grupe jedinjenja: (1) nitrobenzen, fluoranten (2) naftalen, fenantren, piren i (3) trihlorbenzeni. Kod prve grupe jedinjenja najveći indeksi histereze dobijeni su za FMWCNT6h, dok su kod treće grupe jedinjenja najveći indeksi histereze dobijeni za OMWCNT. U slučaju druge grupe jedinjenja nije uočen jasan trend sa porastom stepena oksidacije, odnosno indeksi histereze su najniži za FMWCNT3h, a rastu za OMWCNT i naročito za FMWCNT6h.

Izraženiji indeksi histereze za nitrobenzen i fluoranten na FMWCNT6h mogu se objasniti na sledeći način: fluoranten se ponaša kao jak elektron donor zahvaljujući elektronski bogatom i polarizabilnom π -sistemu i može formirati snažne π - π EDA interakcije sa FMWCNT6h koji se

ponaša kao snažni elektron-akceptor što ukazuje da se fluoranten desorbuje znatno teže u odnosu na ostala jedinjenja. Ovo je najizraženije kod fluorantena koji ima najveći π -elektronski sistem. U prilog ovoj činjenici ide i sedam puta veća površina za FMWCNT6h u odnosu na OMWCNT. Dodatno, dobijeni rezultati, za najjače π - π EDA interakcije (tabela 14) između fluorantena i FMWCNT6h, idu u prilog predloženom mehanizmu adsorpciono-desorpcione histereze.

Tabela 15. *Indeksi histereze za tri ravnotežne koncentracije adsorbata*

Jedinjenje	Nanomaterijal	HI		
		$C_e(mg/l) S_w$		
		$0,01S_w$	$0,05S_w$	$0,5S_w$
Nitrobenzen	OMWCNT	- ^a	- ^a	- ^a
	FMWCNT3h	0,50	0,52	0,55
	FMWCNT6h	4,07	5,36	7,77
1,2,3-trihlorbenzen	OMWCNT	0,30	0,92	2,35
	FMWCNT3h	0,34	0,96	2,36
	FMWCNT6h	0,15	0,29	0,54
1,2,4-trihlorbenzen	OMWCNT	1,57	3,67	9,99
	FMWCNT3h	0,07	0,28	0,64
	FMWCNT6h	0,23	0,21	0,18
Naftalen	OMWCNT	2,66	6,17	1,72
	FMWCNT3h	0,55	0,62	0,74
	FMWCNT6h	1,14	2,57	6,41
Fenantren	OMWCNT	3,76	6,71	14,3
	FMWCNT3h	3,50	3,43	3,34
	FMWCNT6h	38,6	40,8	44,3
Piren	OMWCNT	0,26	0,42	0,42
	FMWCNT3h	- ^a	- ^a	- ^a
	FMWCNT6h	5,12	5,14	5,17
Fluoranten	OMWCNT	0,21	0,36	0,68
	FMWCNT3h	0,56	0,73	1,00
	FMWCNT6h	2,49	1,98	1,37

^a - negativna vrednost.

S druge strane, uzrok uočene histereze kod nitrobenzena može biti posledica formiranja jakih specifičnih H-veza između nitro i -OH grupe na FMWCNT6h. Do sličnih zaključaka su došli Chen i sar. (2007) koji su uočili da je adsorpcija nitroaromatičnih favorizovana obrazovanjem H-

veze između nitro grupe koja predstavlja H-akceptor i funkcionalnih grupa na površini MWCNT-a, kao što je –OH koja predstavlja H-donor u formiranju H-veze.

U slučaju trihlorbenzena dobijen je suprotan trend odnosno najveće *HI* vrednosti dobijene su za OMWCNT. Trihlorbenzeni nemaju ni elektron-akceptorske ni elektron-donorske osobine i pretežno stupaju u hidrofobne interakcije. Molekuli trihlorbenzena mogu formirati snažne hidrofobne interakcije sa najnepolarnijim adsorbentom (OMWCNT) i kao posledica svoje voluminozne strukture mogu ostati zarobljeni u hidrofobnim šupljinama ovog adsorbenta. Dodatno, molekuli trihlorbenzena zbog svoje geometrije ostvaruju slabiji kontakt sa površinom oba FMWCNT-a što dovodi do slabijih interakcija sa površinom ovih adsorbenata u odnosu na planarni molekul fluorantena.

Ukoliko se posmatra uticaj koncentracije adsorbata na *HI* može se uočiti sledeće: svi ispitivani molekuli su bili lakše desorbovani u oblasti nižih koncentracija što je rezultovalo da indeksi histereze rastu sa porastom koncentracije adsorbata. To znači da su u oblasti nižih ravnotežnih koncentracija, adsorbovani molekuli bili lakše desorbovani u poređenju sa desorpcijom pri višim koncentracijama.

Dobijeni rezultati u slučaju malih molekula (nitrobenzena i trihlorbenzena) mogu se objasniti na sledeći način: sa porastom koncentracije adsorbata, povećani koncentracioni gradijent prouzorkuje da mali molekuli prodiru dublje u pore MWCNT-a u kojima ostaju zarobljeni, što će rezultovati izraženijom histerezom.

Takođe, istraživanja autora Sander i Pignatello (2005) ukazuju da desorpciona histereza koja je uočena pri desorpciji organskih jedinjenja sa zemljišta/sedimenta posledica je ireverzibilne deformacije pora adsorbenta koja je izazvana formiranjem meta-stabilnih stanja adsorbata u mezoporama. Na taj način porozne strukture postaju napunjene tokom adsorpcije, a zatim tokom desorpcije dolazi do njihove deformacije. Stoga se adsorpcija i desorpcija odigravaju različitim mehanizmima. Slično objašnjenje se može primeniti i u slučaju CNM. Tako autori Yang i Xing (2007) predlažu rearanžiranje agragata fulerena koje rezultuje

formiranjem novih zatvorenih intersticijalnih prostora. Takođe ukazuju da su i rearanžiranje agregata i penetracija adsorbata u zatvoreni intersticijalni prostor odgovorni za desorpcionu histerezu. Na slične zaključke ukazuju i autori Pan i sar. (2008) koji su očili značajnu histerezu pri desorpciji bisphenol-a A i estradiola sa MWCNT-a.

S obzirom da difuzija u pore nije dominantan mehanizam adsorpcije PAH-ova već površinske interakcije, dobijeni rezultati ukazuju da molekuli PAH-ova pri višim ravnotežnim koncentracijama formiraju veći broj specifičnih interakcija sa površinom adsorbenta. U prilog ovoj činjenici idu i najizraženiji indeksi histereze za FMWCNT6h koji ima sedam puta veću površinu u odnosu na OMWCNT.

Adsorpciono-desorpciona histereza uočena je kod adsorpcije etilena i benzena i arilenetilenena na CNM (Chen et al., 2002), dok je odsustvo histereze uočeno kod adsorpcije butana (Hilding et al., 2001), policikličnih aromatičnih ugljovodonika (Yang et al., 2007) i atrazina (Yang et al., 2008). Međutim, do danas reverzibilnost procesa adsorpcije na ovim nanomaterijalima nije u potpunosti ispitan.

4.4. Sorpciono-desorpcione izoterme na sedimentu Dunava

Cilj istraživanja sorpcije i desorpcije bio je pronaći vezu između sorpcionih/desorpcionih parametara i strukturnih karakteristika odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja. Dodatno, dobijeni rezultati sorpcije u ravnotežnim uslovima na sedimentu Dunav poređeni su sa dobijenim rezultatima sorpcije u neravnotežnim uslovima. Na taj način dobijeni rezultati bi omogućili bolje razumevanje sudbine i transporta odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja u akvatičnoj sredini i poroznim medijumima.

Sorpcione izoterme su ispitane za šest odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja koja pripadaju sledećim predhodno definisanim grupama: (1) monoaromatičnim (1,2,3-trihlorbenzen, 1,2,4-trihlorbenzen) i (2) PAH-ovi (naftalen, fenantren, piren i fluoranten).

Jedinjenja sa $\log K_{OW}$ između 3 i 5 (tabela 5), se opciono određuju u sedimentu. S obzirom da odabrana jedinjenja imaju $\log K_{OW}$ između 3,36-4,90, osim fluorantena ($\log K_{OW}=5,12$), mogu pokazati određeni afinitet sorpcije što je svakako značajno za ispitivanje ne samo sorpcije u ravnotežnim uslovima već i transporta odabranih jedinjenja.

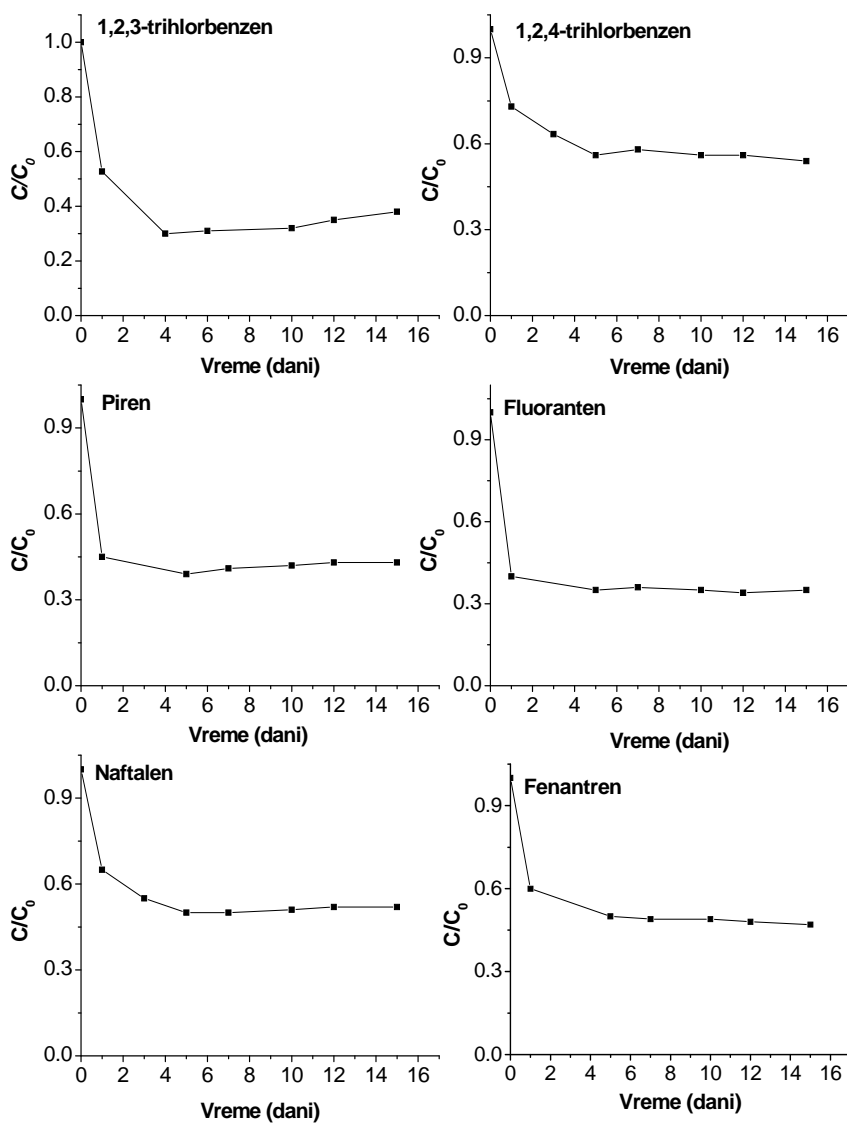
Jedinjenja koja su izabrana za istraživanje predstavljaju veoma značajne i česte polutante detektovane u vodi i sedimentu Dunava na teritoriji Vojvodine (*Projekat: Istraživanje prisustva prioriternih supstanci u vodi i sedimentu u zaštićenim zonama i odabranim lokacijama površinskih voda u AP Vojvodini, 2010-2011*).

S obzirom da odabrani porozni medijum, sediment Dunava, predstavlja peščani materijal akvifera sa niskim sadržajem organske materije, ispitivanje sorpcije odabranih polutanata je značajno zbog infiltracije vode Dunava i mogućnosti dospevanja organskih polutanata do vode reni-bunara.

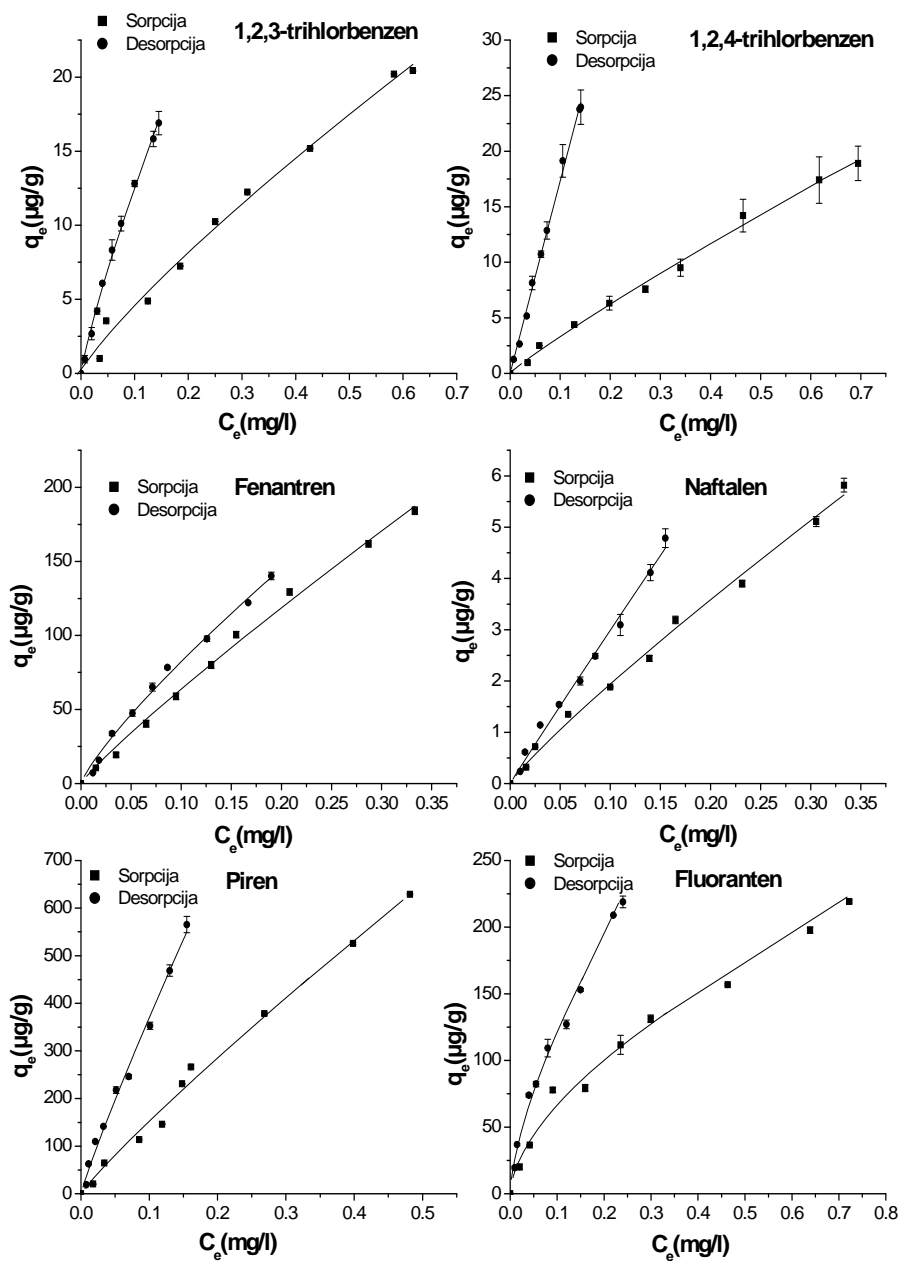
Pre izvođenja sorpciono-desorpcionih eksperimenata određeno je ravnotežno vreme potrebno za uspostavljanje sorpciono-desorpcione ravnoteže. Na osnovu preliminarnih eksperimenata kinetike koji su trajali 15 dana. Rezultati kinetike sorpcije su prikazani na slici 25. Može se uočiti da se sorpciono-desorpciona ravnoteža uspostavlja u periodu od 4 do 6 dana u zavisnosti od ispitivanog sorbata. Ipak, da bismo bili sigurni u eksperimentima u kojima je praćena sorpcija i desorpcija korišćeno je vreme uravnotežavanja od 7 dana.

Sorpcione izoterme svih ispitivanih sorbata na sedimentu Dunav predstavljene su na slici 26. Na slikama su predstavljene srednje vrednosti dva određivanja za svaku tačku sorpcione i desorpcione izoterme sa standardnom devijacijom. Dobijeni parametri sorpcije i desorpcije prema Freundlich-ovom modelu su dati u tabeli 16. Vrednosti za sorpcione parametre koje su date u tabeli 16 predstavljaju srednju vrednost dva merenja, a date su i odgovarajuće vrednosti standardne devijacije za dva merenja. Iz rezultata datih u tabeli 16 zaključuje se da Freundlich-ov model za sorpcione izoterme daje zadovoljavajuće

koeficijente korelacije ($R^2=0,988-0,996$) za sve sorbate na ispitivanom sorbentu.



