

Tehnološko-metalurški fakultet

Univerzitet u Beogradu

Tamara Z. Minović Arsić

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
UGLJENIČNOG KRIOGELA I
KOMPOZITA
UGLJENIČNI KRIOGEL/CERIJA
ZA PRIMENU U ADSORPCIJI ARSENA
IZ VODENIH RASTVORA**

- Doktorska disertacija –

Beograd, 2018.

Faculty of Technology and Metallurgy

University of Belgrade

Tamara Z. Minović Arsić

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF CARBON CRYOGEL AND
CARBON CRYOGEL/CERIA
COMPOSITE FOR APPLICATION IN
ARSENIC ADSORPTION FROM WATER
SOLUTIONS**

- Doctoral dissertation-

Belgrade, 2018.

Mentori:

Dr Tatjana Đurkić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Biljana Babić, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za fiziku Beograd

Članovi komisije:

Dr Marija Vukčević, naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Ana Kalijadis, viši naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

Dr Jovan Jovanović, docent
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Datum odbrane doktorske disertacije: _____

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija urađena je u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke Vinča i deo je istraživanja na projektu Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala za primenu u oblasti energije, mehaničkog inženjerstva, zaštite životne sredine i biomedicine.

Rukovodiocu projekta, dr Branku Matoviću, zahvaljujem se što mi je ukazao poverenje i uputio me na dr Biljanu Babić.

Mojoj mentorki, dr Biljani Babić, koja je neposredno rukovodila izradom ove disertacije, najtoplije se zahvaljujem na ogromnom trudu koji je uložila i na svemu što me je naučila.

Mojoj mentorki sa Tehnološko-metalurškog fakulteta, dr Tatjani Đurkić, srdačno se zahvaljujem na razumevanju, strpljenju i podršci koju mi je pružila kada nisam verovala u uspeh.

Dr Ani Kalijadis i dr Mariji Vukčević, zahvaljujem se na pažljivom čitanju rukopisa. Njihovi komentari i konstruktivne sugestije su mi pomogli da bolje razumem procese i da poželim da samo proučavam ugljenične materijale.

Dr Jovanu Jovanoviću, zahvaljujem se na stalnoj pomoći i ljubaznoj saradnji tokom izrade ovog rada.

Dr Milovanu Stoilkoviću, dr Ljilani Živković, dr Bojanu Jokiću, dr Bratislavu Todoroviću i dr Maji Popović zahvaljujem se na pomoći tokom merenja koncentracije arsena i karakterizacije materijala.

Svim kolegicama i kolegama iz Laboratorije 170 zahvaljujem se na divnoj saradnji, prijatnim razgovorima i ukusnim kolačima.

Svojoj porodici, roditeljima i prijateljima zahvaljujem se na bodrenju i motivaciji.

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA UGLJENIČNOG KRIOGELA I KOMPOZITA UGLJENIČNI KRIOGEL/CERIJA ZA PRIMENU U ADSORPCIJI ARSENA IZ VODENIH RASTVORA

Rezime

Cilj istraživanja u okviru ove doktorske disertacije je da se jednostavnom metodom proizvede materijal od lako dostupnih sirovina, koji bi se koristio kao adsorbent za uklanjanje arsena iz vodenih rastvora.

Prisustvo arsena u vodi za piće je globalni problem koji još uvek nije u potpunosti rešen. Većina postupaka za uklanjanje arsena iz vode podrazumeva oksidaciju As(III) u As(V) i zatim uklanjanje As(V). Jedna od najboljih tehnologija za uklanjanje arsena iz vode za piće je adsorpcija. Prilikom odabira polaznog materijala za adsorpciju arsena krenulo se od poznatih karakteristika koje idealni adsorbent treba da poseduje, a to su velika specifična površina, uniformno dostupne pore, brza kinetika adsorpcije, kao i dobra fizička i hemijska stabilnost. Ova svojstva poseduje ugljenični kriogel. Ugljenični kriogel sintetisan je sol-gel polikondenzacijom rezorcinola i formaldehida u prisustvu natrijum karbonata kao katalizatora. Zatim je ideja bila da se izvrši optimizacija površine adsorbenta, u cilju povećanja adsorpcionog kapaciteta ugljeničnog kriogela prema arsenu. Jedan od načina modifikacije površine adsorbenta je sintetisanje kompozitnog materijala. Na osnovu novijih literaturnih podataka o velikom afinitetu cerije prema arsenu, odabrano je da to bude kompozit ugljenični kriogel/cerija, sa pretpostavkom da će cerija poboljšati adsorpcioni kapacitet ugljeničnog kriogela prema arsenu. Nanostrukturalna cerija sintetisana je metodom samopropagirajuće sinteze na sobnoj temperaturi. Kompozitni materijal ugljenični kriogel/cerija sintetisan je mehaničkim mešanjem ugljeničnog kriogela i cerije u određenom odnosu.

Nakon sinteze, materijali su okarakterisani brojnim eksperimentalnim tehnikama, u cilju poređenja strukture, morfologije, fizičkih i hemijskih svojstava površine materijala. Iz adsorpciono-desorpcionih izoterma azota utvrđeno je da ugljenični kriogel i kompozit ugljenični kriogel/cerija imaju velike specifične površine (620 i 614 m²/g respektivno) sa naročito razvijenom mezoporoznošću uz prisutnu mikroporoznost. Nanočestice cerije su prodrle u pore ugljeničnog kriogela i smanjile vrednost prosečnog radijusa pora. Snimak povratno rasejanih elektrona pokazuje da je raspodela cerije u ugljeničnom kriogelu veoma homogena. Razlika između tačke nultog naelektrisanja i

izoelektrične tačke kompozita ugljenični kriogel/cerija je znatno manja nego kod čistog ugljeničnog kriogela, što ukazuje na homogenu raspodelu površinskog naelektrisanja. Analiza sintetisanih materijala metodom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom daje gotovo identične infracrvene spektre u svim frekventnim opsezima što ukazuje da se na površini ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija nalazi isti tip funkcionalnih grupa. Temperaturno programiranom desorpcijom je pokazano smanjenje količine površinskih kiseoničnih grupa skoro 50% kod kompozita ugljenični kriogel/cerija u poređenju sa nemodifikovanim ugljeničnim kriogelom, što je posledica konzumacije kiseonika iz površinskih grupa od strane veoma reaktivne nestehiometrijske cerije. Dobijeni parametri Raman spektara čistog ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija pokazali su poboljšanje strukturnih parametara kompozita ugljenični kriogel/cerija, koje potiče od smanjenja količine površinskih kiseoničnih grupa.

Zatim je ispitana mogućnost primene ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija kao adsorbenata za uklanjanje arsena iz vodenih rastvora. U tom cilju analiziran je uticaj vremena kontakta, pH vrednosti rastvora i koncentracije rastvora na adsorpciju. Eksperimentalni rezultati su upoređeni sa dijagramom raspodele hidrolitičkih vrsta As(III) jona i zaključeno je da su na površini sintetisanih materijala As(III) joni adsorbovani kao H_3AsO_3 u čitavoj ispitivanoj oblasti pH vrednosti i kao $H_2AsO_3^-$ pri pH vrednostima iznad 7. Adsorpcioni kapacitet kompozita ugljenični kriogel/cerija znatno je uvećan u odnosu na adsorpcioni kapacitet čistog ugljeničnog kriogela. Rezultati metode fotoelektronske spektroskopije izazvane X-zracima pokazali su da na površini kompozita ugljenični kriogel/cerija dolazi do oksidacije adsorbovanih As(III) jona do As(V) jona, što može predstavljati značajnu uštedu, jer nije potreban predtretman prevođenja As(III) u As(V) koji se inače izvodi u konvencionalnim postupcima uklanjanja arsena iz vode.

Ključne reči: Ugljenični kriogel, cerija, kompozit, površinske karakteristike, arsen, adsorpcija

Naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

UDK:

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBON CRYOGEL AND CARBON CRYOGEL/CERIA COMPOSITE FOR APPLICATION IN ADSORPTION OF ARSEN FROM WATER SOLUTIONS

Abstract

The aim of the research in this doctoral dissertation is to use a simple method to synthesize material from readily available precursors, which would be used as an adsorbent for the removal of arsenic from aqueous solutions.

The presence of arsenic in drinking water is a global problem that has not yet been completely solved. Most of the procedures for removing arsenic from water involve the oxidation of As(III) to As(V) and then the removal of As(V). One of the best technologies for removing arsenic from drinking water is adsorption. Selection of the material for adsorption of arsenic should start from the known characteristics that an ideal adsorbent should possess, which are a large specific surface, uniformly accessible pores, rapid adsorption kinetics, as well as good physical and chemical stability. Carbon cryogel has these properties. Carbon cryogel was synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol and formaldehyde in water solution in the presence of sodium carbonate as a catalyst. Then, optimization of the adsorbent surface was conducted in order to increase the adsorption capacity of the carbon cryogel to the arsenic. One way of modifying the surface of an adsorbent is the synthesis of the composite material. Based on recent literature data on the high affinity of arsenic to ceria, it has been chosen to be a carbon cryogel/ceria composite, with the assumption that ceria will improve the adsorption capacity of the carbon cryogel to arsenic. The nanostructured ceria was synthesized by the method of „self-propagating room temperature“. The composite carbon cryogel/ceria was synthesized by mechanical mixing of carbon cryogel and ceria in the certain ratio.

After synthesis, materials were characterized by various experimental techniques, in order to compare the structure, morphology, physical and chemical properties of the surface. From the adsorption-desorption isotherms of nitrogen, it has been found that the carbon cryogel and the carbon cryogel/ceria composite have large specific surface areas (620 and 614 m²/g, respectively) with a particularly developed

mesoporosity with the presence of micropores. Ceria nanoparticles penetrated into the pores of the carbon cryogel and reduced the value of the average pore radius. The image of the backscattered electrons shows that the distribution of ceria in the carbon cryogel is very homogeneous. The difference between the point of zero charge and the isoelectric point of the composite carbon cryogel/ceria is considerably lower than in the pure carbon cryogel, indicating a homogeneous distribution of surface charge. Analysis of the synthesized materials by the Fourier transform infrared spectroscopy method gives almost identical infrared spectra in all frequency bands, indicating that on the surface of the carbon cryogel and composite carbon cryogels/ceria there is the same type of functional groups. The temperature-programmed desorption showed a reduction in the amount of surface oxygen groups of almost 50% in the carbon cryogel/ceria composite compared to the unmodified carbon cryogel, which is due to the consumption of oxygen from the surface groups by highly reactive non-stoichiometric ceria. The obtained Raman spectra of pure carbon cryogel and carbon cryogel/ceria composites showed an improvement in the structural parameters of the carbon cryogel/ceria composite, resulting from the reduction in the amount of surface oxygen groups.

The possibility of using carbon cryogel and carbon cryogel/ceria composite as adsorbents for removal of arsenic from aqueous solutions was then investigated. The influence of contact time, pH of the solution and concentration of the solution on adsorption was analyzed. Experimental results were compared with the distribution diagram of the hydrolytic species of As(III) ions and it was concluded that As(III) ions were adsorbed on the surface of the synthesized material as H_3AsO_3 in the entire investigated region of pH and as H_2AsO_3^- at pH values above 7. The adsorption capacity of the carbon cryogel/ceria composite is significantly increased in relation to the adsorption capacity of pure carbon cryogel. The results of the X-ray photoelectron spectroscopy method showed that on the surface of the carbon cryogel/ceria composite comes to the oxidation of adsorbed As(III) ions to As(V) ions, which can represent significant savings, since no additional pre-treatment of As(III) to As(V) is needed, which is normally performed in conventional procedures for removing of arsenic from water.

Key words: Carbon cryogel, cerium, composite, surface characteristics, arsenic, adsorption

Scientific field: Environmental Engineering

UDC number:

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. Ugljenični materijali	3
2.1.1. Struktura atoma ugljenika i stvaranje hibridnih veza	3
2.1.2. Struktura idealnog grafita i postojanje defekata u strukturi	5
2.1.3. Dobijanje konvencionalnih ugljeničnih materijala	7
2.1.4. Klasifikacija ugljeničnih materijala	9
2.1.5. Primena ugljeničnih materijala	11
2.1.6. Najvažnije osobine ugljeničnih materijala za primenu u adsorpciji	14
2.1.6.1. Specifična površina i poroznost ugljeničnih materijala	14
2.1.6.2. Površinske grupe	16
2.1.6.3. Površinsko naelektrisanje	18
2.1.7. Ugljenični kriogel	20
2.2. Cerija	26
2.3. Arsen	30
2.3.1. Uklanjanje arsena iz vode	32
2.3.1.1. Adsorpcija	33
2.3.1.1.1. Uklanjanje arsena iz vode korišćenjem adsorbenata na bazi ugljeničnih materijala	38
3. EKSPERIMENTALNI DEO	41
3.1. Sinteza materijala	41
3.1.1. Sinteza rezorcinol-formaldehid ugljeničnog kriogela	41
3.1.2. Sinteza kompozita ugljenični kriogel/cerija	42
3.2. Karakterizacija sintetisanih materijala	43
3.2.1. Određivanje specifične površine, veličine i raspodele pora	43
3.2.2. Analiza visokorezolucionim skenirajućim elektronskim mikroskopom	44
3.2.3. Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija	44
3.2.4. Temperaturno programirana desorpcija	45
3.2.5. Fotoelektronska spektroskopija x- zracima	46
3.2.6. Raman spektroskopija	47
3.2.7. Određivanje tačke nultog naelektrisanja	47
3.2.8. Određivanje izoelektrične tačke	47
3.3. Priprema arsen(III) rastvora i merenje koncentracije arsena	48
3.4. Primena ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija u adsorpciji arsena iz vodenih rastvora	49
3.4.1. Ispitivanje kinetike adsorpcije	49
3.4.2. Primena teorijskih kinetičkih modela za određivanje reda reakcije adsorpcije	50
3.4.3. Ispitivanje uticaja pH rastvora na adsorpciju	52
3.4.4. Određivanje adsorpcionih izoterma	52
3.4.5. Primena teorijskih modela adsorpcionih izoterma	54
4. REZULTATI I DISKUSIJA	58
4.1. Sinteza ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija	58
4.2. Karakterizacija ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija	59
4.3. Adsorpcija arsena na ugljeničnom kriogelu	77

4.3.1. Ispitivanje uticaja vremena kontakta na adsorpciju	77
4.3.2. Ispitivanje uticaja pH rastvora na adsorpciju	80
4.3.3. Određivanje adsorpcionih izoterma	83
4.4. Adsorpcija arsena na kompozitu ugljenični kriogel/cerija	86
4.4.1. Ispitivanje uticaja vremena kontakta na adsorpciju	86
4.4.2. Ispitivanje uticaja pH rastvora na adsorpciju	89
4.4.3. Određivanje adsorpcionih izoterma	92
4.4. Primena metode fotoelektronske spektroskopije X-zracima	97
5. ZAKLJUČAK	102
LITERATURA	105
PRILOG I	131

1. UVOD

Ugljenični materijali sa razvijenom površinom i poroznošću su veoma atraktivni za primenu u adsorpciji. Naročito su interesantni za istraživanje jer se željene karakteristike materijala mogu dobiti optimizacijom procesa proizvodnje i korišćenjem različitih polaznih sirovina. Jedna grupa ovih materijala su ugljenični kriogelovi, koji su od značaja zbog svoje velike specifične površine i razvijene i kontrolisane poroznosti. Dobijaju se sol-gel postupkom, za kojim slede sušenje zamrzavanjem i karbonizacija u inertnoj atmosferi. Na zapreminu i raspodelu pora najveći uticaj imaju koncentracija vodenog rastvora polaznih sirovina i koncentracija katalizatora, dok značajan uticaj ima i pH vrednost početnog rastvora. Ovi parametri mogu da se posebno variraju, kako bi se dobio širok spektar uglavnom mezoporoznih materijala. Ugljenični kriogelovi mogu da se primenjuju kao nosači katalizatora i elektrode za superkondenzatore, u kolonama za tečnu hromatografiju i kao adsorbenti.

Materijali na bazi cerije (CeO_2) su poslednjih godina naročito interesantni zbog velike mogućnosti primene u raznim oblastima. Svojstva koja ceriju naročito izdvajaju su izuzetna jonska i električna provodnost, odlična apsorpcija UV zračenja i termička stabilnost do $2400\text{ }^\circ\text{C}$. Prednost upotrebe cerije u procesu adsorpcije je zbog činjenica da ima vrlo nisku rastvorljivost u kiselinama i da se ne rastvara u vodi tokom uklanjanja jona polutanata. Takođe, veoma je važan podatak da cerija ima veliki afinitet prema arsenu.

Voda je resurs od vitalnog značaja. Kvalitet vode mora biti u okviru strogo zadatih granica, bez obzira da li je reč o vodi za piće ili otpadnoj vodi koja se ispušta u recipijent. Neophodno je kontinualno pratiti koncentracije glavnih zagađujućih materija vode i njihovu emisiju svesti na najmanju moguću meru. Pored toga, od velike važnosti je i predviđanje ovih koncentracija kako bi na vreme mogla biti pronađena adekvatna rešenja u cilju sprečavanja prekoračenja emisije.

Zagađenje vode arsenom je široko rasprostranjen problem u svetu. Približno 100 miliona ljudi je izloženo riziku zbog korišćenja vode zagađene arsenom za piće i navodnjavanje. U mnogim zemljama zabeleženi su slučajevi trovanja stanovništva usled konzumiranja vode sa povišenim koncentracijama arsena. U velikim regijama Bangladeša, Indije (Zapadni Bengal), Kine, Mongolije, u delovima Sjedinjenih

Američkih Država (Kalifornija, Nevada, Aljaska i Juta) i u manjim regijama Argentine, Australije, Čilea, Meksika, Tajvana, Vijetnama i Tajlanda su izmerene visoke koncentracije arsena u pijaćoj vodi. U Evropi je najveći problem zagađenja vode arsenom u Mađarskoj, Hrvatskoj i Srbiji.

Prema Međunarodnoj agenciji za proučavanje kancera, arsen i njegova neorganska jedinjenja su svrstani u Grupu I kancerogena za ljude. Stoga, arsen mora biti uklonjen iz vode za piće. Postoje brojni efikasni postupci za uklanjanje arsena iz vode, a jedan od njih je adsorpcija.

Skorašnje studije su pokazale da veliki broj sorbujućih materijala može biti korišćen za uklanjanje arsenita i arsenata iz vode za piće, kao što su komercijalni i sintetički aktivni ugalj, poljoprivredni proizvodi i polu-proizvodi, industrijski otpad, različite vrste zemljišta, oksidi, fosfati, biološki materijali, kompoziti i polimerne smole. U toku je veliki broj istraživanja sa ciljem da se pronađe najjeftiniji i najefikasniji adsorbent, koji bi imao veliku specifičnu površinu i uniformno dostupne pore, dobru fizičku i hemijsku stabilnost i optimalnu brzinu reakcije.

Predmet istraživanja u okviru ove teze je sinteza i ispitivanje primene kompozitnog materijala ugljenični kriogel/cerija kao adsorbenta za uklanjanje arsena iz vodenih rastvora. Ispitan je uticaj cerije na adsorpcioni kapacitet novog kompozitnog materijala prema trovalentnom arsenu iz vodenih rastvora, a dobijeni rezultati su upoređeni sa nemodifikovanim ugljeničnim kriogelom. Mehanizam po kome se arsen adsorbuje na površini cerije do sada nije dovoljno ispitan, pa je još jedan predmet istraživanja proces adsorpcije As(III) na kompozitu ugljenični kriogel/cerija.

Cilj istraživanja jeste da se jednostavnim postupkom proizvede materijal koji bi imao visok adsorpcioni afinitet prema arsenu iz vodenih rastvora i koji bi na taj način uspešno uklanjao arsen iz vode. Takođe, cilj je objasniti mehanizam adsorpcije arsena na novom materijalu. Razumevanje mehanizma adsorpcije je od suštinskog značaja za projektovanje i optimizaciju procesa adsorpcije, kao i za efikasnu aktivaciju i regeneraciju adsorbenta.

2. TEORIJSKI DEO

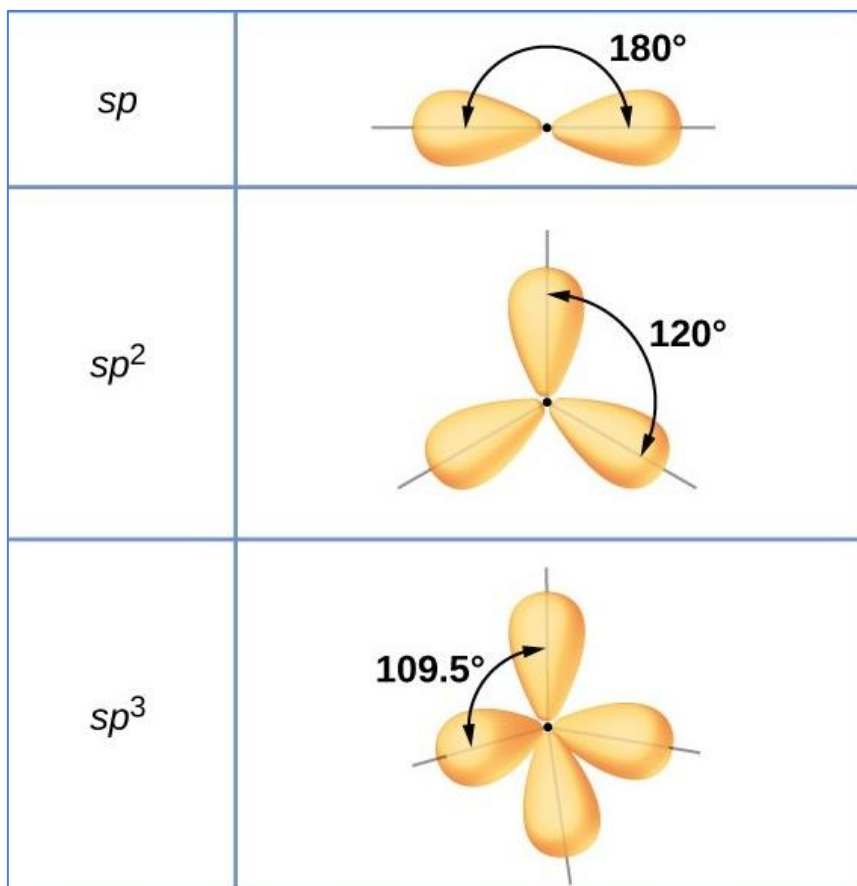
2.1. Ugljenični materijali

Ugljenični materijali su svi čvrsti prirodni i veštački materijali koji su najvećim delom sastavljeni od elementarnog ugljenika (>95%). Iako su svi sačinjeni delimično ili potpuno od ugljenika, ugljenični materijali postoje u širokom spektru strukture i svojstava u zavisnosti od načina međusobnog povezivanja atoma ugljenika i različite uređenosti segmenata ili grupa ugljenikovih atoma.

2.1.1. Struktura atoma ugljenika i stvaranje hibridnih veza

Zbog svoje atomske strukture ugljenik ima jedinstvene mogućnosti vezivanja, kako sa drugim elementima tako i sa samim sobom. Atom ugljenika ima šest elektrona, od toga četiri valentna, dva sparena u s atomskoj orbitali i dva nesparena u p orbitali. Pod dejstvom energije dolazi do lakog rasparrivanja elektrona i jedan od elektrona iz s orbitale biva pobuđen i prelazi u praznu p orbitalu, čime se dobijaju četiri nesparena elektrona. Obzirom da je energetska razlika između s i p orbitala mala, postoji mogućnost hibridizacije i od s i p orbitala nastaju nove kombinovane orbitale. U zavisnosti od toga koliko orbitala učestvuje u hibridizaciji, moguće su sp, sp² i sp³ hibridizacije. Kao što se vidi na slici 1. za sp vezivanje je karakteristična lančana struktura, za sp² ravanska struktura i za sp³ vezivanje tetraedarska struktura.

Tip hibridizacije utiče na način međusobnog povezivanja atoma ugljenika i objašnjava razliku u konfiguracijama ugljenika, njegovoj strukturi, a samim tim i razliku fizičkih i hemijskih osobina ugljeničnih materijala. Najpoznatiji kristalni oblici ugljenika su dijamant, grafit, fuleren i ugljenične nanocevi. Pored kristalnih oblika, ugljenik formira i strukturno neuređene oblike, od kojih su najpoznatiji aktivni ugalj, čađ i ćumur.



Slika 1. Vrste hibridizacije kod ugljenika [1]

Kada samo dva od četiri elektrona učestvuju u hibridizaciji, koja se onda označava **sp**, nastaju dve ekvivalentne σ -orbitale na jednoj pravoj. Preostala dva elektrona daju dve π -orbitale usmerene pod pravim uglom na ravan σ -orbitala kao i međusobno. Ovaj tip hibridizacije je karakteristika karbina i karbolajta [2].

Do **sp³** hibridizacije dolazi kada u hibridizaciji učestvuju tri p i jedna s orbitala, pri čemu se dobijaju četiri ekvivalentne σ -orbitale sa tetraedarskim prostornim rasporedom [2]. Ovaj tip hibridizacije karakterističan je za kristalnu strukturu dijamanta. U dijamantu ugljenikovi atomi zauzimaju tetraedarsku strukturu i svaki atom ugljenika ima četiri σ kovalentne veze sa susednim C-atomima. Dijamant je prozračan, najtvrdi prirodni materijal, odličan izolator u pogledu provođenja elektriciteta. Takođe, dijamant je izotropan, što znači sa osobinama koje su u svim pravcima iste.

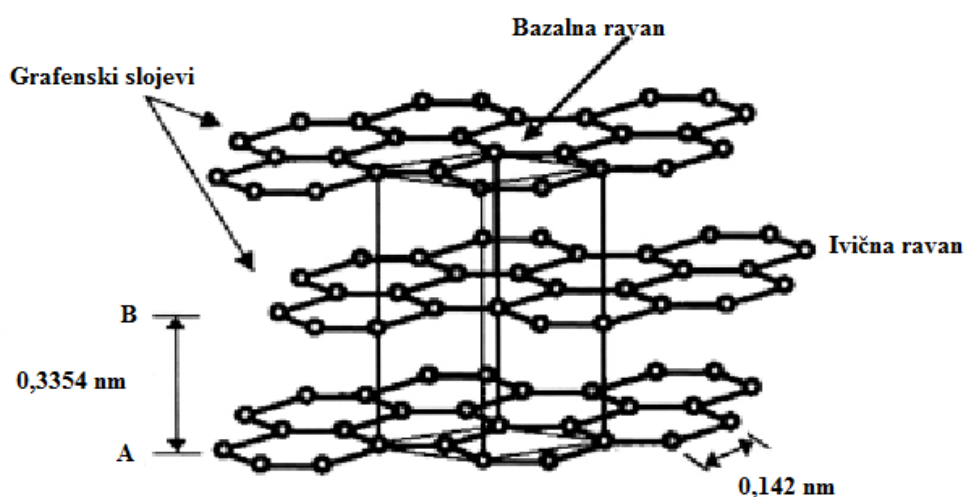
Prilikom sp^2 hibridizacije, u kojoj učestvuju tri od četiri orbitale, nastaju tri ekvivalentne σ -orbitale, koje su smeštene u istoj ravni međusobno pod uglom od 120° , a četvrti elektron daje π -orbitalu usmerenu pod pravim uglom na ravan σ -orbitala [2]. Ovaj tip hibridizacije odgovara strukturi grafita. U grafitu je svaki C-atom vezan sa tri σ kovalentne veze i jednom π vezom za susedne ugljenikove atome, gradeći ravne slojeve sa heksagonalnim rasporedom atoma u njima. Za razliku od dijamanta, grafit je materijal crne boje, mek, anizotropan i elektroprovodan.

2.1.2. Struktura idealnog grafita i postojanje defekata u strukturi

Na slici 2. je prikazana struktura idealnog grafita. Uočava se da su slojevi poredani u formaciji ABABAB, odnosno uzastopni slojevi su pomereni jedan u odnosu na drugi, a svaki drugi sloj ima atome tačno jednako raspoređene. Veze između atoma unutar slojeva su vrlo čvrste, dok izvan ravni, odnosno između slojeva, deluju slabe Van der Valsove veze i slabe interakcije između preklopljenih π molekulskih orbitala. Rastojanje atoma u sloju iznosi 0,142 nm, a 0,3354 nm između atoma iz susednih slojeva. Za π elektrone se kaže da su „delokalizovani”, jer nisu vezani ni za jedan atom, ali je njihovo kretanje ograničeno na ravan sloja [3]. Delokalizovani elektroni se, prema teoriji molekulskih orbitala, nalaze u delokalizovanim orbitalama i vežu više atomskih jezgara. Time se smanjuje međusobno odbijanje elektrona i delokalizacija π elektrona dovodi do veće stabilnosti molekula [4].

Ovakva struktura grafita dovodi do velike anizotropije svojstava, odnosno različitosti mehaničkih, termičkih ili elektronskih osobina merenih paralelno slojevima i upravno na slojeve, tj. duž x, y i z-ose [5].

Pošto su veze između ravnih slojeva grafita, koji se nazivaju grafenski slojevi, znatno slabe, oni lako klize jedan po drugom, međusobno se pomeraju, pa i razdvajaju. Kada dođe do toga da slojevi nisu međusobno pravilno postavljeni kao u idealnom grafitu, kažemo da postoje defekti pakovanja [6]. Ukoliko defekata pakovanja ima mnogo, onda se za takav ugljenični materijal kaže da ima „turbostratičnu” strukturu. Pretpostavka ovakve strukture je da su slojevi povezanih ugljenikovih atoma nasumično orijentisani jedni u odnosu na druge.



Slika 2. Struktura idealnog grafita [3]

Pored defekata pakovanja, u ugljeničnim materijalima postoje i razni drugi defekti: defekti na krajevima slojeva, odnosno ivični defekti, zatim, defekti u heksagonalnoj strukturi slojeva, defekti izomernih veza, hemijski defekti i promena orijentacije grupe ugljeničnih slojeva. Svi nabrojani defekti nisu potpuno nezavisni i veoma često jedan tip defekata dovodi do nastajanja drugog defekta [5, 6].

Ivični defekti potiču od nezasićenih veza atoma na krajevima ravni, koje se najčešće zasite vezivanjem stranih atoma ili atomskih grupa (najčešće O i OH). Na taj način na površini ugljeničnih materijala nastaju kiseonične grupe. Do hemijskih defekata dolazi kada se u kristalnu rešetku grafita ili karbona ugrade strani atomi, odnosno kada zamene neki od ugljenikovih atoma. Da bi to toga uopšte došlo, strani atom treba da bude slične veličine kao atom ugljenika i da tom zamenom ne dovodi do velikih naprezanja u strukturi. Najčešće ispitivani elementi su bor, silicijum i fosfor [7-9].

Strukturno neuređeni ugljenični materijali, koji se još nazivaju i karboni, posmatraju se kao delovi heksagonalne strukture različite veličine sa malom uređenošću između sekcija. Različite kombinacije mikrostrukturnih domena uređenosti i neuređenosti dovode do toga da postoji veliki broj različitih ugljeničnih materijala na čije se osobine može uticati menjanjem parametara u procesu sinteze.

2.1.3. Dobijanje konvencionalnih ugljeničnih materijala

Dugogodišnjim radom u naučnim laboratorijama i industriji razvijen je veliki broj ugljeničnih materijala koji su sintetisani različitim metodama. U zavisnosti od perioda u kome su dobijeni, razlikujemo klasične ugljenične materijale i nove ugljenične materijale, u koje spadaju i ugljenični nanomaterijali [2].

