

**UNIVERZITET U BEOGRADU**

**Tehnološko-metalurški fakultet**

Zlate S. Veličković

**Modifikacija i primena višeslojnih ugljeničnih  
nanocevi za izdvajanje arsena iz vode**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

**UNIVERSITY OF BELGRADE**

**Faculty of Technology and Metallurgy**

Zlate S. Veličković

**Modification and application of multi-walled  
carbon nanotubes for the separation of  
arsenic from water**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013



**Tehnološko-metalurški fakultet,  
Univerzitet u Beogradu**

**PODACI O MENTORU I ČLANOVIMA KOMISIJE**

- 
- Mentor:** Dr Mirjana Ristić, redovni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Član:** Dr Petar Uskoković, redovni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Član:** Dr Aleksandra Perić-Grujić, vanredni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Član:** Dr Aleksandar Marinković, docent  
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Član:** Dr Mladen Vuruna, vanredni profesor  
Vojna akademija, Univerzitet odbrane.

---

**Datum odbrane:**

---

## ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija je rađena u laboratorijama Katedre za inženjerstvo zaštite životne sredine i Katedre za organsku hemiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Radom je rukovodila dr Mirjana Ristić, redovni profesor TMF-a u Beogradu, kojoj se srdačno zahvaljujem na strpljenju, korisnim savetima i sugestijama tokom izrade ove doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem ostalim članovima komisije: dr Petru Uskokoviću, redovnom profesoru TMF-a, dr Aleksandri Perić-Grujić, vanrednom profesoru TMF-a i dr Mladenu Vuruni, vanrednom profesoru Vojne akademije, na saradnji, stručnoj pomoći i savetima.

Posebnu zahvalnost dugujem dragom prijatelju, dr Aleksandru Marinkoviću, docentu TMF-a, na saradnji i vremenu, jer su njegova stručnost, znanje i podrška umnogome doprineli izradi ove disertacije.

Zahvalnost dugujem prijateljima i kolegama sa Vojne akademije, na razumevanju i podršci tokom izrade doktorske disertacije.

Ogromnu zahvalnost dugujem svojim roditeljima i sestri na stalnoj i bezrezervnoj podršci tokom izrade ove disertacije.

I na kraju, posebno se zahvaljujem svojoj supruzi Snežani i deci Urošu i Milošu, čija ljubav, razumevanje i podrška su mi, umnogome, olakšali da završim doktorsku disertaciju.



Tehnološko-metalurški fakultet,  
Univerzitet u Beogradu

INFORMACIJE O DOKTORSKOJ DISERTCIJI

**Naslov  
doktorske  
disertacije:**

**Modifikacija i primena višeslojnih ugljeničnih nanocevi za izdvajanje arsena iz vode**

**Rezime:**

Predmet istraživanja u okviru izrade ove doktorske disertacije bio je razvoj novih, efikasnijih adsorbenata za uklanjanje arsena iz vode. Ispitivanja su uključivala razne vrste modifikacija višeslojnih ugljeničnih nanocevi.

U prvom delu ispitivanja je izvršena priprema dva adsorbenta na bazi višeslojnih ugljeničnih nanocevi (MWCNTs), koje su najpre modifikovane oksidacijom (o-MWCNTs), a zatim su aminofunkcionalizovane (e-MWCNTs) i ispitivane kao potencijalni adsorbenti za uklanjanje As(V) iz vode. Takođe, o-MWCNTs i e-MWCNTs su dalje modifikovane u cilju poboljšanja njihovih adsorpcionih karakteristika.

Na e-MWCNTs je nanoseno gvožđe(III)-oksid u formi goetita na dva načina, vezivanjem  $Fe^{3+}$  jona, kao i vezivanjem  $Fe^{2+}$  jona, koji su zatim oksidovani pomoću  $KMnO_4$ ; na ovaj način dobijeni su e-MWCNTs/ $Fe^{3+}$  i e-MWCNTs/ $Fe^{2+}$  adsorbenti.

o-MWCNTs su naknadno funkcionalizovane sa  $SOCl_2$  i aminovane amino-polietilenglikolom (PEG); na taj način je dobijen još jedan novi adsorbent, MWCNTs-PEG.

Svi adsorbenti, dobijeni modifikacijom MWCNTs, su detaljno okarakterisani, primenom brojnih instrumentalnih tehnika: FTIR, XRD, BET, SEM, TEM, EDS i ispitivanjem elementarnog sastava, pre i posle adsorpcije, čime su dobijeni podaci značajni za opisivanje mehanizma adsorpcije.

U drugom delu istraživanja su ispitivane adsorpcione karakteristike sirovih i modifikovanih MWCNTs, za izdvajanje As(V) i As(III) iz vode, eksperimentima u šaržnom sistemu. Ispitivan je uticaj pH vrednos-

---

ti rastvora, vremena kontakta, početnih koncentracija arsena i temperature. U okviru ispitivanja adsorpcijskih karakteristika sirovih i modifikovanih MWCNTs, kao adsorbenta za As(V) iz vodenog rastvora, eksperimentalno dobijene vrednosti su upoređivani sa šest ravnotežnih i četiri kinetička teorijska modela. Maksimalni adsorpcijski kapaciteti ispitivanih adsorbenata, određeni prema modelu Langmuirove adsorpcione izoterme, su bili u opsegu od 3,55 mg g<sup>-1</sup> za MWCNTs bez modifikacije do 23,47 mg g<sup>-1</sup> za e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>.

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja zaključeno je da je najefikasniji adsorbent e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>, koji se može uspešno koristiti za uklanjanje anjonskih vrsta As(V) iz vodenih rastvora, kako pri niskim, tako i pri visokim koncentracijama. Kod ovog adsorbenta su dobijena dobra slaganja između eksperimentalnih rezultata i vrednosti dobijenih modelom, pomoću nekomercijalnog računarskog programa MINTEQ, što omogućava modelovanje sistema i predviđanje rezultata adsorpcije.

---

<b>Ključne reči:</b>	arsen, višeslojne ugljenične nanocevi, adsorpcija, gvožđe(III)-oksid, ravnoteža, kinetika
<b>Naučna oblast:</b>	Tehničko-tehnološke nauke
<b>Uža naučna oblast:</b>	Inženjerstvo zaštite životne sredine
<b>UDK:</b>	

---



Technology and Metallurgy,  
University of Belgrade

Information regarding Ph.D Thesis

---

**Title:** **Modification and application of multiwalled carbon nanotubes for the separation of arsenic from water**

---

**Abstract:** The research goal of this Ph.D thesis is development of new, more efficient adsorbents for arsenic removal from water. The research was conducted on two modified multiwall carbon nanotubes (MWCNTs).

In the first part, two adsorbents based on multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) were synthesized. These adsorbents were prepared by oxidation (o-MWCNTs) following by amination (e-MWCNTs), and examined as potential adsorbents for arsenic removal from water. Moreover, o-MWCNTs and e-MWCNTs were further modified in order to improve their adsorption capacities. Iron(III) oxide, in the form of goethite, was incorporated in the e-MWCNTs surface in two different ways. The first approach was addition of  $\text{Fe}^{3+}$  ions, while the second was oxidation of incorporated  $\text{Fe}^{2+}$  ions using  $\text{KMnO}_4$ , hence giving both e-MWCNTs/ $\text{Fe}^{3+}$  and e-MWCNTs/ $\text{Fe}^{2+}$  adsorbents, respectively.

Also, o-MWCNTs were functionalized with  $\text{SOCl}_2$  and aminated with amino-polyethylene glycol (PEG), making thus one new adsorbent, MWCNTs-PEG. All adsorbents were characterized in detail using numerous instrumental techniques: FTIR, XRD, BET, SEM, TEM, EDS. Elementary composition was determined before and after adsorption. These results gave useful information for characterization of adsorbent before and after adsorption, as well as for the description of adsorption mechanism.

In the second part, the adsorption characteristics of raw and modified MWCNTs were determined using the batch system adsorp-

---

---

tion experiments. The influence of pH, contact time, initial concentrations and temperature was examined. The kinetic and equilibrium data for the arsenate ion adsorption on synthesized adsorbents were determined by using six equilibrium and four kinetic theoretical models, applying linear and nonlinear fitting methods, in order to evaluate the adsorption mechanism. The maximum adsorption capacities of investigated adsorbents for the removal of arsenate species, determined from the Langmuir adsorption isotherm, were in the range from 3.55 mg g<sup>-1</sup> for raw-MWCNTs to 23.47 mg g<sup>-1</sup> for e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>.

Based on presented results, the study showed that the e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> is the most promising adsorbent for the successful removal of As(V) species from aqueous solutions at low and high concentrations. Good agreement of experimental and calculated data was obtained for e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>, using non-commercial software MINTEQ. This method enables accurate, swift and efficient modeling system and prediction of adsorption results.

---

<b>Key words:</b>	arsenic, multiwall carbon nanotubes, adsorption, iron(III)-oxide, equilibrium, kinetics
<b>Scientific field:</b>	Applied sciences
<b>Scientific discipline:</b>	Environmental Engineering
<b>UDK:</b>	

---



# SADRŽAJ

<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DEO .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Izvori zagađenja vode arsenom .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2. Konvencionalne metode i materijali za uklanjanje arsena iz vode .....</b>	<b>10</b>
<b>2.3. Razvoj i primena novih nanostrukturnih materijala za uklanjanje arsena iz vode .....</b>	<b>16</b>
2.3.1. Metode za izdvajanje arsena iz vode .....	18
<b>2.4. Dobijanje i funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi .....</b>	<b>23</b>
2.4.1. Metode dobijanja ugljeničnih nanocevi .....	23
2.4.2. Metode za prečišćavanje ugljeničnih nanocevi .....	30
2.4.3. Funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi.....	32
<b>2.5. Metode za karakterizaciju ugljeničnih nanocevi .....</b>	<b>39</b>
2.5.1. Rendgenska difrakciona analiza ( <i>x-ray diffraction</i> – XRD) .....	39
2.5.2. Ramanska spektroskopija.....	41
2.5.3. Infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) .....	42
2.5.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	43
2.5.5. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) i elektronska difrakcija.....	45
2.5.6. Određivanje specifične površine metodom adsorpcije gasa (BET-metoda) .....	46
2.5.7. Zeta potencijal .....	48
<b>2.6. Bezbednost korišćenja ugljeničnih nanocevi.....</b>	<b>49</b>
2.6.1. Uticaj na zdravlje ugljeničnih nanocevi.....	49
2.6.2. Ekotoksikološka bezbednost ugljeničnih nanocevi .....	54
<b>2.7. Svojstva i primena ugljeničnih nanocevi.....</b>	<b>57</b>
2.7.1. Svojstva ugljeničnih nanocevi.....	57
2.7.2. Primena ugljeničnih nanocevi u zaštiti životne sredine .....	62
2.7.3. Adsorbenti za uklanjanje arsena iz vode na bazi ugljeničnih nanocevi .....	66
<b>2.8. Teorija adsorpcije .....</b>	<b>71</b>
2.8.1. Adsorpciona ravnoteža .....	72
2.8.2. Kinetika adsorpcije.....	75

<b>2.9. Modelovanje procesa adsorpcije.....</b>	<b>77</b>
2.9.1. Izvori podataka i metodologija za model difuznog sloja (DLM – <i>Diffuse-Layer Model</i> ) .....	80
2.9.2. Primena adsorpcionih modela .....	81
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEO .....</b>	<b>83</b>
<b>3.1. Materijali i postupci dobijanja i karakterizacije adsorbenata .....</b>	<b>83</b>
3.1.1. Materijali korišćeni za pripremu adsorbenata i rastvora .....	83
3.1.2. Uslovi i postupak oksidacije MWCNTs .....	85
3.1.3. Uslovi i postupak funkcionalizacija MWCNTs aminima .....	86
3.1.4. Uslovi i postupak modifikacije gvoždem funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi.....	87
3.1.5. Uslovi i postupak funkcionalizacije ugljeničnih nanocevi amino-polietilen-glikolom (PEG-NH <sub>2</sub> ).....	88
3.1.6. Metode karakterizacije materijala .....	90
3.1.7. Eksperimentalni uslovi procesa adsorpcije i analiza izoterma.....	91
3.1.8. Uslovi izvođenja procesa desorpcije .....	94
<b>3.2. Adsorpcija arsena na s-, o- i e-MWCNTs.....</b>	<b>95</b>
<b>3.3. Adsorpcija arsena na o- i e-MWCNTs modifikovanim gvoždem.....</b>	<b>96</b>
3.3.1. Eksperimentalni uslovi adsorpcije.....	96
3.3.2. Modelovanje procesa adsorpcije .....	96
<b>3.4. Adsorpcija arsena na PEG-MWCNTs .....</b>	<b>99</b>
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA .....</b>	<b>100</b>
<b>4.1. Adsorpcija arsena na s-, o- i e-MWCNTs.....</b>	<b>100</b>
4.1.1. Uticaj vremena kontakta i pH vrednosti na adsorpciju As(V) .....	100
4.1.2. Kinetika adsorpcije i analiza dobijenih rezultata.....	104
4.1.3. Termodinamika adsorpcije.....	106
4.1.4. FTIR spektri ispitivanih materijala .....	116
4.1.5. Desorpcija .....	119
4.1.6. Adsorpcija As(V) iz realnih uzoraka vode za piće .....	120
<b>4.2. Adsorpcija arsena na o- i e-MWCNTs modifikovanim gvoždem.....</b>	<b>122</b>
4.2.1. Karakterizacija materijala .....	122
4.2.3. Uticaj pH vrednosti, konkurentnih i ostalih jona i jonske jačine na adsorpciju As(V) i As(III) .....	131
4.2.4. Kinetika adsorpcije .....	137

4.2.5. Adsorpcione izoterme .....	142
4.2.6. Desorpcija .....	146
4.2.7. Mehanizmi adsorpcije As(V) i As(III).....	147
<b>4.3. Adsorpcija arsena na PEG MWCNTs.....</b>	<b>150</b>
4.3.1. Karakterizacija PEG-MWCNTs.....	150
4.3.2. Uticaj vremena kontakta i pH vrednosti na adsorpciju As(V) .....	154
4.3.3. Kinetika adsorpcije.....	156
4.3.4. Adsorpcione izoterme.....	157
<b>5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>161</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>164</b>

## 1. Uvod

Prisustvo arsena u vodi za piće, čak i niskih koncentracija, može da ugrožava zdravlje ljudi i životinja. Ovaj veliki globalni problem je izražen i u severnim delovima Srbije. Prepoznavanje arsena u vodi za piće, kao velikog javno-zdravstvenog problema, je doveo do sniženja dozvoljene koncentracije u vodi za piće sa 50 na 10  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Niska, restriktivna granica za arsen, je uslovila potrebu za razvojem novih nekonvencionalnih adsorbenata, koji mogu da zadovolje ove stroge kriterijume.

Veliki broj istraživanja bavi se razvojem novih tehnologija zasnovanih na ekološki prihvatljivim standardima, odnosno razvoju i primeni novih materijala i tehnoloških principa u prečišćavanju voda. Savremeni naučni trendovi u domenu separacionih tehnologija stavljaju akcenat na ekonomsku isplativost rada postrojenja za prečišćavanje vode, a samim tim i na cenu korišćenih tehnika i materijala. U spektru razvijenih konvencionalnih metoda i materijala za uklanjanje arsena adsorpcijom, još uvek nije pronađen dovoljno efikasan i isplativ.

Od pronalaska ugljeničnih nanocevi, zahvaljujući njihovim izuzetnim, lako prilagodljivim mehaničkim i hemijskim svojstvima, počinje i njihova primena u najrazličitijim oblastima nauke i tehnologije, a jedna od oblasti primene je i u tehnologiji prečišćavanja voda.

**Sadržaj disertacije.** Ova doktorska disertacija je napisana na 188 strana. Sadrži 71 sliku, 29 tabela i 337 literaturna navoda. Disertacija se sastoji iz sledećih celina: uvoda, teorijskog dela, eksperimentalnog dela, rezultata i diskusije i zaključka. U uvodu (poglavljje 1.) su definisani predmet i ciljevi doktorske disertacije. Teorijski deo (poglavljje 2.) se sastoji iz devet delova (2.1.-2.9.). U poglavljju 2. ukazano je na problem zagađenja vode arsenom, prikazane su tehnologije za prečišćavanje voda, postupci i materijali. Mogućnosti primene novih, nanostrukturnih materijala u oblasti prečišćavanja voda zagađenih arsenom adsorpcijom, sa težištem na ugljeničnim nanocjevima, su takođe opisane u ovom poglavljju. Zatim su prikazane nanocevi, njihova svojstva i metode sinteze, najčešće metode funkcionalizacije ugljeničnih nanocevi, metode karakterizacije, bezbednost njihove primene i primena u oblasti prečišćavanja voda. Detaljno su sagledani teorijski aspekti procesa adsorpcije i mogućnosti modelovanja istog. Na kraju poglavljja 2. dat je pregled dosadašnjih primena funkcionalizovanih ugljeničnih

nanocevi za uklanjanje arsena iz vode. U poglavlju 3. (3.1.-3.3.) opisani su materijali i metode dobijanja i karakterizacije adsorbenata i eksperimentalni postupci i uslovi u kojima su izvođeni eksperimenti. Rezultati i diskusija su prikazani u poglavlju 4., gde su dati eksperimentalni rezultati, koji su upoređeni sa najčešće korišćenim kinetičkim i izotermnim modelima i dati su mehanizmi adsorpcije arsena. U zaključku je naglašen doprinos ove disertacije, kao i pravci daljeg istraživanja (poglavlje 5.).

**Predmet rada.** U ovoj disertaciji izvršena je modifikacija višeslojnih ugljeničnih nanocevi, oksidacijom jakim kiselinama, a zatim su kovalentno funkcionalizovane tečnim aminima.

Dobijene funkcionalizovane višeslojne ugljenične nanocevi su upotrebljene kao adsorbent za uklanjanje jona arsena iz vodenih rastvora. Adsorpcija je ispitana u šaržnom sistemu, uz naknadno filtriranje disperzije pod vakuumom i određivanje rezidualnih koncentracija u filtratu u funkciji početnih koncentracija rastvora, vremena kontakta i početnih pH vrednosti rastvora. U cilju dobijanja materijala boljih adsorpcionih karakteristika, funkcionalizovane MWCNTs su dalje modifikovane.

Funkcionalizovane višeslojne ugljenične nanocevi (oksidovane i etilen-diaminom funkcionalizovane) su modifikovane korišćenjem dve metode inkorporiranja gvožđe(III)-oksida u obliku goetita na površinu nanocevi i ispitana su njihova adsorpciona svojstva.

Oksidovane višeslojne ugljenične nanocevi (o-MWCNTs) su naknadno funkcionalizovane sa  $\text{SOCl}_2$  i aminovane pomoću amino-polietilenglikola (PEG); na taj način je dobijen još jedan novi adsorbent, MWCNTs-PEG, čija su adsorpciona svojstva određivana.

Urađena je karakterizacija ispitivanih adsorbenata brojnim metodama i tehnikama: skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), energetska disperziona spektroskopija (EDS), rendgenska difrakciona analiza (XRD), infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), određivanje specifične površine metodom adsorpcije gasa (BET), elementarna analiza i određena je hidrofobna površina materijala, jer adsorpciona svojstva materijala zavise od njegovog hemijskog sastava i strukture. U radu je napravljeno šire poređenje sa drugim materijalima – adsorbentima na bazi ugljeničnih nanocevi, dobijenim različitim postupcima, raz-

ličitim funkcionalizacijama, a poseban akcenat je stavljen na njihovu strukturu, funkcionalnost i efikasnost u adsorpciji jona arsena iz vodenih rastvora.

Poznavanje mehanizma adsorpcije je veoma važno kod ovakvih istraživanja; u ovom radu ispitivana je interakcija sistema adsorbent - vodeni rastvor, modelovanjem procesa adsorpcije. U tu svrhu su primenjeni Langmuirov, Freundlichov, Sipsov, Redlich-Petersonov, Dubinin-Radushkevichev i Koble-Corriganov teorijski ravnotežni modeli, kao i kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, Elovichev model i model međučestične difuzije. U toku istraživanja vršeno je i modelovanje procesa adsorpcije sa adsorbentima sa gvožđe(III)-oksidom inkorporiranim na površini nanocevi, pomoću nekomercijalnog računarskog programa MINTEQ, čime su dobijeni korisni podaci o adsorbentu i sagledane brojne mogućnosti simulacija i predviđanja mogućih uticaja parametara značajnih za adsorpciju.

Funkcionalizacija višeslojnih ugljeničnih nanocevi je vršena da bi se dobio materijal koji ima izražen adsorpcioni afinitet prema jonskim oblicima arsena u vodenom rastvoru, a pored toga je detaljno ispitana struktura ovih materijala i interakcije između materijala i jona arsena. Na ovaj način je bilo moguće izvršiti adekvatno poređenje metodologija, tehnika i dobijenih rezultata sa sličnim istraživanjima iz ove oblasti.

Eksperimenti u okviru ove disertacije su rađeni u laboratorijama Katedre za organsku hemiju i Katedre za inženjerstvo zaštite životne sredine Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, Institutu za nuklearne nauke Vinča i Institutu za fiziku, hemiju i materijale u Strazburu.

**Naučni cilj istraživanja.** Cilj ove doktorske disertacije je bio dobijanje efikasnog adsorbenta za uklanjanje arsena iz vode. Po ranije prikazanom postupku, izvršena je sinteza aminofunkcionalizovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi i ispitivana su njihova adsorpciona svojstva u šaržnom sistemu. Etilendiaminovane višeslojne ugljenične nanocevi (e-MWCNTs), kao najbolji adsorpcioni materijal, su dalje modifikovane da bi se dobio materijal boljih adsorpcionih karakteristika. *In situ* modifikacija oksidima gvožđa je izvršena nanošenjem gvožđe(III)-oksida u obliku goetita na površinu e-MWCNTs, primenom dve procedure. Uključivala je optimizaciju procedure, da bi se obezbedilo uniformno nanošenje optimalne količine istog na površinu nanocevi, variranjem koncentracije, temperature, vremena i pH vrednosti rastvora iz koga je taloženo gvožđe. Takođe, da bi se što veći broj amino grupa vezao na površinu MWCNTs, o-MWCNTs

su naknadno funkcionalizovane sa  $\text{SOCl}_2$  i aminovane pomoću amino-polietilenglikola. Adsorpciona svojstva dobijenih materijala, odnosno stepen vezivanja jona arsena, su detaljno ispitana u šaržnom sistemu.

Uticaj površinskih grupa na sirovim, oksidovanim i etilendiaminom modifikovanim ugljeničnim nanocevima na adsorpciju  $\text{As(V)}$  i drugih jona prisutnih u vodenom rastvoru, ispitan je u cilju dobijanja materijala sa dobrim adsorpcionim svojstvima, odnosno sa mogućnošću daljeg poboljšanja adsorpcionih svojstava.

Uticaj homogenosti distribucije i količine nataloženog gvožđe(III)-oksida na površini oksidovanih i etilendiaminom funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi na adsorpciju  $\text{As(V)}$  i  $\text{As(III)}$  jona je ispitan u cilju određivanja adsorpcionih svojstava, da bi se odredilo da li njihovom primenom mogu da se zadovolje novi, stroži kriterijumi kvaliteta vode.

**Aktuelnost problematike u svetu.** Prisustvo arsena u vodi za piće i njegova štetnost po zdravlje ljudi i životinja je realan problem sa kojim se suočava veliki broj zemalja u svetu, među kojima je i Srbija. Konvencionalni materijali i metode do sada nisu dali adekvatno rešenje ovog problema. Danas se sve više ispituju mogućnosti primene nanostrukturnih materijala, između ostalog i kao rešenja za brojne probleme vezane za zaštitu i očuvanje životne sredine. Proučavanje modifikacija ugljeničnih nanocevi i njihova primena za prečišćavanje voda je vrlo prisutno u svetu, o čemu svedoči veliki broj objavljenih naučnih radova poslednjih godina. Razlog tome je što se konvencionalnim materijalima i metodama ne mogu zadovoljiti sve stroži zahtevi i kriterijumi kvaliteta vode i što ugljenične nanocevi postaju sve dostupnije, a zahvaljujući svojim svojstvima mogu se koristiti kao adsorbenti za razne zagađujuće materije koje se nalaze u vodi.

Istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji doprinose boljem razumevanju procesa adsorpcije, u kome se kao adsorbensi koriste modifikovane ugljenične nanocevi, a primenjuju se za separaciju arsena iz vode.

## 2. Teorijski deo

### 2.1. Izvori zagađenja vode arsenom

Arsen (As) je hemijski element V grupe periodnog sistema, atomskog broja 33, atomske mase 74,92160. Jedinjenja arsena su poznata od antičkog doba, a Aristotelu i Teofrastu su bile poznate arsenove rude realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) i auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), pod nazivima sandarak i arsenikon – na osnovu koga je i dobio ime. Geberu (u 8. veku) i Albertus Magnusu – Svetom Albertu Velikom (u 13. veku) bio je poznat beli arsenik ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ). Arsen u elementarnom stanju prvi je dobio Šreder, 1649. godine, a nakon toga, 1733. godine, Brant je dobio čist arsen i detaljno je opisao njegove osobine [1].

Udeo arsena u Zemljinoj kori je mali, oko  $5 \times 10^{-4} \%$  (odnosno 5 g po toni), zbog čega se po zastupljenosti nalazi na pedeset osmom mestu, između kalaja i molibdena [2]. Rasprostranjen je svuda u prirodi, nalazi se u atmosferi, zemljištu, stenama, prirodnim vodama i organizmima. Minerala u čijem je sastavu arsen ima oko 250, a najčešće se javlja zajedno sa gvožđem, bakrom, kobaltom i niklom. Najzastupljeniji minerali arsena su: arsenopirit –  $\text{FeAsS}$ , konikalcit –  $\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ , enargit –  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ , lolingit –  $\text{FeAs}_2$ , olivent –  $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$  i auripigment –  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Arsen spada u grupu metaloida, grupu elemenata čija su svojstva između metala i nemetala. Ima niz metalnih svojstava, poput blešćeće površine i visoke temperature topljenja, ali ima mnogo slabiju električnu i toplotnu provodljivost od metala, a veću od tipičnih nemetala. Hemijska svojstva arsena takođe se ne mogu svrstati ni u metalna ni u nemetalna: sa jedne strane pokazuje nemetalna svojstva – npr. gradi dosta jaku neorgansku kiselinu (arsenatna kiselina), a sa druge strane pokazuje tipična metalna svojstva, ima veću tendenciju za građenje baza nego kiselina i sklonost ka formiranju kompleksnih jedinjenja, kao prelazni metali. Može imati i pozitivan i negativan oksidacioni broj i može graditi jedinjenja sa mnogim elementima; u prvom slučaju, arsen može da se ponaša kao metal (na primer u sulfidima), a u drugom kao nemetal (u jedinjenjima kao što su arsenidi). U jedinjenjima arsen može imati oksidacioni broj -3, 0, +3 i +5, a najstabilnija su ona u kojima je njegov oksidacioni broj +3 i +5.

Prisustvo i distribucija arsena u različitim regionima sveta u velikoj meri je prouzrokovano volatilnošću njegovih jedinjenja na visokim temperaturama, koje su bile u periodu formiranja litosfere, kao i procesima sorpcije i desorpcije u zemljištima i sedi-



mentima. U rudama i na vulkanskom zemljištu sadržaj arsena može da bude i do  $8 \text{ g kg}^{-1}$ . Na takvim mestima izumire vegetacija i obolevaju životinje, što je tipično za stepe i pustinje, gde se arsen ne ispira iz zemljišta. Osim prirodnih faktora, na distribuciju arsena u i na zemljište utiču i antropogene aktivnosti, u kojima se arsen i njegova jedinjenja proizvode, koriste ili nastaju kao nusprodukti u drugim aktivnostima čoveka. Oko 97 % proizvedenog arsena koristi se u obliku njegovih jedinjenja, dok se čisti arsen retko koristi.

Arsen u životnoj sredini lako migrira, zbog relativno visoke rastvorljivosti nekih od njegovih jedinjenja u vodi. U vlažnim klimatskim uslovima arsen se brzo spira iz zemljišta i prenosi do podzemnih voda, a zatim i do vodotokova. Prosečan sadržaj arsena u rekama je  $2 \mu\text{g dm}^{-3}$ , u vodama jezera je oko  $1 \mu\text{g dm}^{-3}$ , a u vodama mora i okeana oko  $1,5 \mu\text{g dm}^{-3}$ . Ovako niske koncentracije arsena u vodenoj sredini su posledica relativno brzog taloženja njegovih jedinjenja u vodenim sistemima i akumulacije u sedimentima [3].

Najmasovnija oblast primene arsena tokom XX veka bila je poljoprivreda, gde su razni derivati arsena ulazili u sastav pesticida. Zbog svog izrazito toksičnog delovanja na životinje i ljude, brojni pesticidi na bazi arsena su danas zabranjeni. Arsen se danas koristi u raznim oblastima:

–u metalnoj industriji aditivi arsena se primenjuju za legiranje, pre svega obojenih metala (olova i bakra), poboljšavajući im čvrstinu, livnost, fluidnost pri izvlačenju žica i otpornost na koroziju;

–u farmaciji i medicini jedinjenja arsena se upotrebljavaju za proizvodnju lekova za lečenje ljudi od najtežih bolesti (kancera);

–u raznim granama industrije jedinjenja arsena se koriste u preradi kože i krzna, proizvodnji stakla, porcelana, kao pigment u proizvodnji boja, drvnoj i rudarskoj industriji;

–trenutno jedna od najvažnijih upotreba arsena i njegovih jedinjenja je u proizvodnji poluprovodničkih materijala i čipova, fiber optike, monokristala za lasere i elektroniku.

Toksičnost arsena je poznata vekovima, što ga je oduvek povezivalo sa opasnim otrovom. U istoriji čovečanstva verovatno nije bilo hemijskog elementa sa tako lošim ugledom. Oksid arsena(III),  $\text{As}_2\text{O}_3$ , supstanca velike toksičnosti, bez mirisa i ukusa,

pogodna da se stavi u hranu ili piće, vekovima je korišćena za uklanjanje političkih ili vojnih protivnika. Arsenova jedinjenja su do skora imala i veliku vojnu primenu, kao bojni otrovi. Početkom XX veka počinje nova era primene hemikalija za masovno uklanjanje vojnih protivnika. Godine 1918. američki hemičar U. Dž. Luis, u potrazi za novim komponentama za hemijsko oružje, reakcijom acetilena sa arsen-hloridom, u prisustvu aluminijum-hlorida, dobija tamno braon tečnost sa mirisom muškatile, čija je glavna komponenta b-hlor-vinil-dihloroarsin, (ClCH=CHAsCl<sub>2</sub>), sa primesama, b,b'-dihlor-divinil-dihlorarsina, (ClCH=CH)<sub>2</sub>AsCl<sub>2</sub> i b,b',b''-trihlor-trivinil-arsina (ClCH=CH)<sub>3</sub>As.

Ova mešavina prijatnog mirisa, nazvana po hemičaru luizit, izazivala je strašne, teško izlečive plikove. Već pri koncentraciji od 0,3 mg m<sup>-3</sup> pare luizita iritiraju gornji respiratorni trakt, a sa povećanjem koncentracije iritiraju oči, kožu i izazivaju smrt. Posle kontakta sa kožom, kapi luizita se brzo apsorbuju, narušavaju tok mnogih biohemijskih procesa i izazivaju teška oštećenja organizma, posebno kardiovaskularnog sistema.

Uskoro nakon luizita, sintetisana su i druga arsenova jedinjenja za korišćenje u vojne svrhe. Najmasovnija upotreba arsenovih jedinjenja je bila verovatno tokom američko-vijetnamskog rata, kada su američki vojnici masovno koristili (više hiljada tona) kakadilovu kiselinu („plavi agens“) kao defolijant za ogoljavanje šuma i uništavanje useva, čije posledice traju do današnjih dana. Danas je upotreba ovih jedinjenja u vojne svrhe zabranjena rezolucijom Ujedinjenih nacija (UN), međutim ogromne rezerve velikih vojnih sila predstavljaju značajan ekološki problem, koji se mora rešiti u najskorijoj budućnosti.

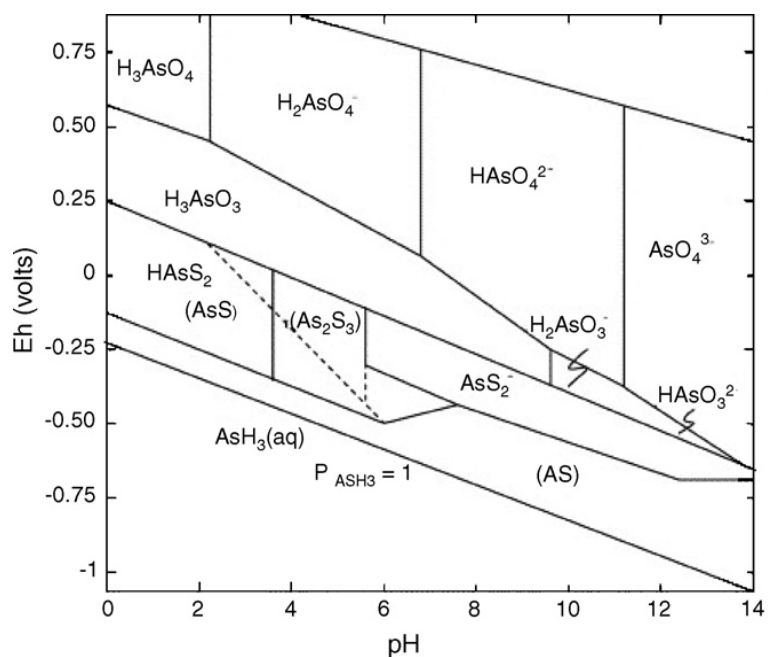
Arsen je verovatno jedan od najkontraverznijih elemenata periodnog sistema. Sa jedne strane, neka njegova jedinjenja su opasni otrovi, dovoljno je da čovek proguta mali prstohvat njegovog oksida ili jednom udahne gasoviti arsenovodonik i trenutno umre; sa druge strane, neka jedinjenja arsena nisu otrovnija od kuhinjske soli. Čist arsen je relativno inertan, dok se jedinjenja arsena koriste u medicini kao lekovi. Zbog prisustva arsena u tragovima u vodi za piće ugroženo je zdravlje desetina miliona ljudi u mnogim zemljama sveta, a u isto vreme, mnogo veće količine arsena u nekim mineralnim vodama su lekovite [4, 5]. Na osnovu rezultata velikog broja naučnih radova i ispitivanja, neorganski arsen je prema klasifikaciji Agencije za zaštitu životne sredine SAD (*United States Environmental Protection Agency* – US EPA) svrstan u kategoriju 1A karcinogena (supstanca za koju je dokazano da je karcinogena za ljude) [6-10].

U mnogim regionima sveta, uključujući i severni deo Srbije [11, 12], arsen se javlja kao prirodni sastojak podzemnih voda, u visokim koncentracijama. Kako je podzemna voda jedan od najznačajnijih resursa za pripremu vode za piće, veoma je važno obezbediti da se koncentracija arsena smanji na dozvoljeni nivo i na najmanju meru svede negativan uticaj na zdravlje ljudi [8, 9].

Arsen u vodama potiče iz prirodnih i antropogenih izvora. U prirodnim vodama nalazi se u različitim oblicima, što u velikoj meri utiče na metode analize, metode separacije, kao i na različitu toksičnost ovih jedinjenja. Arsenova jedinjenja u trovalentnom obliku su 25-60 puta otrovnija od jedinjenja petovalentnog arsena. Jedinjenja As(III) su prisutna u vodi obično u vidu slabe arsenične kiseline  $H_3AsO_3$  ( $pK_a = 9,22$ ), a jedinjenja As(V) kao mnogo jača arsenatna kiselina  $H_3AsO_4$  ( $pK_a = 2,20$ ) i njeni anjonski deprotonovani oblici  $H_2AsO_4^-$  i  $HAsO_4^{2-}$ .

U prvoj polovini 20. veka utvrđeno je da arsenom zatrovana voda ima štetne efekte na zdravlje ljudi koji je konzumiraju. Naučnici su otkrili da štetno deluju i vrlo male doze arsena, ako se unose u organizam, hranom ili vodom, dugo vremena. Javna zdravstvena služba Sjedinjenih Američkih Država (*United States Public Health Service* – U.S. PHS) je 1942. godine ograničila maksimalno dozvoljenu koncentraciju (MDK) arsena u vodi za piće na  $50 \mu\text{g dm}^{-3}$ . Sličan standard je usvojila i Svetska zdravstvena organizacija 1963. godine. Međutim, epidemiološke studije su pokazale da je, čak i pri tako niskim koncentracijama, značajno povećan rizik po zdravlje ljudi, tako da je Svetska zdravstvena organizacija (*World Health Organization* – WHO) 2001. godine preporučila da se maksimalno dozvoljena koncentracija arsena u vodi za piće smanji sa 50 na  $10 \mu\text{g dm}^{-3}$  [9], jer je uočeno da arsen štetno deluje na zdravlje ljudi [7-10, 13, 14], čak i pri nižem stepenu izlaganja. Stroži kriterijum za kvalitet vode za piće, koji je implementiran u zakonske regulative mnogih zemalja, uključujući i Republiku Srbiju, nametnuo je potrebu za razvojem novih tehnologija, kako bi se ispunili postavljeni zahtevi [11, 12].

Uklanjanje arsena iz vode u velikoj meri zavisi od oblika arsena prisutnog u životnoj sredini, mobilnosti, a naročito od različitih hemijskih oblika arsena. Iz Eh-pH dijagrama prikazanog na Slici 2.1. može se uočiti da je veliki broj stabilnih anjonskih oblika arsena.



**Slika 2.1.** Eh – pH dijagram za arsen na 25 °C i 101,3 kPa [13].

Neki od oblika arsena su slabo disosovani i slabo rastvorni u vodi, ali su veoma rastvorni u digestivnom traktu i želucu čovečijeg organizma.

Međutim, pored jonskih oblika arsena, poseban problem predstavljaju koloidni oblici arsena, koji sa prisutnim kontra jonima grade veoma složene i stabilne koloidne micide, relativno male pokretljivosti. Upravo u tim koloidnim micelama su najzastupljeniji najtoksičniji jonski oblici arsena [14].

## 2.2. Konvencionalne metode i materijali za uklanjanje arsena iz vode

Postoji veliki broj metoda za uklanjanje arsena iz vode. Neke od njih su tradicionalne metode, koje se koriste u tehnologiji prerade voda, u kojoj se arsen uklanja zajedno sa drugim zagađujućim materijama; druge su u eksperimentalnoj fazi, ili se još uvek ne koriste u punom obimu. Međutim, do danas nije razvijena dovoljno efikasna i ekonomski isplativa metoda za izdvajanje arsena iz vode, naročito kada je prisutan u niskim koncentracijama. Postojeće metode, koje se trenutno primenjuju, mogu se podeliti u više grupa, kao što je prikazano u tabeli 2.1. [13]. U slučajevima izuzetno visokih koncentracija arsena potrebno je koristiti nekoliko metoda uklanjanja, a izbor metode prečišćavanja je, pored naučnih, predmet i ekonomskih analiza.

Trenutno se za uklanjanje arsena najčešće primenjuju taložne (precipitacione) metode. One zauzimaju značajno mesto među metodama prerade vode i zasnovane su na uklanjanju neželjenih sastojaka u obliku nerastvornih taloga. Osnovni cilj ovih procesa je da se konvertuje rastvorno jedinjenje arsena u vodi u nerastvorno, a zatim da se ukloni iz vode taloženjem i/ili filtracijom. Smanjenje rastvorljivosti arsena postiže se transformacijom polaznih jedinjenja hemijskom reakcijom, adsorpcijom ili ugrađivanjem ovih jedinjenja u jedinjenja koja se formiraju u toku procesa prečišćavanja, kao što su jedinjenja gvožđa, aluminijuma, mangana i kalcijuma. Dobra strana ovih metoda je da se one koriste i za uklanjanje ostalih nepoželjnih sastojaka iz vode, što povoljno utiče na ekonomske kalkulacije prerađivača vode.

Od ostalih, visoko selektivnih metoda, namenjenih isključivo za uklanjanje arsena, najčešće se koriste jonska izmena i nanofiltracija, ali one, pored izuzetne efikasnosti, imaju i nedostatke, koji se kroz razvoj novih tehnologija pokušavaju otkloniti. Tu se pre svega misli na ekonomsku opravdanost, jer su u pitanju skupi materijali, sa ograničenim vremenom korišćenja.

Jonoizmenjivači, iako imaju visoku selektivnost i njihova efikasnost nije zavisna od pH vrednosti, vremenom se troše; nakon nekoliko regeneracija dolazi u velikoj meri, do degradacije granula jonoizmenjivača i isti se mora zameniti.

Nanofiltracijski procesi takođe imaju visoku selektivnost, tako da predstavljaju selektivnu barijeru koja propušta samo neke elemente, dok ostalima blokira prolaz. Pogonska sila prolaska vode kroz nanofiltracijske membrane jeste potisak.

**Tabela 2.1.**

Uporedni pregled najvažnijih metoda za uklanjanje arsena iz vode [13].

Metode	Prednosti	Nedostaci
<b>Najvažnije metode oksidacije</b>		
Oksidacija vazдушnim kiseonikom	Relativno jednostavna, niska cena, ali je spor proces, <i>in situ</i> metode uklanjanja arsena; oksiduju se i drugi organski i neorganski sastojci u vodi.	Uglavnom se uklanja arsen(V), ubrzava proces oksidacije. Pored oksidacije može biti potreban još neki tretman.
Hemijska oksidacija	Oksidacija i drugih nečistoća, ubija mikroorganizme, relativno jednostavan i brz proces, minimalna rezidualna masa.	Potrebna je efikasna kontrola pH vrednosti tokom oksidacije.
<b>Najvažnije koagulacione/taložne metode (koagulacija/elektro koagulacija/taloženje)</b>		
Koagulacija solima aluminijuma (stipsom)	Hemikalije su dostupne, relativno niske cene i jednostavan rad, efikasna u širem opsegu pH vrednosti.	Nastaje toksični mulj, nizak stepen uklanjanja arsena.
Koagulacija gvožđem	Uobičajene hemikalije su dostupne, efikasnija nego koagulacija solima aluminijuma.	As(III) se teško uklanja, neophodno je primeniti i sedimentaciju i filtraciju.
Omekšavanje krečom	Hemikalije su lako dostupne.	
<b>Najvažnije sorpcione i jonoizmenjivačke metode</b>		
Aktivirana glinica	Relativno dobro poznata i komercijalno dostupna, potrebna zamena nakon četiri do pet regeneracija.	Nije standardizovana, nastaje toksični otpad.
Silika impregnisana gvožđem	Jeftina, nije potrebna regeneracija, uklanja se As(III), kao i As(V).	Visoki troškovi srednje i visoke tehnologije, rad i održavanje; u toku regeneracije se izdvaja mulj, pri čemu je odlaganje problem.
Jonoizmenjivačke smole	Dobro definisani srednji kapaciteti, pH vrednost ne utiče na stepen izdvajanja; jonske smole specifične za uklanjanje arsena.	As(III) je teško ukloniti, vek trajanja smola je ograničen, skupa zamena.
<b>Najvažnije membranske metode</b>		
Nanofiltracija	Dobro definisana i visoka efikasnost uklanjanja.	Visoka kapitalna ulaganja i cena pokretanja, velika količina otpadne vode sa visokom koncentracijom zagađujućih materija.
Reversna osmoza	Ne nastaje toksični otpad.	Složen rad i održavanje.
Elektrodijaliza	Uklanjaju se i druge zagađujuće materije.	Nastaje toksični otpad.
<b>Ostale tehnike</b>		
Flotaciona pena Ekstrakcija rastvaračem Bioremedijacija		

Usled velikih pritisaka, vremenom dolazi do pucanja membrana, a to iziskuje njihovu zamenu i u najvećoj meri poskupljuje preradu vode. Drugi problem sa nanofiltracijskim procesima jesu zaostale otpadne vode, koje sadrže visoku koncentraciju neželjenih elemenata, koje se dalje moraju tretirati, pre ispuštanja u vodotokove.

Adsorpcija se primenjuje kao jedna od najvažnijih metoda obrade vode, u cilju uklanjanja zagađujućih materija. Selektivna adsorpcija, uz korišćenje bioloških materijala, oksida, minerala, aktivnog uglja ili polimernih smola, dovela je do ekspanzije broja istraživanja u kojima su primenjeni ovi materijali [13, 15-53].

Mohan [13] je izvršio podelu adsorbenata za uklanjanje arsena iz vode na dve grupe:

- (1) komercijalni adsorbenti i sintetički aktivni ugalj i
- (2) adsorbenti niske cene koštanja.

Korišćenje raznih oblika uglja u prečišćavanju voda seže daleko u istoriju, tačan period početka primene je nemoguće ustanoviti. Ugalj je korišćen za filtriranje pijaće vode od strane drevnih Indusa u Indiji, a drveni ugalj je korišćen kao filtracioni materijal u Egiptu 1500. g. pne. [17].

Aktivni ugalj u prahu prvi put je komercijalno proizveden iz drveta u Evropi, krajem XIX veka. Kao sredstvo za tretiranje vode, aktivni ugalj je prvi put primenjen u Sjedinjenim Američkim Državama 1930. godine. To je gruba forma grafita, sa nasumičnom ili visoko amorfnom poroznom strukturom, sa širokim spektrom poroznih oblika, od vidljivih pora i šupljina, do pora na molekularnom nivou [18]. Aktivni ugalj se dobija karbonizacijom različitih materijala: drvenog uglja, koštica košunjavog voća, lignita, naftnog koksa, ugljenisanih kostiju, treseta, šećera, ljuski kokosovog oraha, itd. i aktivacijom dobijenog uglja [19].

Mnoge vrste aktivnog uglja su komercijalno dostupne, ali se samo nekoliko njih može koristiti za uklanjanje neorganskih zagađujućih materija. Aktivni ugalj iako je primenljiv za tretiranje voda, njegova primena nije ekonomski opravdana za uklanjanje neorganskih zagađujućih materija, zbog velikog utroška tokom procesa tretiranja vode [13]. Iz tog razloga javlja se potreba za materijalima za adsorpciju velikog kapaciteta i odgovarajuće selektivnosti. Ti materijali moraju biti lako dostupni, jeftini i iznad svega lako obnovljivi.

Tehnologija proizvodnje aktivnog uglja od različitih materijala i njegova primena u uklanjanju neorganskih zagađujućih materija iz vode intenzivno je proučavana [18-39]. Ispitivane su fizičke i hemijske osobine proizvedenih ugljeva, mogućnosti poboljšanja njihovih sorpcionih karakteristika modifikacijama površine i njihova upotreba kao adsorbenta za uklanjanje zagađujućih materija iz vode, u zavisnosti od postupka i materijala iz kojih su dobijeni. Upotrebom komercijalnog aktivnog uglja za adsorpciju As(III) i As(V) iz vode, bavio se veliki broj istraživača [25-36]. Impregnisanje aktivnog uglja metalima, bakrom ili srebrom [26] dovelo je do poboljšanja njegovih sorpcionih karakteristika.

Sintetički aktivni ugalj se proizvodi karbonizacijom, koja uključuje sporo zagrevanje supstrata u odsustvu vazduha do 600 °C, da bi se uklonile isparljive materije. Tada sledi fizička ili hemijska aktivacija. Tretiranjem sa oksidacionim sredstvima (vodena para, ugljen-dioksid ili kiseonik), na povišenoj temperaturi ili sa odgovarajućim reaktantima (ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, K<sub>2</sub>S, KCNS, itd.), reakcija se završava [29]. Dodati reaktanti mogu izazvati umrežavanje čvrstih, manje isparljivih matrica, sa manjim stepenom kontrakcija, koje se javljaju na visokim temperaturama. Prednost ovakve, takozvane hemijske aktivacije, je u tome da zahteva nižu temperaturu. Hemijska aktivacija, sa gledišta globalnog aspekta zaštite životne sredine, je povoljnija jer zagrevanje uglja nije potrebno. Naknadnom aktivacijom uklanjaju se ostaci katalizatora. Više vrsta sintetičkog aktivnog uglja, dobijenog na opisani način, je korišćeno za uklanjanje arsena iz vode/otpadne vode [28-37]. Sorpcione osobine sintetičkog aktivnog uglja za vezivanje arsena poboljšane su njegovom kombinacijom sa čeličnom vunom [28], impregnacijom sa metalima, gvožđem [30], cirkonijumom [35] i bakrom [37].

Jeftini adsorbenti su materijali koji nastaju kao nusproizvod – otpad, u toku procesa poljoprivredne ili industrijske proizvodnje, i proizvodi koji se već komercijalno izrađuju za druge namene, a čija proizvodnja ne iziskuje visoke troškove.

**Poljoprivredni nusproizvodi** – otpadi nastali obradom poljoprivrednih proizvoda namenjenih za dalju industrijsku preradu, ljudsku ili stočnu ishranu, intenzivno su istraživani kao materijali za uklanjanje arsena, prvenstveno iz otpadnih voda. Kao potencijalni adsorbenti ispitivani su: biomasa, otpad od narandže, otpadna celuloza, otpad od šećerne trske [13], pirinčane ljuske [40], itd.



**Industrijski nusproizvodi** i komercijalni industrijski proizvodi niske cene proizvodnje dugo zaokupljaju pažnju istraživača u cilju stvaranja nove, više upotrebne vrednosti ovih materijala. Adsorpcija je jedna od oblasti u kojoj je primena ovih široko dostupnih materijala moguća. Kao adsorbenti za uklanjanje arsena iz voda/otpadnih voda upotrebljavani su:

–Crveni mulj – otpadni materijal koji se dobija tokom proizvodnje glinice, kada se ruda boksita izlaže kaustičnoj digestiji. Kod Bajerovog procesa nastaje 1-2 tone crvenog mulja po jednoj toni proizvedene glinice [41, 42].

–Crveni mulj neutralisan morskom vodom (Bauxol) [42], Bauxol sa dodatkom gvožđe-sulfata ili aluminijum-sulfata [43], aktivirani Bauxol (AB) i hemijski modifikovani [44] i aktivirani Bauxol (AB) u koloni sa peskom [45].

–Modifikovani kalcinirani boksit je ispitivan kao adsorbent za uklanjanje As(III) i As(V) iz podzemnih voda [46].

–Zgura iz visokih peći nastaje u velikim količinama u čeličanicama, tokom procesa proizvodnje, kao nusprodukt. U poslednje vreme primenjivana je kao efikasan i ekonomičan adsorbent za uklanjanje arsena iz rastvora [47, 48].

–Fe(III)/Cr(III) otpadni hidroksidi nastaju u industrijskim procesima gde se jedinjenja hroma(VI) koriste kao inhibitori korozije u vodom hlađenim industrijskim sistemima. Fe(II), generisan elektrolitički, redukuje Cr(VI) u otpadnim vodama u uslovima kisele sredine do Cr(III), pri čemu se Fe(II) oksiduje; zatim se Fe(III) i Cr(III) talože kao Fe(III)/Cr(III) hidroksidi, a nastali mulj se odbacuje kao otpad. Namasivayam i Senthilkumar [49] su ispitivali adsorpciju As(V) iz vode na Fe(III)/Cr(III) otpadnim hidroksidima koji su generisani elektrolitički u procesu tretmana otpadnih voda koje sadrže Cr(VI), u proizvodnji veštačkog đubriva.

–Leteći pepeo nastaje u velikim količinama pri sagorevanju uglja, a njegovo zbrinjavanje zahteva velike količine vode i velike površine zemljišta. Uzimajući u obzir da je glavni sastojak letećeg pepela alumino-silikat, koji je već poznat kao adsorbent za uklanjanje arsena, izvršena su istraživanja da se odredi da li ovaj materijal može da se koristi kao adsorbent [50].

–Razne vrste ugljeničnih jeftinih materijala: ćumur, ugalj, lignit, treset [24], koštani ugalj [51], bio-ugalj [52], ispitivani su za tretiranje otpadnih voda kontaminiranih arsenom. Ova istraživanja privukla su veliku pažnju jer ovi adsorbenti mogu biti dobra

zamena za aktivni ugalj. Takođe je neophodno istaći da ih ima u velikim količinama, jeftini su i lokalno dostupni.

Nemogućnost potpunog uklanjanja arsena iz vode konvencionalnim metodama i postupcima, saznanja da prisustvo arsena u životnoj sredini i pri niskim koncentracijama ugrožava živote i zdravlje ljudi, postavilo je nove, više standarde pred istraživače koji se bave uklanjanjem arsena iz vode [13-52]. Veliki broj istraživanja bavi se razvojem novih metoda i materijala, koji imaju za cilj da povećaju efikasnost procesa prečišćavanja vode, kao i da smanje troškove. Veliki broj metoda još uvek je u fazi eksperimentalnih ispitivanja, ili se još uvek dovoljno ne koriste, iz raznih razloga. Te metode se mogu nazvati inovacionim i one obuhvataju upotrebu:

- raznih oblika jedinjenja gvožđa, mangana, aluminijuma, bakra i drugih metala, u kombinaciji sa raznim podlogama;
- adsorbenata nanodimenzija;
- adsorbenata funkcionalizovanih odgovarajućim hemijskim grupama;
- adsorbenata sa nanetim nanočesticama;
- materijala koji su nusprodukti u procesima proizvodnje i
- prilagođenih prirodnih materijala, uz primenu najsavremenijih dostignuća nauke i tehnologije.

### 2.3. Razvoj i primena novih nanostrukturnih materijala za uklanjanje arsena iz vode







Tehnološki razvoj se danas nalazi na prekretnici i prelazu prema novim materijalima submikronskih dimenzija, a uključuje razvoj novih materijala, kao i novih metoda procesiranja i karakterizacije nanomaterijala i nanostrukture. Nanotehnologija je široka, interdisciplinarna oblast istraživanja i industrijskih aktivnosti, koja doživljava veliku ekspanziju od prošle dekade. Uključuje niz fizičkih, hemijskih, bioloških, inženjerskih i elektronskih procesa, materijala i aplikacija u kojima je najznačajnija karakteristika zapravo dimenzija, odnosno proizvodnju, procesiranje i primene materijala kod kojih jedna dimenzija ima manje od 100 nm.

Tretman i obrada voda su jedna od oblasti u kojima se sve više primenjuju nanočestice i nanomaterijali. Nanočestice se mogu koristiti za:

- poboljšanje osobina koagulanata i adsorbenata, kao i oksidanata;
- reaktivne membrane;
- kombinovanje adsorbenata sa nanočestičnim oksidima.

Ovi materijali takođe mogu doprineti ograničavanju formiranja mulja u toku regeneracije adsorbenta i omogućiti razvoj *in situ* tretmana zagađenih podzemnih voda.

Jedna od najinteresantnijih karakteristika nanočestica je hiperreaktivnost, koja je mnogo viša nego kod istog materijala čije su čestice veće. Ovo svojstvo je posebno važno za nanostrukturne materijale u procesu adsorpcije jer, pored drugih parametara, utiče na stepen vezivanja adsorbata za adsorbent. Hiperreaktivnost zavisi od specifične površine i broja reaktivnih atoma na površini materijala, koji uslovljavaju različitu brzinu reakcije. Zavisnost karakteristika površine materijala od veličine čestice materijala je prikazana na Slici 2.2. i u pregledu datom u tabeli 2.2. [53]. Sa smanjenjem veličina čestica raste stepen adsorpcije ( $\text{mmol g}^{-1}$  adsorbenta). Ali, ako se broj adsorbovanih milimolova normalizuje po površini čestice, reaktivnost čestica se ne menja u rasponu veličina od 300 do 20 nm, a nagli porast se pojavljuje za čestice veličine 10 nm. Promena u reaktivnosti (u odsustvu katalitičkih procesa) najverovatnije je povezana sa postojanjem „nedostataka“ u vezi sa novim lokacijama adsorpcije. Reakcija se može proučavati pomoću molekularnih sonda koje opisuju površine mesta.

Atomska osnova	Način slaganja atoma	Ukupan broj atoma	Udeo atoma na površini (%)
jednostruka		13	92
dvostruka		55	76
trostruka		147	63
četvorostuka		309	52
petostruka		561	45
sedmostruka		1415	35

**Slika 2.2.** Zavisnost uдела (%) atoma na površini čestice od veličine nanočestice [53].

Hiperreaktivnost nanočestice je vezana za slobodnu energiju površine, a ukupna energija je najbolji parametar za upoređivanje aktivnosti malih čestica i nanočestica. Kada je čestica nanoveličine, mnogo više atoma je na površini, što dovodi do značajnog povećanja površinske energije.

**Tabela 2.2.**

Promena specifične površine materijala ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) i broja čestica po g materijala za dve gustine ( $2$  i  $10 \text{ g cm}^{-3}$ ), u zavisnosti od prečnika čestice [53].

Prečnik (nm)	Specifična površina ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Specifična površina ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Br. čestica/g Gustina ( $10 \text{ g cm}^{-3}$ )	Br. čestica/g Gustina ( $2 \text{ g cm}^{-3}$ )
	Gustina ( $10 \text{ g cm}^{-3}$ )	Gustina ( $2 \text{ g cm}^{-3}$ )		
1	600	3000	$1,9 \times 10^{20}$	$9,6 \times 10^{20}$
2	300	1500	$2,4 \times 10^{19}$	$1,2 \times 10^{20}$
4	150	750	$3,0 \times 10^{18}$	$1,5 \times 10^{19}$
6	100	500	$8,8 \times 10^{17}$	$4,4 \times 10^{18}$
8	75	375	$3,7 \times 10^{17}$	$1,9 \times 10^{18}$
10	60	300	$1,9 \times 10^{17}$	$9,6 \times 10^{17}$
12	50	250	$1,1 \times 10^{17}$	$5,5 \times 10^{17}$
14	43	214	$7,0 \times 10^{16}$	$3,5 \times 10^{17}$
16	38	188	$4,7 \times 10^{16}$	$2,3 \times 10^{17}$
18	33	167	$3,3 \times 10^{16}$	$1,6 \times 10^{17}$
20	30	150	$2,4 \times 10^{16}$	$1,2 \times 10^{17}$
30	20	100	$7,2 \times 10^{15}$	$3,5 \times 10^{16}$
40	15	75	$3,0 \times 10^{15}$	$1,5 \times 10^{16}$
60	10	50	$8,9 \times 10^{14}$	$4,4 \times 10^{15}$
80	8	38	$3,8 \times 10^{14}$	$1,9 \times 10^{15}$
100	6	30	$1,9 \times 10^{14}$	$9,6 \times 10^{14}$

Nekoliko nanočestica prisutnih na adsorbentu mogu da omoguće da adsorbent ima minimum slobodne energije za:

- adsorpciju iz rastvora,
- agregaciju,
- promene u strukturi,
- amorfizaciju površine [53].

Prema tome, hiperreaktivnost je povezana sa kritičnim veličinama, kao što je radikalna promena površinskih osobina čestica. Reaktivnost površine sistema koji se sastoji od nanočestica je veća po jedinici mase u odnosu na velike razvijene površine većih čestica.

### **2.3.1. Metode za izdvajanje arsena iz vode**

#### ***Koagulacija i flokulacija***

Koagulacija i flokulacija su obično prva faza u procesu prerade vode namenjene za ljudsku upotrebu. Pod koagulacijom se podrazumeva neutralizacija naelektrisanja elektrostatičkim privlačenjem suprotno naelektrisanih čestica koje izaziva njihovo ukрупnjavanje i povećanje njihove gustine usled kontrakcije. Dok flokulacija podrazumeva kontakt makromolekula flokulacionog sredstva sa većim brojem čestica, odnosno vezivanje pojedinačnih čestica, koje imaju veći broj naelektrisanih centara, za više suprotno naelektrisanih mesta flokulacionog sredstva, pri čemu se javlja tkz. molekulsko premošćavanje. Oštre granice između ove dve pojave nema. Kao koagulant koriste se najčešće soli gvožđa(III) ili aluminijuma(III), tako da nastaju velike količine mulja, zbog visoke hidratacije hidroksida aluminijuma ili gvožđa, koji se formiraju tokom *in situ* procesa. Uklanjanje izdvojenog mulja značajno poskupljuje tretman.

Upotreba nekristalnih hidratiranih nanočestica oksida gvožđa utiče na povećanje reaktivnosti koagulanata, čime se dobija isti rezultat u procesu koagulacije, dok se u velikoj meri smanjuje količina korišćenog koagulant i količina nastalog mulja. Muljeviti proizvodi mogu da se izdvoje pomoću magneta, zahvaljujući paramagnetičnom svojstvu nano oksida gvožđa. U nekim slučajevima, ove nanočestice gvožđa mogu se ponovo koristiti tri do četiri puta (nakon regeneracije pomoću natrijum-hidroksida). Efikasnost adsorpcije se smanjuje za oko 25 % nakon svake regeneracije [53].

### *Nanostrukturalna membranska filtracija*

Nanostrukturalne membrane postoje i koriste se već mnogo godina, ali se za konvencionalne metode izrade sintetičkih organskih membrana, koje su najčešće, ne koriste nanočestice. Međutim, kod keramičkih membrana i kod nekih novih metoda nastoje se iskoristiti svojstva nanočestica [54-58]. Alumokane i ferokane su nanočestice od aluminijum-oksida, odnosno gvožđe-oksida koje se koriste kao materijali za proizvodnju keramičkih membrana. Ove nanočestice su nanete na odgovarajuću podlogu, a zatim vezane dehidratacijom na visokoj temperaturi (termolizom), da se formira keramički film [54]. Membrane dobijene od nanočestica alumokane imaju specifičnu površinu od  $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , i molekulsku masu od oko 40.000 daltona (ultrafiltracijska membrana) [54]. Membrane dobijene od nanočestica ferokane imaju specifičnu površinu od  $134 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , i molekulsku masu oko 150.000 daltona, dok pore mogu dostići prečnik od 12 nm [55]. Metode sinteze keramičkih membrana sa nanočesticama omogućavaju homogenu distribuciju veličina pora u membrani. Uticaj temperature na kalcinisanje i veličinu pora za membrane izvedene od nanočestica alumokane pručavao je Cortalezzi [54]. Njihova veličina povećava se kalcinisanjem. Na temperaturi od  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  dobijene su pore veličine 7 nm, na temperaturi od  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  dobijene su pore od 10 nm, dok na temperaturama iznad  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , usled naglog porasta veličine pora, dolazi do transformacije  $\alpha$ -glinice i povećanje temperature je uticalo na kidanje membrane [54].

Srivastava sa saradnicima [58] je sintetizovala membranu u obliku šupljeg cilindra formiranog od radijalno poravnatih ugljeničnih nanocevi. Makroskopskim cilindrom od ugljeničnih nanocevi uspešno su izdvojene zagađujuće materije i patogeni iz vode, filtracijom. U toku filtracije kroz ove membrane dva mehanizma su uključena u ovaj proces:

- nanofiltracija kroz „nanopore“ ugljeničnih nanocevi i
- selektivna adsorpcija na površini nanocevi.

Ovaj sistem filtracije ima prednost, u odnosu na konvencionalne membrane, jer se može neprestano čistiti, posle svakog filtriranja ultrazvučnim procesom u autoklavu, čime odmah povratu kapacitet filtracije i obezbeđuje se da ne dolazi do blokiranja membrana [58].

### ***Reaktivne katalitičke membrane***

Nanočestice oksida (npr.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), nanešene na mineralne membrane, ponašaju se kao katalizatori koji omogućavaju uklanjanje ili konverziju pojedinih zagađujućih materija [56]. Upotreba keramičkih membrana sa impregniranim nanočesticama gvožđa uključuje i katalizu i filtraciju u prečišćavanje vode. Keramičke membrane, koje su pokrivene sa komercijalnim nanočesticama gvožđe-oksida, koriste se nakon procesa ozonizacije sirove vode koja je bakteriološki lošijeg kvaliteta. Kwak sa saradnicima [57] je ispitivao mogućnost primene ovih membrana za uklanjanje nusproizvoda ozonizacije (aldehida, ketona i keto kiselina). Takođe su sintetizovali i membrane za reversnu osmozu sastavljene od aromatičnih poliamida na koje su vezane nanočestice titanijum-oksida ( $\text{TiO}_2$ ).

### ***Adsorpcija***

Adsorpcija je oblast primene koja se, u novijoj praksi i istraživanju, ne može zamisliti bez upotrebe nanočestica kao adsorbenta za tretman vode namenjene za ljudsku upotrebu [53, 59-63]. Korišćenje nanočestica kao adsorbenta ima brojne prednosti, prvenstveno zbog njihove velike specifične površine; na primer, specifična površina nanočestice prečnika 10 nm je 100 puta veća od čestice prečnika 1 mikrona. Ako je veća specifična površina, veći je broj mogućih reaktivnih funkcionalnih grupa, tako da se isti kapacitet adsorpcije postiže sa manjom masom nanočestica, u odnosu na masu mikročestica [53].

### ***Metalne nanočestice***

Nanočestice gvožđe-oksida i magnetne nanočestice oksida-gvožđa (uključujući maghemit i magnetit) [59] se ističu kao dobri adsorbenti iz sledećih razloga:

- mogu da se proizvode u velikim količinama;
- sposobnost adsorpcije i afinitet ka zagađujućim materijama su veći, zbog njihove velike specifične površine i mogućnosti povećanja površine;
- pomoću elektromagnetnog polja mogu da se odvoje nanočestice na koje su adsorbovani joni zagađujućih materija iz prečišćene vode;
- nanočestice se mogu regenerisati i ponovo upotrebiti [60];
- maksimalna adsorpcija arsenita je oko 6 atoma arsena po  $\text{nm}^2$ .

Mou sa saradnicima [62] je ispitivao nanočestice maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) i magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) za tretman voda kontaminiranih arsenom. Istraživanje je pokazalo da je maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) daleko bolji materijal za uklanjanje As(V) iz vode. Osim visokog kapaciteta uklanjanja As(V) od  $104 \text{ mg g}^{-1}$ , adsorbent karakteriše velika brzina separacije arsena i brzo odvajanje nanočestica maghemita sa adsorbovanim arsenom iz vode pomoću magnetnog polja. Chowdhury sa saradnicima [63] je ispitivao mešavinu nanočestica maghemita-magnetita u odnosu 69,2 : 29,8 % kao adsorbenta za uklanjanje arsena iz vode. U istraživanju je pokazano da se ovaj materijal može uspešno primeniti za uklanjanje arsena iz vode, ali prisutni konkurentni joni, fosfati, sulfati i nitrati, značajno smanjuju stepen uklanjanja arsena iz vode.

Zhang [59] je istraživao mogućnost korišćenja nanočestica nulavalentnog gvožđa (*Nanoparticle Zero Valent Iron* – NZVI) kao adsorbenta za uklanjanje različitih zagađujućih materija, mineralnih i organskih, uključujući i arsen iz podzemnih voda, na nekim kontaminiranim lokacijama. Rezultati dobijeni tokom istraživanja su pokazali da se ove nanočestice mogu uspešno koristiti za tretman podzemnih voda [59]. Dalja istraživanja Kanela sa saradnicima [60] potvrdila su potencijal nanočestica nulavalentnog gvožđa (NZVI) za tretman podzemnih voda koje sadrže As(III). Karakteristike ove adsorpcije su sledeće:

–Proces je brz, stepen adsorpcije za različite koncentracije nanočestica nulavalentnog gvožđa je oko 1000 puta veći od stepena adsorpcije dobijenog na mikročesticama nulavalentnog gvožđa. Sav arsen je uklonjen sa NZVI (eliminirano je 99,9 % arsena iz rastvora koncentracije  $1 \text{ mg dm}^{-3}$ , za obradu je korišćeno  $2,5 \text{ g dm}^{-3}$  NZVI). Stepen adsorpcije je bio između 88,6 % i 99,9 %, u opsegu pH vrednosti 4-10. Maksimalno postignuti kapacitet adsorpcije je  $3,5 \text{ mg As(III) g}^{-1}$  NZVI.

–Joni bikarbonata, sulfata i nitrata nisu uticali na adsorpciju (pri koncentraciji do  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ ), dok su prisutni joni fosfata i silikata uticali na značajno smanjenje adsorpcije arsena.

### ***Primena nano-kristalnih zeolita***

Nanokristalni zeoliti su zeoliti čije su pore veličine ispod 100 nm. Nanokristalni oblici zeolita, u poređenju sa komercijalnim zeolitima imaju:

–mnogo veću specifičnu površinu i



–veći adsorpcioni kapacitet (dobijen je oko 50 % veći, na osnovu eksperimenata sa toluenom) [61];

Korišćenje ovih nanokristalnih zeolita za prečišćavanje vode, a posebno za uklanjanje isparljivih organskih jedinjenja moguće je, s obzirom na veći kapacitet adsorpcije (50 %).

### ***Ugljenične nanocevi***

Ugljenične nanocevi (*carbon nanotubes* – CNTs), od pronalaska 1991. godine od strane Iijime [64], postale su predmet interesovanja naučne i stručne javnosti u mnogim oblastima nauke, kao i inženjerstva, zbog svojih jedinstvenih fizičkih i hemijskih svojstava, koja im omogućavaju široku primenu [65, 66]. Poslednjih godina, različiti materijali na bazi ugljeničnih nanocevi se koriste za tretman otpadnih voda i voda za piće i uklanjanje zagađujućih materija. Mogućnost modifikacije i funkcionalizacije i lako prilagodljiva struktura velike specifične površine, omogućavaju dobijanje adsorbenta za uklanjanje najrazličitijih zagađujućih materija, kako organskih, tako i neorganskih (metala, nemetala) [66].