Slika 25. Kinetika sorpcije ispitivanih sorbata na sedimentu Dunava



Slika 26. Sorpcione izoterme ispitivanih sorbata na sedimentu Dunava

Tabela 16. Parametri Freundlich-ov modela za sorpciju i desorpciju za set ispitivanih jedinjenja na sedimentu Dunava

Jedinjenja		R^2	n	K_F ($\mu\text{g/g}/(\text{mg/l})^n$)	$K_{FOC}/10^3$	$\log K_{OC}$			K_{OC}/K_{OWC}^a		
						$C_e(\text{mg/l}) S_w$			$C_e(\text{mg/l}) S_w$		
						0,01	0,05	0,5	0,01	0,05	0,5
1,2,3- trihlorbenzen	Sorpcija	0,992	0,831 ($\pm 0,003$)	31,12 ($\pm 1,88$)	2,59	3,50	3,38	3,21	1,17	1,13	1,07
	Desorpcija	0,996	0,837 ($\pm 0,080$)	86,13 ($\pm 11,2$)	7,17	3,94	3,83	3,66			
1,2,4- trihlorbenzen	Sorpcija	0,993	0,904 ($\pm 0,040$)	26,70 ($\pm 5,25$)	2,22	3,39	3,32	3,23	1,13	1,11	1,08
	Desorpcija	0,996	0,991 ($\pm 0,050$)	170,0 ($\pm 15,2$)	14,2	4,16	4,15	4,11			
Naftalen	Sorpcija	0,990	0,853 ($\pm 0,050$)	14,87 ($\pm 1,53$)	1,24	3,15	3,07	2,95	1,27	1,24	1,19
	Desorpcija	0,989	0,979 ($\pm 0,050$)	28,53 ($\pm 5,02$)	2,37	3,39	3,37	3,35			
Fenantren	Sorpcija	0,995	0,895 ($\pm 0,028$)	505,6 ($\pm 20,2$)	41,7	4,81	4,74	4,63	1,43	1,41	1,38
	Desorpcija	0,992	0,821 ($\pm 0,037$)	544,4 ($\pm 15,5$)	45,4	4,98	4,85	4,67			
Piren	Sorpcija	0,990	0,904 ($\pm 0,024$)	1223 (± 115)	102	5,28	5,22	5,12	1,46	1,44	1,42
	Desorpcija	0,990	0,907 ($\pm 0,019$)	2989 (± 132)	249	5,66	5,60	5,50			
Fluoranten	Sorpcija	0,988	0,593 ($\pm 0,019$)	260,1 ($\pm 1,56$)	26,1	5,43	5,15	4,74	1,44	1,36	1,25
	Desorpcija	0,992	0,665 ($\pm 0,019$)	560,5 ($\pm 2,01$)	56,1	5,57	5,33	5,00			

^a K_{OWC} : K_{OW} normalizovan na sadržaj ugljenika, $K_{OWC} = K_{OW}/f_{OC}$, f_{OC} je procentualni sadržaj ugljenika u oktanolu (73,8%).

Ispitivani sorbent dao je nelinearne izoterme za sva ispitivana jedinjenja, što znači da afinitet za sorpciju sedimenta opada sa porastom koncentracije sorbata. Linearnost raste u sledećem nizu: fluorantena < 1,2,3-trihlorobenzen < naftalen < fenantren < piren < 1,2,4-trihlorobenzen. Veća linearnost dobijena je za sorpciju pirena i 1,2,4-trihlorobenzena ($n=0,904$) u poređenju sa fluorantenom ($n=0,593$). Veća linearnost izoterme 1,2,4-trihlorobenzena i pirena ukazuje da organska materija sedimenta Dunav predstavlja pogodno okruženje za raspodelu ovih jedinjenja.

Sorpcioni koeficijenti svih ispitivanih sorbata normalizovani na sadržaj organskog ugljenika (K_{FOC}) kreću se u opsegu od $14,8 \cdot 10^3$ za naftalen do $102 \cdot 10^3$ za piren. Međutim, direktno poređenje K_{FOC} vrednosti nije moguće zbog njihovih različitih jedinica, a koje su posledica nelinearnosti sorpcionih izoterme dobijenih za ispitivane sorbate zbog toga su izračunati koeficijenti raspodele normalizovani na sadržaj organskog ugljenika $\log K_{OC}$ za tri odabrane ravnotežne koncentracije ($C_e = 1\%$, 5% i 50% rastvorljivosti jedinjenja u vodi) koristeći jednačine (2 i 3) i Freundlich-ove parametre date u tabeli 16. Ravnotežne koncentracije su odabrane tako da pokriju širok opseg ravnotežnih koncentracija.

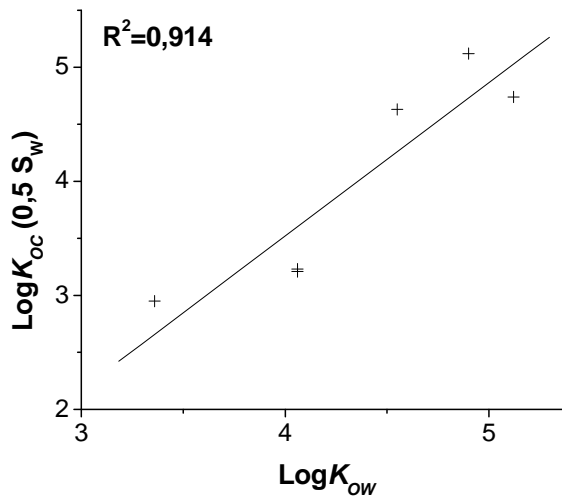
Na osnovu dobijenih K_{OC} vrednosti može se zaključiti da u svim slučajevima afinitet za sorpciju opada sa povećanjem koncentracije sorbata. K_{OC} vrednosti za sve ispitivane sorbate kreću se u opsegu od 3,15-5,43. K_{OC} vrednosti za sorpciju ispitivanih trihlorobenzena i PAH-ova na sedimentu Dunav nalaze se u opsegu vrednosti dobijenih za sorpciju na organskoj materiji drugih sedimenata (Xu et al., 2002; Sun et al., 2010).

4.4.1. Uloga hidrofobnih i π - π interakcija u sorpciji organskih jedinjenja na sedimentu Dunava

U cilju ispitivanja uticaja hidrofobnih interakcija u ukupnoj mehanizmu sorpcije ispitivanih organskih jedinjenja na sedimentu Dunava, hidrofobnost molekula, izražena preko $\log K_{OW}$ vrednosti, korelirana je sa

vrednostima $\log K_{OC}$ (za $C_e=0,5S_w$). Koeficijent korelacije za ispitivana jedinjenja na sedimentu Dunav iznosio je $R^2 = 0,914$ (slika 27).

Uopšteno, dobijene K_{OC} vrednosti rastu u nizu: naftalen < 1,2,4-trihlorbenzen < 1,2,3-trihlorbenzen < fenantren < piren < fluoranten, što je u skladu sa hidrofobnošću molekula. Pozitivna korelacija ukazuje da sa porastom hidrofobnosti molekula raste i afinitet sorpcije. Tako trihlorbenzeni i naftalen imaju slične K_{OC} vrednosti, dok su značajno veće K_{OC} vrednosti dobijene za hidrofobna jedinjenja iz grupe PAH-ova. Na slična zapažanja ukazuju autori Niederer i sar. (2006), Worch i sar. (2002) i Maraqa i sar. (1998) koji su ispitivali sorpciju velikog broja različitih organskih jedinjenja na organskoj materiji sedimenta pri čemu su uočili da sa porastom hidrofobnosti molekula raste i afinitet sorpcije.



Slika 27. Odnos između hidrofobnosti molekula i afiniteta sorpcije ispitivanih sorbata na sedimentu Dunava

Dakle, pozitivna korelacija između hidrofobnosti molekula i afiniteta sorpcije ukazuje da hidrofobne interakcije imaju značajnu ulogu u sorpciji ispitivanih trihlorbenzena i jedinjenja iz grupe PAH na organskoj materiji sedimenta Dunav.

S obzirom da ispitivana organska jedinjenja sadrže aromatičnu strukturu, ispitan je značaj specifičnih interakcija u ukupnom mehanizmu sorpcije

na sedimentu Dunav. K_{OC} vrednosti (za tri odabrane ravnotežne koncentracije) svih ispitivanih sorbata su normalizovane na hidrofobnost ispitivanih molekula K_{OWC} i dobijeni rezultati su predstavljani u tabeli 16. Uopšteno, dobijeni K_{OC}/K_{OWC} odnosi rastu u sledećem nizu: 1,2,3-trihlorbenzen < 1,2,4-trihlorbenzen < naftalen < fenantren < fluoranten < piren. Dobijeni poredak ukazuje da PAH-ovi formiraju izraženije π - π EDA interakcije u odnosu na trihlorbenzene, što je u skladu sa elektron-donorskim osobinama PAH-ova. Nasuprot njima, trihlorbenzeni nemaju izražene ni elektron-donorske ni elektron-akceptorske osobine, pa se specifične interakcije sa energetski heterogenom površinom sedimenta ne uočavaju.

Interesantno je uočiti da sa povećanjem broja benzenovih prstenova raste i uticaj π - π EDA interakcija od trihlorbenzena do fluorantena i pirena. Dodatno, može se uočiti da se sa povećanjem koncentracije sorbata uticaj π - π EDA interakcija smanjuje, što ukazuje da pri nižim koncentracijama ispitivani sorbati imaju veći afinitet za obrazovanje specifičnih interakcija sa organskom materijom sedimenta, a zatim sa porastom koncentracije sorbata raste značaj raspodele u ukupnom mehanizmu sorpcije.

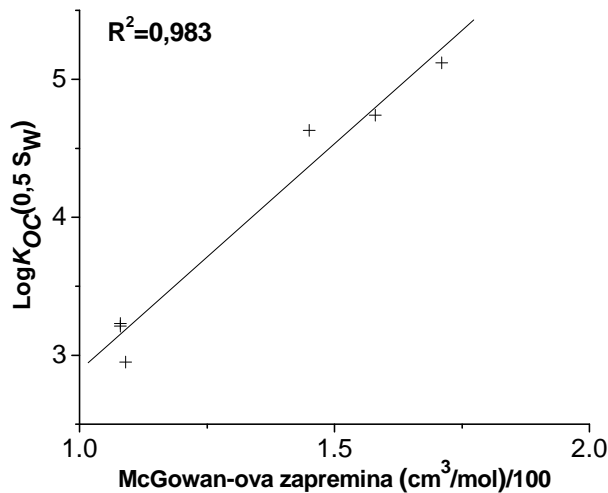
Autori Sun i sar. (2010) su ispitivali sorpciju atrazina i fenantrena na organskoj materiji sedimenta pri čemu su uočili da je za polarniji molekul atrazina dobijen veći odnos K_{OC}/K_{OWC} u odnosu na nepolaran molekul fenantrena, što ukazuje na značaj sorbat-sorbent specifičnih interakcija, kao što su formiranje H-veze i π - π EDA interakcije u ukupnom mehanizmu sorpcije. Tako molekul fenantrena može stupiti u π - π EDA interakcije sa organskom materijom, dok molekul atrazina može formirati i H-vezu i π - π EDA interakcije. Heterociklični prsten u molekulu atrazina može biti π -elektron donor i formirati π - π EDA interakcije sa π -elektron akceptorom (organska materija sedimenta).

Slični zaključci su izvedeni u radu u kojem je proučavana sorpcija pentahlorbenzena i lindana na izolovanim huminskim kiselinama i huminima (Tričković, 2009). Rezultati istraživanja su pokazali da adsorpcioni domen sadrži ograničen broj visoko energetskih sorpcionih mesta, te da će molekuli sorbata prvo okupirati ova mesta pri niskim

koncentracijama, što rezultuje time da u oblasti niskih koncentracija adsorpcioni mehanizam dominira nad raspodelom, pri čemu se raspodela i specifična adsorpcija odigravaju simultano.

U cilju ispitivanja uticaja veličine ispitivanih sorbata na sorpciju, dobijene K_{OC} vrednosti za sve ispitivane sorbate su korelirane sa McGowan-ovom zapreminom molekula. Uočena je pozitivna korelacija, što znači da sa porastom zapremine molekula, K_{OC} vrednosti rastu. Koeficijent korelacije iznosio je $R^2 = 0,983$ (slika 28). Dobijeni rezultati ukazuju da organska materija sedimenta Dunava pokazuje veći afinitet za sorpciju molekula većih zapremina kao što su PAH-ovi u odnosu na molekule manjih zapremina kao što su trihlorbenzeni što ide u prilog većem značaju π - π EDA interakcija dobijenom za molekule PAH-ova.

Dakle, sorpcija PAH-ova i trihlorbenzena posledica je formiranja nespecifičnih (hidrofobnih) i specifičnih (π - π EDA) interakcija sa organskom materijom sedimenta Dunav. Pri nižim koncentracijama sorbata veći značaj imaju specifične π - π EDA interakcije, a sa porastom koncentracije sorbata raste uticaj hidrofobnih interakcija u ukupnom mehanizmu sorpcije.



Slika 28. Odnos između zapremine molekula i $\text{log } K_{OC}$

Dobijeni rezultati su pokazali da sorpcija organskih jedinjenja na organskoj materiji sedimenta zavisi od fizičko-hemijskih (hidrofobnost, donorsko-akceptorske osobine) i strukturnih karakteristika organskih jedinjenja (funkcionalne grupe, veličina molekula). Istraživanja drugih autora takođe ukazuju na iste zaključke (*Schawarzenbach and Westall, 1981; Chen et al., 2005a*). Međutim, za donošenje konačnih zaključaka dalja istraživanja treba usmeriti na detaljniju karakterizaciju organske materije sedimenta.

4.4.2. Sorpciono-desorpciona histereza na sedimentu Dunava

Dalji uvid u mehanizam sorpcije molekula trihlorbenzena i PAH-ova na organskoj materiji sedimenta Dunav pružaju reverzibilnost sorpcije i izračunati indeksi histereze. Indeksi histereze su izračunati korišćenjem izraza (8) i Freundlich-ovih parametara koji su dobijeni za sorpciju i desorpciju datih u tabeli 16 i to za tri ravnotežne koncentracije sorbata ($C_e = 0,01S_w$, $0,05S_w$ i $0,5S_w$). Izračunati indeksi histereze za ispitivane sorbate na sedimentu Dunav predstavljeni su u tabeli 17. Pozitivna vrednost *HI* ukazuje na to da histereza postoji, a što je vrednost *HI* viša sorpciono-desorpciona histereza je izraženija.

Tabela 17. Indeksi histereze za sve ispitivane sorbate za sediment Dunava

Jedinjenje	<i>HI</i>		
	$C_e(mg/l) S_w$		
	$0,01S_w$	$0,05S_w$	$0,5S_w$
1,2,3-trihlorobenzen	1,75	1,77	1,81
1,2,4-trihlorobenzen	4,85	5,73	7,21
Naftalen	0,65	1,02	1,70
Fenantren	0,45	0,31	0,11
Piren	1,39	1,40	1,42
Fluoranten	0,38	0,55	0,83

Dobijeni rezultati pokazuju da sorpciono-desorpciona histereza postoji, manje ili više izražena, kod svih ispitivanih sorbata. Najizraženija sorpciono-desorpciona histereza uočena je kod molekula trihlorbenzena. Za sve molekule, osim za naftalen, desorpcija je opadala sa porastom koncentracije sorbata, na šta ukazuje rastući trend H_I sa porastom ravnotežnih koncentracija. Iz datih rezultata može se uočiti da je ponašanje naftalena neočekivano, s obzirom na ponašanje ostalih jedinjenja iz grupe PAH-ova.

Molekuli PAH-ova u poređenju sa trihlorbenzenima, pokazuju veći afinitet sorpcije na organskoj materiji, ali su molekuli PAH-ova bili lakše desorbovani u odnosu na molekule trihlorbenzena, što ukazuje na π - π EDA interakcije sa organskom materijom sedimenta, pri čemu se površinski vezani molekuli desorbuju znatno lakše. U prilog ovoj činjenici idu i dobijeni rezultati za izraženije π - π EDA interakcije za PAH-ove u odnosu na trihlorbenzene (tabela 14).

U slučaju trihlorbenzena histereza se može objasniti na sledeći način: pri nižim koncentracijama trihlorbenzena, sorpcija može biti rezultat hidrofobnih interakcija sa organskom materijom sedimenta. Međutim, sa porastom koncentracije sorbata, povećani koncentracijski gradijent prouzrokuje da molekuli trihlorbenzena prodiru dublje u pore sedimenta i organske materije izazivajući stvaranje pora u kojima ostaju zarobljeni, što izaziva izraženiju histerezu. S obzirom da se sediment sastoji od pora prosečnog prečnika oko 114 Å, zapremine pora se može izračunati i ona iznosi $6,20 \cdot 10^6 \text{ Å}^3$. Zapremine jednog molekula 1,2,3-trihlorbenzena i 1,2,4-trihlorbenzena su 200 i 187 Å^3 , redom, što znači da ireverzibilno zarobljavanje može biti uzrok uočene sorpciono-desorpcione histereze.