Pre 1960. godine razvijene su procedure proizvodnje klasičnih ugljeničnih materijala. Tu spadaju grafitni blokovi, koji se koriste kao grafitne elektrode, čađ i aktivni ugalj.

Od 1960. godine pojavljuju se ugljenici, koji u odnosu na klasične ugljenične materijale, a i međusobno, imaju drugačiju strukturu i teksturu, koje su posledica korišćenja različitih procedura proizvodnje, kao i različitih polaznih sirovina. Tu svrstavamo pirokarbon (pirolitički ugljenik) proizveden postupkom hemijskog deponovanja iz parne faze, ugljenična vlakna i tekstil dobijene karbonizacijom poliakrilonitril ili celuloznih vlakana, staklasti karbon proizveden karbonizacijom fenolnih smola i transparentni ugljenični materijali po strukturi slični dijamantu.

Poslednjih decenija XX veka razvijeni su izotropni grafit velike gustine, ugljenična molekulska sita, ojačana ugljenična vlakna itd. Izdvajanjem grafena, kao posebnog sloja iz grafitne strukture debljine jednog atoma i otkrićem fulerena i ugljeničnih nanocevi počelo je doba ugljeničnih nanomaterijala. Ugljenični nanomaterijali su ugljenični materijali kod kojih se u toku procesa proizvodnje na nanoskali kontrolišu dimenzije ili struktura [10]. Većina karbona iz grupe novih ugljeničnih materijala su nanostrukturni, dok su grafen, fulereni i ugljenične nanocevi nano-dimenzioni, jer su njihovi prečnici, kao i debljina grafenskih slojeva, nanometarskih dimenzija.

Karboni se dobijaju procesom karbonizacije organske materije u gasovitoj, čvrstoj ili tečnoj fazi. Karbonizacija je tretman termičke razgradnje na visokoj temperaturi (uglavnom 700-1000 °C) koji se izvodi u inertoj atmosferi i prilikom koga u polaznim supstancama dolazi do porasta sadržaja ugljenika i smanjenja sadržaja heteroatoma [3]. Već na temperaturi od oko 300 °C dolazi do pirolize, odnosno do izdvajanja gasova koji sadrže pretežno neugljenične atome. Proizvod karbonizacije može da sadrži malo drugih elemenata pored ugljenika, a najčešće H, O, N i S [6].

Pošto se za dobijanje ugljeničnih materijala mogu koristiti različite supstance koje u svom sastavu imaju ugljenik, odnosno organska jedinjenja, to se karbon dobijen iz jednog prekursora razlikuje od karbona dobijenog iz druge polazne supstance.

U zavisnosti od dominantnog agregatnog stanja polaznih supstanci i uslova pod kojima se karbonizacija vrši, dobijaju se ugljenični materijali različitih karakteristika [10].

Kod karbonizacije u čvrstoj fazi, polazna sirovina je skoro uvek prirodni ili veštački makromolekulski sistem. Kako raste temperatura karbonizacije, polazna sirovina se razlaže, heteroatomi napuštaju strukturu, ostavljajući šupljine, a ugljenikovi atomi se pomeraju u mreži makromolekula do pozicije veće stabilnosti, tako gradeći strukturu nastalih ugljeničnih materijala, koja je amorfna zbog ograničene pokretljivosti atoma. Različiti prekursori se razlažu na različite načine i tako se dobijaju ugljenični materijali specifičnih karakteristika. Ukoliko se oslobađanje isparljivih supstanci odvija brzo, formira se veliki broj otvorenih pora i finalni proizvodi su visoko porozni ugljenični materijali velike specifične površine [11]. U ugljenične materijale dobijene karbonizacijom čvrste faze spadaju aktivni ugljevi, staklasti ugljenik, visokoorijentisani grafit i drugi.

Karbonizacija u tečnoj fazi se vrši na polaznim sirovinama koje čine policiklični aromatični ugljovodonici, odnosno na različitim vrstama smola. Tokom procesa karbonizacije policiklični aromatični prstenovi prekursora rastu i uređuju se formirajući mezofazu tečnih kristala kod kojih su molekuli orijentisani paralelno ali nisu uređeni u definisanim ravnima. Sa porastom temperature odvija se ekstenzivno unakrsno povezivanje slojeva, da bi na kraju bila uspostavljena planarnost [3]. Primeri ugljeničnih materijala koji se formiraju karbonizacijom iz tečne faze su grafit, ugljenična vlakna i koks.

Od najvećeg značaja za proces karbonizacije u gasovitoj fazi je da gasoviti prekursori (najčešće metan, propan ili benzen) budu na niskom relativnom pritisku. Fragmenti pirolize polaznih sirovina reaguju sa pogodnim podlogama za deponovanje, atomi ugljenika se pomeraju i uspostavljaju se heksagonalne lamelarne strukture grafita [3]. U ugljenične materijale koji se formiraju karbonizacijom u gasovitoj fazi spadaju čađ, pirolitički karbon, fulereni, ugljenične nanocevi i ugljenik sličan dijamantu.

Ugljениčni materijali mogu biti proizvedeni u obliku vlakana, tekstila, prahova, monolita itd. i imaju veliki potencijal za primenu u različitim oblastima [11].

Kako se ukazuju nove mogućnosti za primenu ugljениčnih materijala, zbog njihovih izuzetnih svojstava, sve više raste interesovanje za istraživanjem i sintezom novih ugljениčnih materijala i veruje se da nas tek čeka ugljениčna era.

U Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ su od 1960. godine razvijani postupci sinteze brojnih ugljениčnih materijala. Neki od njih su pirolitički karbon, staklasti ugljenik, ugljениčna vlakna, ugljениčna tkanina, kompoziti karbon-karbon i drugi. Od 2004. godine razvijena je procedura sinteze ugljениčnog kriogela, koji se dobija sol-gel postupkom iz vodenih rastvora rezorcinola i formaldehida u prisustvu natrijum-karbonata kao baznog katalizatora. Sol-gel polikondenzaciju slede sušenje zamrzavanjem uz izmenu rastvarača (vode) i karbonizacija u inertnoj atmosferi azota na 850 °C.

2.1.4. Klasifikacija ugljениčnih materijala

Jedna od klasifikacija ugljениčnih materijala, na osnovu toga da li se od njih daljim zagrevanjem može dobiti grafit, je na grafitabilne i negrafitabilne karbone. Od grafitabilnih karbona se zagrevanjem na temperaturama između 1700 i 3000 °C može dobiti grafit. Od negrafitabilnih karbona, grafit se ne može dobiti čak ni na temperaturama od 3000 °C [12]. U grafitabilne karbone spadaju anizotropni ugljениčni materijali kod kojih grafenske ravni pokazuju znatnu planarnost i slaganje. Sa druge strane, negrafitabilni karboni su izotropni i svi porozni ugljениčni materijali spadaju u ovu kategoriju [3].

Klasifikacija ugljениčnih materijala se može izvršiti i prema dominantnom agregatnom stanju polazne supstance i uslova pod kojima se izvodi karbonizacija, o čemu je bilo reči u prethodnom poglavlju. U zavisnosti od ovih faktora dobijaju se krajnji proizvodi različitih karakteristika.

Inagaki [13] klasifikuje ugljениčne materijale u četiri porodice, prema ugljenik-ugljenik vezama (slika 3.). Te porodice naziva po ugljениčnom materijalu koji ih najbolje predstavlja, te tako imamo porodice *dijamant*, *grafit*, *fuleren* i *karbin*. U porodicu dijamantata spadaju ugljениčni materijali koje karakteriše sp^3 hibridizacija.

2.1.5. Primena ugljeničnih materijala

Zbog svojih izuzetnih svojstava ugljenični materijali oduvek imaju široko rasprostranjenu upotrebu, od domaćinstva, preko industrije, do medicine. Od praistorije ugalj se koristio za zagrevanje, a od vremena starih Egipćana, Grka i Rimljana kao adsorbent i lek. Grafit se i dan danas koristi za pisanje, a dijamant za izradu skupocenih komada nakita. Ostali ugljenični materijali imaju primenu, kao funkcionalni materijali ili delovi uređaja, u proizvodnji automobila, aviona i letilica, elektronskih uređaja, poluprovodnika, baterija, elektrohemijskih kondenzatora, katalizatora, kao i u građevinarstvu, mostogradnji i razvoju održive energije, ali i mnogim drugim oblastima [13].

Vlaknasti ugljenični materijali se zbog svoje hemijske, radijacione i termičke stabilnosti, električne provodljivosti i niske gustine primenjuju kao grejni elementi, termički izolatori, elektrode u kondenzatorima i baterijama, podloge u karbon/karbon kompozitima, adsorbenti za polutante iz gasova i tečnosti [14-18].

Kompoziti karbonska vlakna/polimerna osnova se zbog male gustine, velike krutosti, otpornosti na zamor i korozione stabilnosti najviše koriste u avio-kosmičkoj industriji, u automobilskoj industriji, u ramovima solarnih panela, kao i za sportsku opremu (štapovi za pecanje i golf, reketi) [19-23].

Pored izvanredne čvrstoće i odlične biokompatibilnosti, pirolitički karbon je idealan materijal za primenu u biomedicini, jer poseduje otpornost na habanje i inertnost u korozivnoj sredini živog organizma. U proteklih 25 godina razvijeni su različiti implantati od pirokarbona za ortopedsku protetiku [24, 25]. Takođe, moguće ga je koristiti i u intravaskularnoj hirurgiji [26, 27].

Kompoziti karbon/karbon se zbog male težine, inertnosti i izvanrednih termomehaničkih osobina koriste u avio-kosmičkoj industriji kao delovi mlaznica i motora, a takođe i kao strukturni materijal konstrukcionih delova industrijskih peći [28, 29]. Zbog biokompatibilnosti kompoziti karbon/karbon imaju primenu i u biomedicini i to za veštačke kosti [30, 31]. Prednost kompozita karbon/karbon u odnosu na druge materijale za veštačke kosti je u tome što ima mehaničke osobine koje se mogu podešavati u procesu proizvodnje. Takođe, kompozit karbon/karbon je bioaktivan

materijal, jer stimuliše formiranje kosti pri čemu se sam postepeno razgrađuje, tako da nema potrebe za naknadnim hiruškim uklanjanjem implanta [6].

Staklasti ugljenik se zbog otpornosti na habanje i izuzetne hemijske inertnosti i nepermeabilnosti za gasove koristi za izradu tiglova za topljenje i sintezu veoma reaktivnih supstanci. Usled otpornosti prema korozivnom dejstvu živog organizma, staklasti ugljenik se koristi u medicini [6]. Uspešno se primenjuje u analitičkoj hemiji, metalurgiji, kao i za gorivne ćelije [32].

Ugljenični materijali se koriste za adsorpciju raznih polutanata. Jedan od najviše i najšire korišćenih adsorbentata je aktivni ugalj, materijal velike specifične površine i razvijene poroznosti, koji može biti proizveden od brojnih prekursora i aktiviran različitim tretmanima i u zavisnosti od toga imati različite karakteristike [33-40]. U zavisnosti od veličine čestica, aktivni ugalj se proizvodi kao praškasti ili granulisani. Koristi se za tretman industrijskih i komunalnih otpadnih voda, za prečišćavanje vode za piće, u šećernoj industriji za otklanjanje boje, u gas maskama, za prečišćavanje i separaciju gasova i drugo [41-46].

Iako se aktivni ugalj generalno smatra zadovoljavajućim adsorbentom, stalno se razvijaju novi materijali kako bi se odgovorilo zahtevima napredne tehnologije. Tako su nastali ugljenični materijali još većeg kapaciteta za adsorpciju u odnosu na aktivni ugalj i odgovarajuće selektivnosti, naročito za jonske i atomske vrste koje se mogu smestiti u pore mikro dimenzija. Među njima su aktivirana ugljenična vlakna, ugljenična tkanina, ugljenične nanocevi, ugljenične replike različitih polaznih materijala i drugi [47].

Aktivirana ugljenična vlakna predstavljaju savremen materijal koji kombinuje najbolje osobine ugljeničnih vlakana i aktivnog uglja. Za razliku od tradicionalnog praškastog ili granulisanog aktivnog uglja, aktivirana ugljenična vlakna imaju uniformnu raspodelu pora, odnosno pore mikro dimenzija, koje su direktno dostupne adsorbatu, čime se ubrzava odvijanje adsorpcije. Pored toga što mogu biti sintetisane tako da razviju mnogo veću efektivnu površinu za adsorpciju od aktivnog uglja, a time i veći adsorpcioni kapacitet i bržu stopu adsorpcije, aktivirana ugljenična vlakna su dosta lagana, lakše ih je koristiti i zameniti [48, 49].

Ugljenične nanocevi imaju jedinstvena fizička i hemijska svojstva koja im omogućuju široku primenu u mnogim oblastima nauke i inženjerstva. Mogu biti dobijene u dva osnovna oblika – monoslojne i višeslojne. Monoslojne ugljenične

nanocevi se mogu smatrati uvijenim listom grafena, dok se višelojne ugljenične nanocevi sastoje od nekoliko koncentričnih cevi grafena smeštenih jedna unutar druge. Zbog mogućnosti modifikacije i funkcionalizacije i lako prilagodljive strukture velike specifične površine, različiti materijali na bazi ugljeničnih nanocevi se koriste kao adsorbenti za uklanjanje organskih i neorganskih polutanata u tretmanu otpadnih voda i voda za piće [50-58].

Poslednjih godina su ugljenične replike različitih polaznih materijala privukle dosta pažnje, jer je u procesu njihove sinteze moguće planirati i kontrolisati uslove kako bi se dobili materijali željenih fizičkih i hemijskih karakteristika. Uglavnom se kao model koriste zeolit, silika gel, nanočestice, koloidni kristali i drugo [59, 60]. U zavisnosti od polazne sirovine i uslova sinteze moguće je dobiti ugljenični materijal velike specifične površine i razvijene poroznosti koju uglavnom čine mezopore, sa visokim stepenom homogenosti u njihovoj raspodeli. Zbog kontrolisane i razvijene mezoporoznosti ovi materijali imaju mogućnost uspešne primene u adsorpciji, separacionim sistemima, kao nosači katalizatora u elektrodama gorivih ćelija i kao dvoslojni superkondenzatori za skladištenje energije [60-64].

U grupu materijala čija se poroznost može kreirati i kontrolisati u procesu proizvodnje spadaju ugljenični gelovi, koji imaju karakterističnu bimodalnu raspodelu veličine pora. To znači da poroznost čine mikropore, locirane unutar nodula, odnosno sastavnih čestica materijala, i mezopore, locirane između nodula. Postoji tri tipa ugljeničnih gelova. Razlika između njih je u tipu sušenja kome se podvrgavaju organski prekursori. Sušenjem u natkritičnim uslovima dobijaju se ugljenični aerogelovi, sušenjem u subkritičnim uslovima ugljenični kserogelovi, dok se sušenje zamrzavanjem koristi za dobijanje ugljeničnih kriogelova. Ugljenični gelovi u velikoj meri zadržavaju mezoskopsku strukturu polaznog organskog gela [65].

Materijali na bazi ugljeničnih aerogelova mogu da se koriste kao elektrohemijski provodnici, adsorbenti gasova i boja, toplotni izolatori, anode u Li-jon baterijama i kao sredstva u separacionim procesima [66-71].

Pokazano je da ugljenični kserogelovi mogu da se primenjuju kao materijal za superprovodnike i anode u litijum-jon baterijama i kao sorbenti iz gasovite i tečne faze [72-75].

Za ugljenične kriogelove je eksperimentalno pokazano da mogu da se koriste u elektrohemiji, katalizi, uklanjanju organskih polutanata iz vode, proizvodnji biodizela itd. [76-80].

2.1.6. Najvažnije osobine ugljeničnih materijala za primenu u adsorpciji

Za primenu ugljeničnih materijala u adsorpciji su najznačajnije njihove osobine:

- specifična površina,
- oblik i veličina pora,
- površinsko naelektrisanje,
- broj i vrsta funkcionalnih grupa na površini.

2.1.6.1. Specifična površina i poroznost ugljeničnih materijala

Skoro svi ugljenični materijali imaju pore, jer su one produkt termičke razgradnje organskih prekursora [81-83]. U zavisnosti od polaznog materijala i načina dobijanja, moguće je sintetisati ugljenične materijale sa razvijenom površinom koji sadrže veliki broj pora različitih dimenzija i oblika.

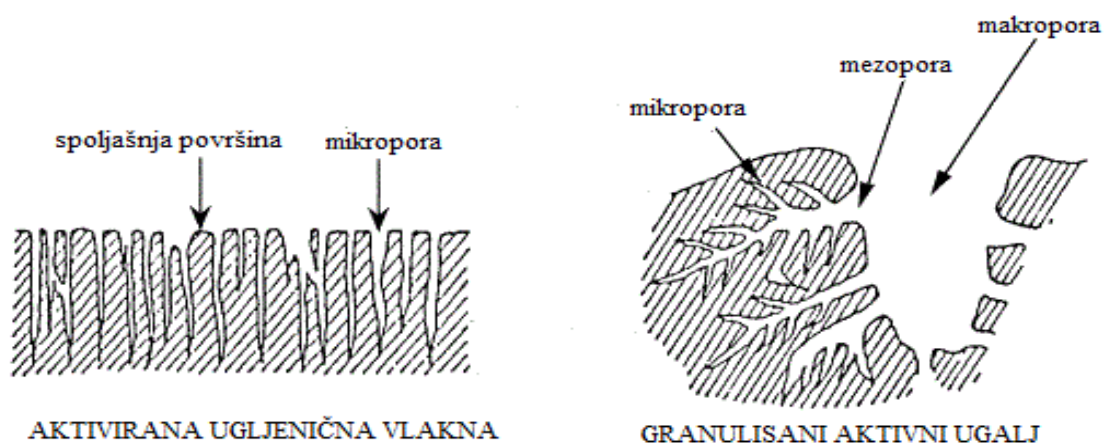
S obzirom na činjenicu da je adsorpcija površinska pojava, njen stepen je srazmeran razvijenosti površine adsorbenta. Efikasnost adsorbenta se povećava sa povećanjem specifične površine, odnosno sa smanjenjem veličine čestica, povećanjem poroznosti i smanjenjem veličine pora.

Pri proučavanju površinskih osobina trebalo bi napraviti razliku između spoljašnje i unutrašnje površine materijala. Smatra se da spoljašnju površinu materijala čini površina svih pora čija je površina veća od dubine. Za unutrašnju površinu važi obrnuto – površina svih pora čija je površina manja od dubine [84]. Prema ovoj podeli, unutrašnja površina može biti za nekoliko redova veličine veća od spoljašnje.

Poroznost, zapravo prostor u strukturi unutar mreže ugljenikovih atoma i između njih, koji je dimezije atoma ili molekula, nastaje tokom procesa karbonizacije organske materije. Naime, karbonizacijom se iz organskih prekursora uklanjaju isparljivi molekuli, što dovodi do udaljavanja ugljenikovih atoma u strukturi [3]. Ukoliko se oslobađanje isparljivih supstanci odigrava brzo, formira se veliki broj otvorenih pora i

dobijaju se amorfni materijali koji su visoko porozni i imaju veliku specifičnu površinu [10]. U grupu amornih ugljeničnih materijala spada i ugljenični kriogel, mikro i mezoporožan materijal, čija je primena u adsorpciji arsena, a zatim i modifikacija cerijom, predmet izučavanja ove doktorske disertacije.

Pore mogu biti različitih dimenzija, bilo da su cilindrične, sferne, nepravilnog oblika ili u obliku pukotina. Međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju (skraćeno IUPAC od engl. International Union of Pure and Applied Chemistry) je izvršila klasifikaciju pora na osnovu prečnika cilindričnih pora ili rastojanja između zidova pora u obliku pukotina na: mikropore (ispod 2 nm), mezopore (2 - 50 nm) i makropore (preko 50 nm). Dalje se mikropore dele na ultramikropore (ispod 0,7 nm) i supramikropore (0,7 - 2 nm) [85]. Pored uobičajene podele po veličini, pore se klasifikuju i prema poreklu - na unutarčestične i međučestične, zatim prema stanju – na otvorene i zatvorene i prema snazi – na rigidne i fleksibilne [81]. Na slici 4. je prikazan izgled pora kod aktiviranog ugljeničnog vlakna i kod granulisanog aktivnog uglja.



Slika 4. Grafički prikaz izgleda pora kod aktiviranog ugljeničnog vlakna i kod granulisanog aktivnog uglja [86]

U zavisnosti od toga da li su zatvorene ili otvorene, pore mogu biti potpuno izolovane ili povezane sa drugim porama ili u kontaktu sa spoljašnjom sredinom. Potpuno izolovane pore ne utiču na proces adsorpcije. Za proces adsorpcije je bitno da pore budu uniformno dostupne i da čine međusobno povezani sistem [87]. Makropore imaju ulogu transportnih kanala, a adsorpcija u njima je zanemarljiva. Prečnik

mikropora je reda veličine molekula ili jona koji se adsorbuju. Prisustvo mikropora je ključno za adsorpciju malih molekula, kao što su molekuli gasova. Ali kada je adsorbat polimer, boja ili vitamin, samo mezopore omogućuju adsorpciju tako velikih molekula. Mezoporoznost omogućava brzi transfer molekula kroz mrežu pora. Važnost mezopora se pokazala i kod nekih drugih primena ugljeničnih materijala, na primer za kondenzatore [88-90].

Različite primene ugljeničnih materijala zahtevaju različite veličine pora. Kako bi se dobili ugljenični materijali željene porozne strukture, sprovedena su obimna istraživanja o izboru prekursora i uslova sinteze [91]. Što se tiče primene ugljeničnih materijala u adsorpciji, od velike važnosti je razvijenost mikro- i mezoporoznosti, jer omogućava adsorpciju velikih količina i različitih tipova polutanata iz gasova ili tečnosti. Kyotani [92] je dao pregled različitih tehnika koje su istraživači koristili kako bi dobili mikro ili mezoporozni karbon. Metode katalitičke aktivacije, karbonizacija organskih gelova i karbonizacija modela su se pokazale uspešnim za proizvodnju mezoporoznih ugljeničnih materijala. Pored velike hemijske stabilnosti, male težine i temperaturne otpornosti, jedna od značajnih prednosti ugljeničnih materijala je i mogućnost kontrolisanja poroznosti.

2.1.6.2. Površinske grupe

Pored razvijene specifične površine i poroznosti, od izuzetnog značaja za adsorpciju neorganskih i organskih polarnih molekula je i hemijska priroda površine ugljeničnih materijala. Prisustvo ili odsustvo površinskih grupa na površini karbona može imati značajan uticaj na interakcije atoma ugljenika sa različitim adsorbatima. Male varijacije u hemijskoj prirodi karbona mogu dovesti do velike promene adsorpcionog kapaciteta [93-97].

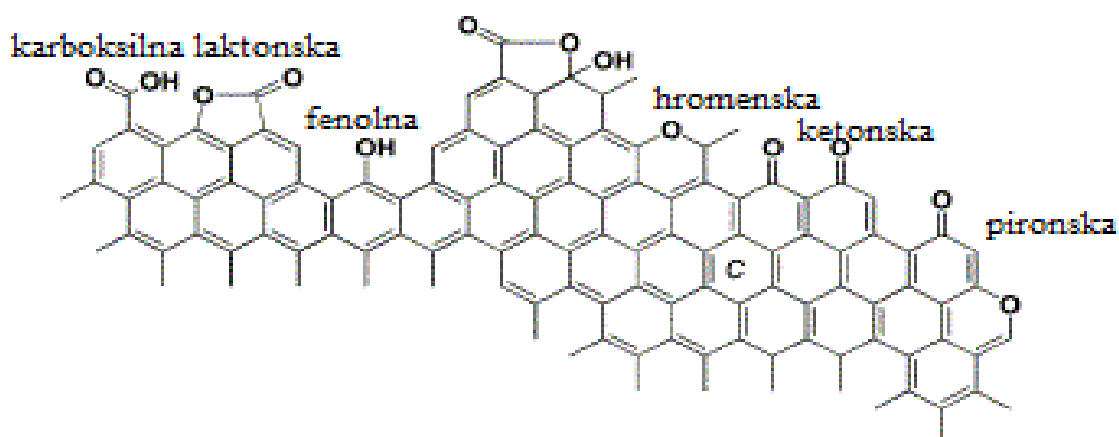
Priroda i količina funkcionalnih grupa prisutnih na površini ugljeničnog materijala određuju polarnost površine i znatno utiču na reaktivnost, pa se drugačije nazivaju površinske grupe. Njihovo poznavanje nam pomaže da, do određene mere, predvidimo ponašanje materijala u primeni.

Nastanak površinskih grupa je u tesnoj vezi sa delimičnom uređenošću strukture ugljeničnih materijala. Naime, defekti u strukturi imaju za posledicu određen broj

nezasićenih veza atoma ugljenika na krajevima ravni, koje teže da se zasite vezivanjem stranih atoma ili atomskih grupa. Zbog toga defekti u strukturi predstavljaju aktivna mesta na površini materijala na kojima atomi ugljenika stupaju u reakciju sa različitim atomima prisutnim u okolini (najčešće sa kiseonikom i vodonikom) dajući karakteristične funkcionalne grupe. U funkcionalnim grupama je moguće prisustvo i drugih heteroatoma (kao što su azot, hlor, sumpor, fosfor), koji potiču od polaznog materijala i postaju deo strukture zbog neidealne karbonizacije ili se hemijski vezuju za površinu tokom procesa aktivacije ili naknadnog tretmana materijala [95].

Zbog izražene sposobnosti ugljeničnih materijala da reaguju sa kiseonikom iz vazduha, na njihovoj površini su u najvećoj meri zastupljene kiseonične grupe. One mogu biti jako kisele, srednje kisele, slabo kisele, kombinovane ili bazne [6]. Kiseli ili bazni karakter ugljeničnih materijala zavisi od vrste i koncentracije funkcionalnih grupa na površini [98]. Tako su za kisela svojstva površine ugljeničnih materijala odgovorne karboksilna i laktonska funkcionalna grupa, kao i fenolna. Bazno ponašanje površine je povezano sa prisustvom karbonilne, etarske i piroonske funkcionalne grupe [99]. Na slici 5. su prikazani najčešći tipovi funkcionalnih grupa prisutnih na površini karbona. Svojstva svake grupe zavise od vrste susednih ugljenikovih atoma, te tako ne možemo očekivati da se dve iste funkcionalne grupe na različitim mestima na površini ponašaju potpuno isto. Ova činjenica upućuje na površinsku heterogenost ugljeničnih materijala [100, 101].

Sadržaj i vrsta funkcionalnih grupa na površini ugljeničnih materijala se određuju primenom brojnih eksperimentalnih tehnika. Najjednostavnija i najčešće korišćena je Bemova metoda selektivne neutralizacije, koja predstavlja kiselo-baznu titraciju [102]. Tehnike koje se još koriste za prikupljanje informacija o površini materijala su potenciometrijske titracije [98], fotoelektronska spektroskopija (XPS) [103], termogravimetrijska analiza (TGA) [104], infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IR) [105] i temperaturno programirana desorpcija (TPD) [106]. Obzirom da neke od njih pružaju kvalitativne, a druge kvantitativne informacije, najbolje je njihovim kombinovanjem doći do slike o prirodi površine materijala.



Slika 5. Tipovi najčešćih funkcionalnih grupa na površini ugljeničnih materijala [101]

2.1.6.3. Površinsko naelektrisanje

Površinsko naelektrisanje je u tesnoj vezi sa površinskim grupama. Naime, kada materijal dođe u kontakt sa tečnom fazom, dolazi do disocijacije funkcionalnih grupa i sorpcije jona ili molekula iz rastvora. Tada površina materijala postaje hidratizana i naelektrisana. Kako bi se kompenzovalo naelektrisanje na površini dolazi do adsorpcije suprotno naelektrisanih jona iz rastvora. Na međupovršini čvrsto/tečno se formira dvostruki električni sloj čije se karakteristike definišu određivanjem površinskog naelektrisanja i potencijala površine, koji su funkcija pH vrednosti rastvora [107]. Tako na ugljeničnom materijalu, u vodenom rastvoru, postoje pozitivno ili negativno naelektrisana mesta, u zavisnosti od pH vrednosti rastvora [100, 108].

Površina može biti naelektrisana pozitivno, nula ili negativno. Obzirom da H^+ i OH^- joni iz rastvora određuju potencijal na graničnoj fazi čvrsto-tečno, višak H^+ jona predstavlja pozitivno naelektrisanje površine, a višak OH^- jona negativno naelektrisanje [107].

Važne karakteristike sistema čvrst adsorbent – vodeni rastvor su tačka nultog naelektrisanja i izoelektrična tačka.

Tačka nultog naelektrisanja, pH_{TNN} ili pH_{PZC} (PZC od engleskih reči Point of Zero Charge), se definiše kao pH vrednost rastvora na kojoj je površinsko naelektrisanje (σ_0) jednako nuli. Obično se određuje potenciometrijskim titracijama i predstavlja tačku preseka adsorpcionih izoterma vodoničnih i hidroksilnih jona, u funkciji pH za različite jonske jačine indiferentnog elektrolita [107]. Na pH vrednosti rastvora koja je niža od pH_{TNN} , površina materijala je pozitivno naelektrisana. To se dešava usled sorpcije H^+ jona iz rastvora. Površina materijala je negativno naelektrisana ukoliko je pH vrednost rastvora viša od pH_{TNN} , usled sorpcije OH^- jona iz rastvora.

Izoelektrična tačka, pH_{IET} ili pH_{IEP} (IEP od engleskih reči Isoelectric Point), se definiše kao pH vrednost rastvora pri kojoj je elektrokinetički potencijal (ζ) jednak nuli. Vrednost pH_{IET} se eksperimentalno određuje metodama merenja ζ – potencijala (elektroforeza, elektroosmoza, potencijal strujanja) [109, 110].

Kada ne postoji specifična adsorpcija kontra jona, tačka nultog naelektrisanja i izoelektrična tačka se poklapaju [107]. Kada postoji specifična adsorpcija kontra jona, tačka nultog naelektrisanja i izoelektrična tačka se pomeraju prema suprotnim vrednostima pH. Specifična adsorpcija katjona dovodi do pomeranja pH_{TNN} ka nižim, a pH_{IET} ka višim pH vrednostima. U slučaju specifične adsorpcije anjona dolazi do pomeranja pH_{TNN} ka višim, a pH_{IET} ka nižim pH vrednostima.

Izoelektrična tačka se odnosi samo na spoljašnje površinsko naelektrisanje, a tačka nultog naelektrisanja odgovara ukupnom (unutrašnjem i spoljašnjem) naelektrisanju površine [111]. U većini slučajeva kod ugljeničnih materijala je $pH_{IET} < pH_{TNN}$. Što je manja razlika između tačke nultog naelektrisanja i izoelektrične tačke, to je homogenija raspodela površinskog naelektrisanja [112].

2.1.7. Ugljenični kriogel

Ugljenični kriogel spada u grupu ugljeničnih gelova. Pogodni su za upotrebu kao adsorbenti, nosači katalizatora, kao toplotni izolatori na visokim temperaturama, kao elektrode za superkondenzatore, anode u punjivim litijum jon baterijama, u kolonama za tečnu hromatografiju [113-118]. Bitna i korisna svojstva pri korišćenju ugljeničnih gelova u adsorpciji su razvijena specifična površina i velika zapremina pora, a naročito mezoporoznost, koja omogućava brz transfer molekula kroz mrežu pora.