### ***Katalitička oksidacija***

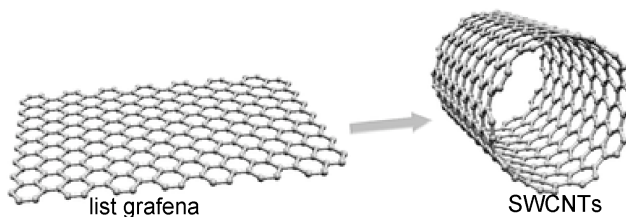
Proces katalitičke oksidacije, u kome se koristi titanijum-oksidi (titanijum, ozon i UV), je poboljšán upotrebom titanijum-oksida u obliku nanočestica, jer dolazi do povećanja specifične površine i reaktivnosti.

## 2.4. Dobijanje i funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi

### 2.4.1. Metode dobijanja ugljeničnih nanocevi

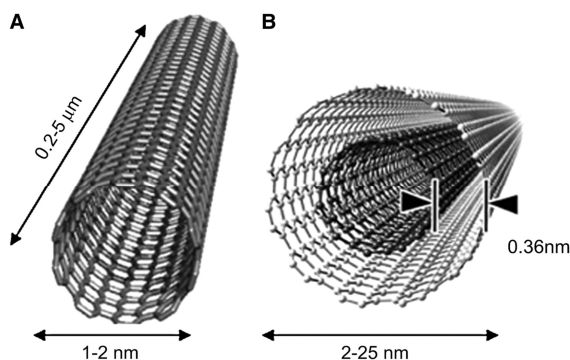
Ugljenične nanocevi (CNTs) pripadaju grupi relativno novih nanomaterijala, koji su široj javnosti poznati tokom poslednje dve decenije, ali je njihova istorija malo duža. Ugljenične nanocevi su otkrivene 1952. godine od strane Radushkevicha i Lukyanovicha [67], a kasnije, 1976. godine opisane su i od strane Oberlina sa saradnicima [68]. U novije vreme, otkriće CNTs se pripisuje Iijimi, kao prvom naučniku koji je opisao višeslojne ugljenične nanocevi (*multiwalled carbon nanotubes* – MWCNTs), koje je otkrio slučajno, tokom testiranja nove metode isparavanja ugljenika  $C_{60}$  pomoću električnog luka, u postupku dobijanja ugljeničnih vlakana 1991. godine [64].

Strukturno, jednoslojne ugljenične nanocevi (*singlewalled carbon nanotubes* – SWCNTs) se mogu smatrati „uvijenim“ listom grafena (list grafita debljine jednog atoma), kao što je prikazano na Slici 2.3.



**Slika 2.3.** Uvijanje lista grafena kojim nastaje jednoslojna ugljenična nanocev (SWCNTs) [69].

Naime, CNTs mogu biti dobijene u dva osnovna oblika, kao jednoslojne ugljenične nanocevi (SWCNTs) i višeslojne ugljenične nanocevi (MWCNTs). SWCNTs se sastoje od jedne grafenske cevi, dok se MWCNTs sastoje od nekoliko koncentričnih cevi grafena smeštenih jedna unutar druge, kao što je prikazano na Slici 2.4.



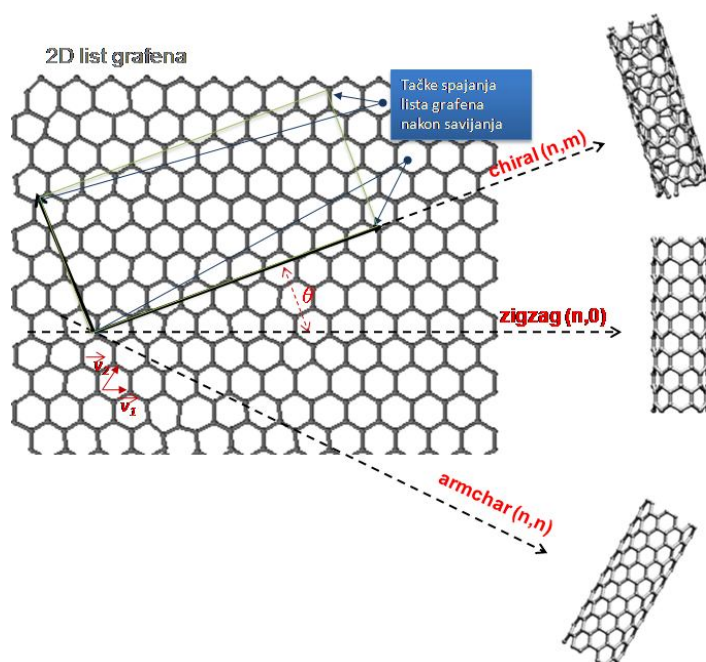
**Slika 2.4.** Osnovni oblici strukture CNTs: (a) jednoslojna ugljenična nanocev, (b) višeslojna ugljenična nanocev [70].

Prečnik CNTs varira od nekoliko nanometara u slučaju SWCNTs, do nekoliko desetina nanometara u slučaju MWCNTs. Dužine CNTs variraju od 1-5  $\mu\text{m}$  za SWCNTs, do 80  $\mu\text{m}$  za MWCNTs.

Način na koji je grafen umotan duž sačaste grafenske strukture, u odnosu na hiralni vektor, čiji je rezultat par celih brojeva  $(n, m)$ , koji odgovaraju vektorima grafena  $v_1$  i  $v_2$ , definišu strukturu CNTs. Princip formiranja SWCNTs iz lista grafena duž hiralnog vektora je prikazan na Slici 2.5. Postoje dve standardne vrste strukture SWCNTs iz jednog lista grafena, u skladu sa vektorom celih brojeva  $(N, m)$ .  $(N, 0)$  struktura se naziva "cik-cak" (*zig-zag*), a struktura kod koje je  $N=m(N, N)$  zove se "foteljna" (*armchair*). Treći, nestandardni tip strukture CNTs, može se opisati jednačinom (1):

$$\vec{C} = n\vec{v}_1 + m\vec{v}_2 \quad (1)$$

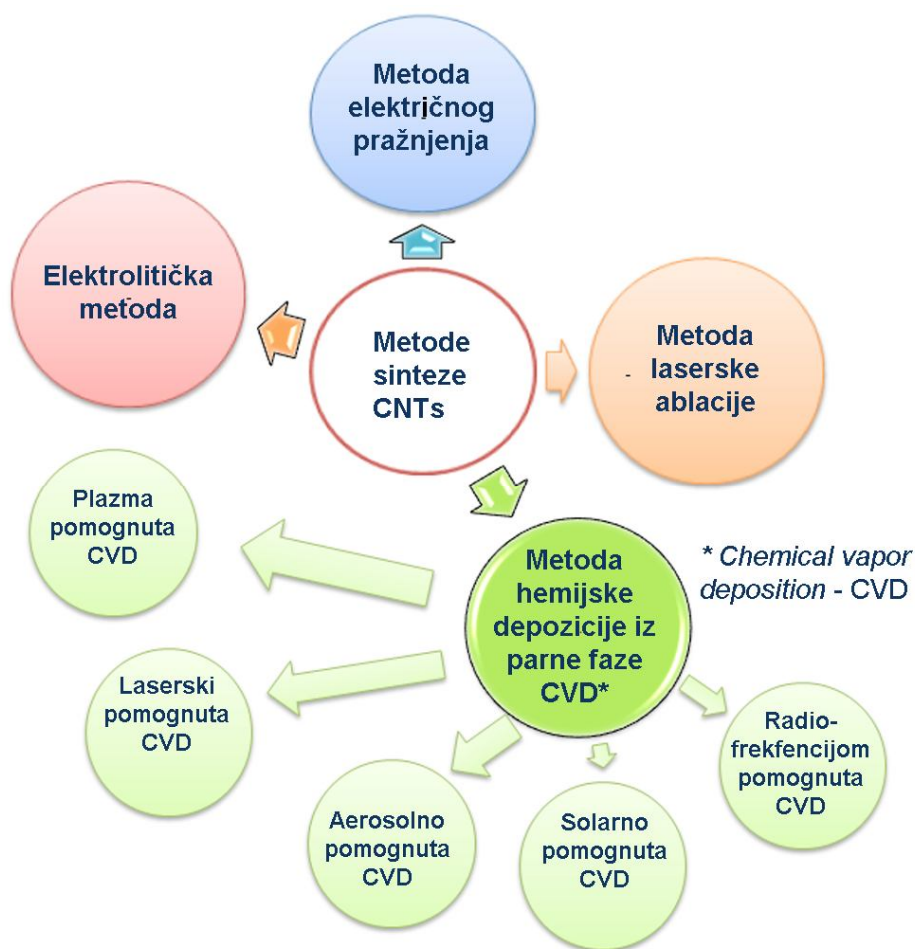
gde je  $n > m > 0$  i naziva se „hiralna“ struktura. Hiralna struktura CNTs utiče na električne, mehaničke, optičke i druge osobine CNTs. Dresselhaus sa saradnicima [71] je ispitivao uticaj hiralnog vektora i odgovarajućeg para celih brojeva na električne osobine CNTs.



**Slika 2.5.** Formiranje CNTs od lista grafena u odnosu na hiralni vektor [69].

Pun značaj i pažnju ugljenične nanocevi – CNTs, dobijaju tek od otkrića Iijime, 1991. godine [64]. Zahvaljujući njihovim jedinstvenim električnim, toplotnim i mehaničkim osobinama, moguća je intenzivna primena u industriji. Sa porastom interesovanja

za primenu ugljeničnih nanocevi, raste i broj istraživača širom sveta koji se bave razvojem metoda dobijanja ovih materijala. Do danas su razvijene različite metode (Slika 2.6.) za proizvodnju ugljeničnih nanocevi, poput: metode električnog pražnjenja, metode laserske ablacije, kao i različitih metoda hemijske depozicije [64, 65]. Kod navedenih metoda, u većini slučajeva, koriste se različiti katalizatori i supstrati: metali (Fe, Ni, Pt, Cu, Al) [65, 72, 73]; kombinacija bimetala (Fe-Ni) [73], sa i bez aditiva (NaCl, SiO<sub>2</sub>) [74]; minerali (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) [75] i porozni oksidi metala (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO) [76, 77], ali dobijanje se može vršiti i bez prisustva katalizatora [65, 74]. Veoma je važno u procesu sinteze odabrati odgovarajuće parametre procesa, kao što su: temperatura, pritisak, izvor ugljenika, sastav i udeo katalizatora, kojim je moguće kontrolisati veličinu ugljeničnih nanocevi i njihov prečnik [65, 66]. Trenutni cilj istraživača je da se dobiju ugljenične nanocevi visokog kvaliteta (male širine, velike dužine, velike BET površine i što manjeg udela nečistoća), sa niskim troškovima proizvodnje [78, 79].



**Slika 2.6.** Šematski prikaz metoda za dobijanje ugljeničnih nanocevi.

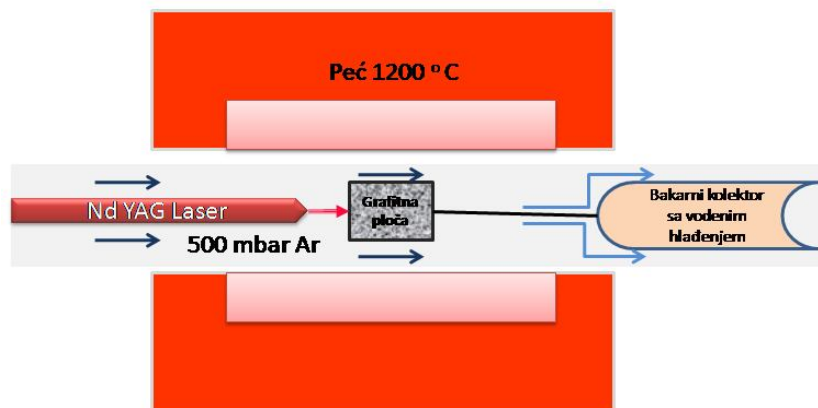


dima Harrisa [81], nanocevi koje se dobijaju ovom metodom, u najboljem slučaju, mogu imati prinos do 2/3 ukupno dobijenog proizvoda. Dobijene nanocevi se moraju očistiti od nečistoća odmah nakon sinteze [65], a njihov kvalitet je veoma dobar, jer poseduju visok stepen grafitizacije.

### **Metoda laserske ablacije**

Kod ove metode koristi se laser za isparavanje grafita sa mete (grafitne ploče) smeštene unutar peći, koja se zagreva do temperature od 1200 °C. Struja argona (500 mbar) „kidnapuje“ nanocevi sa površine grafita na visokoj temperaturi, a zatim prenosi van peći u vodom hlađeni bakarni kolektor [65, 82]. Na Slici 2.8. dat je šematski prikaz sinteze ugljeničnih nanocevi pomoću lasera.

Kada se koristi za sintezu čista grafitna ploča bez čestica katalizatora, formiraju se višeslojne ugljenične nanocevi, kao što je opisano u sintezi metodom električnog pražnjenja. Nasuprot tome, na primer, kada grafitna ploča (meta) sadrži 1,2 % bimetalnog katalizatora, a odnos metala Co/Ni je 1:1, dobijaju se jednoslojne ugljenične nanocevi [65, 82]. Stepenn konverzije grafita u ugljenične nanocevi kod ove metode je veći nego kod metode električnog pražnjenja, od 70-90 %. Ovako dobijene jednoslojne ugljenične nanocevi su uniformnih prečnika, a optimizacijom uslova procesa dobija se materijal veoma homogenog sastava.



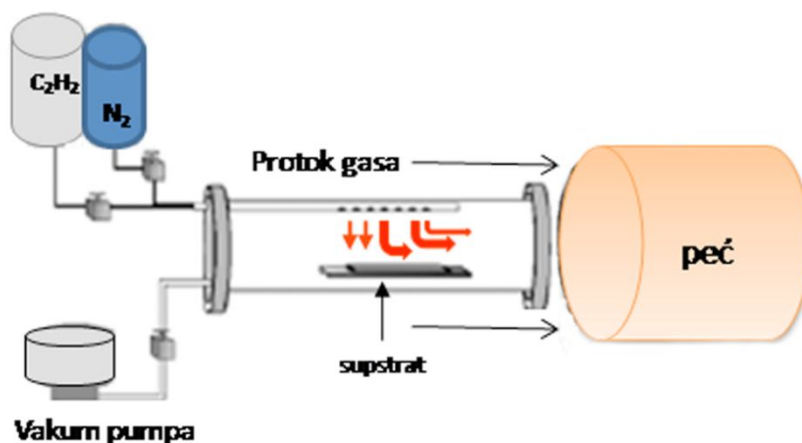
**Slika 2.8.** Šematski prikaz dobijanja ugljeničnih nanocevi laserskom metodom [82].

### **Metoda hemijske depozicije iz parne faze (chemical vapor deposition – CVD)**

Visoka cena proizvodnje ugljeničnih nanocevi dobijenih laserskom metodom je usloвила razvoj nove metode koja će dati proizvod sličnog kvaliteta. Problem visoke

cene dobijanja je rešen korišćenjem metode hemijske depozicije iz parne faze (*chemical vapor deposition* – CVD).

Kod ove metode, najčešće se kao izvor ugljenika koriste razni ugljovodonici, kao što su benzen, cikloheksan, acetilen, metan, itd. [73, 74, 83], kao i ugljen-monoksid ili ugljen-dioksid [65, 73]. Kao izvori energije, u procesu razbijanja primenjenih izvora ugljenika na reaktivne atome, koriste se plazma ili zagrejani kalem. Reaktivni atomi ugljenika difunduju do supstrata (npr. MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub>), sa metalnim katalizatorima (npr. Fe, Co, Ni, Cu), molekuli oblažu katalizator i na taj način se formiraju CNTs, tj. rastu na supstratu. Temperatura sinteze ugljeničnih nanocevi pomoću ove tehnike se kreće od 500 do 1200 °C, a korišćenjem ove metode može se kontrolisati prečnik i rast nanocevi [75, 82]. U slučaju da je supstrat sa metalnim katalizatorom, na supstratu rastu jednoslojne ugljenične nanocevi. Na Slici 2.9. dat je šematski prikaz CVD metode kod koje se koristi plamena peć kao izvor energije.



**Slika 2.9.** Šematski prikaz sistema za dobijanje ugljeničnih nanocevi korišćenjem CVD metode [83].

Među brojnim metodama dobijanja ugljeničnih nanocevi, metoda hemijske depozicije iz parne faze je najpopularnija, zbog mogućnosti industrijske proizvodnje i bolje kontrole parametara procesa. Prednost ove metode, nasuprot metodama električnog pražnjenja ili laserske ablacije, je mogućnost rasta nanocevi direktno na datom mediju, a podešavanjem parametara kontroliše se širina, dužina i BET površina CNTs. To su uglavnom razlozi zbog kojih je CVD najpopularnija tehnika dobijanja ugljeničnih nanocevi, a postoje brojne modifikacije: sistemi sa plazmom ili električnim kalemom, u vakuumu ili u inertnoj sredini, koja se postiže uvođenjem inertnog gasa (npr. Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>).

### ***Ostale metode za sintezu ugljeničnih nanocevi***

Osim već opisanih metoda za sintezu ugljeničnih nanocevi, poznate su i druge metode sinteze ugljeničnih nanocevi, koje nisu toliko u širokoj upotrebi:

- metoda solarne energije – koristi se sunčeva energija preko „solarnih peći“ za isparavanje ugljenika sa grafitne ploče (mete) [84];
- elektrolitička metoda – sinteza ugljeničnih nanocevi vrši se pomoću električne struje koja protiče u jonskom rastvoru soli između grafitnih elektroda [85];
- metoda dobijanja od polimera – koristi se ugljenik koji sadrže polimeri, a veze između ugljenikovih atoma se narušavaju termičkom obradom i omogućavaju formiranje ugljeničnih nanocevi [86];
- metoda pirolize na „nižim“ temperaturama – primenjuje se konvencionalna piroliza vatrostalnih metastabilnih jedinjenja, koja sadrže ugljenik u grafitnim pećima na visokoj temperaturi (1200–1900 °C) [87];
- metoda katalize „*in situ*“ – ova metoda omogućava sintezu ugljeničnih nanocevi na licu mesta, direktno u toku pripreme katalizatora [88];
- plamena metoda – koristi se tečni naftni gas (*liquefied petroleum gas* - LPG) za zagrevanje autoklava sa supstratom preko koga se prevodi neki izvor ugljenika (ugljovodonik za dekompoziciju) [79].

Takođe se koriste određene modifikacije CVD metode, koje imaju za cilj poboljšanje kvaliteta nanocevi u odnosu na klasičan CVD postupak. To su, uglavnom:

- plazmom pojačana CVD – tokom ovog procesa dolazi do električnog pražnjenja i pojačanja reakcije u komori pomoću visokog napona i frekvencije koja se primenjuje na obe elektrode. Nosač se nalazi na osnovnoj elektrodi, a reakcioni gas se uvodi sa suprotne strane tokom pražnjenja, da bi se dobio homogeni sloj nanocevi [89];
- rast direktno iz gasne faze – u ovom slučaju rast ugljeničnih nanocevi odvija se direktno, obezbeđivanjem izvora ugljenika i katalizatora u gasovitom obliku, a ceo proces se odvija bez učešća medija [90];
- aerosolno podržana CVD – ugljenične nanocevi nastaju razlaganjem ugljenmonoksida, na katalizatoru podržanom na aerosolnom mediju. Efikasnost proce-



sa je mnogo veća nego kod tradicionalne CVD metode, zbog velike površine, poroznosti i gustine primenjenog aerosola [91];

- laserski podržana CVD (LA-CVD) – laserski snop se usmeri pod uglom od  $90^\circ$  na ploču katalizatora (meta), usled čega dolazi do pirolize čestica katalizatora u atmosferi izvora ugljenika i dolazi do rasta ugljeničnih nanocevi. Ugljenične nanocevi su proizvod katalitičkog procesa nastalog korišćenjem veoma malih čestica katalizatora formiranih pomoću lasera [92].

#### **2.4.2. Metode za prečišćavanje ugljeničnih nanocevi**

Ugljenične nanocevi, u zavisnosti od metode dobijanja, sadrže značajne količine nečistoća, koje se sastoje od: amornog ugljenika, čestica grafita, fulerena i ostataka metala katalizatora. Zbog dalje primene neophodno je njihovo prečišćavanje. Primjenjene metode prečišćavanja zavise od oblika, veličine čestica i sastojaka koje je potrebno odstraniti, takođe i od namene CNTs, jer se u toku prečišćavanja CNTs menjaju njihove fizičke i hemijske osobine, poput mehaničke čvrstoće, električne i toplotne provodljivosti, hemijske stabilnosti, gustine i afiniteta matrice. Izboru metode prečišćavanja se mora pažljivo pristupiti jer nepravilno izabrana metoda može umanjiti potrebna svojstva ugljeničnih nanocevi [65, 72, 93]. Najveći deo nečistoća uklanja se kombinacijom tretmana prečišćavanja, ali tokom postupka dolazi do oštećenja strukture nanocevi, pri čemu nastaju defekti na kristalnoj rešetki i dolazi do skraćenja nanocevi.

Uslovi, vreme trajanja i temperatura na kojoj se vrši proces prečišćavanja moraju uvek da budu izabrani na odgovarajući način, u zavisnosti od vrste materijala koji se uklanja. U principu, metalne nanočestice katalizatora su okružene slojem katalizovanog ugljenika. Prema tome, prvo se uklanjaju nečistoće nepoželjnog ugljenika (grafit, amorfni ugljenik, fulereni), zatim, u daljem postupku, dodatno se uklanjaju ostale nečistoće iz dobijenih ugljeničnih nanocevi. Zbog toga se mnogi procesi prečišćavanja vrše u dve faze, a kombinacija različitih tehnika i tretmana omogućava da se postigne visok stepen čistoće ugljeničnih nanocevi [94, 95].

Tehnike koje se mogu koristiti za prečišćavanje su: oksidacija, tretman kiselinom, ultrazvučno prečišćavanje, magnetno uklanjanje nečistoća, metoda mikrofiltracije i metoda žarenja.

Oksidacijom CNTs se uklanjaju ugljenične nečistoće (amorfni ugljenik, fulereni) i grafitni slojevi oko čestica katalizatora, jer nanocevi oksiduju u mnogo manjoj meri

nego ugljenične nečistoće [65]. Izbor ove tehnike podrazumeva pažljiv odabir metode oksidacije (u gasnoj ili tečnoj fazi) i odgovarajućih parametara, vremena oksidacije, temperature, kao i oksidacionog sredstva. Ovi parametri moraju biti odgovarajući za dati uzorak, kako bi struktura CNTs bila što je moguće manje narušena. Prilikom prečišćavanja CNTs ovom metodom moraju se uzeti u obzir vrsta ugljeničnih nanocevi (jednoslojne ili višeslojne) i sadržaj metala (katalizatora), jer se on takođe oksiduje [65, 78]. Oksidacijom u gasovitoj fazi uklanjanje ugljeničnih čestica i grafita postiže se u vazduhu na temperaturama do 500 °C za jednoslojne CNTs i do 760 °C za višeslojne CNTs. Ponekad se koristi mešavina kiseonika sa bromom, vodonik-sulfidom, mešavina sa hlorom, vodenom parom ili hlorovodonikom, za uklanjanje nepoželjnih oblika ugljenika [74]. Oksidacionim sredstvima, poput H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ili HNO<sub>3</sub>, uklanjaju se nepotrebni oblici ugljenika u tečnoj fazi, ali ova metoda oksidacije dovodi do većeg oštećenja nanocevi, nego kod procesa u gasnoj fazi. Prilikom oksidacije u tečnoj fazi, kod jednoslojnih, za razliku od višeslojnih CNTs, ne dolazi do defekata bočnog zida [65, 73, 74, 79, 96].

Tretmanom CNTs kiselinama uklanjaju se metalne nečistoće. Ovaj proces zahteva predtretman, poput oksidacije ili homogenizacije uzorka ultrazvukom. Najčešće se koriste sledeće kiseline: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> i HCl [79, 96].

Ultrazvučnom metodom izaziva se vibriranje aglomerata sastavljenih od različitih nanočestica, usled čega dolazi do međusobnog razdvajanja. Ovaj proces zavisi od vrste medija u kome se tretiraju (površinski aktivne supstance, rastvarač ili kiselina). Ovom metodom vrši se odvajanje metalnih nanočestica od ugljeničnih nanocevi (bez potrebe za pred-procesom oksidacije). Najčešće korišćeni mediji su vodeni rastvori površinski aktivnih supstanci ili različite mešavine drugih supstanci (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), a tokom ovog procesa dolazi do skraćanja nanocevi na kraće fragmente. Da ne bi došlo do velikog skraćanja nanocevi, ultrazvučno dejstvo traje kratko, do 10 minuta [97].

Magnetno uklanjanje se zasniva na korišćenju magnetnih osobina čestica katalizatora. Za odvajanje metala iz prethodno prečišćenog uzorka koristi se konstantno magnetno polje, a prečišćavanjem se uklanja grafitni sloj sa metalnih čestica katalizatora. Mešanjem neprečišćenih CNTs sa neorganskim materijalom (uglavnom ZrO<sub>2</sub> ili CaCO<sub>3</sub>) u ultrazvučnom kupatilu, mehanički se uklanja grafitni sloj oko metalnih čestica [98].

Mikrofiltracijsko prečišćavanje se vrši propuštanjem kroz membranski filter (veličina pora u rasponu od 0,2 do 2  $\mu\text{m}$ ) dispergovanog materijala, koristeći pritisak ili vakum, u zavisnosti od metode filtracije. Filtrirane su dispergovane čestice različitih veličina (ugljenične nanocevi i metalne čestice). Da bi se izbeglo taloženje materijala na površini filtera, na disperziju se deluje ultrazvukom ili se koristi mešalica za mešanje. Materijal sastavljen od nanocevi najvećim delom se zadržava na filteru, dok veći deo nečistoća prođe kroz filter u eluent. Proces filtracije se ponavlja sve dok u eluentu ne bude samo rastvarač (voda, aceton ili etanol), koji se koristi za pranje materijala koji se deponuje na površini filtra [97].

Žarenje se koristi nakon prethodnog prečišćavanja nanocevi. Prethodno prečišćene nanocevi se žare u visokom vakumu (u opsegu 6-10 mbar), na 800-1600  $^{\circ}\text{C}$ , da se uklone nepoželjni oblici ugljenika, prvenstveno grafit, ostaci metala, rastvarača, kao i kristalografski defekti u strukturi nanocevi [97].

### **2.4.3. Funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi**

Sinteza, prečišćavanje i funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi je oblast istraživanja na čiju temu je objavljen veliki broj radova [78, 93-131]. Bez obzira na metodu dobijanja ugljeničnih nanocevi i kontrolu uslova sinteze, dobijene nanocevi nisu potpuno uniformne, proizvod sadrži mešavinu ugljeničnih nanocevi različitih svojstava i prateće nečistoće. Da bi se zadovoljili uslovi potencijalne primene, potrebno je nanocevi na odgovarajući način modifikovati, da bi se dobio zadovoljavajući/željeni kvalitet. Dakle, pre primene u bilo kojoj od brojnih oblasti, potrebno je funkcionalizovati ugljenične nanocevi.

Metode funkcionalizacije ugljeničnih nanocevi mogu se podeliti na:

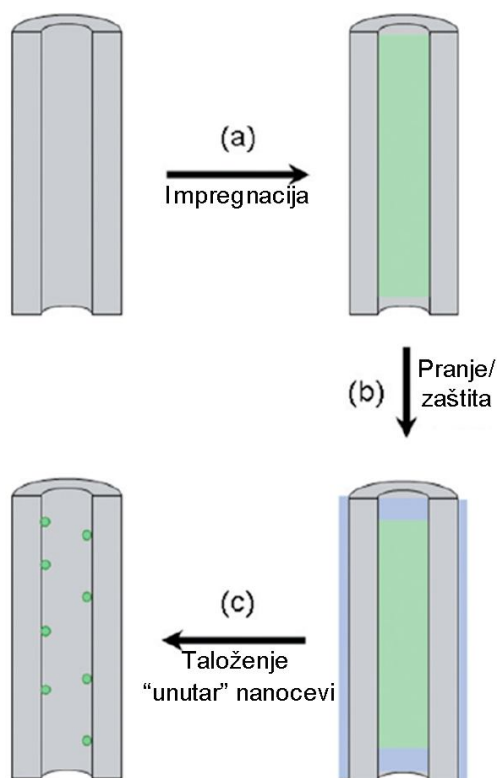
- (1) endohedralne funkcionalizacije (funkcionalizacija unutar nanocevi) – punjenje nanocevi različitim nanočesticama [99, 100] i
- (2) egzohedralne funkcionalizacije – funkcionalizacija površina i krajeva nanocevi [96].

#### ***Endohedralna funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi***

U toku endohedralne funkcionalizacije, nanocevi se pune različitim nanostrukturnim materijalima: oksidima metala, fluorescentnim nanočesticama, jonskim tečnostima, organo-metalnim molekulima, polimerima,  $\text{C}_{60}$ , čak i ugljeničnim nanovlaknima [99]. Popunjavanje ugljeničnih nanocevi rezultiralo je značajnim napretkom u dobijanju

novih materijala sa specifičnim fizičkim i mehaničkim osobinama [99-104]. Postoje brojne metode punjenja ugljeničnih nanocevi, a najčešće se koriste:

- Hemijska metoda u tečnoj fazi: nanocevi se pune nekim jedinjenjima koja međusobno reaguju i pod određenim uslovima (hemijskim i fizičkim), formiraju se nanočestice. Na ovaj način nanočestice ostaju „zarobljene“ unutar nanocevi.
- Upotrebom fenomena spontane penetracije: nanocevi se pune koloidnim suspenzijama, a zatim se vrši isparavanje upotrebljenog rastvarača, kao što je prikazano na Slici 2.10.



**Slika 2.10.** Šematski prikaz preseka jedne CNTs tokom endohedralne funkcionalizacije nanocevi: (a) impregnacija sa dispergovanim metalnim nanočesticama u etanolu; (b) impregnacija i pranje spoljašnje površine destilovanom vodom, u cilju zaštite spoljašnje površine od taloženja metalnih nanočestica; (c) posle sušenja i kalcinisanja metalne nanočestice “ukrašavaju” unutrašnju površinu CNTs [99].

Prva istraživanja u oblasti razvoja metoda za punjenje ugljeničnih nanocevi bila su sa neorganskim hibridima. Ajayan sa saradnicima [105, 106] je razvio metode za punjenje višeslojnih ugljeničnih nanocevi sa metalnim oksidima ( $\text{PbO}$  i  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ), Seraphin sa saradnicima [107] sa karbidima ( $\text{I}_3\text{C}$  i  $\text{TiC}$ ) i Saito i Yoshikawa [108] sa metalima (Ni). Zbog svog većeg unutrašnjeg prečnika (5-50 nm), u poređenju sa jednoslojnim

ugljičnim nanocevima (1-1,5 nm), većina početnih istraživanja je bila usmerena na popunjavanje MWCNTs, a tek kasnije, 1998. godine, Sloan sa saradnicima [109] je objavio svoje istraživanje o punjenju SWCNTs sa  $\text{RuCl}_3$ . Od tada počinje intenzivan razvoj ovih metoda, i veliki broj različitih atoma, molekula i jedinjenja su korišćeni za punjenje obe vrste ugljičnih nanocevi (MWCNTs i SWCNTs) [110].

Izbor metode punjenja uglavnom zavisi od prečnika šupljina koje treba popuniti i fizičkih osobina materijala kojim treba napuniti cevi. Umetnuti materijal može biti u čvrstom, tečnom ili gasovitom stanju, pa je zbog toga potrebno uzeti u obzir veliki broj fizičkih osobina, kao što su rastvorljivost, tačka topljenja, površinski napon, tačka ključanja, viskoznost i temperatura razlaganja [99, 110]. Osim toga, unutrašnji prečnik CNTs određuje maksimalnu veličinu molekula i vrstu jedinjenja koja se mogu koristiti za popunu cevi, a samim tim i efikasnost popunjavanja [101].

Ugljične nanocevi mogu biti ispunjene *in situ*, u toku procesa sinteze (metodama električnog pražnjenja ili CVD) [101]. Prednost ove metode je da celovitost CNTs ostaje netaknuta i da je inkapsulirani materijal u potpunosti izolovan od reakcione atmosfere. Osim toga, ova metoda omogućava punjenje sa jedinjenjima čiji je površinski napon previsok za druge metode. Međutim, izbor materijala je ograničen na one koji se mogu koristiti kao katalizatori za rast CNTs (Fe, Co, Ni, itd.).

Nasuprot tome, *ex situ* punjenje omogućava korišćenje različitih jedinjenja, ali obično zahteva više koraka tokom procesa, uključujući prethodnu oksidaciju, da se otvore CNTs (zagrevanjem na vazduhu ili tretmanom sa oksidacionim kiselinama) i naknadni tretman za uklanjanje viška materijala, ispiranjem ili žarenjem u vakumu [99, 101]. Punjenje se obavlja iz gasne faze (sublimacijom ili kapilarnom kondenzacijom) [101] ili iz tečne faze (kapilarnim kvašenjem iz suspenzije, rastvora ili rastopa) [99]. Monthioux sa saradnicima [110] je dao pregled prednosti i nedostatke metoda punjenja CNTs. Iako su obe vrste CNTs, kako višeslojne tako i jednoslojne, popunjavane velikim brojem jedinjenja, i dalje se nedovoljno zna o njihovim osobinama i potencijalnoj primeni. Najčešći uzrok ovog nepoznavanja osobina je velika raznolikost proizvedenih CNTs u pogledu udela nečistoća i fizičkih osobina, kao i nedostatak većih količina potrebnih za karakterizaciju i potreba za primenom visoko sofisticiranih mernih uređaja [110]. Osobine punjenih CNTs zavise od fizičkih i hemijskih karakteristika punioca,



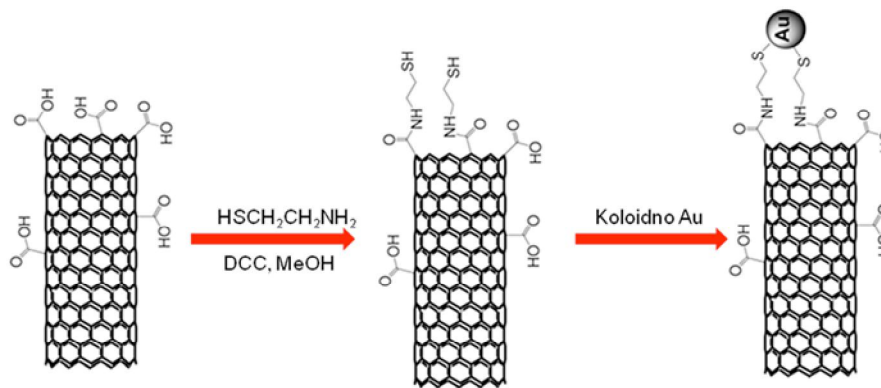
[116], ili za vezivanje različitih proteina i DNK [118, 119]. Takođe, često se koriste hemijske reakcije da se vežu organske grupe, uključujući cikloadiciju (npr. Bingel, Dils-Alder), elektrofilnu i nukleofilnu adiciju, ozonolizu, halogenaciju ili reakcije oksidacije i redukcije [114].

Ispitivanja su pokazala da je kovalentna funkcionalizacija CNTs efikasna metoda za povećanje njihove rastvorljivosti i hemijske reaktivnosti [120]. Međutim, njome se uvode dodatni defekti strukture i remeti delokalizovani elektronski par bočnih površina CNTs, a samim tim menjaju se elektronske i mehaničke osobine, u meri koja značajno utiče na performanse hibridnih materijala [101].

Nasuprot tome, kod nekovalentne funkcionalizacije deluju Van der Valsove sile i uspostavljaju se vodonične veze, koje ne utiču na  $sp^2$  hibridizovanu strukturu, tako da elektronska svojstva i struktura CNTs ostaju nepromenjene. Razna površinski aktivna jedinjenja (tenzidi) i polimeri su primenjivani za poboljšanje rastvorljivosti CNTs u hidrofiličnim rastvaračima i bolje dispergovanje u polimerima ili keramičkim matricama [120]. Trenutno vlada veliko interesovanje za funkcionalizaciju CNTs sa biomolekulima, kao što su peptidi ili DNK [121]. Kod ove funkcionalizacije vrši se adsorpcija, kod koje se koriste  $\pi$ - $\pi$  interakcije između biomolekula ili aromatičnih jedinjenja (npr. porfirini, pireni) i delokalizovanog elektronskog sistema na CNTs [122, 124].

Reaktivnost ugljeničnih nanocevi je u direktnoj vezi sa  $\pi$ -orbitalnim razilaženjem, izazvanim povećanjem zakrivljenja lista grafena. Dakle, postoji razlika u reaktivnosti između bočnog zida i kraja, završetka nanocevi. Bočne strane, zidovi nanocevi se mogu smatrati zakrivljenim listom grafena, vrhovi podsećaju na strukturu hemisfere kao kod fulerena i zbog toga su relativno reaktivni. Dakle, većina reakcija sa ugljeničnim nanocevima prvo će se odigrati na vrhovima CNTs, a zatim na zidovima, posebno kada su prisutni strukturni nedostaci. Razlika u reaktivnosti može se koristiti za selektivno otvaranje, funkcionalizaciju (kovalentnu) vrhova ugljeničnih nanocevi (Slika 2.12.), dok bočni zidovi ostaju inertni [119].

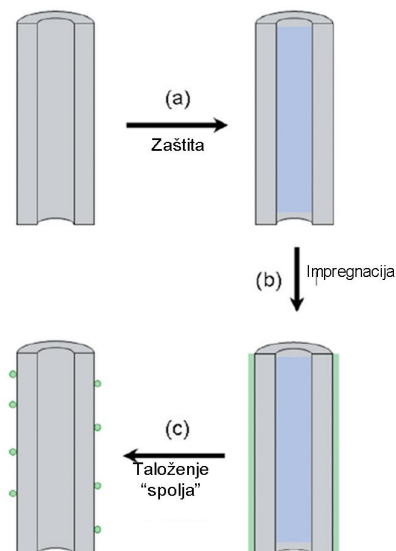
Ova metoda se često koristi za popunu CNTs sa neorganskim jedinjenjima, i da se vežu čestice metala na vrhovima CNTs (nano priključak) [125]. Nasuprot tome, koristeći nekovalentne interakcije, površinski aktivna jedinjenja, aromatična jedinjenja, biomolekuli i neorganske nanočestice mogu biti podjednako vezane i na vrhovima i na bočnim stranama.



**Slika 2.12.** *Ex situ* proces kovalentnog vezivanja nanočestica Au na amino ili merkaptu grupu [96].

Metode funkcionalizacije ugljeničnih nanocevi retkim i plemenitim metalima se mogu podeliti u 3 grupe: *in situ* redukcija metalnih prekursora na CNTs, nekovalentna funkcionalizacija CNTs metalnim nanočesticama i kovalentna funkcionalizacija CNTs metalnim nanočesticama [126].

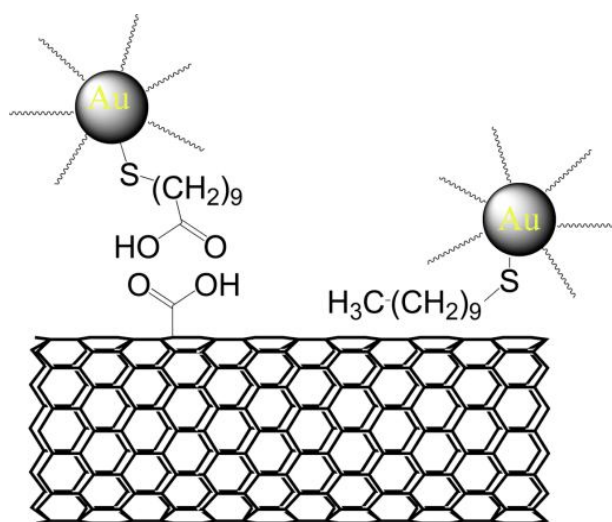
Nanočestice retkih ili plemenitih metala, poput Rh, Ru, Pd, Pt, Au, Ag, itd., mogu se direktno *in situ* vezati za površinu ugljeničnih nanocevi, putem Van der Valsovih sila, kada se njihove soli redukuju u prisustvu CNTs [99, 102]. Šematski prikaz *in situ* vezivanja nanočestica metala na CNTs je dat na Slici 2.13.



**Slika 2.13.** Šematski prikaz preseka jedne CNTs tokom različitih koraka za selektivno taloženje nanočestica van CNTs: (a) impregnacija sa organskim rastvaračem da štiti unutrašnjost CNTs od taloženja metalnih nanočestica; (b) impregnacija sa vodenim rastvorom metala prekursora; (c) posle sušenja, kalcinisanja i redukcije, metalne nanočestice “ukrašavaju” spoljašnju površinu CNTs [99].



Ugljениčne nanocevi mogu se i nekovalentno funkcionalizovati metalnim nanočesticama (Slika 2.14.) [127]. Aromatična jedinjenja sa konjugovanim makro strukturama, poput porfirina i pirena, mogu se snažno adsorbovati na ugljениčnim nanocevima putem  $\pi$ - $\pi$  interakcija. Dobijeni hibridi koriste se kao spona između metalnih nanočestica i ugljениčnih nanocevi. Liu sa saradnicima [102] je nanočestice zlata vezao na površinu disperzibilnih ugljениčnih nanocevi preko bifunkcionalizovanog molekula modifikovanog pirenilnom, sa jedne, i tiolnom grupom, sa druge strane. Tiolne grupe lako ulaze u interakciju sa zlatom, a piren se vezuje za površinu CNTs  $\pi$ -vezama. Takođe, ugljениčne nanocevi se mogu obložiti nanočesticama, kombinacijom interakcija hidrofobnih i vodoničnih veza između molekuskog sloja na nanočesticama i površine ugljениčnih nanocevi [128].



**Slika 2.14.** Nekovalentno vezivanje nanočestica zlata preko vodoničnih veza i hidrofobnih interakcija [127].

Kovalentna funkcionalizacija CNTs metalnim nanočesticama je komplikovaniji postupak u odnosu na prethodne. U osnovi, ugljениčne nanocevi se najpre modifikuju disulfidima ili tiolnim grupama, a zatim se koloidne čestice (zlata, platine, srebra) vezuju za CNTs interakcijom sa atomima sumpora [129, 130, 131].

## 2.5. Metode za karakterizaciju ugljeničnih nanocevi

Postoje brojne metode za sintezu CNTs, međutim materijali koji se koriste u sintezi i dobijeni proizvodi nisu u potpunosti identični, imaju različite prečnike, dužine, nečistoće, defekte i ostatke katalizatora. Tokom procesa prečišćavanja, kojim se povećava udeo CNTs u uzorku, dolazi takođe i do promena na samim CNTs. Postupkom prečišćavanja mogu se otvoriti oba ili jedan kraj CNTs, smanjiti dužine, promeniti funkcionalne grupe, a ponekad izazvati i defekti na površini CNTs [78].

Karakterizacijom CNTs utvrđuje se količina, kvalitet i svojstva CNTs u uzorku, što je veoma bitno, jer potencijalna primena CNTs zahteva potvrdu svojstava i prisustvo funkcionalnih grupa.

Za ispitivanje morfoloških i strukturnih karakteristika CNTs može se koristiti veliki broj tehnika. Međutim, da bi se u potpunosti okarakterisale CNTs, mora se primeniti više tehnika na individualnom nivou. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija može se primeniti kako bi se utvrdila hemijska struktura nanocevi, dok su elektronska i rendgenska difrakcija, infracrvena i Raman spektroskopija uglavnom sveobuhvatne tehnike karakterizacije. Skenirajuća elektronska mikroskopija (*Scanning Electron Microscope* – SEM) i transmisiona elektronska mikroskopija (*Transmission Electron Microscopy* – TEM) koriste se za praćenje morfologije ugljeničnih nanocevi, a tokom SEM ili TEM snimanja može se kvalitativno ili semikvantitativno odrediti i hemijski sastav energetske disperzionom spektrometrijom (*Energy Dispersive Spectrometer* – EDS).

### 2.5.1. Rendgenska difrakciona analiza (*x-ray diffraction* – XRD)

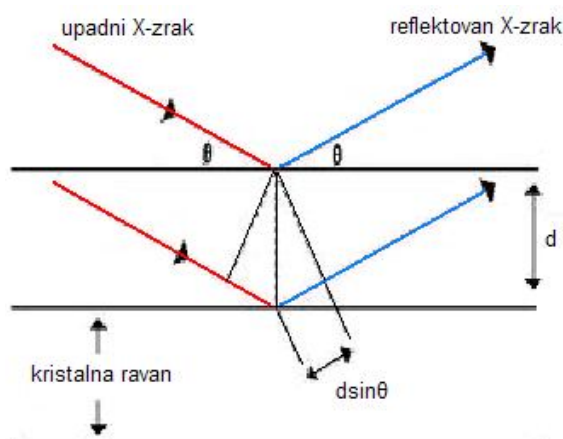
Otkriće rendgenskih, *x*- zraka, na kraju XIX veka, otvorilo je mogućnosti razvoja brojnih, široko primenljivih tehnika, zasnovanih na rendgenskom zračenju, koje su našle primenu u medicini i u analitičkoj hemiji. Rendgenske analitičke tehnike zasnovane su na interakciji ispitivanog materijala i rendgenskog zračenja. Od širokog spektra ovih analitičkih tehnika najčešće se koriste kristalografija – rendgenska difrakciona analiza (XRD), radiografija i fluorescentna spektrometrija.

Saznanje da se kristali ponašaju kao trodimenzionalna rešetka doprinelo je razvoju kristalografije, koja se zasniva na difrakciji *x*- zraka na kristalnoj rešetki, usled sličnih dimenzija rastojanja između kristalnih ravni u rešetki i talasne dužine zračenja. Analiza pomoću rendgenskih, *x*- zraka se zasniva na dva svojstva: moći prodiranja *x*- zraka kroz

kristalnu rešetku i difrakciji od strukturnih jedinica kristala (atoma, jona, molekula). Do difrakcije dolazi usled refleksije monohromatskog rendgenskog zračenja sa kristalne ravni uzorka i njegove interferencije. Šematski prikaz refleksije  $x$ -zraka sa kristalne rešetke prikazan je na Slici 2.15. Bragovim zakonom (jednačina 2) [132, 133], definisana

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

je veza između talasne dužine upadnog zračenja, međuravanskog rastojanja i ugla pod kojim dolazi do difrakcije. Merenjem intenziteta difraktovanog zračenja, određenim korakom i ekspozicijom u različitom opsegu ugla  $2\theta$ , dobijaju se različite vrednosti refleksije zračenja sa kristalne rešetke, usled stohastičke orijentacije kristala u sprašenom uzorku. Svako kristalno jedinjenje ima karakteristične položaje refleksija, na osnovu kojih može da se identifikuje, iz podataka dobijenih merenjem i upoređivanjem sa bazom podataka.



**Slika 2.15.** Šematski prikaz refleksije  $x$ -zraka sa kristalne rešetke.

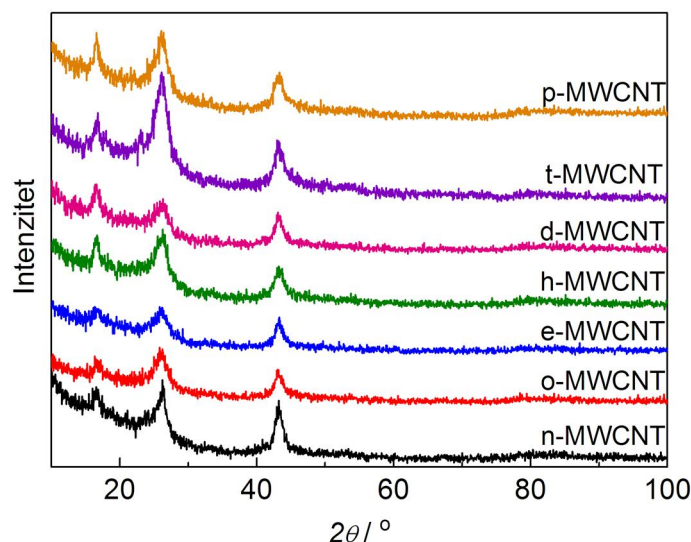
Izgled XRD difraktograma netretiranih i modifikovanih MWCNTs je prikazan na Slici 2.16. Podaci o strukturi kristalnih jedinjenja, metala i legura se nalaze u bazama podataka (npr. *International Centre for Diffraction Data – ICDD*, *Inorganic Crystal Structure Database – ICSD*).

Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na prahu uspešno se koristi za:

- identifikaciju monofaznih i višefaznih kristalnih jedinjenja;
- identifikaciju smeša jednog ili više kristalnih jedinjenja;
- određivanje kristalne strukture prethodno identifikovanih materijala;
- određivanje stepena kristalnosti u nepotpuno amorfim materijalima;

- kvantitativno određivanje prisutnih faza na osnovu odnosa intenziteta pikova;
- određivanje veličine kristala na osnovu širenja pikova;
- određivanje oblika kristala proučavanjem simetrije pikova.

Karakteristike ove metode su: pouzdana i brza identifikacija materijala, jednostavna priprema uzorka, dostupnost uređaja i relativno neposredna interpretacija podataka [134].



**Slika 2.16.** XRD difraktogram netretiranih (sirovih) n-MWCNTs i modifikovanih MWCNTs (o-MWCNTs – oksidovane, e-MWCNTs - modifikovane etilendiaminom (EDA), h-MWCNTs – modifikovane 1,6 heksadiaminom (HDA), d-MWCNTs – modifikovane dietilentriaminom (DETA), t-MWCNTs – modifikovane trietilentetraaminom (TETA), p-MWCNTs – modifikovane 1,4 fenildiaminom (PDA)) [135].

### 2.5.2. Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija je jedna od najčešće primenjivanih metoda za karakterizaciju ugljeničnih nanocevi, a koristi se za određivanje:

- hemijskog i faznog sastava materijala,
- naprezanja u vezama,
- strukture,
- veličine kristalnih zrna,
- homogenosti uzoraka (čvrsti, tečni ili gasoviti).

Zasniva se na neelastičnom rasejanju monohromatske svetlosti (od vidljive do ultraljubičaste), usled čega dolazi do promene frekvencije jednog dela fotona ulazne monohromatske svetlosti, zbog interakcije sa materijom.

Mereni uzorak propušta deo svetlosti, jedan deo se reflektuje, a deo svetlosti se apsorbuje, a zatim reemituje. Usled Ramanovog efekta, frekvencija dela reemitovane svetlosti se pomera u jednu ili drugu stranu, u poređenju sa početnom frekvencijom monohromatske svetlosti. Pošto je intenzitet reemitovanog zračenja i do milion puta manji od intenziteta početnog zračenja, neophodno je da se koriste izvori zračenja velike snage (laseri), i osetljivi detektori za spektralnu analizu. Ramanski efekat nastaje usled narušavanja električnog polja molekula, koje je određeno molekulskom polarizabilnošću  $\alpha$ . Interakcijom početnog elektromagnetnog talasa sa molekulom indukuje se električni dipolni moment  $P=\alpha E$ , koji deformiše molekul. Usled periodične deformacije molekula, oni počinju da vibriraju karakterističnom frekvencijom  $\nu_m$ . Prednosti Raman-ske spektroskopije, u odnosu na druge analitičke metode, su: metoda je nedestruktivna, odnosno ne uništava se uzorak materijala; analiza zahteva veoma male količine materijala; dobijaju se informacije na molekulskom nivou, čime je omogućeno istraživanje funkcionalnih grupa, tipova veza i molekulskih konformacija [132, 133, 136, 137]. Ramanska spektroskopija je mnogo osetljivija na male količine sekundarne faze i/ili nečistoće nego XRD.

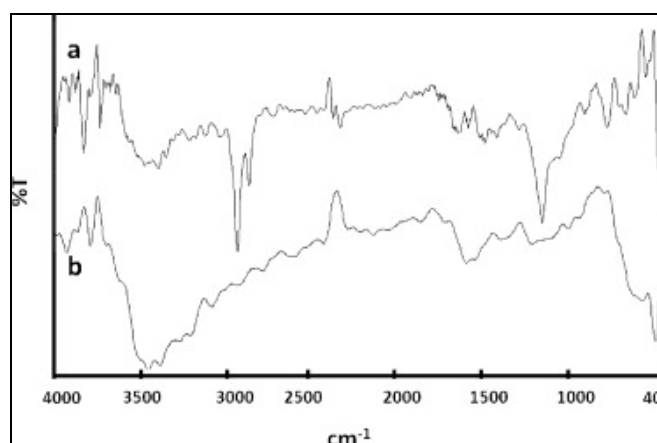
### **2.5.3. Infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)**

Infracrvena ili IR spektrometrija je jedna od metoda pomoću koje može da se odredi struktura nepoznatog molekula, propuštanjem infracrvenog zračenja kroz uzorak. Nakon prolaska kroz presovanu providnu disk pločicu kalijum-bromida sa nepoznatim jedinjenjem, intenzitet upadnog zraka se smanjuje, jer molekuli jedinjenja disk pločice apsorbuju jedan deo zračenja.

Ako se analizira izlazni, oslabljeni zrak po frekvencijama, uočava se da je slabljenje posebno izraženo u određenim oblastima frekvencije. Na Slici 2.17. su prikazani spektri sa Furijeovom transformacijom na kojima se vidi zavisnost transmitancije (odnos intenziteta izlaznog i ulaznog zraka koji se može izraziti jednačinom  $\%T=(I/I_0)*100$ ) od frekvencije, odnosno talasnog broja (recipročne vrednosti talasne dužine,  $1/\lambda$ ).

Infracrveno zračenje je elektromagnetno zračenje, koje je, kao i svetlost, karakteristično po svojoj talasnoj dužini. Karakteristična talasna dužina ovog zračenja je od 800 nm do 1 mm. Dakle, nalazi se između oblasti vidljive svetlosti i mikrotalasnog zračenja. IR zračenje nastaje u molekulima, kao posledica vibracija oko hemijske veze. Naravno, i infracrveno zračenje, kao i svako elektromagnetno zračenje, nastaje kao posledica

periodičnog kretanja-oscilovanja naelektrisanja. Znači, da bi mogao da emituje ili apsorbuje IR zračenje, molekul mora da ima različita naelektrisanja na krajevima veze oko koje osciluje. Što je dipolni momenat veći, to će i intenzitet IR zračenja biti veći. Molekul se ponaša slično mehaničkom oscilatoru, pri čemu se rastojanje između dva atoma u molekulu, povezanih hemijskom vezom, naizmenično povećava i smanjuje (osciluje) oko ravnotežnog položaja. Kada se uzorku dovodi energija u vidu IR zračenja, ukoliko je frekvencija tog zračenja različita od unutrašnje frekvencije molekula oscilatora (određene težinom atoma i jačinom veze), IR zračenje se neće apsorbovati. Međutim, ako je frekvencija dovedenog IR zračenja jednaka frekvenciji kojom osciluje molekul duž svoje veze, doći će do rezonancije i molekul će apsorbovati IR zračenje tačno određene frekvencije.



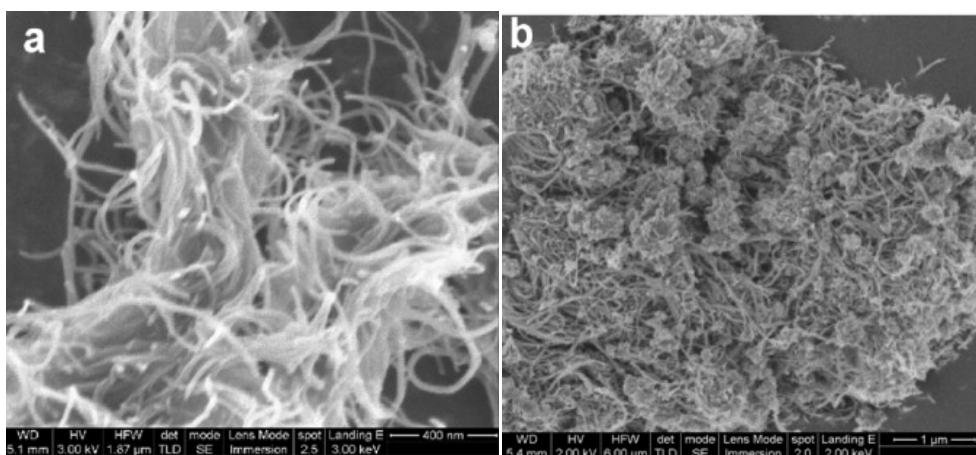
**Slika 2.17.** Infracrveni spektri sa Furijeovom transformacijom (FTIR), MWCNTs (a); MWCNTs sa nanetom aluminom (b) [138].

Usled zavisnosti frekvencije vibracija od vrste atoma i jačine, odnosno vrste hemijske veze, frekvencija IR zračenja koje apsorbuje neki molekul daje podatke o vrsti atoma i hemijskoj vezi u molekulu – tj. određene funkcionalne grupe mogu se identifikovati na osnovu dobijenog IR spektra [133]. U karakterizaciji CNTs, IR spektroskopija pokazuje sve promene u strukturi CNTs i prirodu sastojaka dodatih na CNTs.

#### 2.5.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija je metoda koja pruža značajne prednosti u odnosu na konvencionalne tehnike i karakteriše je relativno laka priprema uzorka i mogućnost neposrednog posmatranja strukture uzorka u tri dimenzije. Kod SEM mikroskopije koristi se fokusirani elektronski snop elektrona usmerenih visokim naponom (50

do 300 kV) ka filmu od merenog uzorka. Usled visokog napona, elektroni ubrzavaju i ponašaju se kao zračenje određene talasne dužine (npr. pri 300 kV,  $\lambda = 0,0019$  nm), koje sa površine čvrstog uzorka generiše različite signale. Signali dobijeni u interakciji elektrona sa uzorkom pružaju informacije o morfologiji, teksturi uzorka i hemijskom sastavu. Pomoću ovih informacija se može ustanoviti identitet prisutnih faza, njihova orijentacija, nehomogenost i defekti strukture materijala. Savremeni elektronski mikroskopi dostižu uvećanje od oko 300.000 puta. Uslov za snimanje skenirajućom elektronskom mikroskopijom nije korišćenje talasne dužine koja je manja od veličine posmatranog uzorka. Zbog toga se ovom metodom mogu snimati i uzorci poput CNTs-a. Na Slici 2.18. je prikazana SEM fotografija MWCNTs i MWCNTs sa nanetom aluminom.

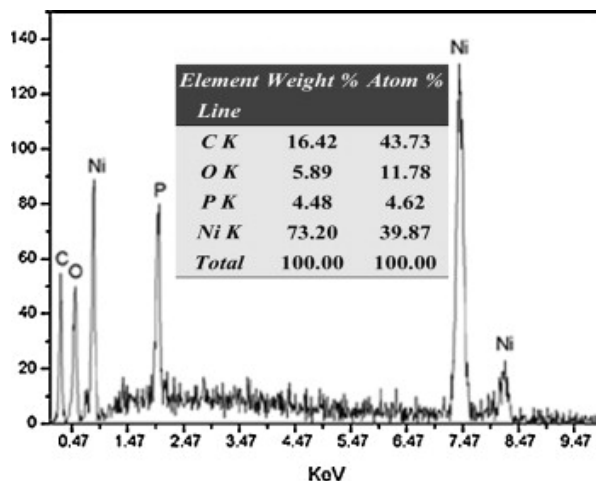


**Slika. 2.18.** SEM fotografije MWCNTs (a) i MWCNTs sa nanetom aluminom (b) [138].

SEM tehnikom je moguće uraditi analize u izabranoj tački na uzorku, a ovaj pristup je posebno koristan za kvalitativno ili semikvantitativno određivanje hemijskog sastava energetske disperzionom spektrometrijom (*energy-dispersive spectroscopy* – EDS) površine datog uzorka, koja se zasniva na eksitacijama koje su karakteristične za različite elemente na različitim talasnim dužinama. Na Slici 2.19. prikazan je EDS spektar MWCNTs sa Ni-P slojem. Kristalnu strukturu i orijentaciju moguće je odrediti difrakcijskom analitičkom tehnikom (*electron backscatter diffraction* – EBSD). Kombinacijom EDS i EBSD tehnike može se odrediti struktura materijala na nano nivou.

Ubrzani elektroni u SEM-u imaju veliku energiju, tako da dolazi do interakcije elektrona i uzorka. Sa uzorka se mogu detektovati reflektovani upadni elektroni, zatim sekundarni elektroni kojima se dobija SEM slika, rasejani i Ožeovi elektroni, karakteris-

tično rendgensko zračenje, kontinualno rendgensko zračenje, zatim vidljivo zračenje i toplota. Sekundarni elektroni i rasejani elektroni se koriste za dobijanje slike uzorka. Sekundarni elektroni, koji su malih energija (0-30 eV), se koriste za prikazivanje morfologije i topografije uzorka, jer dolaze iz najviše 5 nm dubine uzorka.



Slika 2.19. EDS spektar MWCNTs sa Ni-P slojem [139].

Rasejani elektroni daju kontrast između faza u višefaznim uzorcima, a ukoliko uređaj ima odgovarajući detektor, može se dobiti i difrakciona slika ovih elektrona. Reflektovani elektroni mogu da potiču iz dubine 1 do 2  $\mu\text{m}$ , tako da slika dobijena od njih predstavlja dubinu uzorka. Karakteristično rendgensko zračenje se koristi za dobijanje slike zastupljenosti i raspodele elemenata po površini uzorka. SEM analiza se smatra nedestruktivnom metodom, jer prilikom emitovanja rendgenskog zračenja ne dolazi do gubljenja mase uzorka, tako da je moguće ponoviti analizu istog materijala više puta.

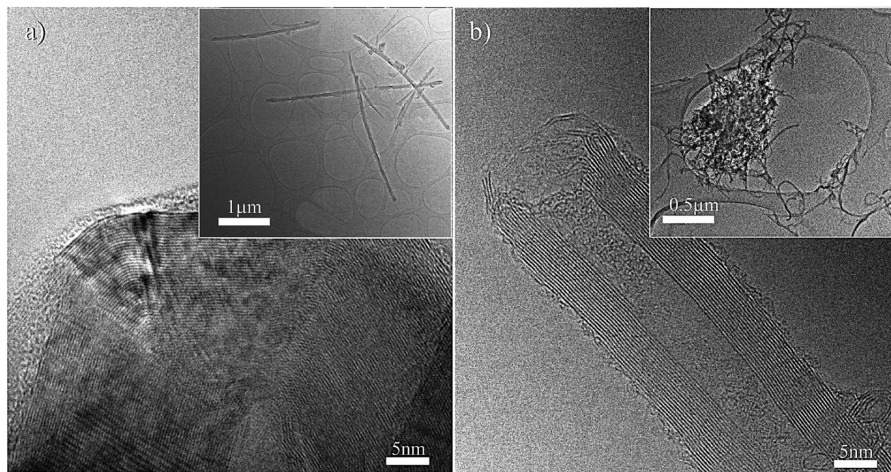
### 2.5.5. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) i elektronska difrakcija

Tokom tridesetih godina prošlog veka optički mikroskopi su dostigli maksimum svog uvećanja. Sa napretkom tehnologije i razvojem novih materijala, ukazala se potreba za razvojem novih metoda sa mnogo većim uvećanjima, na kojima bi se videli i najfiniji detalji na uzorku.

Transmisiona elektronska mikroskopija zasniva se na usmerenom snopu primarnih elektrona, koji se ubrzavaju, u visokonaponskom električnom polju napona 100 kV do 1 MV ( $\lambda_e \geq 0,1 \text{ nm}$ ), ka tankom uzorku materijala (do 200 nm). Za elektrone ubrzane naponima ovog reda veličine, zbog talasnih svojstava, važe fenomeni difrakcije na kristalnoj rešetki, kao u slučaju  $x$ - zraka. Sa ispitivanog uzorka dolazi do transmitacije elek-



tronskog snopa i neelastičnog i elastičnog rasejanja. Deo primarnih elektrona, usled neelastičnog rasejanja na nehomogenostima u materijalu (defekti, dislokacije, granice zrnokristala, prisustvo druge faze ...), proizvodi lokalne prostorne varijacije u intenzitetu transmitovanog elektronskog snopa i omogućava dobijanje klasične elektronske transmisionne slike materijala. Kod drugog dela primarnih elektrona dolazi do difrakcije na kristalnoj rešetki materijala – elastičnog rasejanja i nastanka difrakcionih slika materijala. Transmitovani snop se detektuje pomoću fluorescentnog ekrana, fotofilma ili CCD kamere. TEM ima izuzetno veliki opseg uvećanja, od 50 do  $10^6$  puta i mogućnost dobijanja slike materijala veoma visoke rezolucije (Slika 2.20.), zajedno sa elektronskim difrakcionim podacima. Prednosti ove metode su: velika uvećanja, koja kod najmodernijih uređaja dostižu atomsku rezoluciju; metoda je komplementarna XRD metodi za određivanje kristalne strukture uzorka. Nedostatak je to što uzorak za ispitivanje mora biti neisparljiv i dovoljno tanak, transparentan za elektrone. Pomoću difrakcije elektrona, kao i pomoću difrakcije  $x$ -zraka, može se izvršiti identifikacija ispitivane supstance. Prednost elektronske difrakcije je biranje delova uzorka na kojima će se vršiti difrakcija, dok difrakcija  $x$ -zraka daje usrednjenu sliku celog uzorka [129,130, 139].



**Slika 2.20.** TEM slika MWCNTs visoke čistoće, dužine  $< 5 \mu\text{m}$ , (a) prečnika 70 nm i (b) 9,4 nm [140].

#### 2.5.6. Određivanje specifične površine metodom adsorpcije gasa (BET-metoda)

Specifična površina praškastih materijala određuje se na osnovu kapaciteta adsorpcije gasova. Razvojem teorije multi-molekularne adsorpcije, za koju su jednačinu za izračunavanje specifične površine izveli Brunauer, Emmett i Teller, i koja se prema inicijalima njihovih imena i zove BET - jednačinom, prihvaćena je kao standardna i pouzdana

metoda za praktično određivanje specifične površine praškastih materijala. Jednačina kojom se opisuje BET metoda može se prikazati izrazom (jednačina 3):

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_1 C} + \frac{(C-1)P}{V_1 C P_0} \quad (3)$$

gde su:

$P_0$  – napon (pritisak) zasićene tečnosti;

$V$  – zapremina gasa koji se adsorbuje (sveden na 273 K ili 0 °C i pritisak od 1 bara ili 101,325 kPa), pri pritisku  $p$  i temperaturi  $T$ , po jedinici mase adsorbenta;

$V_1$  – zapremina adsorbata koji prekriva površinu u monomolekularnom sloju, po jedinici mase adsorbenta i

$C$  – konstanta, čija se približna vrednost može prikazati jednačinom (4):

$$C = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \quad (4)$$

gde su:

$E_1$  – entalpija adsorpcije prvog sloja i

$E_L$  – entalpija isparavanja (kondenzacije) adsorbata.

Prikazana BET - jednačina omogućava da se, na osnovu eksperimentalnih vrednosti zapremine  $V$  adsorbovanog gasa po jedinici mase čvrstog adsorbenta, na određenoj temperaturi, odrede vrednosti konstanti  $C$  i  $V_1$ . Ako je poznata površina poprečnog preseka adsorbovanih molekula gasa, onda se specifična površina praškastog materijala može izračunati primenom jednačine (5):

$$S = \frac{V N_A a}{V_m} \quad (5)$$

u kojoj su:

$N_A$  – Avogadrov broj;

$a$  – površina adsorbovanih molekula, koja za  $N_2$  iznosi 0,162 nm<sup>2</sup>;

$V_m$  – molarna zapremina (m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>).

Za egzaktnija merenja specifične površine potrebno je snimiti adsorpcione krive za čitav niz eksperimentalnih vrednosti  $V$  i  $p$ , odnosno dobiti kompletnu izotermu.

### **2.5.7. Zeta potencijal**

Zeta potencijal je mera jačine elektrostatickog naelektrisanja, odbijanja ili privlačenja između čestica, i jedan je od osnovnih poznatih parametara koji utiču na njihovu stabilnost u rastvoru. Predstavlja skok potencijala, koji se javlja pri relativnom premeštanju faza, tj. kada se čvrsta faza premešta u odnosu na nepokretnu tečnu fazu ili kada se tečna faza premešta u odnosu na nepokretnu čvrstu fazu. Za razliku od termodinamičkog potencijala, ovaj potencijal je nužno vezan za relativno premeštanje faza. Njegova vrednost se određuje debljinom difuznog sloja, i on je direktno proporcionalan debljini difuznog sloja. Sama debljina difuznog sloja zavisi od koncentracije elektrolita u tečnoj fazi, odnosno u disperzionom sredstvu. Debljina difuznog sloja je obrnuto proporcionalna koncentraciji elektrolita u tečnoj fazi, što znači da je i vrednost zeta potencijala obrnuto proporcionalna koncentraciji elektrolita u tečnoj fazi.