Rezultati desorpcije i izračunati indeksi histereze dali su dodatan uvid u mehanizam sorpcije trihlorbenzena i PAH-ova na organskoj materiji sedimenta Dunava. Molekuli PAH-ova obrazuju površinske π - π EDA interakcije sa organskom materijom sedimenta, pri čemu se ovi molekuli desorbuje znatno brže u odnosu na molekule trihlorbenzena. Molekuli trihlorbenzena desorbuju se znatno teže što može biti posledica difuzije u pore sedimenta i organske materije.

4.5. Transport odabranih jedinjenja kroz kolonu punjenu sedimentom

U ovom delu rada ispitana je sorpcija u neravnotežnim uslovima odnosno transport odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja (1,2,3-trihlorbenzena, 1,2,4-trihlorbenzena, naftalena, fenantrena, pirena i fluorantena) na sedimentu Dunava. Dodatno, ispitan je uticaj ugljeničnog nanomaterijala (FMWCNT3h) na sorpciono ponašanje odabranih jedinjenja u koloni sedimenta.

Cilj istraživanja ovog dela rada bio je ispitati na koji način MWCNT utiču na transport organskih jedinjenja kroz porozni medijum te na osnovu dobijenih rezultata doneti zaključke o mogućim interakcijama između MWCNT-a, poroznog medijuma i organskih jedinjenja. Kriterijumi koji su korišćeni za izbor poroznog medijuma i jedinjenja detaljnije su razmatrani u poglavlju 3.1. i 3.3.

4.5.1. Karakteristike pakovane kolone

U cilju određivanja mehanizma transporta u odsustvu i prisustvu CNM korišćena je procedura autora Chen i sar. (2005b). Nakon pakovanja kolone sedimentom Dunava prvo je propušтана tiourea kao nesorbujuća supstanca. Koncentracija tiouree u eluatu određivana merenjem apsorbancije na UV spektrofotometru sve dok u eluatu nije dobijena početna koncentracija. Nesorbujuća supstanca je korišćena u cilju određivanja hidrodinamičkih karakteristika pakovane kolone. Karakteristike same i pakovane kolone date su u tabeli 18.

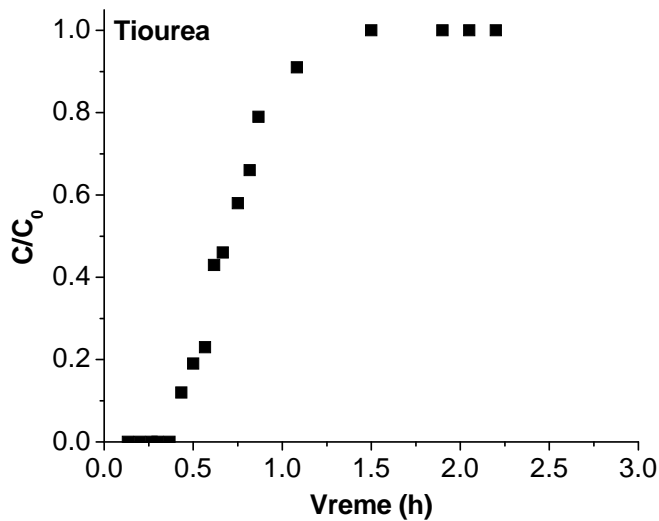
Kriva proboja tiouree data je na slici 29. Rezultati sa slike 29 ukazuju da je kriva proboja u slučaju tiouree kao nesorbujuće supstance simetrična i sigmoidalnog oblika što ukazuje na odsustvo fizičko neravnotežnih procesa u poroznom medijumu. Dodatno, autori Rahman, (2002), Worch i sar. (2002), Bi i sar. (2009), Jellali i sar. (2010) su zaključili da je izgled krive proboja nesorbujuće supstance povezan sa fizičko neravnotežnim procesima u poroznom medijumu, pri čemu je postojanje

ovakvih procesa u poroznom medijumu direktno posledica nehomogenog pakovanja kolone.

Tabela 18. *Karakteristike same i pakovane kolone*

Jedinjenje	Karakteristike kolone				Karakteristike pakovane kolone		
	L (cm)	R (cm)	φ (cm ²)	V (cm ³)	ρ (g/cm ³)	ε	V_w (cm ³ /min)
1,2,3-trihlorbenzen	20	2	3,14	62,8	1,35	0,49	1,25
1,2,4-trihlorbenzen	20	2	3,14	62,8	1,33	0,50	1,23
Naftalen	20	2	3,14	62,8	1,36	0,49	1,22
Fenantren	20	2	3,14	62,8	1,37	0,48	1,26
Piren	20	2	3,14	62,8	1,36	0,49	1,27
Fluoranten	20	2	3,14	62,8	1,38	0,48	1,28

L -dužina kolone; R -prečnik kolone; φ -poprečni presek kolone; V -zapremina kolone; ρ -gustina pakovane kolone; ε -poroznost pakovane kolone; V_w -protok u koloni



Slika 29. *Kriva proboja nesorbujuće supstance tiouree*

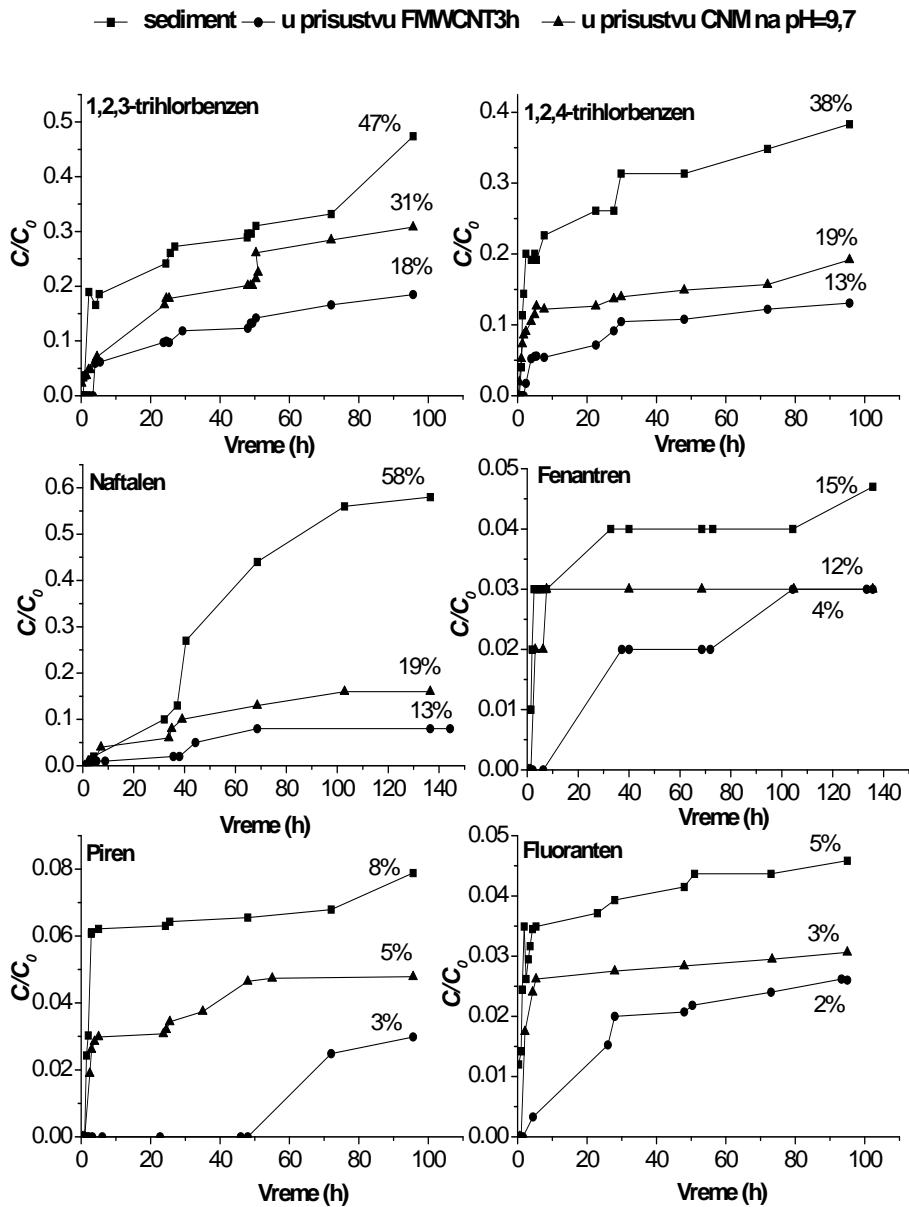
4.5.2. Transport organskih jedinjenja u odsustvu CNM

Kroz kolonu napunjenu sedimentom Dunava prvo je propuštana tiourea, kao što je opisano u predhodnom podglavlju, a zatim su propuštani pojedinačni rastvori odabranih organskih jedinjenja. Eluati su sakupljeni u određenom vremenskom intervalu u toku 96 h. Kao mera zadržavanja organskih jedinjenja na koloni korišćen je odnos C/C_0 nakon 96 h (vreme trajanja eksperimenta), koji je dobijen upotrebom izraza (9). Na slici 30 predstavljen je procenat ispitivanog jedinjenja detektovanog u eluatu nakon propuštanja kroz kolonu sedimenta Dunava u toku 96 h: u odsustvu CNM, u prisustvu CNM i u prisustvu CNM nakon propuštanja destilovane vode kojoj je pH podešena na pH=9,7.

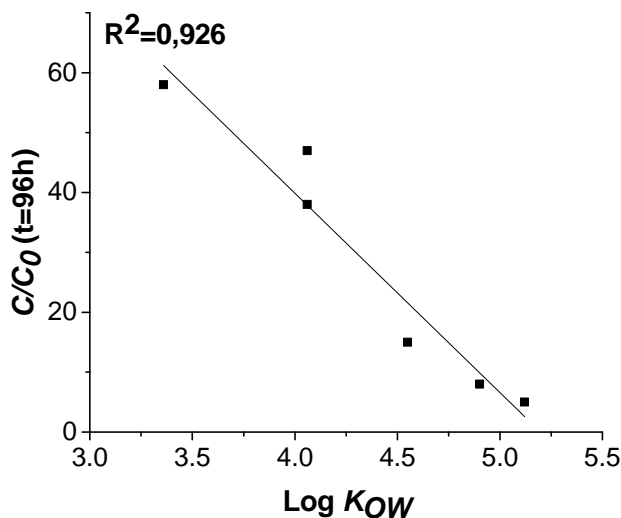
Na osnovu rezultata sa slike 30 može se uočiti da je najveći procenat ispitivanog jedinjenja detektovan u eluatu u odsustvu CNM. Pri datim uslovima procenat detektovane koncentracije ispitivanog jedinjenja u eluatu nakon 96 h raste u sledećem nizu: fluoranten < piren < fenantren < 1,2,4-trihlorbenzen < 1,2,3-trihlorbenzen < naftalen.

U cilju ispitivanja uticaja hidrofobnosti ispitivanih molekula na sorpciju, dobijene vrednosti C/C_0 (za $t=96h$) su korelirane sa hidrofobnošću molekula izraženom kao $\log K_{OW}$. Uočena je negativna korelacija (slika 31), pri čemu je koeficijent korelacije iznosio $R^2=0,926$. Uočena negativna korelacija znači da sa porastom hidrofobnosti molekula raste vreme zadržavanja datog jedinjenja na koloni sedimenta. Porastom hidrofobnosti molekula raste i neravnotežna sorpcija. U slučaju najhidrofobnijeg jedinjenja fluorantena detektovano je samo 5% početne koncentracije u eluatu što je posledica visoke hidrofobnosti molekula ($\log K_{OW}=5,12$), pa time i značajne neravnotežne sorpcije.

Slične rezultate dobio je Worch (2004) koji je ispitivao transport različitih jedinjenja iz grupe fenola kao relativno polarnih jedinjenja i fenantrena kao nepolarnog jedinjenja, pri čemu je uočeno da su dobijene R_d vrednosti za fenole bile znatno niže u poređenju sa R_d vrednostima za fenantren.



Slika 30. Krive proboja ispitivanih jedinjenja kroz kolonu sedimenta: u odsustvu CNM, u prisustvu CNM i u prisustvu CNM na pH=9,7



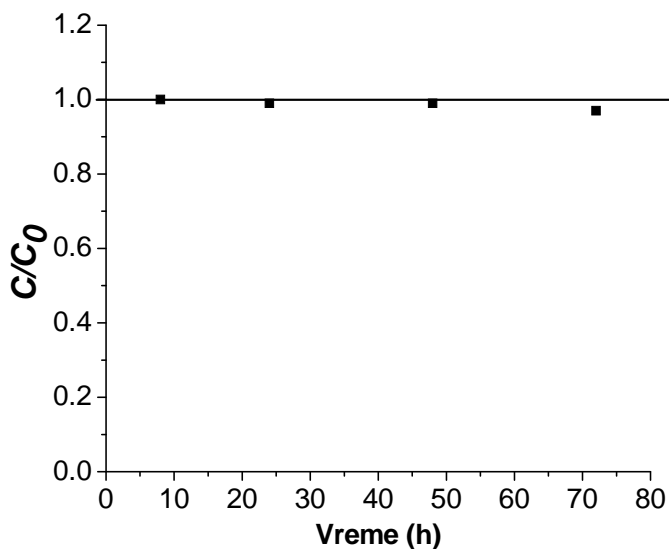
Slika 31. Odnos između detektovane koncentracije u eluatu (C/C_0) posle 96 h i $\log K_{OW}$

Maraqa i sar. (2011) su ispitivali sorpciju ftalata različite hidrofobnosti na zemljištu, primenom statičkih i dinamičkih eksperimenata, pri čemu su uočili da sa porastom hidrofobnosti molekula rastu K_{OC} vrednosti i vreme zadržavanja na koloni. Dodatno, ista grupa autora (Maraqa et al., 1998; Maraqa et al., 2001) uočila je pozitivnu korelaciju između zadržavanja PAH-ova na koloni i njihove hidrofobnosti.

Interesantno je uočiti da sediment Dunava sadrži 0,012 g organskog ugljenika/g sedimenta, tako da je ukupna masa organskog ugljenika u koloni iznosila 1 g, što je svakako značajno za sorpciju ispitivanih jedinjenja i može biti uzrok nepotpune krive proboja u slučaju svih ispitivanih jedinjenja. Na značaj organskog ugljenika pri transportu organskih jedinjenja ukazuju Zhang i sar. (2011) koji su ispitivali transport polihlorovanih bifenila (PCB) na kolonama zemljišta posredstvom fullerena, pri čemu su uočili da značajan odnos mase organskog ugljenika/mase zemljišta može da dovede do desorpcije PCB-a sa fullerena i do sorpcije na organskom ugljeniku zemljišta, što je uzrok nepotpune krive proboja u slučaju ispitivanih PCB-a.

4.5.3. Transport organskih jedinjenja u prisustvu CNM

U cilju određivanja uticaja FMWCNT3h na transport odabranih hidrofobnih jedinjenja koloidni rastvor FMWCNT3h koncentracije 16 mg/l propušan je kroz kolonu napunjenu sedimentom Dunava u toku 72 h. Stabilnost suspenzije FMWCNT3h u toku 72 h praćena je merenjem UV apsorpcije na 254 nm. Dobijeni rezultati su predstavljeni na slici 32. i oni ukazuju da je stabilnost FMWCNT3h tokom 72 h bila zadovoljavajuća i da je koncentracija FMWCNT3h u rastvoru nakon 72 h iznosila oko 97% početne koncentracije. S obzirom da u eluatima nije detektovan FMWCNT3h u toku 72 h, kroz kolonu je propušan rastvor koji je sadržao ispitivano organsko jedinjenje. Eluati su sakupljani u toku 96 h. Nakon 96 h rastvor dejonizovane vode kome je predhodno podešena pH vrednost na 9,7 propušan je kroz kolonu. Eluati su ponovo sakupljani u toku sledećih 96 h i analizirani primenom UV spektrofotometrije i gasne-hromatografije. Na osnovu razlike transporta organskog jedinjenja u odsustvu i prisustvu FMWCNT3h ispitan je uticaj CNM na transport organskih jedinjenja.