Ugljenični gel je materijal koji se dobija karbonizacijom suvih organskih gelova u inertnoj atmosferi. Organski gelovi se formiraju sol-gel postupkom, koji se zasniva na metodama sinteze iz rastvora i omogućava da se planiraju osobine proizvedenog materijala. Rad sa komponentama velike čistoće doprinosi hemijskoj čistoći dobijenog materijala [119].

Reakcijama kondenzacije i polimerizacije oligomera male molekulske težine (najčešće hidroksibenzena i aldehida) u vodenom rastvoru formiraju se hidrogelovi. Zapravo, najpre se formira stabilni sol, koji predstavlja suspenziju koloidnih čestica u tečnoj fazi. Koloidne čestice rastu i sjedinjuju se i dolazi do sol-gel transformacije. U ovom delu procesa je moguće kontrolisati homogenost, gustinu i oblik finalnog proizvoda. Zatim se gel progresivno stvrdnjava. Gelovi su sačinjeni od lanaca čestica, koji čini kontinualnu trodimenzionalnu mrežu u tečnosti. Fleksibilnost gelova je određena kontinualnošću čvrste faze. Vlažni gel se ponaša slično čvrstim supstancama, odnosno uključuje i čvrstu i tečnu fazu, tako što su pore čvrste faze, koje su dimenzije koloidnih čestica (1-100 nm), ispunjene rastvaračem. Uklanjanjem rastvarača, odnosno tečne faze, moguće je dobiti materijal sa velikom zapreminom pora [120, 121].

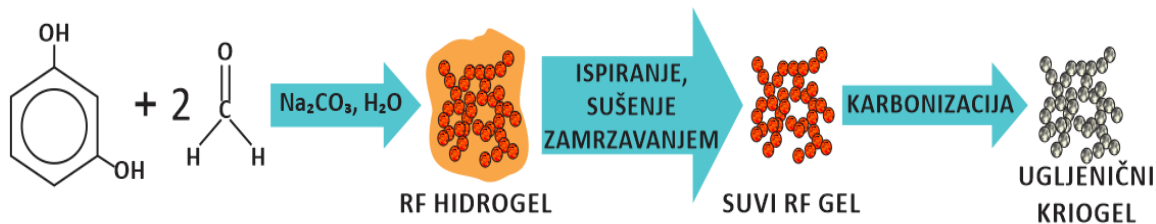
Način sušenja gelova ima najvažniji uticaj na poroznost. Obzirom da za vreme procesa sušenja dolazi do uklanjanja tečne faze, može doći do ireverzibilnog skupljanja mreže gela, a time do značajnog menjanja strukture poroznosti [11]. Ukoliko se sušenje gelova izvodi u subkritičnim uslovima, odnosno zagrevanjem gela na atmosferskom pritisku, dobijaju se kserogelovi, koji uglavnom imaju malu poroznost i brojne pukotine. Sušenjem u natkritičnim uslovima, odnosno zagrevanjem pri pritisku koji je iznad kritične tačke za rastvarač, dobijaju se aerogelovi, visoko porozni materijali koji zadržavaju početnu nanostrukturu [119]. Sušenje zamrzavanjem dovodi do formiranja

kriogelova, takođe visoko poroznih materijala, ali manje specifične površine u odnosu na aerogelove [122]. Sušenje zamrzavanjem, koje se drugačije naziva liofilizacija, se izvodi tako što se gel najpre zamrzne, a zatim zamrznut podvrgne sublimaciji rastvarača u vakuumu uz pažljivo grejanje.

Gelovi dobijeni polikondenzacijom rezorcinola i formaldehida su najviše ispitivani. Pionir u ovoj oblasti je Pekala koji je u svom radu iz 1989. godine [123] prvi put opisao postupak za dobijanje organskih gelova čija su struktura i osobine slični strukturi i osobinama silika gela. Polikondenzacija rezorcinola (R) i formaldehida (F) u vodenim rastvorima uz prisustvo natrijum-karbonata kao baznog katalizatora dovela je do formiranja gelova koji su monolitni, jednostavni za dalji rad, najpre transparentni, a zatim narandžasti do tamno crveni. Vlažni gelovi su ispirani u acetonu u cilju izmene vode acetonom. Izmena rastvarača nije dovela do promene strukture samog gela. Tokom sušenja gela procesom natkritične ekstrakcije aceton u porama RF gela je zamenjen ugljen-dioksidom, koji je zatim preveden u natkritično stanje povećanjem pritiska i temperature i na kraju ispušten iz ekstraktora dok je temperatura održavana iznad kritične temperature.

Kako bi se smanjili troškovi sušenja u natkritičnim uslovima, pokušano je sušenje zamrzavanjem, ali bez izmene rastvarača [124]. Međutim, tokom zamrzavanja je usled rasta kristala leda došlo do formiranja pora velikih dimenzija i struktura uzoraka je bila narušena. Zatim su Tamon i saradnici [125] razvili metodu sušenja uzoraka zamrzavanjem uz prethodnu izmenu vode t-butanolom. Zapremina molekula t-butanola se prilikom zamrzavanja ne menja drastično, te stoga prilikom sušenja ne dolazi do narušavanja strukture gelova.

Sinteza rezorcinol-formaldehid ugljeničnog kriogela ima tri faze: priprema hidrogela, sušenje gela i karbonizacija (slika 6.). Sam postupak sinteze omogućava da se variranjem, na prvom mestu, početne koncentracije rastvora i količina katalizatora, a zatim i pH vrednosti rastvora, temperature i trajanja pojedinih faza, dobiju materijali različitih osobina.



Slika 6. Sinteza RF ugljeničnog kriogela

Priprema hidrogela je zapravo reakcija polikondenzacije rezorcinola i formaldehida u vodenom rastvoru uz prisustvo natrijum-karbonata kao baznog katalizatora. Rezorcinol i formaldehid se sažimaju formirajući klastere nanometarskih dimenzija, koji se zatim prepliću dajući gel [126]. Najvažniji faktori tokom ove faze koji utiču na finalnu strukturu i svojstva gela, odnosno na veličinu pora, su koncentracija rastvora i količina katalizatora. Generalno je utvrđeno da je količina katalizatora glavna varijabla koja istovremeno utiče na strukturu i teksturu gelova [127]. Ukoliko se upotrebi velika koncentracija katalizatora, dolazi do formiranja više malih klastera, pa su samim tim i manje pore između njih, a što je manja koncentracija katalizatora veće su pore [126]. Yamamoto i saradnici [128] su metodom svetlosnog rasejanja ispitivali veličinu i koncentraciju koloidnih čestica tokom geliranja i predložili šemu formiranja RF gela u zavisnosti od odnosa količine katalizatora i koncentracije rastvora (C/W). Utvrdili su da ukoliko je odnos C/W veliki, koloidne čestice su manjih dimenzija i formira se gel sa malim porama, a u slučaju malog odnosa C/W koloidne čestice su većih dimenzija i dobija se gel sa velikim porama. U okviru doktorske disertacije Biljane Babić [11] je utvrđeno da srednji prečnik pora opada sa porastom koncentracije katalizatora, odnosno da materijal postaje sve više mikroporozan. Takođe je pokazano da sa promenom koncentracije rastvora pri konstantnom odnosu rezorcinola i katalizatora nema sistematične promene u srednjem prečniku pora i sve vrednosti srednjih prečnika pora su u oblasti mezopora.

Utvrdeno je i da pH vrednost rastvora ima uticaj na strukturu dobijenog gela. Optimalna pH vrednost rastvora je između 5,4 i 7,6 [129]. Visoke pH vrednosti (preko 9) sprečavaju reakciju polimerizacije, a pH vrednosti niže od 5,2 utiču na razvijanje makroporoznosti [126]. Takođe, gelacija se odvija za nekoliko sati, ako je pH vrednost

rastvora ispod 6,5, odnosno traje nekoliko dana ako je pH početnog rastvora preko 7 [129].

Nakon gelacije na sobnoj temperaturi, gel se ostavlja da očvrstne na povišenim temperaturama, kako bi se formirani klasteri polimera isprepletali. Tokom polikondenzacije gelovi menjaju boju od transparentne do tamno crvene i uzimaju odgovarajući oblik koji u sledećim koracima sinteze ostaje isti, što je veoma bitno jer omogućava da se dobije monolitni materijal [11].

Veoma bitan korak nakon pripreme hidrogela, a pre sušenja gela, jeste izmena vode ili drugog rastvarača organskim rastvaračem procedurom ponovljenog ispiranja, kako prilikom sušenja ne bi došlo do narušavanja strukture gela. Ukoliko se rastvarač zagreje, efikasnije prodire u gel i ubrzava se proces ispiranja [126]. Ovaj postupak je važan zato što ako u gelu ostane voda, ona prelazi u led tokom procesa zamrzavanja, a usled rasta kristala leda struktura gela puca i formiraju se makropore [11]. Zato je bitno vodu zameniti nekim rastvaračem koji ne ispoljava značajne promene zapremine molekula tokom zamrzavanja i u slučaju sinteze kriogela to je terc-butanol (t-butanol).

Liofilizacija je proces u kome se gel najpre zaledi, da bi se iz njega sublimacijom pod vakuumom uklonio zaleđeni rastvarač, što dovodi do formiranja porozne strukture [130]. Postupak sušenja zamrzavanjem je efikasan jer sprečava skupljanje mezopora u prekursoru tokom sušenja.

Treća faza u sintezi ugljeničnih kriogelova je karbonizacija, koja se uglavnom izvodi u cevastim pećima sa konstantnim srednjim protokom ($\sim 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) inertnog gasa, azota, argona ili helijuma, na temperaturama od 600 do 2100 °C, koje se dostižu postepeno. Pošto tokom karbonizacije dolazi do dekompozicije organskih grupa, u materijalu se smanjuje broj makropora, povećava se broj mezo i mikropora, što vodi povećanju specifične površine [129]. Ispitivanja uticaja temperature termičkog tretmana na strukturu poroznosti su pokazala da uzorci pirolizovani na 600 °C imaju najveću poroznost [131] i da mikroporoznost opada sa porastom temperature [132].

Hotova i Slovak [133] su ispitivali uticaj temperature karbonizacije na adsorpcione karakteristike RF ugljeničnog kriogela. Uzorke RF kriogela su podvrgli karbonizaciji na 500 °C i 930 °C. Utvrdili su da vrednost specifične površine uzorka karbonizovanog na 500 °C iznosi 649 m²/g, dok vrednost specifične površine uzorka karbonizovanog na 930 °C iznosi 1344 m²/g. Zapažili su da sa porastom temperature

raste specifična površina i pretpostavili su da je to zbog toga što na višim temperaturama dolazi do razvoja novih pora, naročito mikropora. Zatim su uzorci RF ugljeničnog kriogela pirolizovani na različitim temperaturama korišćeni u adsorpciji jona Pb(II) i boje metilensko plavo. Eksperimenti su pokazali da sa porastom temperature karbonizacije raste i adsorpcioni kapacitet, a kao glavni razlog toga su naveli razvoj mikroporoznosti.

Do sličnih zaključaka su došli Horikawa i saradnici koji su ispitivali primenu RF ugljeničnog kriogela u adsorpciji vodene pare [134]. Sa porastom temperature karbonizacije dolazi do povećanja vrednosti specifične površine, jer na višim temperaturama dolazi do skupljanja mezopora, a samim tim do smanjenja mezoporozne zapremine i porasta mikroporozne zapremine. Takođe, smanjuje se i ukupna koncentracija funkcionalnih grupa, jer na višim temperaturama dolazi do njihove dekompozicije i uređivanja strukture. Sa porastom temperature karbonizacije dolazi i do porasta količine adsorbovane vodene pare, usled razvoja mikroporoznosti materijala.

Zbog svoje razvijene i kontrolisane poroznosti i specifične površine ugljenični kriogel je naročito pogodan za primenu u adsorpciji. Neki autori su ispitivali primenu RF ugljeničnog kriogela sintetisanog u formi mikrosfera u separaciji gasova [135], u adsorpciji fenola i reaktivnih boja iz vodenih rastvora [136] i u adsorpciji isparljivih organskih jedinjenja [137]. Mikrosfere ugljeničnog kriogela imaju jedinstvenu strukturu koju čine mezoporozna unutrašnjost pokrivena mikroporoznim površinskim slojem i kao takve imaju adsorpcione karakteristike ugljeničnog molekulskog sita [135].

Wei i saradnici su u svom radu sintetisali kompozitni materijal grafen/ugljenični kriogel dopiran niklom i ispitivali mogućnost njegove primene kao adsorbenta za prečišćavanje vode [138]. Grafen je doprineo povećanju specifične površine i homogenijoj poroznosti, dok je nikl doprineo većoj mehaničkoj čvrstini. Sintetisani kompozitni materijal pokazuje veoma brzu adsorpciju i veliki adsorpcioni kapacitet za ulja i organske rastvarače.

Od 2004. godine su u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ započeta istraživanja vezana za sintezu i primenu rezorcinol-formaldehid ugljeničnog kriogela. Najpre je definisan proces dobijanja ugljeničnog kriogela i utvrđen je uticaj parametara sinteze na kvalitet materijala, od kojih su najvažniji koncentracija rastvora i količina katalizatora [88]. Pokazano je da su ugljenični

kriogelovi mikro i mezoporozni materijali sa veoma razvijenom specifičnom površinom. Nakon toga je ispitivana mogućnost primene ovog materijala kao nosača katalizatora u elektrohemijskim sistemima. U tom cilju na površinu ugljeničnog kriogela su nanete čestice platine. Pripremljeni novi materijal je strukturno i elektrohemijski okarakterisan, a zatim je, na elektrodama od ovog materijala, ispitivana kinetika elektrohemijske oksidacije vodonika [139]. Rezultati eksperimenata su pokazali da ugljenični kriogel, zahvaljujući velikom kapacitetu elektrohemijskog dvojnog sloja, predstavlja vrlo interesantan materijal za pripremu elektroda kod elektrohemijskih dvoslojnih kondenzatora [140]. Takođe se pokazalo, da oksidacija ugljeničnog kriogela u azotnoj kiselini dovodi do značajnog povećanja specifičnog kapaciteta elektrode od ugljeničnog kriogela zbog porasta pseudokapaciteta koji je posledica oksido–redukcionih procesa na funkcionalnim grupama na površini materijala [141]. Značajno povećanje pseudokapaciteta hemijskom oksidacijom omogućava primenu materijala u superkondenzatorima.

U radu Momčilović i saradnika [142] ispitivana je mogućnost primene rezorcinol-formaldehid ugljeničnog kriogela za uklanjanje često korišćenog pesticida pod imenom klopuralid iz vodenih rastvora pri različitim eksperimentalnim uslovima. Utvrđeno je da proces adsorpcije zavisi od pH vrednosti i da je favorizovan u kiseloj sredini, usled elektrostatičkog privlačenja pozitivno naelektrisane površine ugljeničnog kriogela i negativno naelektrisanog molekula klopuralida. Brzina procesa je na početku velika, a do uspostavljanja adsorpcione ravnoteže dolazi nakon 24 h. U radu je korišćen niz teorijskih modela adsorpcionih izoterma za interpretaciju ravnotežnog stanja, kao i nekoliko kinetičkih modela za fitovanje kinetike. Rezultati su pokazali da RF ugljenični kriogel ima jako izražen afinitet za adsorpciju klopuralida.

Babić i saradnici su razvili metodu dobijanja kompozitnog materijala SBA-15/ugljenični kriogel [143]. SBA-15 je po prirodi mezoporozni silikatni materijal. Koristi se kao model za sintezu mezoporoznih replika ugljeničnih materijala. Karakterizacija dobijenih kompozitnih materijala je pokazala da imaju neuređenu strukturu, razvijenu specifičnu površinu ($350 - 520 \text{ m}^2/\text{g}$) i razvijenu mezo i mikroporoznost. Pokazano je da se količina mikro i mezopora mogu uspešno kontrolisati promenom Si/C odnosa. Sa porastom Si/C odnosa dolazi do smanjenja mikroporoznosti i porasta mezoporozne površine. U odnosu na čist ugljenični kriogel,

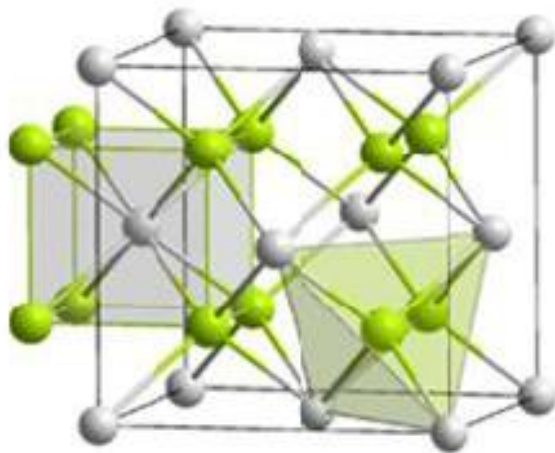
sintetisani kompozitni materijal SBA-15/ugljenični kriogel ima izraženiju mikroporoznost. Ispitivana je mogućnost primene sintetisanog kompozitnog materijala SBA-15/ugljenični kriogel za adsorpciju fenola iz vodenih rastvora. [144]. Oblik izoterma je pokazao da su u adsorpciji fenola na SBA-15/ugljeničnom kriogelu dominantne interakcije disperzije i da pri višim ravnotežnim koncentracijama dolazi do višeslojne adsorpcije. Pokazano je i da veći udeo mezopora u uzorku neznatno smanjuje količinu adsorbovanog fenola.

Nastavak istraživanja u ovoj oblasti je primena ugljeničnog kriogela u adsorpciji arsena iz vodenih rastvora i ispitivanje uticaja dodatka cerije na fizičko-hemijske osobine ugljeničnog kriogela i na adsorpcioni kapacitet za arsen, što je predmet izučavanja ove doktorske disertacije.

2.2. Cerija

Hemijski element cerijum spada u grupu lantanoida. Zajedno sa ostalim elementima iz ove grupe predstavlja retke metale Zemljine kore i nalazi se u mineralima, od kojih su najvažniji monacit $(\text{Ce,La,Th,Nd,Y,Pr})\text{PO}_4$ i bastnesit $(\text{Ce,La})\text{CO}_3\text{F}$. Bez obzira što nosi naziv retki elementi, cerijum se u Zemljinoj kori nalazi u značajnim količinama.

Najpoznatije jedinjenje cerijuma sa primenom u brojnim granama industrije je cerijum(IV)-oksid. Cerijum-dioksid ili cerija, CeO_2 , je jedinjenje čija kristalna struktura pripada fluoritskom tipu. Fluoritska struktura poseduje oktaedarske šupljine zbog kojih je relativno otvorena i ima veliki stepen tolerancije za atomska neuređenja do kojih dolazi supstitucijom, redukcijom ili oksidacijom [145]. Čak i kada dođe do značajne redukcije, struktura cerije je takva da ne podleže faznim promenama, naročito na povišenim temperaturama [146].



Slika 7. Kristalna rešetka cerijum-dioksida (sivi krugovi - Ce joni, zeleni krugovi – O joni) [147]

Na slici 7. je prikazana kristalna rešetka cerijum-dioksida. Atomi cerijuma se međusobno postavljaju tako da grade površinski centriranu teseralnu kristalnu rešetku. U sklopu ove kristalne rešetke se nalaze tetraedarske i oktaedarske šupljine. Broj oktaedarskih šupljina odgovara broju atoma cerijuma, a broj tetraedarskih šupljina je dvostruko veći. Tetraedarske šupljine podrešetke atoma cerijuma popunjavaju atomi kiseonika. Svaki atom cerijuma je u koordinaciji sa 8 atoma kiseonika i formiraju pravilan heksaedar. Atomi kiseonika u koordinaciji sa 4 atoma cerijuma formiraju tetraedar i u strukturi CeO_2 grade primitivnu kubnu rešetku. Stoga se kristalna rešetka cerije može posmatrati i kao kombinacija dve podrešetke koje se sastoje samo od atoma Ce, odnosno atoma O [145].

Pri atmosferskim uslovima, najstabilnije valentno stanje cerijuma u oksidu je Ce(IV), pri čemu CeO_2 ima karakterističnu stehiometriju monokristalnih uzoraka. Međutim, ukoliko dođe do promena uslova sredine ili do smanjenja dimenzija kristalita, stehiometrija cerije se narušava. Na temperaturama iznad $400\text{ }^\circ\text{C}$ i u blago redukujućoj atmosferi (H_2 i CO) CeO_2 se vrlo lako redukuje i otpušta značajan broj atoma kiseonika, čime se formira nestehiometrijski oksid koji se označava kao CeO_{2-x} [148]. Takođe, smanjenjem dimenzije kristalita povećava se odnos površine prema zapremini, te parcijalni pritisak kiseonika više nije u ravnoteži sa velikom efektivnom površinom nanokristalnih sistema. Zbog toga u tankom površinskom sloju atomi kiseonika napuštaju rešetku cerijum-dioksida i dolazi do stvaranja kiseoničnih vakancija, V_O [146]. Time se na površini nanokristala povećava koncentracija Ce(III) u rešetki CeO_2 i

formira se nestehiometrijska cerija. Hemijska formula nestehiometrijske cerije se uobičajeno predstavlja kao $CeO_{2-\delta}$, pri čemu $-\delta$ označava da ima manjak kiseonika u formuli. Obzirom da δ označava koncentraciju vakancija, kako bi se zadržao fluoritski tip strukture, potrebno je da vrednost δ bude u opsegu $0,5 < \delta \leq 0$ [149].

Činjenica da dolazi do brzog i spontanog menjanja valentnog stanja cerijuma iz Ce(IV) u Ce(III), kao reakcija na uslove sredine u kojoj se nalazi, je zapravo ključna osobina cerije, bitna za brojne primene ovog jedinjenja [150]. Redukcijom Ce(IV) (CeO_2) u Ce(III) (Ce_2O_3 , dicerijum(III)-trioksid) dolazi do stvaranja defekta, koji se u pogledu elektro neutralnosti kompenzuje nastankom kiseonične vakancije, što je izraženije na površini cerije nego unutar rešetke [146, 151]. Redukcija cerije je reverzibilna i dinamička.

Zbog formiranja vakancija u položajima jona kiseonika, cerija ima mogućnost skladištenja kiseonika i njegovog otpuštanja, što je naročito značajno za primenu cerije kao materijala za katalizatore i jonske provodnike [152]. Takođe, zbog karakteristične elektronske provodnosti, CeO_2 je materijal koji se koristi u tehnologiji solarnih ćelija i kao jonski provodnik za elektrolite u čvrstim gorivnim ćelijama [153]. Cerija ima veliki kapacitet redukcije/oksidacije, što je čini odličnom za primenu u proizvodnji katalizatora u automobilskoj industriji [154], a zbog sposobnosti da utiče na smanjivanje temperature sagorevanja goriva, kao i smanjivanje emisije čestičnih materija u izduvnim gasovima, dodaje se gorivima kao aditiv [155].

Cerija se koristi kao aditiv u polimerima i materijalima koji se upotrebljavaju u stomatologiji, zbog svojih fluorescentnih svojstava [156]. CeO_2 poseduje sposobnost efikasne apsorpcije ultraljubičastog zračenja i kao takva nalazi primenu kao materijal za zaštitu od UV zračenja (engl. UV – ultra violet) [150], kao i u kozmetici [157]. Zbog sposobnosti promene oksidacionih stanja, cerija se uspešno primenjuje i u oblasti biomedicine [158].

Cerija je pronašla primenu i u tretmanu otpadnih voda. Karakteristično prisustvo kiseoničnih vakancija na površini cerije značajno menja tok procesa adsorpcije i utiče na reakcije različitih adsorbata tako što povećava broj adsorpcionih mesta [149]. Koristi se kao adsorbent za hrom (Cr(VI)) [159], rodamin B [160], metilensko plavo [161] i antibiotike [162]. U novije vreme, određen broj studija je pokazao da cerija ima veliki afinitet prema arsenu i da inkorporiranje cerije u materijal koji se koristi kao

adsorbent značajno povećava njegov adsorpcijski kapacitet za arsen [163-165]. Prednost njene upotrebe u procesu adsorpcije je zbog činjenica da ima vrlo nisku rastvorljivost u kiselinama i da se ne rastvara u vodi tokom procesa adsorpcije.

Poslednjih godina su istraživanja sve više usmerena ka postupcima za dobijanje i primenu nanočestične cerije. Razlog tome je hiperreaktivnost nanočestica. Svaka nanočestica ima mnogo više atoma na površini, čime je značajno povećana površinska energija, pa je čestica nanovelikine znatno reaktivnija u odnosu na veće čestice istog materijala.

Nanometarskom veličinom čestica i kristalita i velikom specifičnom površinom praha se mogu poboljšati svojstva materijala na bazi cerije. Manji kristaliti i veći udeo granica zrna dovode do porasta jonske provodljivosti i povećanog transporta mase. Takođe, kod nanokristalnog CeO_2 raste sposobnost redukcije zbog velike površine na kojoj se odvija reakcija izdvajanja kiseonika [166, 167]. Smanjenje dimenzije nanokristala dovodi do povećanja koncentracije kiseoničnih vakancija, koje uzrokuju smanjenje energetske procepa [168].

Postoje brojni postupci za sintezu nanočestične cerije, a najčeći su sol-gel [169], hidrotermalna sinteza [170], precipitacija [171], reakcija u čvrstom stanju [172], mehanohemijska sinteza [173], samopropagirajuća reakcija na sobnoj i povišenim temperaturama [174] i drugi.

Prednost metode samopropagirajuće sinteze na sobnoj temperaturi (skraćeno SPRT od engleskih reči Self Propagated Room Temperature) je mogućnost dobijanja nanoprahova bez procesa zagrevanja i naknadne kalcinacije, čime se ostvaruje znatna ušteda vremena i energije. SPRT metodom se dobijaju prahovi veličine čestica ispod 5 nm. Bošković je sa saradnicima [174] prikazala detaljan postupak sinteze cerije napred pomenutim postupkom, kao i mogućnost dopiranja cerije sa Y i Nd i primenu sintetisanih nanoprahova kao elektrolita u čvrstim gorivnim ćelijama. Nastavak istraživanja u ovoj oblasti predstavljaju radovi Matovića i saradnika [175-178] u kojima je pokazano da se postupkom samopropagirajuće sinteze na sobnoj temperaturi mogu dobiti prahovi nanočestične cerije dopirani sa Fe, Pr, Cu, Yb koji imaju mogućnost primene kao elektroliti u čvrstim gorivnim ćelijama. Prilikom odabira dopanta primenjivan je koncept podudarnih radijusa, jer minimalna razlika u radijusima cerijuma i jona dopanta doprinosi poboljšanju jonske provodljivosti. Takođe je

eksperimentalno potvrđeno da je SPRT postupkom moguće dobiti ultrafine prahove cerije višestruko dopirane kombinacijom jona elemenata retkih zemalja Nd, Sm, Gd, Dy, Y i Yb i da se povećanjem broja dopanata smanjuje veličina kristalita. Dopiranje dovodi do supstitucije četvorovalentnih Ce jona trovalentnim jonima elemenata retkih zemalja, čime se formira veći broj kiseoničnih vakancija i stoga dopirani prahovi cerije imaju bolju jonsku provodljivost na nižim temperaturama [179].

2.3. Arsen

Arsen (As) je metaloid široko rasprostranjen u Zemljinoj kori [180]. Ovaj toksični element ulazi u sastav više od 245 različitih vrsta minerala, a najčešći su arsenopirit (FeAsS), realgar (As_4S_4), auripigment (As_2S_3), enargit (Cu_3AsS_4), nikolit (NiAs) i kobaltit (CoAsS) [181-184]. Postoji u nekoliko valentnih stanja: -3, -1, 0, +3 i +5, kombinovan sa drugim elementima kao deo neorganskih i organskih jedinjenja. U prirodnim vodama se uglavnom nalazi u dva valentna stanja, a dominantne vrste su rastvorni neorganski trovalentni jon As(III) i petovalentni jon As(V) .

Usled prirodnih procesa rastvaranja minerala i erozionih procesa, arsen dospeva u vazduh, površinske i podzemne vode. Mobilnost arsena mnogo zavisi od promene pH uslova i redoks potencijala koje proističu iz prirodnih procesa (npr. aktivnost mikroba) ili ljudskih aktivnosti (npr. rudarstvo) [185]. Sulfidni minerali u kojima se arsen nalazi su stabilni u primarnim stenama i dubokom sloju zemljišta pod redukcionim uslovima, a ukoliko se sistem izloži atmosferi dolazi do oksidacije, na primer arsenopirita (FeAsS), i arsen, gvožđe i sulfati bivaju otpušteni u okolnu vodu. Kako Korkhil i Vaugan navode [186], metodom fotoelektronske spektroskopije rendgenskih zraka je potvrđeno da su produkti oksidacije arsenopirita Fe(III) -oksid, joni As(III) i As(V) , SO_3^{2-} i SO_4^{2-} . Veliki broj različitih vrsta mikroorganizama, koji su normalno prisutni u zemljištu, tokom svoje aktivnosti troše organsku materiju, čime se stvara jaka redukciona sredina koja utiče na rastvaranje arsenom-bogatih gvožđe-oksihidroksida te arsen dospeva u vode kao As(III) i As(V) [187, 188].

U mnogim delovima sveta, kao što su Gana, Grčka, Tajland i SAD, identifikovane su povišene koncentracije arsena u vodi nastale kao posledica drenaže prilikom iskopavanja ruda [189]. Arsen prisutan u visokim koncentracijama u

geotermalnim vodama je nađen u delovima SAD, Novog Zelanda, Japana, Čilea, Islanda, Kamčatke i Francuske, odakle prelazi u reke, jezera i izvore pijaće vode [189]. Takođe, arsen u vodu dospeva i kao posledica industrijskog zagađivanja, jer se njegova jedinjenja već godinama koriste u proizvodnji lekova, pesticida, mineralnih đubriva, stakla i porcelana, poluprovodnika, pri preradi drveta, kože i krzna [181, 190].

Arsen je vekovima poznat kao efikasan otrov. Za njega se kaže da je kralj otrova i otrov kraljeva. Sva jedinjenja arsena su toksična, i to kumulativno, a najviše one forme koje ulaze u sastav pesticida. Trovalentna jedinjenja su, generalno, više toksična od petovalentnih [191].

Primarni način unošenja arsena kod ljudi je ingestijom zagađene hrane ili vode. Unošenje velike doze arsena rezultuje smrću. Izlaganje manjim dozama može da uzrokuje mučninu i povraćanje, smanjenu proizvodnju crvenih i belih krvnih zrnaca, oštećenje krvnih sudova, srčane aritmije, osećaj trnjenja u rukama i nogama. Duža izloženost malim dozama neorganskog arsena može dovesti do tamnjenja kože i pojave sitnih bradavica na dlanovima, stopalima i torzu [180].

Kroz eksperimentalna istraživanja na životinjama i epidemiološke studije na ljudima dokazano je da arsen ima toksična i mutagena svojstva [190]. Poznato je da arsen u telu sprečava nastanak više od 200 enzima i da usporava proces reparacije DNK. Negativno utiče na imuni sistem i time stvara predispoziciju za nastanak virusnih ili bakterijskih oboljenja. Zbog strukture slične fosforu, može da ga zameni u organizmu i ostane vezan u određenim tkivima, što dovodi do brojnih problema na ćelijskom nivou. Najizraženije štetno dejstvo ima na gastrointestinalni trakt, jetru, bubrege, kožu i tkiva, odnosno na organe koji su vezani za apsorpciju, akumulaciju i izlučivanje arsena. [191-193].