## **2.6. Bezbednost korišćenja ugljeničnih nanocevi**

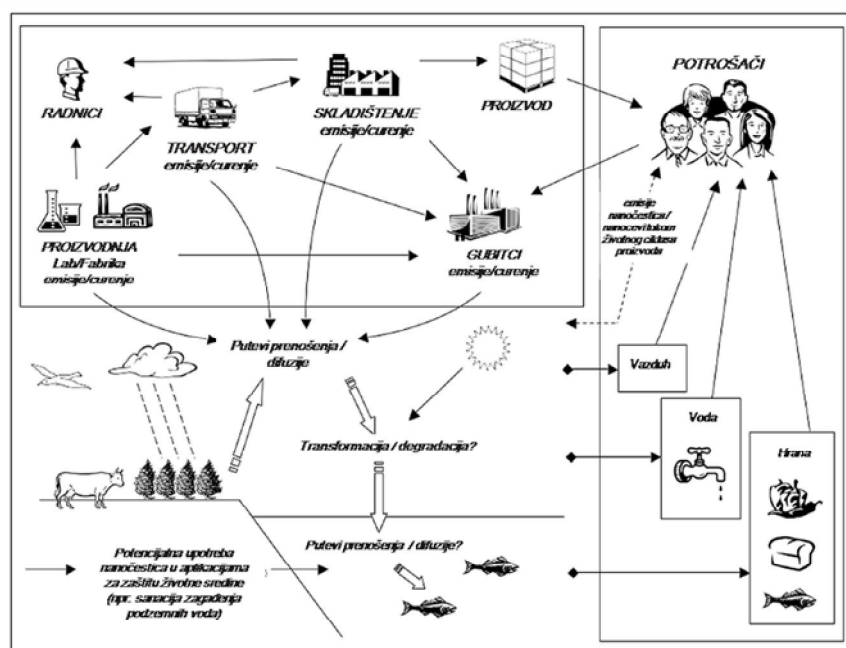
Razvoj nanotehnologije, kao nove inovativne nauke, nudi rešenja koja mogu biti primenjena za prevazilaženje brojnih problema. Međutim, jedno od veoma važnih pitanja, koje se postavlja na globalnom nivou, povezano je sa rizikom po životnu sredinu i zdravlje ljudi. Zbog toga je neophodno identifikovati tehnološke, ekonomske i socijalne činioce u razvoju nanotehnologija, pri čemu je posebno važno proceniti rizike povezane sa njihovom proizvodnjom, upotrebom i primenom.

Od brojnih postojećih nanomaterijala, ugljenične nanocevi (CNTs), sa svetskom proizvodnjom od nekoliko stotina tona godišnje, imaju ogroman potencijal za primenu, zbog svojih izuzetnih osobina. Međutim, tek su nedavno, omasovljenjem upotrebe, zakupile pažnju naučne i stručne javnosti, koja se bavi zdravstvenom i ekotoksikološkom bezbednošću proizvoda. Ispitivanje mogućeg uticaja CNTs na ljudsko zdravlje i životnu sredinu postao je jedan od prioriteta. Urađene su brojne studije koje se bave proučavanjem mogućeg uticaja CNTs na ljudsko zdravlje, ekosisteme i vrste koje žive u njima. Veliki broj ispitivanja ukazuje na moguće probleme u bezbednosti primene istih [140-150]. Postoji velika verovatnoća da će se CNTs distribuirati u životnoj sredini tokom svog životnog ciklusa (tokom proizvodnje, upotrebe kao komercijalnog proizvoda i odlaganjem otpada). Na Slici 2.21. prikazani su različiti, mogući putevi izloženosti bioloških komponenata ekosistema. Prema najnovijim ispitivanjima o toksičnosti CNTs, bezbednost njihove upotrebe nije dokazana [142-145]. Shodno tome, neophodno je da se ispituju rizici do kojih može doći, po biološke vrste, u području koje je pogođeno i gde se koncentriše ovo zagađenje.

### **2.6.1. Uticaj na zdravlje ugljeničnih nanocevi**

Potencijalni rizik po zdravlje nekog proizvoda ili produkta kome je čovek izložen obično se vezuje za intenzitet i vreme trajanja izloženosti, perzistentnost materijala u organizmu, toksičnost materijala, kao i osetljivost i/ili zdravstveno stanje osobe. Više podataka je potrebno za procenu rizika po zdravlje, koji su povezani sa izlaganjem modifikovanim nanomaterijalima. Rezultati postojećih istraživanja za ultrafine čestice, koje se udišu, treba da obezbede osnovu za preliminarne procene mogućih negativnih efekata po zdravlje izloženih životinja ili ljudi, prilikom analize izloženosti sličnim materijalima na nano-skali. Eksperimentalna ispitivanja na glodarima i ćelijskim kulturama pokazala su da je toksičnost ultrafinih čestica ili nanočestica veća, nego iste mase

većih čestica sličnog hemijskog sastava [146, 147]. Pored prečnika i površine čestica i druge karakteristike čestica mogu da utiču na toksičnost, uključujući rastvorljivost, oblik i hemiju površine [146, 148-150]. Međutim, mali broj istraživanja se bavi interakcijom čestica sa biološkim sistemima i vezama između svojstava čestica i pojave neželjenih efekata.



**Slika. 2.21.** Putevi izloženosti bioloških komponenti ekosistema nanočesticama [141].

Postojeće informacije o toksičnosti datog materijala takođe mogu pomoći da se dobije osnova za predviđanje potencijalnih negativnih efekata po zdravlje ljudi, do kojih može doći izlaganjem tom istom materijalu nanoveličine.

### ***Putevi izlaganja nanočesticama***

Studije uticaja nanočestica na rizike po zdravlje najčešće obuhvataju:

- potencijalne izvore izlaganja nanočesticama,
- puteve njihovog dospeća u žive organizme,
- tumačenje efekata dejstva, posledice i njihovo otklanjanje.

Najčešći putevi unošenja nanočestica u organizam su preko organa za disanje (respiratorno), preko kože (dermalno) i usta (peroralno). Toksični efekti koji nastaju kao posledica izlaganja nanočesticama najčešće se ispoljavaju na plućima i koži, a mogu se ispoljiti i na drugim mestima u organizmu. Za predviđanje toksičnosti prema nekom sis-

temu, nakon izlaganja nanočesticama, kao parametar se mora uzeti i sistemska koncentracija. Koncentracija zavisi i od funkcije prepreka i mehanizama za prolaz na mestima ulaza nanočestica u organizam. Istraživanja koja se bave sistemskom translokacijom nanočestica i njihovom eliminacijom iz organizma, fokusiraju se i na dinamiku interakcije između nanočestica i organizma [151-159].

### ***In vivo toksikološke studije na životinjama***

Kada postoje potencijalni toksikološki rizici za životinje i ljude, toksikološke studije se ne izvode na ljudima. Rade se najpre toksikološke studije na nižim životinjskim vrstama velike reproduktivne moći (glodarima), a zatim višim, poput svinje i na kraju na primatima. Ukoliko se pokaže da postoje toksikološki rizici po životinje, isti se smatraju rizičnim i po živote i zdravlje ljudi, pa se preko odgovarajućeg modela procenjuje uticaj na ljude.

Rezultati prvih istraživanja pokazali su da unošenje vlaknastih nanostrukturnih ugljenika unutar traheja ne menja plućne funkcije i ne izaziva nikakvu upalu merljivu u bronhi-alveolnom prostoru kod pacova izloženih CNTs. Međutim, u svojoj studiji Lam sa saradnicima [160] je ispitivao tri vrste SWCNTs koje su sintetisane različitim metodama i u kojima se nalaze različite vrste i količine zaostalih katalitičkih metala. Za istraživanje su korišćeni miševi kojima je unutar traheja ubačena različita količina različitih CNTs. Sve vrste SWCNTs izazvale su dozno zavisni epitelni granulom, a u nekim slučajevima i intersticijalne bolesti pluća. Warheit sa saradnicima [161] je ispitivao toksičnost jedne vrste SWCNTs na pacovima. U ovoj studiji, plućna izloženost SWCNTs kod pacova je izazvala dozno nezavisnu seriju multifokalnih granuloma, koji su dokaz reakcije telesnih tkiva i stranih neuniformnih čestica koje su distribuirane, a nisu izazvane progresivnim jednomesečnim izlaganjem. Muller sa saradnicima [162] je istraživao uticaj dve vrste MWCNTs na pluća pacova. Unutar traheja pacova ubačene su doze od 0,5, 2 i 5 mg MWCNTs; nakon 60 dana utvrđeno je da su se na njihovim plućima pojavila zapaljenja, granulom i fibroza. U svom radu Liu [163] je takođe istraživao toksičnost i biokompatibilnost MWCNTs na plućima pacova. U periodu od 90 dana pacovima su ubačene različite doze MWCNTs. Svi pacovi su preživeli eksperimentalni period i nisu imali velikih promena na svojim telima. Histopatologijom pluća primećene su lezije i očigledne promene u strukturi tkiva pluća. Njihovi rezultati su pokazali da MWCNTs mogu delovati toksično, izazivajući promene na plućima pacova.

Kao što je već istaknuto, ugljenične nanocevi (CNTs) mogu imati značajnu ulogu u oblasti biomedicinskih nauka u budućnosti. Stoga je neophodno temeljno istražiti toksičnost i biokompatibilnost CNTs. Međutim, podaci o toksičnosti ugljeničnih nanocevi *in vivo* su oskudni ili kontradiktorni, jer je u samim studijama veoma malo pažnje posvećeno fizičkim karakteristikama CNTs, koje su u direktnoj vezi sa njihovom toksičnošću.

### ***In vitro* toksikološka istraživanja**

Izlaganje ljudi nanočesticama u životnoj sredini je složen proces. Veličine čestica mogu da variraju, od pojedinačnih čestica veličine nekoliko nm, do stvaranja agregata većih čestica, što je povezano sa procesima koagulacije ili kondenzacije u vazduhu [164, 165]. Zbog toga se koristi drugi pristup tokom toksikoloških ispitivanja: proučavanjem reakcija pojedinih tipova ćelija sa ugljeničnim nanocevima, dobijaju se dokazi o mehanizmu toksičnosti. Toksikološke studije o proceni uticaja nanočestica na ljude, tj. pojedine ljudske organe, sprovode se *in vitro*, na uzgajanim ćelijama željenog organa – sistema. Ovaj način istraživanja, usled direktnog kontakta ćelije i CNTs, izaziva pojačane efekte, a time i veću zabrinutost za posledice delovanja ovih materijala na ljudsko zdravlje. Ovo je jedan od razloga koji je uticao da mnogi istraživači pokušavaju da istraže uticaj različitih doza i vremena ekspozicije CNTs na različitim ćelijama (tabela 2.3.).

Većina *in vitro* ispitivanja sprovedenih na ćelijama ljudskog epiderma (*keratinocyte*) pokazuju da je oksidativni stres jedan od mogućih mehanizama toksičnosti [158, 159, 166]. Pluća kao najizloženiji, osetljivi organ ljudskog organizma, koji je direktno pod dejstvom inhalatornog uticaja CNTs preko vazduha, veoma često su bila predmet ispitivanja u kojima je proučavan uticaj CNTs na ljudsko zdravlje. Procenom citotoksičnih efekata CNTs na kultivisane ćelije pluća bavili su se brojni istraživači [167-176]. Uprkos svim *in vitro* studijama efekata na respiratorne ćelijske kulture, znanja o toksičnosti CNTs su nepotpuna. Neki rezultati su pokazali da su CNTs visoko toksične [174-176], dok druge studije pokazuju nisku toksičnost, ili samo naznake toksičnosti na svim ćelijskim kulturama [176-179].

Pored toga, u većem broju prethodno opisanih ispitivanja, korišćen je pristup „principa dokaza“, koristeći relativno visoke doze CNTs, da bi se obezbedila jasna demonstracija toksičnih efekata. Ove vrste eksperimenata, uglavnom, daju podatke

nivoa „bez efekata“, koji nisu od interesa za procene rizika. Za razliku od prethodnih studija, u novije vreme sve veći broj istraživanja ima uzročno-posledični pristup problemu toksičnosti CNTs [140, 180].

**Tabela 2.3.**

Primeri ispitivanja toksičnosti CNTs, rađeni u *in vitro* studijama.

Nanomaterijal	Doza/vreme ekspozicije	ćelija	Referenca
MWCNTs	Serija rastvora od 0,2-0,1 mg ml <sup>-1</sup> za 1, 2, 4, 8, 12, 24 i 48 sati	Ljudska epidermalna <i>keratinocytes</i> (HEK)	[158]
SWCNTs	0,06-0,24 mg ml <sup>-1</sup> do 18 sati	HEK ćelijska kultura	[159]
SWCNTs	Serija rastvora od 0,78 do 200 µg ml <sup>-1</sup>	Ljudska HEK 293 (bubrežna embrion ćelija)	[166]
SWCNTs	1 mg ml <sup>-1</sup> za 4 dana	Ljudska epitelna – po izgledu HeLa ćelija	[168]
SWCNTs	0, 40-0,80 µg ml <sup>-1</sup> za 24 sata	A549 epitelijalna ćelija pluća	[169]
MWCNTs	0,006-0,187 µmol TEU mg <sup>-1</sup> CNTs (TEU - <i>Trolox Equivalent Units</i> )	Ljudski serum	[180]
MWCNTs	0,068-0,42 µmol TEU m <sup>-2</sup> CNTs	Ljudski serum	[180]

Primena CNTs se intenzivira, pa se sve veća pažnja poklanja ispitivanjima uzroka toksičnosti, načinima prevazilaženja toksičnih osobina CNTs i njihovoj bezbednoj upotrebi. Hsieh sa saradnicima [180] je ispitivao mogućnost smanjenja antioksidativnog kapaciteta CNTs, koji se definiše kao biološko oksidativno oštećenje (*biological oxidative damage* – BOD), za koje se smatra da je jedan od glavnih mehanizama toksičnog dejstva CNTs na ćelije. Ispitivanje je vršeno izlaganjem ljudskog seruma (proteina krvne plazme) ugljeničnim nanocevima i variranjem nekoliko bitnih fizičko-hemijskih svojstava CNTs. Tokom eksperimenta je primećena povezanost BOD sa promenom fizičko-hemijskih osobina CNTs. Prethodnim ispitivanjem osobina „iste“ vrste CNTs uočena je velika razlika u uticaju prelaznih metala i njihovog sadržaja (do 104 puta), u specifičnoj površini (devet puta) i u BOD. Razlike su nastale kao posledica načina sinteze i prečišćavanja CNTs, koje su dovele do različitih fizičko-hemijskih osobina CNTs, a time i toksičnosti istih. U studiji je specifična masa BOD (mBOD) varirana od 0,006-0,187 µmol TEU mg<sup>-1</sup> CNTs (sa ispitanim fizičko-hemijskim osobinama i prečnika manjeg od 10 nm), dok je specifična površina BOD (sBOD) postepeno povećavana od 0,068-0,42 µmol TEU m<sup>-2</sup> CNTs. Dobijeni rezultati su pokazali da je sadržaj nečistoća



glavni uzrok toksičnosti CNTs i da je moguće proizvesti bezbednije CNTs. Ivana Fenoglio sa svojim saradnicima [140] je ispitivala uticaj prečnika na toksikološke efekte MWCNTs. Dva uzorka visoko čistih MWCNTs, sa sličnim dužinama, <5 µm, ali sa primetno različitim prečnicima (9,4 i 70 nm), ispitivana su *in vitro* na ćelijama murine alveolarnih makrofaga (MH-S). Dobijeni rezultati su pokazali da su tanje MWCNTs znatno toksičnije od debljih. Podaci dobijeni ovim istraživanjem pokazuju da je prečnik nanocevi bitan parametar koji bi trebalo uzeti u obzir tokom toksikološkog ocenjivanja CNTs.

### **2.6.2. Ekotoksikološka bezbednost ugljeničnih nanocevi**

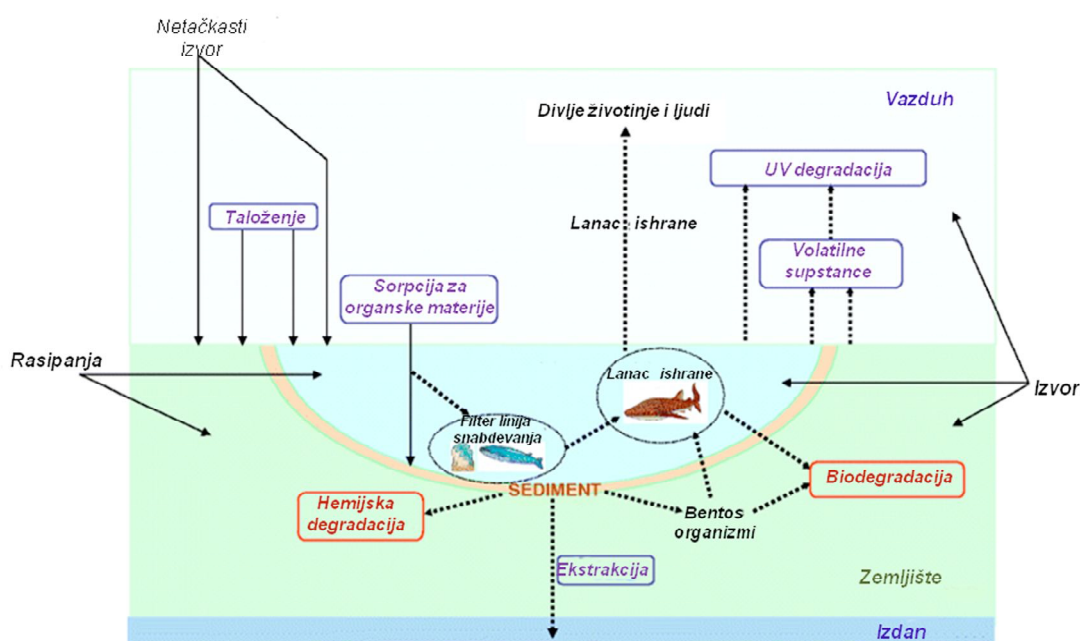
U velikom broju *in vitro* studija dokazana je toksičnost CNTs po ljudsko zdravlje, međutim iste studije ukazuju da nije ispitivan njihov potencijalni uticaj na ekosisteme i na vrste koje ih nastanjuju. Shodno tome, potrebno je sveobuhvatno ispitati uticaj CNTs na životnu sredinu tokom svakog koraka životnog ciklusa, a samim tim ispitati i rizike po biološke komponente ekosistema i moguću raspodelu i procese transformacije nanočestica u životnoj sredini (Slika 2.22.) [181].

Da bi se ispitao uticaj CNTs na životnu sredinu potrebno je razmotriti približne količine moguće emisije CNTs u životnu sredinu, njihovu raspodelu u okviru različitih sredina (vazduh, voda, zemljište), njihovu lokaciju, akumulaciju, uslove degradacije CNTs u različitim okruženjima, i konačno, njihov ekotoksikološki potencijal [182]. Najveći broj ekotoksikoloških studija uticaja nanočestičnog ugljenika se odnosi na fule-rene [183-189], dok je broj radova koji se bave ekotoksikologijom CNTs još uvek mali [190-197].

Za sada nema validne metode za kvantifikovanje ponašanja i uticaja CNTs u prirodnom okruženju. Šta više, oblici u kojima se CNTs mogu naći u prirodnim sredinama ostaju nepoznati: sirove CNTs, CNTs vezane u organskim i/ili neorganskim česticama, dispergovane CNTs, ili izolovane u agregatima [181].

Rezultati dosadašnjih ispitivanja sugerišu na mogućnost nekih nanočestica da, u interakciju sa drugim zagađujućim materijama, utiču na ekotoksičnost. Ponašanje čestica zavisi od njihove veličine, oblika, površinske aktivnosti, kao i od prisustva drugih materija u životnoj sredini. Ekotoksikološki podaci dostupni do sada, relativno se razilaze, i ne pružaju sveobuhvatan odgovor na jedno od prvih pitanja koje se nameće u kontekstu procene uticaja CNTs na životnu sredinu, jesu li postojeće alatke prilagođene

meranju potencijalnih ekotoksikoloških efekata ovih novih materijala u životnoj sredini. U tom kontekstu, potrebno je pokušati odgovoriti na ovo pitanje izlaganjem izabranih organizama u standardizovanim eksperimentalnim uslovima, u seriji testova koji se koriste kao deo pristupa proceni rizika hemikalija koji sprovodi Evropska agencija za hemikalije (*European Chemicals Agency – ECHA*), po modelu REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals – Registracija, evaluacija, autorizacija i ograničavanje hemikalija*).



**Slika 2.22.** Moguća raspodela i procesi transformacije nanočestica u životnoj sredini [181].

U velikom broju slučajeva, studije koje se bave efektima CNTs na ljudsko zdravlje i životnu sredinu veoma malo izučavaju fizičke osobine CNTs i njihov uticaj na ponašanje CNTs u životnoj sredini. Međutim, procena mogućih rizika, izazvanih prisustvom CNTs u životnoj sredini, nezamisliva je bez sistematske fizičke karakterizacije svake vrste ispitivanih CNTs. CNTs imaju različite morfologije (broj zidova, prečnike, strukturne defekte, ostatke katalizatora) i veoma različite površinske hemijske potencijale, čak i za istu vrstu CNTs. Jedan od glavnih problema u tumačenju, koji proizilazi iz literature, je nepoznavanje ispitivanih uzoraka i/ili njihova preterana raznolikost. Prema tome, nije moguće precizno porediti rezultate ispitivanja jer su svi proučavani uzorci CNTs bili različiti. Potencijalna toksičnost CNTs je najbliže povezana sa: metodama dobijanja istih (različite količine i prirode ostataka katalizatora), njihovom čistoćom i

njihovim fizičkim karakteristikama, kao što su dimenzije (dužina, prečnik), morfologija, broj slojeva (SW, MW), hemija površine, itd. Složenost ovih pitanja uslovljava kombinaciju pristupa u istraživanju, posebno sa toksikološkog i hemijskog aspekta.

## 2.7. Svojstva i primena ugljeničnih nanocevi

Nanotehnologija je danas jedna od najvažnijih naučnih disciplina i smatra se jednom od ključnih tehnologija ovog veka. Ona obuhvata veliki broj različitih tehnologija i alata, koji nemaju mnogo toga zajedničkog, a primenjuje se u oblasti: zaštite životne sredine, biotehnologije, farmacije, elektronike, optike, industrijske proizvodnje i uvođenja novih materijala, itd. Ova naučna disciplina obuhvata proizvodnju i primenu nanomaterijala, veličine ispod 100 nm, u koje između ostalih spadaju i ugljenične nanocevi (CNTs).

Ugljenične nanocevi, zbog svoje jedinstvene nanostrukture, brojnih dobrih svojstava, boljih od bilo kog drugog poznatog materijala, su našle široku primenu u mnogim tehnologijama. Sa prečnikom od samo jednog nanometra, i molekulima koji se mogu prilagođavati hemijski i fizički, CNTs imaju neverovatna i jedinstvena elektronska, fizička, hemijska i mehanička svojstva, koja su dovela do njihove intenzivne primene u svim sferama.

### 2.7.1. Svojstva ugljeničnih nanocevi

Ugljenične nanocevi imaju jedinstvena hemijska (otpornost na hemikalije), mehanička (visoka čvrstoća, žilavost, tvrdoća), fizička (mala specifična gustina, velika specifična površina), elektronska (visoka termička i električna provodljivost, poluprovodničke osobine), optička i magnetna svojstva. Zbog svojih svojstava ugljenične nanocevi se koriste u mnogim oblastima nauke i inženjerstva [198].

#### *Elektronska svojstva ugljeničnih nanocevi*

Elektronska struktura i provodljivost ugljeničnih nanocevi omogućava njihovu primenu, kako u nanotehnologijama, tako i u minijaturizaciji elektronskih uređaja i procesa. Ugljenične nanocevi se prema provodljivosti mogu podeliti na [199]:

- provodne (metalične) i,
- poluprovodničke.

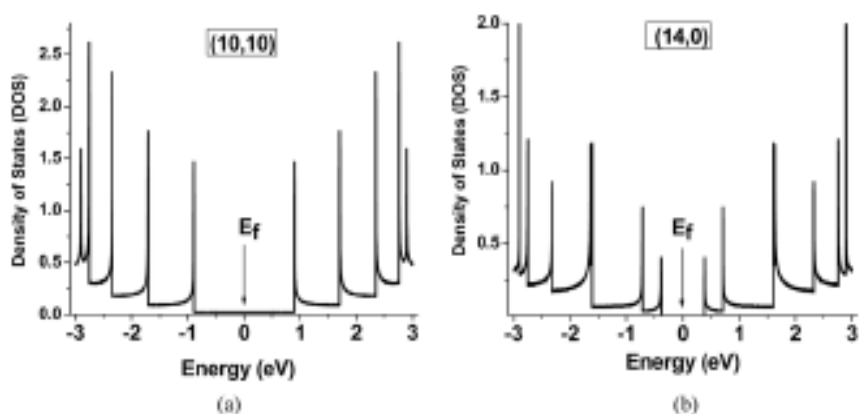
Elektronske osobine CNTs istraživane su za primenu u raznim oblastima [93, 199-204]. CNTs imaju vrlo interesantne elektronske osobine zbog njihove visoke razmere (odnos prečnika i dužine) i malih dimenzija. U zavisnosti od prečnika i hiralnosti (koja opisuje način na koji je list grafena savijen), CNTs su ili provodne (metalične) ili poluprovodne [199]. Dakle, u zavisnosti od vrednosti indeksa  $m$  i  $n$ , SWCNTs su provodne

kada je  $(2n + m) = 3i$ , gde je  $i$  ceo broj, a inače su poluprovodne [203]. Sve ugljenične nanocevi koje su u obliku „fotelje“ su provodne, jer zadovoljavaju prethodni uslov, dok ostale dve konfiguracije CNTs, „hiralna“ i „cik-cak“, mogu biti provodne ili poluprovodne. Na osnovu strukture, utvrđeno je da su otprilike jedna trećina od SWCNTs provodne, a dve trećine poluprovodne [203].

U sačastoj rešetki grafena svaki atom ugljenika vezan je kovalentno sa tri atoma ugljenika, preko susednih  $sp^2$  veza [201]. U listu grafena ugljenikovi atomi imaju nehibridizovanu  $\pi$  orbitalu, koja je odgovorna za prenos  $\pi$  elektrona kroz nanocevi. Zbog toga su  $\pi$  veze delokalizovane i elektroni se dele u celoj ugljeničnoj nanocevi. U aksijalnom pravcu,  $\pi$  elektroni nemaju ograničenja, slobodno se kreću kroz strukturu nanocevi. Oni su ponekad delokalizovani u odnosu na elektrone u metalima [200, 201]. Sa druge strane, u radijalnom pravcu, elektroni su ograničeni debljinom monosloja grafenskog lista [203]. Dakle, dominantni put provodljivosti ugljenične nanocevi je duž njene ose.

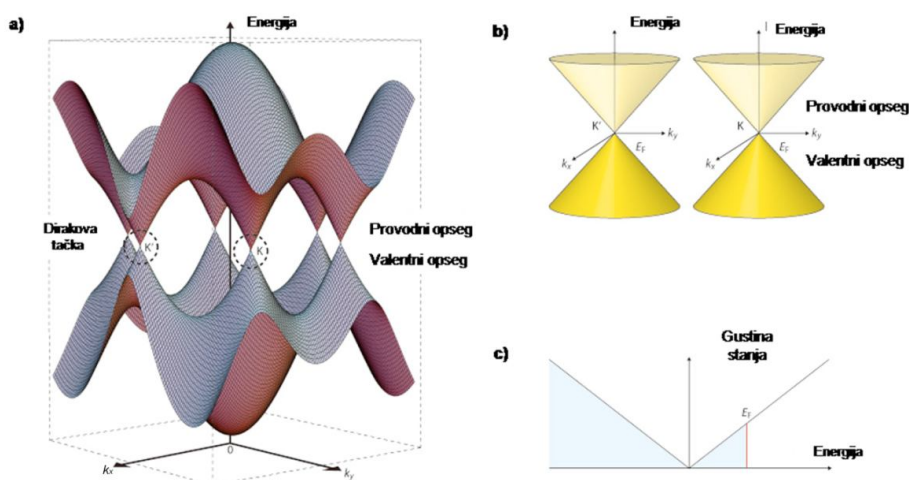
CNTs se često pominju kao jednodimenzionalni provodnik, „kvantna žica“, zbog kvantnog efekta ograničenja na periferiji ugljenične nanocevi [69]. Savijanjem lista grafena u cilindar,  $\pi$  orbitala postaje delokalizovana van ugljenične nanocevi, što je rezultiralo stvaranjem  $\sigma$  veze neznatno od ravni [69]. Zbog toga su  $\sigma - \pi$  veze nanocevi naknadno hibridizovane i CNTs su mehanički jače i električno i termički provodnije od grafena. Provodljivost CNTs se povećava (u odnosu na list grafita), kako se delokalizacija  $\pi$  orbitala povećava. Osim toga, naknadna hibridizacija  $\sigma - \pi$  veza dovodi do promena u elektronskim osobina CNTs [69]. Elektronska stanja u CNTs podeljena su jednodimenzionalnim pod-opsezima, umesto jednog širokog opsega elektronske energije. Na Slici 2.23. prikazana je gustina stanja za (a) provodne („fotelja“ oblici) i (b) poluprovodne („cik-cak“ oblici) ugljenične nanocevi. Oštri intenziteti (pikovi) zabeleženi na Slici 2.23. su poznati kao Van Hoveov singularitet; oni su karakteristični za jednodimenzionalne kvantne provodnike i nisu prisutni u tro/dvodimenzionalnoj grafitnoj strukturi [93].

Ako postoji nedostatak između valentnog i provodnog opsega, CNTs se ponašaju kao poluprovodnici, u suprotnom se ponašaju kao metali (provodnici). Kod izolatora je nedostatak između valentnog opsega i provodnog opsega veći, što rezultira manjom električnom provodljivošću.



**Slika 2.23.** Van Hoveove singularnosti gustine stanja (*density of states* – DOS) za (a) „fotelja“ (10,10) nanocevi sa provodnim ponašanjem i (b) „cik-cak“ (14,0) nanocevi sa poluprovodnim ponašanjem [93].

Provodne SWCNTs pokazuju nedostatak pri energiji od 0 eV, dok poluprovodne SWCNTs pokazuju nedostatak u opsegu 0,4-0,7 eV [202]. U provodnim („fotelja“ oblik) CNTs, valentni i provodni opsezi se ukrštaju na Fermijevom nivou, kao što je prikazano na Slici 2.24. [203].



**Slika 2.24.** (a) Energetsko polje u blizini Fermijevog nivoa kod grafena. Prelaz između provodnog i valentnog opsega je u tačkama  $K$  i  $K'$  (tzv. Dirakove tačke). (b) Konusna energetska polja u blizini  $K$  i  $K'$  tačke. (c) Gustina stanja u blizini Fermijevog nivoa sa Fermijevom energijom  $E_f$  [203].

Kod SWCNTs zid-zid interakcije indukuju malu razliku opsega za provodne CNTs i neznatno povećavaju nedostatak opsega za poluprovodne CNTs. Pored toga, kod MWCNTs sve poluprovodne cevi se ponašaju kao polumetali, zbog njihovog smanjenog energetskog procepa [93]. Smanjeni energetski procep pokazuje da zbog svoje

strukture rešetke, kod poluprovodnih grafena i CNTs ne postoji „nulti jaz“ energije. To znači da se njegovi provodni i valentni opsezi zapravo dodiruju na određenim tačkama (Dirakove tačke), što pokazuje da ne postoji energetski jaz između njih, kao što je slučaj sa konvencionalnim poluprovodničkim materijalima [203].

Električna svojstva CNTs izazivaju veliko interesovanje naučnika dugi niz godina. CNTs poseduju veću električnu provodljivost od bakra, zbog njihovog niskog otpora i veoma malo nedostataka u njihovoj strukturi. Električna otpornost CNTs je potvrđeno niska i iznosi  $10^{-6} \Omega \text{ m}^{-1}$ , a može biti promenjena izmenom strukture rešetke nanocevi [69]. Elektronska struktura CNTs menja se usled vezivanja različitih molekula na površini nanocevi, što dovodi do promene električne provodljivosti [93]. Fermijev nivo CNTs je veoma osetljiv na svaku vrstu dodataka (dopinga) koji dolazi u kontakt sa nanocevima i kontrola sadržaja je veoma bitna u industriji poluprovodnika [93]. Glavne metode dopinga CNTs su intersticijalni (unutrašnji) doping i alternativni dopinzi. Kod intersticijskih dopinga, CNTs rešetka ostaje ista, dopant atomi ne zamenjuju atome ugljenika. Različiti molekuli gasa se adsorbuju sa strane CNTs na površini i između cevi, u snopovima. Takođe, u mnogim slučajevima, ako su CNTs otvorenog tipa, dopant se nalazi unutar CNTs.

Sa druge strane, kod supstitucijskog dopinga, dopant atomi zamenjuju atome ugljenika i  $sp^2$  vezom u strukturi CNTs. Neki od elemenata ponašaju se donatorski (grupa V) i prenose negativno naelektrisanje na CNTs, dok drugi u isto vreme imaju akceptorsko ponašanje (grupa III), pa se negativno naelektrisanje vezuje za nanocevi kovalentnom vezom [93]. Umetanje raznih metala u i između cevi, i hemijski doping, značajno povećavaju električnu provodljivost CNTs.

### ***Magnetna svojstva ugljeničnih nanocevi***

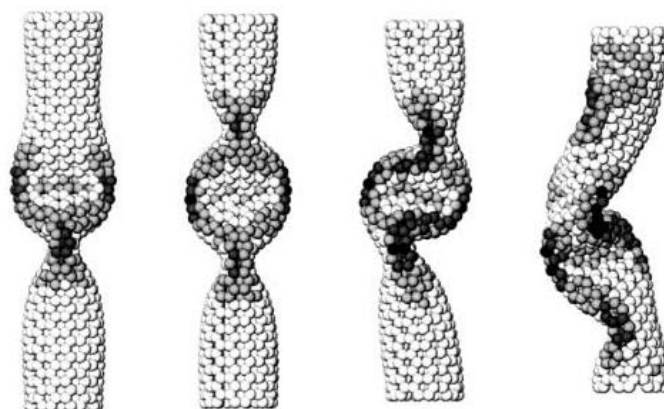
Magnetni momenti ugljenikovih atoma su jednaki nuli, pod uslovom da ne postoji spoljašnje, eksterno magnetno polje. Ovo svojstvo ugljenika ugljenične nanocevi svrstava među dijamagnetike [205]. Dijamagnetizam je osobina materijala da se njegovi elektronski parovi, uključujući sve elektrone atoma kada se nađu pod uticajem spoljašnjeg-eksternog magnetnog polja, pobude i daju dijamagnetni odziv. Među materijalima koji dominantno iskazuju dijamagnetna svojstva su: CNTs i ostali ugljenični materijali, voda, drvo, plastika, neki metali (posebno oni sa velikim brojem elektrona: živa, zlato, bizmut).

Magnetne osobine ugljeničnih nanocevi mogu se menjati popunjavanjem praznina česticama različitih magnetnih osobina. Na primer, ako se provodne nanocevi modifikuju sa gvožđem, dolazi do promene magnetnog ponašanja i nanocevi se ponašaju feromagnetski [93].

### ***Mehanička svojstva ugljeničnih nanocevi***

Ugljenične nanocevi se odlikuju velikom specifičnom površinom, koja se za višeslojne ugljenične nanocevi kreće do  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , a u slučaju pojedinih MWCNTs i do  $1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Zbog prisustva praznina unutar jezgra, nanocevi imaju male gustine ( $\rho = 6,0 \text{ g cm}^{-3}$  SWCNTs,  $\rho = 1-2 \text{ g cm}^{-3}$  MWCNTs). Jednoslojne ugljenične nanocevi su klasifikovane kao idealna molekularna vlakna, sa uredenom mrežom kovalentnih C - C veza, dakle pripadaju najjačim materijalima u prirodi. Grafitna vlakna su jača od CNTs, jer ona imaju bolje orijentisane grafenove ravni duž ose vlakana. Međutim, grafenova ravan, uprkos činjenici da predstavlja najjači materijal, lako se deformiše i ide izvan ose vlakna. Do deformacije ravni dolazi usled promena u hibridizaciji  $sp^2 - sp^3$  orbitala, koja utiče na mekoću grafita [93].

Čvrstoća ugljeničnih nanocevi, merena na zateznu čvrstoću, je 50 – 100 puta veća od vrednosti za čelik, međutim masa nanocevi je šest puta manja. Istezanjem, dužina nanocevi se može povećati za 40 %, bez obzira na njihovu strukturu. Ugljenične nanocevi karakteriše velika fleksibilnost i elastičnost, tako da se mogu savijati i uvijati. Nanocevi je moguće deformisati uvrtnjem ili savijanjem, a deformisane nanocevi menjaju hiralnost, tako da se menjaju i njihove električne osobine (Slika 2.25.). Podvrgnute deformaciji, ugljenične nanocevi reverzibilno prelaze iz jednog oblika strukture u drugi [69], uz oslobađanje ili apsorpciju energije.



**Slika 2.25.** Modeli deformacija jednoslojnih ugljeničnih nanocevi [69].



### 2.7.2. Primena ugljeničnih nanocevi u zaštiti životne sredine

Jedinstvena struktura, elektronska, termička, optička, mehanička i druga svojstva, omogućavaju široku primenu ugljeničnih nanocevi u raznim oblastima. Potencijalne oblasti primene nanocevi su: zaštita životne sredine, elektronske tehnologije (nove generacije računara, displeja, nanoelektromehanički sistemi, itd.), multifunkcionalni kompozitni materijali, medicina, farmacija [69, 200, 206, 207].

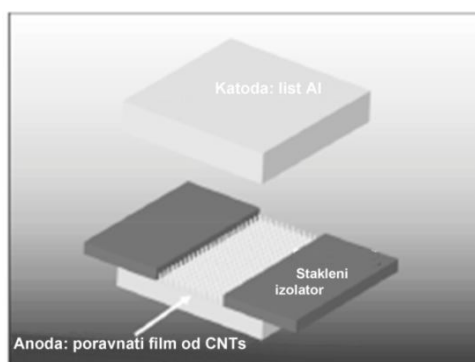
Zahvaljujući svojim izuzetnim svojstvima, ugljenične nanocevi su materijal koji se može koristiti u brojnim procesima i postupcima zaštite životne sredine.

Ugljenične nanocevi u zaštiti životne sredine, mogu se primeniti za:

- izradu gasnih senzora i elektrohemijskih detektora [208-215],
- sintezu adsorbenata (čiste, modifikovane ili u različitim aplikacijama) [216-229],
- izradu visokoselektivnih membrana (kao pore u nepropusnoj matrici) [230-232],
- sintezu antimikrobnih agenasa [233-239],
- različite tehnologije za prevenciju zagađenja [207].

Izuzetne električne, elektrohemijske i optičke osobine CNTs omogućile su da se CNTs koriste kao pojedinačni element senzora za detekciju i praćenje koncentracije otrovnih gasova emitovanih u radnoj ili životnoj sredini [208-212]. CNTs poseduju jedinstvena i podesiva elektronska svojstva, njihova provodljivost ili poluprovodljivost je uslovljena njihovom jednodimenzionalnom cilindričnom strukturom, kao što su veličina i hiralnost.

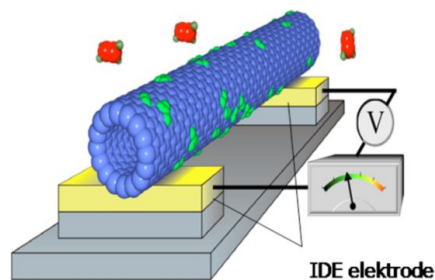
Gasni senzori zasnovani na CNTs imaju niz prednosti nad konvencionalnim gasnim sensorima, zasnovanim na poluprovodnim metalnim oksidima, uključujući malu potrošnju energije, niske radne temperature i visoku osetljivost [213, 214]. Na Slici 2.26. dat je šematski prikaz gasnog senzora zasnovanog na CNTs.



**Slika 2.26.** Šematski prikaz gasnog senzora na bazi CNTs [214].

Tanki film od niza CNTs ponaša se kao katoda, koja je odvojena od aluminijumske anode staklenim izolatorom debljine 180 mikrona. Pojedinačne CNTs stvaraju jako električno polje u blizini svojih ultrafinih vrhova i pojačavaju spoljno električno polje, čime ubrzavaju proces jonizacije gasa [215]. Detekcija gasa ovim senzorom zasniva se na promeni otpora ili provodljivosti CNTs, kao posledica direktnog kontakta sa gasom. Nanosenzorska platforma, osim za detekciju gasova, pogodna je i za detekciju isparljivih organskih jedinjenja, kao i za tečne faze.

Na sličnoj osnovi konstruisani su i elektrohemijski detektori. To su uređaji sa ugrađenim nizom senzorskih elemenata za hemijsku detekciju. Svaki senzor u nizu sastoji se od nanostrukture izabrane za različitu vrstu očekivane hemikalije. Međuprsta elektroda (*Interdigitated Elektrode – IDE*) je pojedinačni davač (Slika 2.27.), kod koga se signal prenosi sa jedne elektrode na drugu. Najmanje dve elektrode predstavljaju elektrohemijsku, nanostrukturnu ćeliju, za formiranje zatvorenog električnog kola [240]. Usled interakcije između senzorskog elementa (CNTs) i molekula gasa, elektronska konfiguracija senzorskog elementa (CNTs) za detekciju se menja, što prouzrokuje promene u elektronskom signalu (promena jačine ili napona struje), pre i tokom izlaganja različitim gasovima kao što su  $\text{Br}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , itd. Uređaj meri promene provodljivosti CNTs, čime se indirektno može izmeriti koncentracija gasa.



**Slika 2.27.** Prikaz pojedinačnog senzorskog elementa zasnovanog na CNTs [240].

Performanse senzora mogu se podesiti promenom rastojanja između elektroda, promenom veličine i gustine ugljeničnih nanocevi, variranjem koncentracije disperzije ugljeničnih nanocevi. Nanohemijski senzori mogu se koristiti za naučna istraživanja i dugoročne sisteme za podršku.

Kao što je već istaknuto, CNTs senzori su pokazali veću osetljivost i imaju manju potrošnju energije nego konvencionalni sistemi. U kombinaciji sa mikro-elektromehaničkim sistemima (MEMS tehnologija), dobija se kompaktan, lagan senzor, malih

dimenzija, niske proizvodne cene. Primena tehnologija nanosenzora može se proširiti u raznim specifičnim oblastima, na primer za otkrivanje eksploziva, praćenje proboja filtera, za značka detektore i drugo [240, 241].

Kao adsorbenti u zaštiti životne sredine, ugljenične nanocevi se koriste zbog svojih adsorpcionih i elektronskih svojstava. Njihova sposobnost da lako i selektivno uspostave  $\pi$ - $\pi$  elektrostatičke interakcije i velika specifična površina omogućavaju adsorpciju različitih zagađujućih materija u životnoj sredini [138-140, 217-233, 242-260]. Prednosti ugljeničnih nanocevi kao adsorbenta, u odnosu na ostale tradicionalne adsorbente, su brojne:

- veći odnos površine prema zapremini,
- kontrolisana raspodela veličina pora,
- mogućnost promene svojstava površine hemijskim putem,
- kratko vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže,
- imaju veći kapacitet adsorpcije i
- visoka efikasnost u širem opsegu pH.

Višeslojne ugljenične nanocevi najčešće imaju veći kapacitet adsorpcije od jednoslojnih ugljeničnih nanocevi [216]. MWCNTs se ističu kao najbolji adsorbenti za različite organske (fenol i njegovi derivati, anilin, organske boje, pesticidi, otrovni produkti sagorevanja otpada-dioksini, isparljiva organska jedinjenja iz vazduha, 1,2-dihlorobenzen, trihalometani) i neorganske zagađujuće supstance, među kojima su i razni dvovalentni joni iz vodenih rastvora [217, 218; 221-226]. Puni potencijal ugljeničnih nanocevi kao adsorbenta, se obezbeđuje različitim hemijskim modifikacijama njihove površine. Funkcionalizovane CNTs predstavljaju najbolji izbor za uklanjanje specifičnih mikropolutantata, posebno iz sistema u kojima su prisutni u veoma niskim koncentracijama, a poseduju i dobru pokretljivost u poroznim sistemima [227, 228].

Prema dosadašnjim istraživanjima, kapacitet adsorpcije CNTs zavisi, kako od površinskih funkcionalnih grupa, tako i od prirode adsorbata. Na primer, kisele površinske funkcionalne grupe (karboksilne, laktonske i fenolne grupe) favorizuju adsorpciju polarnih jedinjenja [219]. Sa druge strane, nefunkcionalizovana površina CNTs ima veći kapacitet adsorpcije prema nepolarnim jedinjenjima, kao što su policiklični aromatični ugljovodonici [242, 243]. Ovakva adsorpciona ponašanja CNTs uglavnom uključuju hemijsku interakciju za polarna jedinjenja i fizičku interakciju za nepolarna jedinje-

nja. Adsorpcija za obe vrste jedinjenja, polarnih i nepolarnih, najčešće se dobro poklapa sa Langmuirovom ili Freundlichovom izotermom [222, 242, 244-248].

Iako su CNTs skuplje u poređenju sa konvencionalnim aktivnim ugljem, njihovi adsorpcioni i desorpcioni ciklusi su efikasniji, što je zaključeno na osnovu rezultata ispitivanja adsorpcije/desorpcije [218, 247].

Jirage i saradnici [229] su prvi ispitivali membrane za filtraciju zasnovane na nanocevima. Oni su koristili ugljenične nanocevi kao pore u nepropusnoj polimernoj matrici. Dalja istraživanja iz ove oblasti usmerena su na membrane koje su otporne na visoke temperature i sa dužim vekom upotrebe. Brady-Estevez sa saradnicima [230] ispitivao je hibridni keramički filter sa CNTs koji je otporan na visoke temperature i pogodan za ponovnu upotrebu u preradi voda. U cilju povećanja selektivnosti prema adsorbatu koji se transportuje kroz membranu, Majumder sa saradnicima [231] je hemijski funkcionalizovao vrhove CNTs. Dalji razvoj selektivnih membrana baziranih na CNTs, je zasnovan na brojnim optimizovanjima svojstava preko raznih načina funkcionalizacije CNTs kojima se otvaraju kanali CNTs i utiče na hemijsko i elektrostatičko ponašanje prema adsorbatu, odnosno na selektivnost membrane [232].

Primena CNTs u oblasti tretmana voda se ne ograničava samo na filtraciju i adsorpciju, istraživači su primetili i da CNTs imaju antimikrobna svojstva. Ta svojstva omogućavaju da CNTs zamene hemijska dezinfekciona sredstva, kao novi efikasan način za kontrolu patogenih mikroorganizama [234-239]. Primenom CNTs za dezinfekciju u tretmanu vode ne dolazi do stvaranja štetnih nusprodukata koji nastaju upotrebom hemijskih sredstava za dezinfekciju, poput trihalometana, haloacetilne kiseline i aldehida. To se postiže zahvaljujući slabim oksidacionim sposobnostima i njihovoj relativnoj inertnosti u vodi. Visoko čiste CNTs pokazuju jaku antimikrobnu aktivnost prema gram pozitivnim i gram negativnim bakterijama, kao i bakterijskim sporama. Načini delovanja koji doprinose antimikrobnoj aktivnosti CNTs su: uništenje glavnih delova patogenih ćelija (npr. ćelijskog zida), poremećaj metaboličkih procesa patogena i inhibicija rasta patogena blokiranjem sinteze ključnih ćelijskih konstituenata (npr. DNK, proteini, koenzimi i ćelijski zid). Kang sa saradnicima [234] je potvrdio da CNTs imaju značajno antimikrobno dejstvo. Direktnim kontaktom CNTs sa ćelijom bakterije *Escherichia coli* dolazi do teškog oštećenja membrane ćelije i njene kasnije inaktivacije. Neki istraživači

su ispitivali CNTs kao nosače za antimikrobne materijale, poput nanočestica srebra [238, 239], zbog njihovih odličnih mehaničkih osobina.

U okviru različitih tehnologija za prevenciju zagađenja koriste se različite CNTs, koje na direktan ili indirektan način doprinose očuvanju životne sredine. Tu spadaju različite tehnologije koje se bave poboljšanjem generisanja – proizvodnje, transporta i čuvanja – skladištenja energije, izradom materijala za skladištenje i transport gasova gorivih ćelija, itd.

### **2.7.3. Adsorbenti za uklanjanje arsena iz vode na bazi ugljeničnih nanocevi**

Razvoj i ispitivanje mogućnosti primene CNTs za uklanjanje različitih zagađujućih materija, uključujući i separaciju arsena iz vode za piće, poklapa se sa usvajanjem novih, strožih kriterijuma za kvalitet vode za piće početkom XXI veka. Uklanjanje arsena konvencionalnim adsorbentima, naročito pri niskim koncentracijama, nije dalo zadovoljavajuće rezultate, tako da se oni mogu koristiti samo u cilju smanjenja visoke početne koncentracije arsena u vodi za piće (u vidu predtretmana) ili za tretman otpadnih voda.

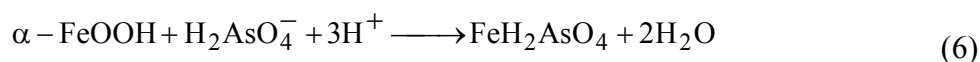
CNTs, sa velikim brojem aktivnih mesta po jedinici površine, kontrolisanom raspodelom veličina pora, lako podesivom hemijskom strukturom, imaju izuzetnu sposobnost i visoku efikasnost uklanjanja različitih zagađujućih materija prisutnih u vodi [66, 138-139, 217-239, 243-259]. Istraživanja vezana za primenu CNTs kao adsorbenta za različite zagađujuće materije pokazala su da se mogu koristiti CNTs funkcionalizovane različitim funkcionalnim grupama, koje imaju afinitet prema adsorbatu i/ili kao nosači materijala sa visokim afinitetom prema adsorbatu.

Jedno od prvih istraživanja vezano za primenu CNTs kao adsorbenta za uklanjanje arsena iz vode je uradio Peng i njegovi saradnici [249]. Oni su razvili adsorbent na bazi oksidovanih CNTs kao nosač za cerijum-dioksid. Ovaj adsorbent je pokazao visoku efikasnost u uklanjanju arsena iz vode. Tokom istraživanja, dokazan je pozitivan uticaj drugih jona na adsorpciju ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), određen je uticaj pH vrednosti i dobijen je visok stepen regeneracije adsorbenta (94 %).

Tawabini sa saradnicima [250] je proučavao adsorpciju arsenita na sirovim, oksidovanim i MWCNTs sa nanešenim nanočesticama oksida gvožđa. Ovo istraživanje je pokazalo da je adsorpcija zavisna od pH vrednosti, da površina adsorbenta MWCNTs-

FeO<sub>2</sub> ima jak afinitet prema jonima As(III), dok se sirove i oksidovane MWCNTs ne mogu koristiti kao adsorbent.

Ntim i Mitra [251] su ispitivali mogućnost uklanjanja arsena, prisutnog u niskim koncentracijama, iz vode za piće, pomoću funkcionalizovanih MWCNTs sa nanešenim oksidima gvožđa. Istraživanje je pokazalo da je adsorpcija As(V) brža od adsorpcije As(III), kinetika adsorpcije odgovarala je jednačini pseudo-drugog reda, dok je Langmuirov oblik izoterme imao dobro slaganje za As(III), a Freundlichov model izoterme imao je bolje slaganje za As(V). Mogući model nastajanja kompleksa na površini adsorbenta dat je jednačinama (6) i (7):

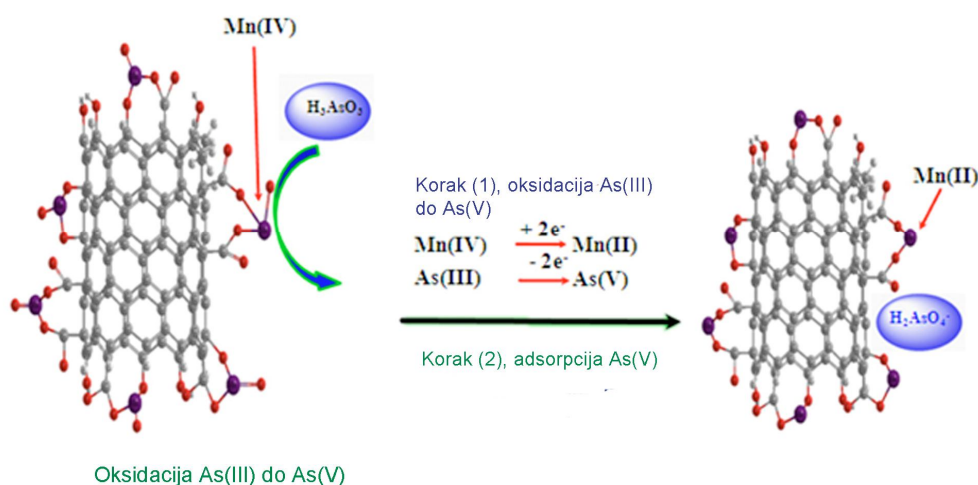


Ntim i Mitra [252] su u svom daljem istraživanju adsorbenasa za uklanjanje arsena iz vode proučavali nanohibrid na bazi MWCNTs-ZrO<sub>2</sub>. Ovaj adsorbent se pokazao kao efikasan materijal za uklanjanje arsena iz vode za piće. Najznačajnija prednost ovog materijala je da kapacitet adsorpcije nije pokazao zavisnost od pH vrednosti u ispitivanom opsegu. Kinetika uklanjanja As(III) i As(V) objašnjena je jednačinom pseudodrugog reda, a termodinamika njihove adsorpcije je odgovarala Langmuirovom, odnosno Freundlichovom modelu. Iako je brzina uklanjanja arsena sa MWCNTs-ZrO<sub>2</sub> dva do tri puta manja nego za MWCNTs sa nanešenim oksidom gvožđa, adsorpcioni kapacitet je bio od dva do pet puta veći. Istraživanje je pokazalo da na efikasnost uklanjanja As(V) nije uticalo prisustvo konkurentnih anjona, međutim uklanjanje As(III) je smanjeno u prisustvu sulfatnih i nitratnih jona.

Saleha sa saradnicima [253] je ispitivao novi adsorbent, MWCNTs/MnO<sub>2</sub> za uklanjanje As(III) iz otpadnih voda. Kod ovog adsorbenta su kombinovana dobra oksidaciona svojstva mangan-dioksida sa adsorpcionim karakteristikama MWCNTs, sa ciljem oksidacije As(III) do As(V) i adsorpcije As(V). Istraživanje je pokazalo da MnO<sub>2</sub> ima ključnu ulogu u ovom kompozitnom adsorbentu, kako za oksidaciju As(III), tako i za adsorpciju nastalog As(V). Šematski prikaz adsorpcije/desorpcije ovog nanokompozitnog adsorbenta i predloženi mehanizam reakcije dati su na Slikama 2.28. i 2.29. Izvršena je detaljna karakterizacija adsorbenta, pokazano je da pH vrednost ne utiče u znatnoj meri na stepen adsorpcije, kao i da je moguće izvršiti regeneraciju adsorbenta.



centracija, a Langmuirov model izoterme je imao najbolje slaganje sa eksperimentalnim vrednostima.



**Slika. 2.29.** Mehanizam reakcije oksidacije As(III) i procesa adsorpcije As(V) na MWCNTs/MnO<sub>2</sub> kompozitu [253].

Hu sa saradnicima [257] je proučavao MWCNTs za uklanjanje roxarsona, organske vrste arsena, koji se dodaje hrani za živinu i koji se zbog masovne upotrebe nameće kao potencijalni izvor neorganskog arsena u životnoj sredini. Ove MWCNTs su imale izuzetne adsorpcione karakteristike za uklanjanje roxarsona, iako je adsorpcija veoma zavisna od pH vrednosti. Rezultati ispitivanja adsorpcije roxarsona su se najbolje slagali sa Freundlichovim modelom izoterme, a na osnovu termodinamičkih ispitivanja zaključeno je da je adsorpcija na primenjenim MWCNTs egzoterman i spontani process [257].

U tabeli 2.4. prikazan je uporedni pregled efikasnosti različitih adsorbenata na bazi CNTs za uklanjanje arsena iz vode.

Međutim za uklanjanje arsena iz vode, CNTs se mogu koristiti osim kao adsorbent i za izradu propusno-reakcionih barijera. Yuan sa saradnicima [260] je koristio ugljenične nanocevi impregnirane kobaltom (CNTs-Co) za izradu propusno-reakcione barijere, koja je korišćena u postupku poboljšane elektrokinetičke remedijacije. Primeenom ove barijere povećan je stepen uklanjanja arsena za 70 % u odnosu na konvencionalne propusno-reakcione barijere.



**Tabela 2.4.**

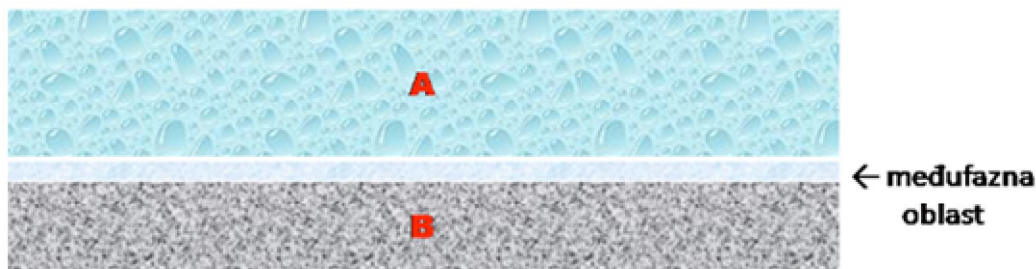
Pregled efikasnosti različitih adsorbenata na bazi CNTs za uklanjanje arsena iz vode.

Adsorbent	Kapacitet adsorpcije (mg/g)	Uklanjanje (%)	pH	Oblik As/koncentracija (mg/dm <sup>3</sup> )	Referenca
CeO <sub>2</sub> nanočestice bazirane na CNTs	10 -81,9	80	5-7	As(V)/20	[249]
Sirove MWCNTs	-	Veoma slabo	5	As(III)	[250]
MWCNTs funkcionalizovane karboksilnim grupama	-	11	5	As(III)	[250]
MWCNTs modifikovane nanočesticama oksida gvožđa	-	77,5	5	As(III)	[250]
Funkcionalizovane oksidacijom MWCNTs	0,003	97,5	4-8	As(III)/100	[251]
Funkcionalizovane oksidacijom MWCNTs	0,009	99,9	4-8	As(V)/100	[251]
MWCNTs hibrid sa oksidima gvožđa	1,723	97,5	4-8	As(III)/100	[251]
MWCNTs hibrid sa oksidima gvožđa	0,189	99,9	4-8	As(V)/100	[251]
MWCNTs-ZrO <sub>2</sub> nanohibrid	2	94	5-8	As(III)/0,1	[252]
MWCNTs-ZrO <sub>2</sub> nanohibrid	5	99,9	5-8	As(V)/0,1	[252]
MWCNTs/MnO <sub>2</sub>	-	90	4-9	As(III)/20	[253]
MWCNTs/MnO <sub>2</sub>	-	95	4-9	As(V)/20	[253]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MWCNTs nanokompozit	39,08	-	-	As(III)/200-400	[254]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MWCNTs nanokompozit	53,15	-	-	As(V)/200-400	[254]
CNTs-gvožđe hidrat kompozit	44,1	55	2-10	As(V)/50	[255]
CNTs dobijene hemijskom depozicijom na Fe-Ni katalizatoru	19,68	73-40	7	As(V)/0,5-10	[256]
MWCNTs (prečnik: 10-20 nm, dužina 5-15μm, čistoća > 95%)	13,5	-	2-11,7	Roxarson (organiski arsen)/10	[257]
e-MWCNTs	16,59	91	3-10	As(V)/0,005-10	[258]
PEG-MWCNTs	5,52	76	4-10	As(V)/0,01-10	[259]

## 2.8. Teorija adsorpcije

Adsorpcija je proces pri kome se gas ili rastvorak – supstanca koja se nalazi u rastvoru (adsorbat), akumulira na površini čvrste supstance (adsorbenta), formirajući molekularni ili atomski film. Pri tome dolazi do povećanja koncentracije neke komponente u međufaznoj oblasti, u odnosu na njenu količinu u ostalom delu sistema. Međufazna oblast (Slika 2.30.) ima debljinu od približno nekoliko molekulskih prečnika. Unutar iste faze molekuli imaju isto okruženje, dok u regionu kontakta faza A i B (međufazna oblast) imaju drugačije okruženje. Trodimenzionalna oblast kontakta između faza A i B, u kojoj su molekuli u interakciji, zove se međufazna oblast ili površinski sloj [13, 19, 22].

Adsorpcija se razlikuje od apsorpcije, u kojoj supstanca difunduje u celu zapreminu tečnosti ili čvrste supstance. Odigrava se u većini prirodnih sistema (fizičkih, bioloških, hemijskih), a ima široku primenu u industriji, kao i za prečišćavanje voda [13, 19, 22].



**Slika 2.30.** Šematski prikaz graničnog sloja dveju faza u procesu adsorpcije.

Do pojave adsorpcije dolazi spontano, što znači da se u međufaznoj oblasti (na granici faza) adsorbuju one komponente sistema čijim prisustvom se smanjuje specifična površinska energija sistema. Adsorpcija na granici faza čvrsto/tečno i čvrsto/gas, zavisno od karaktera veza koje se uspostavljaju između adsorbenta i adsorbata, može biti fizička, hemijska ili elektrostatička. Tačna priroda veza zavisi od vrsta koje stupaju u međusobnu interakciju, a adsorbovana supstanca se generalno klasifikuje prema tome da li je izložena fizisorpciji, hemisorpciji ili elektrostatičkoj sorpciji.

Fizisorpcija ili fizička adsorpcija je tip adsorpcije u kojoj adsorbat prijanja na površinu samo zahvaljujući Van der Valsovim silama (slabe međumolekularne), koje su takođe odgovorne za neidealno ponašanje realnih gasova. Hemisorpcija je tip adsorpcije kod koje se molekul vezuje za površinu kroz formiranje hemijskih veza, koje mogu da

budu kovalentnog, jonskog i koordinacionog tipa [22]. U tabeli 2.5. date su najbitnije razlike između ova dva tipa adsorpcije. Jonska izmena je tip adsorpcije koji se bazira na elektrostatičkim interakcijama između naelektrisane površine adsorbenta i jona iz rastvora.

**Tabela 2.5.**

Najbitnije razlike između hemisorpcije i fizisorpcije.

Hemisorpcija	Fizisorpcija
Bazira se na hemijskoj reakciji između adsorbenta i adsorbata iz rastvora.	Fenomen sa niskim stepenom specifičnosti, bazira se na Van der Valsovim silama između adsorbenta i adsorbata iz rastvora.
Hemisorbovane čestice su vezane za reaktivna mesta na površini adsorbenta pretežno u monosloju.	Adsorbat je prisutan na adsorbentu u više adsorpcionih slojeva.
Klasičan reakcioni put za koji je potrebna izvesna energija aktivacije. Na nižim temperaturama sistemu može nedostajati toplotna energija da bi se dostigla termodinamička ravnoteža.	Fizisorpciona ravnoteža se postiže relativno brzo, sem ukoliko limitirajući korak procesa nije transport mase.
Adsorbat je pretrpeo hemijsku promenu (hemijska reakcija ili disocijacija), čime gubi svoj hemijski identitet i ne može se vratiti u rastvor prostom desorpcijom.	Adsorbat zadržava svoj hemijski identitet, to jest početnu hemijsku strukturu, tako da se desorpcijom može vratiti u svoje početno stanje u rastvoru (reverzibilan proces).
Energija hemisorpcije je istog reda veličine kao i kod prosečne hemijske reakcije i kreće se u rasponu od 40 do 400 KJ mol <sup>-1</sup> .	Energija fizisorpcije nije značajno veća od energije kondenzacije adsorptiva (10 do 20 KJ mol <sup>-1</sup> ).
Promene entalpije, $\Delta H$ , za hemisorpciju su (-40 do -800 kJ mol <sup>-1</sup> ).	Promene entalpije, $\Delta H$ , za fizisorpciju su obično znatno manje nego kod hemisorpcije (-4 do -40 kJ mol <sup>-1</sup> ).

### 2.8.1. Adsorpciona ravnoteža

Ravnoteža u sistemu adsorbent-adsorbat se predstavlja u funkciji temperature i pritiska (kod gasa) ili koncentracije (kod rastvora). Kada se adsorpcija odigrava pod konstantnim pritiskom, dolazi do promene temperature u sistemu, i tada se proces opisuje izobarama. Ukoliko se temperatura održava konstantnom ravnoteža se opisuje adsorpcionim izotermama. Adsorpcione izoterme su najčešće korišćeni pristup za opisanje stanja pri adsorpciji, jer daju značajne informacije o mehanizmu procesa adsorpcije, adsorbentu i adsorbatu. Izoterma je, zapravo, najčešće složena funkcija, koja čini 3-dimenzionalnu površinu, retko može biti ili konstanta ili dvodimenzionalna zavisnost. Može biti linearna ili visoko nelinearna funkcija, u zavisnosti od vrste adsorbenta, pritiska, kao i supstance koji se adsorbuje [22, 261].

Adsorpcija zavisi od koncentracije adsorbata i merenog parcijalnog pritiska pare, koji zavisi od ambijentalnog pritiska oko adsorbenta. Kapacitet adsorpcije pokazuje koliko rastvorene supstance, adsorbata, može da se adsorbuje na adsorbentu, na datoj temperaturi. Broj molekula koji mogu biti vezani na adsorbentu zavisi od pritiska, a rastojanje između bliže adsorbovanih molekula smanjuje se sa povećanjem pritiska.

Adsorpcija je veoma složena pojava, što je i osnovni razlog za nepostojanje jedinstvenog modela adsorpcije, čijim bi se matematičkim opisivanjem dobila univerzalna adsorpciona izoterma, primenljiva na granicama svih faza, bilo fizičke, bilo hemijske adsorpcije. Umesto jednog univerzalnog, postoji veći broj modela adsorpcije, iz kojih proističu odgovarajuće adsorpcione izoterme, od kojih svaka ima ograničeno važenje.

Višekomponentna adsorpcija iz vazduh/voda, ulje/voda, gas/čvrsto, i tečno/čvrsto sistema predstavlja značajan problem za odvajanje zagađujućih materija putem pena, emulzija i katalize [262-264]. U principu, utvrđuje se adsorpciona ravnoteža pojedinačnih komponenti, a nakon toga se opisuje adsorpciona smeša [265].

Za korelaciju adsorpcione ravnoteže jedne komponente u tečnoj fazi, može se, u principu, primeniti nekoliko izotermnih modela za adsorpciju iz gasne faze, prostom zamenom pritiska adsorbata njegovom koncentracijom [266-268]. To su izotermni modeli: Langmuira [269], Freundlicha [270], Sipsa [271], Totha [272], Dubinin-Radushkevicha [273], Temkina [274], Koble-Corriganova [275] i Redlich-Petersena [276]. Međutim, Langmuirov i Freundlichov model izoterme se najčešće koriste za modelovanje podataka adsorpcije iz tečne faze [261, 267, 268].

U eksperimentalnom delu ovog rada detaljnije su obrađeni izotermni modeli korišćeni za opisivanje rezultata eksperimenta (Langmuirov, Freundlichov, Sipsov, Redlich-Petersenov, Dubinin-Radushkevichov i Koble-Corriganov).

### ***Tothova izoterma***

Toth [272] je 1971. godine izveo svoju empirijsku jednačinu koja opisuje adsorpciju gasa u heterogenim sistemima. Konverzijom pritiska u koncentraciju, ova jednačina se može koristiti za razne heterogene sisteme, poput adsorpcije organskih jedinjenja na ugljeniku i može se prikazati sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{q_m a_r C_e}{(1 + (a_r C_e)^{t_r})^{1/t_r}} \quad (8)$$

gde su:

$-q_e$  – kapacitet adsorbenta u ravnoteži,  
 $-a_T$  – konstanta inverznog potencijala adsorpcije,  
 $-t_T$  – eksponent koji karakteriše heterogenost adsorbenta, čija je vrednost obično manja od 1,

$-q_m$  – maksimalni kapacitet adsorbenta i  
 $-C_e$  – ravnotežna koncentracija.

Tothova izoterma, za razliku od Sipsove izoterme, pretpostavlja asimetričnu kvazi Gausovu raspodelu energije, što znači da većina mesta za adsorpciju ima adsorpcionu energiju manju od maksimalne vrednosti.

### ***Temkinova izoterma***

Proučavajući odstupanja eksperimentalnih rezultata od empirijskih, dobijenih Langmuirovom jednačinom, Temkin je 1940. godine zaključio da je osnovni razlog ovog odstupanja u pogrešnoj pretpostavci da je cela površina na kojoj se odvija adsorpcija u potpunosti homogena sa energetskog stanovišta, odnosno da je energija adsorpcije na površini adsorbenta jednaka u svakoj tački [274].

Prevazilazeći ovaj nedostatak, Temkin je postavio teorijski model adsorpcije prema kome je površina adsorbenta heterogena i sastoji se od mesta sa različitim energijama adsorpcije. On se u svom modelu pridržavao pravila Langmuirovog modela, ali sa različitim vrednostima energije adsorpcije. Nelinearni oblik Temkinove jednačina predstavljen je jednačinom (9):

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (9)$$

gde su:

$-q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) – kapacitet adsorbenta u ravnoteži,  
 $-R$  (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) – univerzalna gasna konstanta,  
 $-T$  (K) – temperatura,  
 $-C_e$  (mg dm<sup>-3</sup>) – ravnotežna koncentracija i  
 $-b$  i  $A$  – konstante.

Linearni oblik ove jednačine je prikazan jednačinom (10):

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (10)$$

Konstanta  $A$  i izraz  $RT/b$  se određuju sa grafika koji prikazuje zavisnost  $q_e$  od  $\ln C_e$  [274].

Eksperimentalna istraživanja su pokazala da se mesta sa vrlo visokim energijama adsorpcije potpuno popune već pri vrlo niskim koncentracijama supstance u rastvoru, tako da je adsorpcija zavisna od koncentracije na mestima sa niskim energijama.