Slika 32. Stabilnost suspenzije FMWCNT3h u toku 72 h

Kada je kolona sedimenta predhodno bila zasićena CNM, uočeno je da se vreme zadržavanja jedinjenja na koloni produžava. Sa slike 30 može se zaključiti da su koncentracije ispitivanih jedinjenja u eluatu manje za 2-3 puta u prisustvu CNM u poređenju sa koncentracijom jedinjenja u eluatu u odsustvu CNM. U prisustvu CNM procenat detektovane koncentracije ispitivanog jedinjenja u eluatu raste u sledećem nizu: fluoranten < fenantren < piren < naftalen < 1,2,4-trihlorbenzen < 1,2,3-trihlorbenzen. Dobijeni poredak nije u skladu sa rezultatima dobijenim za neravnotežnu sorpciju na sedimentu Dunava. U slučaju da je veći stepen zadržavanja ispitivanih jedinjenja tokom transporta posledica samo adsorpcije ispitivanih jedinjenja na FMWCNT3h, dobijeni niz trebao bi biti u skladu sa afinitetom FMWCNT3h prema ispitivanim jedinjenjima koji su dobijeni primenom statičkih eksperimenata. S druge strane, poređenje rezultata adsorpcije na FMWCNT3h i C/C_0 (za $t=96h$) u prisustvu FMWCNT3h ukazuje na ne slaganje rezultata. Stoga, posledica većeg stepena sorpcije svih ispitivanih jedinjenja u prisustvu FMWCNT3h kroz porozni medijum, može biti rezultat kombinacije sorpcije organskih jedinjenja na organskom ugljeniku sedimenta (1 g organskog ugljenika/g sedimenta) i adsorpcije organskih jedinjenja na FMWCNT3h. Sen i Khilar (2006) ukazuju da sorpcija organskih jedinjenja u poroznom medijumu u prisustvu koloida može biti rezultat raspodele organskog jedinjenja između koloida i organske materije poroznog medijuma.

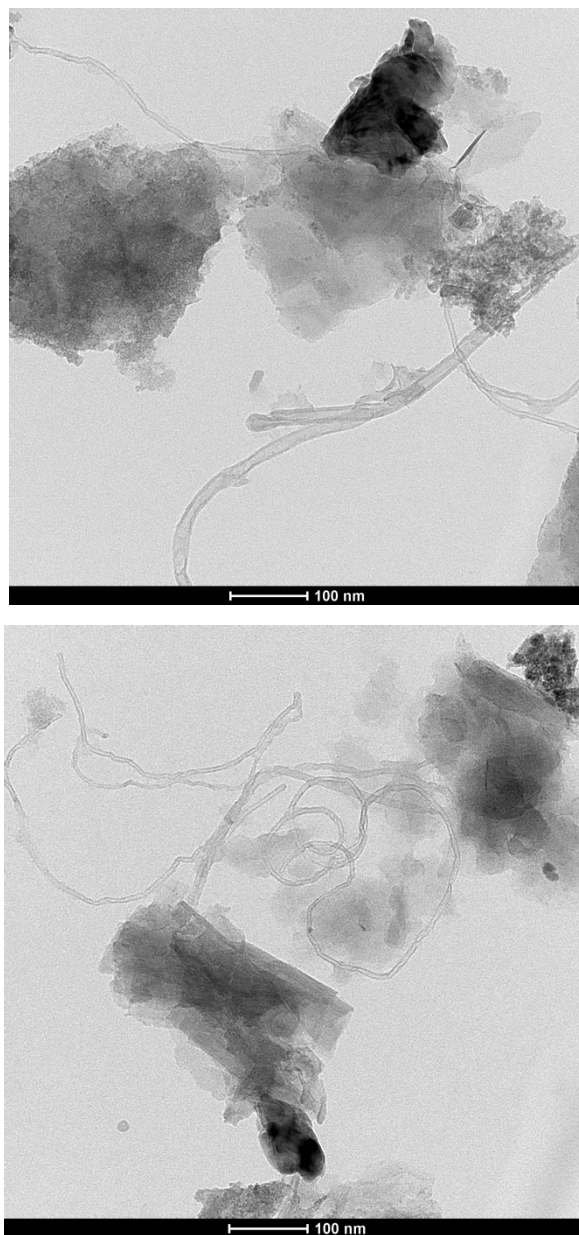
Međutim, interesantno je uočiti da u eluatu, pri propuštanju koloidnog rastvora FMWCNT3h u toku 72 h, nije detektovan FMWCNT3h, što ukazuje na njegovo zadržavanje u sedimentu tokom transporta. Razlog zadržavanja FMWCNT3h u koloni napunjenoj sedimentom može biti posledica elektrostatičkih interakcija između karboksilne grupe na površini FMWCNT3h i sedimenta. Zadržavanje FMWCNT3h u koloni napunjenoj sedimentom može se objasniti na sledeći način: TNN za FMWCNT3h iznosi 2,9, a eksperiment je izveden na $pH=6,5$ što znači da su karboksilne funkcionalne grupe na površini FMWCNT3h negativno naelektrisane. S druge strane TNN sedimenta Dunava je 4 što ukazuje da je površina pri eksperimentalnoj pH vrednosti negativno naelektrisana. Međutim, metalni oksihidroksidi gvožđa, aluminijuma i nikla na površini

peščanog poroznog medijuma uzrokuju heterogenost u naelektrisanju površine odnosno pozitivno naelektrisane centre na eksperimentalnoj pH vrednosti, što dovodi do depozicije FMWCNT3h na površini sedimenta kao posledica elektrostatičkog privlačenja. Detaljna karakterizacija površine sedimenta (SEM-EDS, XRD i ICP-MS analiza) kao i TNN identifikovanih metala i hidroksida date su u poglavlju 4.1.2. Dodatno, TEM slike (slika 33) potvrđuju depoziciju FMWCNT3h na površini sedeimenta. U prilogu date se TEM slike sedimenta Dunava u odsustvu FMWCNT3h (slika 1-2).

Mnogi autori ukazuju na jake elektrostatičke interakcije između metalnih oksihidroksida i hidrofilnih funkcionalnih grupa na površini, naročito karboksilnih i hidroksilnih grupa (*Tredgold, 1991; Saha, 2011; Yu et al., 2004*). Johnson i sar. (*2011*) su zaključili da je heterogenost u naelektrisanju površine primarni faktor koji kontroliše depoziciju i transport nanočestica u poroznom medijumu.

Sve navedeno ukazuje da fizičko zarobljavanje nije dominantan mehanizam zadržavanja MWCNT-a u peščanom medijumu pri primenjenim eksperimentalnim uslovima. Ako se uzme u obzir da jonska jačina utiče na stabilnost koloidnih čestica onda upotreba dejonizovane vode tokom eksperimenta sa FMWCNT3h nefavorizuje uslove fizičkog zarobljavanja nanočestica u porama sedimenta. Stoga je upotreba dejonizovane vode široko korišćen pristup u eksperimentima ispitivanja interakcija koje su odgovorne za zadržavanje koloidnih čestica u poroznom medijumu (*Porubcan et al., 2011; Xu et al., 2008; Lui et al., 2009; Wang et al., 2008a; Tian et al., 2011*).

Naime, metalni oksihidroksidi koji su pozitivno naelektrisani na pH oko 6,5 predstavljaju favorizovana mesta depozicije negativno naelektrisanih MWCNT-a. Kada se propusti dejonizovana voda čija pH vrednost je podešena na 9,7 dolazi do promene naelektrisanja površine hidratiranih metalnih oksida koji postaju negativno naelektrisani i time prestaju biti pozitivno naelektrisani centri depozicije CNM. Kao posledica toga, dolazi do desorpcije CNM koji je detektovan u eluatu, što je dovelo do porasta koncentracije organskih jedinjenja.



Slika 33. TEM slike sedimenta u prisustvu FMWCNT3h

Slične rezultate su dobili Tian i sar. (2012) koji su ispitivali transport SWCNT-a i MWCNT-a u poroznom medijumu pri čemu su uočili da kriva proboja u prisustvu CNM raste od 22% do 75% za SWCNT i od 23 do 78% za MWCNT, pri pH od 8 do 10, redom.

Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti da pH ima veoma značajnu ulogu i može povećati transport funkcionalizovanog MWCNT-a u poroznom medijumu. Ovi rezultati ukazuju da je depozicija funkcionalizovanog MWCNT-a na površini poroznog medijuma posledica elektrostatičkih interakcija između karboksilnih grupa FMWCNT-a i metalnih oksihidroksida.

5. ZAKLJUČAK

Od otkrića CNM, njihova upotreba u brojnim proizvodima neprestano raste što je dovelo do porasta njihovog unosa u životnu sredinu, prvenstveno putem ispuštanja otpadnih voda. Osim toga, CNM mogu nastati u životnoj sredini kao nusproizvodi sagorevanja fosilnih goriva. Zbog svojih specifičnih osobina (male veličine, velike specifične površine i hidrofobnih karakteristika) CNM imaju veliki afinitet za adsorpciju organskih jedinjenja. Zbog svega navedenog je tokom poslednje decenije velika pažnja usmerena na ispitivanje uticaja CNM na sudbinu i ponašanje organskih polutanata u akvatičnim sistemima. Međutim, do danas nije u potpunosti poznat mehanizam adsorpcije organskih jedinjenja na CNM, a gotovo potpuno je neistražen uticaj CNM na transport organskih jedinjenja kroz porozne medijume.

Drugi veoma važan aspekt istraživanja predstavlja moguća primena CNM u tehnologijama zaštite životne sredine. Naime, ispitivanje adsorpcije i desorpcije organskih jedinjenja na CNM daće zaključke o mogućoj primeni ovih materijala u različitim oblastima zaštite životne sredine, kao što su tretmani otpadnih voda, remedijacija i instrumentalna analiza. Stoga, da bi se predvidela sudbina i transport organskih polutanata u prisustvu CNM u akvatičnoj sredini, kao i moguća primena CNM u tehnologijama zaštite životne sredine, neophodno je razumevanje mehanizma adsorpcije i desorpcije na nivou mehanizma uspostavljenih veza.

Ciljevi istraživanja ove doktorske disertacije bili su:

- Ispitati adsorpciono ponašanje odabranih organskih jedinjenja (nitrobenzena, benzena, heksana, toluena, 1,2,3-i 1,2,4-trihlorbenzena, naftalena, fenantrena, pirena i fluorantena) na tri različite vrste CNM. Dobijene parametre adsorpcije korelirati sa fizičko-hemijskim i strukturnim karakteristikama odabranih organskih jedinjenja i odabranih adsorbenata. Na osnovu dobijenih korelacija predložiti mehanizam adsorpcije.

- Ispitati transport organskih jedinjenja (1,2,3- i 1,2,4-trihlorbenzena, naftalena, fenantrena, pirena i fluorantena) na sedimentu Dunava u odsustvu i prisustvu CNM primenom kolonskih, odnosno dinamičkih eksperimenata. Ispitivanjem uticaja CNM na transport odabranih organskih jedinjenja, dobiće se zaključci o mehanizmu transporta ovih jedinjenja u prisustvu CNM. Na taj način izvešće se zaključci o sorpcionom ponašanju, sudbini i transportu, odabranih organskih jedinjenja u akvatičnoj sredini, kako bez, tako i u prisustvu CNM.

Ispitivanje adsorpcije/desorpcije odabranih organskih jedinjenja (nitrobenzena, benzena, heksana, toluena, 1,2,3- i 1,2,4-trihlorbenzena, naftalena, fenantrena, pirena i fluorantena) na tri vrste MWCNT-a koji se razlikuju u pogledu sadržaja površinskih kiseoničnih funkcionalnih grupa (originalni - OMWCNT, funkcionalizovan tokom 3h - FMWCNT3h i funkcionalizovan tokom 6h - FMWCNT6h) dalo je sledeće rezultate:

- Karakterizacija MWCNT-a je obuhvatila karakterizaciju SP, veličine pora, vrste i sadržaja funkcionalnih grupa. Tako, specifična površina i zapremina pora za OMWCNT i FMWCNT6h rastu od 61,3 do 600 m²/g i od 0,970 do 4,223 cm³/g, redom, kao posledica funkcionalizacije. TEM analiza pokazuje da se prečnik nanocevi ne menja nakon oksidacije. Dodatno, rezultati SEM-EDS analize ukazuju da se sadržaj ugljenika na površini MWCNT-a sa porastom vremena oksidacije znatno smanjuje. Poređenje FTIR spektara ispitivanih adsorbenata ukazuje da se nakon oksidacije u spektrima oba FWCNT-a može uočiti veći broj traka koje potiče od funkcionalnih grupa sa kiseonikom. Analiza FTIR spektara FMWCNT ukazuje na prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa koje povećavaju polarnost površine. Dodatno, rezultati Boehmове titracije ukazuju da broj kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa (karboksilnih, fenolnih i laktonskih) raste sa vremenom oksidacije od OMWCNT-a do FMWCNT6h. Karboksilne i fenolne grupe su dominantne nakon oksidacije i njihov broj raste do 51,8 i 47,7%, redom, za FMWCNT6h. Na osnovu dobijenih rezultata može se

zaključiti da se procesom funkcionalizacije MWCNT-a značajno menjaju fizičko-hemijske karakteristike ispitivanih materijala.

- Odabrana organska jedinjenja za eksperimente adsorpcije se prema strukturnim karakteristikama mogu podeliti u četiri grupe: (1) alifatična (heksan), (2) monoaromatična (benzen, toluen i hlorovani benzeni), (3) policiklični aromatični u⁸ljovodonici (naftalen, fenantren, piren i fluoranten) i (4) monoaromatično jedinjenje sa elektron privlačnom grupom (nitrobenzen). Upotrebom Frojdlihovog modela dobijeni su parametri adsorpcije, nakon čega su izračunati afiniteti adsorpcije za tri odabrane ravnotežne koncentracije ($C_e = 1\%$, 5% i 50% rastvorljivosti u vodi).
- U cilju ispitivanja efekta funkcionalizacije MWCNT-a, afiniteti adsorpcije (za $K_d 0,5S_w$) su korelirani sa specifičnom površinom ispitivanih adsorbenata i sadržajem ukupnih kiselih funkcionalnih grupa na površini adsorbenata. Dobijeni rezultati ukazuju da afinitet adsorpcije za ispitivane PAH-ove raste sa povećanjem specifične površine adsorbenta što ukazuje da su najviše K_d vrednosti dobijene za FMWCNT6h, a najniže za OMWCNT. S obzirom da K_d vrednosti za PAH-ove rastu i sa povećanjem sadržaja ukupnih kiselih funkcionalnih grupa na površini adsorbenta, može se uočiti da sinergistički efekti površine i funkcionalnih grupa na površini adsorbenta kontrolišu adsorpciju PAH-ova na ispitivanim MWCNT. Nasuprot PAH-ovima, za molekule heksana, toluena i nitrobenzena najviše K_d vrednosti dobijene su za OMWCNT odnosno adsorbent sa najmanjom specifičnom površinom. Opadajući trend K_d sa povećanjem specifične površine adsorbenta i funkcionalnih grupa na površini adsorbenta u slučaju heksana, toluena i nitrobenzena, može se objasniti veličinom molekula. Ovi molekuli su relativno mali u poređenju sa molekulima PAH-a, te se uvođenjem funkcionalnih grupa na površini adsorbenata smanjuje pristupačnost mezopora koje su prvobitno bile dostupne za ove male molekule, ali nedostupne za velike molekule PAH-ova. Dobijeni rezultati

pokazuju da je za heksan, toluen i nitrobenzen dominantan mehanizam adsorpcije difuzija u pore nanocevi. U slučaju benzena i trihlorbenzena između K_d vrednosti, specifične površine adsorbenata i sadržaja kiselih funkcionalnih grupa na površini adsorbenata nije uočen jasan trend. U cilju daljeg ispitivanja uticaja veličine ispitivanih molekula na adsorpciju, dobijene vrednosti K_d (za $0,5S_w$) ispitivanih molekula su korelirane sa veličinom molekula izraženom kao McGowan-ova zapremina. Uočena je pozitivna korelacija za sve ispitivane MWCNT. Dobijeni rezultati ukazuju da sa veličinom molekula raste i afinitet za adsorpciju. Ovi rezultati idu u prilog pretpostavci da bolja kontaktna površina između većih molekula i površine ispitivanih MWCNT-a doprinosi boljoj adsorpciji.

- Kako bi se ispitaio uticaj hidrofobnih interakcija u ukupnoj adsorpciji ispitivanih organskih jedinjenja na MWCNT-u, hidrofobnost molekula izražena preko $\log K_{OW}$ korelirana je sa $\log K_d$ (za $C_e=0,5S_w$). Svi ispitivani adsorbenti pokazali su pozitivnu korelaciju između hidrofobnosti molekula i afiniteta za adsorpciju pri čemu je za sve adsorbente dobijen sledeći niz: toluen < benzen < nitrobenzen < heksan < naftalen < trihlorbenzen < fenantren < fluoranten < piren, ukazujući da afinitet adsorpcije raste sa hidrofobnošću molekula. Izuzetak je nitrobenzen koji pokazuje veći afinitet za adsorpciju nego što bi se očekivalo na osnovu njegove $\log K_{OW}$ vrednosti. Niži afinitet adsorpcije u slučaju nitrobenzena bio bi očekivan ukoliko bi raspodela prema hidrofobnosti molekula bio dominantan mehanizam koji kontroliše adsorpciju. Dobijene K_d vrednosti opadaju sa povećanjem polarnosti adsorbenta odnosno uvođenjem karboksilnih i fenolnih grupa od OMWCNT do FMWCNT6h za sva ispitivana jedinjenja osim za PAH-ove, što ukazuje na značaj hidrofobnih interakcija u ukupnom mehanizmu adsorpcije. Međutim, hidrofobne interakcije ne mogu u potpunosti objasniti interakcije između ispitivanih organskih molekula i MWCNT-a.