Arsen i njegova neorganska jedinjenja su svrstani u Grupu I kancerogena za ljude [181], stoga, arsen mora biti uklonjen iz vode za piće. Svetska zdravstvena organizacija je u svojim smernicama propisala da dozvoljeni nivo arsena u vodi iznosi 0,01 mg/l (10 µg/l) [194]. Republika Srbija je usvojila taj isti nivo, pa maksimalno dozvoljena koncentracija arsena u vodi za piće iznosi 0,01 mg/l [195]. Američka Agencija za zaštitu životne sredine je postavila za cilj nulti nivo sadržaja arsena u vodi za piće, a kao maksimalan 10 µg/l. U Australiji je maksimalno dozvoljena koncentracija arsena u vodi za piće 7 µg/l, dok u Kanadi iznosi 5 µg/l [183].

2.3.1. Uklanjanje arsena iz vode

Postoje brojni efikasni postupci za uklanjanje arsena iz vode, a koji od njih će biti sproveden na prvom mestu zavisi od koncentracije arsena i zahtevanog kvaliteta vode. Dokazano da se iz vodenih rastvora teže uklanjaju arsenitni nego arsenatni joni [196]. Arseniti, As(III), ne mogu efikasno biti uklonjeni iz vode konvencionalnim postupcima, te se uglavnom oksiduju do arsenata, As(V), uz upotrebu hlora, ozona ili vodonik peroksida i to predstavlja prvi stepen tretmana. Ponekada je neophodno izvršiti i podešavanje pH vrednosti vode koja se tretira, kako bi se optimizovao proces uklanjanja arsena [197]. U drugom stepenu tretmana arsenati se uklanjaju precipitacijom (koagulacijom i flokulacijom), adsorpcijom, jonskom izmenom ili membranskom filtracijom.

Važno je napomenuti da ne postoje procesi koji u potpunosti mogu ukloniti arsen iz vode, već samo u većoj ili manjoj meri smanjuju njegovu koncentraciju.

U tabeli 1. je dat pregled najboljih dostupnih tehnologija za uklanjanje arsena iz vode, koje je identifikovala Američka agencija za zaštitu životne sredine, na osnovu dokazane efikasnosti na terenu uzimajući i cenu u razmatranje [198]. U tabeli 1. dat je i procenat As(V) uklonjen navedenom tehnologijom.

Tabela 1. Najbolje dostupne tehnologije za uklanjanje arsena i njihova efikasnost [190]

Tehnologija	Maksimum uklanjanja (%)
Jonska izmena (sulfati 50 mg/l)	95
Adsorpcija na aktivnom aluminijum oksidu	95
Reverzna osmoza	>95
Modifikovana koagulacija/filtracija	95
Modifikovano omekšavanje krečom (pH>10,5)	90
Reverzna elektrodijaliza	85
Oksidacija/filtracija (Fe:As=20:1)	80

Adsorpcija je jednostavna i efikasna metoda za uklanjanje arsena iz vode. Mnogi materijali, kako prirodni tako i sintetički, su već korišćeni kao adsorbenti za arsen, a najpoznatiji su aktivni ugalj, aktivni aluminijum, bentonit, zeolit, sintetički izmenjivači jona i drugi. Razvijen je veliki broj adsorbenata za arsen koji se komercijalno koriste (Multi-Pure ugljenični filter, ArsenX^{np}, ARM 200, Bayoxide E33...) [199], a u toku je puno istraživanja sa ciljem da se pronade najjeftiniji i najefikasniji adsorbent, koji bi imao veliku specifičnu površinu i uniformno dostupne pore, dobru fizičku i hemijsku stabilnost i brzu reakciju.

2.3.1.1. Adsorpcija

Adsorpcija je proces spontanog povećanja koncentracije stranih molekula, atoma ili jona na čvrstoj površini na granici dodira sa gasnom ili tečnom fazom. Ovaj fenomen nastaje iz razloga što na površini čvrste supstance postoje neuravnotežene privlačne sile atoma i molekula koje teže da se zasite privlačenjem i zadržavanjem čestica koje iz susedne faze dolaze sa čvrstim telom u kontakt. Čvrsta supstanca na čijoj se površini odigrava adsorpcija naziva se adsorbent, a supstanca koja se adsorbuje naziva se adsorbat [200].

U zavisnosti od vrsti interakcija između adsorbenta i čestica adsorbata, adsorpcija može biti fizička (fizisorpcija) ili hemijska (hemisorpcija). Koja od njih će preovladati u određenom slučaju zavisi od prirode adsorbata, prirode adsorbenta, kao i temperature sistema [201].

Fizičku adsorpciju karakterišu van der Waals-ove interakcije i vodonične veze, kao i nizak stepen specifičnosti. Fizisorpcija je najčešće reverzibilan proces, što znači da adsorbovane vrste zadržavaju svoj hemijski identitet tako da se mogu desorpcijom osloboditi sa površine adsorbenta. Fizisorbovane čestice su vezane za reaktivna mesta na površini adsorbenta u više adsorpcionih slojeva.

Hemijska adsorpcija uključuje prenos elektrona između čestica adsorbenta i adsorbata i samim tim građenje hemijskih veza, pa je stoga hemisorpcija specifična. Takođe, proces je nepovratan, odnosno adsorbat se ne može osloboditi desorpcijom. Hemisorpcija se odigrava do formiranja monosloja.

Paralelno sa procesom adsorpcije odvija se i proces desorpcije, koji podrazumeva da se adsorbovane čestice vraćaju nazad u tečnu ili gasovitu fazu. Kada se brzine adsorpcije i desorpcije izjednače, postiže se termodinamička ravnoteža [201]. Uspostavljanje ravnoteže može trajati od nekoliko sekundi do nekoliko časova, ali i znatno duže. Kako bi se proučila kinetika adsorpcije, odnosno odredila brzina reakcije, neposredno se meri promena koncentracije adsorbata u funkciji vremena.

Najveći uticaj na kapacitet i brzinu adsorpcije iz rastvora imaju svojstva adsorbenta, svojstva adsorbata, koncentracija adsorbata u tečnoj fazi, pH vrednost rastvora i koncentracija drugih jonskih vrsta [190, 202].

Kao što je već bilo reči, najznačajnije osobine adsorbenta su razvijena specifična površina i poroznost, koje određuju selektivnost i kapacitet adsorpcije molekula različitih veličina. Od posebnog značaja za uspešnu adsorpciju je i hemija površine, odnosno vrsta i količina funkcionalnih grupa na površini. Za sistem čvrst adsorbent-rastvor su naročito značajne površinske osobine adsorbenta izoelektrična tačka i tačka nultog naelektrisanja. Takođe je bitna velika aktivnost, u smislu mogućnosti vezivanja adsorbata i pri malim koncentracijama, zatim postojanost na visokim temperaturama i sposobnost regeneracije, odnosno lako otpuštanje adsorbata pri desorpciji.

Svojstva adsorbata koja značajno utiču na proces adsorpcije su struktura, oblik, veličina, polarnost i sposobnost disocijacije čestica. Veličina čestica adsorbata je naročito bitna zbog poroznosti adsorbenta, jer velike čestice ne mogu da uđu u pore svih veličina. Pri disocijaciji se fizičke i hemijske osobine nekog jedinjenja mogu značajno promeniti i time uticati na adsorpciju. Uticaj polarnosti adsorbata na proces adsorpcije se zasniva na pravilu da se polarni adsorbat jače adsorbuje na polarnom adsorbentu. To znači da će se jon adsorbata iz rastvora bolje adsorbovati ukoliko površina adsorbenta ima suprotno naelektrisanje.

Važan parametar za kontrolu procesa adsorpcije je pH vrednost rastvora. Efikasnost adsorpcije znatno zavisi od pH vrednosti rastvora, jer pH određuje naelektrisanje površine adsorbenta. Takođe, pH vrednost može da utiče na naelektrisanje adsorbata, time što utiče na stepen disocijacije. Poznavanje uticaja pH vrednosti je od posebnog značaja, jer je za postizanje maksimalne efikasnosti adsorbenta za uklanjanje određenih polutanata iz vode neophodno podesiti optimalnu pH vrednost.


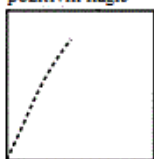
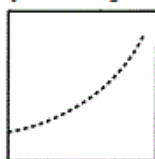

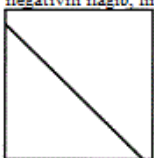


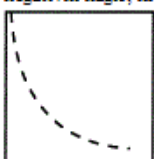

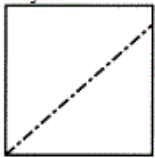
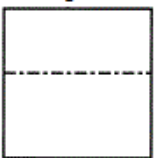

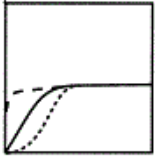
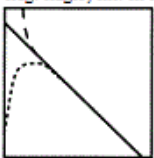
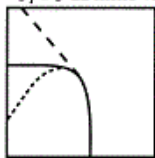

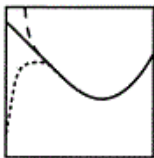




Adsorpcija se može izvoditi u statičkim i dinamičkim uslovima [203]. Adsorpcioni procesi u statičkim uslovima ispituju se određivanjem kinetike adsorpcije, uticaja pH uz dijagram raspodele hidrolitičkih vrsta i određivanjem adsorpcionih izoterma, koje pri konstantnoj temperaturi opisuju ravnotežu adsorpcije.

Dinamički uslovi znače da se adsorpcija izvodi kontinualno u kolonama za adsorpciju. Eksperimentalno se određuje tačka proboja kolone, kritična dužina kolone i kritično kontaktno vreme.

Adsorpcione izoterme predstavljaju zavisnost količine adsorbata vezanog po jedinici mase adsorbenta, q_e (mg/g), od ravnotežne koncentracije adsorbata u rastvoru, C_e (mg/l). Adsorpcione izoterme se konstruišu na osnovu podataka dobijenih iz određenog sistema adsorbent/adsorbat u stanju ravnoteže i konstantnih svih ostalih parametar sredine (npr. pH). Na osnovu adsorpcione izoterme moguće je utvrditi kapacitet adsorbenta pri konstantnoj temperaturi i pH vrednosti rastvora, kao i efikasnost adsorbenta, odnosno mogućnost njegove primene za adsorpciju ispitivanog adsorbata.

Na osnovu oblika adsorpcione izoterme se klasifikuju u tipove. Sistem klasifikacije se koristi kako bi se na osnovu oblika izoterme lakše donosili zaključci o mehanizmu adsorpcije. Hinz [204] je klasifikovao izoterme za adsorpciju iz tečne faze u tipove S, L, H i C na osnovu početnog nagiba i dalje u podtipove na osnovu oblika adsorpcione krive u oblasti visokih koncentracija u rastvoru i postojanja platoa, kao što je prikazano na slici 8. Podtipovi su označeni brojevima i odnose se na različite faze koje izoterma može da pokaže u jednom adsorpcionom procesu. Pri višim koncentracijama adsorbata može doći do promene u orijentaciji adsorbovanih molekula na površini adsorbenta, višeslojne adsorpcije kao i bočne interakcije između adsorbovanih komponenti [205].

Ova klasifikacija je data na osnovu klasifikacije koju su ranije dali Giles i saradnici [205, 206], s tim što je Hinz prikazao sa drugačije transformisanim koordinatama. Na slici 8. se s odnosi na ravnotežnu koncentraciju adsorbata u rastvoru, c je površinska koncentracija adsorbata, a K_d koeficijent distribucije.

TIP	Podtip	s vs. c	K_d vs. s	$\log K_d$ vs. $\log s$
S	1	konkavna 	pozitivni nagib 	pozitivni nagib 
L	1	konveksna 	negativni nagib, linija 	negativni nagib 
H	1	konveksna 	negativni nagib, kriva 	negativni nagib 
C	1	linijska 	nulti nagib 	nulti nagib 
S,L,H	2	plato 	neg. nagib, lin. ili kriva 	$s_T = s$ za niske vrednosti K_d 
S,L,H	3	plato, prevoj 	minimum 	minimum 
S,L,H	4	plato, prevoj, plato 		

Slika 8. Tipovi i podtipovi adsorpcionih izoterma za tečnu fazu [204]

Tipovi izoterma S i L se dobijaju u slučaju fizičke adsorpcije, koja nastaje kada se formiraju slabe veze, disperzione ili vodonične, između adsorbenta i adsorbata. Kod nekih podtipova se uočava prisustvo prevojne tačke, što ukazuje da adsorpcija postaje efikasnija pri višim koncentracijama adsorbata. Podtipovi sa jasno izraženim platoom ukazuju da površina ima ograničeni adsorpcioni kapacitet.

Izoterme tipa H se dobijaju u slučaju jakih interakcija, kada se između adsorbenta i adsorbata uspostavljaju kovalentne ili jonske veze, koje odgovaraju hemisorpciji. Za njih je karakteristična i početna pravolinijska zavisnost velikog nagiba, a zatim naglo postizanje platoa. Ovim izotermama se opisuju sistemi kod kojih dolazi do potpunog uklanjanja adsorbata iz rastvora ili kada nakon adsorpcije ostaje zanemarljivo mala količina adsorbata u rastvoru.

Tip C izoterma predstavlja najjednostavniji model za opisivanje adsorpcije, za koji je karakteristična pravolinijska zavisnost q_e od C_e . Dobija se u slučajevima konstantne raspodele adsorbata između adsorbenta i rastvora. Broj mesta za adsorpciju ostaje isti u celom opsegu koncentracija. Karakterističan je za mikroporozne adsorbente koji imaju jaku interakciju sa adsorbatom, u kom slučaju adsorbat kontinualnim prodiranjem u mikroporoznu strukturu dovodi do otvaranja novih adsorpcionih mesta.

Kako bi se odredio mehanizam adsorpcije, eksperimentalni rezultati se porede sa odgovarajućim teorijskim kinetičkim modelima i modelima izoterma. Neki od modela koji se najčešće koriste, a koji su korišćeni i u ovoj tezi biće opisani u Eksperimentalnom delu.

2.1.3.1.1. Uklanjanje arsena iz vode korišćenjem adsorbenata na bazi ugljeničnih materijala

Radović [112], kao i Mohan, daju pregled ugljeničnih materijala koji se koriste kao adsorbenti za arsen, pri čemu ih Mohan [199] grupiše na sledeći način: komercijalni i sintetisani aktivni ugljevi; jeftini adsorbenti sintetisani od nusproizvoda i otpadnih sirovina. Ungureanu i autori [207] su dali pregled tehnika za uklanjanje arsena iz vode sa posebnim osvrtom na do tada korišćene adsorbente. Kao adsorbenti arsena mogu se koristiti i nanočestice gvožđa, alumine, bakar-oksida, titan-dioksida, cink-oksida, miks metalnih oksida i ugljenične nanocevi [208], kao i gvožđe oksid i njegove modifikovane forme [209].

Aktivni ugalj, najpoznatiji i najstariji adsorbent iz porodice ugljeničnih materijala, bio je korišćen za uklanjanje arsena iz vode, ali nije pokazao značajan kapacitet [199]. Aktivni ugalj je potrebno modifikovati, odnosno na neki način prilagoditi, kako bi njegova selektivnost za arsen bila izraženija i kako bi uklanjao velike količine arsena iz vodenih rastvora. Jedan od načina da se to uradi je inkorporacija čestica gvožđa ili gvožđe-hidroksida na aktivni ugalj, zbog izražene selektivnosti gvožđa za arsen [210]. Eksperimentalno je potvrđeno da ukoliko se aktivni ugalj modifikuje nanočestim gvožđe-hidroksida ili se dopira gvoždem, njegov adsorpcijski kapacitet za arsen se znatno poveća [211, 212]. Adsorpcija arsena se odigrava usled elektrostatskih interakcija, a dolazi i do specifične adsorpcije na inkorporiranim česticama gvožđa [207, 213].

Postoji veliki broj ugljeničnih materijala modifikovanih gvoždem ili njegovim jedinjenjima. Neki od njih su uređeno mezoporozni karbon [214], grafen [215], ugljenična pena [216], ugljenične nanocevi [217], ugljenični aerogel [218].

Pokazalo se da su svi navedeni ugljenični materijali naročito pogodni za ulogu nosioca aktivnih čestica. Naime, nanočestice gvožđa mogu lako biti inkorporirane u unutrašnje zidove pora, čak i u velikoj količini, a da ne blokiraju ulaz u pore. Značajno je i što primenom spoljašnjeg magnetnog polja adsorbent može lako biti izdvojen iz vodenog rastvora, čime se izbegava potreba za dodatnim koracima separacije i ostvaruje ušteda energije.

Za modifikaciju ugljeničnih, kao i drugih adsorbenta, koriste se brojni elementi i njihovi oksidi. Jedna grupa autora je koristila funkcionalizovane višeslojne ugljenične

nanocevi za adsorpciju arsena iz vodenih rastvora, ali su oni, za razliku od prethodno navedenih grupa autora, ugljenične nanocevi dopirali cirkonijum oksidom. Kao glavnu prednost ovog kompozitnog materijala naveli su vrednost adsorpcionog kapaciteta i činjenicu da nije zavisio od pH vrednosti rastvora. Uklanjanje arsena se odvijalo kombinacijom procesa hemisorpcije i fizisorpcije na imobilisanom cirkonijumu [219].

Pokazalo se da je impregniranje biouglja dobijenog karbonizacijom pirinčane ljuske jonima Ca^{2+} i Fe^{3+} značajno povećalo njegovu efikasnost. Stopa uklanjanja As(V) jona iz vodenog rastvora u ovom slučaju bila je preko 95% [220, 221].

Otkriveno je da hidroksidi retkih elementa zemljine kore, u koje spada i cerijum, imaju veliki afinitet prema jonima arsena i da inkorporiranje cerijuma u adsorbent značajno poboljšava adsorpcioni kapacitet za arsen [163, 164]. Sintetisano je i ispitano puno adsorbenata za As(III) i As(V) jone koji su modifikovani cerijumom, a neki od njih su ugljenične nanocevi, jonoizmenjivačka smola, vlaknasti protein i zeolit [165, 222-224]. Takođe, za uklanjanje arsena iz vode korišćeni su adsorbenti koji predstavljaju kombinaciju cerijuma i oksida cirkonijuma, gvožđa, titanijuma, mangana [163, 164, 225, 226].

Peng i saradnici [222] su naneli nanočestice cerije na ugljenične nanocevi i ispitivali mogućnost primene sintetisanog materijala u adsorpciji As(V) jona iz vodenih rastvora. Eksperimentalno je pokazano da adsorpcija As(V) jona na sintetisanom materijalu zavisi od pH vrednosti rastvora, usled površinskog naelektrisanja adsorbenta. Prilikom hidrolize na površini ugljeničnih nanocevi dolazi do formiranja $-\text{Ce-OH}$ i Ce-OH_2^+ kompleksa za koje se vezuju As(V) joni i na taj način se adsorbuju iz vodenog rastvora.

Yu i saradnici [227] su aktivni ugalj modifikovali cerijum oksidom i koristili dobijeni materijal kao adsorbent za arsenate i arsenite. Specifična površina netretiranog aktivnog uglja bila je $674 \text{ m}^2/\text{g}$, dok je nakon modifikacije cerijum oksidom, specifična površina pala na $414 \text{ m}^2/\text{g}$. Pretpostavka je da je cerijum oksid uglavnom formiran na većim porama i eksternoj površini aktivnog uglja, kao i da je blokirao ulaz u mikropore. Činjenica da je preko 90% arsena uklonjeno primenom aktivnog uglja modifikovanog cerijum oksidom u prvih 30 minuta, govori o brzini procesa adsorpcije na sintetisanom adsorbentu, što je veoma poželjno za njegovu potencijalnu primenu. Analiza sintetisanog adsorbenta nakon procesa adsorpcije As(III) metodom fotoelektronske

spektroskopije x-zracima je pokazala da je prisustvo Ce(IV) na površini adsorbenta dovelo do parcijalne oksidacije As(III) do As(V), koji je zatim lakše adsorbovan.

Bekiarova i Kaneko [228] su u svojoj studiji pokazali da se ugljenični aerogel može uspešno dopirati kombinacijom cerijuma i cirkonijuma. Kako ovi autori navode, materijali dobijeni sol-gel postupkom mogu biti modifikovani molekulima različitih dopanata, što utiče na strukturu i fizičke osobine materijala. Pokazali su da je ugljenični aerogel dopiran samo cirkonijumom izrazito mikroporozan materijal, dok dopiranje ugljeničnog aerogela samo solima Ce stvara materijal slabo razvijene mikroporoznosti.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Sinteza materijala

3.1.1. Sinteza rezorcinol-formaldehid ugljeničnog kriogela

U okviru prethodnih istraživanja [88] utvrđena je optimizacija procesa sinteze ugljeničnog kriogela, variranjem ključnih parametara koji utiču na finalne karakteristike materijala, a to su koncentracija rastvora i koncentracija katalizatora. Na osnovu karakterizacije materijala, utvrđeno je da uzorak kod koga je koncentracija rastvora bila 20% a odnos rezorcinola i katalizatora $R/C=100$, ima najbolji odnos mezoporozne i mikroporozne površine, kao i najmanju zapreminu mikropora. Pomenute karakteristike odgovaraju za primenu materijala u adsorpciji arsena iz vodenih rastvora, jer je prečnik mezopora dovoljno veliki da se molekuli arsenitne kiseline, odnosno $As(III)$ joni, mogu sorbovati na celokupnoj površini materijala. Stoga su dati uslovi sinteze usvojeni kao polazni za uzorke ugljeničnog kriogela sintetisane u okviru ove doktorske disertacije.

Prvi korak u procesu sinteze ugljeničnog kriogela jeste priprema rezorcinol-formaldehid (RF) gela polikondenzacijom rezorcinola (R) i formaldehida (F) sa natrijum-karbonatom (C) kao baznim katalizatorom, prema proceduri koju su prethodno predložili Babić i saradnici [88]. Za spravljanje RF rastvora korišćeni su rezorcinol ($C_6H_4(OH)_2$) (99%, E. Merck), formaldehid (HCHO), 36%, stabilizovan u metanolu (Fluka Chemie), natrijum-karbonat (Na_2CO_3) čistoće p.a. (E. Merck) i destilovana voda (W). Udeli rezorcinola prema formaldehidu (mol/mol; R/F), rezorcinola prema vodi (g/ml; R/W) i rezorcinola prema katalizatoru (mol/mol; R/C) bili su 0,5, 20 i 100, respektivno. Nakon toga je RF rastvor sipan u staklene epruvete unutrašnjeg prečnika 10 mm, koje su zatopljene kako bi se sprečilo isparavanje vode. Uzorci su ostavljeni da geliraju ukupno 7 dana i to dva dana na sobnoj temperaturi (25 °C), jedan dan na 50 °C i četiri dana na 85 °C.

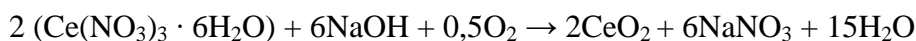
Nakon toga je RF gel izvađen iz epruvete i ispiran duže od 24 h potapanjem u 10 puta većoj zapremini t-butanola, kako bi voda u uzorku bila zamenjena t-butanolom. Ispiranje je ponovljeno dva puta. Zatim su uzorci držani 24 h u zamrzivaču na -18 °C, kako bi se zaledili pre sušenja postupkom zamrzavanja u liofilizatoru konstruisanom u

Laboratoriji za materijale. RF gelovi stavljeni su u akrilne posude i sušeni nešto duže od 24 h, pri vakuumu od oko 4 mbar.

RF kriogel je zatim karbonizovan u konvencionalnoj peći na temperaturi do 850 °C, brzinom grejanja od 4 °C min⁻¹, u inertnoj atmosferi azota. Dobijeni materijal, ugljenični kriogel (skraćeno CC od engl. carbon cryogel) je spraošen i čuvan u zatvorenim PVC kutijama.

3.1.2. Sinteza kompozita ugljenični kriogel/cerija

Cerijum(IV) oksid, odnosno cerija, je sintetisana metodom samostalno propagirajuće sinteze na sobnoj temperaturi, skraćeno SPRT od (Self Propagation Room Temperature). Kao polazni materijali korišćeni su cerijum-nitrat-heksahidrat (Aldrich, čistoća 99,9%) i natrijum-hidroksid (čistoće p.a. Zorka, Srbija). Količine reaktanata za sintezu izračunate su na osnovu sledeće jednačine:



Preračunate mase reaktanata (za sintezu 2 g cerije potrebno je 5,037 g Ce-nitrata i 1,392 g NaOH) su odmerene, stavljene u porculanski avan i energično mešane oko 5 minuta. Tako dobijena smeša je ostavljena na vazduhu 2 sata, kako bi Ce izreagovao sa kiseonikom iz okolne atmosfere. U cilju uklanjanja natrijum nitrata smeša je prućena u kivete i centrifugirana, 4 puta po 10 minuta uz dodatak destilovane vode i 2 puta po 10 minuta uz dodatak alkohola, koji su odlivani po završetku svakog centrifugiranja. Nakon toga uzorak je prućen na sahatno staklo i ostavljen u sušnici na 70 °C oko 3 sata. Osušen uzorak je analiziran rendgenskom difrakcijom, kako bi bilo ustanovljeno da li je u njimu ostao nitrat.

Kompozit ugljenični kriogel/cerija (skraćeno CC/cerija) je sintetisan mehaničkim mešanjem cerije i ugljeničnog kriogela u avanu. Napravljeno je tri kompozita, sa 10%, 20% i 30% masenog udela cerije. Preračunate mase materijala su odmerene, stavljene u porculanski avan uz dodatak alkohola i energično mešane oko 15 minuta, odnosno dok sav alkohol nije ispario. Nakon homogenizacije, uzorci su stajali u sušnici na 70 °C oko 6 sati. Suvi uzorci su prućeni u plastične kutijice.

3.2. Karakterizacija sintetisanih materijala

Sintetisani materijali, ugljeni kriegel i kompozit ugljeni kriegel/cerija, su detaljno okarakterisani primenom brojnih instrumentalnih tehnika. Specifična površina, S_{BET} , je izračunata primenom BET jednačine (Brunauer-Emmett-Teller), a raspodela veličine pora primenom BJH metode (Barett-Joyner-Halenda). Za ispitivanje faznog sastava i strukture materijala primenjena je metoda Raman spektroskopije. Morfologija materijala je posmatrana pomoću visokorezolucionog skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Priroda hemije površine materijala je ispitana sledećim metodama: infracrvenom spektrofotometrijom sa Furijeovom transformacijom, temperaturno programiranom desorpcijom i fotoelektronskom spektroskopijom rendgenskih zraka. Tačka nultog naelektrisanja određena je ravnotežnom statičkom metodom, a izoelektrična tačka merenjem ζ -potencijala.

3.2.1. Određivanje specifične površine, veličine i raspodele pora

Specifična površina i raspodela pora ugljeničnog kriegela i kompozita ugljeni kriegel/cerija analizirane su u Laboratoriji za materijale, INN „Vinča“, korišćenjem uređaja Surfer (Thermo Fisher Scientific, SAD) metodom adsorpcije azota na temperaturi tečnog azota (-196 °C). Uzorci su najpre degazirani na temperaturi od 200 °C u trajanju od 2 h kako bi se sa površine uzoraka uklonili svi eventualno sorbovani gasovi i vlaga iz vazduha. Zatim su određene adsorpcione i desorpcione izoterme azota, kao grafička zavisnost udela adsorbovanog/desorbovanog gasa od relativnog pritiska, na konstantnoj temperaturi. Analizom rezultata adsorpcione izoterme, određena je vrednost specifične površine, S_{BET} , primenom BET jednačine, koju su izveli Brunauer, Emmett i Teller i koja je prihvaćena kao standardna i pouzdana metoda za praktično određivanje specifične površine praškastih materijala [84]. Za izračunavanje raspodele pora korišćena je BJH metoda, razvijena od strane Barretta, Joynera i Halende, koja daje vezu između desorpcione izoterme azota na temperaturi tečnog azota i raspodele zapremine pora i specifične površine u odnosu na prečnik pora [229]. Za određivanje mezoporožne površine, S_{mezo} , i mikroporožne zapremine, V_{micro} , korišćena je t-plot

metoda [230]. Mikroporozna površina, S_{micro} , je izračunata oduzimanjem mezoporozne površine od ukupne površine izračunate pomoću BET jednačine.

3.2.2. Analiza visokorezolucionim skenirajućim elektronskim mikroskopom

FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) analiza je urađena na Tehnološko-matalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Morfologija površine ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija je posmatrana pomoću visokorezolucionog skenirajućeg elektronskog mikroskopa TESCAN Mira3 XMU na 20kV. Obzirom da je ugljenični kriogel provodan materijal, nije zahtevao posebne pripreme pre analize, dok je kompozit ugljenični kriogel/cerija pre analize morao biti prevučen 5 nm tankim slojem metala – zlato/paladijum (85/15) (tzv. naparavanje). Sloj metala sprečava akumulaciju naelektrisanja u mikroskopu i eroziju uzorka.

3.2.3. Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija

Kako bismo ispitali hemijsku prirodu površine materijala primenili smo metodu infracrvene spektrometrije sa Furijeovom transformacijom, FTIR (Fourier transform infrared spectrometry). Analiza je urađena na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Nišu. Uzorci ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija su sprášeni u avanu i izmešani sa fino sprášenim i osušenim kalijum bromidom u odnosu 1:100 (1,5 mg uzorka/150 mg KBr). Od izmešanih supstanci su u odgovarajućem kalupu u vakuumu formirane pastile, koje su stavljene na snimanje. Spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi pomoću Bomem (Hartman & Braun) MB-100 spektrometra u oblasti talasnih brojeva $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.4. Temperaturno programirana desorpcija

Temperaturno programirana desorpcija u kombinaciji sa masenom spektrometrijom (TPD) je metoda koju smo koristili da ispitamo prirodu i količinu funkcionalnih grupa na površini ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija. Analiza je urađena u Laboratoriji za fiziku, INN „Vinča”.

Aparatura za TPD merenja se sastoji od kvarcne cevi koja se smešta u električnu peć, programatora temperature grejanja, masenog analizatora i vakuumske sistema. Uzorak (0,1 g) se smešta u kvarcnu cev koja se vakumira do pritiska 10^{-6} torr i potom zagreva linearnom brzinom grejanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sve do temperature od $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Površinske grupe na ugljeničnim materijalima se zagrevanjem razgrađuju i pri tome oslobađaju ugljen-monoksid i ugljen-dioksid na različitim temperaturama. Temperatura na kojoj dolazi do dekompozicije funkcionalnih grupa zavisi od jačine veza u odgovarajućoj kiseoničnoj grupi, kao i od jačine veze između grupe i aktivnog mesta na kome je formirana. Na pridruživanje specifičnih grupa TPD pikovima mogu uticati tekstura materijala, brzina zagrevanja i geometrija eksperimentalnog sistema, međutim ustanovljen je generalni trend i oslobađanje CO i CO₂ na određenim temperaturama se povezuje sa dekompozicijom određenih površinskih grupa. U tabeli 2. su prikazani produkti i temperaturni opsezi dekompozicije površinskih kiseoničnih grupa na ugljeničnim materijalima [231, 232]. CO i CO₂ oslobođeni sa površine materijala detektovani su Extorr 3000 kvadrupolnim masenim spektrometrom (Extorr Inc, SAD).