### 2.8.2. Kinetika adsorpcije

Kinetički modeli adsorpcije se koriste za analizu eksperimentalnih rezultata, sa ciljem da se odredi mehanizam adsorpcije i korak koji određuje brzinu procesa. Brzina adsorpcije se kontroliše filmom i međučestičnim transferom mase, i zbog toga se aktivna zona adsorpcije naziva još i zona transfera mase [261]. Transfer mase se dešava kroz dva koraka difuzije u serijama:

(1) difuzija iz glavnog rastvora vrši se kroz hidrodinamički granični sloj („film transport“) do površine čestice, i

(2) intračestičnom (unutrašnjom) difuzijom sa površine ka centru čestice.

Intračestična difuzija može biti površinska difuzija, difuzija unutar pora, ili kombinacija obe. Difuzija unutar pora se odnosi na difuziju rastvorka iz rastvora u porama adsorbenta, dok se površinska difuzija odnosi na difuziju adsorbovanog rastvorka duž površine adsorbenta. Brzina difuzije zavisi od vrednosti koeficijenta difuzije i od prostorne oblasti u kojoj se difuzija odigrava. Jedan od bitnih parametara brzine adsorpcije - koeficijent transfera mase filma, uključuje difuziju slobodne tečnosti, debljinu hidrodinamičkog graničnog sloja i koeficijent čestične difuzije. Ovi parametri se dobijaju iz eksperimentalnih podataka, određivanjem krive proboja. Kriva proboja se može analizirati na nekoliko načina, a jedan od njih je Bohart-Adamov metod. Matematički modeli zasnovani na transferu mase, kalibrisani pomoću krive proboja, imaju široku upotrebu kod opisivanja i predviđanja ponašanja adsorpcionog procesa; modeli dobijeni na ovaj način se mogu koristiti za ispitivanje novih dizajna za konfiguraciju procesa, kako bi se optimizovala upotreba adsorbenta [261].

Kinetika adsorpcije adsorbata je u funkciji adsorpcije i prenosa mase, koji upravljaju transferom jona adsorbata iz mase nekog rastvora do mesta adsorpcije na površini i u unutrašnjosti čestica adsorbenta: na primer spoljna difuzija i difuzija unutar čestica. Ovi mehanizmi zavise od fizičkog oblika adsorbenta (cevi, ljuspice, zrna, itd.), unutraš-

nje strukture adsorbenta, prirode adsorbata i rastvora, kao i od uslova izvođenja procesa (temperature i pH) [264].

Za analizu eksperimentalnih podataka i određivanje mehanizma koji kontroliše brzinu procesa adsorpcije, koriste se uprošćeni kinetički modeli, a najčešće se primenjuju:

- model pseudo prvog reda [277],
- model pseudo drugog reda [278-280],
- Elovichev model [281, 282] i
- model međučestične difuzije [283, 284].

Kinetika procesa adsorpcije se prati izvođenjem više serija eksperimenata adsorpcije na konstantnoj temperaturi, pri čemu se prati adsorpcija u funkciji vremena. Kvantitativno određena brzina adsorpcije, koja je ispitana na datim modelima, daje korisne informacije, značajne, na primer, za projektovanje sistema za tretman otpadnih voda i voda za piće.

U eksperimentalnom delu ovog rada su detaljno opisani kinetički modeli korišćeni za analizu rezultata dobijenih u okviru eksperimentalnog dela rada (model pseudo prvog reda, model pseudo drugog reda i model međučestične difuzije).

### ***Elovichev model***

Elovich je postavio kinetički model koji je u početku korišćen za modelovanje hemisorpcije gasova na čvrstim adsorbentima. Kasnije je ovaj model uspešno primenjen i na adsorpciju iz rastvora na čvrstom adsorbentu [281, 282]. Elovichev model se izražava sledećom jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (11)$$

gde su:  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) – kapacitet adsorpcije u trenutku  $t$ ;  $\alpha_e$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) – početna brzina adsorpcije i  $\beta$  ( $\text{g mg}^{-1}$ ) – konstanta desorpcije, koja izražava opseg pokrivenosti površine i aktivacione energije hemisorpcije [282].

Nakon integraljenja prethodne jednačine u granicama  $q_t=0$ , u trenutku  $t=0$ , i  $q_t=q_t$  u trenutku  $t=t$  dobija se:

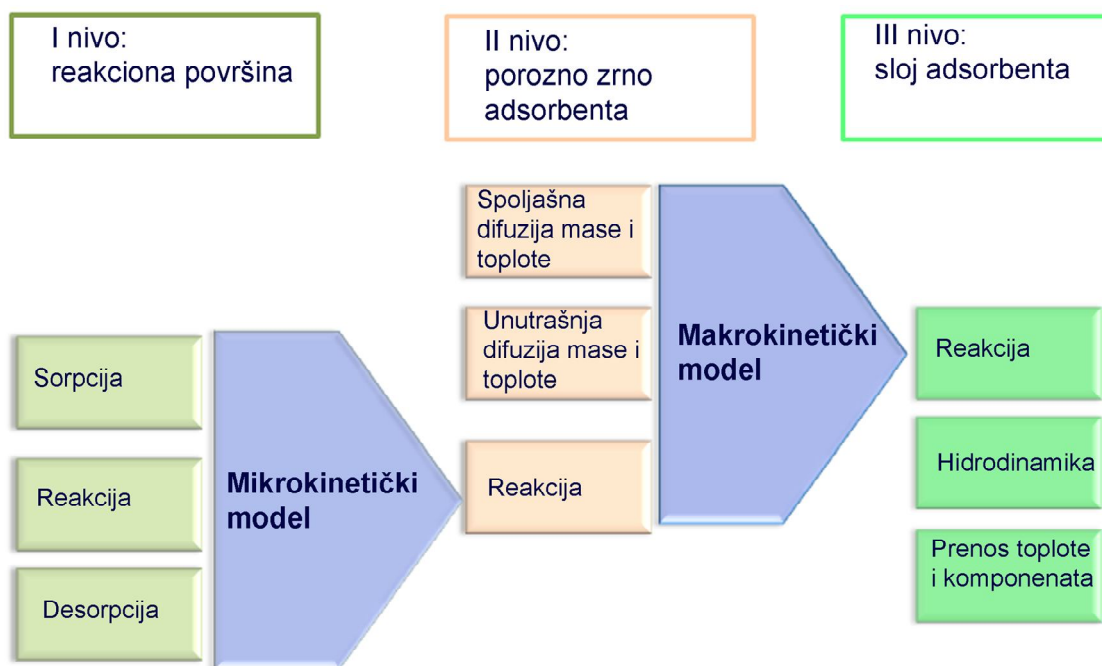
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (12)$$

Grafički prikaz zavisnosti funkcije  $q_t$  od  $\ln t$  se koristi za određivanje konstanti iz nagiba i odsečka prave linije.

## 2.9. Modelovanje procesa adsorpcije

Kao što je u prethodnom delu već istaknuto, adsorpcija je proces koji se javlja kada se molekuli ili čestice vezuju za čvrstu površinu, formirajući film molekula ili atoma. Adsorpcija je veoma složen proces, koji se odigrava pod uticajem različitih fizičkih i hemijskih faktora.

S obzirom da adsorbent predstavlja heterogeni sistem (čvrsti sloj adsorbenta+fluid), i geometrija međufazne površine je veoma složena, pri matematičkom modelovanju neophodno je odgovarajući model uprostiti. Pri tome se adsorbent prikazuje kao homogen (kvazihomogen) i za nepokretni i za fluidizovani sloj adsorbenta. Kod složenijih modela procesa adsorpcije na nepokretnom sloju adsorbenta uključena je hidrodinamika i difuzija komponentata i toplote. Formulisanje matematičkog modela adsorpcije zahteva definisanje doprinosa hemijskih i fizičkih procesa reakciji u ukupnom bilansu, što podrazumeva iznalaženje adekvatnog makrokinetičkog izraza za adsorbent [263]. Izrada matematičkog modela adsorpcije u sloju adsorbenta je prikazano na Slici 2.31.



**Slika. 2.31.** Šematski prikaz izrade matematičkog modela procesa adsorpcije.

Izrada modela ima za cilj da identifikuje i proceni matematičke izraze kojima se mogu opisati adsorpciono-desorpcioni procesi, uključujući hemijske reakcije, kako bi se



našao najpogodniji model koji će se primeniti na primer kod modela transporta jona. Naime, adsorpciono-desorpcioni fenomeni se razmatraju u cilju:

- razvoja novih ili poboljšanja postojećih teorijskih interpretacija površinskih fenomena i hemijske ravnoteže i
- razvoja naprednijih numeričkih procedura od onih koje su već razvijene za primenu u modelima transporta zagađujućih materija.

Uprkos naporima brojnih istraživača, tokom poslednje dve decenije, da se razviju konceptualni modeli koji se mogu koristiti za uspešno izračunavanje, ili predviđanje adsorpcije na mineralima u životnoj sredini, još uvek nije pronađeno adekvatno rešenje, koje bi bilo primenljivo pri svim uslovima. Razvijeni su različiti modeli koji opisuju hemijske komplekse na površini, na idealizovanoj međufazi metalni oksid – rastvor. Za razliku od empirijskih metoda za koeficijent distribucije  $K_D$ , modeli nastajanja površinskih kompleksa na adsorbentu (*Surface Complexation Models – SCM*) obezbeđuju opis adsorpcije metala, koristeći pristup koji definiše: ravnotežu površinskih jonskih vrsta, hemijske reakcije, ravnotežu mase i ravnotežu naelektrisanja. Ovi modeli pružaju uvid u stehiometriju i reaktivnost adsorbovanih jona. Njihovom primenom broj referenciranih mineralnih oksida je postao veoma obiman, ali je njihova upotreba u opisivanju adsorpcije jona na zemljišnim mineralima i mešovitim sedimentima, koje su tipične za većinu zagađenih lokacija, ograničena.

Modeli koji opisuju formiranje kompleksa na površini adsorbenta imaju najmanje četiri zajedničke pretpostavke:

- površine oksida se opisuju kao idealizovane i opružene ravni sa površinski aktivnim hidroksilnim mestima i jednačinama je moguće opisati reakcije na svakoj od ovih specifičnih površinskih lokacija;
- reakcije na površini su u lokalnoj ravnoteži i mogu se opisati pomoću termodinamičkih zakona i jednačina mase;
- varijacija naelektrisanja na površini minerala je direktna posledica hemijskih reakcija na površini;
- uticaj površinskog naelektrisanja na izmerene ravnotežne konstante može se izračunati, a karakteristične konstante ravnoteže mogu biti dobijene iz eksperimentalnih merenja [285, 286].

Kod modela se koristi unapred definisani skup komponenti, koje uključuju slobodne jone, kao što su  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , neutralne i jonske komplekse (na primer,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ). Baze podataka reakcija se sastoje iz delova koji se lako empirijski izražavaju. Većina do sada korišćenih modela adsorpcije pokazuje različite aspekte modelovanja, sa naglaskom na upotrebu modela površinskih kompleksa (SCM). Ovi modeli mogu se primeniti za simulaciju raspodele jona između adsorbovane i rastvorene faze u koloidnim suspenzijama. Oni se prvenstveno primenjuju za okside i minerale [287]. Pored toga, nagomilavanje suprotno naelektrisanih jona (čisto elektrostatičko privlačenje), na naelektrisanim površinama, može se formalno smatrati Gaines-Thomasovom jonskom izmenom. Modeli, takođe, sadrže niz prostijih adsorpcionih jednačina (adsorpcione izoterme) različite složenosti.

U upotrebi je više modela adsorpcije, koji uključuju građenje kompleksa na površine adsorbenta [288, 289]:

- model difuznog sloja (*Diffuse-Layer Model* – DLM);
- model konstantne kapacitivnosti (*Constant Capacitance Model* – CCM);
- troslojni model (*Triple-Layer Model* – TLM);
- osnovni Sternov model (*Basic Stern Model* – BSM);
- tropovršinski model (*Three Plane Model* – TPM);
- neelektrostatički model (*Non-Electrostatic Model* – NEM).

Svi ovi modeli su blisko povezani na više načina: svaki od njih opisuje adsorpciju kao reakciju građenja kompleksa između komponenti iz rastvorene faze i čvrste površine adsorbenta; adsorpcija se može opisati jednačinom transfera mase, na račun elektrostatičkog potencijala naelektrisane površine adsorbenta; razlikuju se, pre svega, u prikazu uticaja elektrostatičkog privlačenja na adsorpciju.

U prirodi je adsorpcija različitih vrsta nečistoća na površini minerala značajna, jer se na taj način odvija zadržavanje polutanata u površinskom sloju [287]. Ova činjenica je veoma bitna zbog modelovanja mobilnosti metala i metaloida u prirodi, takođe i za proračune ravnotežnih stanja vezanih za opasni otpad. Međutim, uprkos činjenici da je mnogo istraživačkog truda uloženo za unapređenje modela koji se mogu koristiti za uspešno izračunavanje ili predviđanje adsorpcije, ovaj domen je još uvek donekle ograničen. U proces modelovanja nezaobilazno je uključivanje sveobuhvatne baze podataka, koja je adekvatna za rešavanje širokog spektra problema, bez potrebe za poznavanjem

ravnotežnih konstanti od strane korisnika. Unapređenje mogućnosti modela podrazumeva i razvoj baze podataka za odgovarajući model, što će biti prikazano na primeru jednog modela (DLM), u daljem tekstu.

### **2.9.1. Izvori podataka i metodologija za model difuznog sloja (DLM – *Diffuse-Layer Model*)**

Ovim modelom opisane su reakcije koje se odigravaju tokom procesa adsorpcije u difuznom sloju za hidratisano gvožđe-oksidi (*Hydrous Ferric Oxide* – HFO), a koje bi se koristile pri opisivanju (modelovanju) ponašanja opasnog otpada, u skladu sa pravilom identifikacije opasnog otpada (HWIR – *Hazardous Waste Identification Rule*) koje je propisala EPA u cilju lakšeg tretmana, skladištenja i rukovanja sa opasnim otpadom, kao i remedijacije površina na kojima je odložen opasan otpad. Identifikaciona pravila su koncipirana tako da se procene potencijalni rizici pri dugoročnom upravljanju opasnim otpadom, uz praćenje kretanja opasnih materija u životnoj sredini, načina ekspozicije i krajnjih receptora, kao i mogućnosti konverzije opasnog otpada u neopasni. Adsorpcija metala i metaloida, kao zagađujućih materija, je važan proces, jer se njime usporava transport zagađujućih materija u podpovršinske slojeve u prirodi. U skladu sa HWIR pravilima, u model se uključuje i parametar transporta, koji je odgovoran za smanjenu mobilnost polutanta kroz zemljište, a rezultati modelovanja se koriste za izračunavanje koeficijenta adsorpcije zagađujućih materija i koeficijenta distribucije,  $K_D$ . Od metala i metaloida (zagađujućih materija) za HWIR su značajni: arsen (As), antimon (Sb), barijum (Ba), berilijum (Be), kadmijum (Cd), hrom (Cr), kobalt (Co), bakar (Cu), olovo (Pb), živa (Hg), molibden (Mo), nikal (Ni), selen (Se), srebro (Ag), talijum (Tl), kalaj (Sn), vanadijum (V) i cink (Zn).

Baza podataka koja je korišćena u prvim modelima po HWIR proceduri je razvijena na osnovu podataka prikazanih u disertaciji Dejvida Dzombaka [289]. Ona uključuje različite reakcije koje se odigravaju tokom adsorpcije katjona ( $H_3O^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) i anjona As(III) i As(V). Cilj razvoja ovog modela bio je da se dobiju podaci za sve vrste reakcija na difuznom sloju HFO, koje se odigravaju tokom adsorpcije za sve metale, metaloide i cijanide, po HWIR proceduri. Baze podataka se neprekidno dopunjuju za reakcije koje nisu bile uvrštene u prvim modelima, a ujedno se neprekidno, tokom naučnoistraživačkog rada, eksperimentalno proverava da li su već uvrštene reakcije za metale potpune i tačne. U okviru prvih baza podataka nisu bili zas-

tupljeni hrom, živa, srebro, vanadijum, selen, talijum, antimon, molibden, kalaj i kobalt. Baze podataka su formirane na osnovu eksperimentalno dobijenih vrednosti, odigravanja reakcija u procesu adsorpcije [290-294]. Primarni izvor za ažuriranje baze podataka adsorpcije difuznog sloja HFO, je kompilacija reakcija predstavljena za HFO po Dzombaku i Morelu iz 1990. godine [285]. U ovoj bazi nalaze se brojne reakcije koje su veće date u prvoj bazi podataka koju je predstavio Dzombak 1986. godine [289], sa nekim revidiranim konstantama.

### **2.9.2. Primena adsorpcionih modela**

Uprkos činjenici da se veliki broj istraživanja bavio razvojem modela koji se mogu koristiti za uspešno izračunavanje ili predviđanje adsorpcije, njihova primena je još uvek ograničena. Većina do sada prikazanih modela adsorpcije obuhvata tri različita aspekta modelovanja, sa naglaskom na modele koji adsorpciju posmatraju sa stanovišta nastajanja kompleksa na površini adsorbenta (SCM).

Elektrostatičko vezivanje adsorbata za površinu adsorbenta koristi se da se opiše adsorpcija i da se model primeni na veliki broj prirodnih minerala. Tokom ispitivanja verovatnoće predviđanja nastajanja kompleksa uočeno je da se, zbog nepouzdanosti vrednosti adsorpcionih konstanti, u pojedinim slučajevima nastali kompleks razlikuje od kompleksa dobijenog primenom modela [295]. Ovim ispitivanjem je istaknut značaj izbora odgovarajućih adsorpcionih konstanti, kada se koriste reaktivni transportni modeli, za procenu učinka i rizika od zagađenja na kontaminiranim lokacijama. Adsorpcioni procesi na granici faza čvrsto-tečno (vodena sredina) mogu biti ispitani na različitim nivoima hemijskih detalja: elektronskim, atomskim i termodinamičkim.

Dalja istraživanja ovog problema, uvođenjem skaliranja, kako na elektronskim, tako i na atomskim razmerama, pružaju osnovu za razvoj preciznijih difuznih termodinamičkih modela. Molekularno modelovanje može se koristiti da se ispita stehiometrija i relativna adsorpciona energija mogućih površinskih kompleksa. Oba pristupa, kvantna mehanika i molekularna izračunavanja, mogu da se fokusiraju ka submikronskim detaljima procesa adsorpcije, pružajući nove, više, kvantitativne načine opisivanja karakteristika površinski aktivnih mesta i odabirom samo jedne ili dve površinske reakcije može da se opiše adsorpcija zagađujuće materije, u funkciji niza uslova životne sredine. Zahvaljujući istraživanjima u atomskim razmerama, dobijaju se neophodni detalji SCM za precizne simulacije reaktivnog transporta zagađujućih materija.

Najveći napredak u istraživanjima predstavlja razvoj internih baza podataka, na osnovu kojih može da se opiše adsorpcija za veliki broj rastvora i čvrstih adsorbenata. Novi, definisani standardi za površinske grupe omogućavaju normalizaciju i upoređivanje eksperimentalnih rezultata, dobijenih ispitivanjem procesa adsorpcije i podataka iz baza u kojima su opisani različiti oblici adsorpcije. Nove metode karakterizacije materijala, poput spektroskopije *x*-zraka, rendgenske apsorpcione spektroskopije i molekularna modelovanja, doprinose boljem razumevanju nagrađenih površinskih kompleksa: posebno je važna priroda površinskih vrsta i kontaminacija površine, koje treba da budu uključene u većoj meri kod termodinamičkih modela [294]. Ovi empirijski rezultati, odnosi i veze u sistemu, prikazani kroz odgovarajući matematički model, koriste se u softverskim paketima, koji omogućavaju brze proračune parametara adsorpcije i praćenje kretanja zagađujućih materija u životnoj sredini putem simulacija [296-298].

Modelovanje procesa adsorpcije može se uspešno koristiti za:

- 1) Optimizaciju procesa i rada postrojenja:
  - a. podešavanje vrednosti procesnih veličina za postizanje maksimalnog iskorišćenja i kapaciteta;
  - b. obezbeđenje sigurnosti i stabilnosti procesa i zaštitu životne sredine.
- 2) Izradu simulacionih modela za predviđanje procesa adsorpcije
  - a. predviđanje ravnotežnih koncentracija u rastvorima i raspodele komponenta između čvrste faze i rastvora;
  - b. predviđanje ravnotežnih koncentracija u gasovitoj fazi pri konstantnom parcijalnom pritisku;
  - c. modelovanje migracije metala i metaloida u prirodi (kroz površinski sloj u životnoj sredini);
  - d. predviđanje ponašanja opasnog otpada u životnoj sredini.

### 3. Eksperimentalni deo

#### 3.1. Materijali i postupci dobijanja i karakterizacije adsorbenata

##### 3.1.1. Materijali korišćeni za pripremu adsorbenata i rastvora

Tokom izrade eksperimentalnog dela ove doktorske disertacije korišćen je veliki broj hemikalija i reagenasa. Imajući u vidu da svojstva adsorbenata, reproduktivnost sinteze, adsorpcija arsena, kao i ponovljivost eksperimenata, u velikoj meri, zavise od prisustva primesa, korišćene su sledeće hemikalije visoke čistoće:

- s-MWCNTs (sirove – netretirane višeslojne ugljenične nanocevi), početni materijal za pripremu adsorbenata; korišćene su bez prethodnog prečišćavanja, kakve su nabavljene od proizvođača Sigma-Aldrich. Prema specifikaciji proizvođača, proizvedene su hemijskom depozicijom iz parne faze, njihova čistoća je veća od 95 %, a dimenzija su: spoljni prečnici 20-30 nm, unutrašnji prečnici 5-10 nm i dužine 5-200  $\mu\text{m}$ ;
- etilen-diamin (EDA) –  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  (Sigma Aldrich, p.a.) korišćen za funkcionalizaciju o-MWCNTs;
- N-HATU (Sigma Aldrich, p.a.) kupujućii agens u toku funkcionalizacije o-MWCNTs;
- amino-polietilen-glikol, “šestokraki” (PEG-NH<sub>2</sub>, M  $\approx$  15.000 g mol<sup>-1</sup>) (Sunbio, Južna Koreja) korišćen je za funkcionalizaciju oksidovanih MWCNTs, naknadno funkcionalizovanih tionil-hloridom;
- koncentrovana sumporna kiselina – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sigma Aldrich, p.a.), korišćena je za oksidaciju s-MWCNTs;
- koncentrovana azotna kiselina – HNO<sub>3</sub> (Fluka, ultra čista), korišćena je za oksidaciju s-MWCNTs, za pripremu rastvora za podešavanje pH vrednosti i za digestiju adsorbenata u postupku određivanja sadržaja prisutnih elemenata;
- bezvodni dimetilformamid (DMF) (Sigma Aldrich, p.a.), rastvarač za tionil-hlorid i PEG;
- bezvodni tetra-hidrofuran (THF) (Baker, p.a.), primenjivan je za ispiranje MWCNTs funkcionalizovanih tionil-hloridom;
- tionil-hlorid – SOCl<sub>2</sub> (Fluka, p.a.), korišćen je za naknadnu funkcionalizaciju oksidovanih MWCNTs;

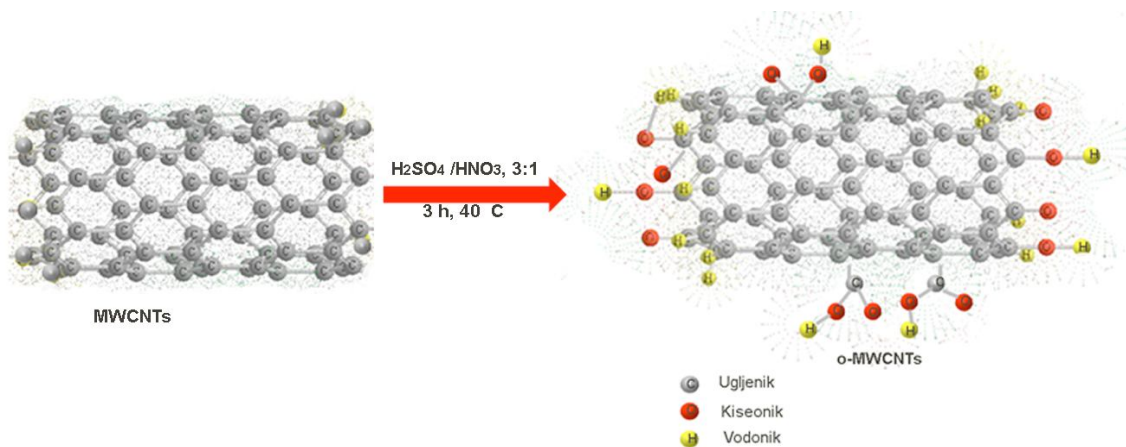
- metanol (za UV-spektroskopiju  $\geq 99,8$  %, Fluka), korišćen je za dispergovanje adsorbenata u toku funkcionalizacije, ispiranje adsorbenata i rastvaranje naftalina kod određivanja hidrofobnih površina adsorbenata;
- gvožđe(III)-hlorid –  $\text{FeCl}_3$  (Ajax Finechem, p.a.), korišćen je u postupku modifikacije e-MWCNTs gvoždem;
- gvožđe(II)-sulfat –  $\text{FeSO}_4$ , (Ajax Finechem, p.a.), korišćen je u postupku modifikacije e-MWCNTs gvoždem;
- kalijum-permanganat –  $\text{KMnO}_4$  (rastvor N/10 Fišer), korišćen je u postupku modifikacije e-MWCNTs gvoždem, za oksidaciju Fe(II) u Fe(III);
- natrijum-hidroksid –  $\text{NaOH}$  (Sigma Aldrich, p.a.), korišćen je za pripremu rastvora za podešavanje pH vrednosti rastvora arsena, i u postupku modifikacije e-MWCNTs gvoždem;
- naftalin (Sigma Aldrich, hemijski čist, 99,0 %) je korišćen u rastvoru za određivanje hidrofobnih površina adsorbenta;
- dejonizovana voda (DI) (otpornosti od 18  $\text{M}\Omega$  cm) je korišćena za ispiranje uzorka i pripremu rastvora;
- natrijum-arsenat –  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, ultračist) je korišćen za pripremu početnog rastvora arsena(V) sa dejonizovanom vodom. Početni standardni rastvor As(V) koncentracije  $1000 \text{ mg dm}^{-3}$  dobijen je rastvaranjem odgovarajuće količine natrijuma-arsenata u dejonizovanoj vodi (DI). Rastvori željenih koncentracija su pripremani razblaženjem početnog rastvora As(V) na dan izvođenja eksperimenta;
- natrijum-arsenit –  $\text{NaAsO}_2$  (J.T. Bejker, p.a.), korišćen je za pripremu početnog rastvora arsena(III) sa dejonizovanom vodom. Početni standardni rastvor As(III), koncentracije  $1000 \text{ mg dm}^{-3}$ , dobijen je rastvaranjem odgovarajuće količine natrijum-arsenita u dejonizovanoj vodi (DI). Rastvori željenih koncentracija su pripremani razblaženjem početnog rastvora As(III) na dan izvođenja eksperimenta. Svi rastvori As(III) pripremani su sa DI vodom iz koje je uklonjen kiseonik strujom azota i čuvani su u zatvorenoj boci identične zapremine, u atmosferi azota, kako bi se sprečila oksidacija As(III). Koncentracije rastvora arsena su uvek računane kao koncentracije elementarnog arsena.

- natrijum-hidrogen-karbonat –  $\text{NaHCO}_3$  (Sigma Aldrich, p.a.) je korišćen za pripremu rastvora za ispiranje MWCNTs modifikovanih PEG-om;
- natrijum-dihidrogenfosfat –  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (Sigma Aldrich, p.a.), korišćen je za pripremu početnih rastvora koncentracije  $1 \text{ g dm}^{-3}$  i ispitivanje uticaja konkurentnih jona (fosfata) u postupku adsorpcije (ovaj rastvor je dodatno razblažen do odgovarajuće koncentracije na dan upotrebe);
- natrijum-sulfat –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Sigma Aldrich, p.a.) je korišćen za pripremu početnih rastvora koncentracije  $1 \text{ g dm}^{-3}$ , odnosno za ispitivanje uticaja konkurentnih jona (sulfata) na stepen adsorpcije arsena (ovaj rastvor je dodatno razblažen do odgovarajuće koncentracije na dan upotrebe);
- rastvor natrijum-silikata ( $1,39 \text{ g ml}^{-1}$ ) (Sigma Aldrich, hemijski čist) je korišćen za pripremu početnih rastvora koncentracije  $1 \text{ g dm}^{-3}$ , odnosno za ispitivanje uticaja konkurentnih jona (silikata) na adsorpciju arsena (ovaj rastvor je dodatno razblažen do odgovarajuće koncentracije na dan upotrebe);
- kalcijum-nitrat –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, p.a.), od koga je pripreman početni rastvor koncentracije  $1 \text{ g dm}^{-3}$ , korišćen je za ispitivanje uticaja konkurentnih jona (kalcijuma) na adsorpciju arsena (na dan upotrebe je rastvor razblažen do odgovarajuće koncentracije);
- magnezijum-nitrat –  $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, p.a.) je korišćen za pripremu početnih rastvora koncentracije  $1 \text{ g dm}^{-3}$ . Primenjivan je tokom ispitivanja uticaja konkurentnih jona (magnezijuma) na adsorpciju arsena (rastvor je razblažen do odgovarajuće koncentracije na dan upotrebe) i
- kalijum-nitrat –  $\text{KNO}_3$  (Sigma Aldrich, p.a.), korišćen je za pripremu početnih rastvora koncentracije  $1 \text{ g dm}^{-3}$ , za ispitivanje uticaja jonske jačine u postupku adsorpcije; ovaj rastvor je razblažen do odgovarajuće koncentracije na dan upotrebe.

### 3.1.2. Uslovi i postupak oksidacije MWCNTs

Oksidacija sirovih MWCNTs (s-MWCNTs) vršena je po ranije primenjenom postupku [135, 299]: masa od 100 mg s-MWCNTs stavljena je u erlenmajer zapremine 300 ml i tretirana je smešom koncentrovanih kiselina (120 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  u zapreminskom odnosu, 3:1). Šematski prikaz oksidacije sirovih višeslojnih ugljeničnih nanocevi, prema navedenoj proceduri, dat je na Slici 3.1.



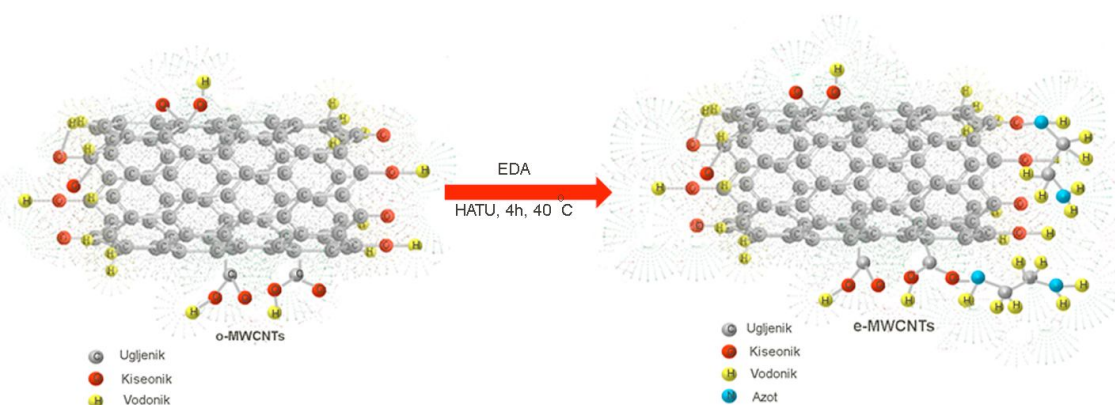


**Slika 3.1.** Šematski prikaz oksidacije s-MWCNTs smešom sumporne i azotne kiseline.

Smeša je tretirana ultrazvukom (uređaj Bandelin Sonorex, Bandelin electronic Berlin), tokom 3 h, na temperaturi od 40 °C, radi uvođenja karboksilnih grupa na površinu MWCNTs. Nakon toga je ohlađena do sobne temperature i lagano je ukapavana u 300 ml hladne DI vode; sistem je dodatno hlađen u ledenom kupatilu, a zatim je vršeno odvajanje filtriranjem na vakuumu, kroz PTFE filter veličine pora 0,05 µm. Filtrant – oksidovane MWCNTs (o-MWCNTs) su ispirane DI vodom do neutralne pH vrednosti eluenta. Uzorak je zatim sušen 8 h u vakuum sušnici na 80 °C.

### 3.1.3. Uslovi i postupak funkcionalizacija MWCNTs aminima

Funkcionalizacija o-MWCNTs tečnim aminima vršena je po ranije opisanom i primenjenom postupku [135, 299], kao što je prikazano na Slici 3.2.



**Slika 3.2.** Šematski prikaz funkcionalizacije o-MWCNTs, etilen-diaminom u prisustvu N-HATU-a.

U 60 ml tečnog amina (etilen-diamin – EDA ili dietilen-triamin – DETA ili trietilen-tetraamin – TETA) dispergovano je 100 mg o-MWCNTs. Dodato je 8 mg sredstva za kuplovanje N-HATU (sredstvo koje omogućava efikasniju funkcionalizaciju u odnosu na postojeće metode sinteze sa amidima) i smeša je ultrazvučno tretirana tokom 4 h, na 40 °C. U smešu je dodato 300 ml metanola, a zatim je filtriranjem pomoću vakuma, kroz PTFE filter veličine pora 0,02 µm, odvojena čvrsta od tečne faze. Filtrant – aminom funkcionalizovane višeslojne ugljenične nanocevi (e-MWCNTs ili d-MWCNTs ili t-MWCNTs) su isprane u višku metanola. Na opisani način pripremljene, aminovane MWCNTs, sušene su u vakuum sušnici na 60 °C, tokom 8 h.

#### **3.1.4. Uslovi i postupak modifikacije gvoždem funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi**

Modifikacija gvoždem obe vrste funkcionalizovanih MWCNTs (o-MWCNTs i e-MWCNTs), je vršena na dva načina.

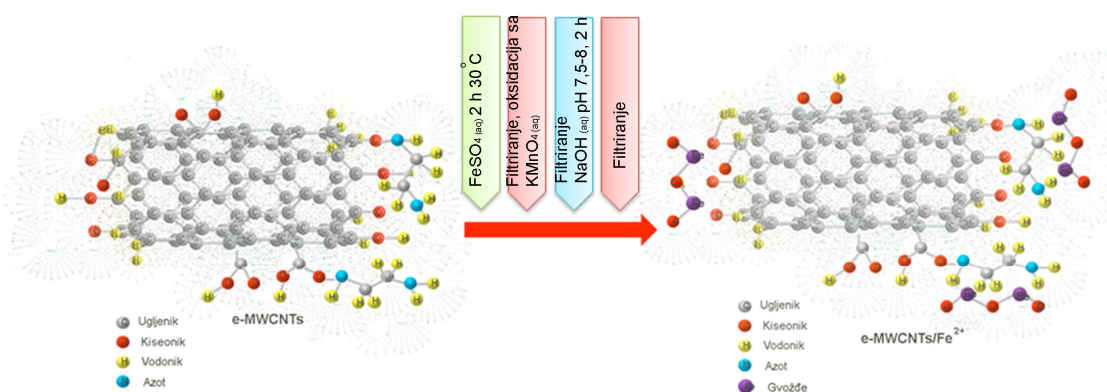
##### ***Metoda A:***

50 mg e-MWCNTs (ili o-MWCNTs) je dispergovano u 10 ml rastvora FeCl<sub>3</sub>, koncentracije 0,1 mol dm<sup>-3</sup> i smeša je ultrazvučno tretirana tokom 2 h – vreme potrebno za uspostavljanje adsorpcione ravnoteža na 30 °C. e-MWCNTs (ili o-MWCNTs), sa adsorbovanim Fe(III) jonima, su odvojene od rastvora vakuum filtracijom. Zatim je filtrant ultrazvučno dispergovan u 5 ml DI vode, pH vrednost disperzije je podešena na 4-4,5 i disperzija je mešana 12 h, pomoću magnetne mešalice. Nakon isteka navedenog vremena mešanja, MWCNTs su odvojene od rastvora vakuum filtriranjem, kroz teflonski filter veličine pora od 0,05 µm. Filtrant je zatim dispergovan u 20 ml DI vode, podešena je pH vrednost na 7,5-8 rastvorom NaOH koncentracije 0,1 mol dm<sup>-3</sup> i mešano je magnetnom mešalicom 6 h, da bi se omogućilo taloženje Fe(III) jona u obliku hidratisanog gvožđe(III)-oksida. Nakon završenog taloženja, dobijene e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> (o-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup>) su izdvojene vakuum-filtracijom kroz 0,05 µm PTFE filter i sušene su u vakuum sušnici na 40 °C, tokom 8 h.

##### ***Metoda B:***

Na Slici 3.3. je dat šematski prikaz funkcionalizacije e-MWCNTs gvožđe(III)-oksidom, posle tretiranja sa rastvorom Fe(II) jona, koji su zatim oksidovani sa KMnO<sub>4</sub>.

50 mg e-MWCNTs (ili o-MWCNTs) je dispergovano u 10 ml rastvora  $\text{FeSO}_4$ , koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; disperzija je ultrazvučno tretirana tokom 2 h na temperaturi od  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zatim je čvrsta faza odvojena od tečne vakuom filtracijom kroz PTFE filter, veličine pora  $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ . Izdvojeni filtrant je bez ispiranja i sušenja dispergovan u 50 ml DI vode i dodat je rastvor  $\text{KMnO}_4$ , koncentracije  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ , radi oksidacije  $\text{Fe(II)}$ , do počeka nastajanja taloga  $\text{MnO}_2$ , odnosno do pojave svetloljubičaste boje rastvora, što je bila indikacija da je izvršena potpuna oksidacija dvovalentnog gvožđa u trovalentno. Ovako tretirane cevi su odvojene vakuom filtriranjem kroz teflonski filter veličine pora od  $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ , a zatim su, bez ispiranja, dispergovane u 20 ml DI vode. pH vrednost je podešena na 7,5-8,0 rastvorom  $\text{NaOH}$  koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  i mešano je tokom 2 h. Posle mešanja, na opisani način pripremljene e-MWCNTs/ $\text{Fe}^{2+}$  su filtrirane primenom vakuuma kroz PTFE filter veličine pora  $0,05 \text{ }\mu\text{m}$  i sušene su u vakuom sušnici na  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , tokom 8 h.



**Slika 3.3.** Šematski prikaz funkcionalizacije e-MWCNTs, gvožđe(III)-oksidom, Metodom B.

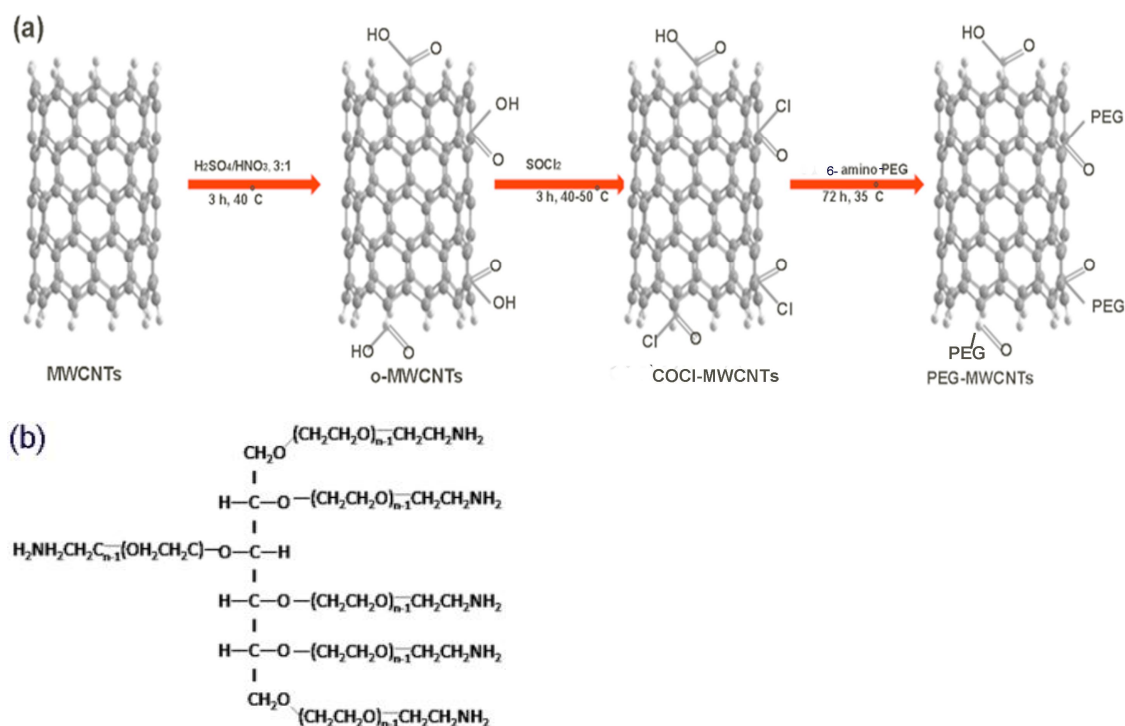
### 3.1.5. Uslovi i postupak funkcionalizacije ugljeničnih nanocevi amino-polietilen-glikolom (PEG-NH<sub>2</sub>)

Modifikacija sirovih MWCNTs je vršena oksidacijom (kiselinama po prethodno opisanom postupku), naknadnom funkcionalizacijom sa  $\text{SOCl}_2$  i aminovanjem pomoću  $\text{PEG-NH}_2$ , kao što je šematski prikazano na Slici 3.4.

Masa od 90 mg prethodno oksidovanih MWCNTs je dispergovana u 1 ml bezvodnog DMF-a u aparaturi zaštićenoj od vlage. U disperziju je dodato 20 ml tionil-hlorida i MWCNTs su dispergovane još 15 minuta pomoću ultrazvučnog uređaja; balon je zatim prenet u uljano kupatilo, uz mešanje magnetnom mešalicom smeša je zagrevana

tokom 3 h na 50 °C. Nakon toga je temperatura disperzije povišena na 70 °C i mešanje je nastavljeno magnetnom mešalicom, tokom 24 h. Dobijeni proizvod je filtriran na vakumu kroz PTFE filter veličine pora 0,05 µm i zatim ispiran bezvodnim tetrahidrofuranom (THF). Dobijene MWCNTs-COCl su sušene 3 h u vakuum sušnici na 60 °C.

800 mg PEG-NH<sub>2</sub> je dispergovano u 40 ml bezvodnog DMF u aparaturi u inertnoj atmosferi azota, zaštićenoj od vlage. U reakcionu smešu je dodato 50 mg MWCNTs-COCl, uz zagrevanje na uljanom kupatilu na 35 °C, i mešanje magnetnom mešalicom tokom 72 h. Čvrsta faza je odvojena od tečne filtriranjem na vakumu kroz PTFE filter veličine pora 0,05 µm i bez sušenja je dispergovana tokom 15 minuta u 5 % rastvoru NaHCO<sub>3</sub>, pomoću ultrazvučnog uređaja. Zatim je disperzija centrifugirana (uz dva ponavljanja), a izdvojeni talog je dispergovan u 100 ml DI vode pomoću ultrazvučnog uređaja, a potom filtriran na vakuumu kroz PTFE filter veličine pora 0,05 µm. Talog (PEG-MWCNTs) je naizmenično ispiran, više puta, većim količinama DI vode i metanola; u poslednjem stupnju talog je sušen tokom 3 h na 60 °C u vakuum sušnici.



**Slika 3.4.** (a) Šematski prikaz reakcija koje se primenjuju za dobijanje PEG-MWCNTs i (b) struktura jedinjenja za modifikaciju, šestokraki amino-PEG

### 3.1.6. Metode karakterizacije materijala

Sintetisani adsorbenti, koji su nakon preliminarnih istraživanja adsorpcije arsena iz vodenog rastvora imali najviše kapacitete adsorpcije, su karakterisani korišćenjem BET, XRD, FTIR, SEM i TEM tehnika, primenom termogravimetrijske i elementarne analize, a određen im je i zeta potencijal.

Specifična površina, specifična zapremina pora i prečnik pora, određeni su BET metodom, adsorpcijom/desorpcijom azota na 77,4 K, pomoću gasnog sorpcionog analizatora Micromeritics ASAP 2020MP V 1.05 H.

Difraktogrami  $x$ -zraka (XRD) urađeni su pomoću uređaja BRUKER D8 ADVANCE sa Vario 1 fokusirajućim primarnim monohromatorom ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$  zračenja,  $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ). Podaci su prikupljeni u rasponu  $2\theta$  od  $10^\circ$  do  $100^\circ$ , sa korakom od  $0,05^\circ$  i vremenom od 8 s.

IR spektri sa Furijeovom transformacijom – (FTIR) su snimani u transmisionom modu, između  $400$  i  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , pri rezoluciji od  $4 \text{ cm}^{-1}$ , pomoću BOMEM spektrometra (Broun & Hartmann). Svi uzorci su prethodno potpuno usitnjeni sa kalijum-bromidom za spektrometriju (KBr), sa oko 1-2 mas. % MWCNTs u odnosu na KBr, i dobijeni prah je upresovan u providnu pločicu pomoću hidraulične prese. FTIR spektri su snimani pre i posle adsorpcije, iz različitih početnih koncentracija As(V) i As(III) rastvora. Sva FTIR snimanja su vršena na sobnoj temperaturi.

Za skenirajuću elektronsku mikroskopiju emisijom elektrona/primenom polja (*Field Emmission Scanning Electron Microscopy* – FE SEM) korišćen je elektronski mikroskop SUPRA 35 VP (Carl Zeiss, Nemačka).

Transmisiona elektronska mikroskopija, (TEM) analiza, je urađena na TECNAI-FEG F20 (FEI Company, USA) elektronskom mikroskopu na 200 kV.

Analizator zeta potencijala (Zetasizer 2000, Malvern, Velika Britanija) je korišćen za određivanje zeta potencijala adsorbenata.

Vrednost pH tačke nultog naelektrisanja ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) uzoraka je određena „drift“ metodom [224].

Termogravimetrijska analiza (TGA) je izvršena pomoću TA Instruments SDT K 600 od  $20$  do  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , pri brzini zagrevanja od  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  i protoku vazduha od  $200 \text{ ml min}^{-1}$ .

Elementarna analiza izvršena je korišćenjem elementarnog analizatora VARIO EL III.

Koncentracije jonskih vrsta arsena i jona gvožđa u filtratu nakon eksperimenata adsorpcije, desorpcije, kao i kod određivanja sadržaja metala u realnim uzorcima sa As i u MWCNTs (tabela 4.12.), su određivane korišćenjem Agilent Technologies 7500ce ICP-MS sistema (Agilent Technologies, Inc.). Uređaj je opremljen sa oktopol CRC (collision/reaction cell), Agilent 7500 ICP-MS softverom, sa MicroMist raspršivačem i Scott-type double pass sprej komorom sa Peltier hlađenjem. Standardni rastvori određene koncentracije su korišćeni za izradu kalibracionog dijagrama, za arsen je opseg koncentracija bio 1 – 20  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Granica detekcije arsena je 0,03  $\mu\text{g dm}^{-3}$  a limit kvantifikacije je 0,09  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Analitička tačnost i preciznost merenja je određena korišćenjem sertifikovanih referentnih materijala, NIST 1643e i 4 NRC SLRS 4.

### **3.1.7. Eksperimentalni uslovi procesa adsorpcije i analiza izoterma**

Adsorpcija arsena na funkcionalizovanim MWCNTs, pripremljenim u okviru eksperimentalnog dela rada, ispitivana je u šaržnom sistemu, kao u sličnim istraživanjima [299, 300]. Određena masa materijala koji se ispituje kao adsorbent (oko 0,5 mg), odmerena je i prenetu u staklenu bočicu zapremine 10 ml, a zatim je dodato 5 ml rastvora arsena odgovarajuće koncentracije. Varirani su sledeći parametri: vreme kontakta, temperatura i početna pH vrednost rastvora. U cilju poboljšanja kontakta između čvrste faze (adsorbenta) i tečne faze (rastvor adsorbata – arsena), disperzija je tretirana ultrazvukom. Adsorbent je odvojen od rastvora vakumu filtracijom kroz PTFE filter, veličine pora od 0,2  $\mu\text{m}$ . U rastvoru je određivana koncentracija arsena, uz odgovarajuće razblaženje, ukoliko je bilo potrebno.

Preliminarnim ispitivanjima, pri konstantnim uslovima (koncentracija i zapremina rastvora, vreme kontakta, temperatura, masa adsorbenta), u širokom opsegu pH vrednosti, određena je optimalna pH vrednost za adsorpciju željene vrste adsorbata (arsena). Na osnovu dobijenih rezultata određena je i efikasnost ispitivanih materijala za izdvajanje arsena iz vodenog rastvora.

Uticaj vremena kontakta na adsorpciju arsena ispitan je tako što su početna koncentracija, pH vrednost i temperatura održavani konstantnim tokom određenog vremena trajanja procesa adsorpcije. Poseban deo ispitivanja odnosio se na određivanje uticaja početne pH vrednosti ( $\text{pH}_i$ ) na adsorpciju arsena, zato što su različite jonske vrste arsena

prisutne u vodenom rastvoru pri različitim pH vrednostima, a takođe se menja naelektrisanje površine adsorbenta. Varirana je pH vrednost od 3,0 do 10,0, pri optimalnom vremenu kontakta i konstantnim uslovima. Podešavanja pH vrednosti su vršena rastvorima NaOH i HNO<sub>3</sub>, koncentracija 0,01 i 0,1 mol dm<sup>-3</sup>, na temperaturi od 25 ± 1 °C.

Adsorpcioni eksperimenti su izvođeni na pH vrednosti koja je u prethodnim ispitivanjima određena kao optimalna (za As(V) pH<sub>i</sub> = 4,0 i za As(III) pH<sub>i</sub> = 8), za željeni opseg početnih koncentracija arsena. Uticaj temperature (25, 35 i 45 °C) na adsorpciju arsena je ispitan na optimalnoj pH vrednosti, pri optimalnom vremenu, u željenom opsegu koncentracija. Kapacitet adsorbenta je izračunavan prema jednačini (13):

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} V \quad (13)$$

gde je  $q$  kapacitet adsorbenta u mg g<sup>-1</sup>,  $C_i$  i  $C_f$  su početna i ravnotežna koncentracija arsena u mg dm<sup>-3</sup>,  $V$  je zapremina rastvora u dm<sup>3</sup> i  $m$  je masa adsorbenta u g.

Da bi se utvrdilo kojim izotermnim modelom se najbolje mogu opisati rezultati dobijeni adsorpcijom, određivane su greške, zajedno sa vrednostima koeficijenta korelacije ( $r^2$ ) iz regresione analize. Tokom prethodnih decenija, linearna regresija je bila jedan od najpogodnijih alata kojim se postizalo najbolje slaganje sa rezultatima u kvantifikovanju distribucije adsorbata, matematičkoj analizi adsorpcionih sistema i proveriti teorijskih pretpostavki nekog izoternog modela.

Međutim, nelinearno modelovanje izoterme, uz primenu odgovarajućeg softvera, ima brojne prednosti u odnosu na linearne modele, među kojima je i minimizacija greške raspodele između eksperimentalnih podataka i modela izoterme, na osnovu njenih kriterijuma konvergencije [301].

Analiza podataka za izoterme je vršena korišćenjem sledećih metoda:

- prosečna relativna standardna greška (*ARS*);
- zbir kvadrata grešaka (*ERRSQ/SSE*);
- Marquardtova procentna standardna devijacija (*MPSD*);
- funkcija hibridne frakcione greške (*HYBRID*);
- prosečna relativna greška (*ARE*);
- normalizovana standardna devijacija (*NSD*);
- standardna devijacija relativnih grešaka (*S<sub>RE</sub>*);
- Spirmanov koeficijent korelacije ( $r_s$ ) i

– nelinearni hi - kvadrat test ( $\chi^2$ ).

Greške analize su računane prema jednačinama (14-22) [301]:

$$ARS \quad \sqrt{\sum_{i=1}^n [(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})/q_{\text{exp}}]_i^2 / (n - 1)} \quad (14)$$

$$ERRSQ/SSE \quad \sum_{i=1}^n (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})_i^2 \quad (15)$$

$$MPSD \quad 100 \sqrt{\frac{1}{n - p} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i^2} \quad (16)$$

$$HYBRID \quad \frac{100}{n - p} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i^2 \quad (17)$$

$$ARE \quad \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i \quad (18)$$

$$NSD \quad 100 \sqrt{\frac{1}{n - 1} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i^2} \quad (19)$$

$$SRE \quad \sqrt{\frac{1}{n - 1} \sum_{i=1}^n [(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})_i - ARE]_i^2} \quad (20)$$

$$r_s \quad 1 - \frac{1}{n(n - 1)^2} \sum_{i=1}^n (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})_i^2 \quad (21)$$

$$\chi^2 \quad \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i^2 \quad (22)$$

gde je  $q_{\text{exp}}$  količina adsorbovanog arsena dobijena iz eksperimentalnih podataka,  $q_{\text{cal}}$  je količina adsorbovanog arsena dobijenog korišćenjem odgovarajućeg modela,  $p$  je broj parametara u regresionom modelu i  $n$  je broj eksperimentalnih podataka. HIBRID je razvijen da se poboljša uklapanje (slaganje, fitovanje) kvadrata funkcije greške pri niskim vrednostima koncentracija.  $MPSD$  je sličan u nekim aspektima sa geometrijskom raspodelom srednje greške, modifikovane prema broju stepena slobode sistema.



Svi kinetički, izotermni i termodinamički parametri i analize njihovih grešaka su izračunate korišćenjem komercijalnog softvera Microcal Origin 8.0, linearnom i/ili nelinearnom metodom.

### **3.1.8. Uslovi izvođenja procesa desorpcije**

Desorpcija arsena sa odgovarajućeg adsorbenta je vršena u šaržnom sistemu. Adsorbent koji se ispituje (0,5 mg, prethodno korišćen za adsorpciju arsena) stavljen je u staklenu bočice od 10 ml, sa odgovarajućom zapreminom rastvora za desorpciju (5 ml rastvora NaOH koncentracije 0,01, 0,05 ili 0,1 mol dm<sup>-3</sup>), pri kontrolisanim uslovima (vreme kontakta 45 minuta, temperatura 25 °C). U cilju poboljšanja kontakta između čvrste faze (adsorbenta sa vezanim arsenom) i tečne faze (rastvora za desorpciju), disperzija je tretirana ultrazvukom. Adsorbent je odvojen od rastvora filtriranjem na vakuumu, kroz PTFE filter sa veličinom pora od 0,2 µm, a zatim je u eluentu određivana koncentracija arsena. Na osnovu poznate količine arsena koji je bio vezan za adsorbent i izmerene koncentracije arsena u eluentu, određen je proračunom stepen desorpcije (%) arsena sa adsorbenta.

### 3.2. Adsorpcija arsena na s-, o- i e-MWCNTs

U sklopu preliminarnih eksperimenata ispitivane su adsorpcione karakteristike većeg broja višeslojnih ugljениčnih nanocevi, funkcionalizovanih tečnim aminima, e-MWCNTs (etilen-diaminom – EDA funkcionalizovane MWCNTs), d-MWCNTs (dietilen-triaminom – DETA funkcionalizovane MWCNTs) i t-MWCNTs (trietilen-tetraaminom – TETA funkcionalizovane MWCNTs). Obzirom da je stepen uklanjanja As(V) pomoću d-MWCNTs i t-MWCNTs mnogo manji od stepena uklanjanja pomoću e-MWCNTs, u toku daljih ispitivanja nisu korišćeni ovi materijali. Takođe je u okviru ovog dela zaključeno da je optimalna pH vrednost 4, za adsorpciju As(V).

#### *Eksperimentalni uslovi adsorpcije*

Optimalno vreme kontakta je ispitivano ultrazvučnim tretmanom s-MWCNTs, o-MWCNTs i e-MWCNTs u šaržnom sistemu, sa rastvorom As(V) početne koncentracije  $94 \mu\text{g dm}^{-3}$ , u vremenu od 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 i 180 minuta, na početnoj pH vrednosti rastvora od  $4,0 \pm 0,1$  i temperaturi od  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Rezultati ovih eksperimenata su pokazali da je 45 minuta optimalno vreme, potrebno za kvantitativno uklanjanje As(V).

Adsorpcija As(V) iz vodenog rastvora ispitivana je na  $\text{pH}_i=4,0 \pm 0,1$ , variranjem početne koncentracije As(V) u opsegu od 0,047 do  $10,2 \text{ mg dm}^{-3}$ ; koncentracija adsorbenta je bila  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ , a proces se odvijao uz ultrazvučni tretman u trajanju od 45 minuta. Uticaj temperature (25, 35 i  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) na adsorpciju arsena je ispitan takođe na  $\text{pH}=4,0 \pm 0,1$ .

Uticaj vremena kontakta adsorbenta i adsorbata na adsorpciju As(V) iz rastvora je ispitivan sa rastvorom početne koncentracije  $94 \mu\text{g dm}^{-3}$ , pri pH vrednosti 4. Dispergovane s-, o- i e-MWCNTs u rastvoru As(V) su ultrazvučno tretirane tokom odgovarajućeg vremena, a zatim je odvojena čvrsta faza od rastvora vakuum filtracijom kroz PTFE filter veličine pora  $0,2 \mu\text{m}$ . U izdvojenom rastvoru je određivana koncentracija arsena, a kapacitet adsorbenta je izračunavan prema jednačini (13).

### 3.3. Adsorpcija arsena na o- i e-MWCNTs modifikovanim gvoždem

U sklopu preliminarnih istraživanja ispitivane su adsorpcione karakteristike o-MWCNTs i e-MWCNTs modifikovanih gvoždem ( $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ ). Obzirom da je stepen uklanjanja As(V) i As(III) pomoću o-MWCNTs/ $\text{Fe}^{2+}$  i o-MWCNTs/ $\text{Fe}^{3+}$  mnogo manji od stepena uklanjanja pomoću e-MWCNTs/ $\text{Fe}^{2+}$  i MWCNTs/ $\text{Fe}^{3+}$ , u toku daljih ispitivanja nisu korišćeni ovi materijali. Takođe je određena i optimalna pH vrednost za adsorpciju: za As(V) je  $\text{pH}_i=4$ , a za As(III) je  $\text{pH}_i=8$ .

#### 3.3.1. Eksperimentalni uslovi adsorpcije

Uticao je vremena kontakta je ispitivan ultrazvučnim tretmanom e-MWCNTs/ $\text{Fe}^{2+}$  i e-MWCNTs/ $\text{Fe}^{3+}$  u šaržnom sistemu sa rastvorom koncentracije  $100 \mu\text{g dm}^{-3}$  As(V) ili As(III) u vremenu od 30, 45, 60 i 90 minuta, 2, 6 i 10 sati, na početnoj pH vrednosti rastvora od  $4,0 \pm 0,1$  za As(V) i  $8,0 \pm 0,1$  za As(III). Rezultati eksperimentalnog rada su pokazali da je 100 minuta bilo dovoljno za kvantitativno uklanjanje As(V) i As(III).

Proces adsorpcije ispitivan je na  $\text{pH}_i=4,0 \pm 0,1$ , za različite početne koncentracije arsena, 0,05, 0,10, 0,20, 0,50, 1,0, 1,5, 2,0 i  $4,0 \text{ mg dm}^{-3}$  i pri sadržaju adsorbenta od  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ , uz ultrazvučni tretman u vremenu trajanja od 100 minuta. Uticaj temperature (25, 35 i  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) na adsorpciju arsena je ispitan takođe na  $\text{pH}=4,0 \pm 0,1$ . Kapacitet adsorbenta je izračunavan prema ranije prikazanoj jednačini (13).

Rezultati ispitivanja su pokazali da je adsorpcija As(V) i As(III) na staklenom zidu aparature i filteru zanemarljiva. Uticaj vremena adsorpcije je ispitivan sa početnom koncentracijom As(V) od  $100 \mu\text{g dm}^{-3}$  na pH vrednosti od  $4,0 \pm 0,1$ . Disperzije e-MWCNTs/ $\text{Fe}^{2+}$  i e-MWCNTs/ $\text{Fe}^{3+}$  u rastvoru As(V) su ultrazvučno tretirane odgovarajuće vreme, a uzorci su zatim filtrirani na vakumu kroz PTFE filter sa veličinom pora od  $0,2 \mu\text{m}$ . Koncentracija arsena je određena u rastvoru posle filtracije.

#### 3.3.2. Modelovanje procesa adsorpcije

Modelovanje procesa adsorpcije je urađeno pomoću MINTEQ-a [298], računarskog programa, koji se koristi za izračunavanje površine kompleksiranja, kombinujući najbolje karakteristike dva ranija modela računarskih programa WATEQ4 [297] i MINEQL [302].

Iz MINEQL-a je preuzeta matematička struktura, dok su najbitnije karakteristike preuzete od WATEQ4, poput dobro referencirane termodinamičke baze podataka, tem-

peraturne korekcije ravnotežnih konstanti pomoću Vant Hoffovog odnosa i korekcija jonske jačine uz korišćenje proširene Debye-Huckelove jednačine ili Daviesove jednačine. Konstante formiranja površinskih kompleksa (tabela 3.1.) i baza podataka Dzombaka i Morela [285], koju je koristio Hering sa saradnicima [303], je inkorporirana u računarski program MINTEQ, i primenjena je za predviđanje stepena uklanjanja arsena iz vode sa gvožđe(III)-oksidom nataloženim na e-MWCNTs. Protonovana/deprotonovana svojstva e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> kompozita su određena potenciometrijskom metodom (korišćenjem staklenih elektroda), i odgovarajuće konstante su izvedene prema modelu difuzije u dvojnog sloju [304]. U skladu sa opisanim modelom [304], pretpostavljeno je da je površina adsorbenta homogena, a korištene su odgovarajuće konstante građenja kompleksa (log *K*) koje su date u tabeli 3.1. Na osnovu početnih pretpostavki i podataka iz eksperimenta titracije, izvedene su konstante unutrašnjih površinskih kompleksa As(V) i As(III) i parametri modela.

### ***Optimizacija postupka pripreme adsorbenta***

Optimizacija je sprovedena u cilju dobijanja adsorbenta visoke efikasnosti za uklanjanje arsena, poboljšane hemijske stabilnosti i sa ujednačenom pokrivenošću površine adsorbenta gvožđe(III)-oksidom. Sistematskim pristupom, koji je realizovan kroz optimizaciju procesa, zaključeno je da su najbolje performanse adsorbenta dobijene korišćenjem gvožđe(II)-sulfata i KMnO<sub>4</sub> kao oksidacionog sredstva, da se oksiduje Fe(II) u Fe(III). Uniformnost taloženja gvožđe(III)-oksida ima veliku zavisnost od distribucije funkcionalnih grupa prisutnih na površini e-MWCNTs.

Optimalni postupak je prethodno predstavljen metodom B dobijanja adsorbenta, uz korišćenje rastvora KMnO<sub>4</sub> kao oksidanta. Pokazano je da brzina dostizanja pH vrednosti (7,5-8,0) u protočnom sistemu opredeljujuća za homogeno inkorporiranje goetita na površini e-MWCNTs.

pH vrednost disperzije je podešavana pomoću 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH, protokom od 1 ml min<sup>-1</sup>, koji je dao optimalne performanse za gvožđe(III)-oksidom (goetitom) obložene e-MWCNTs. Veći protok (1-10 ml min<sup>-1</sup>) izazivao je stvaranje većih agregata gvožđe(III)-oksida, koji se javljao kao posebna nova faza. Analogno metodama A i B, pripremljeni su i adsorbenti o-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i o-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup>, dok je adsorpcija Fe<sup>3+</sup> i Fe<sup>2+</sup> na površini s-MWCNTs bila zanemarljiva.

**Tabela 3.1.**

Konstante građenja površinskih kompleksa za goetit i parametri modela.

Površinska reakcija	log <i>K</i>
$=\text{FeOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeOH}_2^+$	7,23 <sup>a</sup>
$=\text{FeOH} \rightleftharpoons =\text{FeO}^- + \text{H}^+$	-8,90 <sup>a</sup>
$=\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	30,98 <sup>b</sup>
$=\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeHAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	25,84 <sup>b</sup>
$=\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	19,5 <sup>b</sup>
$=\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FeOHAsO}_4^{3-}$	11,92 <sup>b</sup>
$=\text{FeOH} + \text{AsO}_3^{3-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeH}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	5,27 <sup>b</sup>
$=\text{FeOH} + \text{AsO}_3^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeHAsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	-2,19 <sup>b</sup>
$=\text{FeOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons =\text{FeOHCa}^{2+} + 2\text{OH}^-$	4,97 <sup>b</sup>
$=\text{FeOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons =\text{FeOCa}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	-5,85 <sup>b</sup>
$=\text{FeOH} + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons =\text{FeOMg}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	-4,6 <sup>b</sup>
$=\text{FeOH} + 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FeH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	32,08 <sup>b</sup>
$=\text{FeOH} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FeHPO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	26,39 <sup>b</sup>
$=\text{FeOH} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FePO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	20,73 <sup>b</sup>
$=\text{FeOH} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FeSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	7,78 <sup>b</sup>
$=\text{FeOH} + \text{SO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FeOHSO}_4^{2-}$	0,79 <sup>b</sup>
$=\text{FeOH} + \text{SiO}_4^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeOSiO}_2\text{OH}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-11,69 <sup>b</sup>
$=\text{FeOH} + \text{SiO}_4^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeOSiO}(\text{OH})_2^- + \text{H}_2\text{O}$	-3,22 <sup>b</sup>
$=\text{FeOH} + \text{SiO}_4^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeOSi}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$	4,28 <sup>b</sup>
<b>Parametri modela</b>	
Gustina površinski aktivnih mesta	2,3 mesta nm <sup>-2</sup>
Specifična površina goetita na e-MWCNTs/Fe <sup>2+</sup>	130 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Specifična površina goetita na e-MWCNTs/Fe <sup>3+</sup>	180 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Jonska jačina	0,001
Koncentracija Fe u adsorbentu (e-MWCNTs/Fe <sup>2+</sup> )	0,07 mg/g adsorbenta
Koncentracija Fe u adsorbentu (e-MWCNTs/Fe <sup>3+</sup> )	0,03 mg/g adsorbenta
As(V) koncentracija	100 µg dm <sup>-3</sup>
pH vrednost	0-14

<sup>a</sup> Eksperimentalni podaci dobijeni na osnovu referenci [285, 302].

<sup>b</sup> W.D.Schecher, D.C. McAvoy, MINEQL+, V. 4.5, Users Manual, Hallowell, ME, 1998.

Modeli formiranja površinskih kompleksa: model konstantne kapacitivnosti (CCM), model difuznog sloja (DLM), neelektrostatički model (NEM), hidratizano gvožđe-oksidi (HFO), Gibb-site DLM, HMO Tonkin, Goetit (Wang) i Fh 2-site (Gustafsson)

### 3.4. Adsorpcija arsena na PEG-MWCNTs

U sklopu preliminarnih istraživanja ispitivano je optimalno vreme kontakta ultrazvučnim tretmanom PEG-MWCNTs, u šaržnom sistemu, sa rastvorom As(V) početne koncentracije  $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$  u vremenu od 5 do 120 minuta, na početnoj pH vrednosti rastvora od  $4,0 \pm 0,1$ , i na temperaturi od  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Rezultati eksperimentalnog rada su pokazali da je 60 minuta optimalno vreme za kvantitativno uklanjanje As(V). U cilju procene uticaja pH vrednosti na adsorpciju As(V), početne pH vrednosti rastvora su podešene na 4,0, 5,0, 6,0, 7,0 i 8,0, pomoću rastvora NaOH i HNO<sub>3</sub> koncentracije 0,01 i  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Optimalna pH vrednost za uklanjanje As(V) je 4 i ta pH vrednost je korišćena tokom svih adsorpcionih eksperimentima.