- Stoga, je dalje ispitan doprinos π - π interakcija u adsorpciji odabranih jedinjenja na ispitivanim adsorbentima, K_d vrednosti (za $0,5S_w$) svih ispitivanih organskih molekula su normalizovane sa njihovom hidrofobnošću izraženom preko vrednosti K_{OW} . Nakon normalizacije, dobijeni odnosi K_d/K_{OW} za sve ispitivane MWCNT rastu u sledećem nizu: alifatični < monoaromatični < PAH < nitroaromatični, osim za FMWCNT6h gde je najveći K_d/K_{OW} dobijen za PAH-ove. Najniži K_d/K_{OW} odnos dobijen je za molekul heksana što je i očekivano s obzirom da u strukturi nema aromatični sistem. Najizraženije π - π EDA interakcije uočene su kod nitroaromatičnih jedinjenja na OMWCNT i FMWCNT3h, dok su u slučaju PAH-ova najizraženije π - π EDA interakcije uočene kod FMWCNT6h. Interakcije između PAH-ova i najpolarnijeg adsorbenta, FMWCNT6h, posledica su formiranja snažnih π - π EDA interakcija, pri čemu su PAH-ovi snažni elektron-donori, dok uvođenjem karboksilnih grupa na površini FMWCNT6h oni postaju bolji elektron-akceptori. U slučaju nitrobenzena formiranje π - π EDA interakcija može se objasniti činjenicom da je nitrobenzen snažan π -elektron akceptor, a π -elektron-bogati delovi na površini MWCNT-a su elektron-donori. Dodatno, na eksperimentalnoj pH vrednosti (pH=6,5) fenolne grupe na površini adsorbenta (pK_a oko 9,90) su nedisosovane i mogu formirati H-vezu sa nitroaromatičnim jedinjenjima. Da bi se ispitao uticaj ravnotežne koncentracije na formiranje π - π EDA interakcija, K_d/K_{OW} odnosi za sva ispitivana aromatična jedinjenja su izračunati za tri ravnotežne koncentracije ($C_e=1\%$, 5% i 50% rastvorljivosti u vodi). Najveće vrednosti za najniže koncentracije ukazuju da su pri nižim koncentracijama adsorbata dominantne π - π EDA interakcije, te da sa porastom koncentracije adsorbata raste uloga drugih interakcija.
- Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je adsorpcija organskih jedinjenja na CNM posledica simultanog formiranja različitih interakcija kao što su hidrofobne, π - π EDA, H-veza. Dominantan mehanizam zavisi kako od fizičko-hemijskih i

strukturnih karakteristika odabranih organskih jedinjenja tako i od morfologije ispitivanih adsorbenata odnosno prisutnih funkcionalnih grupa na površini adsorbenta.

Ispitivanje uticaja CNM na transport organskih jedinjenja (1,2,3-i 1,2,4-trihlorbenzena, naftalena, fenantrena, pirena i fluorantena) na sedimentu Dunava dalo je sledeće rezultate:

- Rezultati fizičke karakterizacije sedimenta Dunava pokazuju da specifična površina iznosi $3,14 \text{ m}^2/\text{g}$ i da se sastoji od mezopora prosečnog prečnika oko $11,4 \text{ nm}$. Granulometrijskom analizom utvrđeno je da se sediment Dunava sastoji uglavnom od čestica peska (96,1%). Sadržaj organskog ugljenika i organske materije u sedimentu Dunava iznosili su 1,21 i 5,61%, redom. Na osnovu dobijenih rezultata karakterizacije može se zaključiti da je u pitanju peščani materijal akvifera sa malim sadržajem organskog ugljenika. SEM-EDS analiza pokazuje da se površina sedimenta sastoji od silicijuma, gvožđa, aluminijuma i nikla. Primena rendgeno strukturne analize pokazuje da se silicijum nalazi vezan u silicijum-dioksidu (kvarc), gvožđe je vezano u getitu, magnetitu, maghemitu, hematitu, ferihidratu, aluminijum je prisutan kao gipsit, a nikel kao nikel(II)hidroksid i u obliku mešanog hidratisanog oksida sa gvožđem. TNN sedimenta Dunava iznosi 4, što znači da je na pH na kojoj su izvođeni eksperimenti (pH=6,5) površina sedimenta negativno naelektrisana. Ukoliko se posmatraju TNN za identifikovane okside i hidrokside može se uočiti da pri eksperimentalnoj pH vrednosti (pH=6,5) navedeni oksidi i hidroksidi imaju pozitivno naelektrisanje. Identifikovani oksidi i hidroksidi uvode heterogenost u naelektrisanju površine odnosno pozitivno naelektrisane centre na ukupno negativnoj naelektrisanjnoj površini sedimenta Dunav.
- Primenom kolonskih eksperimenata uočeno je da procenat detektovane koncentracije ispitivanog jedinjenja u eluatu kolone napunjene samo sedimentom raste u sledećem nizu: fluoranten < piren < fenantren < 1,2,4-trihlorbenzen < 1,2,3-

trihlorbenzen < naftalen. Ukoliko se uporede rezultati statičkih i dinamičkih eksperimenata za isti sediment i ista jedinjenja može se uočiti da afinitet sorpcije, kao i vreme zadržavanja na koloni, pokazuju pozitivnu korelaciju sa $\log K_{OW}$. Pozitivna korelacija znači da hidrofobnost molekula određuje afinitet sorpcije, kao i vreme zadržavanja na koloni ispitivanih hidrofobnih organskih jedinjenja na sedimentu Dunava.

- Nakon prolaska FMWCNT3h kroz kolonu napunjenu sedimentom i propuštanja ispitivanih organskih jedinjenja, može se uočiti da su koncentracije ispitivanih jedinjenja u eluatu manje za 2-3 puta. Pri datim uslovima procenat detektovane koncentracije ispitivanog jedinjenja u eluatu raste u sledećem nizu: fluoranten < fenantren < piren < naftalen < 1,2,4-trihlorbenzena < 1,2,3-trihlorbenzen. Na eksperimentalnoj pH vrednosti (pH=6,5) karboksilne grupe na FMWCNT3h su negativno naelektrisane, a s druge strane TNN sedimenta Dunav je 4, što ukazuje da je ukupna površina negativno naelektrisana. Međutim, metalni oksihidroksidi gvožđa, aluminijuma i nikla na površini sedimenta Dunav na eksperimentalnoj pH vrednosti formiraju pozitivno naelektrisanje centre na površini što dovodi do depozicije FMWCNT3h kao posledica elektrostatičkog privlačenja. Pri transportu organskih jedinjenja kroz sediment Dunava koji sadrži FMWCNT3h dolazi do simultane sorpcije organskih jedinjenja na organskom ugljeniku sedimenta i do adsorpcije na FMWCNT3h. Međutim, povećanjem pH vrednosti smanjuje se pozitivno naelektrisanje metalnih oksihidroksida što smanjuje heterogenost u naelektrisanju površine i rezultuje povećanom transportu FMWCNT3h, a time i organskih jedinjenja koja su adsorbovana na površini FMWCNT3h. Kao posledica povećane mobilnosti FMWCNT3h na višim pH vrednostima, procenat krive proboja ispitivanih jedinjenja raste se povećanjem pH. pH vrednost ima veoma značajnu ulogu u transportu funkcionalizovanog MWCNT-a, a time određuje i transport organskih molekula u poroznom medijumu.

6. LITERATURA

1. Aboul-Kassim, T.A.T., Simoneit, B.R.T. (2001): The Handbook of Environmental Chemistry: Pollutant-Solid Phase Interaction Mechanisms, Chemistry and Modeling. Springer-Verlag, Berlin.
2. Altfelder, S., Streck, T., Maraqa, M.A., Voice, T.C., (2001): Nonequilibrium sorption of organic compounds – compatibility of batch and column techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 102–111.
3. Agnihotri, S., Rostam-Abadi, M., Rood, M.J., Clarkson, R.B. (2002): Porosity, stability, and thermal reactivity of single-walled carbon nanotubes. *R.Chang* 47, 474-476.
4. Ahnert, F., Arafat, H. A., Pinto, N. G.(2003): A study of the influence of hydrophobicity of activated carbon on the adsorption equilibrium of aromatics in non-aqueous media. *Adsorption* 9, 311–319.
5. Ajayan, P. M. (1999): Nanotubes from carbon. *Chem. Rev.* 99,1787–1800.
6. Amiri, F., Rahman, M., Bornick, H., Worch, E. (2004): Sorption behavior of phenols on natural sandy aquifer material during flow through column experiments: the effect of pH, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 32, 214-224.
7. Arasteh, R., Masoumi, M., Rashidi, A.M., Moradi, L., Samimi, V., Mostafavi, S.T. (2010): Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions. *App. Sur. Sci.* 256, 4447-4455.
8. Auffan, M., Rose, J., Bottero, J. Y., Lowry, G. V., Jolivet, J. P., and Wiesner, M. R. (2009). Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nat. Nanotechnol.* 4, 634–641.
9. Balavoine, F., Schultz, P., Richard, C., Mallouh, V., Ebbesen, T. W., Mioskowski, C. (1999): Helical crystallization of proteins on carbon nanotubes: A first step towards the development of new biosensors. *Ang. Chem. Int. Edit.* 38, 1912–1915.
10. Bajracharya, K., Tran, Y.T., Barry, D.A. (1996): Cadmium adsorption at different pore water velocities. *Geoderma* 73, 197–216.
11. Banerjee, S, Hemraj, T., Wong, S. (2005): Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Adv. Mater.* 1, 17-29
12. Barriuso, E., Laird, D.A., Koskinen, W.C., Dowdy, R.H. (1994): Atrazine desorption from smectites, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1632–1638.
13. Becker, L., Poreda, R.J., Bunch, T.E. (2000): Fullerenes: An extraterrestrial carbon carrier phase for noble gases. *PNAS.* 97, 2979–2983.
14. Bi, E., Zhang, L., Schmidt, T.C., Haderlein, S.B. (2009): Simulation of nonlinear sorption of N-heterocyclic organic contaminants in soil columns. *J. Contam. Hydrol.* 107, 58-65.

15. Berry, R.S., Rice, S.A., Ross, J. (1980): Physical Chemistry. Wiley, New York.
16. Bhandari, A., Novak, J.T., Berry, D.F., 1996. Binding of 4-monochlorophenol to soil. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2305–2311.
17. Boehm, H.P. (2002): Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon* 40, 145–149.
18. Bond, W.J., Phillips, I.R. (1990): Cation exchange isotherms obtained with batch and miscible displacement techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 722–728.
19. Bouwer, H. (1991): Simple derivation of the retardation equation and application to preferential flow and macrodispersion, *Ground Water* 29, 41-46.
20. Braida, W.J., Pignatello, J.J., Lu, Y.F., Ravikovitch, P.I., Neimark, A.V., Xing, B.S. (2003): Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles. *Environ. Sci. Technol.* 37, 409-417.
21. Brant, J., Lecoanet, H., Hotze, M., Wiesner, M. (2005): Comparison of electrokinetic properties of colloidal fullerenes (n-C60) formed using two procedures. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6343-6351.
22. Brar, S.K., Verma, M., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y. (2010): Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts. *Was. Manag.* 30, 504–520
23. Brusseau, M.L., Rao, P.S.C., Jessup, R.E. and Davidson, J.M. (1989): Flow interruption: a method for investigating sorption nonequilibrium. *J. Contam. Hydrol.* 4, 223-240.
24. Bystrzejewska, P.G., Golimowski, J., Urban, P.L. (2009): Their potential toxicity, waste and environmental management. *Was. Manag.* 29, 2587–2595.
25. Cerqueira, B., Vega, F.A., Serra, C., Silva, L.F.O., Andrade, M.L. (2011): Time of flight secondary ion mass spectrometry and high-resolution transmission electron microscopy/energy dispersive spectroscopy: A preliminary study of the distribution of Cu²⁺ and Cu²⁺/Pb²⁺ on a Bt horizon surfaces. *J. Haz. Mat.* 195, 422-431.
26. Chen, J., Liu, H.Y., Weimer, W.A., Halls, M.D., Waldeck, D. H., Walker, G.C. (2002): Noncovalent engineering of carbon nanotube surfaces by rigid, functional conjugated polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 9034–9035.
27. Chen, R.J., Bangsaruntip, S., Drouvalakis, K.A., Kam, N.W.S., Shim, M., Li, Y.M., Kim, W., Utz, P.J., Dai, H.J. (2003): Noncovalent functionalization of carbon nanotubes for highly specific electronic biosensors. *Proc. of the Nat. Ac. of Sci. U.S.A.* 100, 4984–4989.
28. Cheng, X.K., Kan, A.T., Tomson, M.B. (2004): Naphthalene adsorption and desorption from aqueous C60 fullerene. *J. Chem. Eng. Data* 49, 675-683.
29. Cheng, X.K., Kan, A.T., Tomson, M.B. (2005a): Uptake and sequestration of naphthalene and 1,2-dichlorobenzene by C60. *J. Nanopart. Res.* 7, 555-567.
30. Cheng, X., Kan, A.T., Tomson, M.B. (2005b): Study of C60 transport in porous media and the effect of sorbed C60 on naphthalene transport. *MRS.* 20, 3244-3254.

30. Chen, K. L., Elimelech, M. (2007): Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene C60 nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 309, 126–134.
31. Chen, W., Duan, L., Zhu, D. Q. (2007): Adsorption of polar and nonpolar organic compounds to carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* 41, 8295–8300.
32. Chen, J., Chen, W., Zhu, D.Q. (2008a): Adsorption of nonionic aromatic compounds to single-walled carbon nanotubes: Effects of aqueous solution chemistry. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7225–7230.
33. Chen, W., Duan, L., Wang, L., Zhu, D. (2008b): Adsorption of hydroxyl- and amino-substituted aromatics to carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6862–6868.
34. Chen, J., Chen, Q., Ma, Q. (2012): Influence of surface functionalization via chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes, *J. Colloid. Interface. Sci.* 370, 32-38.
35. Chin, Y.-P., Aiken, G.R., Danielsen, K.M. (1997): Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1630-1635.
36. Cho, H. H., Smith, B.A., Wnuk, J.D., Fairbrother, D.H., Ball, W.P. (2008): Influence of surface oxides on the adsorption of naphthalene onto multiwalled carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2899–2905.
37. Chiou, C.T., Kile, D.E., Rutherford, D.W., Sheng, G., Boyd, S.A. (2000): Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions: potential sources of the sorption nonlinearity. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1254-1258.
38. Celis, R., Real, M., Hermosin, M.C. and Cornejo, J. (2005): Sorption and leaching behaviour of polar aromatic acids in agricultural soils by batch and column leaching tests. *Eur. J. Soil. Sci.* 56, 287-297.
39. Colvin, V.L. (2003): The potential environmental impact of engineered nanomaterials. *Nat. Biotechnol.* 21, 1160-1170.
40. Council Directive 2000/60/EC of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy Official Journal L 327/1, 22.12.2000., pp. 1-72
41. Council Directive 2008/105/EC Environmental quality standards in the field of water policy Official Journal L 348/84, 24.12.2008., 84-97.
42. Cox, L., Velarde, P., Cabrera, A., Hermosin, M.C. and Cornejo, J. (2007): Dissolved organic carbon interactions with sorption and leaching of diuron in organic-amended soils. *Eur. J. Soil. Sci.* 58, 714-721.
43. Crane, M. (2003): Proposed development of sediment quality guidelines under the European Water Framework directive: a critique. *Toxicol. Lett.* 142, 195-206.

44. Cryer, S.A. (2009): Determining Kinetic and Nonequilibrium Sorption Behavior for Chlopyrifos Using a Hybrid Batch/Column Experiment. *J. Agric. Food Chem.* 53, 4103-4109.
45. Cuypers, C., Grotenhuis, T., Nierop, K.G.J., Franco, E.M., de Jager, A., Rulkens, W. (2002): Amorphous and condensed organic matter domains: The effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter. *Chemosphere* 48, 919-931.
46. Dai, H. (2002): Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties. *Acc. Chem. Res.* 35, 1035-1044.
47. Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S. (2003): Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. *Coll. and Sur. A: Physicochem. and Eng. Asp.* 214, 181-193.
48. Davis, W.M., Erickson, C.L., Johnston, C.T. (1999): Quantitative Fourier Transform Infrared spectroscopic investigation of humic substance functional group composition. *Chemosphere* 38, 2913-2928.
49. Drori, Y., Aizenshtat, Z., Chefetz, B. (2005): Sorption-desorption behavior of Atrazine in soils irrigated with reclaimed wastewater. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69, 1703-1710.
50. Istraživanje prisustva prioriternih supstanci u vodi i sedimentu u zaštićenim zonama i odabranim lokacijama površinskih voda u AP Vojvodini, Prirodno-matematički fakultet, naručilac projekta: Pokrajinski sekretarijat za zaštitu životne sredine i održivi razvoj Novi Sad. Broj projekta: 0401.746/1. Trajanje projekta: 2010/2011.
51. Đorđević, Đ.S., Dražić, J.V. (1994): Fizička hemija. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, str. 449-455.
52. Đurović, R. (2011): Metode za određivanje adsorpcionih karakteristika pesticida i ispitivanje njihove mobilnosti u zemljištu, *Pestic. Phytomed.* 26, 89-98.
53. Falcao, E. H. L., Wudl, F. (2007): Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82, 524-531.
54. Filipović, I., Lipanović, S. (1991): Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, str. 245-260.
55. Fesch, C., Simon, W., Haderlein, S.B., Reichert, P., Schwarzenbach, R.P. (1998): Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media: Experiments, process identification and modeling, *J. Contam. Hydrol.* 31 373-407.
56. Gai, K., Shi, B., Yan, X., Wang D. (2011): Effect of Dispersion on Adsorption of Atrazine by Aqueous Suspensions of Fullerenes. *Environ. Sci. Technol.* 45, 5959-5965.
57. Gauthier, T.D., Seitz, W.R., Grant, C.L., (1987): Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene KOC values. *Environ. Sci. Technol.* 21, 243-248.