Tabela 2. Produkti i temperaturni opsezi dekompozicije površinskih kiseoničnih grupa na ugljeničnim materijalima prilikom temperaturno programirane desorpcije [231, 232]

Površinske grupe na ugljeničnim materijalima	Produkti dekompozicije	Temperaturni opseg
Karboksilne	CO ₂	100-400 °C
Laktonske	CO ₂	190-650 °C
Fenolne	CO	600-700 °C
Karbonilne	CO	700-980 °C
Anhidridi	CO + CO ₂	350-727 °C
Etarske	CO	700 °C
Hinonske	CO	700-980 °C

3.2.5. Fotoelektronska spektroskopija x- zracima

Metodu fotoelektronske spektroskopije rendgenskih zraka, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), smo primenili za ispitivanje prirode veza u ugljeničnom kriogelu, kompozitu ugljenični kriogel/cerija, pre i nakon adsorpcije arsena. XPS analiza je izvedena u Laboratoriji za atomsku fiziku, INN „Vinča”, na SPECS sistemu za analizu hemije površine u uslovima ultra visokog vakuuma, koji poseduje dualni anodu Al/Ag kao monohromatski izvor, PHOIBOS 100 spektrometar za analizu energije vezivanja registrovanih elektrona, ispaljivač elektrona i ispaljivač spaterovanih jona. XPS spektri su snimljeni primenom monohromatske AlK_α linije (1486,74 eV) u FAT 20 modu sa energijskim korakom od 0,1 eV i vremenom zadržavanja 2 s. Premerni spektri su snimljeni u FAT 40 modu sa energijskim korakom od 0,5 eV i vremenom zadržavanja 0,2 s.

3.2.6. Raman spektroskopija

Raman spektri kompozita ugljenični kriogel/cerija, čistog ugljeničnog kriogela i same cerije su snimljeni u Laboratoriji za fiziku, INN „Vinča”, na uređaju Advantage 532 Raman spectrometer (DeltaNu Inc.) sa laserom talasne dužine 532 nm. Spektri su razdvojeni u dve Gaussijanske funkcije, koje odgovaraju D i G maksimumima, kako bismo analizirali promene u strukturi veza. Za svaki pik su fitovani sledeći parametri: položaj, poluširina i intenzitet.

3.2.7. Određivanje tačke nultog naelektrisanja

Tačka nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) materijala se definiše kao tačka u kojoj je površinsko naelektrisanje jednako nuli. Tačka nultog naelektrisanja ugljeničnog kriogela, kao i tačka nultog naelektrisanja kompozita ugljenični kriogel/cerija, određena je metodom predloženom od strane Milonjića i saradnika [233]. Određena količina ispitivanog materijala ($m = 0,2 \text{ g}$) je potapana u 40 ml rastvora KNO_3 , koncentracije 0,01 M i 0,001 M, čije su početne pH vrednosti (pH_i) bile podešene u opsegu 2-12 dodatkom 0,1 M KOH ili 0,1 M HNO_3 . Rastvori su mehanički mešani 24 časa i nakon toga filtrirani i izmerene su konačne pH vrednosti (pH_f). Količina H^+ i OH^- jona adsorbovanih na RF ugljeničnom kriogelu izračunata je iz razlike početnih i krajnjih koncentracija H^+ i OH^- jona. Tačka nultog naelektrisanja je određena na osnovu dijagrama zavisnosti konačne (pH_f) od početne (pH_i) vrednosti, kao pH vrednost platoa.

3.2.8. Određivanje izoelektrične tačke

Izoelektrična tačka (pH_{IET}) materijala odgovara pH vrednosti na kojoj je elektrokinetički potencijal jednak nuli. Izoelektrična tačka ugljeničnog kriogela, kao i izoelektrična tačka kompozita ugljenični kriogel/cerija, određena je iz elektrokinetičkih podataka (zeta (ζ)-potencijal vs pH) pomoću uređaja Zetasizer Nano opremljenog 633 nm He-Ne laserom (Malvern, UK). Zeta potencijal je izračunat pomoću softvera (Smoluchowski approximation) na osnovu elektroforetske mobilnosti čestica izmerene preko laserke dopler velosimetrije. Pre merenja materijali su sprašeni do željene finoće

(ca 2 μm) u vibro mlinu (Retsch MM400, Haan, Germany). Zatim je 20 ml 0,01 mol dm^{-3} KNO_3 pomešano sa 0,02 g ugljeničnog kriogela, pH vrednost je podešena na 9 i ostavljeno je da se uravnoteži mešanjem u trajanju od 24 h na sobnoj temperaturi. Postupak je ponovljen sa kompozitom ugljenični kriogel/cerija. Titracija je izvedena u pH opsegu 9-2,5 pomoću 0,1 M HNO_3 .

3.3. Priprema arsen(III) rastvora i merenje koncentracije arsena

Rastvor arsena(III), koncentracije 100 mg/l, pripremljen je rastvaranjem 0,173 g natrijum-arsenita (NaAsO_2) (analitički reagent, Mallinckrodt) u 1 l destilovane vode. Razblaživanjem ovog rastvora dobijeni su rastvori manjih koncentracija, koji su korišćeni u eksperimentima adsorpcije.

Analiza koncentracije jona As(III) u rastvoru je izvršena u Laboratoriji za fizičku hemiju Instituta za nuklearne nauke Vinča, na uređaju koji nije komercijalni već predstavlja kombinaciju nekoliko nezavisnih laboratorijski pravljenih komponenti. Merenje koncentracije jona As(III) je vršeno metodom atomske emisije spektroskopije sa generisanjem gasovitih hidrida. Kao izvor za ekscitaciju korišćena je plazma stabilisanog luka jednosmerne struje. Gasoviti hidrid je generisan u reakcionoj komori u koju su pomoću peristaltičke pumpe istovremeno uvođeni rastvori uzorka u kome se određuje arsen, razblažena HCl i 2% rastvor NaBH_4 u NaOH . Kalibracija je izvršena korišćenjem standardnih rastvora (koncentracija 1, 5 i 10 mg/l). Merenja koncentracije As(III) su ponavljana tri puta i srednja vrednost je uzimana kao eksperimentalni podatak.

3.4. Primena ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija u adsorpciji arsena iz vodenih rastvora

Proces adsorpcije As(III) jona iz vodenih rastvora na ugljeničnom kriogelu i kompozitu ugljenični kriogel/cerija ispitivan je:

- a) Određivanjem kinetike adsorpcije As(III) jona;
- b) Određivanjem uticaja pH vodenih rastvora na intenzitet adsorpcije;
- c) Određivanjem adsorpcionih izoterma.

Za adsorpciju As(III) jona na kompozitu ugljenični kriogel/cerija dodatno je ispitan uticaj mase adsorbenta na adsorpciju.

Svi eksperimenti su izvođeni pri konstantnom odnosu čvrste i tečne faze (0,1 g materijala/25 ml rastvora), samo su adsorpcione izoterme za adsorpciju arsena na kompozitu ugljenični kriogel/cerija određene pri različitom odnosu čvrste i tečne faze (0,005 g kompozitnog materijala/25 ml rastvora). Željene pH vrednosti su postizane dodatkom 0,1 M HNO₃ i 0,1 M KOH. Uravnoteženje je izvršeno u polietilenskim sudovima, na temperaturi 20±2 °C, a sistem je mehanički mešan. Nakon uravnotežavanja, čvrsta faza je odvojena od tečne filtracijom kroz filter papir, a količina adsorbovanih jona određena je iz razlike početne koncentracije i koncentracije jona u rastvoru nakon adsorpcije, metodom atomske emisije spektroskopije sa generisanjem hidrida.

3.4.1. Ispitivanje kinetike adsorpcije

Kinetika adsorpcije As(III) jona na ugljeničnom kriogelu ispitivana je u vodenom rastvoru As(III), početne koncentracije $C_0 = 10$ mg/l, bez podešavanja pH vrednosti (pH \approx 6). Zavisnost adsorpcije As(III) od vremena kontakta ispitana je merenjem koncentracije arsena u rastvoru nakon 10, 20, 30, 120 i 360 minuta, kao i 24 sata trajanja adsorpcije.

Na osnovu dobijenih rezultata određeno je vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže.

Procenat uklanjanja As(III) jona iz rastvora je izračunat pomoću sledeće formule:

$$\text{Procenat uklanjanja} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \text{ [\%]} \quad (1)$$

gde su:

- C_0 - početna koncentracija arsena u rastvoru (mg/l),
- C_e - koncentracija arsena u rastvoru izmerena po isteku vremena kontakta (mg/l).

Na isti način ispitana je i kinetika adsorpcije korišćenjem kompozita ugljenični kriogel/cerija sa 10%, odnosno 20% masenog udela cerije, kao adsorbenta.

3.4.2. Primena teorijskih kinetičkih modela za određivanje reda reakcije adsorpcije

U cilju utvrđivanja mehanizma adsorpcije i stupnja koji određuje ukupnu brzinu adsorpcionog procesa eksperimentalni rezultati su fitovani korišćenjem četiri teorijska linearizovana kinetička modela: model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda, model međučestične difuzije i model Elovich – hemisorpcija.

Model kinetike pseudo-prvog reda je predstavljen u svojoj linearnoj formi jednačinom (2) [234]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

gde su:

- q_e (mg/g) - kapacitet adsorpcije u ravnoteži,
- q_t (mg/g) - kapacitet adsorpcije u trenutku t ,
- k_1 (min^{-1}) - konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda,
- t – vreme (min).

Konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda određuje se sa grafika, kao funkcija zavisnosti $\ln(q_e - q_t)$ od t .

Kinetički model pseudo-drugog reda se obično predstavlja sledećom linearizovanom jednačinom (3) [234]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

gde je k_2 - konstanta brzine adsorpcije psudo-drugog reda ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Vrednosti k_2 i ravnotežnog kapaciteta adsorpcije izračunati su, respektivno, iz odsečka i nagiba linearne zavisnosti t/q_t prema t .

Kinetički model međučestične difuzije je dat jednačinom (4) [235]:

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C_i \quad (4)$$

gde su:

- k_{id} – konstanta brzine međučestične difuzije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), koja se određuje iz nagiba prave q_t u funkciji od $t^{1/2}$,
- C_i – konstanta koja daje uvid u debljinu graničnog sloja, tako što porast C_i označava veći efekat graničnog sloja u kontrolisanju brzine procesa.

Elovich-ev kinetički model se predstavlja jednačinom (5) [236]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (5)$$

gde su:

- q_t (mg/g) – kapacitet adsorpcije u trenutku t ,
- α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) i β (g mg^{-1}) – konstante koje se određuju iz nagiba i odsečka prave linije koja predstavlja grafički prikaz zavisnosti funkcije q_t od $\ln t$. Pri tome je α početna sorpciona brzina, a parametar β izražava opseg pokrivenosti površine i aktivacione energije hemisorpcije.

3.4.3. Ispitivanje uticaja pH rastvora na adsorpciju

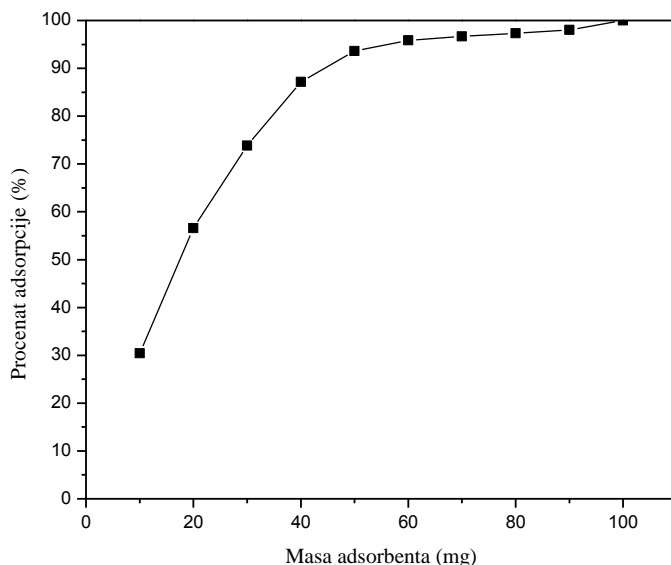
Uticaj pH vodenih rastvora na adsorpciju As(III) jona ispitivan je pri koncentraciji rastvora od $C_0 = 10$ mg/l, i različitim vrednostima pH (2-11). pH vrednost rastvora merena je pre kontakta rastvora i čvrste faze i nakon uspostavljanja ravnoteže i filtracije adsorbenta.

3.4.4. Određivanje adsorpcionih izotermi

Za određivanje adsorpcionih izotermi pripremani su rastvori As(III) jona različitih početnih koncentracija (0,25; 0,5; 0,75; 1; 2,5; 5; 7,5; 10 mg/l) i pH vrednosti (5,7,9). pH vrednost rastvora merena je pre i posle uspostavljanja ravnoteže, s obzirom da je finalna pH vrednost bliža ravnotežnom stanju. Masa ugljeničnog kriogela bila je 0,1 g, dok je masa kompozita ugljenični kriogel/cerija bila 0,005 g.

Naime, u prvom setu eksperimenta određivanja adsorpcionih izotermi na kompozitu ugljenični kriogel/cerija, upotrebljena je ista masa kao i u slučaju čistog ugljeničnog kriogela, odnosno 0,1 g. Sav arsen prisutan u rastvoru je u potpunosti uklonjen i stoga je odlučeno da se masa adsorbenta smanji, kako bi i pri niskim koncentracijama početnog rastvora bilo moguće dobiti rezultate i prikazati adsorpcione izoterme.

Urađen je set eksperimenata kako bi bio ispitan uticaj mase adsorbenta na količinu adsorbovanih jona arsena. U tu svrhu su iste zapremine rastvora ($C_0 = 10$ mg/l, $V = 25$ ml) uravnotežene sa različitim masama kompozitnog materijala, bez podešavanja pH vrednosti. Nakon kontinualnog mešanja u trajanju od 24 h, filtracijom je uklonjen kompozit iz rastvora i izmerene su koncentracije preostalog arsena u rastvoru. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 9. kao grafička zavisnost procenta adsorpcije As(III) jona u odnosu na masu adsorbenta.



Slika 9. Procenat adsorpcije As(III) jona na kompozitu ugljenični kriogel/cerija u funkciji od mase adsorbenta; $C_0 = 10 \text{ mg/l}$, $V = 25 \text{ ml}$, $t = 24 \text{ h}$, $\text{pH} = 5$.

Jasno je da procenat adsorpcije As(III) jona eksponencijalno raste sa porastom mase adsorbenta. Uočljivo je da je već pri masi od 50 mg i početnoj koncentraciji od 10 mg/l adsorbovano preko 90 % prisutnih jona arsena. Na osnovu ekstrapolacije ovih rezultata i jednačine eksponencijalne zavisnosti zaključeno je da bi trebalo koristiti 5 mg adsorbenta za 25 ml rastvora početne koncentracije 10 mg/l. Masa od 5 mg osigurava da se i pri veoma niskim početnim koncentracijama arsena u rastvoru dobiju rezultati koji će omogućiti prikazivanje adsorpcionih izoterma.

Adsorpcioni kapacitet, odnosno količina jona As(III) uklonjena iz rastvora adsorpcijom na 1 g adsorbenta (ugljeničnog kriogela, odnosno kompozita ugljenični kriogel/cerija), određen je na osnovu formule:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (6)$$

gde su:

- c_0 i c_e - početna i ravnotežna koncentracija (mg/l),
- m - masa adsorbenta (g) i
- V - zapremina rastvora (l).

3.4.5. Primena teorijskih modela adsorpcionih izoterma

U cilju što boljeg opisivanja adsorpcije As(III) jona na ugljeničnom kriogelu, a zatim i na kompozitu ugljenični kriogel/cerija, ispitano je slaganje eksperimentalnih rezultata sa sledećim linearnim modelima adsorpcionih izoterma - Langmuir, Freundlich i Temkin.

Slaganje eksperimentalnih rezultata adsorpcije As(III) jona na kompozitu ugljenični kriogel/cerija dodatno je ispitano sledećim nelinearnim modelima adsorpcionih izoterma - Brunauer-Emmett-Teller, MacMillan-Teller i Frenkel-Halsey-Hill.

Langmuir-ov model izoterme pretpostavlja da na površini adsorbenta postoji određen broj aktivnih centara za koje se molekuli adsorbata vezuju u jednom sloju sve do zasićenja. Linarni oblik Langmuir-ove izoterme je predstavljen jednačinom (7) [237]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{\alpha_L}{K_L} C_e \quad (7)$$

gde su:

- C_e (mg/l) - ravnotežna koncentracija adsorbata,
- q_e (mg/g) – kapacitet adsorpcije u ravnoteži,
- α_L - parametar u vezi sa energijom adsorpcije,
- K_L (l/g) – Langmuir-ova ravnotežna konstanta koja se određuje sa grafičkog prikaza zavisnosti C_e/q_e prema C_e .

Količnik K_L/α_L daje teorijski monoslojni saturacioni kapacitet q_0 (mg/g).

Freundlich-ov model izoterme je empirijski i zasnovan je na postojanju energetski heterogenih adsorpcionih centara na površini adsorbenta. Linearni oblik Freundlich-ove izoterme je predstavljen jednačinom (8) [238]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

gde je:

- K_F ($(\text{mg g}^{-1})(\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$) - Freundlich-ova konstanta, a n Freundlich-ov eksponent koji pokazuje koliko je adsorpcija favorizovana. Parametar $1/n$ ukazuje na heterogenost površine i ima vrednost između 0 i 1. Što je ova vrednost bliža 0, površina je heterogenija.

Temkin-ov model izoterme se zasniva na pretpostavci da je površina adsorbenta heterogena i sastoji se od mesta sa različitim vrednostima energije adsorpcije. Linearni oblik Temkin-ove izoterme je predstavljen jednačinom (9) [239]:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (9)$$

gde su:

- R (J/mol K) – gasna konstanta
- T (K) - temperatura
- A i b – konstante koje se određuju sa grafika koji prikazuje zavisnost q_e u funkciji $\ln C_e$.

Brunauer-Emmett-Teller model izoterme (skraćeno BET) su razvili Brunauer, Emmet i Teller za adsorpciju iz gasne faze. Ovaj model ima široku primenu u određivanju specifične površine i raspodele pore adsorbenata i katalizatora. Kada se u klasičnoj BET jednačini $1/P^S$ (pritisak zasićenja) zameni sa K_L , ravnotežnom konstantom adsorpcije za više slojeve, i P (parcijalni pritisak gasa) sa C_{eq} , ravnotežnom koncentracijom tečne faze, jednačina BET izoterme za adsorpciju iz tečne faze ima sledeći oblik [240]:

$$q = q_m \frac{K_S C_{eq} [1 - (n+1)(K_L C_{eq})^n + n(K_L C_{eq})^{n+1}]}{(1 - K_L C_{eq}) \left[1 + \left(\frac{K_S}{K_L} - 1 \right) K_L C_{eq} - \left(\frac{K_S}{K_L} \right) (K_L C_{eq})^{n+1} \right]} \quad (10)$$

gde su:

- q (mg/g) – količina adsorbata adsorbovanog na čvrstoj površini,
- q_m (mg/g) - količina adsorbata koja odgovara formiranju monosloja,
- C_{eq} (mg/l) – ravnotežna koncentracija tečne faze,
- n – maksimalni broj adsorbovanih slojeva na čvrstoj površini,
- K_S ((mg/l)⁻¹) – ravnotežna konstanta adsorpcije za prvi sloj,
- K_L ((mg/l)⁻¹) - ravnotežna konstanta adsorpcije za više slojeve.

Za $n = \infty$ jednačina ima sledeći oblik:

$$q = q_m \frac{K_S C_{eq}}{(1 - K_L C_{eq})(1 - K_L C_{eq} + K_S C_{eq})} \quad (11)$$

U slučaju adsorpcije iz tečne faze jednačina BET izoterme ima tri stepena slobode (q_m , K_S , K_L), stoga je nemoguće prevesti ovu jednačinu u linearni oblik, već se rešava pomoću proračuna nelinearne regresije.

MacMillan-Teller model izoterme (skraćeno MET) je izveden od BET modela izoterme, kada je u njega uključen efekat površinskog napona. MET izoterma ima sledeći oblik [239]:

$$q_e = q_s \left(\frac{k}{\ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (12)$$

gde su:

- q_e (mg/g) – ravnotežni adsorpcioni kapacitet,
- q_s (mg/g) – teoretski kapacitet zasićenja,
- k – konstanta izoterme,
- C_s (mg/l) – koncentracija adsorbata koja odgovara zasićenju monosloja,

- C_e (mg/l) – ravnotežna koncentracija adsorbata.

Kada se odnos C_s/C_e približava vrednosti 1, logaritamski oblik jednačine 13. se može aproksimirati sledećom jednačinom:

$$q_e = q_s \left(\frac{kC_e}{C_s - C_e} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (13)$$

Frenkel-Halsey-Hill model izoterme (skraćeno FHH) ima sledeći oblik [239]:

$$\ln \left(\frac{C_e}{C_s} \right) = - \frac{\alpha}{RT} \left(\frac{q_s}{q_e d} \right)^r \quad (14)$$

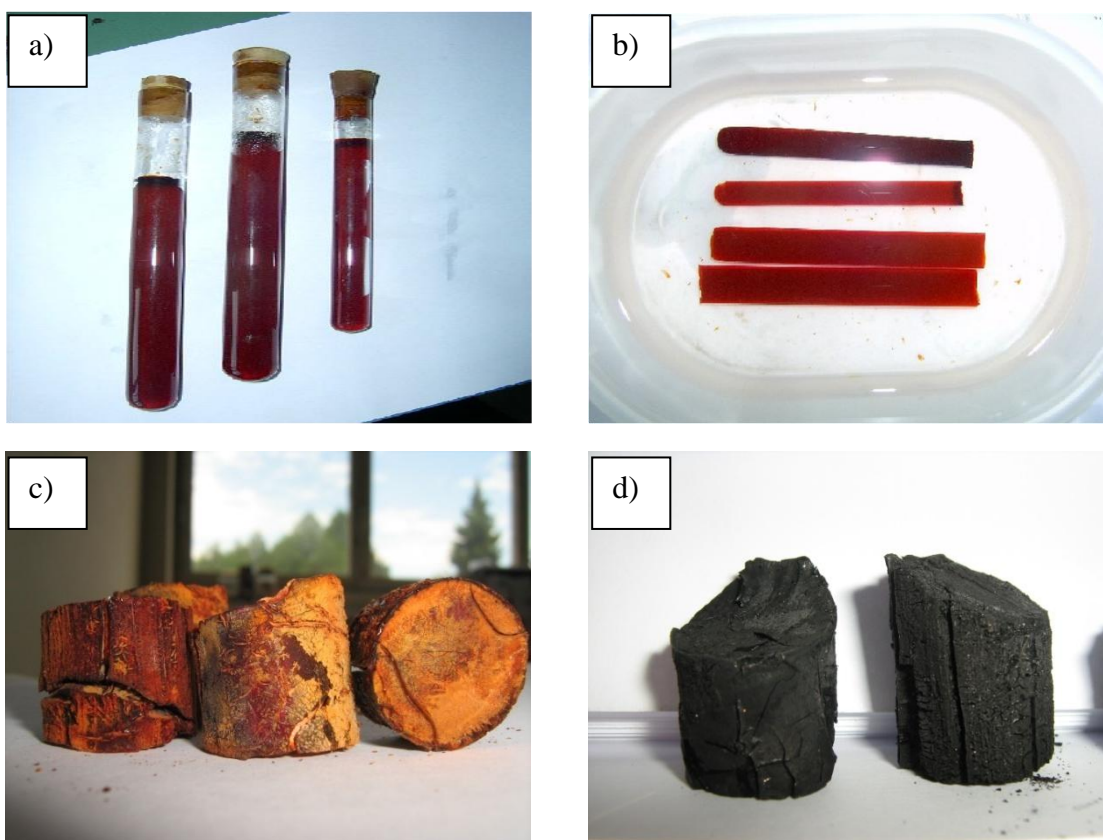
gde su:

- α - konstanta izoterme,
- d (m) – razmak između slojeva,
- r – inverzna vrednost udaljenosti od površine i iznosi oko 3.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

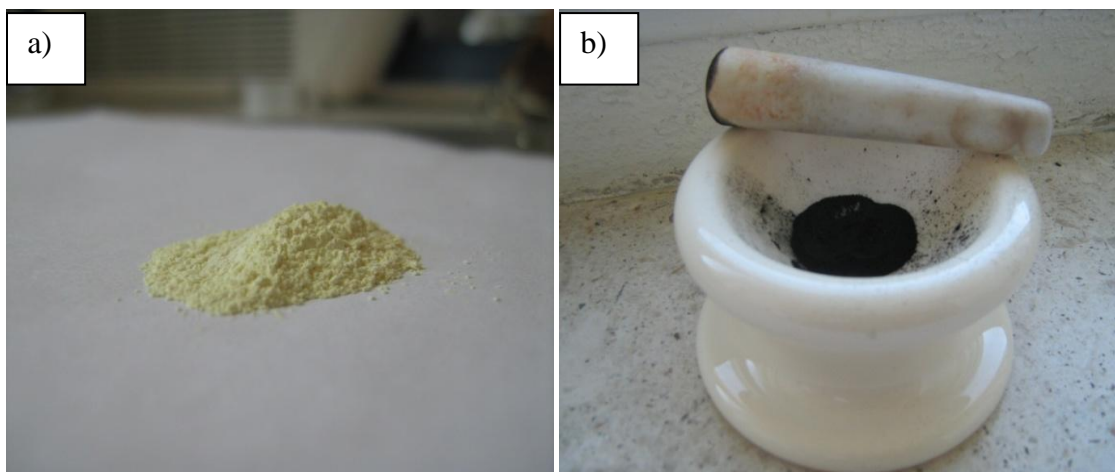
4.1. Sinteza ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija

Rezorcinol-formaldehid hidrogel sintetisan je sol-gel polikondenzacijom rezorcinola i formaldehida i sušen postupkom sušenja zamrzavanjem. Ugljenični kriogel dobijen je pirolizom RF kriogela u inertnoj atmosferi azota. Na slici 10. su prikazani uzorci nakon pojedinih koraka sinteze.



Slika 10. Sinteza ugljeničnog kriogela: a) geliranje; b) ispiranje u terc-butanolu; c) RF gel nakon liofilizacije i d) gel nakon karbonizacije.

Monofazni nanočestični prah CeO_2 sintetisan primenom SPRT metode. Mehaničkim mešanjem ugljeničnog kriogela i praha CeO_2 dobijeni su kompoziti ugljenični kriogel/cerija sa različitim masenim udelom cerije: 10 , 20 i 30 % masenog udela cerije.



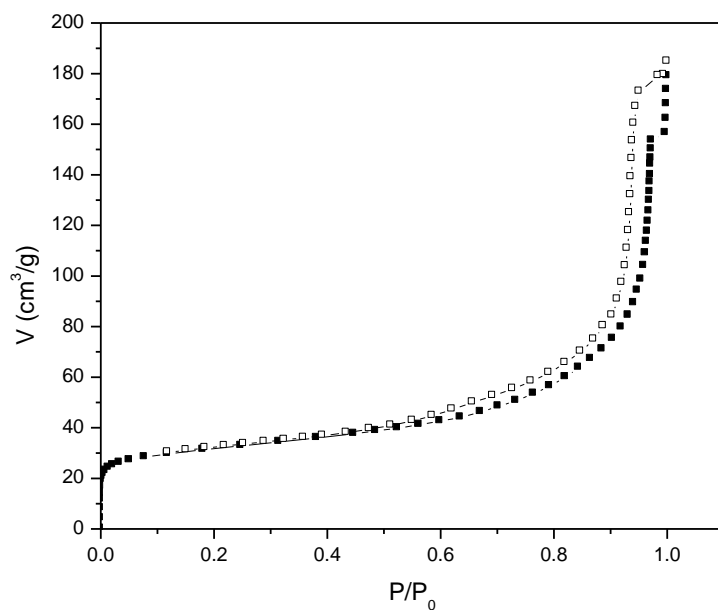
Slika 11. Sintetisani a) nanočestični prah cerije i b) kompozit ugljenični kriogel/cerija

4.2. Karakterizacija ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija

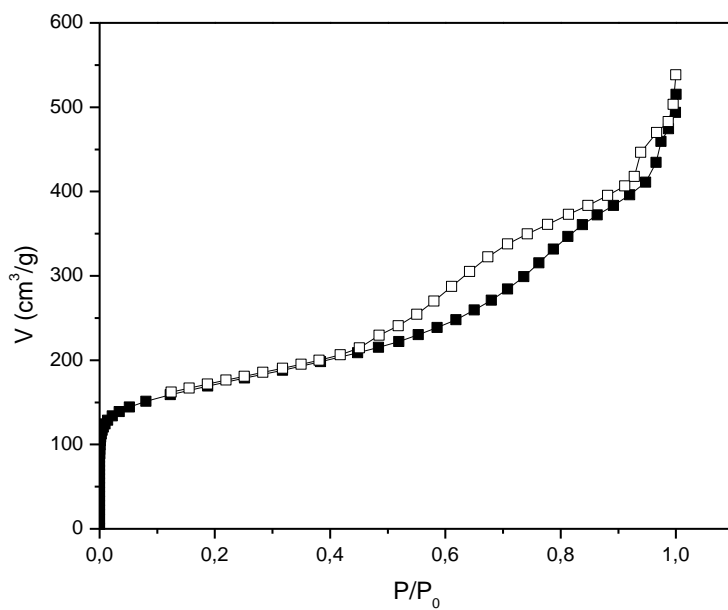
Određivanje specifične površine i raspodele veličine pora

Na slikama 12. i 13. prikazane su adsorpciona i desorpciona izoterma azota, date kao udeo adsorbovanog i desorbovanog N_2 na ugljeničnom kriogelu, odnosno kompozitu ugljenični kriogel/cerija, u funkciji od relativnog pritiska na $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

Po IUPAC klasifikaciji [85], izoterme su tipa IV i sa histerezisnom petljom, koja je karakteristična za mezoporožne materijale. Histerezisna petlja izoterme CC-a je tipa H2 što ukazuje da je oblik pora slabo definisan. Histerezisna petlja izoterme kompozita CC/cerija je tipa H4 što ukazuje na uzane pore u obliku pukotina [85]. Velika zapremina adsorbovana na niskom relativnom pritisku sugerše prisustvo mikropora u oba uzorka.



Slika 12. Adsorpciona i desorpciona izoterma azota adsorbovanog na ugljeniĉnom kriogelu. Pun simbol - adsorpcija, otvoreni simbol - desorpcija



Slika 13. Adsorpciona i desorpciona izoterma azota adsorbovanog na kompozitu ugljeniĉni kriogel/cerija. Pun simbol - adsorpcija, otvoreni simbol - desorpcija

Na osnovu prikazanih adsorpcionih izoterma, korišćenjem BET jednačine, izračunato je da specifična površina, S_{BET} , CC-a iznosi $620 \text{ m}^2/\text{g}$, dok specifična površina kompozita CC/cerija iznosi $614 \text{ m}^2/\text{g}$. Dobijeni rezultat pokazuje da prisustvo 10% cerije u masi kompozita ne utiče značajno na promenu specifične površine.