#### *Eksperimentalni uslovi adsorpcije*

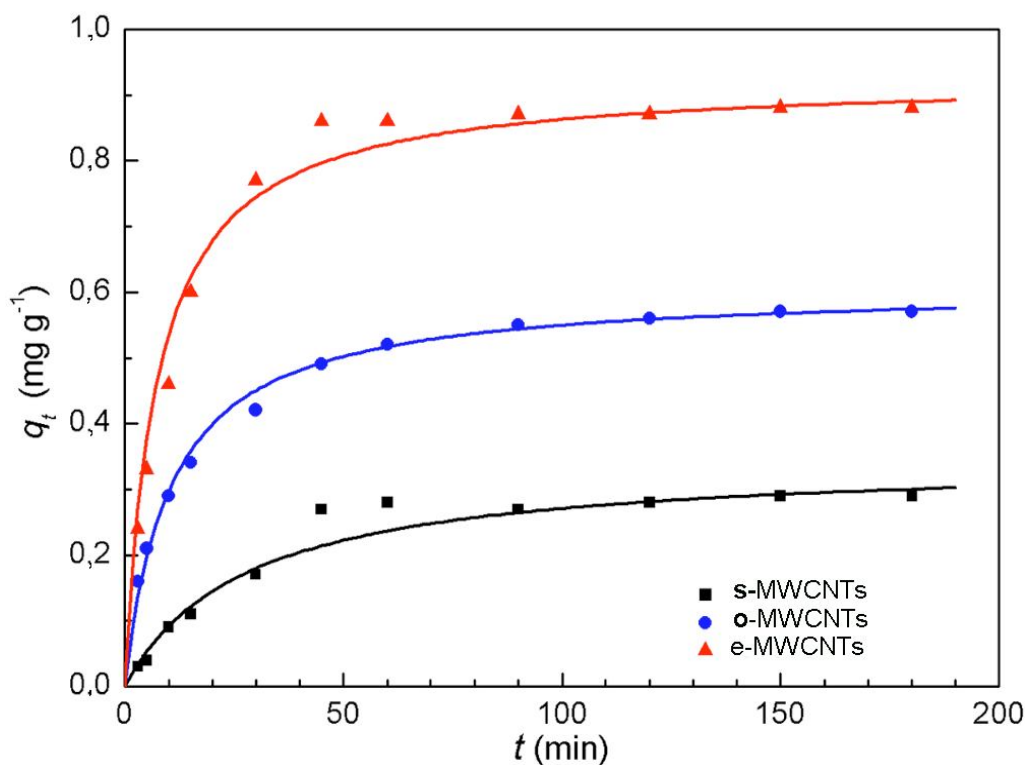
Adsorpcioni eksperimenti su izvedeni na početnoj vrednosti  $\text{pH}_i=4,0 \pm 0,1$ , za početne koncentracije As(V) u opsegu od 0,1 do  $10 \text{ mg dm}^{-3}$  i za sadržaj adsorbenta od  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ , uz ultrazvučni tretman u trajanju od 60 minuta. Uticaj temperature ( $25, 35$  i  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) na adsorpciju arsena je ispitan na  $\text{pH}=4,0 \pm 0,1$ . Kinetika adsorpcije je praćena na višoj početnoj koncentraciji As(V) od prethodnih eksperimenata ( $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ ), zbog pretpostavke da će veliki broj aktivnih amino grupa iz PEG-a uticati da ovaj adsorbent ima mnogo veći kapacitet od e-MWCNTs. Disperzije PEG-MWCNTs u rastvoru As(V) su ultrazvučno tretirane odgovarajuće vreme na ispitivanoj temperaturi; tretirani uzorci su filtrirani vakuum filtracijom kroz PTFE filter veličine pora  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ , a u eluentu je određivana koncentracija arsena. Kapacitet adsorbenta je izračunavan prema jednačini (13).

## 4. Rezultati i diskusija

### 4.1. Adsorpcija arsena na s-, o- i e-MWCNTs

#### 4.1.1. Uticaj vremena kontakta i pH vrednosti na adsorpciju As(V)

Promena količine adsorbovanog As(V), u zavisnosti od vremena kontakta adsorbenta i adsorbata, prikazana je na Slici 4.1. Značajna promena kapaciteta, za sve ispitivane adsorbente, primećena je u prvih 45 min, dok se ravnoteža uspostavlja posle 180 min. Promena količine adsorbovanog As(V) u periodu između 45 i 180 minuta je bila zanemarljiva (<3 %), tako da je odabrano vreme kontakta od 45 minuta za dalji eksperimentalni rad.



Slika 4.1. Kinetika adsorpcije As(V) na s-MWCNTs, o-MWCNTs i e-MWCNTs.

Svi ispitivani adsorbenti imaju pH zavisno naelektrisanje površine, pa je adsorpcija As(V) na sirovim, s-MWCNTs, o-MWCNTs i e-MWCNTs ispitivana u opsegu pH vrednosti od 3,0 do 10,0. Fizičke karakteristike s-, o- i e-MWCNTs, važne za uklanjanje As(V), određene za ispitivanja vezana za adsorpciju Cd na ovim adsorbentima [299], prikazane su u tabeli 4.1.

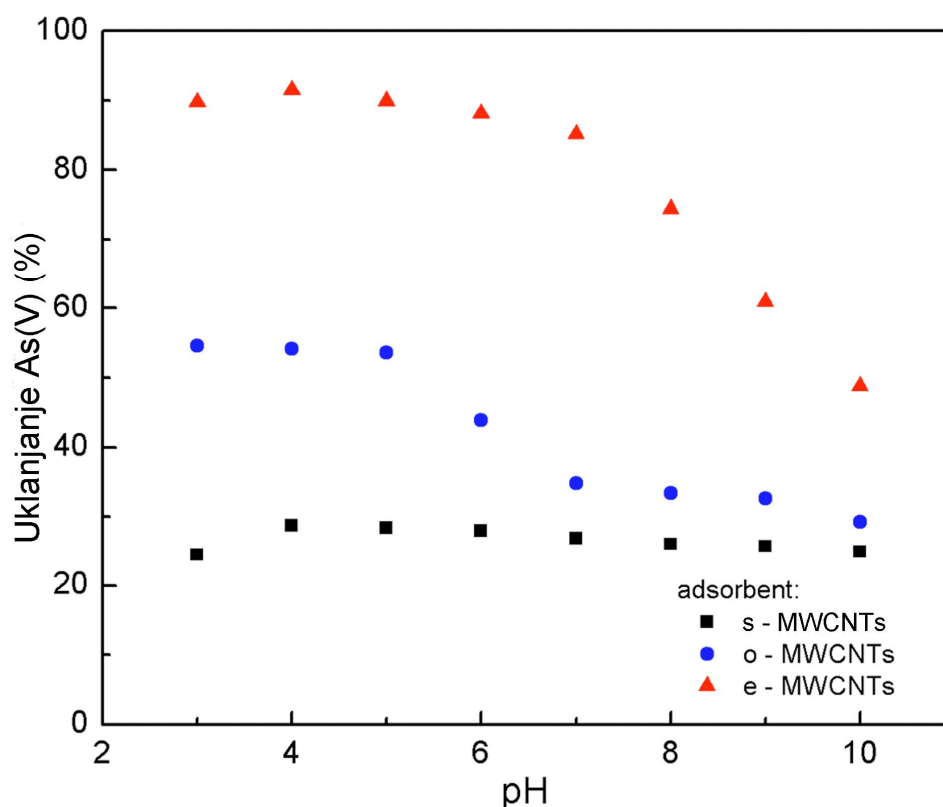
**Tabela 4.1.**

Fizičke osobine s-MWCNTs, o-MWCNTs i e-MWCNTs [299].

Adsorbent	Specifična površina (m <sup>2</sup> /g)	Zapremina pora (cm <sup>3</sup> /g)	Srednji prečnik pora (nm)	pH <sub>PZC</sub> *	Zeta potencijal (mV)
s-MWCNTs	187,58	0,755	16,09	4,98	-13,7 (pH 5,30)
o-MWCNTs	78,49	0,328	16,72	2,43	-50,0 (pH 3,98)
e-MWCNTs	101,24	0,538	21,25	5,91	-26,9 (pH 6,60)

\* tačka nultog naelektrisanja

Na Slici 4.2. prikazan je uticaj početne pH vrednosti rastvora na stepen uklanjanja arsena (%). Očigledno, e-MWCNTs imaju najveći afinitet za As(V) jone pri ispitivanim uslovima, zatim o-MWCNTs i s-MWCNTs. pH vrednost rastvora utiče na površinsko naelektrisanje funkcionalizovanih MWCNTs, svojstva njihovih površina, stepen jonizacije i vrste As(V) koje se nalaze u vodenom rastvoru.



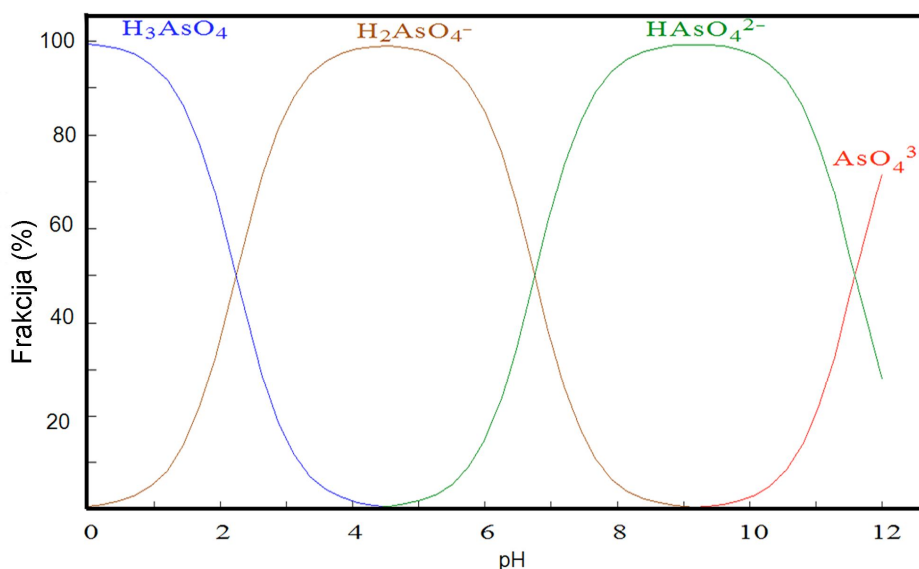
**Slika 4.2.** Uticaj pH vrednosti na stepen uklanjanja As(V) sa s-MWCNTs, o-MWCNTs i e-MWCNTs ( $C[As]_0 = 94 \mu\text{g dm}^{-3}$ ,  $m/V = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



Na Slici 4.3. je prikazana distribucija jonskih vrsta As(V) u vodenom rastvoru, pri početnoj koncentraciji arsena od  $94 \text{ mg dm}^{-3}$ . Različite, negativno naelektrisane jonske vrste As(V) su prisutne u opsegu pH vrednosti od 3 do 10.

Adsorpcija As(V) na s-MWCNTs malo zavisi od pH vrednosti za ceo ispitivani opseg pH vrednosti, a ovim adsorbentom uklonjeno je samo 20 % arsena (Slika 4.2.). Step en uklanjana As(V) na o-MWCNTs bio je nepromenjen u opsegu pH vrednosti 3–5 (55 %), a zatim je naglo opao između 5 i 7; u opsegu pH vrednosti 7-10 došlo je do blagog smanjenja kapaciteta adsorpcije sa 34 % na 28 %.

Najviši step en adsorpcije, oko 90 %, dobijen je sa e-MWCNTs, u opsegu pH vrednosti između 3 i 5, a zatim dolazi do naglog opadanja, pri pH vrednostima iznad 6, tako da iznosi samo 48 % na pH=10.

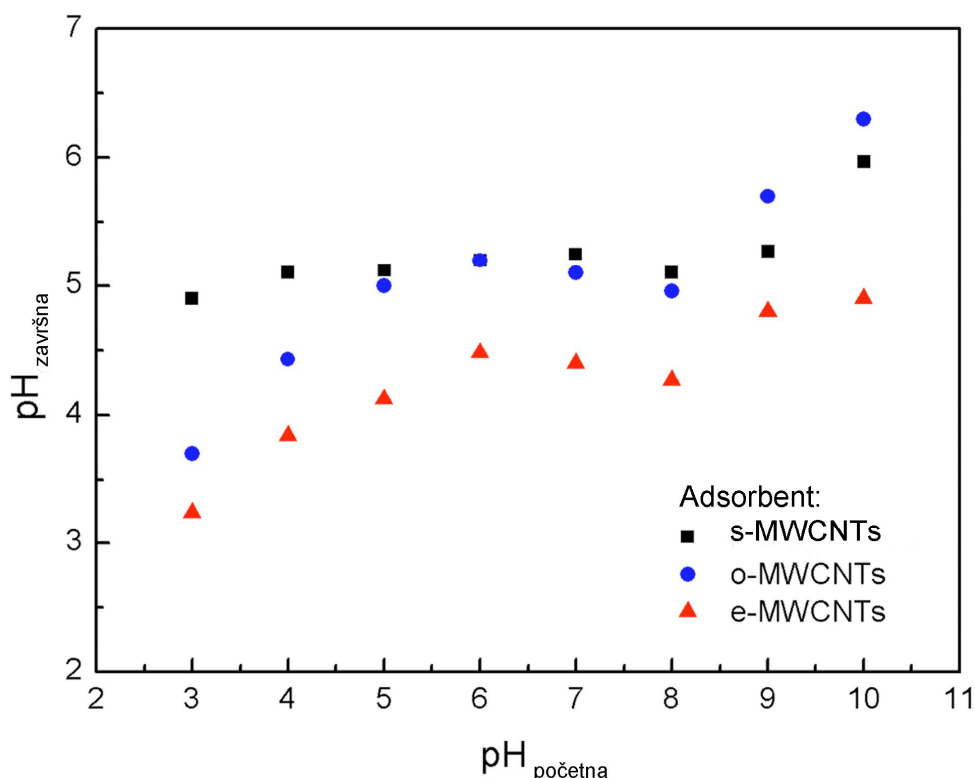


**Slika 4.3.** Distribucija (%) jonskih vrsta As(V) u zavisnosti od pH vrednosti.

Kod e-MWCNTs, pri vrednosti  $\text{pH} < 5,91$  ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), pozitivno naelektrisana površina adsorbenta privlači negativno naelektrisane As(V) jone, dok pri  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  dolazi do elektrostatičkog odbijanja između površine i As(V) jona, prouzrokujući smanjenje količine adsorbovanog arsenata. Međutim, sličan uticaj nije primećen za s-MWCNTs, čak i kod promene njihovog površinskog naelektrisanja, do koga dolazi na  $\text{pH} \sim 5$ . Takođe i kod adsorpcije kadmijuma i olova na s-MWCNTs [299, 300] nije uočen uticaj pH vrednosti na step en adsorpcije, što ukazuje da su drugi mehanizmi, a ne elektrostatičko privlačenje, odgovorni za adsorpciju Cd, Pb, kao i As(V). U slučaju o-MWCNTs, površina je negativno naelektrisana u celom ispitivanom opsegu pH vrednosti ( $\text{pH}_{\text{PZC}}=2,43$ ) i

očekivano je da dolazi do odbijanja negativno naelektrisanih As(V) jona. Na nižim pH vrednostima, površinsko naelektrisanje se neutrališe privlačenjem  $H_3O^+$  jona, i odvija se adsorpcija arsena. U opsegu pH vrednosti 3-5, kada je dobijen najviši stepen adsorpcije za o- i e-MWCNTs, u vodenom rastvoru su dominantni  $H_2AsO_4^-$  joni (Slika 4.3.). Najviši stepen adsorpcije, dobijen sa e-MWCNTs, može se objasniti karakteristikama površine, na koje je uticala površinska modifikacija o-MWCNTs sa EDA, što je uočeno u prethodnom istraživanju [299]. Očigledno je da promena u hemijskoj strukturi adsorbenta značajno utiče na uklanjanje jona As(V). Treba naglasiti da kod svih adsorbentata, čak i pri  $pH > pH_{PZC}$ , dolazi do adsorpcije As(V) u određenoj meri, i pored odbijanja koje se javlja između anjona As(V) i negativno naelektrisane površine. Verovatno su, prilikom formiranja novih veza između jona As(V) i površine, neutralisane odbojne sile.

Dijagram zavisnosti završne (krajnje) pH vrednosti u odnosu na početnu pH vrednost, tokom adsorpcije As(V) na s-, o- i e-MWCNTs, je prikazan na Slici 4.4.



**Slika 4.4.** Odnos početne i krajnje pH vrednosti rastvora As(V),  $C[As]_0 = 94 \mu g dm^{-3}$ ,  $m/V = 100 mg dm^{-3}$ ,  $T = 25^\circ C$ .

Poznato je da se s-MWCNTs ponašaju kao slabi akceptori protona, oslobađajući hidroksilne jone i blago povećavajući pH vrednost ( $pH_{završna}$ ) u opsegu 3-5. Kod o-

MWCNTs adsorpcija  $\text{H}_3\text{O}^+$  jona dovodi do porasta pH vrednosti u istom opsegu pH. Pad krajnje pH vrednosti u rastvoru je primećen kod s- i o-MWCNTs, u opsegu pH vrednosti 6-10, a za e-MWCNTs u opsegu pH 4-10, što ukazuje na oslobađanje  $\text{H}_3\text{O}^+$  jona tokom adsorpcije.

#### 4.1.2. Kinetika adsorpcije i analiza dobijenih rezultata

Da bi se analizirala i objasnila dinamika procesa adsorpcije, svi kinetički adsorpcioni podaci su obrađeni primenom modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda.

Lagergren [277] je postavio jednačinu pseudo-prvog reda, koja se izražava sledećim izrazom (23):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (23)$$

gde su:

$-k_1$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) – konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda,

$-q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) – kapacitet adsorpcije u ravnoteži,

$-q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) – kapacitet adsorpcije u trenutku  $t$ ,

$-t$  (min) – vreme kontakta rastvora i adsorbenta.

Nakon integraljenja za granične uslove od  $t = 0$  do  $t = t$  i  $q = 0$  do  $q = q_t$ , jednačina (23) dobija oblik:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (24)$$

Linearizovani oblik jednačine, koji je pogodniji za praktičnu upotrebu pri analizi kinetičkih parametara, ima oblik:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (25)$$

Konstanta  $k_1$  se dobija sa grafika, kao funkcija zavisnosti  $\ln(q_e - q_t)$  od  $t$  [277].

Da bi jednačina (25) mogla da se primeni, kapacitet adsorpcije u ravnoteži,  $q_e$ , mora biti poznat. U mnogim slučajevima  $q_e$  nije poznato, jer je uspostavljanje ravnoteže procesa adsorpcije veoma sporo, a količina adsorbata koja je adsorbovana znatno je manja od ravnotežne. Veliki broj istraživanja pokazao je da Lagergrenova jednačina pseudo-prvog reda ne opisuje dobro adsorpciju u celom opsegu vremena kontakta i obično se može koristiti samo u početnom intervalu adsorpcije.

Grafik zavisnosti  $\ln(q_e - q_t)$  u odnosu na vreme ( $t$ ) za kinetički model pseudo-prvog reda nema dobro poklapanje sa eksperimentalnim tačkama na ispitivanim temperaturama.

Model pseudo-drugog reda se izražava sledećom jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (26)$$

gde je  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}$ ) konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda.

Nakon integraljenja u granicama  $t=0$  do  $t=t$  i  $q_t=0$  do  $q_t=q_t$ , jednačina (26) postaje:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (27)$$

Data jednačina predstavlja integrisani zakon brzine za pseudo-drugi red reakcije, a njenim preuređenjem dobija se sledeći oblik:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (28)$$

odnosno linearizacijom jednačine (28):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (29)$$

Grafički prikaz  $t/q_t$  u funkciji  $t$  daje linearnu zavisnost, odakle se određuju  $q_e$  i  $k_2$ , kao nagib i odsečak. Model pseudo-drugog reda naročito dobro opisuje hemisorpciju na čvrstim materijalima [277-280]. Ovaj model daje dobro slaganje u celom opsegu adsorpcije.

Kod ispitivane zavisnosti ( $t/q_t$ ) u odnosu na vreme ( $t$ ), svi podaci imaju dobro poklapanje, odnosno visoki koeficijent korelacije ( $r^2$ ). Adsorpcioni parametri jednačine pseudo-drugog reda, konstanta brzine ( $k_2$ ), kapacitet adsorpcije arsena ( $q_e$ ) na MWCNTs u ravnoteži, su izračunati iz nagiba i preseka (tabela 4.2.).

**Tabela 4.2.**

Kinetički parametri za jednačinu pseudo-drugog reda za adsorpciju As(V) na s-MWCNTs, o-MWCNTs i e-MWCNTs.

adsorbent	$q_e$ ( $\text{mol g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$r^2$
s-MWCNTs	0,346	0,104	0,9841
o-MWCNTs	0,607	0,158	0,9995
e-MWCNTs	0,926	0,148	0,9988

Činjenica da se kinetika adsorpcije odvija po jednačini pseudo-drugog reda ukazuje da su u limitirajućem koraku procesa adsorpcije uključeni i koncentracija adsorbata i

adsorbenta. Primenljivost ovog modela na eksperimentalne rezultate ukazuje da bi ograničavajući korak brzine adsorpcije mogla biti hemisorpcija.

#### 4.1.3. Termodinamika adsorpcije

U cilju ispitivanja procesa adsorpcije, analizirane su sledeće ravnotežne izoterme: Langmuirova, Freundlichova, Sipsova, Redlich-Petersonova, Dubinin-Radushkevicheva i Koble-Corriganova.

##### *Langmuirova izoterma*

Irving Langmuir je 1918. godine objavio svoje istraživanje u kome je objasnio izoterme za gasove adsorbovane na čvrstoj supstanci, povezujući količinu gasa adsorbovanog na površini sa pritiskom gasa [269].

Izoterma je empirijski izraz predloženog mehanizma kinetike, koji se zasniva na četiri hipoteze [261, 264, 267, 268]:

- površina adsorbenta je uniformna, sa jednakim brojem mesta adsorpcije, koja su sa istom energijom;
- adsorbovani molekuli međusobno nisu u interakciji i adsorbovani su na fiksnim mestima, na svakom mestu može se vezati samo jedna čestica;
- sve adsorpcije se odigravaju preko istog mehanizma;
- adsorpcija je konačan proces (postizanjem ravnoteže proces adsorpcije se završava);
- pri maksimalnim adsorpcijama formira se samo monosloj. Molekuli adsorbata ne talože se jedni na druge, već samo na slobodnoj površini adsorbenta.

Sve ove hipoteze retko mogu biti zadovoljene. Površina adsorbenta nikad nije uniformna, uvek postoje defekti na površini, molekuli nakon adsorpcije nisu inertni, često stupaju u međusobne interakcije i mehanizam adsorpcije najčešće nije isti na početku i na kraju adsorpcije. Međutim, poslednja hipoteza je najčešće i najproblematičnija, pošto u zavisnosti od koncentracije, često više molekula može da se adsorbuje na monosloj. Pri niskim koncentracijama, kada je  $C_e=0$ , dolazi do uprošćavanja ove izoterme, tako da prati Henrijev zakon; suprotno, na visokim koncentracijama adsorbata, ona predviđa konstantni monoslojni kapacitet adsorpcije definisan sa  $K_L$ , koji je koristan parametar za poređenje kapaciteta adsorbenta [261].

Langmuirova izoterma je najčešće korišćeni model za korelaciju podataka adsorpcije iz tečne faze [261, 264, 267, 300], jer je dobro slaganje sa nizom eksperimentalnih podataka. Ona se može prikazati sledećim izrazom:

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (30)$$

Linearizacijom jednačine (30) dobija se sledeći oblik:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (31)$$

gde su:

–  $q_m$  (mol g<sup>-1</sup>) – maksimalna količina adsorbata po jedinici mase adsorbenta potrebna za formiranje kompletnog monosloja na površini adsorbenta (maksimalni kapacitet adsorpcije),

–  $C_e$  (mol dm<sup>-3</sup>) – ravnotežna koncentracija adsorbata u fazi iz koje se adsorbuje,

–  $b$  (dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) – Langmuirova konstanta, odnosi se na afinitet mesta za vezivanje adsorbata,

–  $q_e$  (mol g<sup>-1</sup>) – količina adsorbovanog adsorbata po jedinici mase adsorbenta u ravnoteži.

Linearizovani oblik Langmuirovog modela grafički se prikazuje kao funkcija  $C_e/q_e$  od  $C_e$ , koja daje pravolinijsku zavisnost, a vrednosti  $q_m$  i  $b$  određuju se proračunom iz nagiba, odnosno odsečka. Jedna od najznačajnijih karakteristika Langmuirove izoterme je bezdimenziona konstanta, separacioni faktor ( $R_L$ ), poznat i kao ravnotežni parametar, koji se izražava jednačinom (32):

$$R_L = \frac{1}{1 + \alpha_L C_0} \quad (32)$$

gde su:  $\alpha_L$  (dm<sup>3</sup> mg<sup>-1</sup>) – Langmuirova konstanta koja se odnosi na energiju adsorpcije i  $C_0$  (mg dm<sup>-3</sup>) početna koncentracija adsorbata u rastvoru. Oblik izoterme određuje vrednost konstante  $R_L$ . Na osnovu njene vrednosti, adsorpcija može biti nefavorizovana ( $R_L > 1$ ), linearna ( $R_L = 1$ ), favorizovana ( $0 < R_L < 1$ ) ili ireverzibilna ( $R_L = 0$ ).

### ***Freundlichova izoterma***

Jednu od prvih empirijskih jednačina, koja se koristi za opisivanje ravnotežnih podataka koji se zasnivaju na postojanju energetski heterogenih adsorpcionih centara na površini adsorbenta, izveo je Freundlich 1906. godine [270]. Empirijski model, za razli-

ku od Langmuirovog modela, primenjuje se za neidealnu adsorpciju na heterogenim površinama, kao i za višeslojnu adsorpciju. Može se prikazati sledećim izrazom:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (33)$$

Linearizovani oblik ove izoterme može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (34)$$

gde su:

– $K_F$  (mg g<sup>-1</sup>)(dm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)<sup>n</sup> – Freundlichova konstanta, koja je grubi pokazatelj kapaciteta adsorpcije;

– $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) – količina adsorbovanog adsorbata po jedinici mase adsorbenta;

– $C_e$  (mg dm<sup>-3</sup>) – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru i

– $n$  (g dm<sup>-3</sup>) – Freundlichov eksponent.

Freundlichov model se grafički prikazuje kao funkcija log  $q_e$  od log  $C_e$ , iz koje se dobijaju vrednosti konstante  $K_F$  i eksponenta  $n$ .

Ovaj model se najčešće prikazuje u poređenju sa Langmuirovom izotermom, međutim u većini slučajeva rezultati su manje precizni, nego rezultati dobijeni Langmuirovom izotermom.

### ***Langmuir-Freundlichova (Sipsova) izoterma***

Langmuir-Freundlichova (Sipsova) izoterma opisuje proces lokalizovane fizičke adsorpcije uz pretpostavku da je simetrična kvazi Gausova (Gaussian) raspodela adsorpcione energije [271]. Može se posmatrati kao poseban slučaj generalizovane Langmuirove ili poseban slučaj generalizovane Freundlichove izoterme, u kojima su dva parametra koja definišu oblik funkcije raspodele jednaka ( $0 < n=m \leq 1$ ):

$$\theta = \frac{(K_s p)^n}{1+(K_s p)^n} \quad (35)$$

gde su:

– $\theta$  – pokrivenost površine (relativna adsorpcija),  $\theta = a/a_m$  ( $a$  - adsorpcija, i  $a_m$  – kapacitet monosloja );

– $p$  – pritisak;

– $n$  – parametar heterogenosti generalizovane Langmuirove izoterme ( $0 < n \leq 1$ ), manje  $n$  veća širina raspodele energije adsorpcije;

– $m$  – parametar heterogenosti generalizovane Freundlichove izoterme ( $0 < m \leq 1$ );

Za posebne vrednosti parametara heterogenosti  $m$  i  $n$ , izoterma se svodi na različite

poznate izoterme, kao što je Langmuir-Freundlich izoterma za  $0 < m=n < 1$ , generalizovana Freundlich izotermna jednačina, u slučaju kada je  $n=1$  i  $0 < m < 1$ , i Totova izoterma za  $m=1$  i  $0 < n < 1$  [264, 268];

– $K_s$  – ravnotežna konstanta adsorpcije; povezana je sa karakterističnom energijom u funkciji distribucije energije:

$$K_s = K_0 \exp \frac{E}{RT} \quad \text{gde je} \quad K_0 = \exp \frac{\Delta S}{R} \quad (36)$$

gde su:

– $E$  – prosečna energija adsorpcije;

– $K_0$  – tzv. predeksponencijalni faktor, povezan je sa entropijom adsorpcije,  $\Delta S$ ;

– $R$  – univerzalna gasna konstanta;

– $T$  – temperatura.

Ova izoterma, pri niskim pritiscima, se može aproksimirati u Freundlichovu izotermu. Ako je poznat (iz eksperimentalnih merenja) kapacitet monosloja za dati sistem, eksperimentalni podaci se često predstavljaju linearnom jednačinom:

$$\log \frac{\theta}{1-\theta} = n \log K_s + n \log p \quad (37)$$

Zamenom pritiska  $p$  sa koncentracijom  $C$ , Sipsova izoterma može da se koristi da se opiše adsorpcija iz razblaženih rastvora. Takođe se može uzeti u obzir uticaj specifičnih i nespecifičnih parametara i višeslojna adsorpcija. Generalizovani oblik Langmuir-Freundlichove (Sipsove) izoterme u nelinearnom obliku prikazan je sledećom jednačinom:

$$q_e = q_m \frac{(K_s C_e)^n}{1 + (K_s C_e)^n} \quad (38)$$

linearizacijom jednačine (38), dobija se sledeći izraz:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m (K_s C_e)^n} + \frac{1}{q_m} \quad (39)$$

### **Redlich-Petersonova izoterma**

Redlich i Peterson, 1959. godine, uključuju tri parametra u svoju empirijsku izotermu. Njihov model izoterme kombinuje elemente Langmuirove i Freundlichove izoterme, dok je mehanizam adsorpcije jedinstven i ne sledi idealnu adsorpciju u monosloju [276]. Može se prikazati sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + A C_e^n} \quad (40)$$



Linearizovani oblik ove izoterme može se predstaviti jednačinom:

$$\ln\left(K_{\text{RP}} \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = n \ln C_e + \ln A \quad (41)$$

gde su  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) - koncentracija čvrste faze, adsorbenta, u ravnoteži;  $C_e$  (mg dm<sup>-3</sup>) ravnotežna koncentracija adsorbata u tečnoj fazi;  $K_{\text{RP}}$  (dm<sup>-3</sup> g<sup>-1</sup>) i  $A$  (dm<sup>-3</sup> mol) su Redlich-Petersonove izotermne konstante, dok je  $n$  eksponent, koji ima vrednost između 0 i 1. Kada je eksponent  $n = 0$ , (jednačina 40), proces adsorpcije se odvija po Henrijevom zakonu. Za eksponent  $n = 1$ , (jednačina 40) prelazi u Langmuirov oblik.

### **Dubinin-Radushkevicheva izoterma**

Dubinin i Radushkevich [261, 273] su 1947. godine izveli svoju empirijsku jednačinu koja opisuje karakteristike adsorpcije na aktivnom uglju.

Nelinearni oblik ove jednačine je:

$$q_e = q_m \exp(B \varepsilon^2) \quad (42)$$

gde je  $\varepsilon$  za gasove: 
$$\varepsilon = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (43)$$

za rastvore: 
$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{I}{C_e}\right) \quad (44)$$

tako da se nelinearni oblik jednačine može prikazati kao:

$$q_e = q_m \exp\left(-B(RT)^2 \left(\ln\left(1 + \frac{I}{C_e}\right)\right)^2\right) \quad (45)$$

a linearizacijom jednačine (45) dobija se:

$$\ln q_e = \ln q_m - B(RT)^2 \left(\ln\left(1 + \frac{I}{C_e}\right)\right)^2 \quad \text{ili} \quad \ln q_e = \ln q_m - B\varepsilon^2 \quad (46)$$

gde su:

–  $q_m$  – Dubinin-Radushkevichev monoslojni kapacitet;

–  $\varepsilon$  – Polianiev potencijal adsorpcije, koji je povezan sa ravnotežnom koncentracijom;

–  $P$  – pritisak adsorbovane vrste;

–  $P_0$  – pritisak zasićene pare;

–  $B$  – konstanta srednje slobodne energije adsorpcije po molu adsorbata

Srednja slobodna energija adsorpcije po molu adsorbata, koja je potrebna za savlađivanje beskonačne udaljenosti u rastvoru do površine adsorbata, se može izračunati preko sledeće jednačine:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (47)$$

U evaluaciji eksperimentalnih podataka najčešće se koristi pogodniji oblik jednačine (42) za grafičko određivanje parametara  $q_m$  i  $B$ , koji se dobija njenim logaritmovanjem (linearizacijom) kao što je prikazano jednačini (46). Grafički, linearna Dubinin-Radushkevicheva jednačina se predstavlja kao funkcija zavisnosti  $\ln(q_e)$  od  $\varepsilon^2$ , gde se iz nagiba određuje parametar  $B$ , a iz odsečka  $q_m$ . Ova izoterma se najčešće primenjuje za visoko porozne adsorbente.

### ***Koble-Corriganova izoterma***

Koble-Corriganova izoterma [275] je troparametarska jednačina, koja uključuje Langmuirov i Freundlichov model za opisivanje adsorpcione ravnoteže na heterogenim površinama adsorpcije. Ovaj izoterma se može prikazati jednačinom (48):

$$q_e = \frac{aC_e^n}{1 + bC_e^n} \quad (48)$$

gde su:  $q_e$  - kapacitet adsorbenta nakon postizanja ravnoteže;  $C_e$  - ravnotežna koncentracija adsorbata;  $a$ ,  $b$  i  $n$  su konstante koje se mogu izračunati nelinearnom regresionim analizom eksperimentalnih podataka pomoću softvera Origin 8.0.

### ***Termodinamika adsorpcionih procesa***

Uticao temperature na adsorpciju arsena je analiziran u temperaturnom opsegu od 25 do 45 °C, na osnovu Gibsove slobodne energije ( $\Delta G$ ), entalpije ( $\Delta H$ ) i entropije ( $\Delta S$ ) adsorpcije, koje su određene proračunom iz parametara Langmuirove izoterme, korišćenjem Van't Hoffove termodinamičke jednačine [305]:

$$\Delta G = -RT \ln(55,5b) \quad (49)$$

$$\ln(55,5b) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (50)$$

gde je  $T$  apsolutna temperatura u K,  $R$  je univerzalna gasna konstanta ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) i  $b$  ( $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) je Langmuirova konstanta koja se množi sa 55,5 u cilju dobijanja bezdimenzionog parametra, jer je ispitivanje vršeno iz vodenog rastvora [305].  $\Delta H$  i  $\Delta S$  se dobijaju iz nagiba i preseka, dijagrama na kome je data zavisnosti  $\ln(55,5b)$  od  $1/T$ , pod pretpostavkom da je kinetika adsorpcije bila ispitivana pod konstantnim uslovima.

### ***Eksperimentalni uslovi***

U okviru ovog dela eksperimentalnog rada korišćeni su rastvori As(V) početnih koncentracija –  $C_0 = 0,047, 0,094, 0,47, 1,88, 3,6, 7,21$  i  $10,2 \text{ mg dm}^{-3}$ , početne pH vrednosti  $4 \pm 0,1$ , količina korišćenog adsorbenta u rastvoru je bila  $m/V = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ . Na osnovu analize funkcije grešaka (tabela 4.3.) i koeficijenata korelacije ( $r^2$ ) za sve prethodno navedene termodinamičke modele, najbolje slaganje za s-MWCNTs i o-MWCNTs je sa Sipsovim modelom izoterme, a za e-MWCNTs Freundlichov model izoterme ima najbolje poklapanje podataka.

Sipsova izoterma predstavlja kombinaciju Langmuirove i Freundlichove izoterme i izraz se pri niskim koncentracijama svodi na Freundlichovu izotermu, dok pri visokim koncentracijama predviđa adsorpciju u monosloju, karakterističnu za Langmuirovu izotermu.

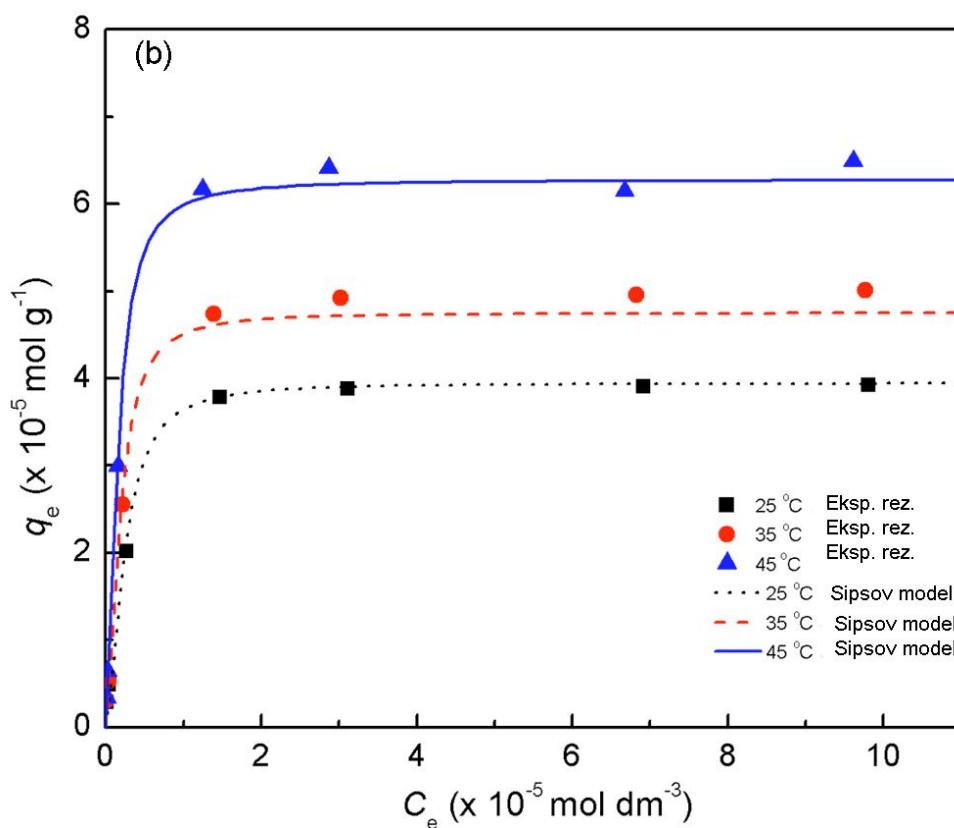
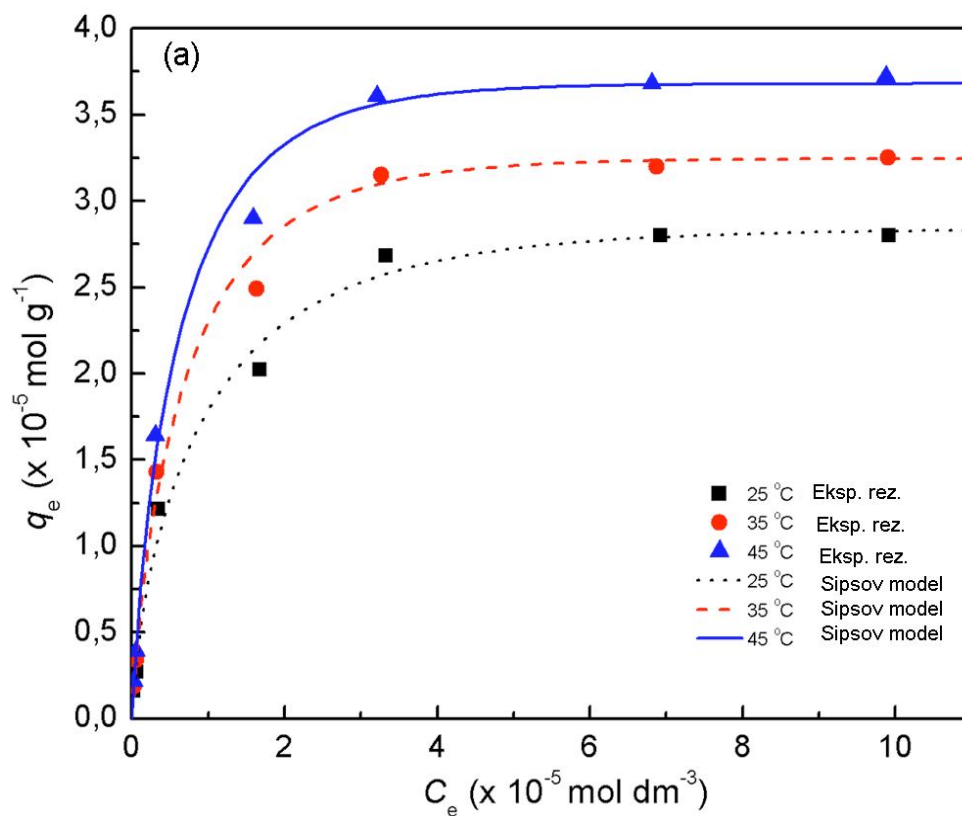
**Tabela 4.3.**

Vrednosti korelacionih koeficijenata i grešaka za adsorpciju As(V) na e-MWCNTs za Langmuirov i Freundlichov model izoterme.

	As(V)	
	Freundlich	Langmuir
$r^2$	0,99	0,97
<i>MPSD</i>	31,83	49,92
<i>HYBRID</i>	34,46	15,86
<i>ARE</i>	22,20	24,55
<i>ARS</i>	0,26	0,45
<i>ERRSQ</i>	7,64	0,94
<i>NSD</i>	25,98	45,57
<i>SRE</i>	24,90	26,38
$r_s$	0,97	0,99
$\chi^2$	1,38	0,79

Freundlichova izoterma je karakteristična za adsorbent sa heterogenim površinama i različitim energijama adsorpcije. Slaganje eksperimentalnih podataka sa ovom izotermom ukazuje da postoji određena sličnost između primenjenih adsorbenata.

Na Slikama 4.5. i 4.6. prikazane su adsorpcione izoterme koje se najbolje slažu sa eksperimentalnim rezultatima adsorpcije As(V) na s-MWCNTs, o-MWCNTs i e-MWCNTs, na temperaturama 25, 35 i 45 °C.



Slika 4.5. Adsorpcione izoterme za adsorpciju As(V) na (a) s-MWCNTs i (b) o-MWCNTs na 25, 35 i 45 °C.

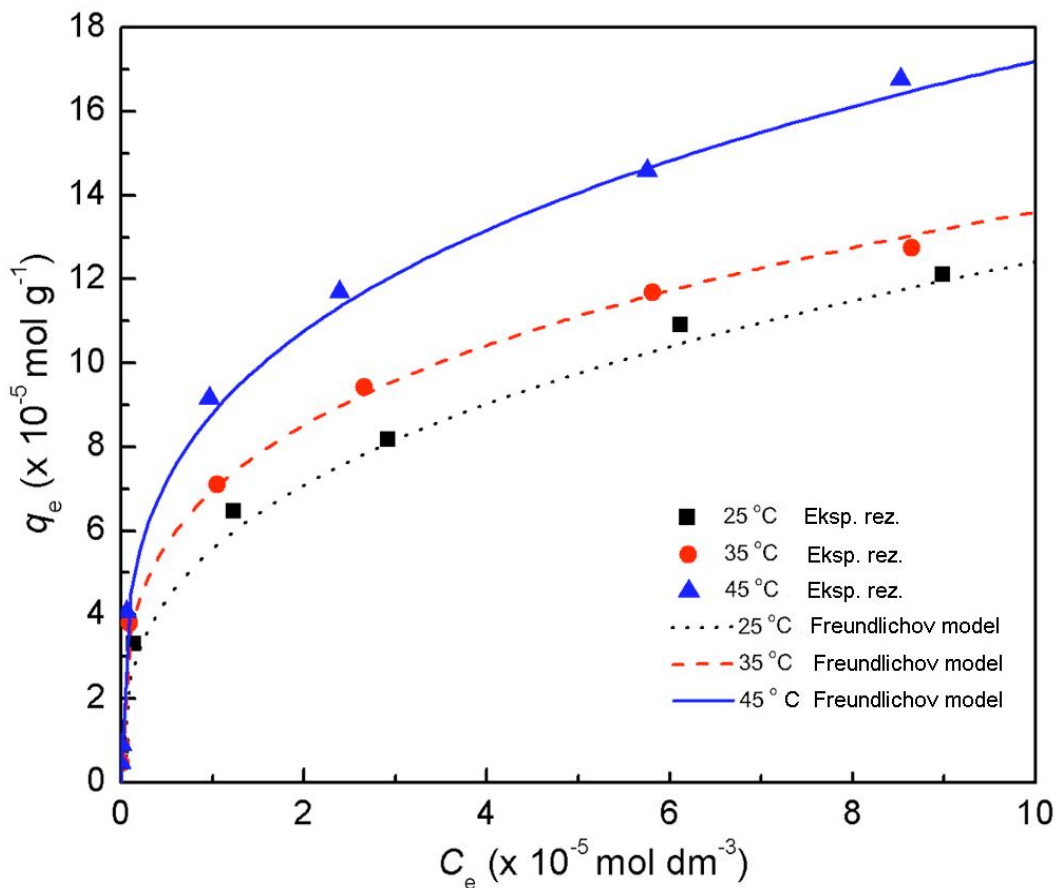
Parametri adsorpcionih izoterma i koeficijenti korelacije za sve adsorbente i primenjene modele izoterma, koji su dali dobra poklapanja eksperimentalnih podataka sa teorijskim modelima, dati su u tabeli 4.4. Srednja energija adsorpcije  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), izračunata je korišćenjem Dubinin-Radushkevichevog modela (tabela 4.4.), a nakon toga su izračunate konstante koje se odnose na slobodnu energiju,  $K_{DR}$ . Za sve ispitivane adsorbente, srednja energija adsorpcije je veća od  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , što ukazuje da je hemisorpcija između adsorbenta i As(V) odgovorna za vezivanje arsena i ukljanjanje iz rastvora.

**Tabela 4.4.**

Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju As(V) na s-, o- i e-MWCNTs.

Model izo- terme	s-MWCNTs			o-MWCNTs			e-MWCNTs		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir- tip 1									
$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	2,99	3,26	3,55	3,61	3,80	4,17	12,17	15,60	16,59
$b$ ( $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	127	216	339	281	376	497	1806	2038	10525
$r^2$	0,999	0,989	0,979	0,955	0,985	0,991	0,948	0,966	0,984
Freundlich									
$K_F$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )( $\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$ ) <sup>n</sup>	1,23	1,50	1,75	2,11	2,56	3,48	5,53	7,35	8,46
$n$	1,97	2,03	2,08	2,38	2,35	2,31	2,77	2,66	2,68
$r^2$	0,931	0,918	0,910	0,852	0,837	0,849	0,991	0,991	0,998
Langmuir - Freundlich (Sips)									
$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	4,18	5,09	5,47	6,84	6,15	10,78	17,54	20,21	22,89
$K_S$	0,61	0,67	0,82	0,60	1,55	1,06	0,14	0,26	0,29
$n$	0,81	0,81	0,81	0,70	0,70	0,70	0,41	0,41	0,41
$r^2$	0,996	0,998	0,998	0,993	0,990	0,995	0,990	0,992	0,991
Redlich-Peterson									
$A$ (( $\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$ ) <sup>n</sup> )	8,80	8,80	8,80	32,00	32,00	32,00	1240,5	1240,5	1240,5
$K_{RP}$ ( $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$ )	5,27	3,73	2,32	12,69	9,75	6,02	216,7	160,7	136,4
$n$	0,64	0,74	0,98	0,67	0,70	0,81	0,68	0,69	0,74
$r^2$	0,958	0,975	0,983	0,946	0,939	0,963	0,996	0,995	0,988
Dubinin-Radushkevich									
$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	21,06	24,26	27,43	21,69	28,60	42,48	32,39	43,39	55,55
$\beta$ ( $\text{J}^2 \text{mol}^{-2}$ )	3,55E-09	3,50E-09	3,49E-09	2,90E-09	3,02E-09	3,22E-09	2,17E-09	2,37E-09	2,45E-09
$E$ ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )	11,87	11,95	11,97	13,14	12,86	12,47	15,17	14,52	14,29
$r^2$	0,957	0,947	0,940	0,957	0,947	0,940	0,989	0,991	0,993

Promena Gibsove slobodne energije, entalpija i entropija za adsorpciju As(V) na ispitivanim adsorbentima, izračunate su na osnovu parametara Langmuirove izoterme i Van't Hoffove termodinamičke jednačine (49 i 50), a dobijene vrednosti prikazane su u tabeli 4.5. Vrednosti određenih termodinamičkih veličina pružaju bitne informacije o mehanizmu adsorpcije. Negativne vrednosti promene Gibsove slobodne energije ( $\Delta G$ ) ukazuju da je adsorpcija izvodljiva i spontana kod svih ispitivanih adsorbenata.



**Slika 4.6.** Adsorpcione izoterme za adsorpciju As(V) na e-MWCNTs na 25, 35 i 45 °C.

**Tabela 4.5.**

Promena Gibsove slobodne energije, entalpije i entropije za adsorpciju As(V) na s-MWCNTs, o-MWCNTs i e-MWCNTs na temperaturama 25, 35 i 45 °C.

adsorbent	$\Delta G$ (kJ mol $^{-1}$ )			$\Delta H$ (kJ mol $^{-1}$ )	$\Delta S$ (J mol $^{-1}$ K $^{-1}$ )
	298 K	308 K	318 K		
s-MWCNTs	-39,10	-41,76	-44,31	38,71	261,01
o-MWCNTs	-41,06	-43,18	-45,32	23,96	217,99
e-MWCNTs	-45,67	-47,51	-49,76	16,27	207,51

Smanjenje ( $\Delta G$ ) redom, od sirovih, ka o- do e-MWCNTs, je u skladu sa povećanjem stepena adsorpcije dobijenog za ove adsorbente (Slika 4.1.). Uočeno je da se  $\Delta G$  smanjuje sa porastom temperature za sve adsorbente, što znači da je proces spontaniji na višoj temperaturi. Pozitivne vrednosti entropije ( $\Delta S$ ) ukazuju na tendenciju nastajanja neuređenijeg sistema na granici faza između MWCNTs i rastvora As(V) i verovatno dolazi do nekih strukturnih promena na površini adsorbenta. Više vrednosti entropije za adsorpciju na s-MWCNTs i o-MWCNTs ukazuju da je kod ovih adsorpcija sistem neuređeniji nego kod adsorpcije As(V) na e-MWCNTs. Pozitivna vrednost entalpije ( $\Delta H$ ) ukazuje da je adsorpcija endoterman proces. Prema načelno prihvaćenim tumačenjima, promena vrednosti entalpije može ukazati na prirodu mehanizma adsorpcije. Promena entalpije između 2 i 21 kJ/mol ukazuje na fizičku adsorpciju, dok se promena entalpije kod hemisorpcije nalazi u rasponu između 80–200 kJ/mol [299].

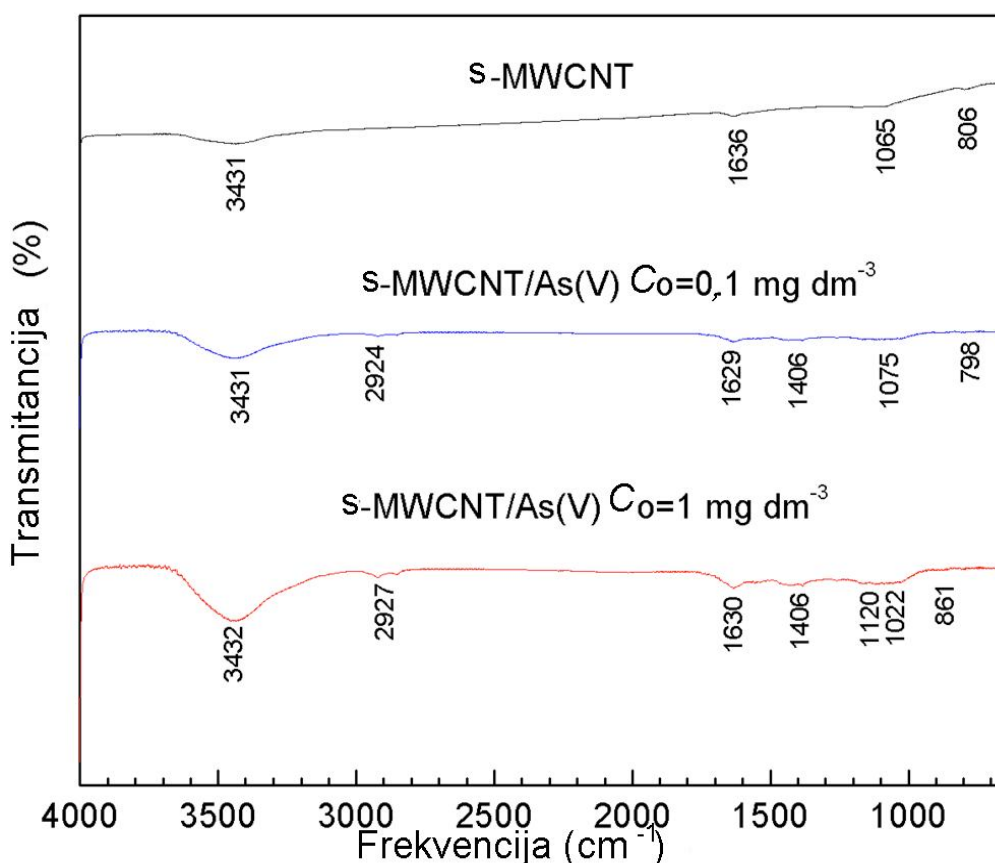
Dobijene vrednosti termodinamičkih parametara (tabela 4.5.) ukazuju da je pri adsorpciji As(V) na e-MWCNTs najverovatnije zastupljena fizisorpcija. Međutim sa Slike 4.6. i tabela 4.4. i 4.5., je uočljivo veliko povećanje kapaciteta adsorbenta sa porastom temperature i opadanje  $\Delta G$ , što ukazuje na zastupljenost i hemisorpcije. Takođe, rezultati ispitivanja uticaja pH vrednosti na proces adsorpcije (Slika 4.2.) ukazuju da je pri pH vrednosti manjoj od  $pH_{PZC}$  (5,91) zastupljena i elektrostatičko privlačenje. Na osnovu rezultata može se zaključiti da su tri mehanizma, elektrostatičko privlačenje, fizisorpcija i hemisorpcija, zastupljene kod adsorpcije As(V) na e-MWCNTs.

Kod adsorpcije As(V) na s- i o-MWCNTs, vrednosti termodinamičkih parametara (tabela 4.5.) ukazuju da su zastupljene i fizisorpcija i hemisorpcija.

#### 4.1.4. FTIR spektri ispitivanih materijala

Da bi se dobili odgovarajući podaci o mehanizmu adsorpcije As(V) na ispitivanim adsorbentima, snimljeni su FTIR spektri s-MWCNTs, o-MWCNTs i e-MWCNTs, pre i nakon adsorpcije arsena iz rastvora ( $C_0=0,1$  i  $1 \text{ mg dm}^{-3}$ ); početna pH vrednost rastvora je bila 4. Dobijeni spektri prikazani su na Slikama 4.7., 4.8. i 4.9.

Pojava slabog pika na  $\approx 2924 \text{ cm}^{-1}$ , uočenog na FTIR spektru površine s-MWCNTs, nakon adsorpcije arsena (Slika 4.7.), može se pripisati –CH vibracijama istezanja kod –CH i –CH<sub>2</sub> grupe [306], a široke trake na  $798 \text{ cm}^{-1}$  ( $C_0=0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ ) i na  $861 \text{ cm}^{-1}$  ( $C_0=1 \text{ mg dm}^{-3}$ ) mogu biti pokazatelji promene strukture zbog adsorpcije As(V).

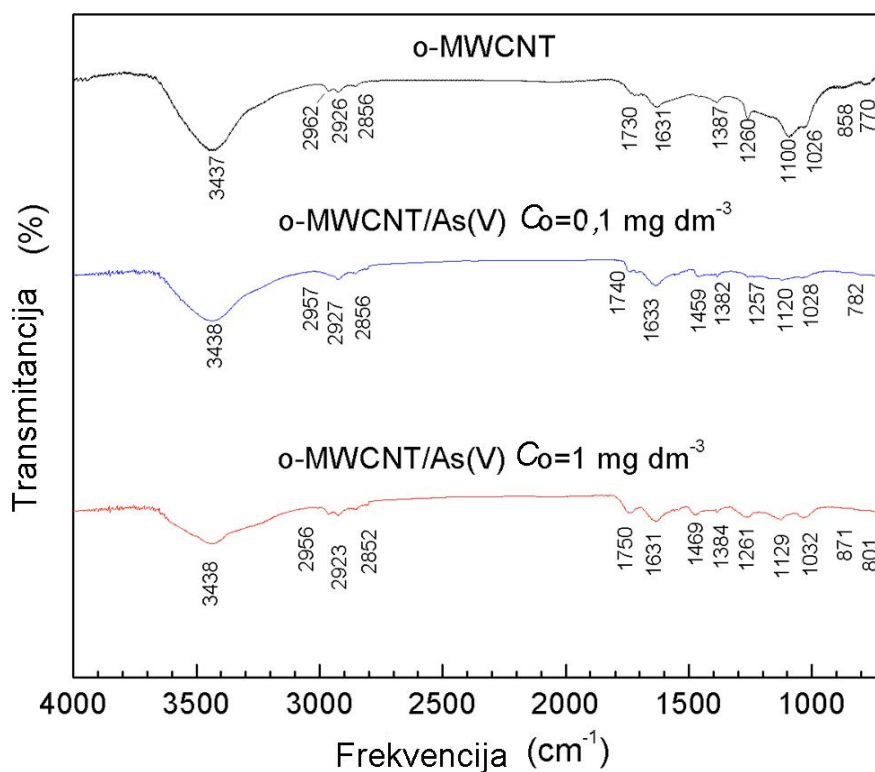


**Slika 4.7.** FTIR spektri za s-MWCNTs pre i posle adsorpcije iz rastvora raznih koncentracija As(V), ( $C_{0As(V)} = 0,1$  i  $1 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $m/V = 100 \text{ mg dm}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

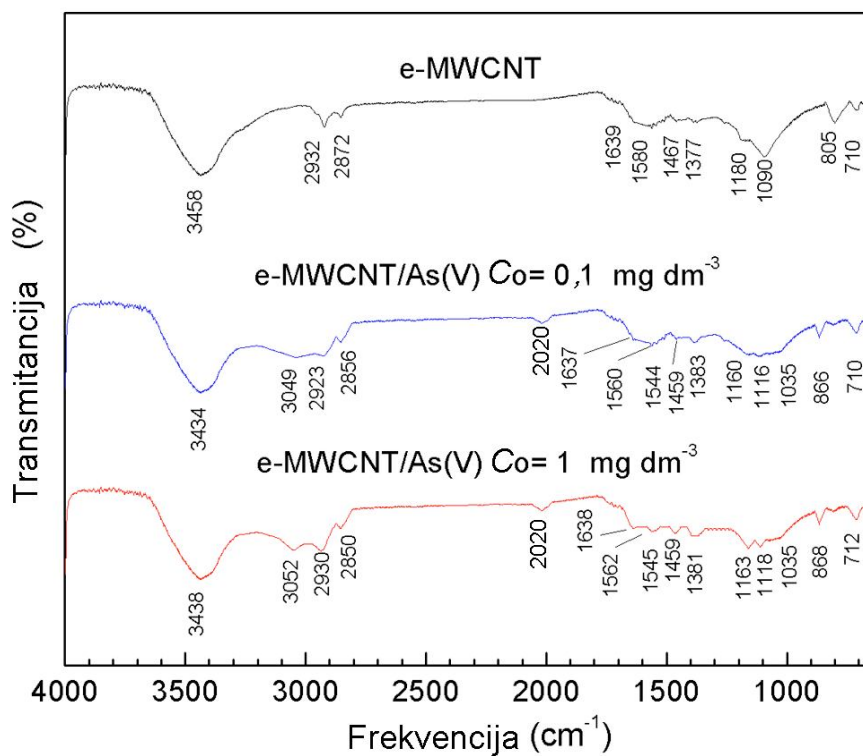
Mali pomeraj pikova na  $\approx 1260$  i na  $\approx 1730 \text{ cm}^{-1}$  ukazuje na učešće i karboksilnih grupa u građenju površinskog kompleksa sa As(V) (Slika 4.8.). Povećanje intenziteta traka na  $\approx 1384 \text{ cm}^{-1}$  i na  $\approx 1631 \text{ cm}^{-1}$  posledica je vibracija istezanja za asimetrične  $\text{vas}(\text{COO}^-)$  i simetrične  $\text{vs}(\text{COO}^-)$ , koje se preklapaju sa  $\text{C}=\text{C}$  i ukazuju da dolazi do promene elektronskih gustina karboksilatnog anjona pri adsorpciji različitih jonskih vrsta As(V). Pored toga, pik na  $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$  je skoro nestao, što ukazuje da fenolna grupa, jonizovana ili nejonizovana, verovatno učestvuje u kompleksiranju sa  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  jonom. Spektri nakon adsorpcije pokazuju široke i slabe trake na  $782 \text{ cm}^{-1}$  ( $C_0 = 0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ ) i na  $801$  i  $871 \text{ cm}^{-1}$  ( $C_0 = 1 \text{ mg dm}^{-3}$ ).

Najintenzivnije promene u pomeranju vrednosti frekvencija i promene intenziteta primećene su na FTIR spektrima e-MWCNTs nakon adsorpcije arsena. Široka traka na  $\approx 1639 \text{ cm}^{-1}$  odgovara valencionim ( $\text{C}=\text{O}$ ) vibracijama istezanja (amidna traka I), trake na  $\approx 1580$  i  $1180 \text{ cm}^{-1}$  odgovaraju N-H u ravni i C-N vibracijama istezanja i pomerene su ka nižim frekvencijama (Slika 4.9.).





**Slika 4.8.** FTIR spektri za o-MWCNTs pre i posle adsorpcije iz rastvora raznih koncentracija As(V), ( $C_{0As(V)}=0,1$  i  $1 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $m/V=100 \text{ mg dm}^{-1}$ ,  $\text{pH}=4$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ).



**Slika 4.9.** FTIR spektri za e-MWCNTs pre i posle adsorpcije iz rastvora raznih koncentracija As(V), ( $C_{0As(V)}=0,1$  i  $1 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $m/V=100 \text{ mg dm}^{-1}$ ,  $\text{pH}=4$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ).

Pored toga, traka na  $\approx 800 \text{ cm}^{-1}$  odgovara  $\text{NH}_2$  deformacionim vibracijama van ravni. Shodno tome, vibracije istezanja nekompleksiranih/neprotonovanih anjona  $\text{As(V)}$  se nalaze na višoj vrednosti frekvencije ( $\approx 866 \text{ cm}^{-1}$ ), dok se vibracije istezanja vezanih jona nalaze na nižoj frekvenciji ( $\approx 710 \text{ cm}^{-1}$ ) [307]. Široke trake na  $\approx 3439 \text{ cm}^{-1}$  (Slika 4.9.), potiču od  $\text{NH}_2$ , asimetričnih i simetričnih vibracija istezanja amino grupa, koje su preklapljene sa O-H vibracijama istezanja i nisu značajne za opisivanje procesa adsorpcija arsena. Kao posledica protonovanja amino grupe i verovatno zbog interakcije sa arsenatnim vrstama, javljaju se nove trake na  $\approx 3050 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\approx 2020 \text{ cm}^{-1}$  i  $1459 \text{ cm}^{-1}$ , koje potiču od vibracija istezanja i savijanja amonijum grupe prisutne u nastalom kompleksu arsena. Prisustvo arsena na adsorbentu potvrđeno je i pojavom pika na frekvenciji  $\approx 868 \text{ cm}^{-1}$  [308].

#### 4.1.5. Desorpcija

Eksperimenti desorpcije su vršeni korišćenjem o- i e-MWCNTs, na kojima je prethodno adsorbovan  $\text{As(V)}$ , po postupku opisanom u eksperimentalnom delu, rastvorom natrijum-hidroksida različitih koncentracija (tabela 4.6.). Najefikasniji je bio rastvor koncentracije 0,1 M NaOH za oba adsorbenta, o- i e-MWCNTs. Desorpcija je efikasnija na visokim pH vrednostima jer su  $\text{As(V)}$  joni deprotonovani i lako se zamenjuju sa hidroksilnim jonima.

**Tabela 4.6.**  
Desorpcija  $\text{As(V)}$  sa o- i e-MWCNTs.

$C_{\text{NaOH}}$ ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	Desorbovan $\text{As}$ (%)	
	o-MWCNTs	e- MWCNTs
0,01	29	56
0,05	33	66
0,10	40	71

Količina od oko 70 %  $\text{As(V)}$  je desorbovana sa e-MWCNTs, sa najkoncentrovanim rastvorom natrijum-hidroksida, dok je preostalih 30 % snažno vezano za površinu. Rezultati ispitivanja uticaja pH vrednosti na adsorpciju  $\text{As(V)}$  i termodinamički parametri određeni proračunom, ukazuju da se tokom adsorpcije  $\text{As(V)}$  verovatno odigravaju dva mehanizma, fizisorpcija i elektrostatička interakcija kao povratni procesi, tako da je moguće desorbovati oko 70 % vezanog  $\text{As(V)}$ . Nepovratno je vezano 30 %  $\text{As(V)}$  na e-MWCNTs, što ukazuje na moguće uspostavljanje nepovratne veze između  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$

jona i kiseoničnih grupa na površini ovog adsorbenta [308]. Na osnovu rezultata ispitivanja (kinetika, termodinamika, nepotpuna desorpcija), pretpostavlja se da je jedan od mehanizama uključenih u vezivanje As(V) za e-MWCNTs hemisorpcija.

Stepen desorpcije dobijen za o-MWCNTs je bio znatno manji, samo je 40 % desorbovano sa 0,1 M NaOH, ukazujući da je visok procenat As(V) snažno, nepovratno adsorbovan. Za o-MWCNTs, hemisorpcija je dominantan mehanizam, koji podrazumeva interakcije sa fenolnim i karboksilnim grupama, kao što su pokazali FTIR spektri, posle adsorpcije (Slika 4.8.).

#### 4.1.6. Adsorpcija As(V) iz realnih uzoraka vode za piće

U cilju ispitivanja uticaja konkurentnih jona, prisutnih u realnim uzorcima, eksperiment sa e-MWCNTs je urađen korišćenjem vode za piće sa rastvorom As(V) ( $C_0 = 89 \mu\text{g dm}^{-3}$ ), na različitim pH vrednostima. U okviru ovog dela ispitivanja, staklene bočice od  $10 \text{ cm}^3$  sa  $5 \text{ cm}^3$  rastvora As(V) i 0,5 mg adsorbenta su ultrazvučno tretirane tokom 45 minuta, na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 4.7.

Očigledno je da pH vrednost, u realnom uzorku vode za piće sa As(V), u velikoj meri utiče na stepen izdvajanja As(V) iz vode (tabela 4.7.). Upoređujući dobijene rezultate sa rezultatima dobijenim sa čistim rastvorom As(V) (Slika 4.2.), uočljivo je da pri pH vrednosti 4 prisutni joni imaju veoma mali uticaj (5 %) na stepen izdvajanja As(V) na e-MWCNTs.

**Tabela 4.7.**

Stepen uklanjanja As(V) i koncentracije ispitivanih jona u rastvoru pre i posle adsorpcije na e-MWCNTs.

Ispitivani uzorak	pH	uklanjanje As (%)	Koncentracija ispitivanih elemenata ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )								
			Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Si	P
voda za piće	pre adsorpcije		0,2	6,2	2,3	25,6	733	3,3	47	2700	10
$C_{0[\text{As(V)}]} = 89 \mu\text{g dm}^{-3}$	4,2	89%	0	5,2	2,3	16	400	2,3	3	2700	7,4
	6,6	15%	0	4,5	1,3	23	341	2	2,6	2500	8,2
	8,3	7%	0,2	1,7	1	25	108	0,5	4	2200	9,2

Sa porastom pH vrednosti dolazi do velikog povećanja njihovog uticaja (>70 %) na stepen izdvajanja As(V) na adsorbentu, najverovatnije zbog promene osobina površine adsorbenta i jonskih vrsta As(V) prisutnih u rastvoru, uz taloženje različitih hidrok-

sida na površini adsorbenta, koji su razlog za smanjenje količine vezanog As(V) za e-MWCNTs.

Promena koncentracije fosfora i silicijuma je bila zanemarljiva, ali je primećen značajan pad koncentracije Cr, na pH vrednostima 4,2 i 6,6. Neophodno je istaći da se smanjenje koncentracije Cu, Zn, Cd i Pb u rastvoru odvija istovremeno sa adsorpcijom As(V). U nedavno objavljenim istraživanjima pokazano je da su e-MWCNTs efikasne za uklanjanje Cd i Pb [299, 300].

Budući da e-MWCNTs, od ukupnog broja funkcionalnih grupa, sadrže 3,22 mmol g<sup>-1</sup> kiselih i 1,15 mmol g<sup>-1</sup> baznih mesta [299], iz dobijenih rezultata uočljivo je da su i kisele i bazne grupe odgovorne za adsorpciju i katjona i anjona. Na osnovu rezultata ispitivanja, dobijenih u okviru ovog dela eksperimentalnog rada, zaključeno je da e-MWCNTs imaju značajan potencijal za primenu kao adsorbent za uklanjanje As(V), kao i za neke katjone.

## 4.2. Adsorpcija arsena na o- i e-MWCNTs modifikovanim gvoždem

### 4.2.1. Karakterizacija materijala

Detaljna karakterizacija s-, o- i e-MWCNTs, pomoću FTIR, TGA i elementarne analize, kao i njihove fizičko-hemijske osobine, nedavno su ispitane [299]. Ukupne količine kiselih i baznih mesta, kao i količine pojedinačnih grupa (karboksilnih, laktonskih, fenolnih, amino) na površini nanocevi kvantitativno su određene metodom Boehmove titraciju i Kaiserovim testom [299]. Sve ove grupe, uvedene na površinu e-MWCNTs, mogu da obezbede brojne lokacije za vezivanje gvožđa.

e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> okarakterisane su određivanjem slobodnih površina, bez gvožđa i korišćenjem BET, FTIR, XRD, SEM i TEM tehnike.

#### *Određivanje hidrofobnosti površine e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup>*

Za određivanje slobodnih površina na adsorbentu, bez nataloženog gvožđa (goetita), iskorišćeno je svojstvo jakog afiniteta MWCNTs za adsorpciju policikličnih aromatičnih ugljovodonika [308] i anilina [309], jer modifikovane MWCNTs mogu da adsorbuju nepolarne [308] i polarne [310] aromatične molekule, u zavisnosti od svojih površinskih osobina. Kvantitativnom procenom hidrofobnosti površine, dobija se koristan pokazatelj slobodnih površina adsorbenta, koje nisu uključene u proces adsorpcije As(V) iz vodenog rastvora.