58. Ge, X.P., Zhou, Y.M., Lu, C.H., Tang, H.X., 2006. AFM study on the adsorption and aggregation behaviour of dissolved humic substances on mica. *Sci. China Ser. B* 49, 256-266.
59. Girifalco, L. A. (1991): Interaction potential for C60 molecules. *J. Phys.Chem.*, 95, 5370–5371.
60. Gotovac, S., Yang, C. M., Hattori, Y., Takahashi, K., Kanoh, H., Kaneko, K. (2007a): Adsorption of polyaromatic hydrocarbons on single wall carbon nanotubes of different functionalities and diameters. *J. Colloid Interface Sci.* 314, 18–24.
61. Gotovac, S., Song, L., Kanoh, H., Kaneko, K. (2007b): Assembly structure control of single wall carbon nanotubes with liquid phase naphthalene adsorption. *Coll. and Sur. A: Physicochem. and Eng. Asp.* 300, 117–121.
62. Grolimund, D., Borkovec, M., Federer, P., Sticher, H. (1995): Measurement of sorption isotherms with flow-through reactors. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2317–2321.
63. Gunasekara, A. S., Simpson, M. J., Xing, B. S. (2003): Identification and characterization of sorption domains in soil organic matter using structurally modified humic acids. *Environ. Sci. Technol.* 37, 852-858.
64. Gunasekara, A.S., Xing, B.S. (2003): Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: Importance of aromatic and aliphatic components. *J. Environ. Qual.* 32, 240-246.
65. Gupta, S. and Gajbhiye, V.T. (2002): Persistence and leaching of β -cyfluthrin in alluvial soil of India. *Pest. Manag. Sci.* 58: 1259-1265.
66. Haitzer, M., Höss, S., Traunspurger, W., Steinberg, C. (1999): Relationship between concentration of dissolved organic matter (DOM) and the effect of DOM on the bioconcentration of benzo[a]pyrene. *Aquat. Toxicol.* 45, 147–158.
67. Heecho, H., Smith, B.A., Wnuk, J.D., Fairbrother, D.H., Ball, W.P. (2008): Influence of surface oxides on the adsorption of naphthalene onto multiwalled carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2899–2905.
68. Heymann, D., Jenneskens, L. W., Jehlicka, J., Koper, C., and Vlietstra, E. (2003): Terrestrial and extraterrestrial fullerenes. *Fuller. Nanotub. Car. N.* 11, 333–370.
69. Hilding, J., Grulke, E. A., Sinnott, S. B., Qian, D. L., Andrews, R., Jagtoyen, M. (2001): Sorption of butane on carbon multiwall nanotubes at room temperature. *Langmuir* 17, 7540–7544.
70. Huang, W., Yu, H., Weber Jr., W.J. (1998): Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 1. A comparative analysis of experimental protocols. *J. Con. Hyd.* 31, 129-148.
71. Huetz, P.H., Ball, V., Voegel, J.C., Schaaf, P., 1995. Exchange kinetics for a heterogeneous protein system on a solid surface. *Langmuir* 11, 3145–3152.
72. Hunter, C. A.; Lawson, K. R.; Perkins, J.; Urch, C. J., (2001): Aromatic interactions. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 651–669.

-
73. <http://www.bccresearch.com/report/nanotechnology-realistic-market-assessment-nan031d.html>, pristupljeno: 10.12.2012.
74. <http://srdata.nist.gov/solubility/>, pristupljeno: 20.08.2012.
75. <http://sd.water.usgs.gov/nawqa/vocns/rathbunfigs.pdf>, pristupljeno: 10.09.2012.
76. Hyung, H., Fortner, J.D., Hughes, J.B., Hong, J.K. (2007): Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase. *Environ. Sci. Technol.* 41, 179-184.
77. Ji, L., Chen, W., Duan, L., Zhu, D. (2009): Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2322–2327.
78. Ji, L., Shao, L., Yixu, Z., Zheng, S., Zhu, D.Q. (2010): Adsorption of monoaromatic compounds and pharmaceutical antibiotics on carbon nanotubes activated by KOH etching. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6429–6436.
79. Jellali, S., Diamantopoulos, E., Kallali, H., Bennaceur, S., Anane, M., Jedidi, N. (2010): Dynamic sorption of ammonium by sandy soil in fixed bed columns: Evaluation of equilibrium and non- equilibrium transport processes. *J. Environ. Manage.* 91 897-905.
80. Johnson, G.R., Gupta, K., Putz, D.K., Hu, Q., Brusseau, M.L. (2003): The effects of local-scale physical heterogeneity and nonlinear, rate-limited sorption/desorption on contaminant transport in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 64, 35–58.
81. Johnson, W.P., Ma, H.L., Pazmino, E. (2011): Straining credibility a general comment regarding common arguments used to infer straining as the mechanism of colloid retention in porous media. *Environ. Sci. Technol.* 45 3831–3832.
82. Jones, C. F., and Grainger, D. W. (2009): In vitro assessments of nanomaterial toxicity. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 61, 438–456.
83. Kan, A.T., Fu, G., Hunter, M., Chen, W., Ward, C.H., Tomson, M.B. (1998): Irreversible adsorption of neutral hydrocarbons to sediments: Experimental observations and model predictions. *Environ. Sci. Technol.* 32, 892-902.
84. Kang, Y.K., Lee, O.S., Deria, P., Kim, S.H., Park, T.H. Bonell, D.A. (2003): Micelle encapsulated carbon nanotubes: a route to nanotube composites. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 5650-5661.
85. Keiluweit, M, Kleber, M. (2009): Molecular-Level Interactions in Soils and Sediments: The Role of Aromatic π -Systems. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3421–3429.
86. Kim, K S., Bae, D.J., Kim, J.R., Park, K.A., Lim, S.C., Kim, J.J., Choi, W.B., Park, C.Y., Lee, Y.H. (2002): The adsorption of anionic naphthalene derivatives at the graphite aqueous solution interface. *Adv. Mater.* 14, 1818-1821.
87. Kim, S.W., Kim, T., Kim, Y.S., Choi, H.S., Lim, H.J., Yang, S.J., Park, C.R. (2012): Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. *Carbon* 3, 33-39.

88. Kanyó, T. Kónya, Z., Kukovecz, A., Berger, F., Dékány, I. Kiricsi, I. (2004): Quantitative Characterization of Hydrophilic-Hydrophobic Properties of MWNTs Surfaces, *Langmuir* 20, 1656-1661.
89. Kosmulski, M. (2011): The pH-dependent surface charging and points of zero charge. *Colloid. Interface Sci.* 353, 1–15.
90. Kosmulski, M. (2012): IEP as a parameter characterizing the pH-dependent surface charging of materials other than metal oxides. *Adv. Colloid Interface Sci.* 171–172, 77–86
91. Koziara, J. M., Lockman, P. R., Allen, D. D., and Mumper, R. J. (2003): In situ blood-brain barrier transport of nanoparticles. *Pharm. Res.* 20, 1772–1778.
92. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. (1990): Solid C60: a new form of carbon. *Nature* 8, 347-354.
93. Kukkonen, J., Oikari, A. (1991): Bioavailability of organic pollutants in boreal waters with varying levels of dissolved organic material. *Water Res.* 25, 455-463.
94. LeBoeuf, E.J., Weber, W.J., Jr. (2000): Macromolecular characteristics of natural organic matter. 2. Sorption and desorption behavior. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3632-3640.
95. Lee, L.S., Rao, P.S.C., Brusseau, M.L. and Ogwada, R.A. (1988): Nonequilibrium sorption of organic contaminants during flow through columns of aquifer materials. *Environ. Toxicol.Chem.* 7, 779-793.
96. Li, Q.-L., Xie, B., Hwang, Y.S., and Xu, Y.J. (2009): Kinetics of C-60 fullerene dispersion in water enhanced by natural organic matter and sunlight. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3574–3579.
97. Li, Y.B., Wei, B.Q., Liang, J., Yu, Q., Wu, D.H. (1999): Transformation of carbon nanotubes to nanoparticles by ball milling process. *Carbon* 37, 493–497.
98. Li, Y.H., Wang, S.G., Wei, J.Q., Zhang, X.F., Xu, C.L., Luan, Z.K., Wu, D.H., Wei, B.Q. (2002): Lead adsorption on carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 357, 263-266.
99. Lijima, S. (2002): Carbon nanotubes past, present and future. *Phys B.* 323, 1-5.
100. Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthčs, V., Krimissa, M., (2007): Sorption isotherms: A review on physical basis, modeling and measurement. *App.Geochem.* 22, 249-275.
101. Liu, C.H. Li, J.J. Zhang, H.L. Li, B.R. Guo. Y. (2008): Structure dependent interaction between organic dyes and carbon nanotubes. *Colloids. Surf. A* 313, 9–12.
102. Liu, X.Y. O’Carroll, D.M. Petersen, E.J., Huang, Q.G., Anderson C.L. (2009): Mobility of multiwalled carbon nanotubes in porous media. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8153–8158.
103. Lu, C.S., Chung, Y.L., Chang, K.F. (2005): Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes. *Water Res.* 39, 1183–1189.

-
104. Lu, C.S., Chung, Y.L. (2006): Adsorption thermodynamic and kinetic studies of trihalomethanes on multiwalled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* 138, 304–310.
 105. Lu, C.Y., Su, F.S. (2007): Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes, *Sep. Purif. Technol.* 58, 113–121.
 106. Lu, C.S., Su, F., Hu, S. (2008): Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions. *App. Surf. Sci.* 254, 7035–7041.
 107. Luo, L., Zhang, S., Ma, Y. (2008): Evaluation of impacts of soil fractions on Phenanthrene sorption, *Chemosphere* 72 891-896
 108. Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber, W.J., Jr., Westwall, J.C. (1997): Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3341-3347.
 109. MacIntyre, W.G., Stauffer, T.B., Antworth, C.P. (1991): A comparison of sorption coefficients determined by batch, column, and box methods on a low organic carbon aquifer material. *Ground Water* 29, 908–913.
 110. Mader, B.T., Goss, K.U., Eisenreich, S.J. (1997): Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1079-1086.
 111. Mao, Z. G., Sinnott, S. B. (2001): Separation of organic molecular mixtures in carbon nanotubes and bundles: Molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. B* 105, 6916–6924.
 112. Mao, J. D., Hundal, L. S., Thompson, M. L., Schmidt-Rohr, K., (2002): Correlation of poly(methylene)-rich amorphous aliphatic domains in humic substances with sorption of a nonpolar organic contaminant, phenanthrene. *Environ. Sci. Technol.* 36, 929-936.
 113. Maraqa, M., Zhao, X., Wallace, R.B., Voice, T.C. (1998): Retardation coefficients of nonionic organic compounds determined by batch and column technique. *Soil Sci. Sol. Am. J.* 62, 142-152.
 114. Maraqa, M., A. (2001): Effects of fundamental differences between batch and miscible displacement technique on sorption distribution coefficient. *J. Environ. Geol.* 41 219-228.
 115. Maraqa, M.A., Zhao, X., Lee, J., Allan, F., Voice, T. (2011): Comparison of nonideal sorption formulations in modeling the transport of phthalate esters through packed soils column, *J. Contam. Hydrol.* 125, 57-69.
 116. Mauter, M.S., Elimelech, M. (2008): Environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5843–5859.
 117. Maynard, A.D., Aitken, R.J., Butz, T., Colvin, V., Donaldson, K., Oberdorster, G., Philbert, M.A., Ryan, J., Seaton, A., Stone, V., Tinkle, S.S., Tran, L., Walker, N.J., Warheit, D.B. (2006): Safe handling of nanotechnology. *Nature* 444, 267–269.

118. Ma, L. and Selim, H.M. (1997): Evaluation of nonequilibrium models for predicting atrazine transport in soils. *Soil Sci. Sol. Am. J.* 61, 1299-1307.
119. McGinley, P.M., Katz, L.E., Weber, W.J., Jr. (1993): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 2. Multicomponent systems and competitive effects. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1524-1531.
120. Meyer, M., Bee, A., Talbot, D., Cabuil, V., Boyer, J.M., Repetti, B., Garrigos, R. (2004): Synthesis and dispersion of Ni(OH)₂ platelet-like nanoparticles in water. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 309–315.
121. Momčilović, Z. M. (2012): doktorska disertacija: Kinetički i ravnotežni parametric adsorpcionih procesa pri uklanjanju pojedinih štetnih katjonskih sastojaka iz vodenih rastvora aktivnim ugljevima dobijenih hemijsko-termičkom obradom srži ploda divljeg kestena i šišarke crnog bora. *Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet*, Niš, p. 184.
122. Muller, E., Gubbins, K. (1998): Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behavior of activated carbon surface. *Carbon* 36, 1433–1438.
123. Muller-Dethlefs, K., Hobza, P. (2000): Noncovalent interactions: A challenge for experiment and theory. *Chem. Rev.* 100, 143–167.
124. Naes, K., Axelman, J., Näf, C., Broman, D. (1998): Role of soot carbon and other carbon matrices in the distribution of PAHs among particles, DOC, and the dissolved phase in the effluent and recipient waters of an aluminum reduction plant. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1786-1792.
125. Nanny, M.A., Maza, J.P., (2001): Noncovalent interactions between monoaromatic compounds and dissolved humic acids: A deuterium NMR T1 relaxation study. *Environ. Sci. Technol.* 35, 379-384.
126. Niederer, C., Goss, K.U., Schwarzenbach, R.P. (2006): Sorption Equilibrium of a Wide Spectrum of Organic Vapors in Leonardite Humic Acid: Experimental Setup and Experimental Data. *Environ Sci Technol.* 40, 5368-5373.
127. Niederer C, Schwarzenbach RP, Goss KU. (2007): Elucidating differences in the sorption properties of 10 humic and fulvic acids for polar and nonpolar organic chemicals. *Environ Sci Technol.* 41, 6711–6717.
128. Nkedi-Kizza, P., Brusseau, M.L., Rao, P.S.C. and Hornsby, A.G. (1989): Nonequilibrium sorption during displacement of hydrophobic organic chemicals and calcium- 45 through soil columns with aqueous and mixed solvents. *Environ Sci Technol.* 23, 814- 820.
129. Niemeyer C.M. (2001): Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials science. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 4128–4158.
130. Noh, J.S., Schwarz, J.A. (1990): Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons, *Carbon* 28, 675-682.
131. Nowack, B., Bucheli, T.D. (2007): Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environ. Pollut.* 150, 5–22.
132. OECD: OECD guidelines for testing of chemicals 106 (2000): adsorption/desorption using a batch equilibrium method, 45 pp.

133. Oliveira, M.L.S. Ward, C.R. Izquierdo, M. Sampaio, C. deBrum, I.A.S. Kautzmann, R.M. Sabedot, S. Querol, X. Silva, L.F.O. (2012): Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant. *Sci. Total. Environ.* 430, 34-47.
134. Otsubo T., Aso Y., Takimiya K. (2005): Fullerene-tethered oligothiophenes as advanced molecular electronics materials. *Pure. Appl. Chem.* 77, 2003-2010.
135. Pan, B., Lin, D.H., Mashayekhi, H., Xing, B. (2008): Adsorption and hysteresis of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on carbon nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5480–5485
136. Pan, B., Xing, B.S. (2008): Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* 42, 9005–9013.
137. Pan, B., Xing, B.S. (2010): Manufactured nanoparticles and their sorption of organic chemicals. *Adv. Agron.* 108, 137-181.
138. Park, C., Lee, S., Lee, J.H., Lim J., Lee, S.C., Park M. (2007): Controlled assembly of carbon nanotubes encapsulated with amphiphilic block copolymer. *Carbon* 45, 2072–2078.
139. Park, H., Zhao, J., Lu, J.P. (2006): Effects of sidewall functionalization on conducting properties of single wall carbon nanotubes. *Nano Lett.* 6, 916–919.
140. Pehrsson, P.E., Zhao, W., Baldwin, J.W., Song, C., Liu, J., Kooi, S., Zheng, B. J. (2003): *Phys. Chem. B* 107, 5690.
141. Penn, R.L., Zhu, C., Xu, H. Veblen, D.R. (2001) Iron oxide coatings on sand grains from the Atlantic coastal plain: high-resolution transmission electron microscopy characterization. *Geology* 29, 843–846.
142. Peng, X.J., Li, Y.H., Luan, Z.K., Di, Z.C., Wang, H.Y., Tian, B.H., Jia, Z.P. (2003): Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 376, 154–158.
143. Petosa, R.I., Jaisi, P.D., Quevedo, R.I. Emelimelech, M., Tufenkji, T. (2010): Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: role of physicochemical interactions. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6532–6549.
144. Plassard, F., Winiarski, T., Petit-Ramel, M. (2000): Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. *J. Contam. Hydrol.* 42, 99–111.
145. Plata, D. L., Gschwend, P. M., Reddy, C. M. (2008): Industrially synthesized single-walled carbon nanotubes: compositional data for users, environmental risk assessments, and source apportionment. *Nanotechnology* 19, 185706.
146. Pokropivny, V.V., Skorokhod, V.V. (2007): Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Els. Sci.* 27, 990-993
147. Pokropivny, V.V., Skorokhod, V.V. (2008): New dimensionality classifications of nanostructures. *Physica E.* 40, 2521-2525.