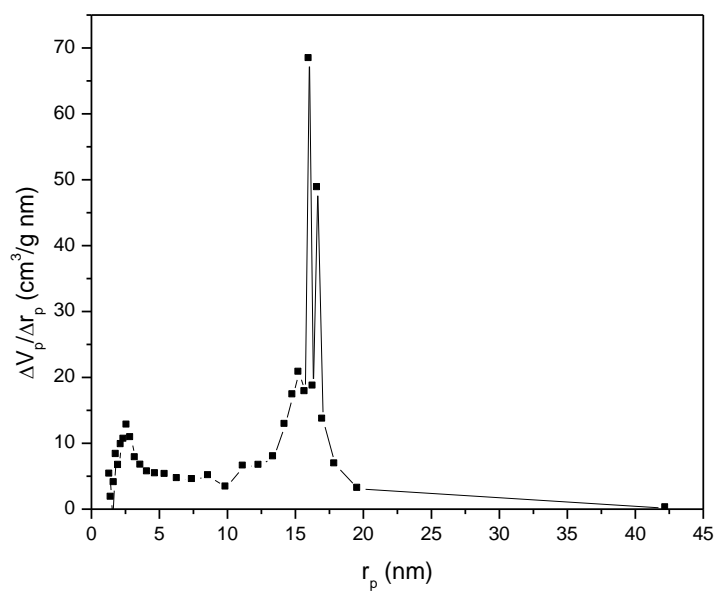
Vrednost specifične površine oba sintetisana materijala je znatno viša nego izmerene vrednosti specifičnih površina nekih adsorbenata koji su korišćeni za uklanjanje arsena [199].

Raspodela pora ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija data je na slikama 14. i 15.

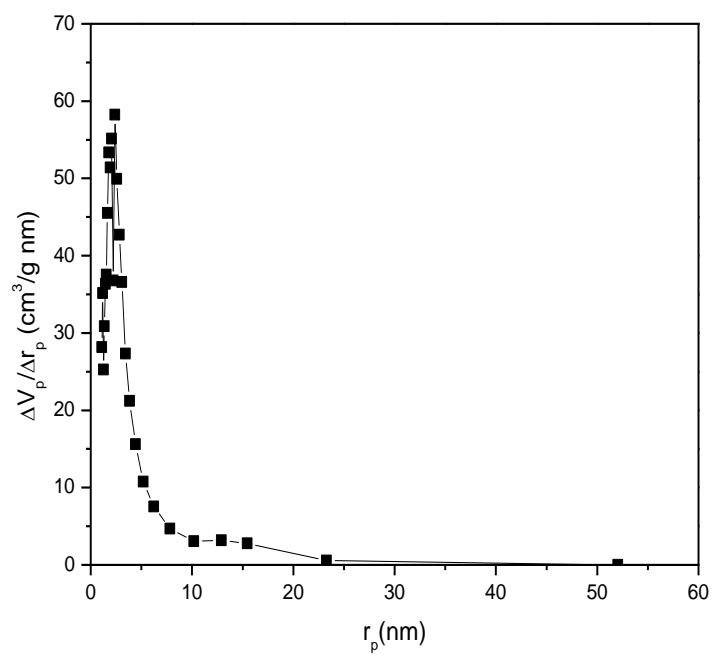
Prečnici pora CC-a i kompozita CC/cerija imaju vrednosti između 2 i 40 nm, što znači da su uzorci uglavnom mezoporozni prema IUPAC klasifikaciji (mikropore $\leq 2 \text{ nm}$, mezopore 2-50 nm i makropore $\geq 50 \text{ nm}$), sa prisustvom mikropora [85].

Na dijagramu raspodele pora CC-a se uočavaju dva oštra pika na 16 i 16,6 nm. Prosečni radijus pora, r_p , je 14 nm (tabela 3.).

Na dijagramu raspodele pora kompozita CC/cerija se uočavaju dva oštra pika na 2 i 2,4 nm, što ukazuje da je najviše pora ovih radijusa. Prosečni radijus pora, r_p , je 7 nm (tabela 3.). Evidentno je mešanje sa cerijom dovelo do smanjenja radijusa pora. Uprkos tome, vrednosti mezoporozne i mikroporozne površine kompozita CC/cerija su veoma slične sa vrednostima dobijenim za čist CC. Rezultati ukazuju na to da je cerija homogeno dispergovana, pri čemu je formiran tanak film.

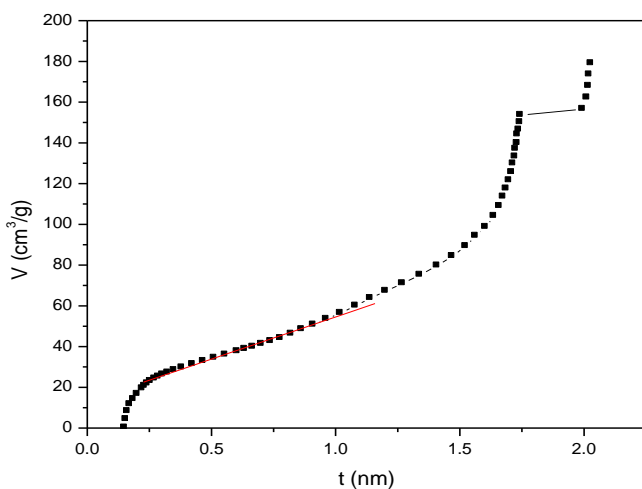


Slika 14. Raspodela pora ugljeničnog kriogela

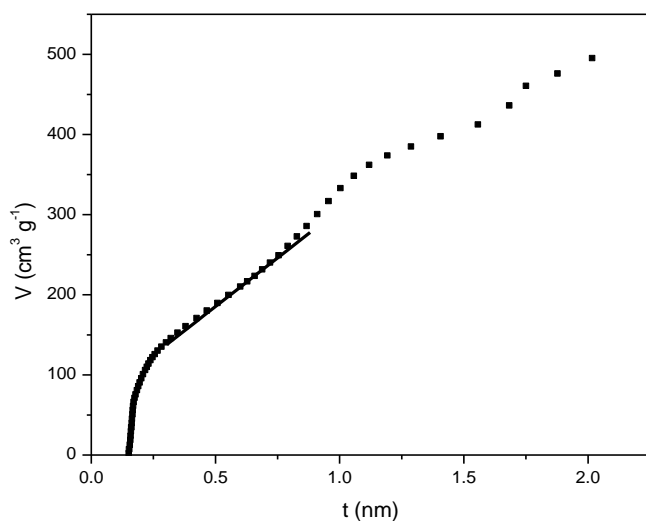


Slika 15. Raspodela pora kompozita ugljenični kriogel/cerija

Na slikama 16. i 17. su prikazane su t-plot krive, dobijene na osnovu adsorpcionih izoterma azota. Na osnovu nagiba prave, koja prolazi kroz tačke u srednjoj oblasti t-plot krive, određena je vrednost površine mezopora (i spoljašnja površina), S_{mezo} , a na osnovu odsečka prave određena je vrednost mikroporozne zapremine, V_{mikro} . Mikroporozna površina, S_{mikro} , je izračunata iz razlike ukupne specifične površine, izračunate korišćenjem BET jednačine, i mezoporozne površine. U tabeli 3. su prikazane vrednosti izračunatih parametara poroznosti.



Slika 16. t-plot za adsorpcionu izotermu azota na ugljeničnom kriogelu



Slika 17. t-plot za adsorpcionu izotermu azota na kompozitu ugljenični kriogel/cerija

Tabela 3. Parametri poroznosti ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija

Uzorak	S_{BET} (m^2/g)	S_{mezo} (m^2/g)	S_{mikro} (m^2/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	r_p (nm)
CC	620	357	263	0.127	14
CC/cerija	614	360	254	0.106	7

Vidimo da je vrednost mezoporozne površine CC-a skoro za $100 \text{ m}^2/\text{g}$ veća od vrednosti mikroporozne površine, što znači da je veći udeo mezopora u uzorku. Iako postoji određen procenat mikropora, ugljenični kriogel smatramo mezoporoznim materijalom.

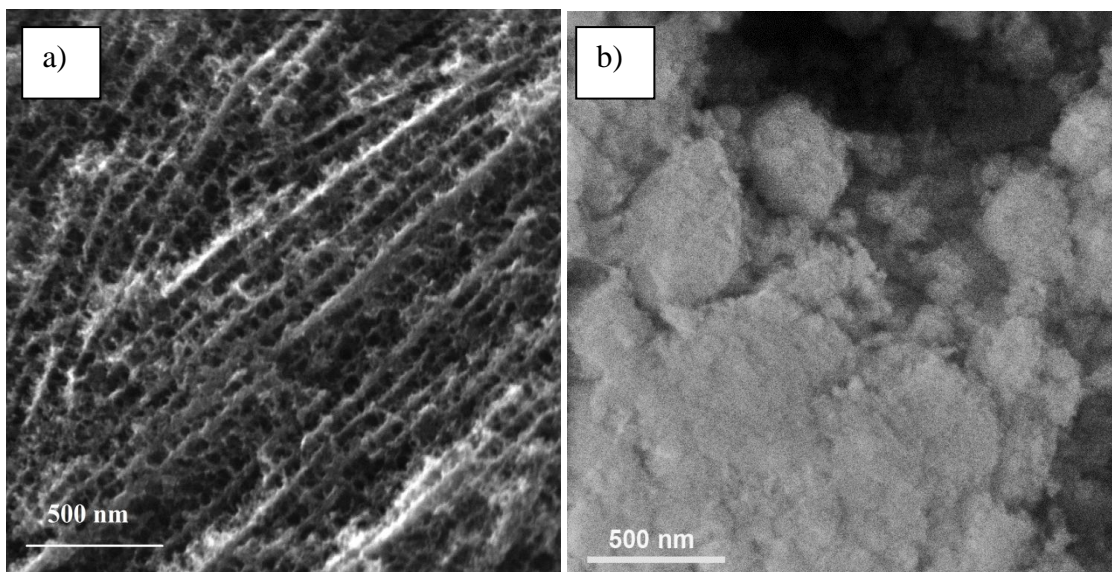
Mezoporozni/mikroporozni odnos u kompozitu je gotovo nepromenjen u odnosu na nemodifikovani CC, prosečni radijus pora je smanjen, ali i dalje je u mezoporoznom opsegu.

FESEM analiza

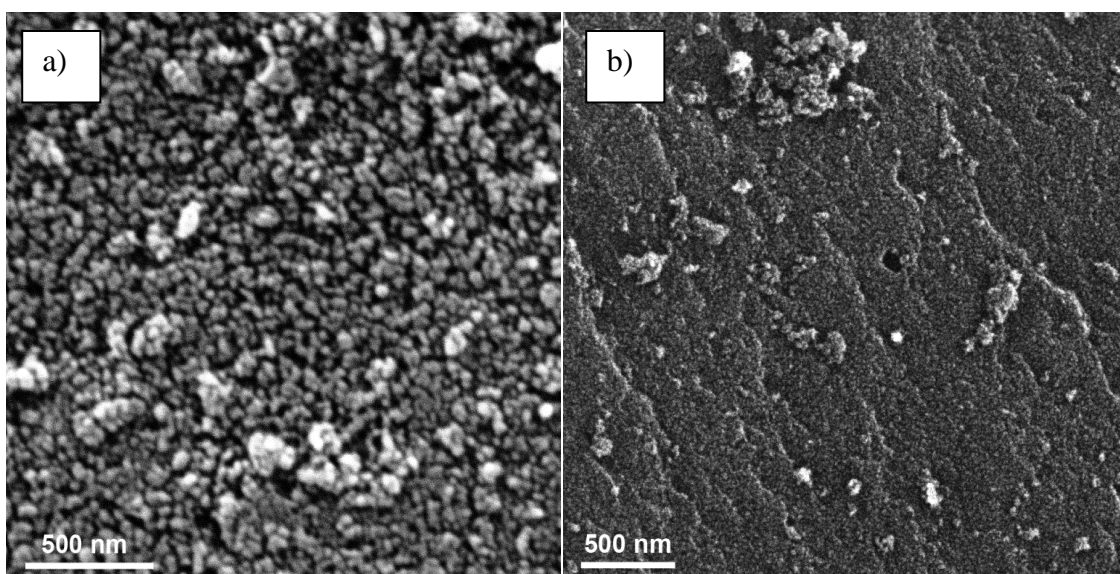
Na slikama 18. i 19. su prikazane FESEM slike morfologije i teksture dobijenog ugljeničnog kriogela, cerije, kompozita ugljenični kriogel/cerija, kao i povratno rasejanih elektrona (back scattering) sa kompozita ugljenični kriogel/cerija.

Posmatrajući sliku CC-a (slika 18.a) jasno je da je materijal porozan, da se njegova struktura sastoji od mreže povezanih čestica nanometarskih dimenzija i da su pore nepravilnog oblika. Na slici 18.b) vidi se nanočestična cerija.

Posmatrajući sliku kompozita CC/cerija (slika 19.a) jasno je da je udeo od 10% cerije u masi kompozita značajno promenio uređenje i strukturu pora čistog ugljeničnog kriogela. Nanočestice cerije su prodrle u pore CC-a, što je dovelo do redukcije veličine pora, kao što je i utvrđeno podacima dobijenim merenjem adsorpcije azota na sintetisanim materijalima. Raspodela cerije u ugljeničnom kriogelu je veoma homogena, što je prikazano snimkom povratno rasejanih elektrona (back scattering) sa kompozita ugljenični kriogel/cerija (slika 19.b).



Slika 18. FESEM slika: a) ugljeničnog kriogela; b) cerije



Slika 19. FESEM slika: a) kompozita ugljenični kriogel/cerija; b) povratno rasejanih elektrona kompozita ugljenični kriogel/cerija

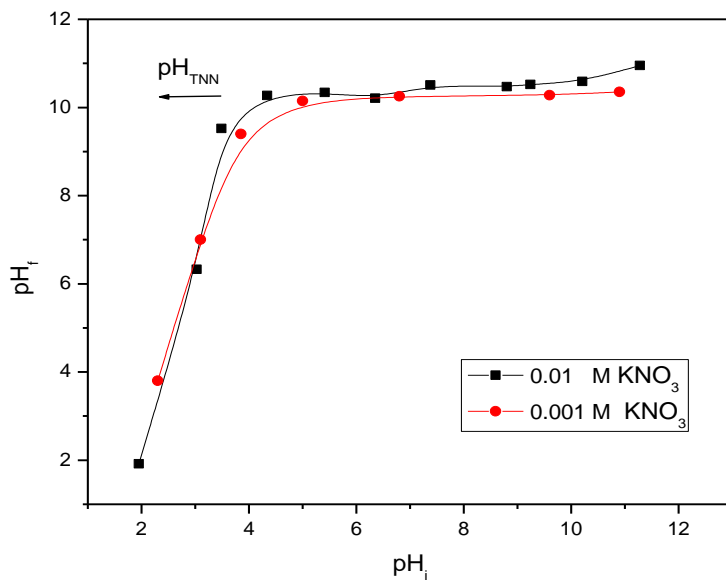
Određivanje tačke nultog naelektrisanja

Određivanje tačke nultog naelektrisanja, pH_{TNN} , ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija prikazano je na slikama 20. i 21. Rezultati su dati kao finalne pH vrednosti (pH_f) filtriranog rastvora nakon uravnotežavanja sa sintetisanim materijalima u funkciji od početnih pH vrednosti rastvora. Korišćene su dve različite jačine rastvora KNO_3 (0,01 i 0,001 M), a dobijene su slične krive zavisnosti, čime je potvrđena indiferentnost KNO_3 prema površini ugljeničnog kriogela, odnosno kompozita ugljenični kriogel/cerija.

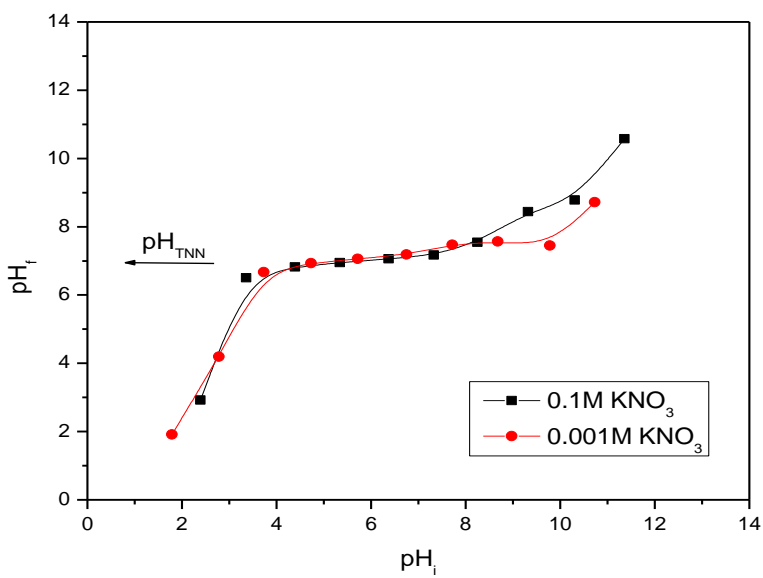
Sa slike 20. se vidi da je tačka nultog naelektrisanja, pH_{TNN} , CC-a u rastvoru KNO_3 na $pH \approx 10$. Do sada, u literaturi nema podataka o tački nultog naelektrisanja ugljeničnog kriogela, ali se mogu naći brojni podaci za neke druge ugljenične materijale. Na primer, tačka nultog naelektrisanja aktivirane ugljenične tkanine je na $pH = 7$ [241], dok je za aktivni ugalj na $pH = 7,9$ [242]. Površina ugljeničnih nanocevi može imati veoma različite vrednosti tačke nultog naelektrisanja, što zavisi od primenjene metode funkcionalizacije, i te vrednosti su u opsegu $pH 2,2 - 11,8$ [243]. Deng i saradnici [244] su u jednoj studiji odredili tačku nultog naelektrisanja grafena sintetisanog metodom elektrolize i ona je na $pH = 3,7$.

Sa slike 21. se vidi da je tačka nultog naelektrisanja, pH_{TNN} , kompozita CC/cerija u rastvoru KNO_3 na $pH \approx 7$. Ova vrednost je za tri pH jedinice niža u odnosu na čist CC. Pretpostavlja se da je razlog tome smanjenje količine naelektrisanja na površini materijala, do koga dolazi mešanjem CC-a i reaktivne nestehiometrijske cerije. Naime, slobodni π elektroni iz ravanskih slojeva strukture CC-a interaguju sa kiseoničnim vakancijama nestehiometrijske cerije.

U literaturi je pronađen podatak za tačku nultog naelektrisanja aktivnog uglja modifikovanog cerijum oksidom i ona se nalazi na $pH \approx 6$ [227]. U radu Yu i saradnika je korišćen komercijalni granulirani aktivni ugalj Filtrasorb 400, čija je tačka nultog naelektrisanja na $pH \approx 10$ [245]. Uviđa se da modifikacija cerijum oksidom snižava tačku nultog naelektrisanja granulisanog aktivnog uglja za približno 4 jedinice i pomera je u više kiselu oblast, što je slučaj i kod modifikacije ugljeničnog kriogela.



Slika 20. Tačka nultog naelektrisanja ugljeničnog kriogela

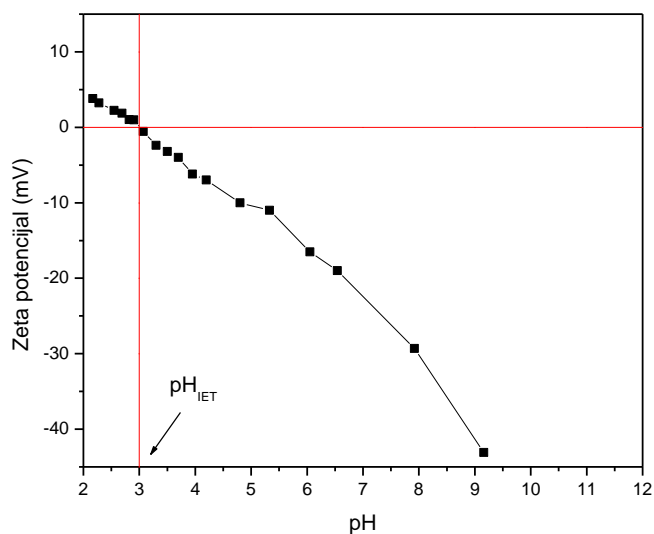


Slika 21. Tačka nultog naelektrisanja kompozita ugljenični kriogel/cerija

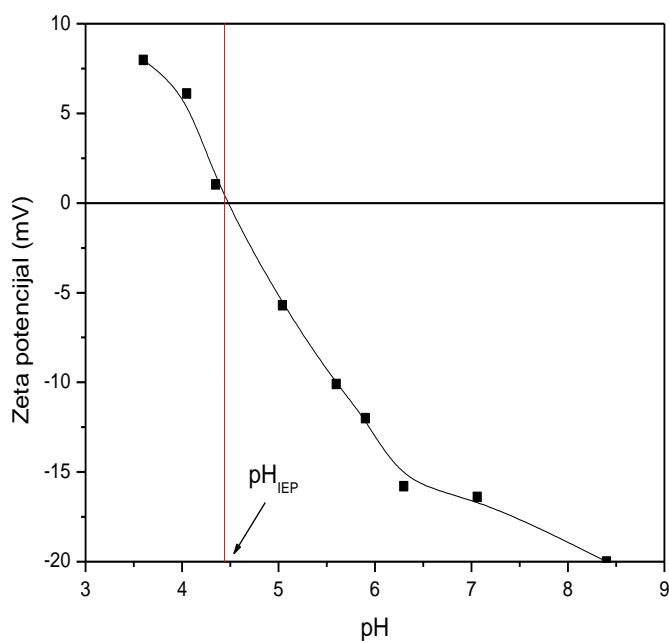
Određivanje izoelektrične tačke

Pored tačke nultog naelektrisanja, izoelektrična tačka (pH_{IET}) je važan parametar za predviđanje interakcija koje se dešavaju u sistemu čvrsto/tečno, to jest prilikom primene materijala kao adsorbenta u vodenim rastvorima. Kako bismo odredili izoelektričnu tačku ugljeničnog kriogela, a zatim i kompozita ugljenični kriogel/cerija, merili smo zeta (ζ) potencijal sintetisanih materijala u 0,01 M rastvoru KNO_3 u širokom opsegu pH vrednosti. Na slici 22. je prikazana titraciona kriva sa koje se vidi da je izoelektrična tačka ($\zeta = 0$) ugljeničnog kriogela na $\text{pH} \approx 3$. U literaturi su pronađeni podaci samo za određivanje elektrostatičke tačke multifunkcionalnog nanokompozita magnetit ugljenični aerogel [246]. Na slici 23. je prikazana titraciona kriva sa koje se vidi da je izoelektrična tačka ($\zeta = 0$) kompozita ugljenični kriogel/cerija na $\text{pH} \approx 4,4$. Razlika izoelektrične tačke između CC-a i kompozita CC/cerija je oko 1,4 pH jedinica.

U odsustvu specifične sorpcije kontra jona, vrednosti tačke nultog naelektrisanja i izoelektrične tačke se poklapaju, to jest $\text{pH}_{\text{TNN}} = \text{pH}_{\text{IET}}$. U većini slučajeva kod ugljeničnih materijala je $\text{pH}_{\text{IET}} < \text{pH}_{\text{TNN}}$, zbog oksidacije na spoljašnjoj površini ugljeničnih čestica. Takođe, značajna razlika između pH_{IET} i pH_{TNN} od 5-6 jedinica nije baš uobičajena i ukazuje na nehomogenu raspodelu površinskog naelektrisanja [112]. Na osnovu podataka o određivanju tačke nultog naelektrisanja i izoelektrične tačke ugljeničnog kriogela, uočava se velika razlika između ove dve vrednosti od oko 7 pH jedinica, što ovaj materijal svrstava u klasu L-karbona. L-karboni se dobijaju aktivacijom na nižim temperaturama (200 - 400° C) i površina im postaje negativno naelektrisana kada dođu u kontakt sa vodenim rastvorom [247]. L-karboni imaju negativno naelektrisana mesta na površini u širokom opsegu pH vrednosti, što favorizuje adsorpciju pozitivnih jona [112].



Slika 22. Izoelektrična tačka ugljeničnog kriogela



Slika 23. Izoelektrična tačka kompozita ugljenični kriogel/cerija

Razlika između tačke nultog naelektrisanja i izoelektrične tačke kompozita ugljenični kriogel/cerija iznosi 3,6 pH jedinica. Kada uporedimo sa rezultatima za čist ugljenični kriogel, kod kog ova razlika iznosi oko 7 pH jedinica ($pH_{TNN} = 10$ i $pH_{IET} = 3$), jasno je da je razlika između pH_{TNN} i pH_{IET} kompozita ugljenični kriogel/cerija

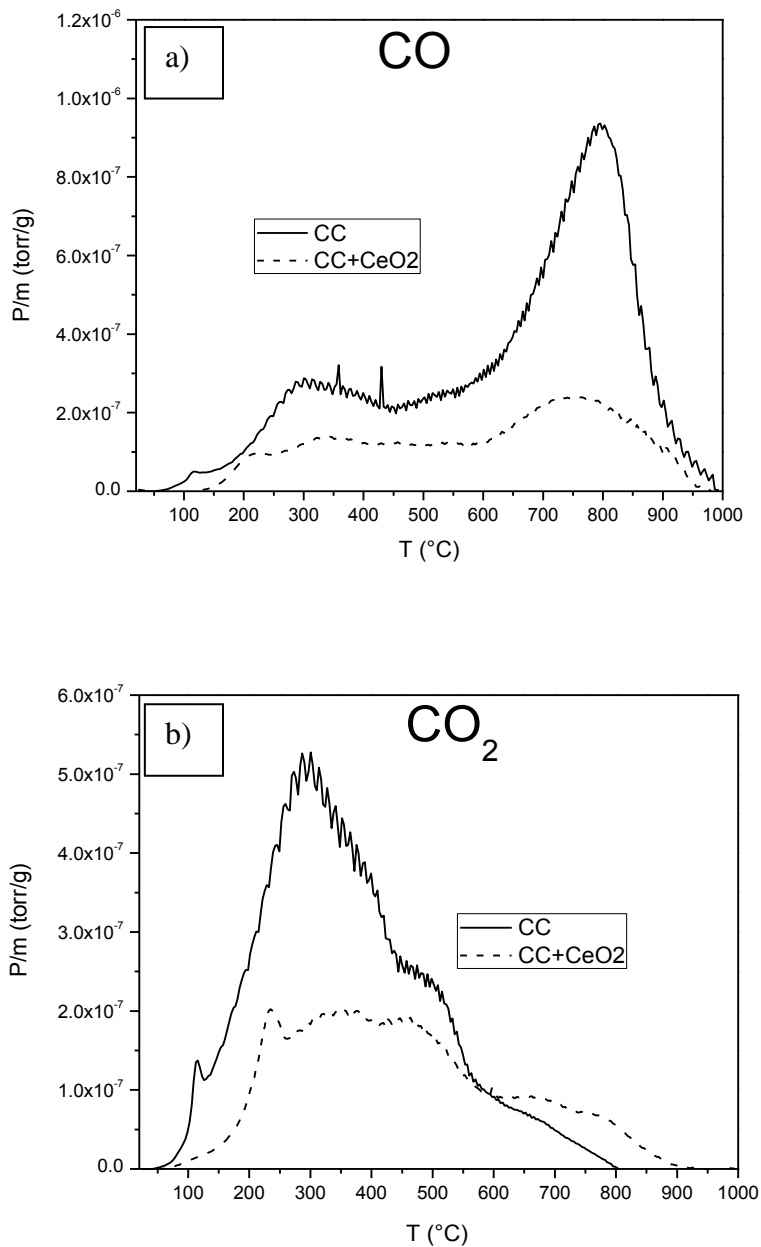
znatno manja. Inkorporiranjem 10% masenog udela cerije u ugljenični kriogel smanjili smo razliku između pH_{TNN} i pH_{IET} i pomerili ove vrednosti u manje kiselu oblast pH. Smanjena razlika između pH_{TNN} i pH_{IET} ukazuje i na homogeniju raspodelu površinskog naelektrisanja. Verovatno je razlog tome smanjenje količine površinskih kiseoničnih grupa. Ova pretpostavka je nedvosmisleno potvrđena temperaturno programiranom desorpcijom.

Temperaturno programirana desorpcija

Na slici 24. su prikazane TPD krive izdvajanja CO (a) i CO₂ (b) za ugljenični kriogel i kompozit ugljenični kriogel/cerija. TPD kriva izdvajanja CO prikazuje manje intenzivne pikove na nižim temperaturama, odnosno između 250 i 430 °C, što može biti zbog termalne dekompozicije karbonilnih grupa na α -supstituisane ketone i aldehide [248]. CO profil ima intenzivan maksimum na temperaturi iznad 700 °C, što ukazuje na prisustvo anhidrida, mada može biti pripisan fenolnim, etarskim, karbonilnim ili hinonskim grupama [106]. Prisustvo anhidrida je moguće, ali nije potvrđeno, s obzirom da na istoj temperaturi na krivi izdvajanja CO₂ nema pika. Posmatrajući krivu izdvajanja CO₂ uočavamo prvi maksimum u temperaturnom opsegu 300-340 °C, nastao dekompozicijom karboksilnih grupa [231]. Zatim se pojavljuje maksimum u opsegu 490-700 °C, koji potiče od stabilnijih anhidrida ili laktonskih grupa [231].

Kada TPD krive izdvajanja CO i CO₂ za kompozit ugljenični kriogel/cerija uporedimo sa krivama izdvajanja CO i CO₂ za čist ugljenični kriogel, vidimo da krive imaju sličan oblik, što ukazuje da prisustvo cerije ne utiče na raspodelu površinskih kiseoničnih grupa. Ali, prisustvo cerije u kompozitu je uticalo na smanjenje količine površinskih grupa, što je dovelo do smanjenja intenziteta profila izdvajanja CO i CO₂. Ovo je potvrđeno i računski, integracijom površine ispod TPD krivih i rezultati su prikazani u tabeli 4. Ako uporedimo izračunate količine izdvojenih CO i CO₂ za kompozit CC/cerija sa izračunatim količinama izdvojenih CO i CO₂ za čist CC, vidimo da je kod kompozita ugljenični kriogel/cerija broj površinskih kiseoničnih grupa smanjen skoro 50%. Razlog tome je činjenica da je ne-stehiometrijska cerija veoma reaktivna prema kiseoniku. Tokom samog procesa sinteze kompozita, ne-stehiometrijska cerija se intenzivno meša sa ugljeničnim kriogelom, što omogućava

veoma reaktivnoj ceriji da konzumira kiseonik iz funkcionalnih grupa ugljeničnog kriogela usled čega dolazi do smanjenja površinskog naelektrisanja.