Određivanje hidrofobnosti adsorbenta je rađeno u šaržnim uslovima, na 25 °C, po ranije primenjenoj metodi [308], u opsegu početnih koncentracija naftalina 50-5000 ng dm<sup>-3</sup>. U erlenmajer od 50 ml sipano je 20 ml rastvora metanol-naftalin/voda (u odnosu 50/50) i dodato je 1,0 mg adsorbenta; disperzija je zatim mešana na magnetnoj mešalici. Nakon postizanja ravnoteže (3 sata), uzorak je centrifugiran i filtriran, kako bi se obezbedilo odvajanje čestica MWCNTs. Adsorbovana količina naftalina je određena kao razlika početne i ravnotežne koncentracije naftalina u rastvoru posle filtracije. Ravnotežna koncentracija je izmerena određivanjem apsorbanacije rastvora na 280 nm, koristeći UV-Vis spektrofotometar Shimadzu 1700A.

Na osnovu određenog kapaciteta adsorbenta za naftalin i poznate površine s-MWCNTs, procenjena je hidrofobna površina adsorbentata, o-, e-MWCNTs, e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> (tabela 4.8.). Rezultati su pokazali da i posle modifi-

kacije gvožđe(III)-oksidom postoje slobodne hidrofobne površine, koje nisu pod goetitom, na ispitivanim adsorbentima.

Adsorpcioni kapacitet s-MWCNTs za As(V) i As(III) su zanemarljivi, a slični kapaciteti dobijeni su i objavljeni nedavno, za As(V)  $23 \mu\text{g g}^{-1}$  i za As(III)  $10 \mu\text{g g}^{-1}$  [251]; dobijeni rezultati ukazuju da hidrofobne površine verovatno nisu uključene u proces adsorpcije arsena. Ova pretpostavka, da slobodna – hidrofobna površina, na kojoj nije istaložen gvožđe(III)-oksid, ne učestvuje u adsorpciji As(III) i As(V), je bila uključena u modelovanje procesa adsorpcije (DLM model) primenom računarskog programa MINTEQ.

### ***BET analiza površine adsorbenta***

Prosečna specifična površina, zapremina pora i prosečan prečnik pora e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> određeni su BET analizatorom površine, a podaci su dati u tabeli 4.8. Dobijena BET površina e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> je  $198,54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , što je u saglasnosti sa rezultatima drugih istraživača [251], a nešto veća vrednost specifične površine od  $240,88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  i značajno veća poroznost, je dobijena za e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup>.

**Tabela 4.8.**

BET specifična površina, poroznost i hidrofobne površine za s-, o-, e i gvožđe (III)-oksid modifikovane e-MWCNTs.

Adsorbent	Prosečna specifična površina <sup>a</sup> ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Prosečna zapremina pora <sup>a</sup> ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	Prosečan prečnik pora <sup>a</sup> (nm)	Hidrofobne površine <sup>b</sup> ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Gvožđe(III)-oksid površina <sup>c</sup> ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )
s-MWCNTs	187,6	0,75	16,09	-	-
o-MWCNTs	78,5	0,39	16,72	72,4	-
e-MWCNTs	101,2	0,54	21,25	95,4	-
e-MWCNTs/Fe <sup>2+</sup>	198,5	0,62	12,43	60,2	130
e-MWCNTs/Fe <sup>3+</sup>	240,9	1,03	17,08	88,4	180

a. Određena pomoću BET metode.

b. Određena pomoću UV metode.

c. Rezultati dobijeni iz modela površinskog kompleksiranja.

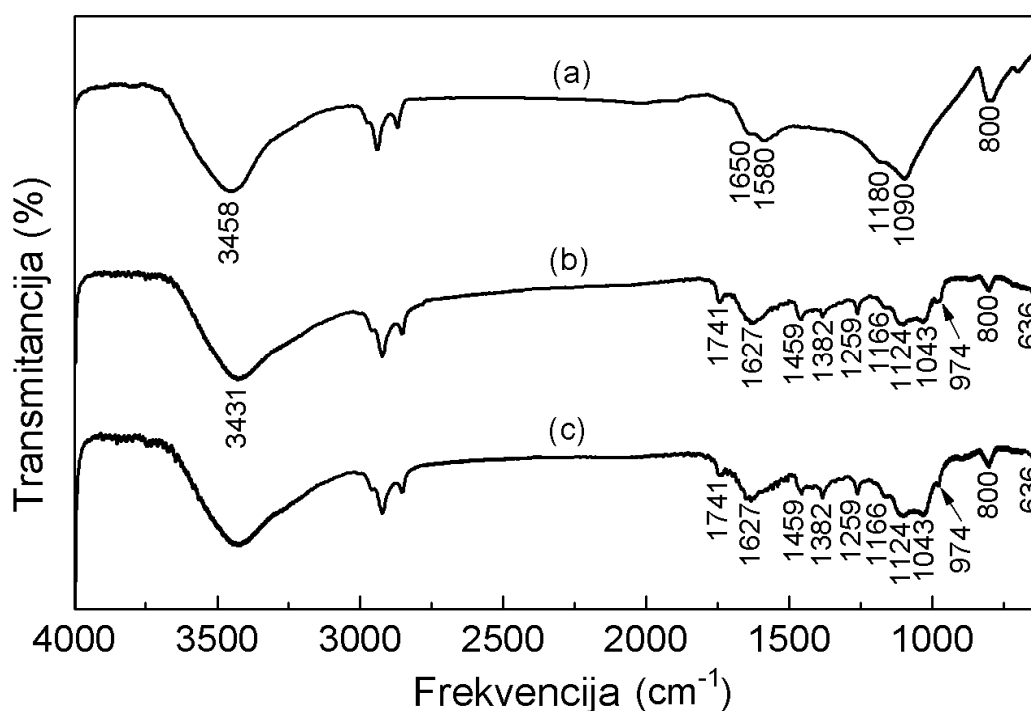
### ***FTIR analiza MWCNTs***

Analiza FTIR spektara obezbeđuje informacije o interakcijama i vezama koje se uspostavljaju između adsorbata i funkcionalnih grupa adsorbenta. Usled taloženja goetita na adsorbentu (e-MWCNTs), došlo je do pojave novih pikova, zbog uspostavljanja novih veza. Vezivanje arsena za površinu adsorbenta uslovalo je promenu intenziteta

pojedinih pikova, došlo je do pomeranja pikova, promene izgleda i/ili nestajanja nekih pikova. Promene u frekvenciji vibracija, izazvane interakcijom grupa adsorbata/adsorbenta su rezultat promene jačine veza. Pomeranje pikova ka nižim frekvencijama ukazuje na slabljenje, a prema višim frekvencijama na jačanje veze.

FTIR spektri za čiste adsorbente, e-MWCNTs, e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> prikazani su na Slici 4.10. Sa slike se može uočiti pojava novih pikova na spektrima (b) i (c), na frekvencijama 1124, 1043 i 974 cm<sup>-1</sup>, koji odgovaraju uspostavljenim Fe-OH vezama na adsorbentu [307], koje potiču od istaloženog goetita.

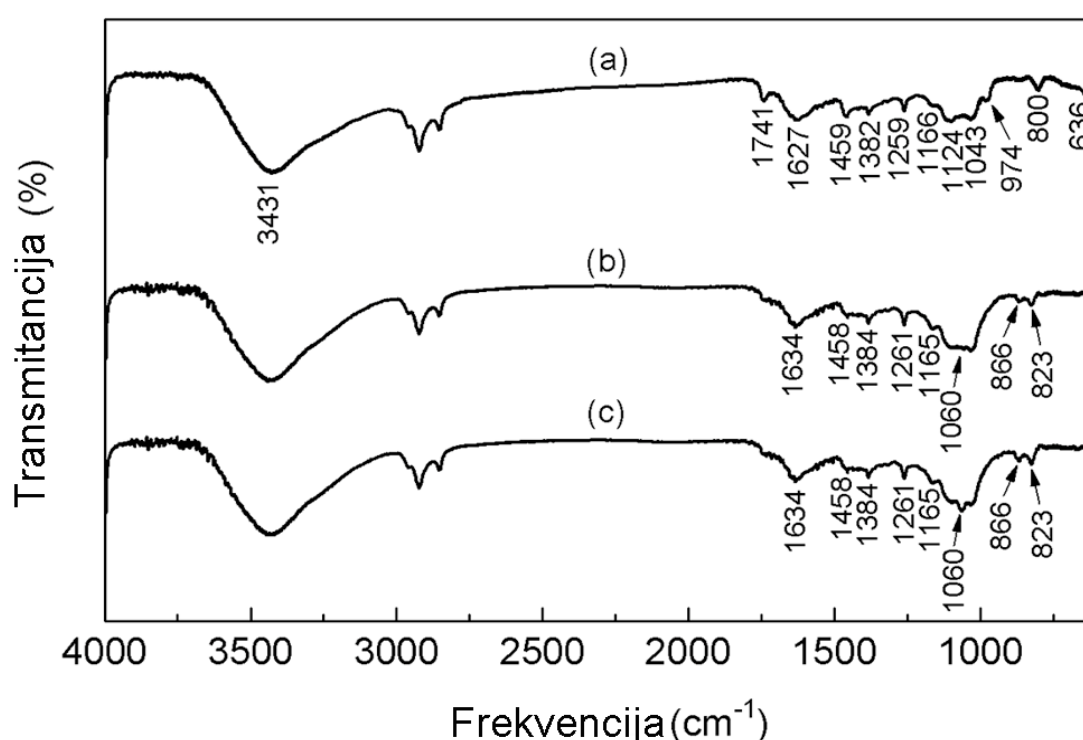
Na Slikama 4.11. i 4.12 prikazani su spektri e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup>, pre i posle adsorpcije As(V), iz rastvora različitih koncentracija.



**Slika 4.10.** FTIR spektri adsorbenata: (a) e-MWCNTs, (b) e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>, (c) e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup>.

Na Slici 4.11. može se uočiti postepeno slabljenje Fe-OH traka. Pikovi na 1124, 1043 i 974 cm<sup>-1</sup> (spektar a), smanjuju se sa povećanjem koncentracije As(V) u rastvoru (spektar b) i gotovo su nestali kada je koncentracija As(V) u rastvoru dostigla 4 mg dm<sup>-3</sup> (spektar c). Nova traka, koja odgovara vibracijama istezanja As-O vrsta arsena vezanih koordinatnim vezama, se pojavila na 823 cm<sup>-1</sup> [314] (spektar b) i njen intenzitet se povećava sa povećanjem količine vezanog As(V) (spektar c). Ova, nešto šira traka, uka-

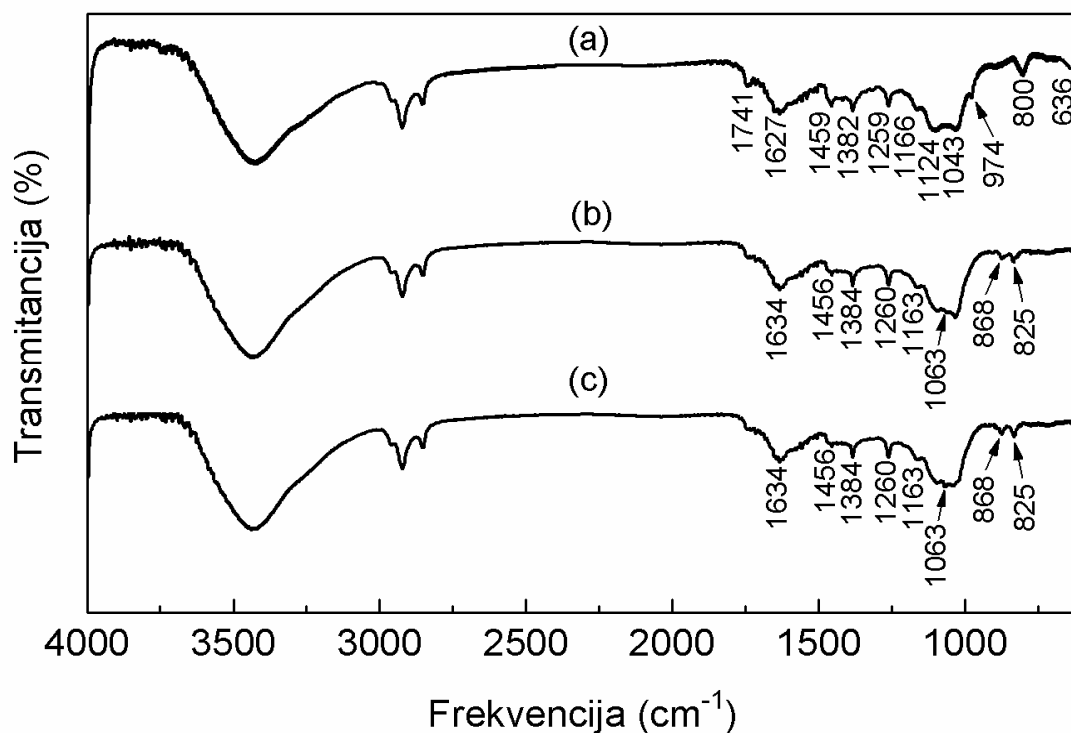
zuje na složeni mehanizam vezivanja As(V), koji uglavnom gradi površinski kompleks, na višoj frekvenciji, dok promene uočene na nižoj frekvenciji ukazuju na taloženje jedinjenja arsena na površini adsorbenta. Prema Myneni i saradnicima [306], konstanta jačine veze As-O-Fe raste sa povećanjem koordinacionog broja i slabi u odnosu na nekompleksirane As-O veze. Kraće rastojanje veza daje za rezultat jaču silu, a samim tim više frekvencije odgovarajućih veza u spektru. Zbog toga je frekvencija vibracija istezanja nekompleksiranih/neprotonovanih As-O-Fe na višoj frekvenciji ( $866\text{ cm}^{-1}$ ), dok se frekvencija vibracija na kompleksiranim As-O-Fe vezama nalazi na nižoj frekvenciji ( $823\text{ cm}^{-1}$ ).



**Slika 4.11.** FTIR spektri e-MWCNTs/ $\text{Fe}^{2+}$  pre (a) i posle adsorpcije iz rastvora koncentracije As(V)  $C_{[\text{As(V)}]}=1\text{ mg dm}^{-3}$  (b) i  $C_{[\text{As(V)}]}=4\text{ mg dm}^{-3}$  (c), ( $m/V=100\text{ mg dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}=4$ ,  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ ).

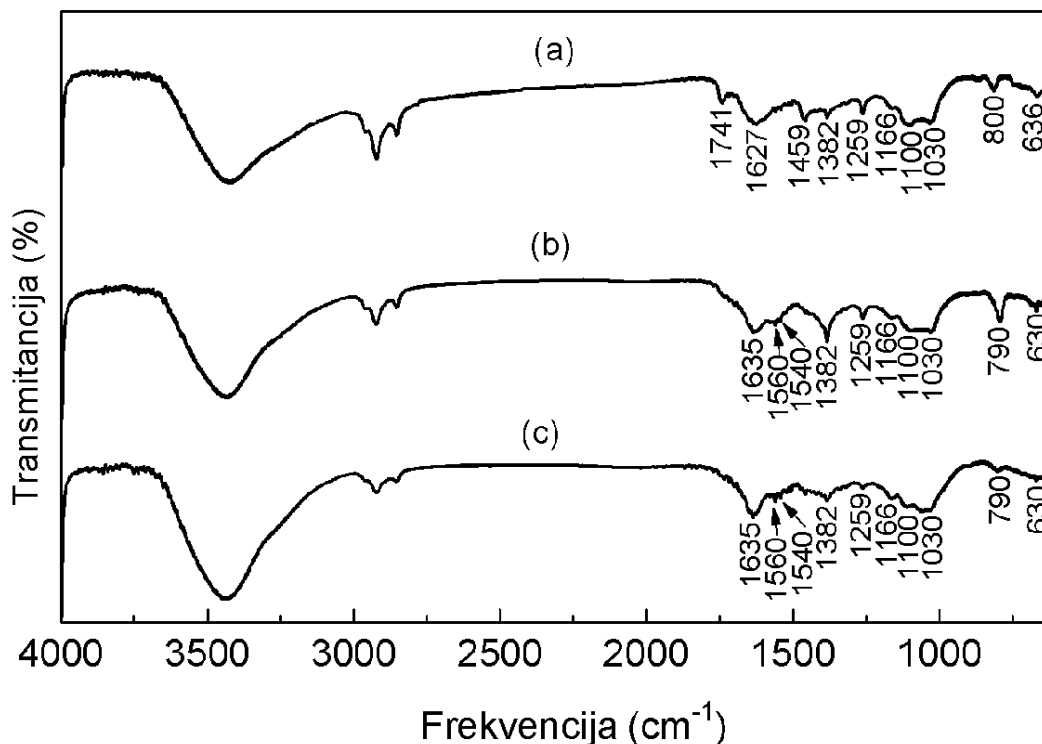
Poput analize FTIR spektara sa Slike 4.11., izvršena je i FTIR analiza spektara e-MWCNTs/ $\text{Fe}^{3+}$ , sa različitom količinom vezanog As (V) (Slika 4.12.). Razlike u odnosu na e-MWCNTs/ $\text{Fe}^{2+}$  spektar su zanemarljive i manifestuju se kao manja pomeranja ili manje promene intenziteta karakterističnih traka.





**Slika 4.12.** FTIR spekter za e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> pre (a) i posle adsorpcije iz rastvora koncentracije As(V)  $C_{[As(V)]0}=1 \text{ mg dm}^{-3}$  (b) i  $C_{[As(V)]0}=4 \text{ mg dm}^{-3}$  (c), ( $m/V= 100 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Za razliku od spektara za vezani As(V), prisustvo adsorbovanog As(III) je bilo teško uočiti na osnovu FTIR spektara, čak i na pH vrednosti 8, gde je postignut najveći stepen uklanjanja As(III) (Slika 4.13.). Adsorpcija As(III) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> se mogla identifikovati na osnovu trake na 790 cm<sup>-1</sup>, koja odgovara vibracijama istežanja As-O [306], što ukazuje na formiranje unutrašnjih-sfernih površinskih kompleksa. Traka na 630 cm<sup>-1</sup> može se pripisati Fe-O vibracijama i uspostavljanju veze As-O-Fe. Ovi rezultati ukazuju na to da FTIR metoda nije pogodna da se nedvosmisleno definišu trake koje odgovaraju slabo vezanom As(III) u obliku površinskog kompleksa.



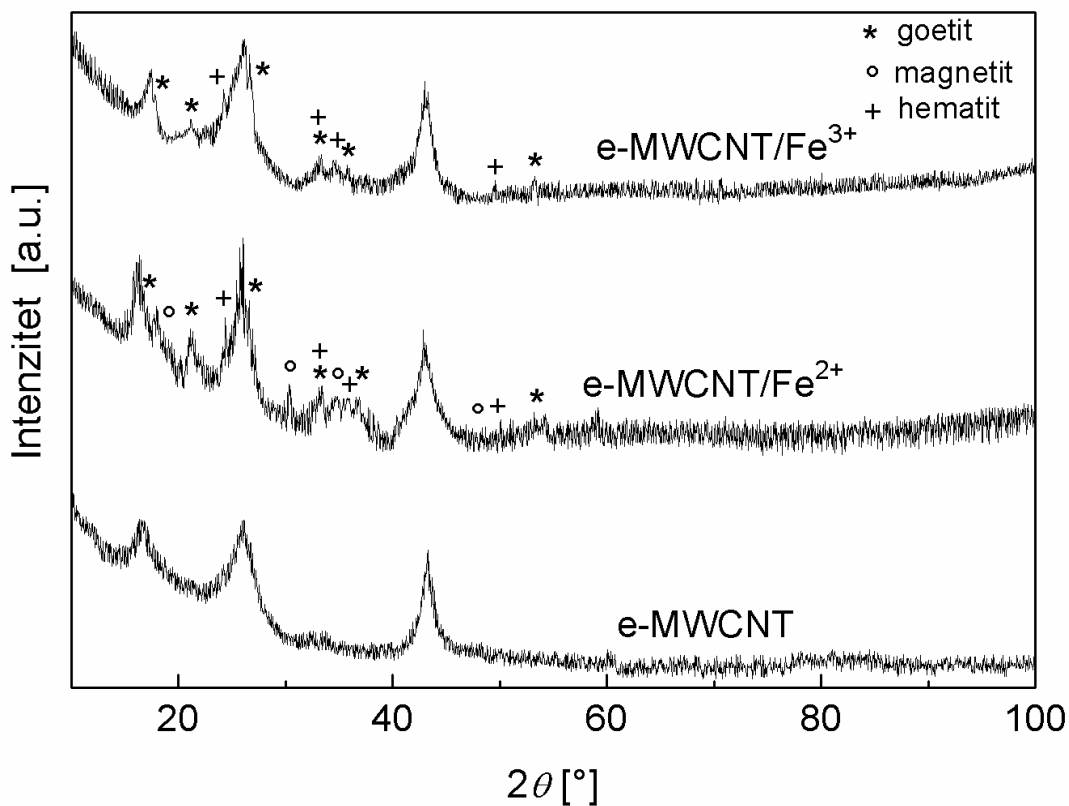
**Slika 4.13.** FTIR spektar za e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> pre (a) i posle adsorpcije rastvorom As(III) na različitim pH vrednostima, pH 4 (b) i pH 8 (c). ( $C_{[As(III)]0} = 1 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $m/V = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### ***XRD analiza Fe-modifikovanih MWCNTs***

XRD snimci uzoraka Fe modifikovanih MWCNTs su prikazani na Slici 4.14.; pik koji je uočljiv na  $2\theta=26,2^\circ$  ( $d$ -vrednost za 0,34 nm), odgovara rastojanju između zidova unutar MWCNTs. Osim toga, difrakcioni maksimum koji se javlja na  $2\theta=43,4^\circ$  ( $d=0,208 \text{ nm}$ ) se takođe pripisuje rastojanju između zidova MWCNTs [313]. Difrakcioni maksimumi na nižim uglovima ( $2\theta=16,6^\circ$ ,  $d=0,539 \text{ nm}$ ) se javljaju zbog nekih isparenih faza ugljenika [314].

Modifikacija e-MWCNTs je urađena taloženjem gvožđa, u procesu pri kome se izdvaja gvožđe(III)-oksid različitih hemijskih struktura, sastava i fizičkih karakteristika. Gvožđe(III)-oksid izdvojeno na adsorbentima je dominantno u formi goetita ( $\alpha$ -FeOOH). Sa XRD snimka je procenjeno da je sadržaj gvožđe(III)-oksida u obliku goetita 7 % mas. za e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i 3 % mas. za e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup>, koji je bitan za adsorpciju arsena i manji deo u obliku magnetita, hematita i raznih amorfnih oblika gvožđa. Ukupan sadržaj gvožđa na adsorbentima je određen pomoću ICP-MS tehnike, iz rastvora dobijenog kiselom digestijom uzorka materijala pomoću koncentrovane HNO<sub>3</sub>. On iznosi 8,4 % mas. za e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i 3,8 % mas. za e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup>. Rezultati ICP-

MS analize su u skladu sa podacima koji su dobijeni XRD tehnikom i potvrđuju sadržaj oksida gvožđa na površini e-MWCNTs.



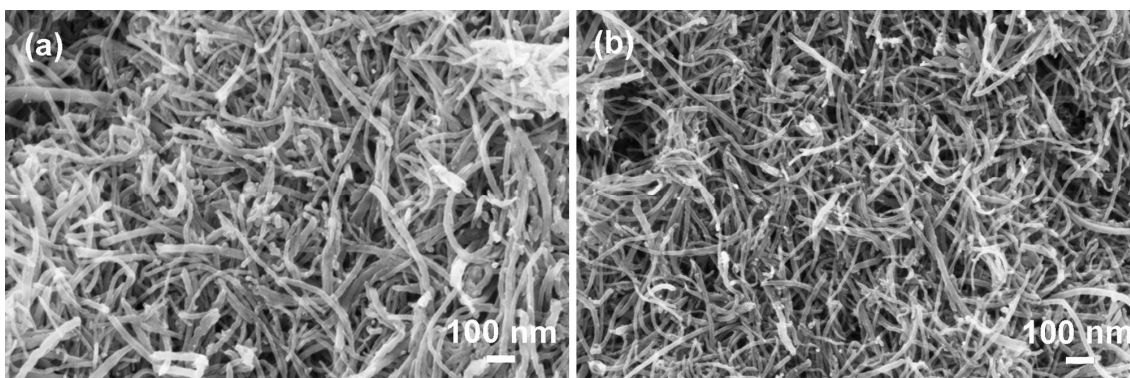
**Slika 4.14.** XRD snimak nefunkcionalizovane i gvožđe(III)-oksidom funkcionalizovane e-MWCNTs.

### **SEM analiza Fe-modifikovanih MWCNTs**

Rezultati ranijih istraživanja, u kojima je proučavana morfologija s-, o- i e-MWCNTs [135], pokazali su da je prosečan prečnik MWCNTs od 20 do 30 nm. Kod s-MWCNTs bočne strane su integrisane, glatke i formiraju krupne agregate srednjeg prečnika oko 5 μm, usled uspostavljanja Van der Valsovih sila između s-MWCNTs, dok su tragovi nečistoća i metalnih nanočestica različitih oblika i dimenzija pronađeni unutar nanocevi [135]. Za razliku od sirovih, oksidovane i amino-funkcionalizovane MWCNTs su deaglomerisane, zbog prisustva funkcionalnih grupa koje se međusobno elektrostatički odbijaju [135]. Naime, tretman MWCNTs sa jakim oksidacionim sredstvima je uticao na veliku degradaciju površine grafitnog materijala, što je dovelo do pojave defektnih mesta na cevima, bogatih funkcionalnim grupama i do smanjenja sadržaja nečistoća poreklom od ostataka katalizatora (nanočestice metala) kod o-MWCNTs i e-MWCNTs

što je i potvrđeno ICP-MS analizom rastvora dobijenog tretiranjem o-, e-MWCNTs sa azotnom kiselinom [135].

Upoređivanjem SEM fotografija e-MWCNTs iz ranijih istraživanja [135], sa odabranim fotografijama gvoždem modifikovanih e-MWCNTs, koje su urađene FE-SEM tehnikom, uočava se da je struktura zida cilindra i dalje ista kao kod e-MWCNTs i da je međuravanski razmak svih uzoraka ostao isti. Sa Slike 4.15. se može uočiti da e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> bolje međusobno prijanjaju nego e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup>, odnosno međusobno rastojanje između e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> je znatno smanjeno. Razlika u mikrostrukturi Fe-modifikovanih MWCNTs je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim BET metodom (tabela 4.8.). Prosečna površina, prosečna zapremina pora i prosečan prečnik pora su veći za e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> nego za e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> (tabela 4.8.). Ovo se može objasniti većom količinom vezanog gvožđa (tabela 4.12.) i nehomogenom distribucijom na površini e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>. Proces oksidacije prouzrokovao je manju degradaciju površine grafitne strukture i veću degradaciju krajeva i otvaranje nanocevi [135] (defektna mesta bogata funkcionalnim grupama). Visok afinitet jona gvožđa prema ovim funkcionalnim grupama [251] potpomaže lokalno vezivanje gvožđe(III)-oksida, čime takvo selektivno izdvajanje doprinosi taloženju na porama prisutnim kod e-MWCNTs.



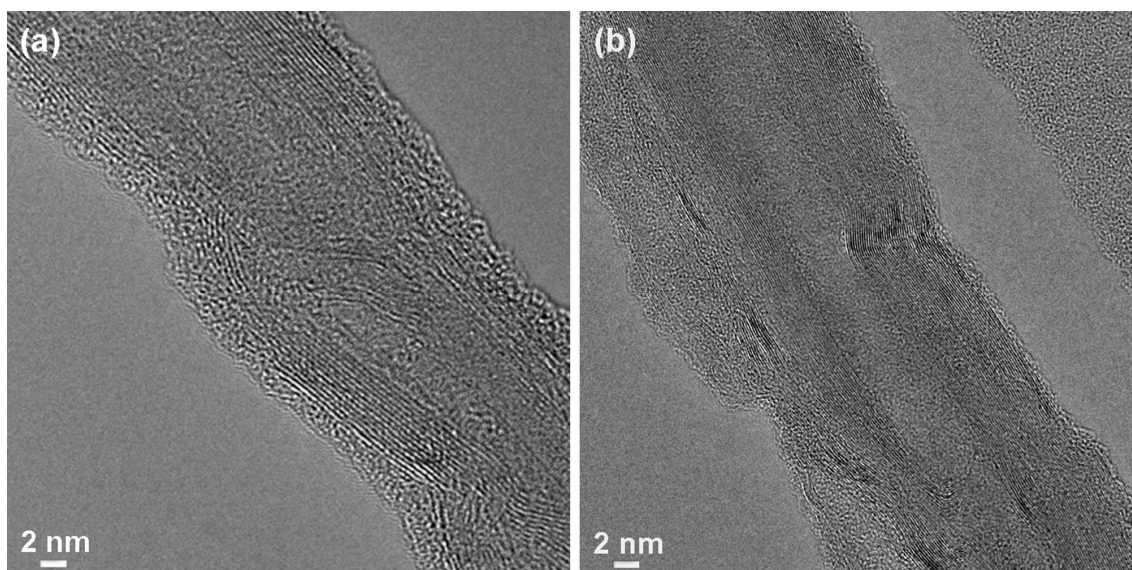
Slika 4.15. SEM fotografije (a) e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> i (b) e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>.

#### ***TEM analiza Fe-modifikovanih MWCNTs sa EDS analizom***

Morfologija Fe-modifikovanih MWCNTs materijala, pre i posle adsorpcije As(V), analizirana je TEM-om visoke rezolucije i odabrane fotografije su prikazane na Slikama 4.16. i 4.17.

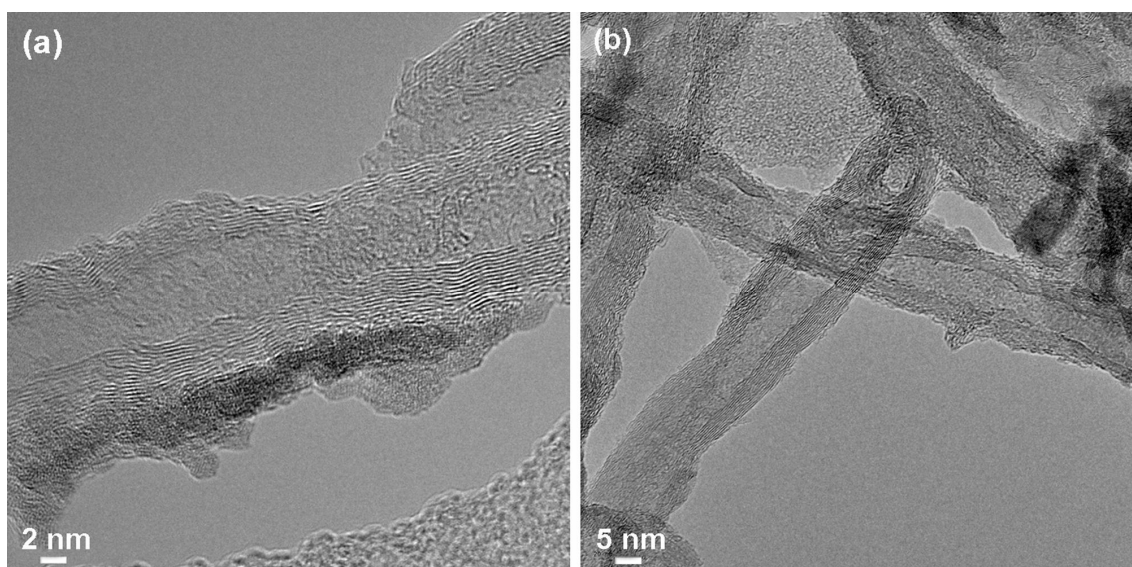
Poređenjem TEM fotografija e-MWCNTs i e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> (Slika 4.16.), uočava se da je bočni zid cevi nakon funkcionalizacije gvoždem naboran i mogu se detekto-

vati amorfna ispuščenja grafita unutar nanocevi i prevlake gvožđe(III)-oksida na spoljnim zidovima nanocevi.



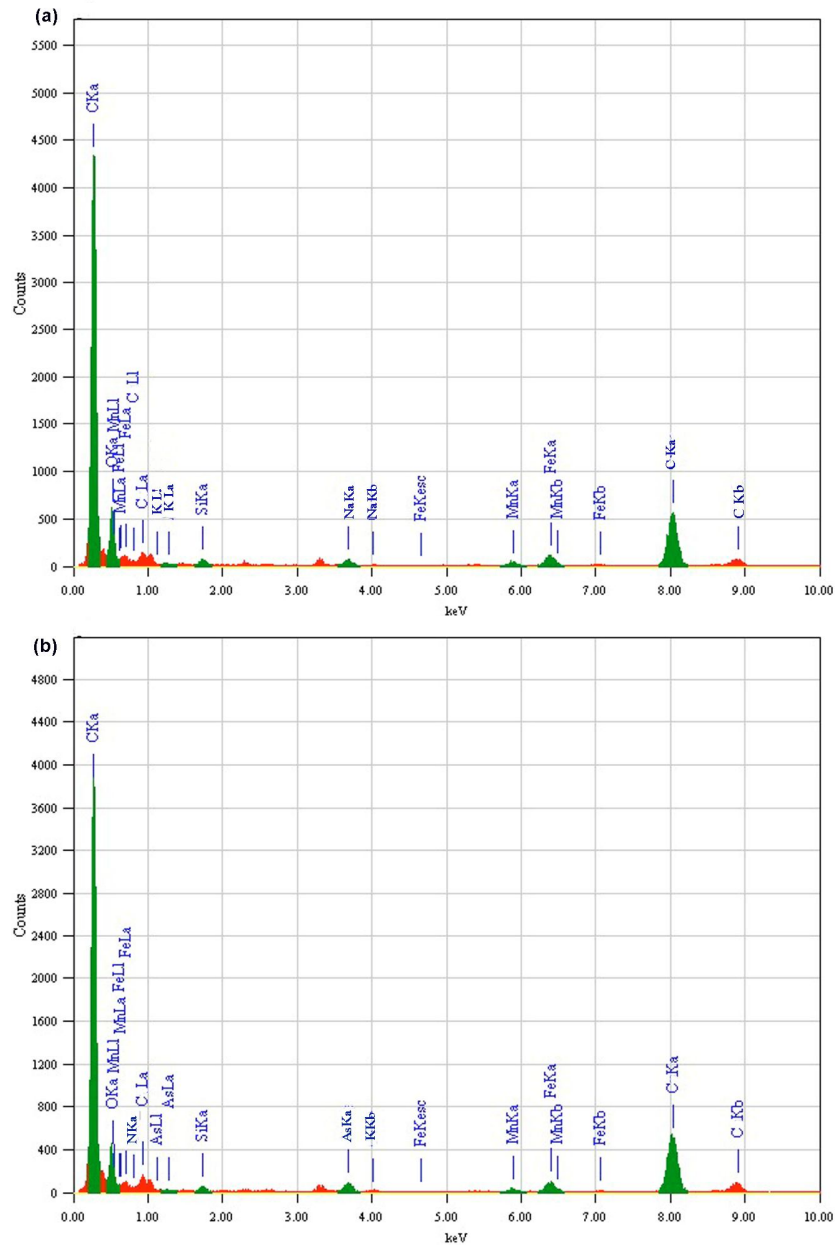
**Slika 4.16.** TEM fotografije (a) e-MWCNTs i (b) e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>.

Posle taloženja gvožđe(III)-oksida i adsorpcije arsena, uzorak e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>/As(V) (Slika 4.17.) ima sličnu morfologiju površine kao i e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> (Slika 4.16. b).



**Slika 4.17.** TEM fotografije (a) e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>/As(V) i (b) e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup>/As(V).

Na Slici 4.18. prikazan je EDS snimak površine adsorbenta e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>, pre (a) i posle (b) adsorpcije As(V); elementarni sastav površine adsorbenta je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim u prethodnim ispitivanjima (tabela 4.12.).



**Slika 4.18.** EDS snimak, (a) čistog adsorbenta e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i (b) nakon adsorpcije As(V).

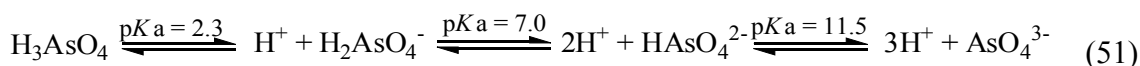
#### 4.2.3. Uticaj pH vrednosti, konkurentnih i ostalih jona i jonske jačine na adsorpciju As(V) i As(III)

Uticaj početne vrednosti pH<sub>i</sub> na adsorpciju As(V) i As(III) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> je predstavljen na Slici 4.19. Stepenn uklanjaња As(V), pomoću e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> je skoro konstantan u opsegu pH vrednosti 3-5, a zatim postepeno opada u opsegu pH vrednosti 5-6 i naglo opada u opsegu pH vrednosti 6-10. Za e-

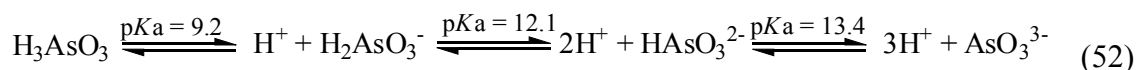
MWCNT/Fe<sup>3+</sup> stepen uklonjenog As(V) se postepeno smanjuje u opsegu pH 3-6 i naglo opada u opsegu pH vrednosti 6-10.

Najveći stepen uklanjanja As(III), za oba adsorbenta, je bio pri pH vrednosti 8, kao i kod prethodnih istraživanja [317] i ova vrednost je izabrana za adsorpcione eksperimente sa adsorbentom koji je pokazao bolje rezultate, e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>.

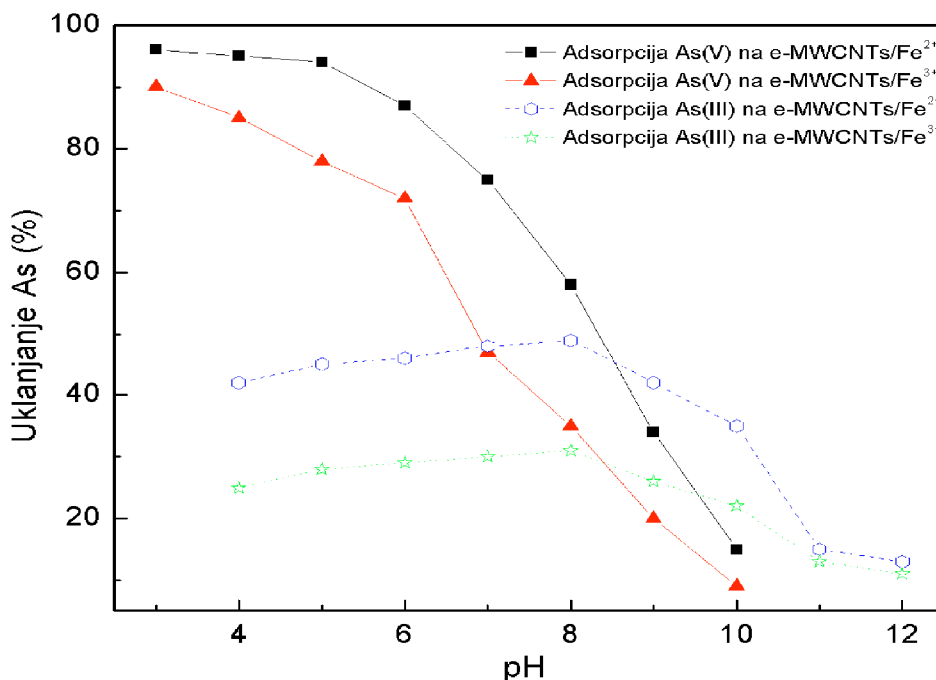
Disocijacija odgovarajućih kiselina As(V) i As(III) u vodenom rastvoru može se predstaviti nizom uzastopnih reakcija, sa karakterističnim konstantama disocijacije kiselina (*pKa*), kao što je prikazano sledećim hemijskim ravnotežama za H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>:



i za H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>:



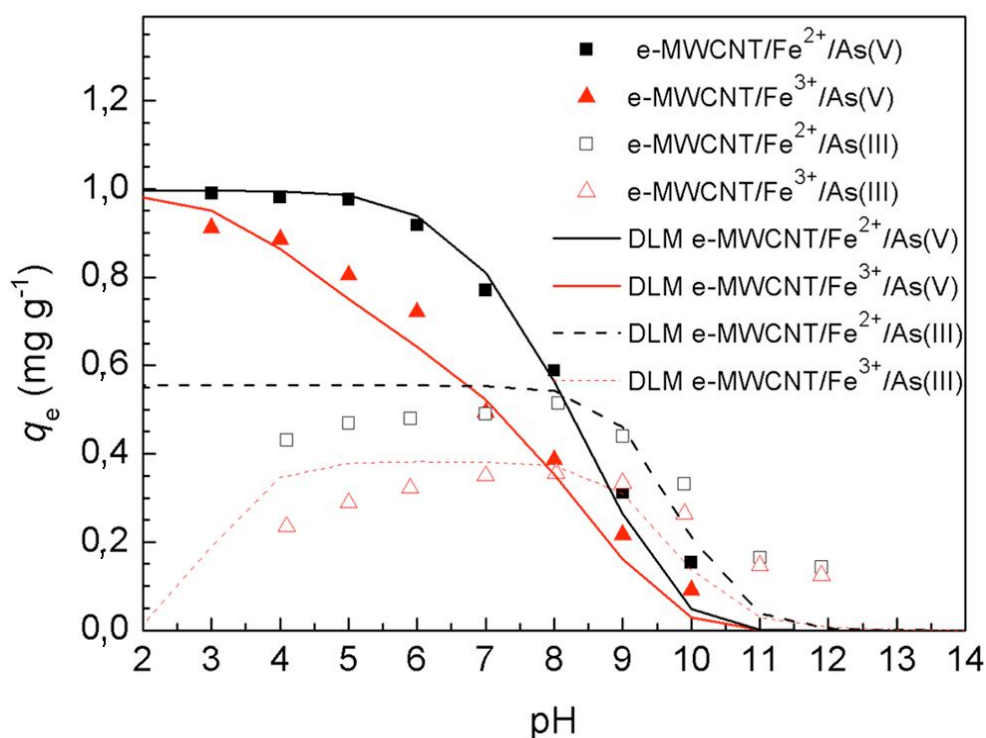
As(V) je prisutan u različitim anjonskim oblicima u širokom spektru pH vrednosti, od 2 do 14, a pri pH < 2 dominantan je molekulski oblik (jednačina 51 i Slika 2.1.). As(III) na pH < 8,0 (jednačina 52) je prisutan u molekulskom obliku, dok na višim pH vrednostima disosuje, gradeći anjonske oblike.



**Slika 4.19.** Uticaj početne pH vrednosti na adsorpciju As(V) i As(III) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup>.

Razlike u adsorpcionom ponašanju između ovih oblika arsena mogu se uglavnom pripisati: uticaju pH vrednosti na disocijaciji kiselina; uticaju pH vrednosti na naelektrisanje površine adsorbensa, gde pri vrednostima  $pH < pH_{PZC}$  (tabela 4.9.) pozitivno naelektrisane površine adsorbenta privlače anjone arsena [317] i razlikama u strukturi površinskih kompleksa.

Najbolje slaganje eksperimentalnih vrednosti je bilo sa DLM modelom, kod uticaja pH vrednosti na kapacitet ispitivanih adsorbenata (Slika 4.20.).

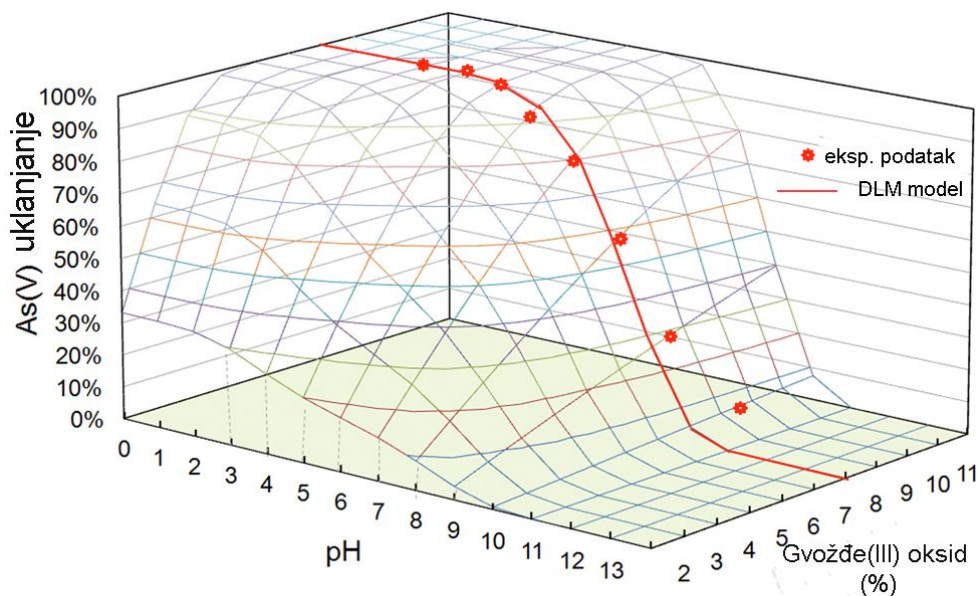


**Slika 4.20.** Promena adsorpcionog kapaciteta  $e-MWCNTs/Fe^{2+}$  i  $e-MWCNTs/Fe^{3+}$  u zavisnosti od pH vrednosti pri adsorpciji As(V) i As(III), eksperimentalni podaci i DLM model.

Takođe, uočeno je dobro slaganje ovog modela sa eksperimentalnim rezultatima za različite količine gvožđe(III)-oksida (goetita) na  $e-MWCNTs/Fe^{2+}$  (Slika 4.21.), koji su u skladu sa rezultatima snimanja XRD tehnikom kojom je procenjeno prisustvo 7 % gvožđe(III)-oksida u obliku goetita na ovom adsorbentu.

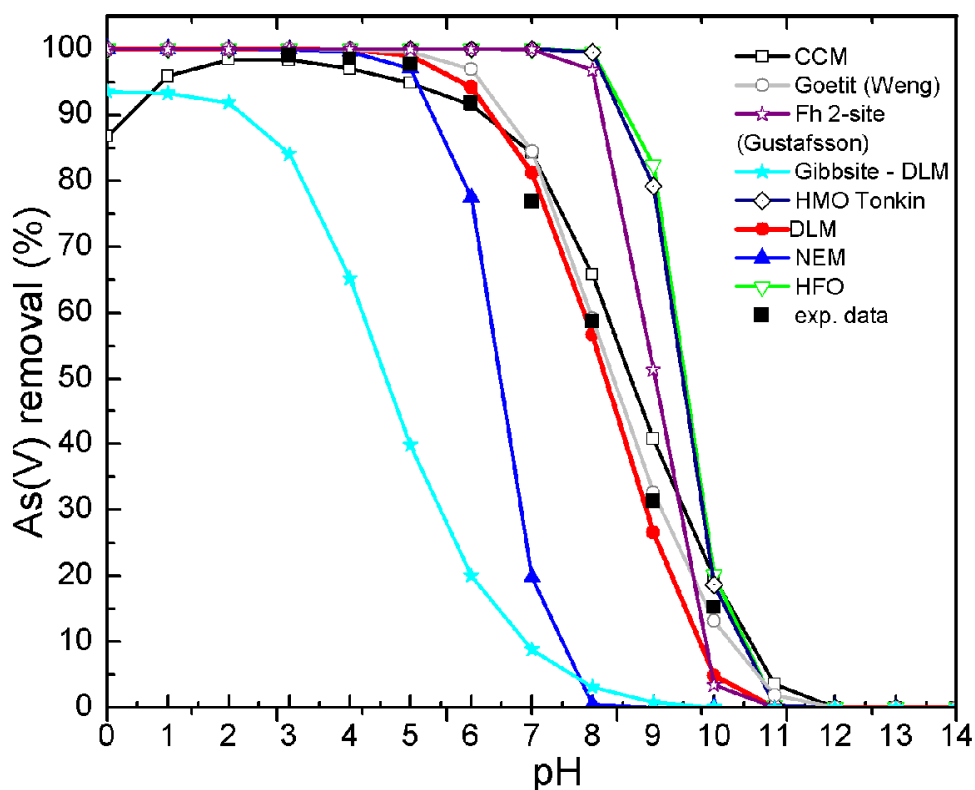
Sa Slike 4.21. uočljivo je dobro slaganje za As(V) primenom DLM modela. Takođe, dobro slaganje eksperimentalnih vrednosti i modela je dobijeno za As(V) i As(III), kod pH-zavisne adsorpcije upotrebom DLM modela (Slika 4.20.).





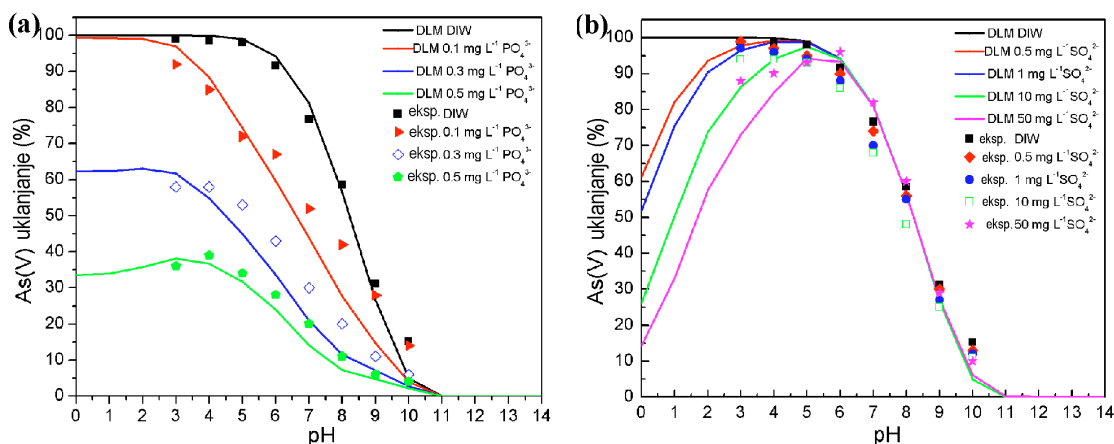
**Slika 4.21.** Teoretski (DLM model: 2,3 lokacije  $\text{nm}^{-2}$ ,  $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $0,07 \text{ g}$  gvožđe(III)-oksida  $\text{g}^{-1}_{\text{adsorbent}}$ ) i eksperimentalni podaci - procenat uklanjanja As(V) u funkciji od pH i količine gvožđe(III)-oksida.

Stepen uklanjanja As(V), primenom osam modela koji su uključeni u softverski paket MINTEQ, prikazan je na Slici 4.22.



**Slika 4.22.** Promena stepena uklanjanja As(V) na e-MWCNTs/ $\text{Fe}^{2+}$  u zavisnosti od pH vrednosti rastvora, eksperimentalni podaci i različiti modeli ( $C_{0\text{As(V)}} = 0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $m/V = 100 \text{ mg dm}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Pored toga, izvršena su opsežna eksperimentalna istraživanja i modelovanja u cilju ispitivanja uticaja konkurentnih i ostalih jona koji se mogu naći u vodi, na adsorpciju As(V): fosfatnih (Slika 4.23.a), sulfatnih (Slika 4.23.b), silikatnih (Slika 4.24.a), jonske jačine (Slika 4.24.b), kalcijuma (Slika 4.25.a) i magnezijuma (Slika 4.25.b).

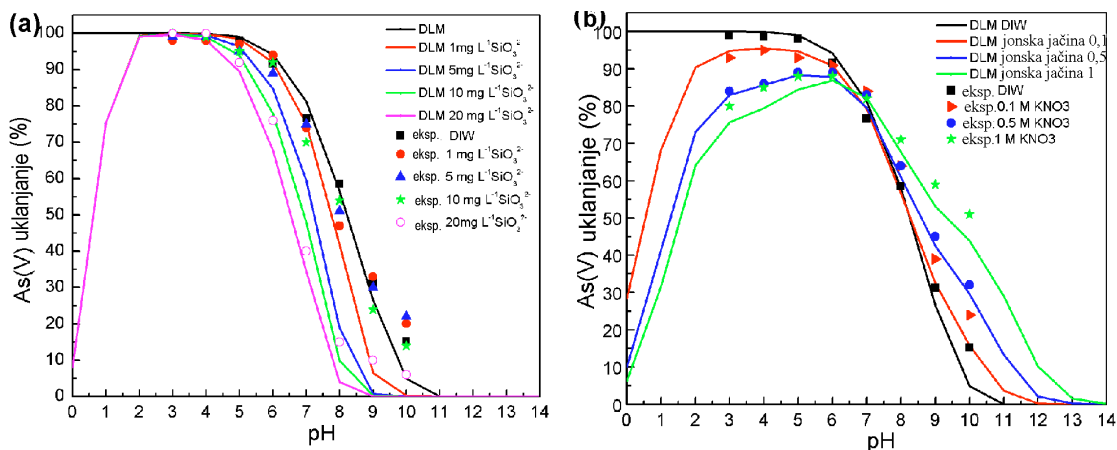


**Slika 4.23.** Uticaj konkurentnih anjona: (a) fosfata i (b) sulfata, na adsorpciju As(V) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> u funkciji od pH;  $C[As]_0 = 100 \mu\text{g dm}^{-3}$ ,  $m/V = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Prisustvo različitih jona u prirodnim vodama može uticati na adsorpciju arsena, jer se i oni mogu vezivati za adsorbent [319]. Rezultati ispitivanja su pokazali za većinu jona odsustvo ili samo blago pogoršanje adsorpcije As(V), međutim fosfatni joni u većoj i sulfatni joni u manjoj meri, doprinose značajnijem padu adsorpcionog kapaciteta,  $q_e \text{ As(V)}$ .

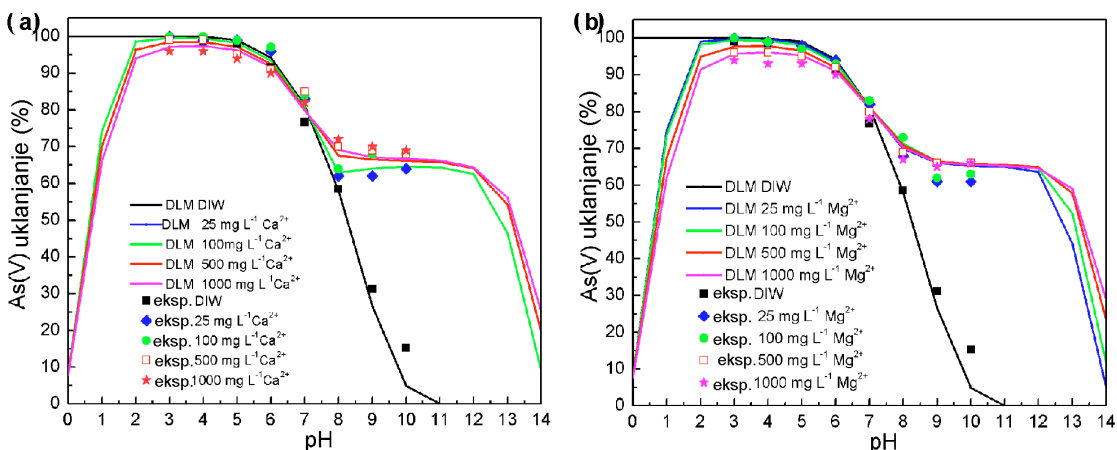
Fosfati imaju najveći uticaj na efikasnost uklanjanja As(V) jer se vezuju za ista adsorpciona mesta [315] na površini e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>. Kada je koncentracija fosfata u vodi viša od  $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ , značajno se smanjuje efikasnost adsorbenta za vezivanje As(V) (Slika 4.23.a). Koncentracije anjona, koji se takođe vezuju za adsorbent, su bile više od koncentracije arsena, što ukazuje da su adsorbenti u stanju da uklone razne vrste arsenata, čak i pri prisustvu značajnih koncentracija konkurentnih anjona. Uticaj jonske jačine rastvora je različit, u zavisnosti od pH vrednosti rastvora, nekada dovodi do povećanja, a nekada do pada adsorpcije As(V) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> (Slika 4.24.b), u zavisnosti od naelektrisanja nastalog kompleksa, naelektrisanja površine adsorbenta i naelektrisanja početnog liganda. Do pH vrednosti nultog naelektrisanja (7,5) sve vrednosti jonske jačine dovode do smanjenja uklanjanja As(V), a iznad pH vrednosti nultog naelektrisanja do povećanja uklanjanja As(V) iz rastvora. Sa porastom jonske jačina

dolazi do smanjenja uklanjanja jona As(V) iz rastvora, najverovatnije zbog uticaja elektrostatičkih sila joni nisu potpuno slobodni i ponašaju se kao da je njihova koncentracija manja, a time je smanjeno i uklanjanje [307, 320].



**Slika 4.24.** Uticaj (a) konkurentnih anjona – silikata i (b) jonske jačine, na adsorpciju As(V) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> u funkciji od pH,  $C[As]_0 = 100 \mu\text{g dm}^{-3}$ ,  $m/V = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Katjoni kalcijuma i magnezijuma u vodi podstiču uklanjanje As(V) na pH višoj od 8 (Slika 4.25.).



**Slika 4.25.** Uticaj katjona sadržanih u vodi: (a) kalcijuma i (b) magnezijuma, na adsorpciju As(V) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> u funkciji od pH  $C[As]_0 = 100 \mu\text{g dm}^{-3}$ ,  $m/V = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Promena pH vrednosti tokom adsorpcije je pokazatelj protonovanja/deprotonovanja površinskih funkcionalnih grupa, a odigrava se paralelno sa adsorpcijom arsena. Vrednosti pH<sub>i</sub> i pH<sub>z</sub> (tabela 4.9.) pokazuju da su procesi adsorpcije složeni i njihovi doprinosi promenama pH vrednosti su različiti za odgovarajuće početne vred-

nosti,  $pH_i$ . Razlike  $pH_z-pH_p$  su pozitivne pri nižim početnim  $pH$  vrednostima, povećanjem  $pH_i$  se smanjuju razlike  $pH$  vrednosti tako da su jednake pri  $pH_i$  7,2 za e-MWCNTs/ $Fe^{2+}$ , odnosno pri  $pH_i$  5,9 za e-MWCNTs/ $Fe^{3+}$ . Daljim povećanjem početnih  $pH$  vrednosti, razlike  $pH_z-pH_i$  su negativne. U opsegu  $pH_i$  od 3,0 do 5,0, procenat uklanjanja As(V) je bio u rasponu od 95,0 % do 99,0 %. Visoke mogućnosti uklanjanja mogu biti posledica ili povećanja Kulonove sile privlačenja između pozitivne površine adsorbenta ( $pH_i < pH_{PZC}$ ) i monovalentnog anjona  $H_2AsO_4^-$  ( $pK_{a1}$  2,3), ili reakcije sa ligandom i formiranje koordinacionih kompleksa.

**Tabela 4.9.**

Početna ( $pH_i \pm 0,1$ ) i završna ( $pH_z \pm 0,1$ ) vrednost i  $pH_{PZC}$  adsorbenta.

Adsorbent	$pH_i$	3.0	4.0	5.0	5.9	6.0	7.0	7.2	8.0	9.0	10.	$pH_{PZC}$
e-MWCNTs/ $Fe^{2+}$	$pH_z$	5,2	6,5	6,7	-	7,0	7,2	7,2	7,4	7,9	9,0	7,5
e-MWCNTs/ $Fe^{3+}$		3,6	5,1	5,7	5,9	6,1	6,2	-	6,5	7,4	9,9	6,8

Dva faktora su verovatno razlog za niži stepen adsorpcije As(V) pri višem  $pH$  na e-MWCNTs/ $Fe^{2+}$  i e-MWCNTs/ $Fe^{3+}$ .

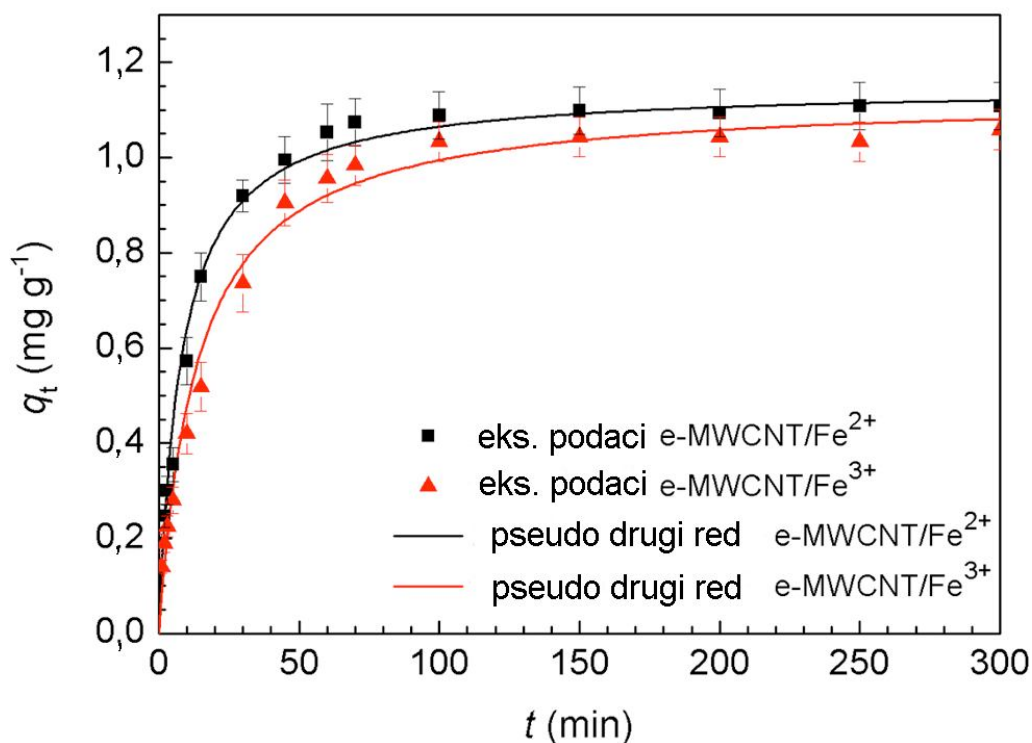
Jedan je uticaj  $pH$  vrednosti na stepen disocijacije  $H_3AsO_4$  i prisutne jonske vrste u rastvoru. Na visokim  $pH$  vrednostima prisutni dvovalentan  $HAsO_4^{2-}$  anjon je dominantan u rastvoru. Jaka odbojna Kulonova sila između negativne površine adsorbenta i negativno naelektrisanih vrsta arsena, na graničnom sloju čvrste površine i tečne faze, izaziva smanjenje kapaciteta adsorpcije na  $pH > pH_{PZC}$ .

#### 4.2.4. Kinetika adsorpcije

U cilju ispitivanja mehanizma adsorpcije As(V) i As(III) i određivanja reda reakcije i konstante brzine razmene čestica adsorbata, između rastvora i adsorbenta, korišćeni su različiti kinetički modeli, kojima bi mogli biti opisani eksperimentalni podaci. Vremenska zavisnost uklanjanja As(V) sa e-MWCNTs/ $Fe^{2+}$  i e-MWCNTs/ $Fe^{3+}$ , predstavljena na Slici 4.26., pokazuje da je povećanje kapaciteta vrlo brzo i 100 minuta je potrebno da se postigne kvantitativno uklanjanje As(V), sa oba adsorbenta.

Podaci, dobijeni tokom ispitivanja procesa adsorpcije, su analizirani linearnom i nelinearnom metodom najmanjih kvadrata, primenom jednačina pseudo-prvog, pseudo-drugog reda i modela unutarčestične difuzije. Sudeći prema regresionim koeficijentima, kinetički podaci imaju dobro slaganje sa jednačinom pseudo-drugog reda (jednačina

(32)), i pokazuju dobro slaganje  $q_e$  vrednosti (tabela 4.10.) sa rezultatima eksperimentalnog rada (Slika 4.26.).



**Slika 4.26.** Kinetika adsorpcija As(V) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> – eksperimentalni podaci i metoda nelinearnog uklapanja.

S obzirom na vrednosti konstante  $k_2$ , postizanje ravnoteže za adsorpciju As(V) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> je veoma brzo. Kinetički parametri dobijeni za As(V) i As(III) prikazani su u tabeli 4.10.; za oba modela, linearni i nelinearni, adsorpcija As(V) na e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> pri pH vrednosti 8 pokazuje veću brzinu u odnosu na pH vrednost 4, ali i niži adsorpcioni kapacitet, dok je za adsorpciju As(V) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> pri vrednosti pH 4 uočeno da je veća brzina i viši kapacitet. Brzina adsorpcije As(III) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> je manja u odnosu na As(V) i niži su adsorpcioni kapaciteti. Takođe, u nekim istraživanjima je primećeno da je kod adsorpcije As(III) na gvožđe(III)-oksidu vezanom na o-MWCNTs, niža brzina, ali su znatno niži i adsorpcioni kapaciteti [251]. Kinetika adsorpcije u sistemu tečno-čvrsto može biti pod kontrolom nekoliko nezavisnih procesa, odnosno stupnjeva, kao što su spoljašnja difuzija preko graničnog sloja oko čestice, difuzni transport u unutrašnjoj strukturi adsorbenta (intračestična difuzija), hemijska reakcija i dr. Generalno, prvi i poslednji koraci su brzi, a povr-

šinska difuzija i difuzija u unutrašnju strukturu čestica – pora, mogu da kontrolišu faktore ukupnog procesa.

Na veću brzinu prvog koraka moguće je da ima uticaj i reakcija sa ligandom, kojom se formiraju koordinacioni kompleksi na površini adsorbenta. Step en površinskog kompleksiranja vrsta arsena je brz proces, uglavnom reda milisekunde, bez obzira da li se formiraju monodentatni ili bidentatni površinski kompleksi [321].

**Tabela 4.10.**

Kinetički parametri jednačine pseudo-drugog reda za adsorpciju As(V) i As(III) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> – poređenje linearnih i nelinearnih metoda.

	Adsorbent	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$r^2$	pH
linearna metoda					
As(V)	e-MWCNTs/Fe <sup>2+</sup>	0,997±0,0238	0,045±0,0011	0,993	4
	e-MWCNTs/Fe <sup>3+</sup>	0,949±0,0254	0,037±0,0010	0,990	
	e-MWCNTs/Fe <sup>2+</sup>	0,671±0,0132	0,033±0,0006	0,998	8
	e-MWCNTs/Fe <sup>3+</sup>	0,486±0,0133	0,051±0,0014	0,989	
As(III)	e-MWCNTs/Fe <sup>2+</sup>	0,675±0,0195	0,019±0,0005	0,977	8
	e-MWCNTs/Fe <sup>3+</sup>	0,465±0,0139	0,036±0,0011	0,965	
nelinearna metoda					
As(V)	e-MWCNTs/Fe <sup>2+</sup>	1,139±0,0272	0,044±0,0011	0,997	4
	e-MWCNTs/Fe <sup>3+</sup>	1,085±0,0291	0,036±0,0009	0,994	
	e-MWCNTs/Fe <sup>2+</sup>	0,767±0,0151	0,032±0,0005	0,999	8
	e-MWCNTs/Fe <sup>3+</sup>	0,555±0,0152	0,050±0,0013	0,993	
As(III)	e-MWCNTs/Fe <sup>2+</sup>	0,772±0,0223	0,019±0,0004	0,981	8
	e-MWCNTs/Fe <sup>3+</sup>	0,532±0,0159	0,035±0,0010	0,969	

Poznato je da adsorpciju kontroliše nekoliko činilaca, uključujući sledeće:

- difuzija adsorbata iz rastvora do filma oko čestice (adsorbenta),
- difuzija iz filma do površine same čestice (spoljna difuzija),
- difuzija sa površine u unutrašnjost čestica (površinska ili difuzija putem pora) i
- može se zasnivati na nekoliko mehanizama poput, fizičko-hemijske adsorpcije, jonske izmene, taloženju i kompleksiranju [261, 284].

Kod međučestične difuzije, difuzija adsorbata u strukturu adsorbenta je korak koji ograničava brzinu adsorpcije. Prilikom adsorpcije adsorbata na adsorbent, najpre se javlja masovna difuzija, zatim otpor spoljnom prenosu mase i na kraju intrapartikularni (unutarčestični) otpor prenosu mase. Prema tome, dostignuti stepen adsorpcije u ravnoteži je pod kontrolom film difuzije ili čestične difuzije, međutim, između ova dva razli-

čita mehanizma ne postoji oštra granica [284]. U jednačini (53), linearna pogonska sila je iskorišćena za definisanje adsorpcije, koja je kontrolisana čestičnom difuzijom:

$$\ln(1 - \alpha) = -k_p t \quad (53)$$

$\alpha$  je konstanta ravnoteže adsorbata (jednačina 54),  $k_p$  je konstanta brzine unutar čestične difuzije,  $t$  je vreme, a  $\ln(1-\alpha)$  je mera unutar čestične difuzivnosti.

$$\alpha = \frac{[M]_t^{n+}}{[M]_{\infty}^{n+}} \quad (54)$$

$M$  predstavlja adsorbat,  $n+$  adsorbovanu količinu adsorbata u trenutku  $t$  i adsorbovanu količinu adsorbata u beskonačnosti. Ako je grafički dijagram zavisnosti  $\ln(1-\alpha)$  od vremena  $t$  linearan, proces adsorpcije je kontrolisan čestičnom difuzijom i difuzija jona na površini adsorbenta zavisi od opsega adsorpcije.