148. Porro, I., Newman, M.E., Dunnivant, F.M. (2000): Comparison of batch and column methods for determining strontium distribution coefficients for unsaturated transport in basalt. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1679–1686.
149. Porubcan, A.A., Xu, S.P. (2011): Colloid straining within saturated heterogeneous porous media. *Water Res.* 45, 1796–1806.
150. Pusino, A., Pinna, C. Gessa C. (2004): Azimsulfuron sorption–desorption on soil. *J.Agric. Food Chem.* 52, 3462–3466.
151. Pyrzynska, K., Stafiej, A., Biesaga, M. (2007): Sorption behavior of acidic herbicides on carbon nanotubes. *Microch. Act.* 159, 293–298.
152. Quispe, D., Pérez-López, R. Silva, L.F.O., Nieto, J.M. (2012): Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). *Fuel* 94, 495-503.
153. Ran, Y., Huang, W., Rao, P.S.C., Liu, D., Sheng, G., Fu, J. (2002): The role of condensed organic matter in the nonlinear sorption of hydrophobic organic contaminants by a peat and sediments. *J. Environ. Qual.* 31, 1953-1962.
154. Rahman MM. (2002): PhD thesis Sorption and transport behavior of hydrophobic organic compounds in soils and sediments of Bangladesh and their impact on groundwater pollution- laboratory investigations and model simulations. University of Tuebingen, Germany, ISSN: 0935-4948, 73.
155. Regitano, J.B., Prata, F., Rocha, W.S.D., Tornisielo, V.L. and Lavorenti, A. (2002): Imazaquin mobility in tropical soils in relation to soil moisture and rainfall timing. *Weed Res.* 42, 271-279.
156. Ren, X., Chen, C., Nagatsu, M., Wang, X. (2011): Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution manadement: A review. *Chem. Engin. Journ.* 170, 395-410.
157. Ribeiro, J. Flores, D. Ward, C.W., Silva, L.F.O. (2010): Identification of nanominerals and nanoparticles in burning coal waste piles from Portugal. *Sci. Total. Environ.* 408, 6032-6041.
158. Ringwald, S. C., Pemberton, J. E. (2000): Adsorption interactions of aromatics and heteroaromatics with hydrated and dehydrated silica surfaces by Raman and FTIR spectroscopies. *Environ. Sci. Technol.* 32, 259–265.
159. Rasulić, G. (2007): *Nafta i životna sredina – zaštita, zagađivanje i remedijacija*. Naftna industrija Srbije, Pančevo.
160. Sabljčić, A., Güsten, H., Verhaar, H., Hermens, J. (1995): QSAR modelling of soil sorption. Improvements and systematics of logKOC vs. logK_{OW} correlations. *Chemosphere.* 31, 4489-4514.
161. Saha, B., Das, S., Saikia, J., Das, G. (2011): Preferential and enhanced adsorption of different dyes on iron oxide nanoparticles: a comparative study. *J. Phys. Chem. C* 115, 8024–8033.
162. Saleh, N.B., Pfeifferle, L. D., Elimelech, M. (2008): Aggregation kinetics of multiwalled carbon nanotubes in aquatic systems: Measurements and environmental implications. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7963–7969.

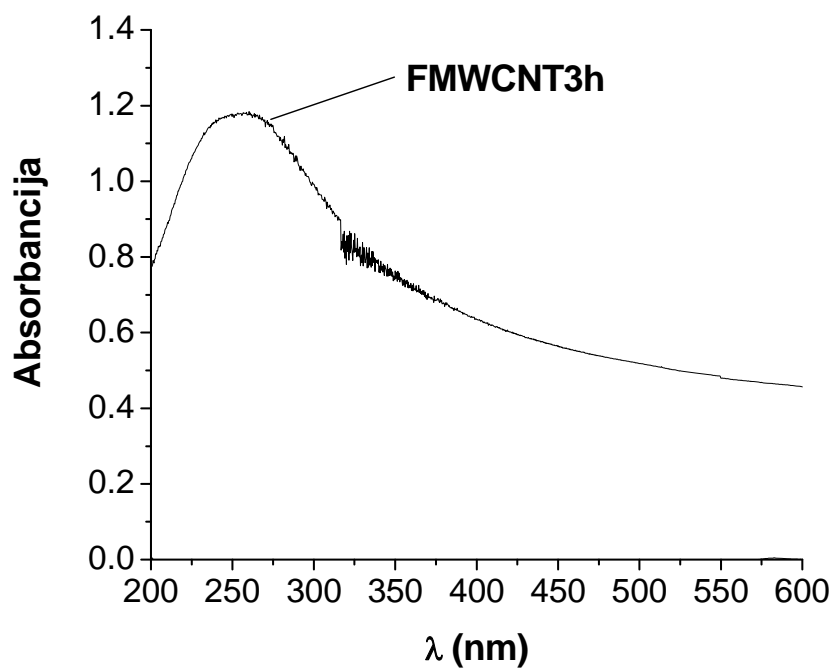
-
163. Salloum, M.J., Chefetz, B., Hatcher, P.G. (2002): Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1953-1958.
164. Sander, M., Lu, Y.F., Pignatello, J.J. (2005): A thermodynamically based method to quantify true sorption hysteresis. *J. Environ. Qual.* 1063-1072.
165. Sauer, T.J., Fermanich, K.J. and Daniel, T.C. (1990): Comparison of the pesticide root zone model simulated and measured pesticide mobility under two tillage conditions. *J. Environ. Qual.* 19, 727-734.
166. Schiavon, M. (1988): Studies of the movement and the formation of bound residues of atrazine, of its chlorinated derivatives, and of hydroxy-atrazine in soil using ¹⁴C ring-labeled compounds under outdoor conditions. *Ecotox. Environ. Safe.* 15, 46-54.
167. Schlautman, M.A., Morgan, J.J. (1993): Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials. *Environ. Sci. Technol.* 27, 961-969.
168. Schwarzenbach, R.P., Westall, J. (1981): Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environ. Sci. Technol.* 15, 1360-1367.
169. Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M. (2003): Environmental Organic Chemistry, 2nd Edition John Wiley and Sons, New Jersey.
170. Schweich, D., Sardin, M., Gaudet, J.-P. (1983): Measurement of a cation exchange isotherm from elution curves obtained in a soil column: preliminary results. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 32-37.
171. Sen, T.K., Khilar, K. C. (2006): Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. *Adv. Colloid Interface Sci.* 119, 71 - 96.
172. Silva, L.F.O., Moreno, T., Querol, X. (2009): An introductory TEM study of Fe-nanominerals within coal fly ash. *Sci. Total. Environ.* 407, 4972-4974.
173. Silva, L.F.O., Oliveira, M.L.S., Philippi, V., Serra, C., Dai, S., Xue, W., Chen, W., Oamp, R., Christopher, S., Hopps, S.G., Hower, J.C. (2012): Geochemistry of carbon nanotube assemblages in coal fire soot, Ruth Mullins fire, Perry County, Kentucky, *Int. J. Coal. Geol.* 94, 206-213.
174. Smith, B., Wepasnick, K., Schrote, K.E., Bertele, A.R., Ball, W.P., O' Melia, C., Fairbrother, D.H. (2009): Colloidal properties of aqueous suspensions of acid-treated, multi-walled carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* 43, 819-825.
175. Sparks, D.L., Rechcigl, J.E., (1982): Comparison of batch and miscible displacement techniques to describe potassium adsorption kinetics in Delaware soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 875-877.
176. Sparks, D.L., 1985. Kinetics of ionic reactions in clay minerals and soil. *Adv. Agron.* 38, 231-266

-
177. Sun, K., Gao, B., Zhang, Z., Zhang, G., Zhao, Y., Xing, B. (2010): Sorption of atrazine and phenanthrene by organic matter fractions in soil and sediment. *Environ. Pollut.* 158, 3520-3526.
178. Suzdalev, I.P., Suzdalev P.I. (2001): Nanoclusters and nanocluster systems. Assembling, interactions and properties. *Environ. Sci. Technol.* 70, 177-210.
179. Tasis, D., Tagmatarchis, N., Georgakilas, V., Prato, M. (2003): Soluble carbon nanotubes. *Chem. Eur. J.* 9, 4000-4009.
180. Terashima, M., Nagao, S. (2007): Solubilization of [60]fullerene in water by aquatic humic substances. *Chem. Lett.* 36, 302-303.
181. Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai H. J., Petit P., Robert, J., Xu, C. H., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tomanek, D., Fischer, J. E., Smalley, R. E. (1996): Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science* 273, 483-487.
182. Tian, Y.A., Gao, B., Ziegler, K.J. (2011): High mobility of SDBS-dispersed single-walled carbon nanotubes in saturated and unsaturated porous media. *J. Hazard. Mater.* 186, 1766-1772.
183. Tian, Y., Gao, B., Wang, Y., Morales, V. L. Carpena, R. M., Huang, Q., Yang, L. (2012): Deposition and transport of functionalized carbon nanotubes in water-saturated sand columns, *J. Hazard. Mater.* 213-214, 265-272.
184. Tredgold, R.H. (1991): An introduction to ultrathin organic films – from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly – Ulman, A, *Nature* 354.
185. Tričković J. (2009): doktorska disertacija: Primena sorpcionih parametara odabranih hidrofobnih organskih polutanata na organskoj materiji sedimenta za procenu njihove dostupnosti u sistemima sediment-voda. *Univerzitet u Novom Sadu*, Novi Sad.
186. Tsang, S., Chen, Y., Harris, P., Green, M. (1994): A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature* 372, 159-162.
187. Tournus, F., Charlier, J. C. (2005): Ab initio study of benzene adsorption on carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 71, 1-8.
188. Valcárcel, M., Cárdenas, S., Simonet, B.M., Moliner-Martínez, Y., Lucena, R. (2008): Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes. *Trends Anal. Chem.* 27, 34-43.
189. Vermisoglou, E. C., Georgakilas, V., Kouvelos, E., Pilatos, G., Viras, K., Romanos, G., Kanellopoulos, N.K. (2007): Sorption properties of modified single-walled carbon nanotubes. *Microporous Mesoporous Mater.* 99, 98-105.
190. Walther, J.H., Jaffe, R.L., Kotsalis, E.M. Werder, T. Halicioglu, T. Koumoutsakos, P. (2004): Hydrophobic hydration of C-60 and carbon nanotubes in water, *Carbon* 42, 1185-1194.
191. Wang, X.B., Liu, Y.Q., Qiu, W.F., Zhu, D.B. (2002): Immobilization of tetra-tert-butylphthalocyanines on carbon nanotubes: A first step towards the development of new nanomaterials. *J. Mater. Chem.* 12, 1636-1639.

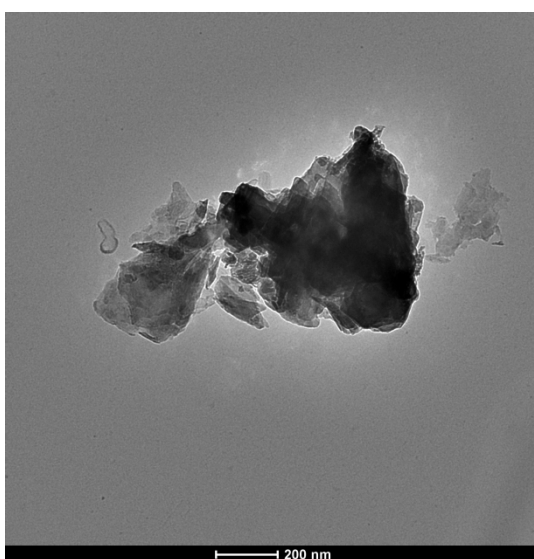
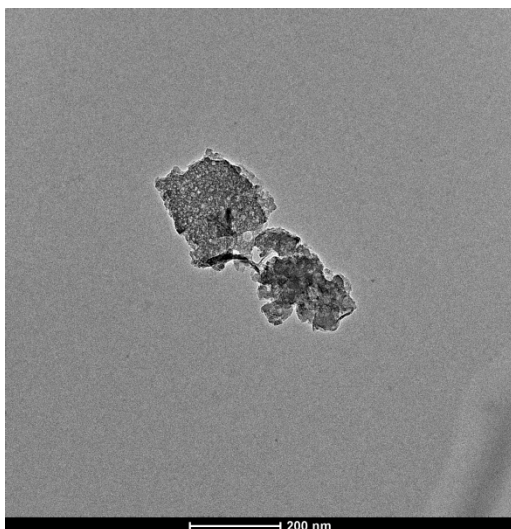
-
192. Wang, S.G., Liu, X.W., Gong, W.X., Nie, W., Gao, B.Y., Yue, Q.Y. (2007): Adsorption of fulvic acids from aqueous solutions by carbon nanotubes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82, 698–704.
193. Wang, Y.G., Li, Y.S., Fortner, J.D., Hughes, J.B., Abriola, L. M., Pennell, K.D. (2008a): Transport and retention of nanoscale C60 aggregates in water-saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3588–3594.
194. Wang, P., Shi, Q.H., Liang, H.J., Steuerman, D.W. Stucky, G.D., Keller, A.A. (2008b): Enhanced environmental mobility of carbon nanotubes in the presence of humic acid and their removal from aqueous solution, *Small* 4, 2166–2170.
195. Wang, X.L, Tao, S., Xing, B.S. (2009): Sorption and competition of aromatic compounds and humic acid on multiwalled carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6214–6219.
196. Wang, X., Liu, Y., Tao, S., Xing, B. (2010a): Relative importance of multiple mechanisms in sorption of organic compounds by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* 48, 3721–3728.
197. Wang, F., Yao, J., Sun, K., Xing, B. (2010b): Adsorption of dialkyl phthalate esters on carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6985–6991.
198. Wauchope, R.D., Yeh, S., Linders, J.B., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kordel, W., Gerstl, Z., Lane, M. and Unsworth, J.B. (2002): Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest. Manag Sci.* 58, 419-445.
199. Weber, W.J., Jr. (1972): *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. John Wiley and Sons, Inc., New York.
200. Weber, J.B. and Peeper, T.F. (1977): *Research Methods in Weed Science* (Second Edition). Weed Science, Auburn, Alabama, USA, 1977, pp. 73-78.
201. Weber, W.J., Jr., Huang, H. (1996): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions. *Environ. Sci. Technol* 30, 881-888.
202. Weber, J.B. and Whitacre, D.M. (1982): Mobility of herbicides in soil columns under saturated and unsaturated flow conditions. *Weed Sci.* 30, 579-584.
203. Weber, W.J., Jr., McGinley, P.M., Katz, L.E. (1992): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environ. Sci. Technol* 26, 1955-1962.
204. White, J.C., Pignatello, J.J. (1999): Influence of bisolute competition on the desorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Environ. Sci. Technol.* 33, 4292-4298.
205. Wijnja, H., Pignatello, J. J., Malekani, K. (2004): Formation of pi-pi complexes between phenanthrene and model pi-acceptor humic subunits. *J. Environ. Qual.* 33, 265–275.

-
206. Wise, W.R. (1993): Effects of laboratory-scale variability upon batch and column. Determinations of nonlinearly sorptive behavior in porous media. *Water Resour. Res.* 29, 2983–2992
207. Worch E., Grischek, T., Bornick, H., Eppinger, P. (2002): Laboratory tests for simulating attenuation processes of aromatic amines in riverbank filtration. *J. Contam. Hydrol.* 266, 259–268.
208. Worch, E. (2004): Modelling the solute transport under nonequilibrium conditions on the basis of mass transfer equations. *J. Contam. Hydrol.* 68, 97–120.
209. Wu, W., Sun, H. (2010): Sorption–desorption hysteresis of phenanthrene – Effect of nanopores, solute concentration, and salinity. *Chemosphere* 81, 961–967.
210. www.nano.gov, pristupljeno:11.03.2013.
211. Xia, G., Ball, W.P. (1999): Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent. *Environ. Sci. Technol* 33, 262-269.
212. Xia, G., Ball, W.P. (2000): Polanyi-based models for the competitive sorption of lowpolarity organic contaminants on a natural sorbent. *Environ. Sci. Technol* 34, 1246-1253.
213. Xia, G., Pignatello, J.J. (2001): Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil. *Environ. Sci. Technol* 35, 84-94.
214. Xing, B., Pignatello, J.J. (1996): Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. *Environ. Sci. Technol* 30, 2432-2440.
215. Xu, F., Liang, X., Lin, B., Su, F., Schramm, K., Kettrup, A. (2002): Linear solvation energy relationships regarding sorption and retention properties of hydrophobic organic compounds in soil leaching column chromatography, *Chemosphere* 48, 553–562.
216. Xu, S.P., Liao, Q., Saiers, J.E. (2008): Straining of nonspherical colloids in saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 42, 771–778.
217. Yan, X.M., Shi, B.Y., Lu, J.J., Feng, C.H., Wang, D.S., Tang, H.X. (2008): Adsorption and desorption of atrazine on carbon nanotubes. *J. Coll. Inter. Sci.* 321, 30–38.
218. Yang, K., Zhu, L.Z., Xing, B.S. (2006): Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials. *Environ. Sci. Technol* 40, 1855–1861.
219. Yang, K., Xing, B.S. (2007): Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water. *Environ. Pollut.* 145, 529–537.
220. Yang, K., Wu, W., Jing, Q., Zhu, L. (2008): Aquarius adsorption of aniline phenol and their substitutes by multi walled carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7931-7936.
221. Yang, K., Xing, B.S. (2010): Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application. *Chem. Rev.* 10, 1021-1059.