Slika 24. TPD krive izdvajanja: a) CO i b) CO₂ sa ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija

Tabela 4. Izračunate količine izdvojenih CO i CO₂ sa ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija

Uzorak	QCO (μmol/g)	QCO ₂ (μmol/g)
CC	105	93
CC/cerija	40	57

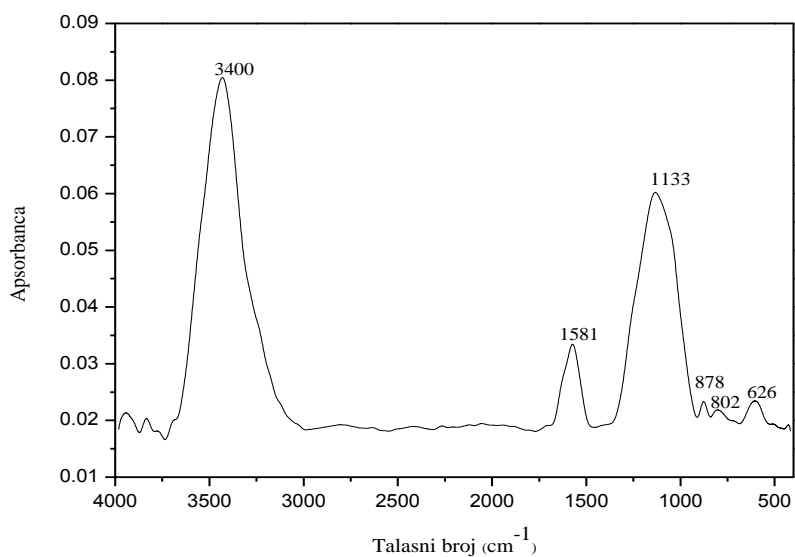
Izdvajanje CO tokom TPD eksperimenta može poticati od fenolnih, karbonilnih, etarskih i hinonskih grupa, kao i od anhidrida. Većina ovih grupa je baznog karaktera. Istovremeno baznost površine može poticati i od slobodnih π elektrona, što ne može biti detektovano TPD metodom [102]. Prema rezultatima iz tabele 4. može se pretpostaviti da su na površini CC-a dominantne bazne grupe ($QCO > QCO_2$). Ovi rezultati su u skladu sa određivanjem tačke nultog naelektrisanja ($pH_{TNN} = 10$), stoga se može reći da je površina ugljeničnog kriogela baznog karaktera.

Značajno smanjenje CO oslobađajućih grupa na površini kompozita CC/cerija je u skladu sa smanjenjem tačke nultog naelektrisanja ($pH_{TNN} = 7$) i može se reći da je površina kompozita ugljenični kriogel/cerija neutralnog karaktera.

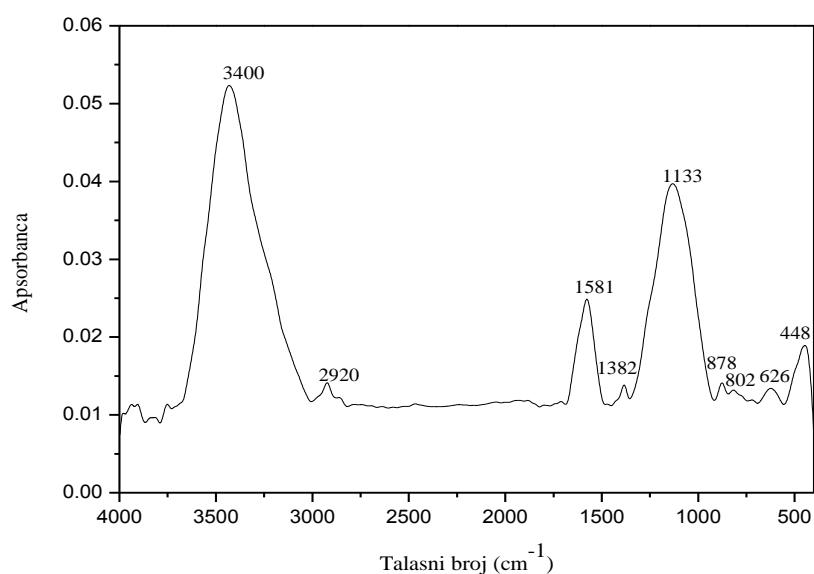
FT-IR analiza

Na slikama 25. i 26. prikazani su FT-IR spektri ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija. Kod oba materijala se na talasnom broju oko 3400 cm^{-1} uočava široki hidrosilni istežući mod koji potiče od karboksilnih i fenolnih grupa kao i od fizisorbovane vode na površini materijala [249]. Zatim se uočavaju apsorpcione trake na talasnim brojevima 1581 cm^{-1} , 1133 cm^{-1} , 878 cm^{-1} , 802 cm^{-1} i 626 cm^{-1} .

Prema Lazaru [250] i Siarifu [251], vibracije u oblasti $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ukazuju na deformitet simetrije sp^2 veza između ugljeničnih slojeva. Apsorpciona traka u središtu oblasti talasnih brojeva $1570\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ je karakteristika čvrstih ugljeničnih sistema i obično se pripisuje velikim poliaromatičnim ugljeničnim skeletima [252]. Apsorpciona traka na 1581 cm^{-1} može poticati od istežućih vibracija C=C veza i pripisuje se karbonilnim, hinonskim ili aromatičnim grupama [253, 254].



Slika 25. FT-IR spektar ugljeničnog kriogela



Slika 26. FT-IR spektar kompozita ugljenični kriogel/cerija

Pikovi u oblasti 1000-1100 cm^{-1} nagoveštavaju prisustvo istežućih vibracija u konfiguracijama veza kao što su C-O-C, C-O-O i C-C-O [255]. Pikovi na talasnim dužinama između 1050-1150 cm^{-1} mogu biti pripisani etarskim grupama [256]. Apsorpciona traka na 1133 cm^{-1} potiče od C-O-C istežućih vibracija metilen-etarskih

mostova koji nastaju reakcijom rezorcinola i formaldehida [257], a takođe može poticati od karboksilnih i anhidridnih grupa [254].

Talasni brojevi ispod 1000 cm^{-1} se odnose na vibracije C=C veze i benzenovih prstenova [258]. Pikovi na 878 cm^{-1} i 802 cm^{-1} potiču od radijalnih vibracija do kojih dolazi zbog vezivanja hemijskih grupa i pripisuje se C-H vezama [259, 260]. Traka na 626 cm^{-1} odgovara savijajućim vibracijama C atoma izvan ravni [261].

Pored istih pikova kao na čistom CC-u, na FT-IR spektru kompozita CC/cerija (slika 26.) se uočavaju i dodatni pikovi. Na talasnom broju 2920 cm^{-1} pojavljuje pik nižeg intenziteta koji ukazuje na C-H istežuće vibracije [262]. Takođe se na talasnom broju 1382 cm^{-1} uočava apsorpciona traka koja predstavlja karakteristični vibracijski mod cerije [263,264]. Traka na 448 cm^{-1} odgovara istežućim vibracijama Ce-O [265].

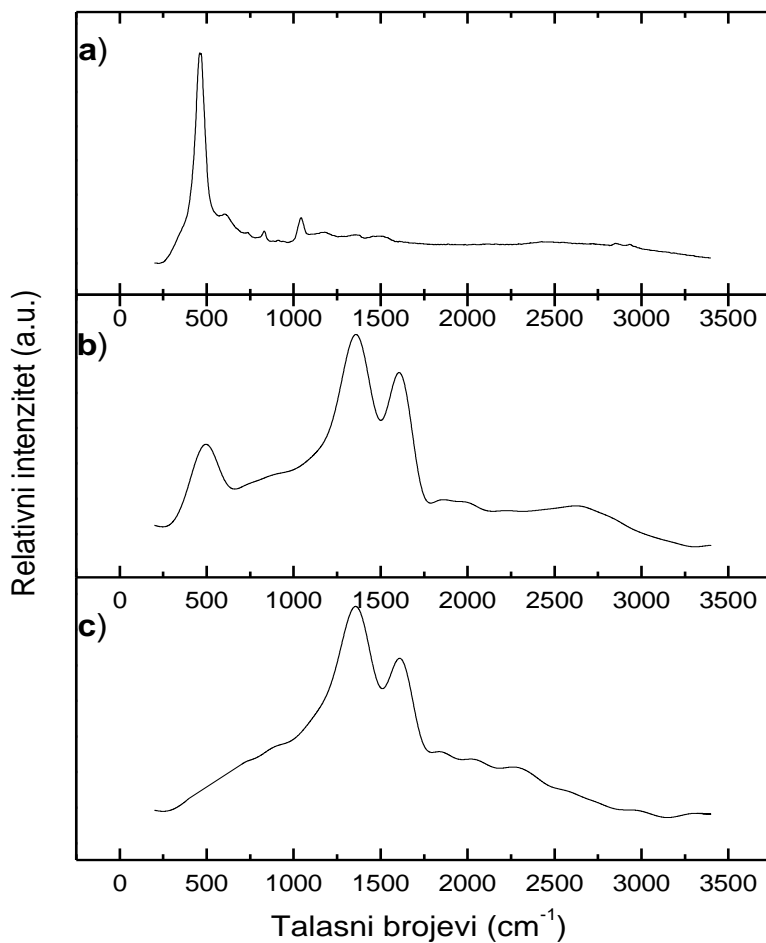
Gotovo identični infracrveni spektri ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija u svim frekventnim opsezima ukazuju da ova dva materijala imaju isti tip funkcionalnih grupa na površini.

Raman spektroskopija

Na slici 27. prikazani su Raman spektri za ceriju, kompozit ugljenični kriogel/cerija i čist ugljenični kriogel.

Na spektru čistog ugljeničnog kriogela (27.c) uočavaju se dva široka pika, D pik na približno 1350 cm^{-1} i G pik na približno 1600 cm^{-1} , koji su karakteristični za neuređene materijale. G pik potiče od istežućih vibracija u ravni duž veze između svih parova ugljenikovih sp^2 atoma, kako u lancu tako i u prstenovima. D pik se pojavljuje zbog dišućih vibracija sp^2 atoma u prstenovima i potiče od neuređene strukture [266].

Raman spektar čiste cerije (27. a) na približno 470 cm^{-1} ima jasno izražen pik, koji predstavlja F2g mod CeO_2 fluoritske strukture [267, 268]. Takođe, prisutan je i pik na približno 600 cm^{-1} , koji odgovara kiseoničnim vakancijama, potiče od nestehiometrije i karakterističan je za nanočestičnu ceriju [268].



Slika 27. Raman spektri: a) cerije, b) kompozita ugljениčni kriogel/cerija i c) ugljениčnog kriogela

Raman spektar kompozita ugljениčni kriogel/cerija ukazuje na zajedničko prisustvo faza koje potiču od cerije i ugljениčnog kriogela. Uočava se pik na približno 470 cm^{-1} , koji potiče od cerije, kao i D pik na približno 1350 cm^{-1} i G pik na približno 1600 cm^{-1} , koji su uobičajeno prisutni u kombinaciji grafita i neuređenih sp^2 ugljениčnih materijala. Primećuje se da je pik koji se nalazi na približno 470 cm^{-1} kod kompozita ugljениčni kriogel/cerija manjeg intenziteta i širi u odnosu na isti pik na spektru čiste cerije. Ova promena ukazuje na defekte u teseralnoj strukturi fluoritskog tipa [269].

Kada uporedimo dobijene parametre raman spektara čistog ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija, koji su dati u tabeli 5., zapažamo da je prisustvo cerije dovelo do pomeranja G moda ka nižim talasnim brojevima, smanjenja poluširine G pika kao i vrednosti I_D/I_G . Vrednost I_D/I_G predstavlja odnos intenziteta D i G pika, inverzno je proporcionalan širini unutar-ravanskih kristalita i u direktnoj je vezi sa stepenom neuređenosti ugljenične strukture [269, 270]. Smanjenje vrednosti I_D/I_G je uobičajeno kada dolazi do smanjenja broja defekata u strukturi i kada poraste veličina kristalita grafita [273] što ukazuje na uređivanje strukture kompozita ugljenični kriogel/cerija [266]. Teško je očekivati da je jednostavno mehaničko mešanje cerije i ugljeničnog kriogela moglo da dovede do bilo kakve strukturne uređenosti. Mnogo je verovatnije da je ovaj efekat u vezi sa promenom količine površinskih kiseoničnih grupa. Vu i saradnici [269] povezuju viši stepen neuređenosti ugljenične strukture sa povećanim prisustvom određenih funkcionalnih grupa (npr. COOH i OH).

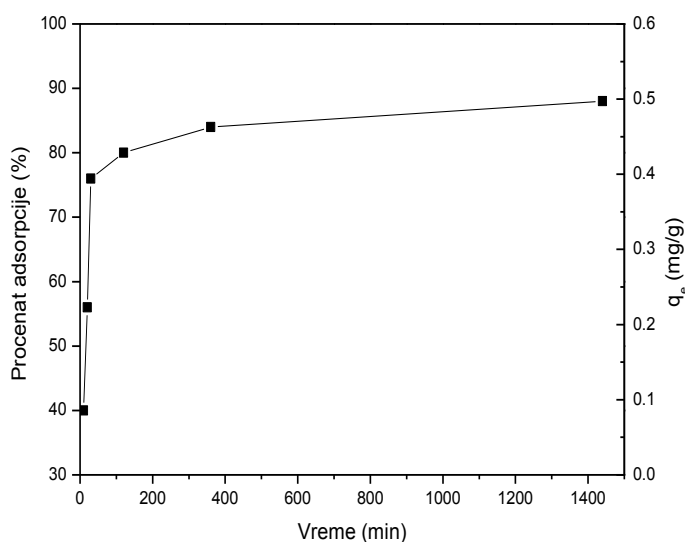
Tabela 5. Parametri raman spektara za čist ugljenični kriogel i kompozit ugljenični kriogel/cerija

Uzorak	Pikovi	Pozicija pikova (cm^{-1})	Poluširina pikova (cm^{-1})	I_D/I_G
CC	D	1348	226	1.65
	G	1620	110	
CC/cerija	D	1350	218	1.31
	G	1610	100	

4.3. Adsorpcija arsena na ugljeničnom kriogelu

4.3.1. Ispitivanje uticaja vremena kontakta na adsorpciju

Najpre su izvedeni eksperimenti kojima je bilo utvrđeno koliko je vremena potrebno da adsorpcija jona As(III) na ugljeničnom kriogelu postigne ravnotežu. Rezultati su prikazani na slici 28., sa koje se jasno vidi da se adsorpcija u prvih 90 minuta odvija brzo, a zatim usporava do uspostavljanja ravnoteže. Ravnoteža je uspostavljena nakon 10 sati, ali je usvojeno da vreme uravnotežavanja bude 24 časa, kako bismo bili sigurni da je proces adsorpcije završen. Promenu u brzini uklanjanja možemo objasniti činjenicom da su u početku sva adsorpciona mesta prazna i da je visoka koncentracija jona As(III) u rastvoru. Kasnije se koncentracija adsorpcionih mesta smanjuje, kao i koncentracija jona As(III) u rastvoru, pa se samim tim smanjuje i brzina adsorpcije. Slična kinetika adsorpcije je prikazana i u literaturi kada su kao adsorbenti za As(III) jone korišćeni kompozit kriogel/Fe-Al oksidi i nanočestice cerijum-oksida [196, 274].



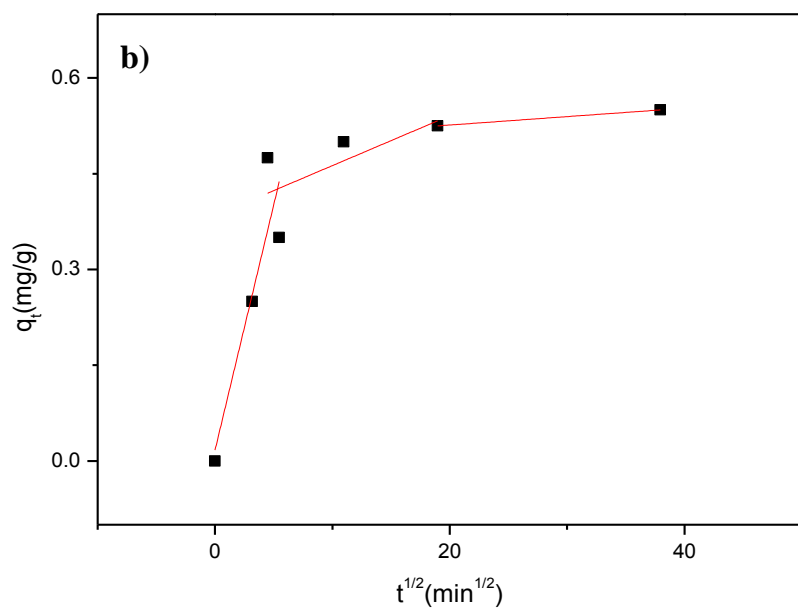
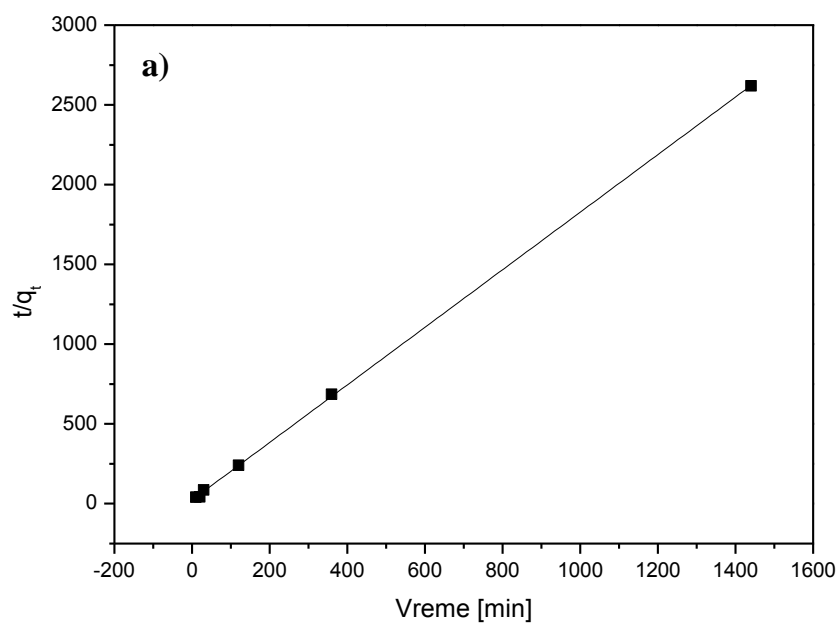
Slika 28. Kinetika adsorpcije jona As(III) na ugljeničnom kriogelu prikazana kao procenat adsorpcije i količina adsorbovane supstance, q_e , u zavisnosti od vremena, $C_0 = 10$ mg/l, $V = 25$ ml, $m = 100$ mg, $pH = 5,5$

U cilju utvrđivanja mehanizma adsorpcije i stupnja koji određuje ukupnu brzinu adsorpcionog procesa eksperimentalni rezultati su fitovani korišćenjem četiri teorijska linearizovana kinetička modela: model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda, model međučestične difuzije i model Elovich – hemisorpcija.

Na osnovu poređenja vrednosti koeficijenata linearne regresije, r^2 , svih pomenutih modela, za opisivanje adsorpcije As(III) jona na ugljeničnom kriogelu odabran je kinetički model koji je nakon fitovanja postigao najbolje poklapanje eksperimentalnih rezultata sa teorijom, a to je kinetički model pseudo-drugog reda (slika 29. a)), za koji je dobijeno da je $r^2 = 0,9999$ (tabela 6.). Dobijeni model međučestične difuzije je multi-linearan, drugi i treći linearni deo ne prolaze kroz koordinatni početak (slika 29. b)). Najsporiji stupanj, odnosno onaj koji kontroliše brzinu adsorpcionog procesa, je difuzija u porama adsorbenta. Grafici za kinetički model pseudo-prvog reda i za Elovich model za adsorpciju arsena na ugljeničnom kriogelu su dati u Prilogu I (slike 1. i 2.)

Tabela 6. Parametri kinetičkih modela adsorpcije

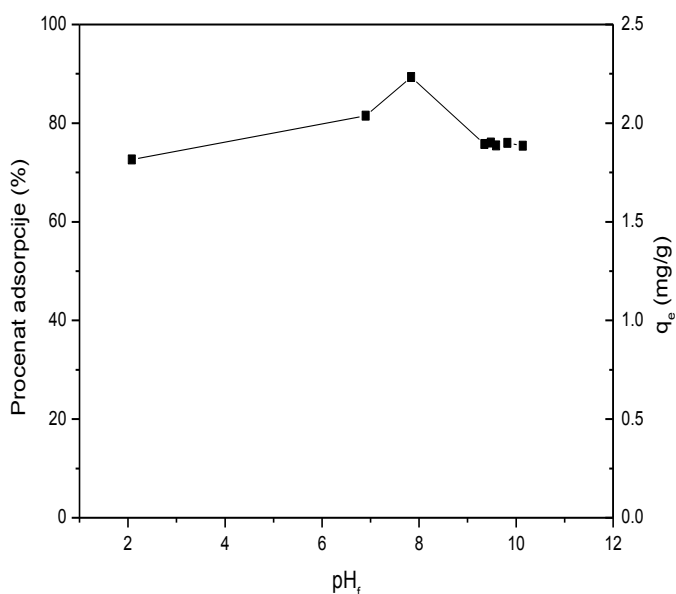
Kinetički model	Parametar	Vrednost
Model pseudo-prvog reda	k_1 (min^{-1})	-0,0057
	r^2	0,6827
Model pseudo-drugog reda	k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	0,14
	r^2	0,9999
	$q_{e,\text{cal}}$	0,554
Model međučestične difuzije	k_{i1} ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	0,07685
	k_{i2} ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	0,00782
	k_{i3} ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	0,00132
Elovich model	α ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	11,9114
	β (g mg^{-1})	0,0755
	r^2	0,6661



Slika 29. Kinetički modeli za adsorpciju arsena na ugljeničnom kriogelu: a) pseudo-drugi red i b) međučestična difuzija

4.3.2. Ispitivanje uticaja pH rastvora na adsorpciju

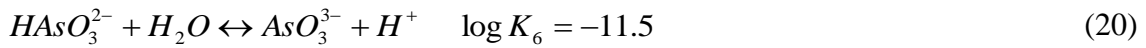
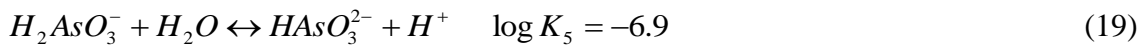
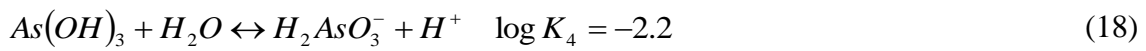
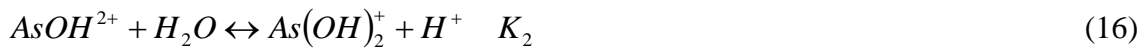
pH vrednost rastvora je uopšteno veoma važan parametar koji utiče na proces adsorpcije. Kako ravnotežna količina adsorbovanih jona zavisi od ravnotežne pH vrednosti, rezultati su predstavljeni u funkciji od krajnje (ravnotežne) pH vrednosti rastvora na slici 30. Procenat adsorpcije As(III) jona na ugljeničnom kriogelu je skoro konstantan u celom opsegu testiranih pH vrednosti. Porast u procentu adsorpcije se uočava na pH vrednosti $pH \approx 8$. Slični rezultati su prikazani u literaturi [169, 274-276]. Kako Kacojanis i Zubulis [277] navode, pH vrednost rastvora bi morala da bude iznad 7,0 kako bi arsenitni joni bili efikasno uklonjeni, što odgovara optimalnoj vrednosti za uklanjanje As(III) jona dobijenoj u ovom radu.



Slika 30. Uticaj pH vrednosti rastvora na procenat adsorpcije i adsorpcioni kapacitet, q_e , pri adsorpciji As(III) jona na ugljeničnom kriogelu; $C_0 = 10$ mg/l, $V = 25$ ml, $m = 100$ mg, $t = 24$ h.

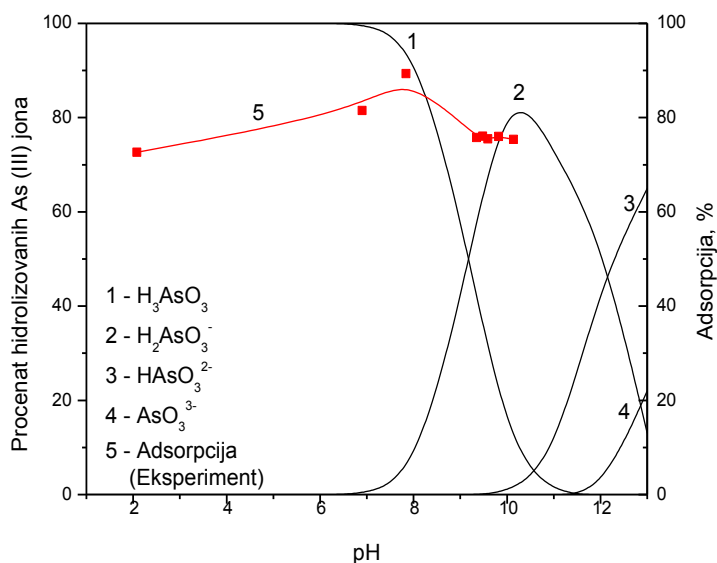
Imajući u vidu da promena pH vrednosti rastvora utiče na proces hidrolize arsen(III) jona i na površinske osobine adsorbenta, procenat adsorpcije As(III) jona na ugljениčnom kriogelu pri različitim pH vrednostima bi trebalo objasniti preko različite koncentracije i raspodele hidrolitičkih vrsta arsenita i tačke nultog naelektrisanja ugljениčnog kriogela.

Procenat arsenitnih hidrolitičkih vrsta je izračunat preko sledećih konstanti stabilnosti [278]:



Brzina prve tri reakcije je toliko velika da se smatra da ne utiče na proces hidrolize i zbog toga njihove konstante stabilnosti nisu izračunate.

Hidroliza jona zavisi od koncentracije rastvora i pH vrednosti. Na slici 31. je prikazana raspodela različitih hidrolitičkih vrsta As(III) u funkciji od pH vrednosti, kao i procenat adsorpcije As(III) jona, radi poređenja.



Slika 31. Poređenje uticaja pH vrednosti na adsorpciju As(III) jona na ugljeničnom kriogelu i na procenat hidrolizovanih As(III) jona; $C_0 = 10 \text{ mg/l}$, $V = 25 \text{ ml}$, $m = 100 \text{ mg}$, $t = 24 \text{ h}$.

Upoređivanjem eksperimentalnih rezultata i dijagrama raspodele hidrolitičkih vrsta As(III) jona na slici 31. može se zaključiti da su na površini ugljeničnog kriogela As(III) joni adsorbovani kao H_3AsO_3 u čitavoj ispitivanoj oblasti pH vrednosti i kao $H_2AsO_3^-$ pri pH vrednostima iznad 7. Činjenica da se As(III) uglavnom adsorbuje kao neutralan molekul, potvrđuje da brzinu adsorpcije diktira difuzija u porama adsorbenta.

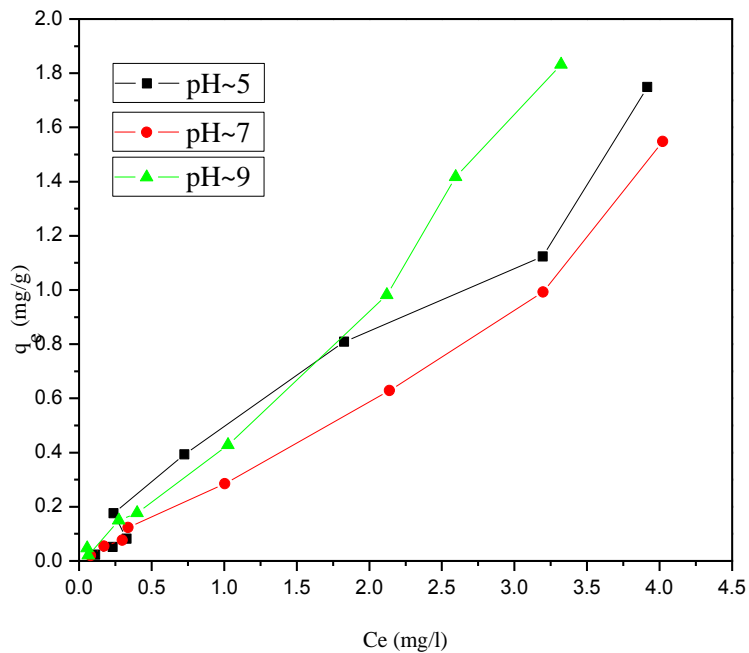
Uzimajući u obzir tačku nultog naelektrisanja, površina ugljeničnog kriogela je pozitivno naelektrisana na pH vrednosti ispod 10, a negativno na pH vrednosti iznad 10. Ako posmatramo procenat uklanjanja As(III) jona, možemo zaključiti da površinsko naelektrisanje materijala ima uticaj na adsorpciju. Na vrednosti $pH \approx 2$, interakcijom pozitivno naelektrisane površine ugljeničnog kriogela i neutralnog molekula arsenitne kiseline došlo je do vrednosti adsorpcije od 72%. Na vrednosti $pH \approx 8$, kada i anjoni $H_2AsO_3^-$ stupaju u interakciju, procenat adsorpcije je bio viši (89,33%). Na $pH > 10$, gde se očekuje odbijanje $H_2AsO_3^-$ anjona i negativno neelektrisane površine ugljeničnog kriogela, registrovan je niži procenat adsorpcije (70,3%).

Literaturni podaci pokazuju da hidroliza jona počinje na nižim pH vrednostima u prisustvu čvrste faze, u ovom slučaju adsorbenta [279]. Shodno tome, hidroliza As(III) jona počinje na nižim vrednostima pH kada se nađe u sistemu sa ugljeničnim kriogelom. Maksimum adsorpcije na pH vrednosti u opsegu 7-8 ukazuje da je pozitivno naelektrisana površina ugljeničnog kriogela privukla negativne H_2AsO_3^- jone. Ovo ukazuje na afinitet vezivanja As(III) jona na površini ugljeničnog kriogela, verovatno putem disperzionih interakcija ili elektrostatskim privlačenjem.

4.3.3. Određivanje adsorpcionih izotermi

Adsorpcione izoterme, koje predstavljaju zavisnost mase adsorbovanih jona po jedinici mase adsorbenta od ravnotežne koncentracije, određene su za tri različite pH vrednosti rastvora (5, 7 i 9) i prikazane na slici 32. Vidi se da je koncentracija adsorbovanih jona slična za pH vrednosti 5 i 7, odnosno da su adsorpcione izoterme slične za navedene pH vrednosti, dok se izoterma za pH vrednost 9 neznatno razlikuje. Ovo potvrđuje rezultate dobijene ispitivanjem uticaja pH na proces adsorpcije As(III) jona na površini ugljeničnog kriogela.

Prema literaturnim podacima [204], adsorpcione izoterme As(III) jona na površini ugljeničnog kriogela se mogu svrstati u tip L, podtip 3. Oblik izotermi pokazuje da je adsorpcija efikasnija pri višim koncentracijama adsorbata, kao i da su interakcije disperzije dominantne u adsorpciji As(III) jona, što je karakteristika fizičke adsorpcije. Ovaj zaključak je veoma važan obzirom da je desorpcija fizički adsorbovanih vrsta lakša i da omogućava bržu regeneraciju adsorbenta.



Slika 32. Adsorpcione izoterme As(III) jona na ugljeničnom kriogelu za različite pH vrednosti rastvora; $C_0 = 0,25 - 10$ mg/l, $V = 25$ ml, $m = 100$ mg, $t = 24$ h.