Takođe, prilikom upoređivanja eksperimentalnih podataka uočeno je da se količina vezanog adsorbata može izraziti preko kvadratnog korena vremena. Dijagram zavisnosti količina vezanog adsorbata od kvadratnog korena vremena  $t^{1/2}$  može se koristiti za procenu stepena unutarčestične difuzije u linearnom opsegu. Ova matematička zavisnost, kada je difuzija čestica adsorbata u strukturi adsorbenta korak koji ograničava brzinu adsorpcije, može se predstaviti jednačinom modela unutarčestične difuzije [261, 283, 284]:

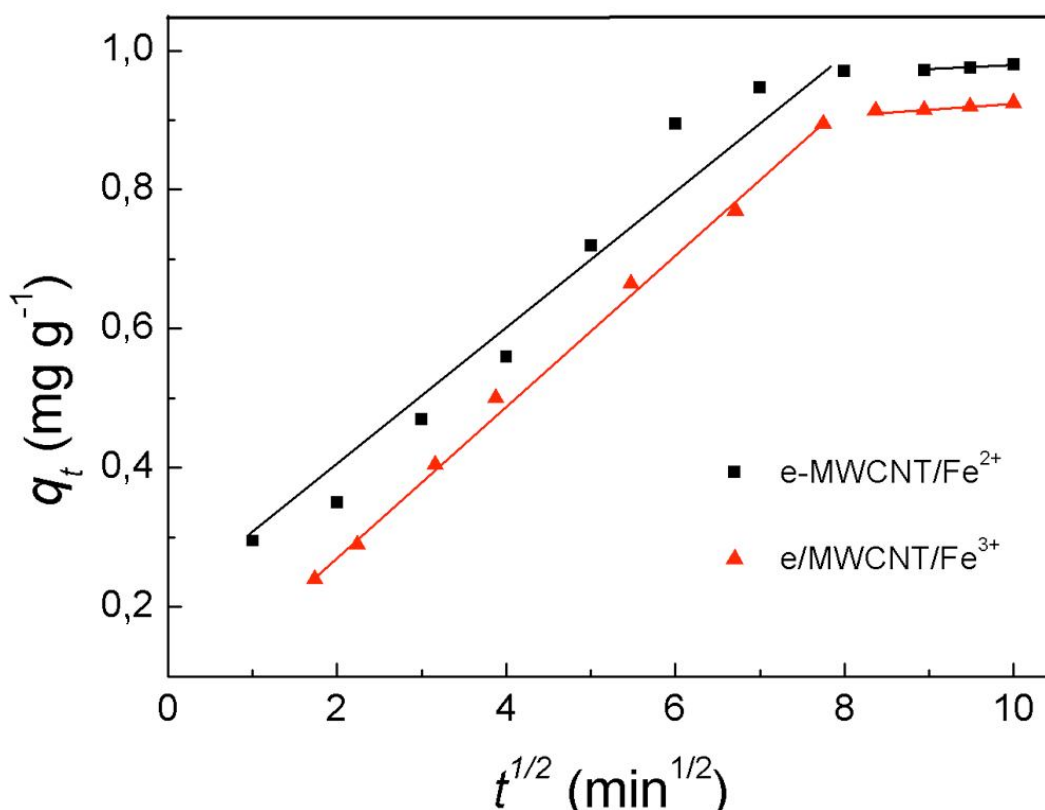
$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + x_i \quad (55)$$

gde je  $k_i$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ ) konstanta brzine unutarčestične difuzije i dobija se sa grafika zavisnosti  $q_t$  od  $t^{1/2}$ ,  $x_i$  debljina graničnog sloja koja se dobija ekstrapolacijom, iz preseka pravih linija [261, 264, 283, 284]. Granični sloj takođe daje uvid u tendenciju jona adsorbata: da li će se adsorbovati na adsorbentu, ili će ostati u rastvoru. Do same adsorpcije dolazi zbog slobodne površinske energije koju poseduje adsorbent na svojoj površini. Adsorbent u svojoj blizini privlači jone adsorbata i veže ih za svoju površinu adsorpcionim silama, čime se smanjuje sloboda kretanja adsorbovanih jona u graničnom sloju i sama površinska energija adsorbenta. S obzirom na to da je adsorpcija reverzibilan proces, ravnoteža u graničnom sloju dve faze se postiže tek kada se adsorpcija i desorpcija izjednače. U toku difuzije granični sloj se može posmatrati i kao viskozni otpor difuziji jona iz rastvora na celoj površini graničnog sloja.

Na Slici 4.27. je prikazan dijagram zavisnosti  $q_t$  od  $t^{1/2}$  za adsorpciju As(V) za oba adsorbenta, a dobijeni rezultati pokazuju da unutarčestični model difuzije opisuje i

procesu adsorpcije (tabela 4.11.). Prema ovom modelu, linearni dijagram ukazuje da je unutarčestična difuzija uključena u proces adsorpcije.

Kada linije na dijagramu ne prolaze kroz koordinatni početak, indikativno je da unutarčestična difuzija nije jedini limitirajući korak koji kontroliše adsorpciju. Unutarčestična difuzija u tečno/poroznom čvrstom sistemu može biti kontrolisana difuzijom preko pora i površinskom difuzijom, ili se svi pomenuti procesi dešavaju istovremeno [284].



**Slika 4.27.** Dijagram unutarčestične difuzije za adsorpciju As(V) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup>.

Na dijagramu sa Slike 4.27. mogu se uočiti dva uzastopna linearna koraka. Prvi segment grafika, sa najvećim nagibom, predstavlja difuziju As(V) jona kroz rastvor ka spoljašnjoj površini adsorbenta, odnosno kretanje adsorbata kroz granični difuzni sloj. Drugi segment opisuje sporu adsorpciju jona arsena, pri čemu unutrašnja, međučestična difuzija limitira brzinu procesa i odgovara konačnom uspostavljanju ravnoteže, kada se brzina adsorpcionog procesa značajno smanjuje, zbog sve niže rezidualne koncentracije As(V) jona u rastvoru. Ova dva različita dela mogu se pripisati različiti stepena transporta mase u početnim i završnim fazama adsorpcije.



**Tabela 4.11.**

Parametri i statistički podaci za unutarčestični difuzni model adsorpcije As(V).

Adsorbent	$k_{p,1}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	$r^2$	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_{p,2}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	$r^2$
e-MWCNTs/Fe <sup>2+</sup>	0,112±0,003	0,993	0,11±0,0033	0,0076±0,0002	0,975
e-MWCNTs/Fe <sup>3+</sup>	0,108±0,003	0,997	0,06±0,0018	0,0069±0,0002	0,925

Veći kapacitet adsorpcije As(V) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> nije jednostavno vezan samo za određeno područje površine adsorbenta, specifičnu zapreminu pora, odnosno prečnik pora, već značajno zavisi i od vrsta jona arsena, zavisnih od pH vrednosti rastvora [318] i adsorpcionih sposobnosti funkcionalizovane površine [320]. Generalno, adsorbent sa visokom specifičnom površinom ima veći kapacitet adsorpcije. Međutim, površina i zapremina pora e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> je dosta veća nego kod e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> (tabela 4.8.), koji ima značajno veći adsorpcioni kapacitet. Očigledno je da, pored visoke specifične površine i veće zapremine pora, značajan faktor predstavlja količina (tabela 4.12.) i uniformnost nataloženog gvožđa na adsorbent, koji verovatno doprinosi većem stepenu uklanjanja As(V) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>.

**Tabela 4.12.**

Sadržaj metala u uzorku MWCNTs.

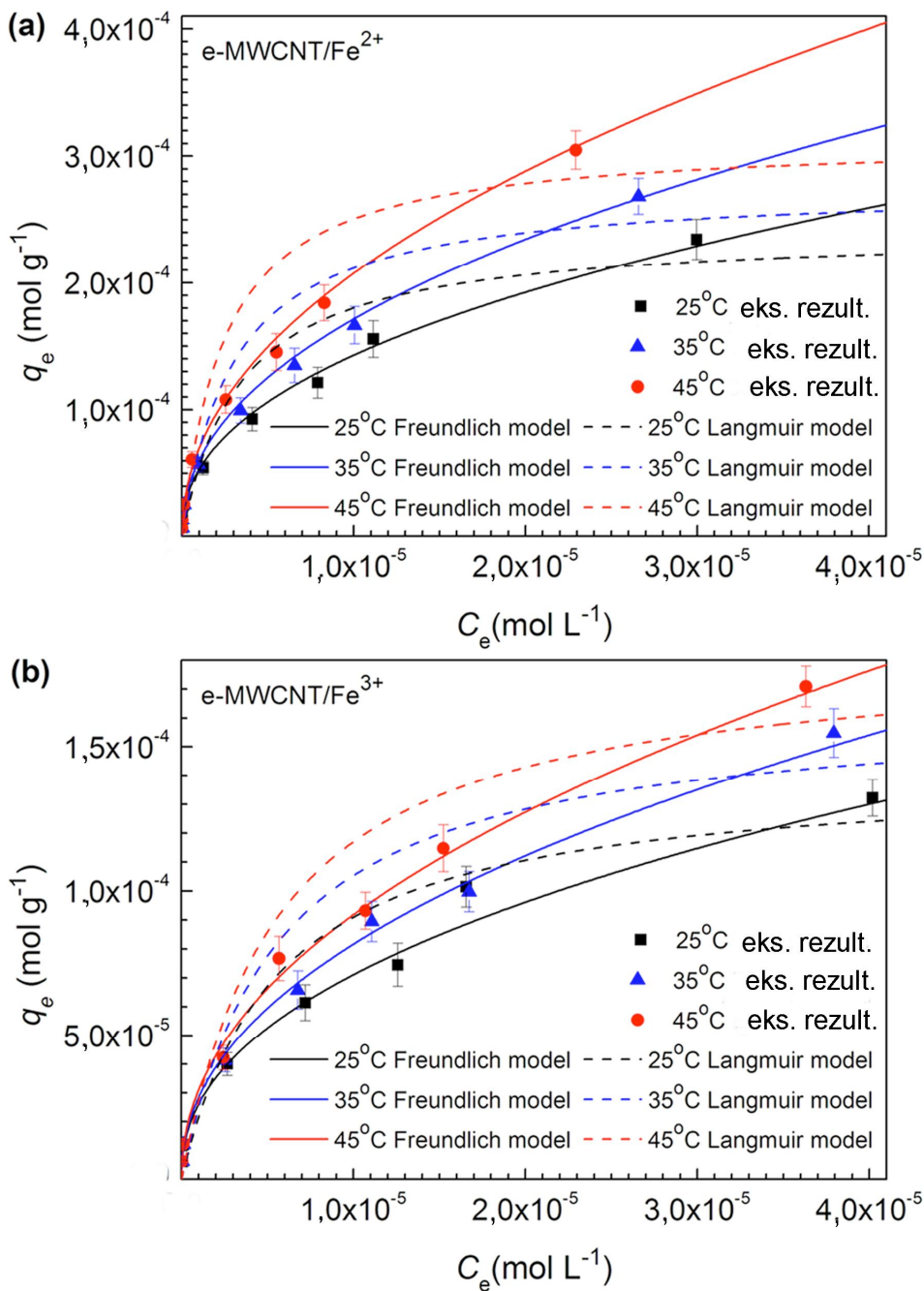
Uzorak	Sadržaj metala (µg g <sup>-1</sup> )								Sadržaj Fe (ppb) u filtratu nakon eksperimenta adsorpcije As(V)
	Fe	Ni	Co	Cr	V	Pb	Cd	As	
s-MWCNTs <sup>b</sup>	2240	980	2,84	13,20	0,068	50	0,68	<MDL <sup>c</sup>	<MDL <sup>a</sup>
o-MWCNTs <sup>b</sup>	21,66	47,30	0,28	3,60	0,062	9,17	0,084	<MDL <sup>c</sup>	<MDL <sup>a</sup>
e-MWCNTs	13,93	15,01	0,31	3,93	0,034	8,52	0,071	<MDL <sup>c</sup>	<MDL <sup>a</sup>
e-MWCNTs/Fe <sup>2+</sup>	84000 <sup>d</sup>	13,50	0,22	3,28	0,024	9,95	0,088	<MDL <sup>c</sup>	1,2
e-MWCNTs/Fe <sup>3+</sup>	38000 <sup>d</sup>	14,02	0,26	3,59	0,027	10,17	0,091	<MDL <sup>c</sup>	1,1

<sup>a</sup> < koncentracija je ispod granice detekcije, (*Method detection limit*) MDL<sub>Fe</sub>=0,69 µg dm<sup>-3</sup>;<sup>b</sup> ref. [135]<sup>c</sup> < koncentracija je ispod granice detekcije, MDL<sub>As</sub>=0,03 µg dm<sup>-3</sup>;<sup>d</sup> 8,4 i 3,8% od ukupnog gvožđa nataloženog na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup>, redom.

#### 4.2.5. Adsorpcione izoterme

Adsorpcione izoterme dobijene su na 25, 35 i 45 °C i pH vrednosti 4,0 ± 0,1, variranjem početne koncentracije As(V) (0,05, 0,10, 0,20, 0,50, 1,0, 1,5, 2,0 i 4,0 mg dm<sup>-3</sup>) (Slika 4.28. (a) i (b)). U cilju opisivanja procesa adsorpcije, eksperimentalni podaci su upoređivani sa velikim brojem izotermnih modela: Langmuirov, Freundlichov, Sipsov, Redlich-Petersenov, Dubinin-Radushkevichov i Koble-Corriganov, koji su detaljnije

objašnjeni u prethodnom tekstu (poglavlje 4.1.3.). Za određivanje modela adsorpcijskih izoterma, koji se najbolje slažu sa eksperimentalnim podacima, korišćene su različite funkcije grešaka prema jednačinama (14-22), zajedno sa koeficijentom korelacije  $r^2$ . Rezultati analize eksperimentalnih podataka adsorpcije As(V) na adsorbentima e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> su pokazali da najbolje poklapanje podataka, za oba adsorbenta, ima Freundlichov model izoterme.



Slika 4.28. Adsorpcione izoterme As(V) na: (a) e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i (b) e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup>.

Vrednosti korelacionih koeficijenata i grešaka funkcija za adsorpciju As(V) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>, za Freundlichov i Langmuirov model izoterme, za koje je dobijeno najbolje slaganje sa eksperimentalnim vrednostima i čiji parametri su korišćeni za izračunavanje termodinamičkih vrednosti, dati su u tabeli 4.13.

**Tabela 4.13.**

Vrednosti korelacionih koeficijenata i grešaka funkcija za adsorpciju As(V) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> za Freundlichov i Langmuirov model izoterme.

	As(V)	
	Freundlich	Langmuir
$r^2$	0,992	0,957
<i>MPSD</i>	17,128	59,997
<i>HYBRID</i>	4,900	61,047
<i>ARE</i>	9,555	34,367
<i>ARS</i>	0,156	0,547
<i>ERRSQ</i>	0,795	7,449
<i>NSD</i>	15,636	54,796
$s_{RE}$	10,255	36,575
$r_s$	0,996	0,970
$\chi^2$	0,245	3,052

Langmuirov model se koristi za opisivanje mehanizma monoslojne adsorpcije sa homogenim adsorpcionim energijama, dok je Freundlichov model empirijski, a podrazumeva da je adsorpcija višeslojna, sa heterogenim energijama adsorpcije. Langmuirove i Freundlichove konstante su prikazane u tabeli 4.14.

Freundlichov model pokazuje odlično slaganje sa eksperimentalnim podacima i ima bolju korelaciju u odnosu na Langmuirov i ostale modele. Dakle, Freundlichov model najbolje opisuje adsorpciono ponašanje e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNT/Fe<sup>3+</sup>, ukazujući da se na ovim adsorbentima vrši višeslojna adsorpcija sa heterogenom energijom adsorpcije. Linearni i nelinearni koeficijenti korelacije za Langmuirov i Freundlichov model su slični. Za oba adsorbenta, adsorpcioni kapaciteti se povećavaju sa porastom temperature. Gibsova slobodna energija ( $\Delta G$ ), entalpija ( $\Delta H$ ) i entropija ( $\Delta S$ ) adsorpcije su izračunate korišćenjem Van't Hoffove termodinamičke jednačine (49 i 50), na osnovu Langmuirovih parametara. Izračunate termodinamičke vrednosti (tabela 4.15.) daju bitne informacije o mehanizmu adsorpcije.

**Tabela 4.14.**

Parametri Langmuirove i Freundlichove adsorpcione izoterme za adsorpciju As(V) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> – poređenje linearne i nelinearne metode.

<i>T</i> (°C)	Langmuirovi parametri			Freundlichovi parametri		
	<i>q</i> <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	<i>b</i> (L mol <sup>-1</sup> )	<i>r</i>	<i>K</i> <sub>f</sub> (mol <sup>1-n</sup> L <sup>n</sup> g <sup>-1</sup> )	<i>n</i>	<i>r</i>
linearna metoda						
e-MWCNTs/Fe <sup>2+</sup>						
25	18,05±0,47	296428±7707	0,957	0,0202±0,0004	0,43±0,009	0,992
35	20,66±0,56	329545±8897	0,952	0,0301±0,0006	0,45±0,009	0,994
45	23,47±0,63	398875±1077	0,952	0,0493±0,0009	0,48±0,009	0,995
e-MWCNTs/Fe <sup>3+</sup>						
25	10,70±0,26	166547±4537	0,962	0,0094±0,0002	0,43±0,007	0,995
35	12,23±0,33	170167±4548	0,952	0,0159±0,0003	0,46±0,008	0,997
45	13,74±0,36	175774±4570	0,956	0,0207±0,0004	0,47±0,009	0,997
nelinearna metoda						
e-MWCNTs/Fe <sup>2+</sup>						
25	17,83±0,46	270342±7029	0,955	0,0201±0,0004	0,44±0,009	0,990
35	20,38±0,55	402044±10854	0,951	0,0347±0,0007	0,49±0,010	0,990
45	24,69±0,66	447936±12090	0,953	0,0556±0,0010	0,50±0,009	0,987
e-MWCNTs/Fe <sup>3+</sup>						
25	10,43±0,25	165890±4146	0,960	0,0105±0,0002	0,44±0,008	0,993
35	12,12±0,32	200970±5426	0,951	0,0183±0,0003	0,51±0,009	0,993
45	14,45±0,37	197394±5132	0,957	0,0235±0,0004	0,49±0,009	0,989

**Tabela 4.15.**

Termodinamički parametri za adsorpciju As(V) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup>.

<i>T</i> (°C)	Termodinamički parametri		
	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
e-MWCNTs/Fe <sup>2+</sup>			
25	-41,19±0,91	11,66±0,24	177,09±3,72
35	-42,84±0,90		
45	-44,76±0,88		
e-MWCNTs/Fe <sup>3+</sup>			
25	-39,76±0,76	2,12±0,051	140,42±2,55
35	-41,15±0,78		
45	-42,57±0,80		

Negativne vrednosti promene Gibsove slobodne energije ( $\Delta G$ ) ukazuju da je adsorpcija izvodljiva i spontana kod oba ispitivana adsorbenta. Smanjenje  $\Delta G$  sa povećanjem temperature ukazuju na efikasniju adsorpciju na višim temperaturama. Adsorpcija je endoterman proces, jer su dobijene pozitivne vrednosti entalpije za oba

adsorbenta, tako da sa povećanjem temperature proces postaje efikasniji. Uticaj povišene temperature može se ispoljiti i na lakšu desolvataciju solvatisanog As(V) jona [306], koji je u rastvoru okružen rastvaračem – vodom, koja sprečava da se ispolji uticaj viška elektrona koje poseduje, bilo za elektrostatičko privlačenje sa pozitivnom površinom adsorbenta ili hemijsku reakciju u kojoj bi joni As(V) bili donori elektrona, čime se difuzija kroz granični sloj i unutar pora ubrzava.

Pozitivne vrednosti  $\Delta S$  ukazuju na veću neuređenost u međufaznoj oblasti, između površine e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i rastvora As(V). Verovatno se povećava broj oslobođenih, desolvatisanih jona; kada se desolvatisani joni As(V), koji se nalaze u rastvoru, ubrzano vezuju na adsorbent iz vodenog rastvora, povećava se broj jona u međufaznoj oblasti. Dobijeni rezultati su slični kao u ranijim istraživanjima [322]. Međutim, nekim procesima, poput jonske izmene, oslobađaju se pozitivni joni sa čvrste površine adsorbenta u rastvor, čime se povećava ukupna entropija sistema.

#### 4.2.6. Desorpcija

Eksperimenti desorpcije vršeni su sa e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> (prethodno korišćene za adsorpciju As(V)), adsorbentom koji je pokazao najbolje adsorpcione karakteristike, po istom postupku kao u eksperimentima desorpcije o-MWCNTs i e-MWCNTs. Kao sredstvo za desorpciju korišćen je rastvor natrijum-hidroksida različitih koncentracija (tabela 4.16.).

**Tabela 4.16.**  
Desorpcija As(V) sa e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>.

$C_{\text{NaOH}}$ (mol dm <sup>-3</sup> )	Desorbovan As (%)
	e- MWCNTs/Fe <sup>2+</sup>
0,01	74
0,05	89
0,10	94

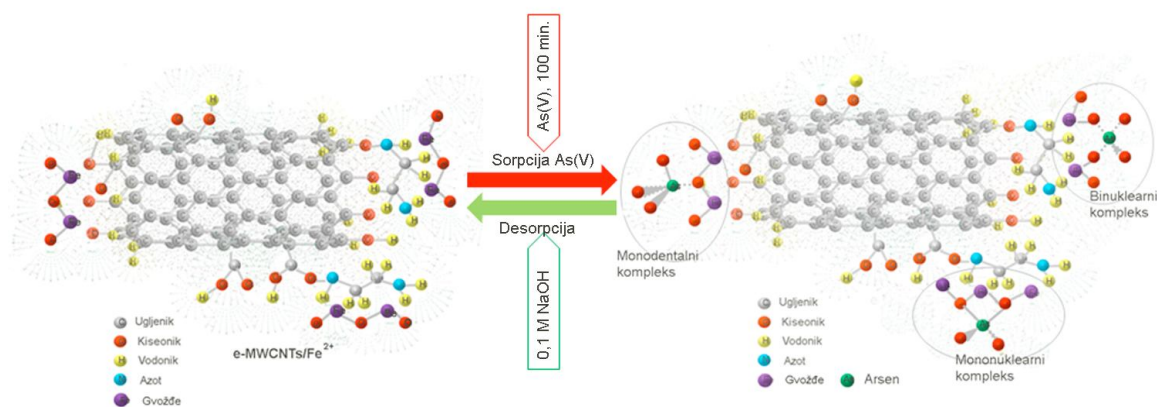
Najefikasniji rastvor za desorpciju je bio koncentracije 0,1 M NaOH. Ovom koncentracijom rastvora za desorpciju je postignuto najveće povećanje pH vrednosti u disperziji, čime su se deprotonovani joni arsenata lako zamenjivali sa hidroksilnim jonima na površini adsorbenta. 94 % As(V) je desorbovano sa e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>, sa najkoncentrovanijim rastvorom natrijum-hidroksida, dok je preostalih 6 % verovatno nepovratno vezano za površinu adsorbenta. Rezultati su pokazali da su tokom adsorpcije arsenata

verovatno zastupljena tri mehanizma: elektrostatička interakcija i fizisorpcija, kao dominantni mehanizam i hemisorpcija, kao slabije zastupljeni mehanizam.

Na osnovu prethodno prikazanih FTIR spektara e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> pre i posle adsorpcije (Slika 4.11.), uočljivo je da dolazi do slabljenja i nestanka trake karakteristične za Fe-OH sa povećanjem koncentracije jona As(V) u rastvoru. Ovaj podatak ukazuje da dolazi do jonske izmene OH<sup>-</sup> grupe sa H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> jonima, na šta ukazuje i pojava nove trake na 866 cm<sup>-1</sup> karakteristične za nekompleksirane/neprotonovane As-O-Fe i šire trake na 823 cm<sup>-1</sup> koja ukazuje na prisustvo kompleksirane As-O-Fe veze (Slika 4.29.) [311].

#### 4.2.7. Mehanizmi adsorpcije As(V) i As(III)

Adsorpciona svojstva gvožđe(III)-oksida izražena su uglavnom zbog OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> i O<sup>2-</sup> funkcionalnih grupa na površini adsorbenta. Površina gvožđe(III)-oksida u prisustvu vode, na različitim pH vrednostima, menja površinsko naelektrisanje. Na neutralnim i kiselim vrednostima pH (< 7), OH<sub>2</sub><sup>+</sup> i OH<sup>-</sup> joni su dominantni na površini goetita i odgovorni su za selektivno vezivanje molekularnih i jonskih oblika vrsta arsena; na sličan način je objašnjena i adsorpcija vrsta arsena na goetitu i u drugim istraživanjima [315, 316 i 320].



**Slika 4.29.** Prikaz adsorpcije/desorpcije) As(V) na e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i nastajanje kompleksa na površini adsorbenta.

Grossl sa saradnicima [320] je na osnovu merenja promena provodljivosti u sistemu, koja je izazvana naglim promenama pritiska u eksperimentu, zaključio da se adsorpcija arsenata na goetitu odigrava u dva koraka. Predloženi mehanizam podrazumeva reakcije razmene liganda, što je rezultiralo formiranjem unutrašnje-sfere bidentat-

nog kompleksa. U prvom, brzom koraku je uključena početna razmena liganda reakcijom arsenata sa oksidno-anjonom, stvarajući monodentatne površinske komplekse, i sporiji, uzastopni korak, koji podrazumeva stvaranje bidentatnog površinskog kompleksa. U istraživanju je objašnjeno [320] da je formiranje kompleksa (prvi korak) u skladu sa vrednostima  $K_{int}$  za istu reakciju izračunatu po modelu CCM – površinskog kompleksiranja, dok drugi korak verovatno podrazumeva nekoliko osnovnih koraka i samim tim dobijene su veće vrednosti ravnotežnih konstanti.

Do sličnih zaključaka je došao i Maning sa saradnicima [316], tokom svojih istraživanja u cilju definisanja lokalnog okruženja i koordinacije adsorbovanih vrsta arsena na goetitu. On je tehnikom proširene rendgenske apsorpcione spektroskopije finih struktura (*Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy* – EXAFS) zaključio da veći deo površine goetita pokrivaju bidentatni binuklearni kompleksi koji su dominantni tip vezivanja, u kome se uočava da dva od četiri As-O grade kompleks sa atomom gvožđa, a preostala dva su prisutna kao neprotonovana i/ili protonovana, u zavisnosti od pH vrednosti.

Na osnovu prethodno iznetih zaključaka, u kojima je predložen mehanizam adsorpcije arsena na goetitu, rad na ovoj disertaciji je bio fokusiran na razvoju kompozitnih materijala – adsorbenata, u kojima su objedinjena odlična svojstva novih nano materijala (MWCNTs) i poznati afinitet gvožđa prema arsenu. Istraživanje adsorpcionih karakteristika novih adsorbenata na bazi MWCNTs i gvožđa i modelovanje adsorpcije rađeni su radi boljeg razumevanja procesa adsorpcije. Nedavno je naglašen značaj hemije površine ugljenika u razvoju gvožđe-ugljenik kompozita, kao adsorbenta za uklanjanje arsena [323-325]. Oksidacija ugljeničnih materijala prouzrokuje povećanje kiselosti površine [135, 323], dok kasnija modifikacija sa etilendiaminom [299] i gvožđe(III)-oksidom doprinosi povećanju baznosti površine MWCNTs. Rezultati prikazani u ovom radu pokazuju značajno poboljšanje svojstava adsorbenta, MWCNTs, amino funkcionalizacijom i naknadnim inkorporiranjem gvožđe(III)-oksida. Bolji rezultati za separaciju arsena su dobijeni primenom adsorbenta e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>, kojim je iz rastvora visoke početne koncentracije arsena, od 0,2 mg dm<sup>-3</sup>, izdvojen ovaj element, tako da je koncentracija arsena snižena ispod kriterijuma definisanog pravilnikom za ispravnost vode za piće za arsen (10 µg dm<sup>-3</sup>).

Adsorpcioni kapaciteti različitih adsorbentata, zasnovanih uglavnom na raznim oblicima gvožđe(III)-oksida, su prikazani u tabeli 4.17., zajedno sa rezultatima dobijenim u ovom istraživanju. Veći sadržaj oksida gvožđa na različitim ugljeničnim materijalima [251, 323-325] ne doprinosi neizbežno većem adsorpcionom kapacitetu. Rezultati dobijeni u ovom radu ukazuju da su glavni faktori koji utiču na svojstva adsorbenta – MWCNTs, funkcionalizovana površina i uniformna inkorporacija gvožđe(III)-oksida.

**Tabela 4.17.**

Pregled maksimalnih adsorpcionih kapaciteta za različite adsorbente sa gvožđem koji su korišćeni za izdvajanje arsena iz vode.

Adsorbent	Kapacitet As(III)/As(V) (mg g <sup>-1</sup> )	Opseg koncentracija (mg dm <sup>-3</sup> )	Ref.
Gvožđe–ugljenik kompozit	-/10,8	10-150	[323]
Magnetitom-dopirana aktivirana ugljenična vlakna	-/4,18	0,1	[325]
Fe-izmenjen prirodni zeolit	-/3,3	0,511	[326]
Grafen oksid/gvožđe-hidroksid kompozit	-/23,78	51,14	[327]
Magnetitom „ukrašene“ MWCNTs	39,08/53,15	400	[254]
Gvožđe-oksidom prevučene MWCNTs	1,723/0,189	0,1	[251]
Ultrafine nanočestice gvožđe oksida (α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	95/47	200	[328]
Fe(III)-modifikovani montmorilonit	2,17/3,07	6	[329]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe(OH) <sub>3</sub>	-/36,7	7,49-29,96	[330]
Glinica obložena gvožđe-hidroksidom	-/36,4	7,49-134	[330]
Celuloza (zrna) sa gvožđe-hidroksidom	-/33,2	74,9-7490	[331]
Fe-Mn binarni oksid	-/69,6	14,98	[333]
Fe-Mn mineralni materijal	-/6,7	0,749	[333]
FePO <sub>4</sub> (amorfni)	-/10	0,5-100	[334]
FePO <sub>4</sub> (kristalni)	-/9	0,5-100	[334]
Fe(III)-tretirana biomasa	54,35/61,34	50-250	[335]
Gvožđe(III)-oksid nanešen na etilendiaminom funkcionalizovane MWCNTs	-/24,69	0,05-4	[336]

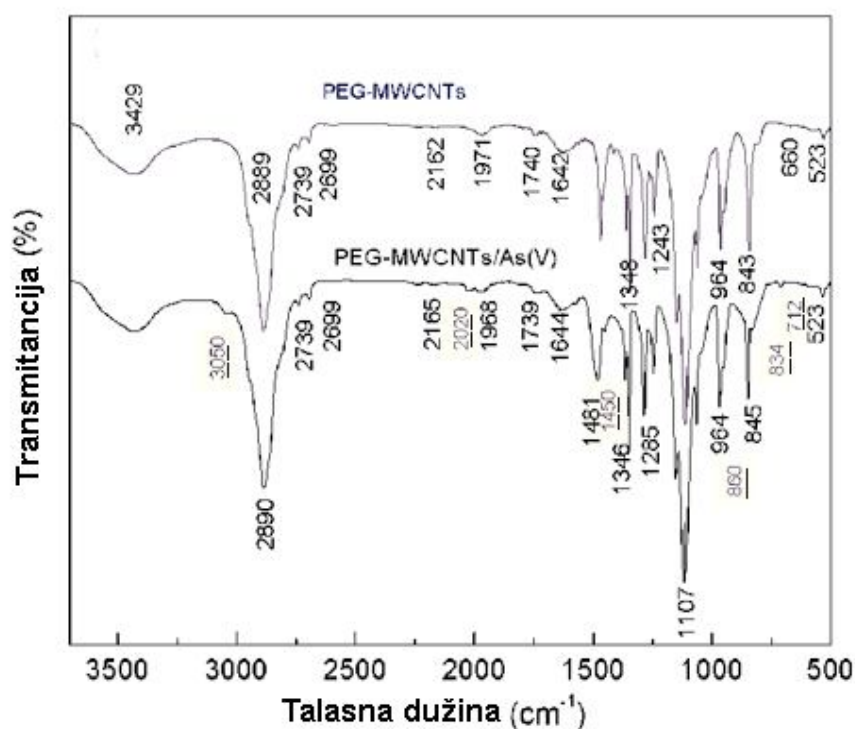


### 4.3. Adsorpcija arsena na PEG MWCNTs

#### 4.3.1. Karakterizacija PEG-MWCNTs

FTIR spektri PEG-MWCNTs i PEG-MWCNTs/As(V) prikazani su na Slici 4.30. Uočena je široka traka na frekvenciji  $\approx 1642 \text{ cm}^{-1}$  koja odgovara valencionim (C=O) vibracijama istezanja (amidna traka I), koje se preklapaju na aromatičnim C=C vibracijama istezanja, koje su svojstvene strukturi ugljeničnih nanocevi. Pored toga, traka na  $\approx 1480 \text{ cm}^{-1}$  odgovara N-H vibracijama u ravni, dok traka na  $1150 \text{ cm}^{-1}$  odgovara C-N vibracijama istezanja. Široke trake u rasponu  $3300\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$  pripisuju se asimetričnim i simetričnim vibracijama istezanja amino grupa ( $\text{NH}_2$ ), dok traka na  $\approx 800 \text{ cm}^{-1}$  odgovara  $\text{NH}_2$  deformacionim vibracijama van ravni [135]. Najintenzivniji pik na  $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ , koji se javlja nakon funkcionalizacije MWCNTs sa PEG- $\text{NH}_2$ , odgovara C-O-C vibracijama istezanja PEG [337].

Adsorpcioni kapaciteti PEG-MWCNTs su viši na nižim pH vrednostima (pH=4), zbog protonovane amino grupe i povoljnije elektrostatičke interakcije sa anjonima As(V). Karakteristične trake PEG-MWCNTs su izmenjene, došlo je do promena intenziteta ili nestajanja pojedinih pikova nakon adsorpcije As(V), što je uočeno i kod sličnih istraživanja [299, 300].



**Slika 4.30.** FTIR spektar PEG-MWCNTs, pre i posle adsorpcije As(V) ( $m/V = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C_{0[\text{As(V)]}} = 10 \text{ mg dm}^{-3}$ ) na pH 4.

Analiziranjem spektara pre i posle adsorpcije As(V) na PEG-MWCNTs mogu se primetiti značajne promene na vibracijama istezanja nekompleksiranih/neprotonovanih anjona As(V), koji se nalaze na višim frekvencijama  $\approx 860 \text{ cm}^{-1}$  [307], dok se vezani As(V) anjoni nalaze na nižoj frekvenciji na  $\approx 712 \text{ cm}^{-1}$  [307, 336].

Široke trake na  $\approx 3429 \text{ cm}^{-1}$  (Slika 4.30.) potiču od  $\text{NH}_2$ , asimetričnih i simetričnih vibracija istezanja, koje se preklapaju sa O-H vibracijama istezanja i ne utiču značajno na adsorpciju arsena. Intenzivan pik na  $\approx 1107 \text{ cm}^{-1}$  se javlja nakon modifikacije, usled interakcije sa PEG grupom [307]. Pojava novih traka na  $\approx 3050 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\approx 2020 \text{ cm}^{-1}$  i  $1450 \text{ cm}^{-1}$  verovatno je posledica interakcije protonovane amino grupe, sa As(V) vrstama, što ukazuje na vibracije istezanja i savijanja amonijum grupe, koje su posledice adsorpcije arsena.

Uporedni pregled BET specifičnih površina i poroznosti sirovih, o-, e- i PEG-MWCNTs, kao i  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  i zeta potencijal dati su u tabeli 4.18. Iz dobijenih rezultata se uočava da se nakon funkcionalizacije sa PEG-om značajno smanjuje specifična površina, zapremina pora i prečnik pora, usled delimične polimerizacije MWCNTs nakon funkcionalizacije PEG-om (Slika 4.31.). Ostala svojstva, tačka nultog naelektrisanja i zeta potencijal, su slični sa etilendiaminom funkcionalizovanim MWCNTs, tako da je moguće da su zastupljeni isti mehanizmi adsorpcije, koji su uslovlili sličnu zavisnost adsorpcije od pH vrednosti.

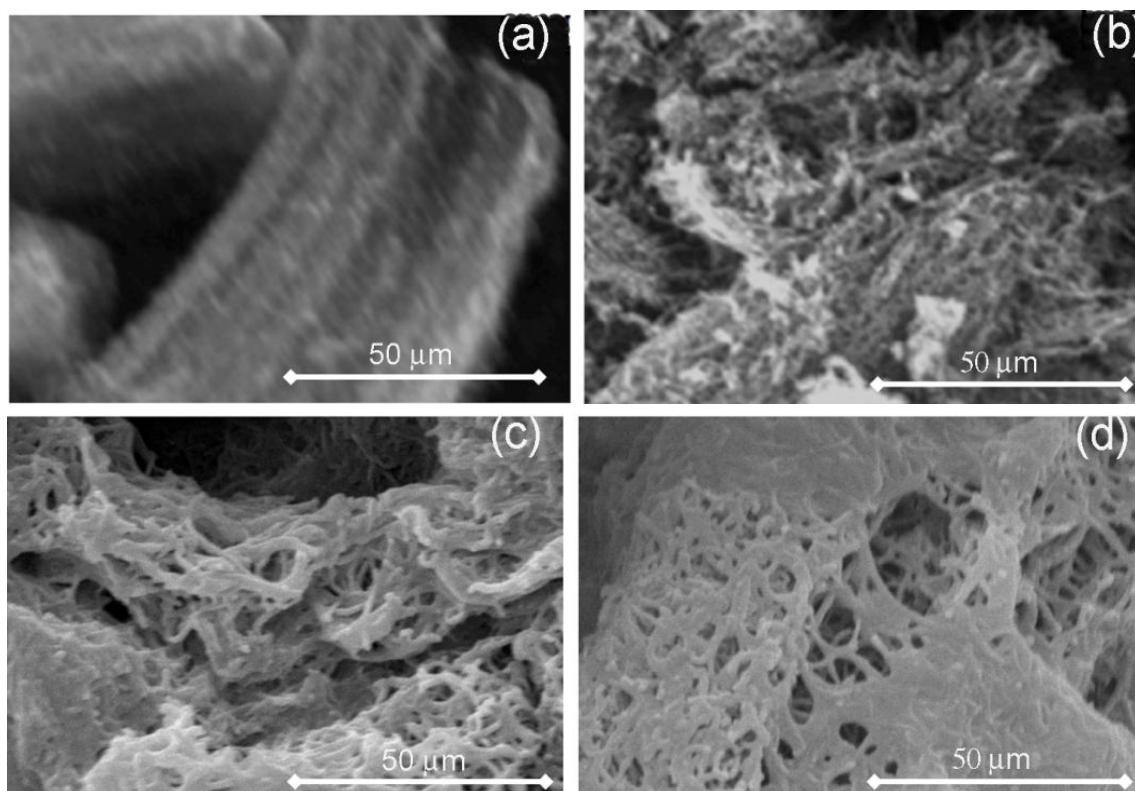
**Tabela 4.18.**

Uporedni pregled fizičkih osobina sirovih, o-, e- i PEG-MWCNTs

Adsorbent	Prosečna specifična površina <sup>a</sup> ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Prosečna zapremina pora <sup>a</sup> ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	Prosečan prečnik pora <sup>a</sup> (nm)	$\text{pH}_{\text{PZC}}$	Zeta potencijal (mV)	Ref.
s-MWCNTs	187,6	0,755	16,09	4,98	-13,7 (pH 5,30)	[299]
o-MWCNTs	78,5	0,328	16,72	2,43	-50,0 (pH 3,98)	[299]
e-MWCNTs	101,2	0,538	21,25	5,91	-26,9 (pH 6,60)	[299]
PEG-MWCNTs	22,5	0,226	17,40	5,64	-28,4 (pH 6,50)	ovo istraživanje

Sa SEM fotografije (Slika 4.31.) uočljive su promene u morfologiji MWCNTs zbog funkcionalizacije. Sirove MWCNTs (Slika 4.31.a) formiraju krupne, prave agregate usled slabih Van der Valsovih sila između MWCNTs i prisutnih katalizatora, metala. Nasuprot tome, oksidovane MWCNTs (Slika 4.31.b) su deaglomerisane i poseduju uvi-

jenu strukturu, zbog prisustva funkcionalnih grupa koje se međusobno elektrostatički odbijaju [135]. Niži nivo agregacije kod funkcionalizovanih MWCNTs se može pripisati njihovim manjim dužinama u poređenju sa s-MWCNTs, kao i činjenici da su metalni katalizatori potpuno uklonjeni tokom procesa oksidacije koncentrovanim kiselinama. Kao što se može uočiti sa Slika 4.31.c i 4.31.d, nakon funkcionalizacije sa PEG-om dolazi do delimične polimerizacije tih uvijenih struktura i nastajanja delimično sačaste strukture.



**Slika 4.31.** Uporedni pregled SEM fotografija: (a) s-MWCNTs [135], (b) o-MWCNTs [135], (c) i (d) PEG-MWCNTs.

Rezultati elementarne analize sirovih i modifikovanih MWCNTs dati su u tabeli 4.19. Kod oksidovanih MWCNTs je smanjen sadržaj ugljenika i povećan sadržaj vodika, u odnosu na sirove MWCNTs, zbog uvođenja novih grupa na površini MWCNTs, što je u skladu sa snimljenim FTIR spektrima. Na osnovu sadržaja azota iz elementarne analize vidi se da on zavisi od strukture upotrebljenog amina za funkcionalizaciju, i na osnovu sadržaja azota može se proračunati količina vezanih amina. U skladu sa FTIR rezultatima, i elementarna analiza potvrđuje da je izvršena funkcionalizacija MWCNTs aminima [135]. Elementarnom analizom PEG-om funkcionalizovanih MWCNTs poka-

zано je da je повећан uдео азота (tabela 4.19.), usled funkcionalizacije PEG grupom koja sadrži азот.

U tabeli 4.19. su date vrednosti koordinacionog broja ( $CN$ ) koji se dobija iz odnosa između koncentracija amino grupa ( $DA_{\text{Kaiser}}$  – dobijen Kaiserovim testom) i maksimalnog kapaciteta adsorpcije [300]. Izračunava se prema jednačini (56):

$$CN = \frac{DA_{\text{Kaiser}}}{q_{\text{max}}/M} \quad (56)$$

gde je  $DA_{\text{Kaiser}}$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) – koncentracija amino grupa dobijena Kaiserovim testom,  $q_{\text{max}}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) – maksimalni adsorpcioni kapacitet dobijen iz Langmuirovog modela i  $M$  ( $\text{mg mmol}^{-1}$ ) – molarna masa jona koji se adsorbuju.

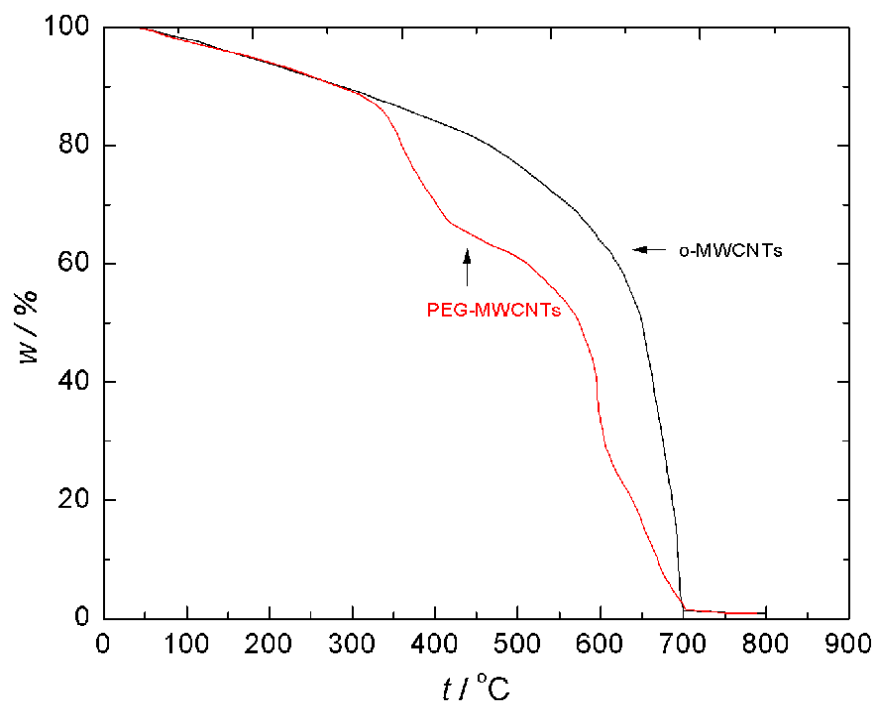
Koordinacioni broj  $CN$  predstavlja broj atoma liganda koji okružuju centralni atom; on može biti koristan pokazatelj za razumevanje interakcije između aminofunkcionalizovanih MWCNTs i adsorbovanih jona, kao i zavisnosti kapaciteta adsorpcije u od vrste liganda.

**Tabela 4.19.**

Rezultati elementarne analize,  $DA_{\text{Kaiser}}$  testa i  $CN$  vrednosti za s-, o-, e- i PEG-MWCNTs.

Uzorak	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	$DA_{\text{Kaiser}}$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$CN$	Ref.
s-MWCNTs	97,46	0,32	0	0	-	-	[135]
o-MWCNTs	82,13	1,18	0,49	0,64	-	-	[135]
e-MWCNTs	80,08	1,76	4,08	0,58	0,65	3,36	[135]
PEG-MWCNTs	78,22	1,98	5,64	0,12	3,25	4,72	eksperiment

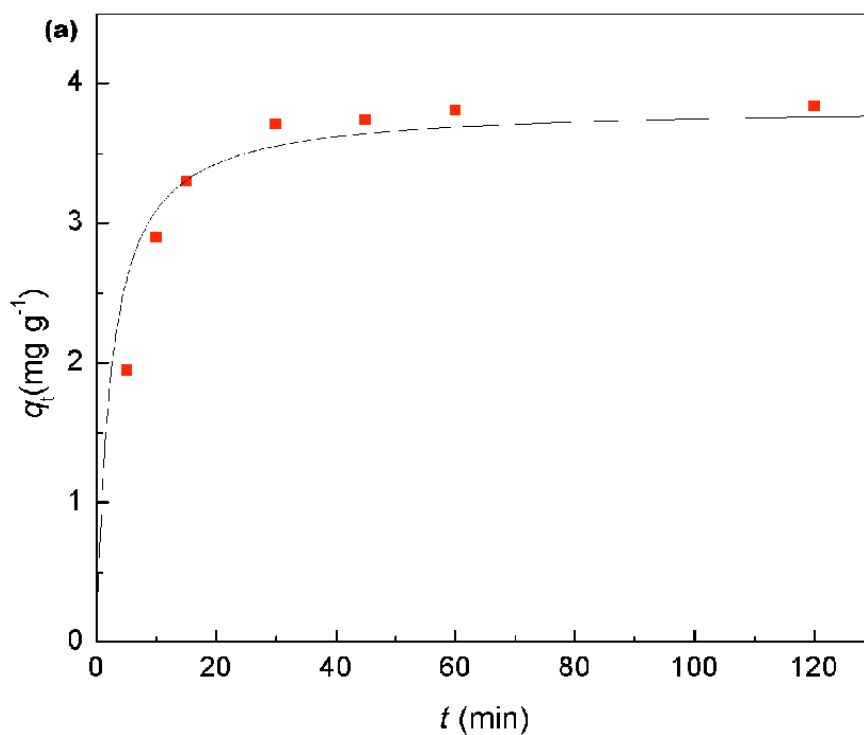
Pomoću TGA analize dobijene su značajne informacije o funkcionalnim grupama na površini MWCNTs, jer je većina organskih funkcionalnih grupa na površini MWCNTs termički nestabilna, odnosno većina organskih funkcionalnih grupa se razgradi pre početka dekompozicije samih MWCNTs. Sirove MWCNTs su termički stabilne ispod  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  [135]. Na Slici 4.32. su prikazane TGA krive dobijene zagrevanjem o- i PEG-MWCNTs. Početak degradacije o-MWCNTs se javlja na temperaturi od  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a PEG-MWCNTs na  $696\text{ }^{\circ}\text{C}$ , što ukazuje da amino funkcionalizacija MWCNTs pomoću PEG-NH<sub>2</sub> u maloj meri smanjuje termostabilnost adsorbenta. Takođe sa TGA krive primećuju se značajni gubici u oblasti od  $300 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , što ukazuje na značajno prisustvo organskih funkcionalnih grupa (PEG-NH<sub>2</sub>) koje su termički nestabilne i razgrade se pre početka dekompozicije samih cevi.



Slika 4.32. TGA krive o-i PEG-MWCNTs

#### 4.3.2. Uticaj vremena kontakta i pH vrednosti na adsorpciju As(V)

Na Slici 4.33. prikazana je zavisnost adsorpcije As(V) na PEG-MWCNTs od vremena kontakta.

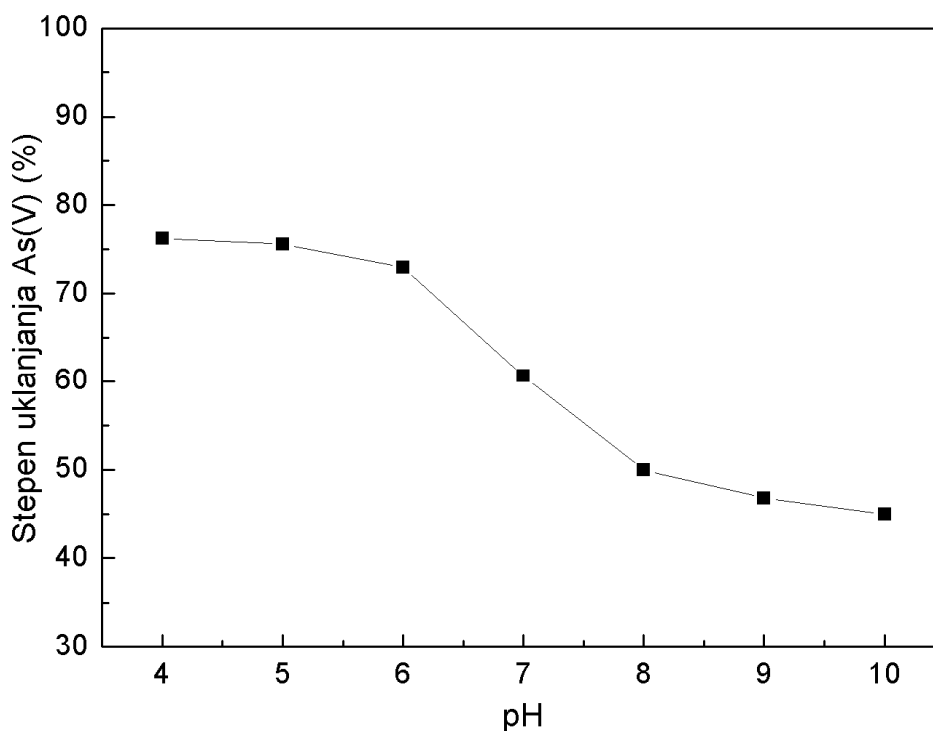


Slika 4.33. Kinetika adsorpcije PEG-MWCNTs ( $C[As]_0 = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $m/V = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Na dijagramu je prikazana promena količine adsorbovanog As(V),  $q_t$ , u zavisnosti od vremena kontakta adsorbenta i adsorbata. Značajna promena adsorpcije primećena je u prvih 60 min, dok se ravnoteža postiže u roku od 2 h. Promena količine adsorbovanog As(V) u periodu između 60 minuta i 120 minuta je bila zanemarljiva (<3 %), tako da je za dalje eksperimente vreme kontakta bilo ograničeno na 60 minuta.

Obzirom da primenjeni adsorbent ima pH zavisno površinsko naelektrisanje (tabela 4.18.), adsorpcija As(V) je ispitivana u opsegu pH vrednosti od 4,0 do 10,0. Na nižim pH vrednostima ispitivanja nisu vršena, zbog moguće degradacije adsorbenta.

Na Slici 4.34. prikazan je uticaj početne pH vrednosti rastvora na stepen uklanjanja arsena (%). Očigledno je da pH vrednost rastvora utiče na površinsko naelektrisanje PEG-MWCNTs, svojstva površine, stepen jonizacije i vrste As(V) prisutne u vodenom rastvoru (Slika 4.3.).



**Slika 4.34.** Uticaj pH vrednosti na stepen uklanjanja As(V) pomoću PEG-MWCNTs ( $C[\text{As}]_0 = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $m/V = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $t = 60 \text{ min}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Adsorpcija As(V) na PEG-MWCNTs zavisi od pH vrednosti za ceo ispitivani opseg pH. Najviši stepen adsorpcije, oko 77 %, dobijen je u opsegu pH vrednosti između 4 i 6, a zatim dolazi do naglog opadanja pri pH vrednostima iznad 6, a na pH=10 je samo 45 %.

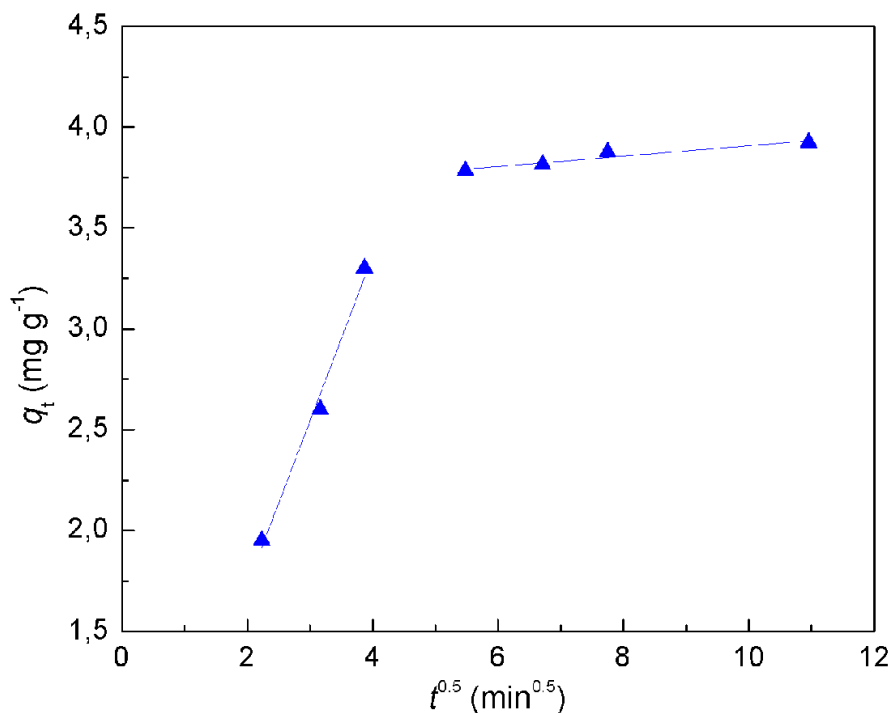
Mehanizam adsorpcije jona As(V) na adsorbentu PEG-MWCNTs, za vrednosti pH manje od 5,64 ( $pH_{PZC}$ ) (tabela 4.18.) verovatno je putem elektrostatičkog privlačenja između pozitivno naelektrisane površine adsorbenta i negativno naelektrisanih As(V) jona. Za vrednosti  $pH > pH_{PZC}$  javlja se elektrostatičko odbijanje između negativno naelektrisane površine adsorbenta i jona arsenata, prouzrokujući smanjenje količine adsorbovanih As(V) jona. Međutim uprkos odbijanju između negativno naelektrisane površine i anjona arsenata, pri  $pH > pH_{PZC}$ , proces adsorpcije As(V) se odvija u određenoj meri. To može ukazati da osim elektrostatičkog privlačenja postoje i drugi mehanizmi adsorpcije, čime se odbojne sile između jona arsenata i površine neutrališu.

#### 4.3.3. Kinetika adsorpcije

Eksperimentalni podaci su analizirani upotrebom softvera Origin 8.0, linearnom i nelinearnom metodom najmanjih kvadrata, korišćenjem jednačina pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, Elovicheve jednačine i Veber-Morisove jednačine unutarčestične difuzije (detaljno opisane u poglavljima 2.8.2, 4.1.2 i 4.2.4). Sudeći prema regresionim koeficijentima, kinetički podaci adsorpcije As(V) na PEG-MWCNTs imaju najbolje poklapanje sa Veber-Morisovom jednačinom unutarčestične difuzije (jednačina (43)), odnosno ovaj model daje najviše vrednosti koeficijenta korelacije, u odnosu na druge ispitivane modele (Slika 4.35., tabela 4.20.).

Dakle, ovaj model može da se koristi za opisivanje kinetike adsorpcije As(V) na PEG-MWCNTs. Veber-Moris je utvrdio da, u mnogim slučajevima adsorpcije iz rastvora lako rastvorljivih supstanci, odnosno veoma homogenih rastvora, adsorpcija rastvorene supstance varira srazmerno  $t^{0,5}$ , više nego sa vremenom kontakta  $t$  [283].

Adsorpcija As(V) na PEG-MWCNTs se odvija u dve faze. Prva faza (početni strmi nagib), ukazuje na trenutnu, veoma brzu adsorpciju jona As(V), za period manji od 30 min. U toku prve faze, za 30 min uklonjeno je čak 74,5 % As(V) jona, a nakon tog vremena brzina uklanjanja As(V) je manja od 0,1 % po minutu i uravnotežava se na 76 %. Strmi nagib u početnom periodu može se pripisati difuziji jona iz vodene faze na spoljašnje površine PEG-MWCNTs.



**Slika 4.35.** Dijagram Veber-Morisovog modela unutarčestične difuzije za adsorpciju As(V) na PEG-MWCNTs.

Početna adsorpcija dostiže postepeno ravnotežu i predstavlja klasični fizesorpcioni proces. Druga faza pokazuje sporo uspostavljanje ravnoteže usled unutarčestične difuzije i niske poroznosti adsorbenta PEG-MWCNTs (tabela 4.18.). Dakle, ukupan proces adsorpcije As(V) na PEG-MWCNTs se odigrava u dva koraka, najpre spoljna difuzija preko graničnog sloja oko čestice, a zatim difuzni transport u unutrašnjoj strukturi adsorbenta (unutarčestična difuzija).

**Tabela 4.20.**

Parametri prve i druge faze Weber-Morisovog modela unutarčestične difuzije za adsorpciju As(V) na PEG-MWCNTs.

Adsorbent	$k_{i1}$	$x_1$	$R_1^2$	$k_{i2}$	$x_2$	$R_2^2$
PEG-MWCNTs	0,819	0,0867	0,990	0,0225	3,60	0,837

#### 4.3.4. Adsorpcione izoterme

Da bi se opisao proces adsorpcije korišćeni su brojni modeli adsorpcionih izoterma i izračunati su odgovarajući parametri adsorpcije za: Langmuirovu, Freundlichovu (F), Sipsovu, Redlich-Petersenovu, Dubinin-Radushkevichovu i Koble-Corriganovu (K-C) izotermu, prema jednačinama opisanim u poglavlju 4.13.



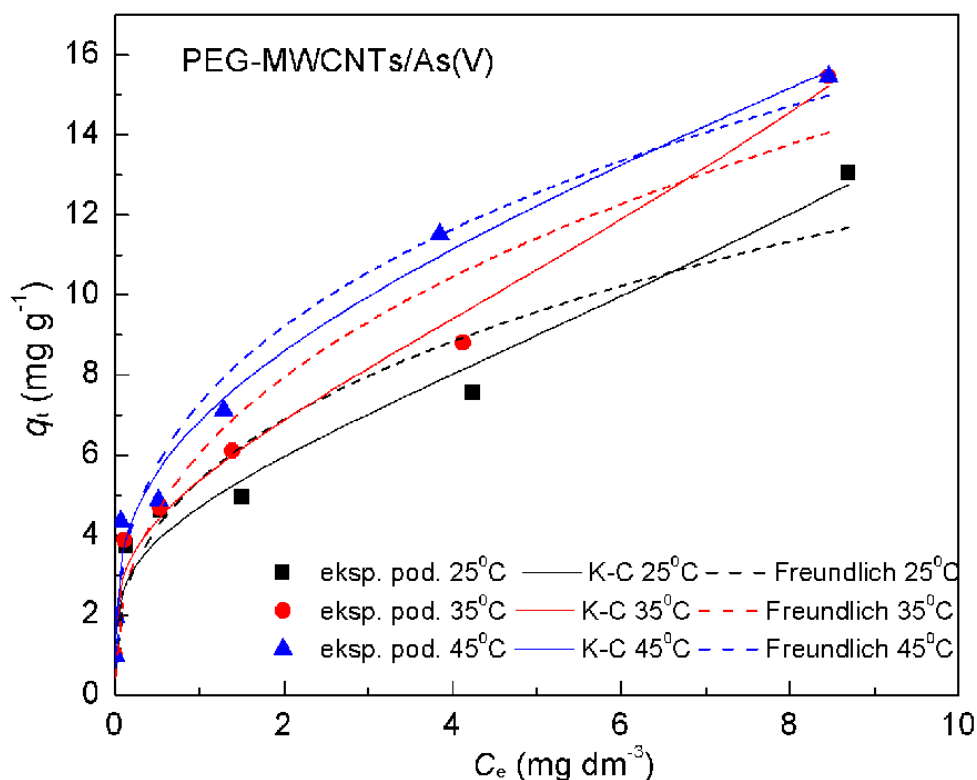
U cilju određivanja slaganja eksperimentalnih podataka i modela, korišćene su različite funkcije (jednačine 14-22), zajedno sa koeficijentom korelacije,  $r^2$ . Rezultati analize eksperimentalnih podataka sa izotermama sa kojima je bilo najbolje slaganje (Freundlichova i Koble-Corriganova ) dati su u tabeli 4.21.

**Tabela 4.21.**

Vrednosti korelacionih koeficijenata i grešaka funkcija za adsorpciju As(V) na PEG-MWCNTs za Freundlichov i Koble-Corriganov model izoterme.

	As(V)	
	Koble-Corriganov model izoterme	Freundlichov model izoterme
$r^2$	0,989	0,939
$MPSD$	25,47	40,37
$HYBRID$	11,55	38,54
$ARE$	12,02	26,98
$ARS$	0,208	0,369
$ERRSQ$	1,581	8,857
$NSD$	20,79	36,86
$s_{RE}$	12,96	28,90
$r_s$	0,994	0,965
$\chi^2$	0,462	1,927

Koble-Corriganove i Freundlichove konstante dobijene nelinearnom metodom, na osnovu podataka dobijenih ispitivanjem procesa adsorpcije, date su u tabeli 4.22. Podaci prikazani u tabeli 4.22. i vrednosti korelacionih koeficijenata i grešaka funkcija iz tabele 4.21. ukazuju da se proces adsorpcije As(V) na PEG-MWCNTs može najbolje opisati Koble-Corriganovom izotermom. Međutim, ovaj se model može koristiti da se opiše proces adsorpcije samo kada je  $n > 1$  [275]. S obzirom da je konstanta  $n$  manja od jedan, znači da ovim modelom nije adekvatno opisana adsorpcija, uprkos visokoj vrednosti  $r^2$  i da se pomoću Freundlichovog modela najbolje opisuje proces adsorpcije. Na Slici 4.36. je prikazano poklapanje dva najbolja izotermna modela sa eksperimentalnim rezultatima.



**Slika 4.36.** Adsorpcione izoterme (Freundlichova i Koble-Corriganova ) za As(V) na PEG-MWCNTs, na 25, 35 i 45 °C . ( $C_0 = 0,10, 0,20, 0,50, 1,0, 2,0, 5,0$  i  $10,0$   $\text{mg dm}^{-3}$ ,  $m/V = 100$   $\text{mg dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}=4$ ).

**Tabela 4.22.**

Parametri adsorpcionih izotermi za separaciju As(V) pomoću PEG-MWCNTs.

Izoterma	As(V)		
	25°C	35°C	45°C
Koble-Corrigan			
a ( $(\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^n$ )	0,854	0,989	3,568
b ( $(\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^n$ )	-0,818	-0,815	-0,478
n	0,056	0,059	0,162
$r^2$	0,977	0,989	0,987
Freundlich			
$K_F$ ( $(\text{mg g}^{-1}) (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$ )	5,371	6,033	7,289
n	2,784	2,523	2,960
$r^2$	0,921	0,938	0,974
Langmuir			
$q_{\text{max}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	4,840	5,033	5,517
b ( $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	8590780	16665134	18616764
$r^2$	0,907	0,883	0,889

Dakle Freundlichov model, koji se koristi za opisivanje ravnotežnih podataka, ukazuje da se na ovom adsorbentu (PEG-MWCNTs) vrši višeslojna adsorpcija, koja se zasniva na postojanju energetski heterogenih adsorpcionih centara na površini adsorbenta.

Gibsova slobodna energije ( $\Delta G^0$ ), entalpija ( $\Delta H^0$ ) i entropija ( $\Delta S^0$ ) adsorpcije su izračunati iz parametara Langmuirove izoterme, korišćenjem Van't Hoffeove jednačine (jednačine (49) i (50)) i prikazane su u tabeli 4.23. Negativne vrednosti Gibbsove slobodne energije ( $\Delta G^0$ ) i pozitivne promene standardne entropije ( $\Delta S^0$ ) na svim temperaturama ukazuju da je reakcija adsorpcije spontana. Smanjenje Gibbsove slobodne energije ( $\Delta G^0$ ) sa porastom temperature ukazuje na to da se spontanost reakcije povećava sa porastom temperature. Pozitivna vrednost entalpije ( $\Delta H^0$ ) ukazuje da je adsorpcija endotermna.

**Tabela 4.23.**

Vrednosti Gibbsove slobodne energije adsorpcije, entalpije i entropije za adsorpciju As(V) na PEG-MWCNTs na 298, 308 i 318 K.

	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
	298 K	308 K	318 K		
As(V)	-45,02	-47,62	-49,83	25,50	240,8

Uprkos činjenici da je adsorpcioni kapacitet PEG-MWCNTs (4,84 mg g<sup>-1</sup>) As(V), znatno niži od kapaciteta drugog aminom modifikovanog adsorbensa e-MWCNTs (12,175 mg g<sup>-1</sup>), isti poseduje značajne mogućnosti primene. U toku ispitivanja utvrđene su njegove odlične adsorpcione karakteristike za vezivanje teških metala, što može biti značajno za njegovu dalju modifikaciju sa metalima koji imaju afinitet prema arsenu (gvožđe, bakar, itd.) i sintezu adsorbenta sa mnogo većim afinitetom prema arsenu. Takođe polimerizacija MWCNTs pri funkcionalizaciji PEG-om omogućava izradu membrana za filtriranje kod kojih bi se daljom modifikacijom povećao afinitet prema arsenu.

## 5. Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije ispitana je mogućnost primene pet materijala, pripremljenih različitim modifikacijama višeslojnih ugljeničnih nanocevi, za izdvajanje arsena iz vode. Višeslojne ugljenične nanocevi su modifikovane na različite načine:

- oksidovane pomoću jakih kiselina;
- amino-funkcionalizovane uz korišćenje amina u tečnom stanju (etilendiaminom, dietilentriaminom, trietilentetraaminom);
- amino-funkcionalizovane uz korišćenje amina u čvrstom stanju (6 amino polietilen-glikolom) i
- na fukcionalizovanim višeslojnim ugljeničnim nanocevima je inkorporirano gvožđe(III)-oksid.

Modifikovane višeslojne ugljenične nanocevi su ispitane u pogledu hemijskih i fizičkih osobina i izvršeno je ispitivanje adsorpcije različitih anjonskih vrsta arsena, uz modelovanje primenom teorijskih modela adsorpcije.

Određivanje koncentracije arsena, u toku eksperimenata adsorpcije i analiza sadržaja odabranih elemenata, značajnih sa aspekta karakteristika materijala i adsorpcije, vršeno je indukovano kuplovanom plazmom sa masenom spektrometrijom, ICP-MS. Prednost primene ove metode je visoka osetljivosti i mogućnosti merenja malih količina uzorka niskih koncentracija, čime je eliminisana potreba za velikim zapreminama rastvora arsena i velikim količinama adsorbenta, tako da je minimiziran negativan uticaj na životnu sredinu tokom eksperimentalnog rada.

Rezultati FTIR, XRD, SEM, TEM, EDS, BET, elementarne analize, zeta potencijala i tačke nultog naelektrisanja dali su značajna saznanja o karakteristikama adsorbentata, kao i o mehanizmima vezivanja arsena za ispitivane adsorbente. U okviru ispitivanja adsorpcionih karakteristika adsorbentata za vezivanje arsena iz vodenog rastvora, dobijeni rezultati su upoređeni sa šest ravnotežnih i četiri kinetička teorijska modela. Proces adsorpcije arsena na e-MWCNTs, e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup>, e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> i PEG-MWCNTs najbolje se može opisati Freundlichovim adsorpcionim modelom izoterme, dok se kinetika procesa najbolje može opisati jednačinom pseudodrugog reda. Modelovanje procesa adsorpcije pomoću računarskog programa MINTEQ je omogućilo opisivanja adsorbenta (u čijem se sastavu nalaze oksidi gvožđa). Vrednosti dobijene u ekspe-

rimentalnom delu rada su upoređene sa osam modela, koji su uključeni u softverski paket MINTEQ. Uočeno je najbolje slaganje modela difuznog sloja sa eksperimentalnim podacima.