-
222. Young, T.M., Weber, W.J., Jr. (1995): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics. *Environ. Sci. Technol.* 29, 92-97.
223. Yu, S., Chow, G.M. (2004): Carboxyl group (-CO₂H) functionalized ferrimagnetic iron oxide nanoparticles for potential bio-applications. *J. Mater. Chem.* 14, 2781-2786.
224. Yu, F., Ma, J., Wu, Y. (2011): Adsorption of toluene, ethylbenzene and m-xylene on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. *J. Haz. Mat.* 192, 1370-1379.
225. Yuan Tiana, Bin Gaoa, Yu Wang, Veronica L. Moralesb, Rafael Muñoz Carpenaa, Qingguo Huangc, Liuyan Yang (2012) Deposition and transport of functionalized carbon nanotubes in water-saturated sand columns. *J. Haz. Mat.* 265-272.
226. Zhang, W. X. (2003): Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanopart. Res.* 5, 323-332.
227. Zhang, L., Wang, L., Zhang, P., Kan, A. T., Chen, W., Tomson, M.B. (2011): Facilitated Transport of 2,2',5,5'-Polychlorinated Biphenyl and Phenanthrene by Fullerene Nanoparticles through Sandy Soil Columns. *Environ. Sci. Technol.* 45, 1341-1348.
228. Zhou, J.L., Rowland, S.J., (1997): Evaluation of the interactions between hydrophobic organic pollutants and suspended particles in estuarine waters. *Water Res.* 31, 1708-1718.
229. Zhu, D. Q.; Hyun, S. H.; Pignatello, J. J.; Lee, L. S. (2004): Hk, Evidence for pi-pi electron donor-acceptor interactions between pi-donor aromatic compounds and pi-acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4361-4368.
230. Zhu, D.Q., Kwon, S., Pignatello, J.J. (2005): Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3990-3998.

Prilog

Slika 1-1. UV spektar nesorbujuće supstance tiouree



Slika 1-2. TEM slike sedimenta Dunav

Kratka biografija



Marijana Kragulj rođena je 04.08.1982. godine u Novom Sadu. Osnovnu školu završila je u Žablju. Srednju medicinsku školu završila je u Novom Sadu 2001. godine. Iste godine upisala se na Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, odsek hemija, smer biohemija. Diplomski rad odbranila je iz oblasti organske hemije.

2007. godine upisala je master studije na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, iz oblasti zaštite životne sredine. Master rad pod nazivom „Uklanjanje različitih oblika arsena iz podzemne vode procesom koagulacije“ odbranila je 2009. godine. Od oktobra iste godine angažovana je na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Departmana za hemiju. Nakon završenih master studija upisala je doktorske studije iz oblasti zaštite životne sredine. Do sada je, kao saradnik, učestvovala na više domaćih i međunarodnih projekata, kao i projekata za potrebe privrede.

Tokom dosadašnjeg rada na katedri za Hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine držala je vežbe studentima treće i četvrte godine smera kontrola kvaliteta i zaštita životne sredine i analitičar zaštite životne iz predmeta: Zaštita vazduha, Zagađenje vazduha, Procena rizika u životnoj sredini, Opasan otpad, Kontrola kvaliteta životne sredine, Ekotoksikologija. U zvanje istraživača saradnika izabrana je 2010. godine.

Autor i koautor je 6 radova u časopisima međunarodnog značaja i više od 16 radova i saopštenja na domaćim i međunarodnim konferencijama.

Novi Sad, 12.02.2013.

Marijana Kragulj

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: doktorska disertacija

VR

Autor: Marijana Kragulj

AU

Mentor: dr Jelena Tričković, docent PMF-a u Novom Sadu

MN

Naslov rada: Uticaj ugljeničnih nanomaterijala na ponašanje odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja u akvatičnim sistemima

NR

Jezik publikacije: srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: s/e

JI

Zemlja publikovanja: R. Srbija

ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina

ZGP

Godina: 2013.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
MA

Fizički opis rada: (6/158/230/18/33/-/1)
(broj poglavlja/strana/lit.citata/tabela/slika/grafika/priloga)
FO

Naučna oblast: hemija
NO

Naučna disciplina: Zaštita životne sredine
ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: adsorpcija, organska jedinjenja,
višeslojne ugljenične nanocevi, sediment, transport, molekulske
interakcije

PO

UDK:

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju PMF-a u Novom Sadu
ČU

Važna napomena:
VN

Izvod: U prvom delu rada ispitana je adsorpcija četiri grupe organskih jedinjenja: (1) nitroaromatičnih (nitrobenzen), (2) nepolaro alifatičnih (heksan), (3) monoaromatičnih (benzen, toluen, 1,2,3- i 1,2,4-trihlorbenzen) i (4) policikličnih aromatičnih ugljovodonika, PAH (naftalen, fenantren, piren i fluoranten) na višeslojnim ugljeničnim nanocevima (od eng. multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs). Cilj ovog dela rada bio je pronaći korelaciju između parametara adsorpcije i fizičko-hemijskih karakteristika organskih molekula, kao i parametara adsorpcije i karakteristika adsorbenata. Na osnovu dobijenih korelacija predložiti mehanizam adsorpcije ispitivanih organskih molekula na MWCNT-u.

U cilju ispitivanja uticaja kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini MWCNT-a odabrane su tri vrste MWCNT-a: originalni, nemodifikovani MWCNT (OMWCNT) i dve vrste funkcionalno modifikovanog MWCNT-a koji su dobijeni tretiranjem sa kiselinom tokom 3 h (FMWCNT3h) i 6 h (FMWCNT6h). Sve adsorpcione izoterme opisane su Freundlich-ovim modelom. Nelinearnost izoterma bila je u opsegu od 0,418 do 0,897. Rezultati pokazuju da dobijeni afiniteti adsorpcije (za

ravnotežnu koncentraciju 50% rastvorljivosti jedinjenja u vodi, K_d 0,5 S_w) za PAH-ove rastu sa povećanjem specifične površine (SP) adsorbenta. Veći afiniteti adsorpcije dobijeni su za velike molekule kao što su PAH-ovi u poređenju sa malim molekulima (benzen, toluen i heksan) što može biti posledica veće kontaktne površine između većih molekula i površine adsorbenta. Pozitivna korelacija između afiniteta adsorpcije i hidrofobnosti molekula ukazuje da hidrofobne interakcije dominantno kontrolišu adsorpciju ispitivanih organskih jedinjenja, osim u slučaju nitobenzena. Da bi se ispitao uticaj π - π interakcija, K_d za odabranu ravnotežnu koncentraciju su normalizovane sa hidrofobnošću molekula pri čemu su dobijeni odgovarajući K_d/K_{OW} odnosi. Za sva ispitivana jedinjenja K_d/K_{OW} odnosi na svim ispitivanim MWCNT rastu u sledećem nizu: nepolarni alifatični < monoaromatični < PAH-ovi < nitrobenzen, što ukazuje da π - π interakcije značajno poboljšavaju adsorpciju aromatičnih jedinjenja na MWCNT-u. Snažne interakcije između MWCNT-a i nitrobenzena posledica su formiranja π - π elektron donorsko-akceptorskih (EDA) interakcija između nitroaromatičnih molekula (elektron akseptori) i visoko polarizovane ugljenične površine nanocevi (elektron donori). Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti da se pri adsorpciji ispitivanih organskih molekula na MWCNT-u istovremeno odigrava više mehanizama.

U drugom delu rada ispitan je uticaj ugljeničnog nanomaterijala (od eng. carbon based nanomaterial, CNM) na transport odabranih organskih jedinjenja (1,2,3- i 1,2,4-trihlorbenzena, naftalena, fenantrena, pirena i fluorantena) kroz sediment Dunava. Cilj ovog dela rada bio je ispitati mehanizam transporta odabranih organskih jedinjenja u prisustvu i odsustvu CNM. C/C_0 vrednosti, dobijene za vreme trajanja eksperimenta ($t=96$ h), ispitivanog jedinjenja u eluatu kolone napunjene samo sedimentom rastu u sledećem nizu: fluoranten < piren < fenantren < 1,2,4-trihlorbenzen < 1,2,3-trihlorbenzen < naftalen. U cilju ispitivanja uticaja hidrofobnosti ispitivanih molekula na sorpciju u neravnotežnim uslovima, dobijene vrednosti C/C_0 ispitivanih molekula su korelirane sa hidrofobnošću molekula. Uočena je negativna korelacija što ukazuje da hidrofobniji molekuli pokazuju duže vreme zadržavanja na koloni, a time i veću neravnotežnu sorpciju tokom transporta.

U prisustvu FMWCNT3h u koloni koja je napunjena sedimentom može se uočiti da su koncentracije ispitivanih jedinjenja u eluatu manje za 2-3 puta. Pri datim uslovima procenat detektovane koncentracije ispitivanog jedinjenja u eluatu raste u sledećem nizu: fluoranten < fenantren < piren

< naftalen < 1,2,4-trihlorbenzena < 1,2,3-trihlorbenzen. Predloženi mehanizam je sledeći: na eksperimentalnoj pH (pH=6,5) karboksilne grupe na FMWCNT3h su negativno naelektrisane, s druge strane tačka nultog naelektrisanja sedimenta Dunav je 4, što ukazuje da je ukupna površina pri pH=6,5 negativno naelektrisana. Međutim, metalni oksidi i hidroksidi gvožđa, aluminijuma i nikla na površini sedimenta uzrokuju pozitivno naelektrisane centre što dovodi do depozicije FMWCNT3h kao posledica elektrostatičkog privlačenja. Pri transportu organskih jedinjenja kroz sediment Dunava u prisustvu FMWCNT3h dolazi do simultane sorpcije organskih jedinjenja na organskom ugljeniku sedimenta i do adsorpcije na FMWCNT3h. Kada se pH vrednost poveća smanjuje se pozitivno naelektrisanje metalnih oksida i hidroksida na površini sedimenta što dovodi do povećane mobilnosti FMWCNT3h, a time i organskih jedinjenja adsorbovanih na njima. Svi rezultati ukazuju da pH vrednost ima veoma značajnu ulogu i može povećati transport funkcionalizovanog MWCNT-a, a time i transport organskih molekula adsorbovanih na njima.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 21.12.2012.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Božo Dalmacija, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Jelena Tričković, docent PMF-a u Novom Sadu, mentor

Član: dr Srđan Rončević, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Miljana Prica, docent fakulteta Tehničkih nauka u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: monographic publication

DT

Type of record: textual material, printed

TR

Contents code: theses

CC

Author: Marijana Kragulj, M.Sc.

AU

Mentor: dr Jelena Tričković, docent

MN

Title: Impact of carbon based nanomaterials on behavior selected hydrophobic organic compounds in aquatic systems

TI

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: Serbian/English

LA

Country of publication: R Serbia

CP

Locality of publication: AP Vojvodina

LP

Publication year: 2013

PY

Publisher: Authors reprint

PU

Publ.place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
PP

Physical description: (6/158/230/18/33/-/1)
(Chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)
PD

Scientific field: Chemistry

SF

Scientific discipline: Environmental Protection

SD

Subject/Key Words: adsorption, organic compounds, multiwalled carbon nanotubes, sediment, transport, molecular interactions
SKW

UC:

Holding data: Department of Chemistry (library), 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

HD

Note:

N

Abstract: The first part of the thesis investigates the adsorption of four groups of organic compounds (OCs): (1) nitroaromatics (nitrobenzene), (2) nonpolar aliphatics (hexane), (3) monoaromatics (benzene, toluene, 1,2,3- and 1,2,4-trichlorobenzene) and (4) polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs, naphthalene, phenanthrene, pyrene and fluoranthene) on multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). This part of the work aimed to find a correlation between the adsorption parameters and physical-chemical properties of the organic molecules, as well as the parameters of adsorption and the characteristics of the adsorbents. On the basis of the obtained correlations the adsorption mechanism was proposed. In order to investigate the influence which oxygen containing functional groups exert on the adsorption process, three MWCNTs were used: the pristine (original, as-received) MWCNTs (OMWCNT) and two MWCNTs functionally modified by acid treatment of OMWCNT over 3 h and 6 h (FMWCNT3h, FMWCNT6h). All adsorption isotherms well fitted with the Freundlich model. The nonlinearity of the isotherms ranged from 0.418 to 0.897. The results show that K_d values for PAHs increased with increasing specific surface areas (SSAs). The adsorption affinities of the larger molecular size OCs (PAHs) were higher than those

of the smaller size OCs (benzene, toluene and hexane) which is probably due to their large contact area with the surface of the adsorbent. Adsorption of OCs on MWCNTs was mainly controlled by hydrophobic interactions, except for the nitroaromatic compound, as shown by the increasing adsorption affinities with the compound's hydrophobicity. K_{OW} -normalized adsorption coefficients (K_d/K_{OW}) for all the investigated compounds on all the MWCNTs followed the order: nonpolar aliphatic < monoaromatics < PAHs < nitroaromatic, implying that π - π interactions enhanced the adsorption of aromatics on the MWCNTs. It can be concluded that the strong adsorptive interactions between the MWCNTs and nitroaromatics was due to the π - π electron-donor-acceptor (EDA) interaction between nitroaromatic molecules (electron acceptors) and the highly polarisable graphene sheets (electron donors) of the carbon nanotubes. Based on the obtained results, it can be concluded that multiple mechanisms control the adsorption of organic compounds on MWCNTs.

In the second part, the influence of carbon based nanomaterials CNM on transport of selected organic compounds (1,2,3 - and 1,2,4-trichlorobenzene, naphthalene, phenanthrene, pyrene and fluoranthene) through sediment Danube was investigated. The aim of this part of the work was to investigate the transport mechanism of selected organic compounds in the presence and absence of CNM. The C/C_0 values for the tested compounds in the eluate of the column filled with sediment only increased in the following order: fluoranthene < pyrene < phenanthrene < 1,2,4-trichlorobenzene < 1,2,3-trichlorobenzene < naphthalene. In order to investigate the influence of hydrophobicity of the investigated compounds on the nonequilibrium sorption, the obtained C/C_0 values (for the duration of the experiment, $t = 96$ h) for these molecules were correlated with the hydrophobicity of the molecules. There was a negative correlation, indicating that more hydrophobic molecules show long residence times in the column, and thus had higher non-equilibrium sorption during transport. In the presence of FMWCNT3h in the column filled with sediment, it can be observed that the concentrations of compounds in the column eluate decreased by factors of 2-3. C/C_0 values for the investigated compounds in the eluate increased in the following order: fluoranthene < phenanthrene < pyrene < naphthalene < 1,2,4-trichlorobenzene < 1,2,3-trichlorobenzene. The proposed mechanism is as follows: under the experimental pH (pH = 6.5), carboxyl groups are negatively charged on the surface of FMWCNT3h and the point of zero charge of the Danube sediment is 4, which indicates that the total surface

of the Danube sediment at pH 6.5 is negatively charged. However, metal oxides and hydroxides of iron, aluminum and nickel on the surface of the sediment cause a positively charged centre that leads to the deposition of FMWCNT3h as a result of electrostatic attraction. Transport of organic compounds through the Danube sediment in the presence FMWCNT3h leads to the simultaneous sorption of organic compounds on the sediment organic carbon and the adsorption of FMWCNT3h. When the pH increased, the positive charge of metal oxides and hydroxides on the sediment surface decreased, which leads to increased FMWCNT3h mobility and thus the organic compounds adsorbed on them. All results indicate that the pH value plays an important role and can increase the transport of functionally modified MWCNT's, and thus the transport of organic molecules adsorbed on them.

AB

Accepted by the Scientific Board on: 21.12.2012.

ASB

Defended:

DE

Thesis defends board:

(Degree/name/surname/title/faculty)

DB

President: Dr. Božo Dalmacija, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: Dr. Jelena Tričković, docent, Faculty of Sciences, Novi Sad, mentor

Member: Dr. Srđan Rončević, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: Dr. Piljana Prica, docent, Faculty of Technic Sciences, Novi Sad