Iz parametara Langmuirove izoterme dobijeni su maksimalni adsorpcioni kapaciteti ispitivanih adsorbenata za uklanjanje anjonskih vrsta arsenata na: s-MWCNTs – 3,55 mg g<sup>-1</sup>, o-MWCNTs – 4,17 mg g<sup>-1</sup>, e-MWCNTs – 16,59 mg g<sup>-1</sup>, e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup> – 14,45 mg g<sup>-1</sup>, e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> – 24,69 mg g<sup>-1</sup> i MWCNTs-PEG – 5,52 mg g<sup>-1</sup>.

Dobijeni termodinamički parametri pokazali su kod svih adsorbenata da je proces adsorpcije endoterman, što ukazuje da proces adsorpcije nije u potpunosti povratan, odnosno nije moguća potpuna desorpcija.

**Na osnovu izloženog izvedeni su sledeći opšti zaključci:**

- uvedene amino-grupe na površinu nanocevi poboljšavaju adsorpciona svojstva materijala i otvaraju mogućnost nekovalentne funkcionalizacije gvožđe(III)-oksidom, čime se bitno poboljšavaju adsorpciona svojstva prema arsenu;
- razvijena je metoda nekovalentne funkcionalizacije e-MWCNTs gvožđe(III)-oksidom;
- kapacitet adsorpcije e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> za As(V) od 24,69 mg g<sup>-1</sup> na temperaturi od 45 °C, je viši od većine kapaciteta konvencionalnih adsorbenata za arsen u opsegu ispitivanih koncentracija;
- prisustvo konkurentnih jona u rastvoru, osim fosfata, nema značajniji uticaj na adsorpciju arsena iz vode;
- računarski program MINTEQ predstavlja koristan alat za modelovanje i proveru pretpostavki vezanih za mehanizam adsorpcije arsena na adsorbentima sa gvožđem;
- razvijena je metoda kovalentne funkcionalizacije MWCNTs sa 6 amino-PEG-om;
- kapacitet adsorpcije PEG-MWCNTs za As(V) od 5,52 mg g<sup>-1</sup> na temperaturi od 45 °C, je mnogo niži od prethodno ispitivanih adsorbenata, najverovatnije zbog velikog smanjenja specifične površine i zapremine pora usled polimerizacije nanocevi;

- PEG-MWCNTs imaju veliki afinitet prema teškim metalima, što olakšava njihovu dalju modifikaciju metalima koji imaju afiniteta prema arsenu i sintezu novih adsorbenata.

### **Pravci daljeg istraživanja**

Teorijski i eksperimentalni rad u okviru ove disertacije, pored postignutih rezultata, ukazao je i na nove pravce istraživanja u budućem radu, a to su:

- ispitivanje uticaja na životnu sredinu primenjivanih adsorbenata;
- adsorpcija drugih zagađujućih materija iz vode ili iz multikomponentne smeše pomoću e-MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> i e-MWCNTs/Fe<sup>3+</sup>;
- ispitivanje adsorpcionih karakteristika MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> za arsen, u protočnom sistemu;
- korišćenje MWCNTs/Fe<sup>2+</sup> za proizvodnju filtracionih membrana za uklanjanje arsena iz voda;
- adsorpcija teških metala iz vode ili multikomponentne smeše pomoću PEG-MWCNTs;
- dalja modifikacija PEG-MWCNTs pomoću Fe<sup>2+</sup>, u cilju poboljšanja afiniteta adsorbensa prema arsenu i proizvodnje filtracionih membrana za uklanjanje arsena i teških metala iz vode.

## 6. Literatura

- [1] V.N. Njegovan, *Osnovi hemije*, 6. izdanje, Naučna knjiga, Beograd, 1965.
- [2] A. Demayo, *Elements in the Earths Crust*, In: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 66 th Edition, Ed. Weast, C.Robert, CRC Press Inc. Boca Raton, 1985.
- [3] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochem.* 17 (2002) 517–568.
- [4] В.С. Гамагорова, *Мышьяк в экологии и биологии*, Наука, Москва, 1993.
- [5] А.А. Немодрук, *Аналитическая химия мышьяка. Монография*, Наука, Москва, 1976.
- [6] *Arsenic Compounds*, <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/arsenic.html>, 18.9.2012.
- [7] J. Liu, M.P. Waalkes, Focal Adhesion Kinase as a Potential Target in Arsenic Toxicity, *Tox. Sci.* 84 (2005) 212–213.
- [8] K. Mandal, K.T. Suzuki, Arsenic round the world: a review, *Talanta* 58 (2002) 201–235.
- [9] The World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (IPCS), *Environmental Health Criteria 224, Arsenic and arsenic compounds*, Geneva, 2001.
- [10] The World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality – 4 th ed.*, Geneva, 2011.
- [11] A. Tubić, J. Agbaba, B. Dalmacija, I. Ivančev-Tumbas, M. Dalmacija, Removal of arsenic and natural organic matter from groundwater using ferric and alum salts: A case study of central Banat region (Serbia), *J. of Env. Sci. and Health Part A* 45 (2010) 363–369.
- [12] A. Tubić, J. Agbaba, B. Dalmacija, S. Rončević, M. Klašnja, I. Ivančev-Tumbas, Effects of O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and coagulation on natural organic matter and arsenic removal from typical Northern Serbia source water, *Sep. Sci. and Tech.* 45 (2010) 2453-2464.
- [13] D. Mohan, C.U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review, *J. Haz. Mat.* 142 (2007) 1–53.
- [14] V. Viraraghavan, K.S. Subramanin, J.A. Aruldoss, Arsenic in drinking – problems and solutions, *Water Sci. Techol.* 40 (2) (1999) 69-76.
- [15] S.K.R. Yadanaparthi, D. Graybill, R. von Wandruszka, Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters-review, *J. Haz. Mat.* 171 (2009) 1–15.

- [16] L. Dambies, T. Vincent, E. Guibal, Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performance, *Water Res.* 36 (2002) 3699–3710.
- [17] P.N. Cheremisinoff, C.M. Angelo, Carbon adsorption applications, in: *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Science Publishers, Inc. Ann Arbor, MI, 1980, pp. 1–54.
- [18] Y. Hamerlinck, D.H. Mertens, in: E.F. Vansant (Ed.), *Activated Carbon Principles in Separation Technology*, Elsevier, New York, 1994.
- [19] S.J.T. Pollard, G.D. Fowler, C.J. Sollars, R. Perry, Low cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review, *Sci. Total Environ.* 116 (1992) 31–52.
- [20] L.R. Radovic (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 27, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000.
- [21] D. Mohan, K.P. Singh, Granular activated carbon, in: J. Lehr, J. Keeley, J. Lehr (Eds.), *Water Encyclopedia: Domestic, Municipal, and Industrial Water Supply and Waste Disposal*, Wiley–Interscience, New York, 2005.
- [22] J.S. Mattsom, H.B. Mark, *Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Aqueous Solution*, Marcel Dekker, New York, 1971.
- [23] M.O. Corapcioglu, C.P. Huang, The surface acidity and characterisation of some commercial activated carbons, *Carbon* 25 (4) (1987) 569–578.
- [24] S.J. Allen, L.J. Whitten, M. Murray, O. Duggan, The adsorption of pollutants by peat, lignite and activated chars, *J. Chem. Tech. Biotech.* 68 (1997) 442–452.
- [25] P. Navarro, F.J. Alguacil, Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrorefining solution onto activated carbon, *Hydrometallurgy* 66 (1–3) (2002) 101–105.
- [26] Lj.V. Rajakovic, The sorption of arsenic onto activated carbon impregnated with metallic silver and copper, *Sep. Sci. Technol.* 27 (11) (1992) 1423–1433.
- [27] L. Lorenzen, J.S.J. van Deventer, W.M. Landi, Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon, *Miner. Eng.* 8 (45) (1995) 557–569.
- [28] V. Campos, The effect of carbon steel-wool in removal of arsenic from drinking water, *Environ. Geol.* 42 (2002) 81–82.
- [29] D. Mohan, C.U. Pittman Jr., Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *J. Haz. Mat.* 137 (2) (2006) 762–811.



- [30] Z. Gu, J. Fang, B. Deng, Preparation and evaluation of GAC-based iron containing adsorbents for arsenic removal, *Environ. Sci. Technol.* 39 (10) (2005) 3833–3843.
- [31] J. Pattanayak, K. Mondal, S. Mathew, S.B. Lalvani, A parametric evaluation of the removal of As(V) and As(III) by carbon based adsorbents, *Carbon* 38 (2000) 589–596.
- [32] C.L. Chuang, M. Fan, M. Xu, R.C. Brown, S. Sung, B. Saha, C.P. Huang, Adsorption of arsenic(V) by activated carbon prepared from oat hulls, *Chemosphere* 61 (4) (2005) 478–483.
- [33] A. Malek, S. Farooq, Kinetics of hydrocarbon adsorption on activated carbon and silica gel, *AIChEJ.* 43 (1997) 761–776.
- [34] R.L. Vaughan Jr., B.E. Reed, Modeling As(V) removal by a iron oxide impregnated activated carbon using the surface complexation approach, *Water Res.* 39 (6) (2005) 1005–1014.
- [35] B. Daus, R. Wennrich, H. Weiss, Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study, *Water Res.* 38 (12) (2004) 2948–2954.
- [36] B. Daus, H. Weiss, Testing of sorption materials for arsenic removal from waters, *Env. Sci. Res.* 59 (2005) 23–28.
- [37] G.N. Manju, C. Raji, T.S. Anirudhan, Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water, *Water Res.* 32 (10) (1998) 3062–3070.
- [38] Y.V. Pokonova, Carbon adsorbents for the sorption of arsenic, *Carbon* 36 (4) (1998) 457–459.
- [39] T. Budinova, N. Petrov, M. Razvigorova, J. Parra, P. Galiatsatou, Removal of arsenic(III) from aqueous solution by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp and olive stones, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 1896–1901.
- [40] M.N. Amin, K. Kaneco, T. Kitagawa, A. Begum, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, Removal of arsenic in aqueous solutions by adsorption onto waste rice husk, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8105–8110.
- [41] H.S. Altundogan, S. Altundogan, F. Tumen, M. Bildik, Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud, *Waste Manage.* 22 (2002) 357–363.
- [42] H. Genc-Fuhrman, J.C. Tjell, D. McConchie, O. Schuiling, Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud, *J. Colloid Interf. Sci.* 264 (2003) 327–334.
- [43] H. Genc-Fuhrman, J.C. Tjell, D. McConchie, Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol), *J. Colloid Interf. Sci.* 271 (2) (2004) 313–320.

- [44] H. Genc-Fuhrman, J.C. Tjell, D. McConchie, Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud, *Environ. Sci. Technol.* 38 (8) (2004) 2428–2434.
- [45] H. Genc-Fuhrman, H. Bregnhøj, D. McConchie, Arsenate removal from water using sand–red mud columns, *Water Res.* 39 (13) (2005) 2944–2954.
- [46] P.B. Bhakat, A.K. Gupta, S. Ayoob, S. Kundu, Investigations on arsenic(V) removal by modified calcined bauxite, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 281 (1–3) (2006) 237–245.
- [47] F.S. Zhang, H. Itoh, Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system, *Chemosphere* 60 (3) (2005) 319–325.
- [48] F.S. Zhang, H. Itoh, Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide – TiO<sub>2</sub> adsorbent, *Chemosphere* 65 (2006) 125–131.
- [49] C. Namasivayam, S. Senthilkumar, Removal of arsenic(V) from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (12) (1998) 4816–4822.
- [50] E. Diamadopoulos, S. Loannidis, G.P. Sakellariopoulos, As(V) removal from aqueous solutions by fly ash, *Water Res.* 27 (12) (1993) 1773–1777.
- [51] I.R. Sneddon, H. Garelick, E. Valsami-Jones, An investigation into arsenic(V) removal from aqueous solutions by hydroxylapatite and bone-char, *Mineral. Mag.* 69 (5) (2005) 769–780.
- [52] V.K. Gupta, I. Ali, Adsorbents for water treatment: low cost alternatives to carbon, in: A.T. Hubbard (Ed.), *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, (2002) 136–166.
- [53] M. Auffan, H.J. Shipley, S. Yean, A.T. Kan, in: M.R. Wiesner, J.-Y. Bottero, *Nanomaterials as Adsorbents*, Eds. Environmental Nanotechnology, Mc Graw-Hill, New York, 2007, pp. 601-640.
- [54] M.M. Cortalezzi, J. Rose, A.M. Baron, M.R. Wiesner, Characteristics of ultrafiltration ceramic membranes derived from alumoxane nanoparticles, *J. Memb. Sci.* 205 (2002) 33–43.
- [55] J. Rose, S. Mousiter, C. Magnetto, C.D. Jones, A.R. Baron, M. Wiesner, J.Y. Bottero, Synthesis and Characterisation of carboxylate-FeOOH nanoparticles (ferroxanes) and ferroxane-derived ceramics, *Chem. Matter.* 14 (2002) 621–628.
- [56] B.S. Karnik, S.H. Davies, M.J. Baumann, S.I. Masten, Fabrication of catalytic membranes for the treatment of drinking water using combined ozonation and ultrafiltration, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 7656–7661.
- [57] S.K. Kwak, S.H. Kim, S.S. Kim, Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling. 1. Preparation and characterization of

- TiO<sub>2</sub> nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2388-2394.
- [58] A. Srivastava, O.N. Srivastava, S. Talapatra, R. Vajtai, Carbon nanotube filters, *Nat. Mat.* 3 (2004) 610-614.
- [59] W.X. Zhang, Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *J. Nanoparti. Res.* 5 (2003) 323-332.
- [60] S.R. Kanel, B. Manning, L. Charlet, H. Choi, Removal of Arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1291-1298.
- [61] W. Song, R.E. Justice, C.A. Jones, V.H. Grassian, S.C. Larsen, Synthesis, characterization, and adsorption properties of nanocrystalline ZSM-5, *Langmuir*, 20 (2004) 8301-8306.
- [62] F. Mou, J.O. Guan, H. Ma, L. Xu, W. Shi, Magnetic Iron Oxide Chestnutlike Hierarchical Nanostructures: Preparation and Their Excellent Arsenic Removal Capabilities, *ACS Appl. Mater. Interf.* 4 (2012) 3987–3993.
- [63] S.R. Chowdhury, E.K. Yanful, A.R. Pratt, Arsenic removal from aqueous solutions by mixed magnetite–maghemite nanoparticles, *Environ. Earth Sci.* 64 (2011) 411–423.
- [64] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56–58.
- [65] J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, R. Kizek, Methods for carbon nanotubes synthesis – review, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 15872 –15884.
- [66] M. Bahgat, A.A. Farghali, W.M.A. El Rouby, M.H. Khedr, Synthesis and modification of multi-walled carbon nano-tubes (MWCNTs) for water treatment applications, *J. Anal. and App. Pyr.* 92 (2011) 307–313.
- [67] L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich, About the carbon structure, thermal CO decomposition on metal contact synthesized, *Russian J. Phys. Chem.* 26 (1952) 88-95.
- [68] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Crys. Grow.* 32 (1976) 335-349.
- [69] Carbon Nanotubes: Science and Applications, Edited by M. Meyyappan, CRC press, Washington, 2005.
- [70] R.M. Reilly, Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine, *J. Nucl. Med.* 48 (7) (2007) 1039-1042.
- [71] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, Unusual Properties and Structures of Carbon Nanotubes, *A. Rev. of Mat. Res.* 34 (2004) 247-255.

- [72] T. Hayashi, M. Endo, Carbon nanotubes as structural material and their application in composites, *Composites: Part B* 42 (2011) 2151–2157.
- [73] M.C. Altay, S. Eroglu, Synthesis of multi-walled C nanotubes by Fe–Ni (70 wt.%) catalyzed chemical vapor deposition from pre-heated CH<sub>4</sub>, *Mat. Lett.* 67 (2012) 124–127.
- [74] O.C. Carneiro, P.E. Anderson, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, Synthesis of high purity narrow-width carbon nanotubes, *Carbon*, 50 (9) (2012) 3200-3209.
- [75] J. Zhu, J. Jia, F.L. Kwong, D.H.L. Ng, S.C. Tjong, Synthesis of multiwalled carbon nanotubes from bamboo charcoal and the roles of minerals on their growth, *Biomass and Bioen.* 36 (2012) 12-19.
- [76] H.P. Xiang, L. Chang, S. Chao, C.H. Ming, Carbon nanotubes prepared by anodic aluminum oxide template method, *Chin. Sci. Bull.* 57 (2012) 187-204.
- [77] J. Logeswari, A. Pandurangan, D. Sangeetha, An Efficient Catalyst for the Large Scale Production of Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 13347–13354.
- [78] A. Aqel, K.M.M.A. El-Nour, R.A.A. Ammar, A. Al-Warthan, Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation - review, *Arab. J. of Chem.* 5 (2012) 1–23.
- [79] J. Bharj, S. Singh, S. Chander, R. Singh, Flame Synthesis of Carbon Nanotubes using Domestic LPG, *AIP Conf. Proc.* 1324 (2010) 389-395.
- [80] S. Iijima, Growth of carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng. B.* 19 (1993) 172-180.
- [81] P.J.F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Cambridge University, Press Cambridge, 2001.
- [82] K. Pathak, N. Mullenix, A. Povitsky, Combined Thermal and Gas Dynamics Numerical Model for Laser Ablation of Carbon, *J. Nanosci. and Nanotech.* 6 (5) (2006) 1271-1280.
- [83] Z.Y. Ding, B.M. Sun, J.S. Bi, X.L. Ding, Purification of Carbon Nanotubes Synthesized by Pyrolysis Flame, *Key Eng. Mat.* 492 (2012) 493-496.
- [84] D. Laplaze, P. Bernier, C. Journet, V. Vie, G. Flamant, E. Philippot, M. Lebrun, Evaporation of graphite using a solar furnace, *Proc. 8th Int. Symp. Solar Thermal Conc. Technol. Köln, 1996*, ed. by M. Becker, M. Balmen (Müller, Heidelberg, 1997) pp. 1653-1656.
- [85] W.K. Hsu, J.P. Hare, M. Terrones, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, P.J.F. Harris, Condensed-phase nanotubes, *Nature*, 377 (1995) 687-695.
- [86] W.S. Cho, E. Hamada, Y. Kondo, K. Takayanagi, Synthesis of carbon nanotubes from bulk polymer, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 278-279.

- [87] Y.L. Li, Y.D. Yu, Y. Liang, A novel method for synthesis of carbon nanotubes: Low temperature solid pyrolysis, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 1678-1680.
- [88] A. Peigney, Ch. Laurent, F. Dobigeon, A. Rousset, Carbon nanotubes grown in situ by a novel catalytic method, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 613-615.
- [89] M. Chen, C. Chen, C. F. Chen, Preparation of high yield multi-walled carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition at low temperature, *J. Mat. Sci.* 37 (2002) 3561-3572.
- [90] L.Ch. Lee, S.Ch. Lui, H.W. Kim, Ch.Y. Park, Ch.W. Yang, Large-scale production of aligned carbon nanotubes by the vapor phase growth method, *Chem. Phys. Letters* 359 (2002) 109–114.
- [91] M. Su, B. Zheng, J. Liu, A Scalable CVD Method for the Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes with High Catalyst Productivity, *Chem. Phys. Letters*, 322 (2000) 321-326.
- [92] R. Alexandrescu, A. Crunteanu, R.E. Morjan, I. Morjan, F. Rohmund, L. Falk, Synthesis of carbon nanotubes by CO<sub>2</sub>-laser-assisted chemical vapour deposition, *Infrared Phys. & Tech.* 44 (2003) 43-50.
- [93] E. Dervishi, Z. Li, Y. Xu, V. Saini, A.R. Biris, D. Lupu, A.S. Biris, Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications, *Part. Sci. and Tech.* 27 (2009) 107–125.
- [94] Y. Shirazi, M.A. Tofighy, T. Mohammadi, A. Pak, Effects of different carbon precursors on synthesis of multiwall carbon nanotubes: Purification and Functionalization, *App. Surf. Sci.* 257 (2011) 7359–7367.
- [95] N. Hosoya, K. Kusakabe, S. U. Maheswari, Theoretical Simulation of Deformed Carbon Nanotubes with Adsorbed Metal Atoms: Enhanced Reactivity by Deformation, *Japanese J. Appl. Phys.* 50 (2011) 105101-105105.
- [96] D. Eder, Carbon Nanotube-Inorganic Hybrids, *Chem. Rev.* 110 (2010) 1348–1385.
- [97] O. Zhou, H. Shimoda, B. Gao, S. Oh, L. Fleming, G. Yue, Materials science of carbon nanotubes: Fabrication, integration, and properties of macroscopic structures of carbon nanotubes, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 1045-1053.
- [98] L. Thién-Nga, K. Hernadi, E. Ljubovic, S. Garaj, L. Forró, Mechanical Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles from Catalytic Particles, *Nano Lett.* 2 (12) (2002) 1349 -1352.
- [99] J.P. Tessonnier, O. Ersen, G. Weinberg, C. Pham-Huu, D.S. Su, R. Schlo, Selective Deposition of Metal Nanoparticles Inside or Outside Multiwalled Carbon Nanotubes, *ACS nano* 3 (2009) 2081-2089.

- [100] X. Wang, Y. Liu, W. Qiu, D.J. Zhu, Immobilization of tetra-tert-butylphthalocyanines on carbon nanotubes: a first step towards the development of new nanomaterials, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1636-1639.
- [101] P.X. Hou, C. Liu, H.M. Cheng, Purification of carbon nanotubes, *Carbon* 46 (2008) 2003-2006.
- [102] L. Liu, T. Wang, J. Li, Z.X. Guo, L. Dai, D. Zhang, D. Zhu, D. Daoben, Self-assembly of gold nanoparticles to carbon nanotubes using a thiol-terminated pyrene as interlinker, *Chem. Phys. Lett.* 367 (2002) 747-752.
- [103] Y.Y. Ou, M.H. Huang, High-density assembly of gold nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes using l-pyrenemethylamine as interlinker, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 2031-2036.
- [104] C.S. Li, Y.P. Tang, K.F. Yao, F. Zhou, Q. Ma, H. Lin, M.S. Tao, J. Liang, Decoration of multiwall nanotubes with cadmium sulfide nanoparticles, *Carbon* 44 (2006) 2021-2226.
- [105] P.M. Ajayan, S. Iijima, Capillarity induced filling in carbon nanotubes, *Nature* 361 (1993) 333-337.
- [106] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling, *Nature* 362 (1993) 522-528.
- [107] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, J.C. Withers, R. Loufty, Yttrium carbide in nanotubes, *Nature* 362 (1993) 503-509.
- [108] Y. Saito, T.J. Yoshikawa, Bamboo-shaped carbon tube filled partially with nickel, *Cryst. Grow.* 134 (1993) 154-156.
- [109] J. Sloan, J. Hammer, M. Zwiefka-Sibley, M.L.H. Green, The opening and filling of single walled carbon nanotubes, *Chem. Commun.* 3 (1998) 347-352.
- [110] M. Monthieux, E. Flahaut, J.P. Cleuziou, Hybrid carbon nanotubes: strategy, progress and perspectives, *J. Mater. Res.* 21 (2006) 2774-2793.
- [111] A. Hirsch, Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 1853-1859.
- [112] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S.S. Wong, Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Adv. Mater.* 17 (2005) 17-29.
- [113] Y. Zhang, H. He, C. Gao, J. Wu, Covalent Layer-by-Layer Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Click Chemistry, *Langmuir* 25 (2009) 5814-5824.
- [114] N. Tasis, A. Tagmatarchis, M. Bianco, M. Prato, Chemistry of carbon nanotubes, *Chem. Rev.* 106 (2006) 1105-1136.

- [115] L. Meng, C. Fu, Q. Lu, Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes, *Prog. Nat. Sci.* 19 (2009) 801–810.
- [116] K.L. Klein, A.V. Melechko, T.E. McKnight, S.T. Retterer, P.D. Rack, J.D. Fowlkes, D.C. Joy, M.L. Simpson, Surface characterization and functionalization of carbon nanofibers, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 061301-061325.
- [117] C.S. Lee, S.E. Baker, M.S. Marcus, W.S. Hamers, Electrically Addressable Biomolecular Functionalization of Carbon Nanotube and Carbon Nanofiber Electrodes, *J. Nano Lett.* 4 (2004) 1713-1716.
- [118] S. Daniel, T.P. Rao, K.S. Rao, S.U. Rani, G.R.K. Naidu, H-Y. Lee, T. Kawai, A review of DNA functionalized/graphed carbon nanotubes and their characterization, *Sens. Actuat. B: Chem.* 122 (2007) 672-682.
- [119] K. Fu, Y.P. Sun, K.F. Fu, Y.P. Sun, Dispersion and Solubilization of Carbon Nanotubes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 3 (5) (2003) 351-364.
- [120] X.L. Xie, Y.W. Mai, X.P. Zhou, Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review, *Mater. Sci. Eng. R.* 49 (2005) 89-112.
- [121] D.X. Cui, Advances and prospects on biomolecules functionalized carbon nanotubes, *J. Nanosci. Nanotech.* 7 (4-5) (2007) 1298-1314.
- [122] S. Giordani, S.D. Bergin, V. Nicolosi, S. Lebedkin, M.M. Kappes, W.J. Blau, J.N. Coleman, Debundling of single-walled nanotubes by dilution: observation of large populations of individual nanotubes in amide solvent dispersion, *J. Phys. Chem. B* 110 (32) (2006) 15708-15718.
- [123] W. Li, C. Gao, H.F. Qian, J.C. Ren, D.Y. Yan, Multiamino-functionalized carbon nanotubes and their applications in loading quantum dots and magnetic nanoparticles, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 1852-1859.
- [124] S. Cambre, W. Wenseleers, J. Culin, S.V. Doorslaer, A. Fonseca, J. Nagy, E. Goovaerts, Characterisation of Nanohibrids of Porphirins with Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes by EPR and Optical Spectroscopy, *Chem. Phys. Chem.* 9 (13) (2008) 1930-1941.
- [125] K. Jurkschat, S.J. Wilkins, C.J. Salter, H.C. Leventis, G.G. Wildgoose, L. Jiang, T.G.J. Jones, A. Crossley, R.G. Compton, Multiwalled carbon nanotubes with molybdenum dioxide nanoplungs - New chemical nanoarchitectures by electrochemical modification, *Small* 2 (2006) 95-98.
- [126] M. Monthieux, Filling single-wall carbon nanotubes, *Carbon* 40 (10) (2002) 1809-1823.
- [127] L. Han, W. Wu, F.L. Kirk, J. Luo, M.M. Maye, N.N. Kariuki, Y. Lin, C. Wang, A direct route toward assembly of nanoparticle-carbon nanotube composite materials, *Langmuir* 20 (2004) 6019-6024.

- [128] B. Kim, W.M. Sigmund, Functionalized multiwall carbon nanotube/gold nanoparticle composites, *Langmuir* 20 (2004) 8239–8242.
- [129] K.S. Coleman, S.R. Bailey, S. Fogden, M.L.H. Green, Functionalization of single-walled carbon nanotubes via the Bingel reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 8722–8723.
- [130] T. Nakamura, T. Ohana, M. Ishihara, A. Tanaka, Y. Koga, Sidewall Modification of Single-walled Carbon Nanotubes with Sulfur-containing Functionalities and Gold Nanoparticle Attachment, *Chem. Lett.* 35 (2006) 742–743.
- [131] E.G. Rakov, Carbon nanotubes in new materials, *Russ. Chem. Rev.* 82 (1) (2013) 27–47.
- [132] C.A. Bennett, *Principles of Physical Optics*, 1rd ed. Wiley, New York, 2008.
- [133] P.J. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation*, 1rd ed. Elsevier, Boston, 2011.
- [134] D. Brandon, W.D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*, 2rd ed. Wiley, New York, 2008.
- [135] G. Vuković, A. Marinković, M. Obradović, V. Radmilović, M. Čolić, R. Aleksić, P.S. Uskoković, Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 8067-8075.
- [136] G.S. Landsherg, L.I. Mandelstam, Uber die Lichtzerstreuung in Kristallen, *Zeitschrift fur Physik* 50 (11-12) (1928) 769-780.
- [137] C.V. Raman, A new radiation, *Ind. J. Phys.* 2 (1928) 387-398.
- [138] V.K. Gupta, S. Agarwal, T.A. Saleh, Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal, *J. Haz. Mat.* 185 (2011) 17–23.
- [139] Y. Zhang, S. Qi, F. Zhang, Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes with nickel–phosphorous layers of high magnetic properties, *Mat. Res. Bull.* 47 (11) (2112) 3743-3746.
- [140] I. Fenoglio, E. Aldieri, E. Gazzano, F. Cesano, M. Colonna, D. Scarano, G. Mazzucco, A. Attanasio, Y. Yakoub, D. Lison, B. Fubini, Thickness of Multiwalled Carbon Nanotubes Affects Their Lung Toxicity, *Chem. Res. Toxicol.* 25 (2012) 74–82.
- [141] F. Mouchet, P. Landois, E. Flahaut, É. Pinelli, L. Gauthier, Écotoxicité des nanotubes de carbone dans l’environnement: contexte et état de l’art, *Env. Risques & Santé*, 8 (1) (2009) 47-55.



- [142] J.T. James, R. McCluskey, S. Arepalli, R.L. Hunter, A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks, *Crit. Rev. Toxicol.* 36 (2006) 189-217.
- [143] S.K. Smart, A.I. Cassady, G.Q. Lu, D.J. Martin, The biocompatibility of carbon nanotubes, *Carbon* 44 (2006) 1034-104.
- [144] G. Oberdörster, V. Stone, K. Donaldson, Toxicology of nanoparticles: a historical perspective, *Nanotoxicology* 1 (2007) 2-25.
- [145] A. Helland, P. Wick, A. Koehler, K. Schmid, C. Som, Reviewing the environmental and human health knowledge base of carbon nanotubes, *Env. Health Persp.* 115 (2007) 1125-1131.
- [146] R. Duffin, C.L. Tran, A. Clouter, D. Brown, W. MacNee, V. Stone, K. Donaldson, The importance of surface area and specific reactivity in the acute pulmonary inflammatory response to particles, *Ann. Occup. Hyg.* 46 (2002) 242-245.
- [147] A. Seaton, L. Tran, R. Aitken, K. Donaldson, Nanoparticles, human health hazard and regulation, *J. R. Soc. Interface*, 7 (1) (2010) 119-129.
- [148] A.D. Maynard, P.A. Baron, M. Foley, A.A. Shvedova, E.R. Kisin, V. Castranova, Exposure to carbon nanotube material: aerosol release during the handling of unrefined single-walled carbon nanotube material, *J. Toxicol. Environ. Health Part A*, 67 (2004) 87-107.
- [149] K. Donaldson, V. Stone, P.S. Gilmour, D.M. Brown, W. MacNee, Ultrafine particles: mechanisms of lung injury, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 358 (2000) 2741-2749.
- [150] K. Donaldson, V. Stone, Toxicological properties of nanoparticles and nanotubes, *Issues in environmental science and technology*, *Nanotechnology* 24 (2007) 81-96.
- [151] A. Elder, G. Oberdorster, Translocation and effects of ultrafine particles outside of the lung, *Clin. Occup. Environ. Med.* 5 (2006) 785-796.
- [152] M. Geiser, W.G. Kreyling, Deposition and biokinetics of inhaled nanoparticles - Review, *Part. Fib. Toxic.* 7 (2) (2010) 1-17.
- [153] C.C. Daigle, D.C. Chalupa, F.R. Gibb, P.E. Morrow, G. Oberdorster, M.J. Utell, Ultrafine particle deposition in humans during rest and exercise, *Inhal. Toxicol.* 15 (2003) 539-552.
- [154] G. Oberdorster, Z. Sharp, V. Atudorei, A. Elder, R. Gelein, A. Lunts, Extrapulmonary translocation of ultrafine carbon particles following whole-body inhalation exposure of rats, *J. Toxicol. Environ. Health A* 65 (2002) 1531-1543.

- [155] G. Oberdörster, A. Maynard, K. Donaldson, V. Castranova, J. Fitzpatrick, A. Kevin, J. Carter, B. Karn, Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy, *Particle and Fibre Toxicol.* 2 (8) (2005) 1-35.
- [156] D.D. Hunter, R.D. Dey. Identification and neuropeptide content of trigeminal neurons innervating the rat nasal epithelium, *Neuroscience* 83 (1998) 591-599.
- [157] J.P. Ryman-Rasmussen, J.E. Riviere, N.A. Monteiro-Riviere, Surface coatings determine cytotoxicity and irritation potential of quantum dot nanoparticles in epidermal keratinocytes, *J. Invest. Dermatol.* 127 (2006) 143–153.
- [158] N.A. Monteiro-Riviere, R.J. Nemanich, A.O. Inman, Y.Y. Wang, J.E. Riviere, Multi-walled carbon nanotube interactions with human epidermal keratinocytes, *Toxicol. Lett.* 155 (2005) 377-384.
- [159] A.A. Shvedova, V. Castranova, E.R. Kisin, D. Schwegler-Berry, A.R. Murray, V.Y. Gandelsman, Exposure to carbon nanotube material: Assessment of nanotube cytotoxicity using human keratinocyte cells, *J. Toxicol. Env. Health Pt. A* 66 (2003) 1909-1926.
- [160] C.W. Lam, J.T. James, R. McCluskey, R.L. Hunter, Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation, *Toxicol. Sci.* 77 (2004) 126-134.
- [161] D.B. Warheit, B. R. Laurence, K. L. Reed, D. H. Roach, G. A. M. Reynolds, T.R. Webb, Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nano-tubes in rats, *Toxicol. Sci.* 77 (2004) 117-125.
- [162] J. Muller, F. Huaux, N. Moreau, P. Misson, J.-F. Heilier, M. Delos, M. Arras, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Lison, Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 207 (2005) 221-231.
- [163] H. Liu, In Vivo Studies of the Toxicity of Multi-Wall Carbon Nanotubes, *Adv. Mat. Res.* 345 (2011) 287-291.
- [164] A. Dahl, A. Gharibi, E. Swietlicki, A. Gudmundsson, M. Bohgard, A. Ljungman, G. Blomqvist, M. Gustafsson, Traffic-generated emissions of ultrafine particles from pavement-tire interface, *Atmosph. Environ.* 40 (2006) 1314-1323.
- [165] H. Minoura, H. Takekawa, Observation of number concentrations of atmospheric aerosols and analysis of nanoparticle behavior at an urban background area in Japan, *Atmosph. heric. Environ.* 39 (2005) 5806-5816.
- [166] D. Cui, F. Tian, C.S. Ozkan, M. Wang, H. Gao, Effect of single wall carbon nanotubes on human HEK293 cells, *Toxicol. Lett.* 155 (2005) 73-85.
- [167] E.R. Kisin, A.R. Murray, M.J. Keane, X.C. Shi, D. Schwegler-Berry, O. Gorelik, S. Arepalli, V. Castranova, W.E. Wallace, V.E. Kagan, A.A. Shvedova, Single-

- walled carbon nanotubes: geno- and cytotoxic effects in lung fibroblast V79 cells, *J. Toxicol. Environ. Health, Part A*, 70 (2007) 2071-2079.
- [168] H.N. Yehia, R.K. Draper, C. Mikoryak, E.K Walker, P. Bajaj, I.H Musselman, M.C Daigrepoint, G.R Dieckmann, P. Pantano, Single-walled carbon nanotube interactions with HeLa cells, *J. Nanobiotech.* 5 (8) (2007) 1-17.
- [169] M. Davoren, E. Herzog, A. Casey, B. Cottineau, G. Chambers, H.J. Byrne, F.M. Lyng, In vitro toxicity evaluation of single walled carbon nanotubes on human A549 lung cells, *Toxicol. In Vitro* 21 (2007) 438-448.
- [170] A. Casey, E. Herzog, F.M. Lyng, H.J. Byrne, Single walled carbon nanotubes induce indirect cytotoxicity by medium depletion in A549 lung cells, *Toxicol. Lett.* 179 (2008) 78-84.
- [171] S.J. Choi, J.M. Oh, J.H. Choy, Toxicological effects of inorganic nanoparticles on human lung cancer A549 cells, *J. Inorg. Biochem.* 103 (2009) 463-471.
- [172] E. Herzog, H.J. Byrne, M. Davoren, A.G. Lenz, A. Duschl, G.J. Oostingh, SWCNT suppress inflammatory mediator responses in human lung epithelium in vitro, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 234 (2009) 378-390.
- [173] S.F. Ye, Y.H. Wu, Z.Q. Hou, Q.Q. Zhang, ROS and NF-kappa B are involved in upregulation of IL-8 in A549 cells exposed to multi-walled carbon nanotubes, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 379 (2009) 643-648.
- [174] G. Jia, H. Wang, L. Yan, X. Wang, R. Pei, T. Yan, Y. Zhao, X. Guo, Cytotoxicity of carbon nanomaterials: Single-wall nanotube, multi-wall nanotube, and fullerene, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1378-1383.
- [175] S.K. Manna, S. Sarkar, J. Barr, K. Wise, E.V. Barrera, O. Jejelowo, A.C. Rice-Ficht, G.T. Ramesh, Single-walled carbon nanotube induces oxidative stress and activates nuclear transcription factor-kappa B in human keratinocytes, *Nano Lett.* 5 (2005) 1676-1684.
- [176] K.F. Soto, A. Carrasco, T.G. Powell, K.M. Garza, L.E. Murr, Comparative in vitro cytotoxicity assessment of some manufactured nanoparticulate materials characterized by transmission electron microscopy, *J. Nanopart. Res.* 7 (2005) 145-169.
- [177] J.R. Peralta-Videa, L. Zhao, M.L. Lopez-Moreno, G. Rosa, J. Hong, J.L. Gardea-Torresdey, Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008–2010, *J. Haz. Mat.* 186 (2011) 1–15.
- [178] N.W.S. Kam, T.C. Jessop, P.A. Wender, H.J. Dai, Nanotube molecular transporters: Internalization of carbon nanotube-protein conjugates into mammalian cells, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 6850-6851.

- [179] T. Murakami, K. Ajima, J. Miyawaki, M. Yudasaka, Drug-loaded carbon nano-horns: adsorption and release of dexamethasone in vitro, *Mol. Pharm.* 1 (2004) 399-405.
- [180] S.F. Hsieh, D. Bello, D.F. Schmidt, A.K. Pal, E.J. Rogers, Biological oxidative damage by carbon nanotubes: Fingerprint or footprint? *Nanotoxicology*, 6 (2012) 61-76.
- [181] M. Farré, K. Gajda-Schranz, L. Kantiani, D. Barceló, Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment, *Anal. Bioanal. Chem.* 393 (2009) 81-95.
- [182] Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (Afsset). Les nanomatériaux: effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement, Afsset: Maisons-Alfort, 2006.
- [183] E. Oberdörster, S.Q. Zhu, T.M. Blickley, P. McClellan-Green, M.L. Haasch, Ecotoxicology of carbon-based engineered nanoparticles: effects of fullerene (C<sub>60</sub>) on aquatic organisms, *Carbon* 44 (2006) 1112-1120.
- [184] S. Zhu, E. Oberdörster, M.L. Haasch, Toxicity of an engineered nanoparticle (fullerene, C<sub>60</sub>) in two aquatic species, *Daphnia* and fathead minnow, *Mar. Environ. Res.* 62 (2006) 5-9.
- [185] S.B. Lovern, J.R. Strickler, R. Klaper, Behavioral and physiological changes in *Daphnia magna* when exposed to nanoparticle suspensions (titanium dioxide, nano-C<sub>60</sub>, and C<sub>60</sub>H<sub>x</sub>C<sub>70</sub>H<sub>x</sub>), *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 4465-4470.
- [186] S.B. Lovern, R. Klaper, *Daphnia magna* mortality when exposed to titanium dioxide and fullerene (C<sub>60</sub>) nanoparticles, *Environ. Toxicol. Chem.* 25 (2006) 1132-1137.
- [187] E. Oberdörster, Manufactured nanomaterials (Fullerenes, C<sub>60</sub>) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass, *Environ. Health Perspec.* 112 (2004) 1058-1062.
- [188] X. Zhu, L. Zhu, Y. Li, Z. Duan, W. Chen, P.J. Alvarez, Developmental toxicity in zebrafish (*Danio rerio*) embryos after exposure to manufactured nanomaterials: buckminsterfullerene aggregates (nC<sub>60</sub>) and fullerol, *Environ. Toxicol. Chem.* 26 (2007) 976-979.
- [189] C.Y. Usenko, S.L. Harper, R.L. Tanguay. Fullerene C<sub>60</sub> exposure elicits an oxidative stress response in embryonic zebrafish, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 229 (2008) 44-55.
- [190] D. Lin, B. Xing, Phytotoxicity of nanoparticles: inhibition of seed germination and root growth, *Environ. Pollut.* 150 (2007) 243-250.

- [191] E.J. Petersen, Q. Huang, W. Weber, Bioaccumulation of radiolabeled carbon nanotubes by *Eisenia foetida*, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 3090-3095.
- [192] E.J. Petersen, Q. Huang, W.J. Weber, Ecological uptake and depuration of carbon nanotubes by *Lumbriculus variegates*, *Environ. Health Perspect.* 116 (2008) 496-500.
- [193] A.P. Roberts, A.S. Mount, B. Seda, In vivo biomodification of lipid-coated carbon nanotubes by *Daphnia magna*, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 3025-3029.
- [194] J. Cheng, E. Flahaut, S.H. Cheng, Effect of carbon nanotubes on developing zebrafish (*Danio rerio*) embryos, *Environ. Toxicol. Chem.* 26 (2007) 708-716.
- [195] C.J. Smith, B.J. Shaw, R.D. Handy, Toxicity of single walled carbon nanotubes on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): respiratory toxicity, organ pathologies, and other physiological effects, *Aquat. Toxicol.* 82 (2007) 94-109.
- [196] F. Mouchet, P. Landois, E. Flahaut, E. Pinelli, L. Gauthier, Assessment of the potential in vivo ecotoxicity of double-walled carbon nanotubes (DWNTs) in water, using the amphibian *Ambystoma mexicanum*, *Nanotoxicology* 1 (2007) 149-156.
- [197] F. Mouchet, P. Landois, E. Sarreméjean, Characterisation and in vivo ecotoxicity evaluation of double-wall carbon nanotubes in larvae of the amphibian *Xenopus laevis*, *Aquat. Toxicol.* 87 (2008) 127-137.
- [198] S. Iijima, Carbon nanotubes: past, present, and future, *Phys. B: Condensed Matter* 323 (1-4) (2002) 1-5.
- [199] Ch. P Poole, F. J. Owens, Introduction to Nanotechnology, Hoboken, John Wiley, New Jersey, 2003.
- [200] P.M. Ajayan, O. Zhou, in: M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (Eds.), Carbon Nanotubes: Applications of Carbon Nanotubes, Springer, Berlin. 2001, pp. 391-425.
- [201] M.S. Bell, K.B.K. Teo, W.I. Milne, Factors Determining Properties of Multi-walled Carbon Nanotubes/fibres Deposited by PECVD, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 2285- 2292.
- [202] P. R. Bandaru, Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures, *J. Nanosci. and Nanotech.* 7 (2007) 1-29.
- [203] T. Ando, The electronic properties of graphene and carbon nanotubes, *NPG Asia Mater.* 1 (2009) 17-21.
- [204] P. M. Ajayan, Nanotubes from Carbon, *Chem. Rev.* 99 (1999) 1787-1799.
- [205] P. Stamenov, J.M.D. Coey, Magnetic susceptibility of carbon-experiment and theory, *J. Magnetism and Mag. Mat.* 290-291 (2005) 279-285.

- [206] J. Wang, Y. Chen, R. Li, H. Dong, Y. Ju, J. He, J. Fan, K. Wang, K.S. Liao, L. Zhang, S.A. Curran, W.J. Blau, Graphene and Carbon Nanotube Polymer Composites for Laser Protection, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 21 (2011) 736–746.
- [207] X. Ren, C. Chen, M. Nagatsu, X. Wang, Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 395–410.
- [208] A. Wei, L. Dai, A. Roy, T.B. Tolle, Multifunctional chemical vapor sensors of aligned carbon nanotube and polymer composites, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (5) (2006) 1412-1413.
- [209] N. Van Hieu, L.T.B. Thuy, N.D. Chien, Highly sensitive thin film NH<sub>3</sub> gas sensor operating at room temperature based on SnO<sub>2</sub>/MWCNTs composite, *Sens. Actuators B: Chem.* 129 (2008) 888-895.
- [210] P. Bondavalli, P. Legagneux, D. Pribat, Carbon nanotubes based transistors as gas sensors: State of the art and critical review, *Sens. Actuators B: Chem.* 140, (2009) 304-318.
- [211] G. Di Francia, B. Alfano, V. La Ferrara, Conductometric gas nanosensors, *J. of Sensors* 209 (2009) 882-887.
- [212] J. Lu, B. Kumar, M. Castro, J.F. Feller, Vapour sensing with conductive polymer nanocomposites (CPC): Polycarbonate-carbon nanotubes transducers with hierarchical structure processed by spray layer by layer, *Sens. and Actuators B: Chem.* 140 (2) (2009) 451-460.
- [213] M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, G. Cassano, E. Serra, Functional characterization of carbon nanotube networked films functionalized with tuned loading of Au nanoclusters for gas sensing applications, *Sens. and Actuators B: Chem.* 140 (1) (2009) 176-184.
- [214] M. Endo, M. Strano, P. Ajayan, Potential Applications of Carbon Nanotubes, CNT, *Topics Appl. Physics* 111 (2008) 13-62.
- [215] R.W. Bogue, Nanotechnology: What are the prospects for sensors? *Sensor Rev.* 24 (3) (2004) 253-260.
- [216] M. Valcárcel, S. Cárdenas, B.M. Simonet, Role of carbon nanotubes in analytical science, *Anal. Chem.* 79 (2007) 4788–4797.
- [217] J. Theron, J.A. Walker, T.E. Cloete, Nanotechnology and Water Treatment: Applications and Emerging Opportunities, *Crit. Rev. Microb.* 34 (2008) 43–69.
- [218] G.P. Rao, C. Lu, F. Su, Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 224–231.

- [219] K. Yang, W. Wu, Q. Jing, L. Zhu, Aqueous Adsorption of Aniline, Phenol, and their Substitutes by Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 7931–7936.
- [220] H. Katsumata, T. Matsumoto, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Preconcentration of diazinon using multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents, *Microchem. J.* 88 (2008) 82–86.
- [221] Y. Liu, Y. Li, X.P. Yan, Preparation, Characterization, and Application of L-Cysteine Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes as a Selective Sorbent for Separation and Preconcentration of Heavy Metals, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1536–1543.
- [222] D. Xu, X. Tan, C. Chen, X. Wang, Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes, *J. Haz. Mat.* 154 (2008) 407–416.
- [223] C. Lu, C. Liu, Removal of nickel(II) from aqueous solution by carbon nanotubes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 1932–1940.
- [224] Z. Gao, T.J. Bandosz, Z. Zhao, M. Han, J. Qiu, Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes, *J. Haz. Mat.* 167 (2009) 357–365.
- [225] Z. Gao, T.J. Bandosz, Z. Zhao, M. Han, C. Liang, J. Qiu, Investigation of the Role of Surface Chemistry and Accessibility of Cadmium Adsorption Sites on Open-Surface Carbonaceous Materials, *Langmuir* 24 (2008) 11701–11710.
- [226] C. Lu, H. Chiu, Chemical modification of multiwalled carbon nanotubes for sorption of  $Zn^{2+}$  from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 462–468.
- [227] Y.T. Ong, A.L. Ahmad, S.H.S. Zein, S.H. Tan, A review on carbon nanotubes in an environmental protection and green engineering perspective, *B.J. of Chem. Eng.* 27 (2010) 227 – 242.
- [228] H.F. Lecoanet, J.Y. Bottero, M.R. Wiesner, Laboratory Assessment of the Mobility of Nanomaterials in Porous Media, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5164–5169.
- [229] K.B. Jirage, J.C. Hulteen, C.R. Martin, Nanotubule-Based Molecular-Filtration Membranes, *Science* 278 (1997) 655–658.
- [230] A.S. Brady-Estevez, S. Kang, M. Elimelech, A Single-Walled-Carbon-Nanotube Filter for Removal of Viral and Bacterial Pathogens, *Small* 4 (2008) 481–484.
- [231] M. Majumder, N. Chopra, B.J. Hinds, Effect of tip functionalization on transport through vertically oriented carbon nanotube membranes, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 9062–9070.
- [232] M.S. Mauter, M. Elimelech, Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials, *Critical Review, Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5843–5859.

- [233] N. Savage, M.S. Diallo, Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges, *J. Nanopart. Res.* 7 (4-5) (2005) 331-342.
- [234] S. Kang, M. Herzberg, D.F. Rodrigues, M. Elimelech, Antibacterial effects of carbon nanotubes: Size does matter, *Langmuir*, 24 (2008) 6409-6422.
- [235] Q. Li, S. Mahendra, D.Y. Lyon, L. Brunet, M.V. Liga, D. Li, P.J.J. Alvarez, Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications, *Wat. Res.* 42 (18) (2008) 4591-4602.
- [236] P. Cortes, S. Deng, G.B. Smith, The adsorption properties of *bacillus atrophaeus* spores on single-wall carbon nanotubes, *J. Sensors* 2009 (2009) 1-6.
- [237] D. Nepal, S. Balasubramanian, A.L. Simonian, V.A. Davis, Strong antimicrobial coatings: Single-walled carbon nanotubes armored with biopolymers, *Nano Letters*, 8 (7) (2008) 1896-1901.
- [238] J.R. Morones, J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J.T. Ramírez, M.J. Yacaman, The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology*, 16 (2005) 2346-2353.
- [239] W. Yuan, G. Jiang, J. Che, X. Qi, R. Xu, M.W. Chang, Y. Chen, S.Y. Lim, J. Dai, M.B. Chan-Park, Deposition of Silver Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotubes Grafted with Hyperbranched Poly (amidoamine) and their Antimicrobial Effects, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 18754-18758.
- [240] NASA Information on the American Recovery and Reinvestment Act of 2009, <http://www.nasa.gov/centers/ames/research/technology-onepaggers>.
- [241] I. Capek, Dispersions, novel nanomaterial sensors and nanoconjugates based on carbon nanotubes, *Adv. Coll. Interface Sci.* 150 (2009) 63-89.
- [242] K. Yang, L. Zhu, B. Xing, Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials, *Env. Sci. Technol.* 40 (6) (2006) 1855-1861.
- [243] X. Wang, L.U. Jialong, B. Xing, Sorption of organic contaminants by carbon nanotubes: Influence of adsorbed organic materials, *Env. Sci. Technol.* 42 (2008) 3207-3212.
- [244] R.Q. Long, R.T. Yang, Carbon Nanotubes as Superior Sorbent for Dioxin Removal, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 2058-2059.
- [245] Y.H. Li, S. Wang, J. Wei, X. Zhang, C. Xu, Z. Luan, D. Wu, B. Wei, Lead adsorption on carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 357 (2002) 263-266.
- [246] C. Lu, H. Chiu, Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 1138-1145.
- [247] C. Lu, C. Liu, G.P. Rao, Comparisons of sorbent cost for the removal of Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution by carbon nanotubes and granular activated carbon, *J. Haz. Mat.* 151 (2008) 239-246.



- [248] X. Peng, Y. Li, Z. Luan, Z. Di, H. Wang, B. Tian, Z. Jia, Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 376 (2003) 154-158.
- [249] X. Peng, Z. Luan, J. Ding, Z. Di, Y. Li, B. Tian, Ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes for the removal of arsenate from water, *Mat. Letters* 59 (2005) 399–403.
- [250] B.S. Tawabini, S.F. Al-Khaldi, M.M. Khaled, M.A. Atieh, Removal of arsenic from water by iron oxide nanoparticles impregnated on carbon nanotubes, *J. Environ. Sci. Health A. Tox. Haz. Subst. Environ. Eng.* 46 (2011) 215-223.
- [251] S.A. Ntim, S. Mitra, Removal of Trace Arsenic To Meet Drinking Water Standards Using Iron Oxide Coated Multiwall Carbon Nanotubes, *J. Chem. Eng. Data*, 56 (2011) 2077–2083.
- [252] S.A. Ntim, S. Mitra, Adsorption of arsenic on multiwall carbon nanotube–zirconia nanohybrid for potential drinking water purification, *J. of Colloid and Interf. Sci.* 375 (2012) 154–159.
- [253] T.A. Saleha, S. Agarwal, V.K. Gupta, Synthesis of MWCNT/MnO<sub>2</sub> and their application for simultaneous oxidation of arsenite and sorption of arsenate, *Appl. Catal. B: Environ.* 106 (2011) 46– 53.
- [254] K. Mishra, S. Ramaprabhu, Magnetite Decorated Multiwalled Carbon Nanotube Based Supercapacitor for Arsenic Removal and Desalination of Seawater, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2583–2590.
- [255] E.J. Poinern, D. Parsonage<sup>1</sup>, T.B. Issa, M.K. Ghosh, E. Paling, P. Singh, Preparation, characterization and As(V) adsorption behaviour of CNT-ferrihydrite composites, *Internat. J. Eng. Sci. Tech.* 2 (8) (2010) 13-24.
- [256] A. Mamun, M.A. Yehya, A.R.S. Mohammed, M.Z. Alama, S.A. Muyibi, F.R. Maán, I.A. Faris, I. Azni, Clean Production of Carbon Nanomaterials to Remove Arsenic from Drinking Water, *OIDA Internat. J. Sust. Develop.* 7 (2010) 47-52.
- [257] J. Hu, Z. Tong, Z. Hu, G. Chen, T. Chen, Adsorption of roxarsone from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes, *J. Colloid Interface Sci.* 377 (2012) 355–361.
- [258] Z. Veličković, Z. Bajić, M. Ristić, V. Đokić, A. Marinković, P. Uskoković, M. Vuruna, Modification of multi-wall carbon nanotubes for the removal of cadmium, lead and arsenic from wastewater, *Dig. J. of Nanomat. and Biostruct.* 8 (2) (2013) 501 – 511.
- [259] Z. Veličković, A. Marinković, Z. Bajić, J. Marković, A. Perić-Grujić, P. Uskoković, M. Ristić, Oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes for the separation of low concentration arsenate from water, *Sep. Sci. and Techn.* (2013) in press (DOI:10.1080/01496395.2013.790446).

- [260] C. Yuan, C.H. Hung, K.C. Chen, Electrokinetic remediation of arsenate spiked soil assisted by CNT-Co barrier-The effect of barrier position and processing fluid, *J. Haz. Mat.* 171 (2009) 563–570.
- [261] D.D. Duong, Adsorption analysis: equilibria and kinetics, Series on Chemical Engineering, vol. 2, , Imperial College Press, London, 1998.
- [262] J. Toth, Adsorption theory, modeling and analysis, Surfactant science series, vol. 107, Marcel Dekker, New York, 2002.
- [263] D.W. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley, New York, 1984.
- [264] R.M.A. Roque-Malherbe, Adsorption and diffusion in nanoporous materials, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [265] F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, in: H.S. Nalwa (Eds.), Porous carbons in adsorption and catalysis, 5th ed., Academic Press, San Diego, 2001, pp. 309-355
- [266] Ch. Tien, Adsorption Calculations and Modeling, Butterworth-Heinemann, Boston, 1994.
- [267] D. Andrieux, J. Jestin, N. Kervarec, R. Pichon, M. Privat, R. Olier, Adsorption Mechanism of Substituted Pyridines on Silica Suspensions: An NMR Study, *Langmuir* 20 (2004) 10591-10598.
- [268] W. Rudzinski, D.H. Everett, Adsorption of Gases in Heterogeneous Surfaces, Academic Press, London, 1992.
- [269] I. Langmuir, Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [270] H. Freundlich, Adsorption in solutions, *Phys. Chem.* 57 (1906) 384–410.
- [271] R. Sips, Combined form of Langmuir and Freundlich equations, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 490–495.
- [272] J. Toth, State equations of the solid–gas interface layer, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 69 (1971) 311–328.
- [273] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, The equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 55 (1947) 327–329.
- [274] M.I. Temkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalys, *Acta Physiochem. USSR* 12 (1940) 327–356.
- [275] R.A. Koble, T. E. Corrigan, Adsorption isotherms for pure hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 383–387.
- [276] O. Redlich, D.L. Peterson, A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1024-1026.

- [277] S.S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24 (1898) 1–39.
- [278] J.E. Saiers, G.M. Hornberger, L. Liang, First- and second-order kinetics approaches for modeling the transport of colloidal particles in porous media, *Water Resour. Res.* 30 (9) (1994) 2499–2506.
- [279] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for adsorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [280] Y. Hoa, A.E. Ofomaja, Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber, *J. Haz. Mat.* B129 (2006) 137–142.
- [281] A.A. Augustine, B.D. Orike, A.D. Edidiong, Adsorption kinetics and modeling of Cu(II) ion sorption from aqueous solution by mercaptoacetic acid modified cassava wastes, *EJEAFCHEM.* 6 (4) (2007) 2221–2234.
- [282] S.H. Chien, W.R. Clayton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils, *Soil Sci. Amer. J.* 44 (1980) 265–268.
- [283] W.J. Weber, J.C. Morris. Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Amer. Soc. Eng.* 89 (2) (1963) 31–59.
- [284] J.C. Igwe, A.A. Abia, C.A. Ibeh, Adsorption kinetics and intraparticle diffusivities of Hg, As and Pb ion on unmodified and thiolated cocount fiber, *Int. J. Environ. Sci. Tesh.* 5 (1) (2008) 83–92.
- [285] D.A. Dzombak, F.M.M. Morel, *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*, John Wiley and Sons, New York, 1990.
- [286] C. Koretsky, The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: A geochemist's perspective, *J. Hydrol.* 230 (2000) 127–171.
- [287] D.A. Sverjensky, Physical surface-complexation models for sorption at the mineral-water interface, *Nature* 364 (1993) 776–780.
- [288] J.D. Allison, D.S. Brown, K.J. Novo-Gradac, MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. Report (1991) EPA/600/3-92/021, U.S. E.P.A., Athens, GA.
- [289] D.A. Dzombak, *Toward a uniform model for the sorption of inorganic ions on hydrous oxides*, Ph.D. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 1986.
- [290] J.P. Gustafsson, Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite, *Chem. Geo.* 200 (2003) 105–115.
- [291] J.P. Gustafsson, Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model, *J. Colloid Interface Sci.* 244 (2001) 102–112.

- [292] L. Spadini, P.W. Schindler, L. Charlet, A. Manceau, K.V. Ragnarsdottir  
Hydrous ferric oxide: evaluation of Cd-HFO surface complexation models combining Cd EXAFS data, 6-10 potentiometric titration results, and surface site structures identified from mineralogical knowledge, *J. Coll. Inter. Sci.* 266 (2003) 1-18.
- [293] D.A. Sverjensky, Interpretation and prediction of triple-layer model capacitances and the structure of the oxide-electrolyte-water interface, *Geochim. Cosmochim. Acta* 65 (2001) 3643-3655.
- [294] D.K. Nordstrom, J.W. Ball, Mineral saturation states in natural waters and their sensitivity to thermodynamic and analytical errors, *Sci. Geol. Bull.* 42 (1989) 269-280.
- [295] R.M. Smith, A.E. Martell, R.J. Motekaitis, NIST critically selected stability constants of metal complexes database. NIST standard reference database 46, version 7.0. NIST, Gaithersburg, MD, USA 2003.
- [296] T.J. Wolery, EQ3NR, A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculations: Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation (Version 7.0). Report No. UCRL-MA-110662 PT II, 1992.
- [297] J.W. Ball, D.K. Nordstrom, User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data bases and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters, U.S. Geolog. Survey, Report (1991) 91-183.
- [298] J.P. Gustafsson, Visual MINTEQ 3.0, Geochemical Assessment Model for Environmental Systems (2010) <http://epa.gov/ceampubl/mmedia/minteq/index.htm>.
- [299] G.D. Vuković, A.D. Marinković, M. Čolić, M.Đ. Ristić, R. Aleksić, A.A. Perić-Grujić, P.S. Uskoković, Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 238-248.
- [300] G.D. Vuković, A.D. Marinković, S.D. Škapin, M.Đ. Ristić, R. Aleksić, A.A. Perić-Grujić, P.S. Uskoković, Removal of lead from water by amino modified multi-walled carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* 173 (3) (2011) 855-865.
- [301] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems - Review, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2-10.
- [302] W.D. Schecher, D.C. McAvoy, MINEQL+: User's Manual, Environmental Research Software, Edgewater, Hallowell, Maine, USA, 2001.
- [303] J.G. Hering, P.Y. Chen, J.A. Wilkie, M. Elimelech, S. Liang, Arsenic removal by ferric chloride, *J. Am. Water Works Assoc.* 88 (1996) 155-167.

- [304] P.J. Pretorius, P.W. Linder, Determination of diffuse double layer protonation constants for hydrous ferric oxide (HFO): supporting evidence for the Dzombak and Morel compilation, *Chem. Spec. Bioavailab.* 10 (1998) 115–119.
- [305] S.K. Milonjić, A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (12) (2007) 1363–1367.
- [306] S. Myneni, S. Traina, G. Waychunas, T. Logan, Experimental and theoretical vibrational spectroscopic evaluation of arsenate coordination in aqueous solutions, solids, and an mineral-water interfaces, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 62 (1998) 3285–3300.
- [307] S. Goldberg, C.T. Johnston, Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling, *J. Colloid. Interface Sci.* 234 (2001) 204–216.
- [308] J. Ma, R. Xiao, J. Li, J. Yu, Y. Zhang, L. Chen, Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples by solid-phase extraction using multi-walled carbon nanotubes as adsorbent coupled with gas chromatography–mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 5462–5469.
- [309] H. Al-Johani, M.A. Salam, Kinetics and thermodynamic study of aniline adsorption by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 760–767.
- [310] M.A. Salam, R.C. Burk, Thermodynamics and kinetics studies of pentachlorophenol adsorption from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes, *Water Air Soil Pollut.* 210 (2010) 101–111.
- [311] G. Zhang, H. Liu, R. Liu, J. Qu, Adsorption behaviour and mechanism of arsenate at Fe-Mn binary oxide/water interface, *J. Haz. Mat.* 168 (2009) 820–825.
- [312] T.L. Wang, C.G. Tseng, Polymeric carbon nanocomposites from multiwalled carbon nano tubes functionalized with segmented polyurethane, *J. Appl. Polym. Sci.* 105 (2007) 1642–1650.
- [313] J. Fayos, Possible 3D Carbon Structures as Progressive Intermediates in Graphite to Diamond Phase Transition, *J. Solid State Chem.* 148 (1999) 278–285.
- [314] S. Dixit, J. Hering, Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4182–4189.
- [315] S. Fendorf, M.J. Eick, P. Grossl, D.L. Sparks, Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure, *Environ. Sci. Technol.* 9 (1997) 315–320.

- [316] B.A. Manning, S. Fendorf, S. Goldberg, Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2383–2388.
- [317] N.B. Issa, V.N. Rajaković-Ognjanović, B.M. Jovanović, Lj.V. Rajaković, Determination of inorganic arsenic species in natural waters – Benefits of separation and preconcentration on ion exchange and hybrid resins, *Anal. Chim. Acta.* 673 (2010) 185–193.
- [318] A. Maiti, J.K. Basu, S. De, Experimental and kinetic modeling of As(V) and As(III) adsorption on treated laterite using synthetic and contaminated groundwater: Effect of phosphate, silicate and carbonate ions, *Chem. Eng. J.* 191 (2012) 1–12.
- [319] S. Goldberg, Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66 (2002) 413–421.
- [320] P.R. Grossl, M. Eick, D.L. Sparks, S. Goldberg, C.C. Ainsworth, Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 321–326.
- [321] K. Gupta, T. Basu, U.C. Ghosh, Sorption characteristics of arsenic(V) for removal from water using agglomerated nanostructure iron(III)-zirconium(IV) bimetall mixed oxide, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 2222–2228.
- [322] E. Deliyanni, T.J. Bandoz, Importance of carbon surface chemistry in development of iron–carbon composite adsorbents for arsenate removal, *J. Haz. Mat.* 186 (2011) 667–674.
- [323] M. Jang, W.F. Chen, F.S. Cannon, Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 3369–3374.
- [324] Z. Liu, F.S. Zhang, R. Sasai, Arsenate removal from water using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-loaded activated carbon prepared from waste biomass, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 57–62.
- [325] S. Zhang, X. Li, J.P. Chen, Preparation and evaluation of a magnetite-doped activated carbon fiber for enhanced arsenic removal, *Carbon* 48 (2010) 60–67.
- [326] Z. Li, J.S. Jeanc, W.T. Jiangc, P.H. Changc, C.J. Chenc, L. Liao, Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite, *J. Haz. Mat.* 187 (2011) 318–323.
- [327] K. Zhang, V. Dwivedi, C. Chi, J. Wu, Graphene oxide/ferric hydroxide composites for efficient arsenate removal from drinking water, *J. Haz. Mat.* 182 (2010) 162–168.

- [328] W. Tang, Q. Li, S. Gao, J.K. Shang, Arsenic (III,V) removal from aqueous solution by ultrafine  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized from solvent thermal method, *J. Haz. Mat.* 192 (2011) 131–138.
- [329] C. Luengo, V. Puccia, M. Avena, Arsenate adsorption and desorption kinetics on a Fe(III)- modified montmorillonite, *J. Haz. Mat.* 186 (2011) 1713–1719.
- [330] J. Hlavay, K. Polyak, Determination of surface properties of iron hydroxide coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water, *J. Colloid Interface Sci.* 284 (2005) 71–77.
- [331] X. Guo, F. Chen, Removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 6808–6818.
- [332] S.Z. Gao, H.Q. Jiu, J.L. Hui, P.L. Rui, T.L. Guo, Removal mechanism of As(III) by a novel Fe–Mn binary oxide adsorbent: oxidation and sorption, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 4613–4619.
- [333] E. Deschamps, V.S.T. Ciminelli, W.H. Holl, Removal of As(III) and As(V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample, *Water Res.* 39 (2005) 5212–5220.
- [334] V. Lenoble, C. Laclautre, V. Deluchat, B. Serpaud, J.C. Bollinger, Arsenic removal by adsorption on iron(III) phosphate, *J. Haz. Mat.* 123 (2005) 262–268.
- [335] M. Aryal, M. Ziagova, M. Liakopoulou-Kyriakides, Study on arsenic biosorption using Fe(III)-treated biomass of *Staphylococcus xylosus*, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 178-185.
- [336] Z. Veličković, G.D. Vuković, A.D. Marinković, M.S. Moldovan, A.A. Perić-Grujić, P.S. Uskoković, M.Đ. Ristić, Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* 181-182 (2012) 174-181.
- [337] M.J. Kim, J. Lee, D. Jung, S.E. Shim, Electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers incorporating PEGylated multi-wall carbon nanotube, *Synt. metals*, 160 (2010) 1410-1414.

## BIOGRAFIJA – Zlate Veličković

---

**Adresa:** Ul. Batutova 21, 11 000 Beograd,  
Republika Srbija

**E-mail:** [zlatevel@yahoo.com](mailto:zlatevel@yahoo.com)

**Telefon:** + 381 65 2429 431  
+ 381 11 3603 288



---

Veličković (Sreten) Zlate rođen je 02.02.1967. godine u Kumanovu, Bivša Jugoslovenska Republika Makedonija. Odmah po rođenju, sa porodicom se preseljava u Pirot, gde završava osnovnu i srednju školu sa odličnim uspehom. U Pirotu je 1986. godine završio gimnaziju, prirodno-matematičkog usmerenja, zanimanje laboratorijski tehničar za organsku hemiju.

Po završetku srednje škole odlazi na Vojnu akademiju kopnene vojske u Beogradu, smer Atomska-hemijsko-biološke odbrane, koju završava 1990. godine sa prosečnom ocenom 8,71. Završetkom Vojne akademije proizveden je u čin potporučnika roda ABHO i profesionalnu karijeru započinje službovanjem u garnizonu Čačak, gde obavlja dužnosti komandira voda i čete. 1997. godine prelazi na Vojnu akademiju u Beogradu gde obavlja dužnosti komandira voda, načelnika klase, nastavnika.

Poslediplomske specijalističke studije na Fakultetu bezbednosti, smer Integrisane zaštite, završio je 2007. godine. Doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisao je školske 2008/09. godine, na studijskom programu Inženjerstvo zaštite životne sredine. Izabran je u zvanje višeg predavača iz predmeta Taktika, 2008. godine. Potpukovnik je VS i trenutno radi kao saradnik u nastavi (asistent) na Katedri vojnohemijskog inženjerstva, Vojne akademije, Univerziteta odbrane u Beogradu.

Oženjen je Snežanom i ima dvoje dece Uroša i Miloša od 13 i 12 godina. Posедуje ECDL sertifikat, govori i piše francuski jezik i služi se engleskim jezikom.



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани Злате Величковић

број индекса ДС – 4007/2008

### Изјављујем

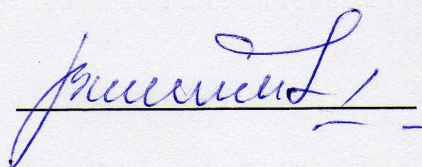
да је докторска дисертација под насловом

**Модификација и примена вишеслојних угљеничних наноцеви за издвајање арсена из воде**

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

Потпис докторанда

У Београду, 01. 04. 2013. године



Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Злате Величковић

Број индекса ДС – 4007/2008

Студијски програм Инжењерство заштите животне средине

Наслов рада Модификација и примена вишеслојних угљеничних наноцеви  
за издвајање арсена из воде

Ментор др Мирјана Ристић, редовни професор

Потписани Злате Величковић

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 01.04.2013. године



Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

**Модификација и примена вишеслојних угљеничних наноцеви за издвајање арсена из воде**

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

У Београду, 01.04.2013. године