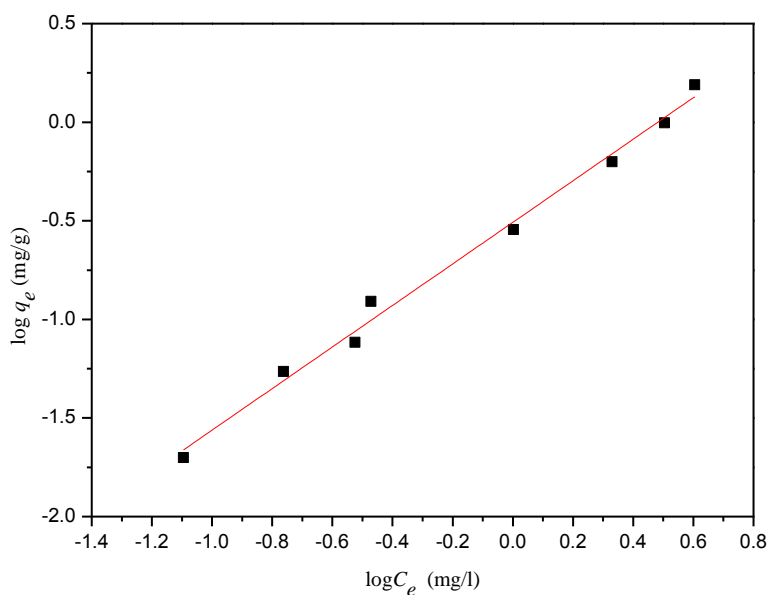
Adsorpcioni kapacitet ugljeničnog kriogela za As(III) jone izračunat je na osnovu napred navedene jednačine (6). Za najveću početnu koncentraciju arsena u rastvora dobijeni su sledeće vrednosti adsorpcionih kapaciteta: 1,75 mg/g, 1,55 mg/g i 1,83 mg/g za pH vrednosti 5, 7 i 9 respektivno.

U cilju što boljeg opisivanja adsorpcije As(III) jona na ugljeničnom kriogelu, ispitano je slaganje eksperimentalnih rezultata sa sledećim linearnim modelima adsorpcionih izoterma – Langmuir, Freundlich i Temkin.

Za svaki od navedenih linearnih modela izoterma konstruisan je odgovarajući grafik koji je potom linearno fitovan sa eksperimentalnim podacima. Kriterijum za određivanje najboljeg poklapanja sa odgovarajućim modelom jeste koeficijent linearne regresije, r^2 , dobijen nakon fitovanja (tabela 7). Najbolje se pokazao Freundlich-ov model (slika 33). Freundlich-ov model pretpostavlja postojanje energetski heterogenih adsorpcionih centara na površini adsorbenta, što je u saglasnosti sa činjenicom da su tačka nultog naelektrisanja i izoelektrična tačka ugljeničnog kriogela različite vrednosti.

Tabela 7. Vrednosti koeficijenta linearne regresije dobijenih nakon fitovanja eksperimentalnih podataka sa linearnim modelima apsorpcionih izoterme

Model adsorpcione izoterme	Vrednost koeficijenta linearne regresije, r^2		
	pH = 5	pH = 7	pH = 9
Langmiur	0,137	0,2842	0,0346
Freundlich	0,9277	0,9924	0,9715
Temkin	0,8694	0,7754	0,7604



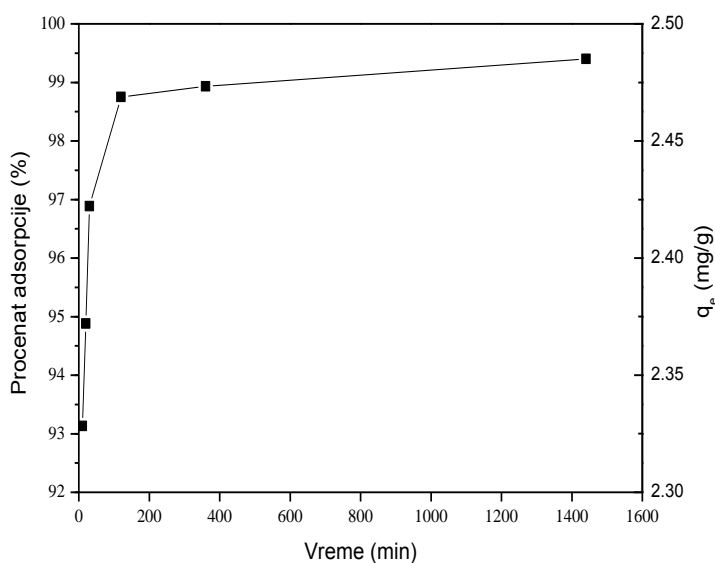
Slika 33. Freundlich-ov model izoterme za adsorpciju arsena na ugljeničnom kriogelu, pH=7

Freundlich-ov model izoterme za adsorpciju arsena na ugljeničnom kriogelu za pH vrednosti 5 i 9, kao i svi grafici Langmuir-ovog i Temkin-ovog modela izoterme za adsorpciju arsena na ugljeničnom kriogelu su dati u Prilogu I (slike 3-10.).

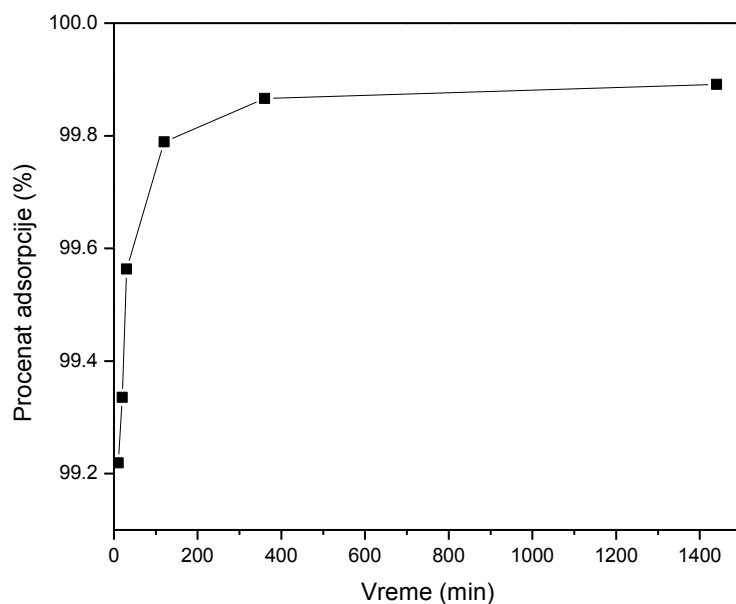
4.4. Adsorpcija arsena na kompozitu ugljenični kriogel/cerija

4.4.1. Ispitivanje uticaja vremena kontakta na adsorpciju

Prilikom ispitivanja mogućnosti primene kompozita ugljenični kriogel/cerija za uklanjanje arsena iz vodenih rastvora, najpre je utvrđeno koliko je vremena potrebno da adsorpcija jona As(III) na kompozitu ugljenični kriogel/cerija postigne ravnotežu. Rezultati su prikazani na slici 34. i jasno je da se adsorpcija odvija veoma brzo. U prvih 10 minuta uklonjeno je preko 93% jona As(III). Uzeto je da vreme uravnotežavanja bude 24 sata da bismo bili sigurni da je ravnoteža uspostavljena. Slični rezultati za uklanjanje arsenita iz vode pomoću materijala sa cerijom su pronađeni u literaturi [165, 280].



Slika 34. Kinetika adsorpcije jona As(III) na kompozitu ugljenični kriogel/cerija sa 10% masenog udela cerije prikazana kao procenat adsorpcije i količina adsorbovane supstance, q_e , u zavisnosti od vremena, $C_0=10$ mg/l, $V = 25$ ml, $m = 100$ mg, $pH = 5,5$.

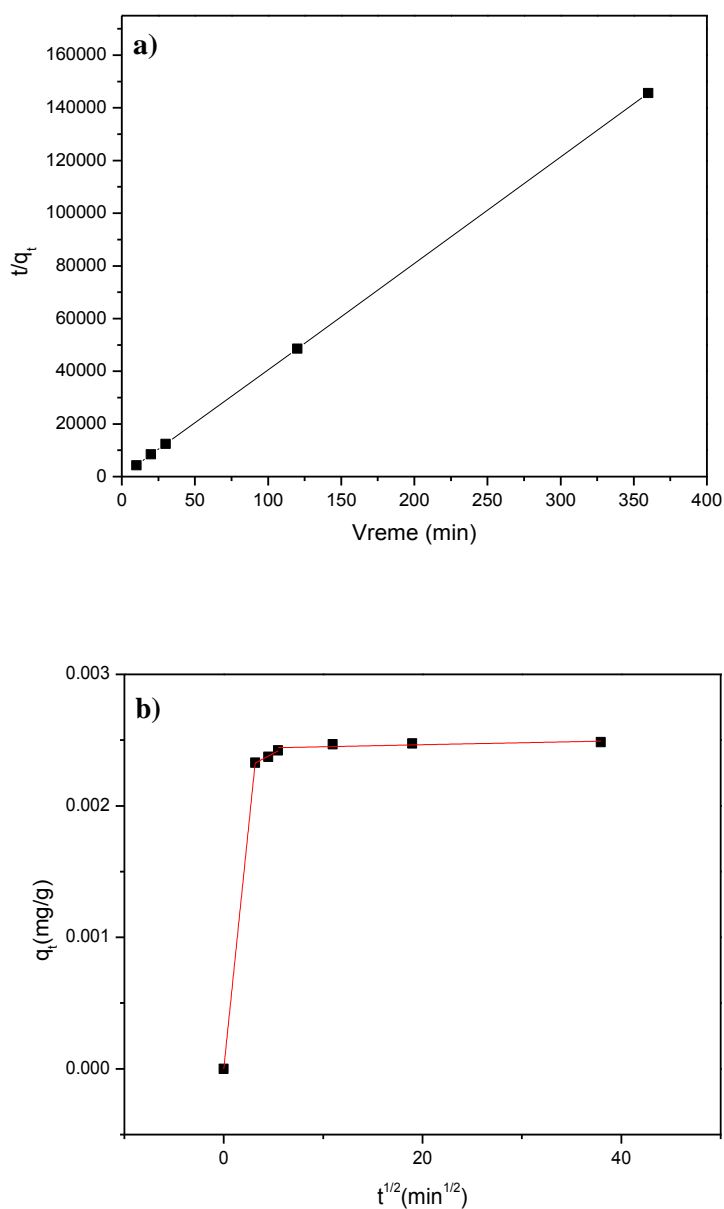


Slika 35. Kinetika adsorpcije jona As(III) na kompozitu ugljenični kriogel/cerija sa 20% masenog udela cerije, $C_0 = 10 \text{ mg/l}$, $V = 25 \text{ ml}$, $m = 100 \text{ mg}$, $\text{pH} = 5,5$.

Na slici 35. su prikazani rezultati kinetike adsorpcije arsenitnih jona na kompozitu ugljenični kriogel/cerija sa 20% masenog udela cerije. Rezultati su slični rezultatima adsorpcije na kompozitu sa 10% masenog udela cerije. Kompozit sa 10% masenog udela cerije je nakon 24 časa uklonio 99,4% prisutnih arsenitnih jona, a kompozit sa 20% masenog udela cerije je za isto vreme uklonio preko 99,8% prisutnih As(III) jona. Razlika u adsorpciji od 0,4% nije značajna i zbog toga je odlučeno da se sledeći eksperimenti ispitivanja adsorpcije arsena rade samo sa kompozitom sa 10% masenog udela cerije, radi uštede CeO_2 . Iako se SPRT metodom za sintezu cerije ostvaruje znatna ušteda vremena i energije, polazne sirovine su relativno skupe. Stoga je cilj koristiti manji udeo cerije u kompozitu, kako bismo ostvarili ekonomsku uštedu.

U cilju utvrđivanja mehanizma adsorpcije i stupnja koji određuje ukupnu brzinu adsorpcionog procesa eksperimentalni rezultati su fitovani korišćenjem četiri teorijska linearizovana kinetička modela: model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda, model međučestične difuzije i model Elovich – hemisorpcija. Na osnovu poređenja vrednosti koeficijenata linearne regresije, r^2 , svih pomenutih modela, za opisivanje

adsorpcije As(III) jona na kompozitu ugljenični kriogel/cerija odabran je kinetički model koji je nakon fitovanja postigao najbolje poklapanje eksperimentalnih rezultata sa teorijom, a to je kinetički model pseudo-drugog reda (slika 36.), za koji je dobijeno da je $r^2 = 1$ (tabela 8.). Vrednosti konstanti brzine međučestične difuzije ukazuju da je najsporiji stupanj procesa adsorpcije difuzija u porama kompozita ugljenični kriogel/cerija. Grafici ostalih korišćenih modela su dati u Prilogu I (slike 11. i 12.)



Slika 36. Kinetički modeli za adsorpciju arsena na kompozitu ugljenični kriogel/cerija: a) pseudo-drugi red i b) međučestična difuzija

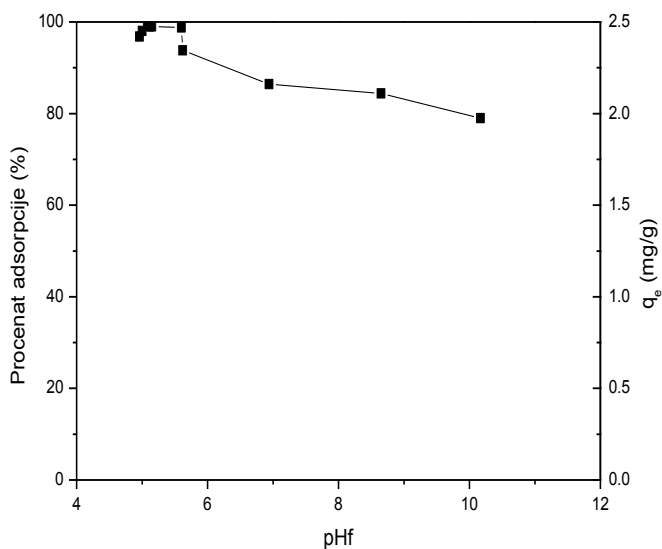
Tabela 8. Parametri kinetičkih modela adsorpcije

Kinetički model	Parametar	Vrednost
Model pseudo-prvog reda	k_1 (min^{-1})	0,0067
	r^2	0,7204
Model pseudo-drugog reda	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	582,1771
	r^2	1
Model međučestične difuzije	k_{i1} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) $\cdot 10^4$	7,36292
	k_{i2} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) $\cdot 10^5$	4,01492
	k_{i3} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) $\cdot 10^6$	1,52327
Elovich model	α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	1,9149
	β (g/mg)	4,0359
	r^2	0,8677

4.4.2. Ispitivanje uticaja pH rastvora na adsorpciju

Poznato je da pH vrednost rastvora utiče na adsorpcioni proces zbog činjenice da se vodonični i hidroksilni joni lako sorbuju. Takođe, pH vrednost utiče i na stepen disocijacije adsorbata, što se odražava na proces adsorpcije. Zbog toga je ispitan uticaj pH vrednosti rastvora na procenat uklanjanja arsenitnih jona. Procenat adsorpcije arsenitnih jona na kompozitu ugljenični kriogel/cerija u zavisnosti od finalne pH vrednosti rastvora je prikazan na slici 37. Vidi se da pH vrednost više utiče na količinu adsorbovanih As(III) jona, nego u slučaju čistog CC-a. Maksimalni procenat adsorpcije je postignut na pH vrednosti oko 5 i postepeno opada kako pH vrednost raste. Ovo je u saglasnosti sa literaturnim podacima [165, 222, 280]. Procenat adsorpcije As(III) jona na čistom ugljeničnom kriogelu takođe se nije značajno razlikovao u celoj oblasti finalnih pH vrednosti, sem jednog porasta od 15% u odnosu na ostale vrednosti na pH vrednosti između 7 i 8. Razlika u optimalnim pH vrednostima kod CC-a i kompozita

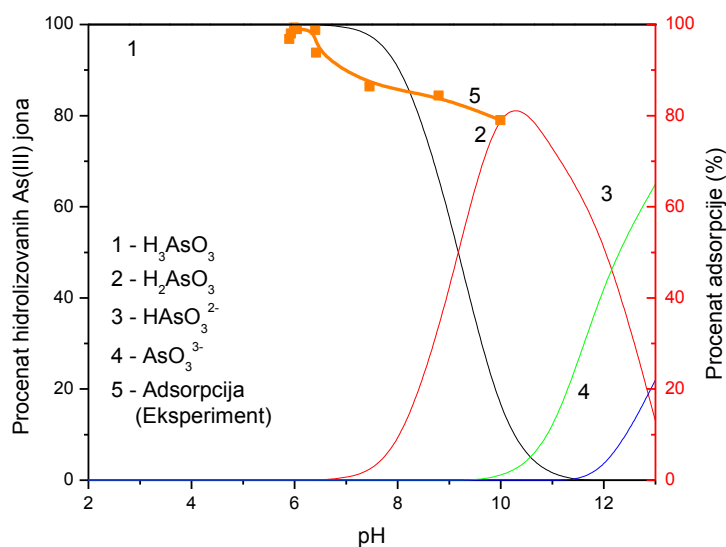
CC/cerija je posledica smanjenja količine naelektrisanja na površini kompozitnog materijala. Uviđa se da je kod oba sintetisana materijala optimalna pH vrednost tačno dve pH jedinice niža od pH_{TNN} .



Slika 37. Uticaj pH vrednosti rastvora na procenat adsorpcije i adsorpcioni kapacitet, q_e , pri adsorpciji As(III) jona na kompozitu ugljenični kriogel/cerija; $C_0 = 10$ mg/l, $V = 25$ ml, $m = 100$ mg, $t = 24$ h.

Kao i u slučaju čistog ugljeničnog kriogela, promena pH vrednosti rastvora ima efekta na interakcije između arsenitnih jona i površine adsorbenta, obzirom da utiče na raspodelu različitih hidrolitičkih vrsta arsenitne kiseline, kao i na površinsko naelektrisanje adsorbenta. Zbog toga je procenat adsorpcije As(III) jona na kompozitu ugljenični kriogel/cerija pri različitim pH vrednostima objašnjen preko različite koncentracije i raspodele hidrolitičkih vrsta arsenita i tačke nultog naelektrisanja kompozita ugljenični kriogel/cerija.

Kao što je već navedeno, hidroliza jona zavisi od koncentracije rastvora i pH vrednosti. Na slici 38. je prikazana raspodela različitih hidrolitičkih vrsta As(III) u funkciji od pH vrednosti, kao i procenat adsorpcije As(III) jona na kompozitu ugljenični kriogel/cerija, radi poređenja. Procenat arsenitnih hidrolitičkih vrsta je izračunat preko konstanti stabilnosti koje su prikazane jednačinama (15-20).



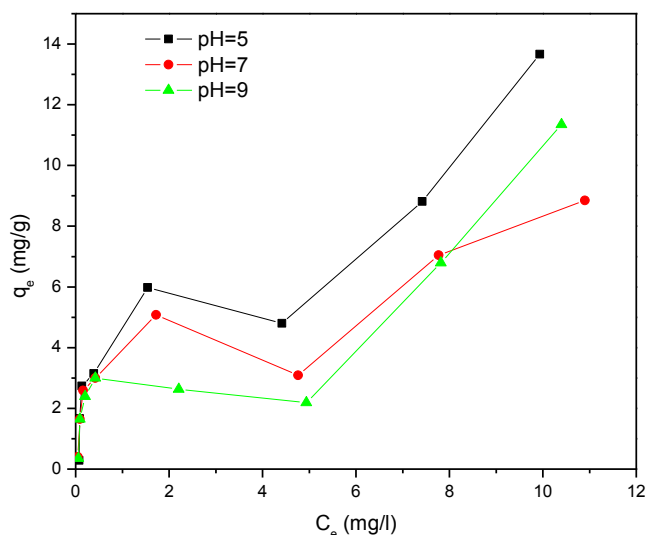
Slika 38. Poređenje uticaja pH vrednosti na adsorpciju As(III) jona na kompozitu ugljenični kriogel/cerija i na procenat hidrolizovanih As(III) jona; $C_0 = 10 \text{ mg/l}$, $V = 25 \text{ ml}$, $m = 100 \text{ mg}$, $t = 24 \text{ h}$.

Upoređivanjem eksperimentalnih rezultata i dijagrama raspodele hidrolitičkih vrsta As(III) jona na slici 38. uviđa se da su na površini kompozita ugljenični kriogel/cerija As(III) joni adsorbovani kao neutralni molekul arsenitne kiseline (H_3AsO_3) i kao jon $H_2AsO_3^-$ u čitavoj ispitivanoj oblasti pH vrednosti.

Kao što je ranije rečeno, hidroliza As(III) jona počinje na nižim vrednostima pH kada se nađe u sistemu sa ugljeničnim kriogelom, pa je, shodno tome, tako i u sistemu sa kompozitom ugljenični kriogel/cerija. U ovom slučaju to znači da se negativno naelektrisani $H_2AsO_3^-$ joni mogu naći i na pH vrednostima nižim od 7. Sa druge strane, površinsko naelektrisanje adsorbenta utiče na proces adsorpcije. Za kompozit ugljenični kriogel/cerija utvrđeno je da je tačka nultog naelektrisanja na pH vrednosti oko 7, što znači da je njegova površina pozitivno neelektrisana na pH vrednosti ispod 7, a negativno na pH vrednosti iznad 7. Stoga će procenat adsorpcije negativno neelektrisanih arsenitnih jona biti viši na pH vrednostima ispod pH_{TNN} . Može se reći da je stupanj koji određuje brzinu adsorpcije zapravo proces difuzije adsorbata unutar pora adsorbenta.

4.4.3. Određivanje adsorpcijskih izoterma

Na slici 39. su prikazane adsorpcijske izoterme, koje predstavljaju zavisnost mase adsorbovanih jona po jedinici mase adsorbenta od ravnotežne koncentracije, i koje smo odredili za tri različite pH vrednosti rastvora (pH = 5, 7 i 9). Maksimalni adsorpcijski kapacitet je postignut za pH = 5, što je u skladu sa zaključkom da se arsenitna kiselina uglavnom sorbuje u obliku neutralnog molekula, koji je, prema dijagramu specijacije hidrolitičkih As vrsta, na toj pH vrednosti dominantan u rastvoru.



Slika 39. Adsorpcijske izoterme As(III) jona na kompozitu ugljenični kriogel/cerija za različite pH vrednosti rastvora; $C_0 = 0,25 - 14$ mg/l, $V = 25$ ml, $m = 5$ mg, $t = 24$ h.

Prema literaturnim podacima [204], izoterme se mogu svrstati u tip H, podtip 3. Oblik izoterma pokazuje da su jake interakcije između adsorbenta i adsorbata, kao i da na višim ravnotežnim koncentracijama postoji višeslojna adsorpcija. Manji pad adsorpcije u oblasti ravnotežnih koncentracija između 3 i 6 mg/l se može objasniti promenom orijentacije i/ili lateralnim interakcijama adsorbovanih jona.

Vrednosti adsorpcijskih kapaciteta dobijeni za maksimalnu početnu koncentraciju su 13,665 mg/g, 8,85 mg/g i 11,35 mg/g za pH vrednosti 5, 7 i 9 respektivno.

Ako uporedimo sa adsorpcijom na čistom ugljениčnom kriogelu, masa adsorbenta je smanjena 20 puta, a adsorpcioni kapacitet je porastao, u zavisnosti od početne pH vrednosti od 5 do 7 puta. Ovo je značajan rezultat sa aspekta primene materijala i pokazuje da modifikacija ugljениčnog kriogela cerijom poboljšava adsorpcione karakteristike materijala za uklanjanje arsena.

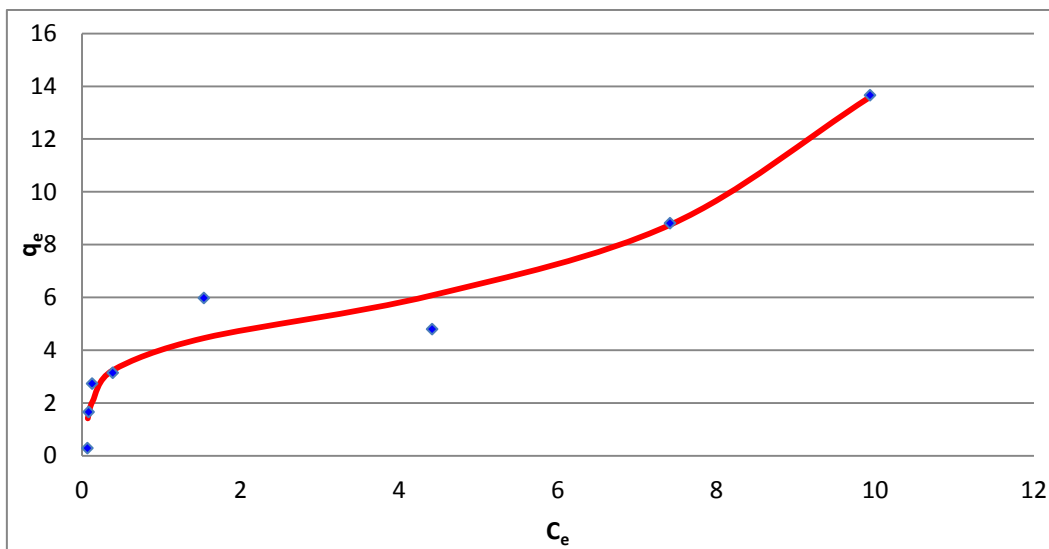
U cilju što boljeg opisivanja adsorpcije As(III) jona na kompozitu ugljениčni kriogel/cerija, ispitano je slaganje eksperimentalnih rezultata sa sledećim linearnim modelima adsorpcionih izoterma - Langmuir, Freundlich, Temkin, a kada linearno fitovanje nije dalo zadovoljavajuće slaganje, ispitano je i slaganje eksperimentalnih rezultata sa nelinearnim modelima adsorpcionih izoterma - Brunauer-Emmett-Teller, MacMillan-Teller i Frenkel-Halsey-Hill.

Za svaki od navedenih linearnih modela izoterma konstruisan je odgovarajući grafik koji je potom linearno fitovan sa eksperimentalnim podacima. Ovi grafici su prikazani u Prilogu I (slike 13-21.). Kriterijum za određivanje najboljeg poklapanja sa odgovarajućim modelom jeste koeficijent linearne regresije, r^2 , dobijen nakon fitovanja (tabela 9.). Što je vrednost koeficijenta linearne regresije bliža jedinici, poklapanje je bolje. Iz tabele 9. vidimo da nijedna vrednost koeficijenta linearne regresije nije bliska jedinici, stoga zaključujemo da linearni modeli ne daju dobro slaganje eksperimentalnih podataka sa teorijskim modelom.

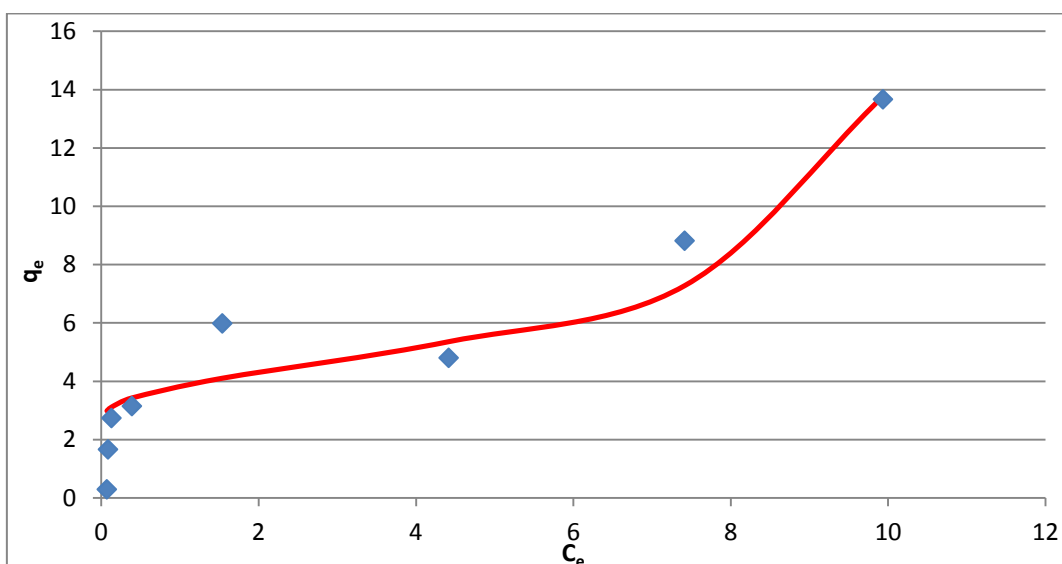
Tabela 9. Vrednosti koeficijenata linearne regresije dobijenih nakon fitovanja eksperimentalnih podataka (za pH=5) sa linearnim modelima adsorpcionih izoterma

Model adsorpcione izoterme	Vrednost koeficijenta linearne regresije, r^2
Langmuir	0,7168
Freundlich	0,7334
Temkin	0,7781

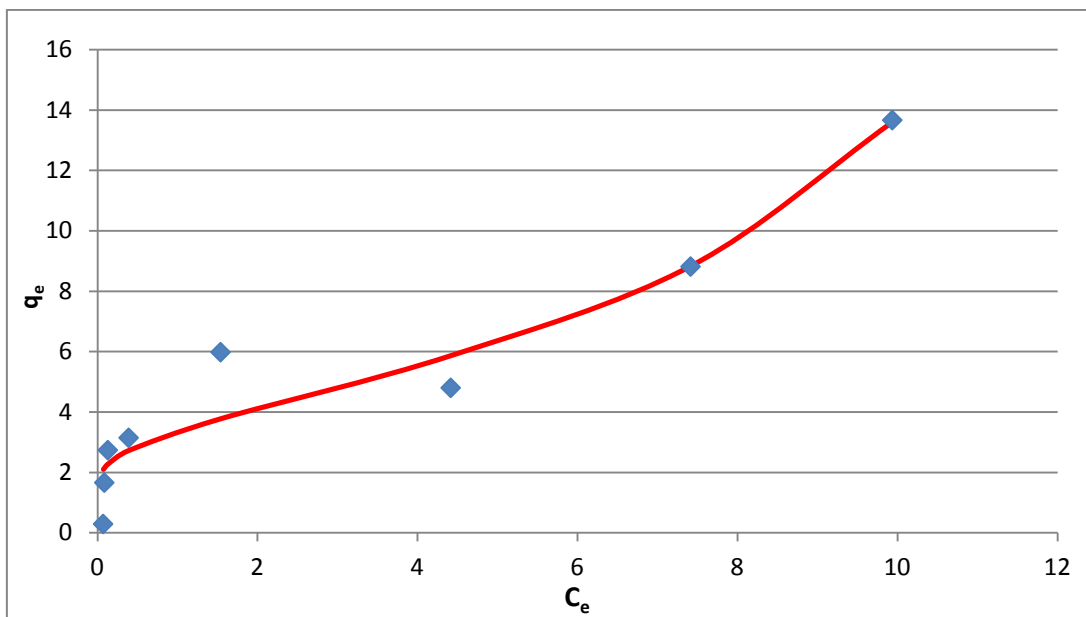
Zatim su za upoređivanje sa eksperimentalnim podacima korišćeni nelinerani modeli adsorpcionih izoterma - Brunauer-Emmett-Teller, MacMillan-Teller i Frenkel-Halsey-Hill, koji se odnose na višeslojnu fizisorpciju (slike 40.-42.).



Slika 40. Fitovanje eksperimentalnih podataka za pH=5 sa modelom BET izoterme (simboli – eksperimentalni podaci, linija – BET jednačina)



Slika 41. Fitovanje eksperimentalnih podataka za pH=5 sa modelom MET izoterme (simboli – eksperimentalni podaci, linija – MET jednačina)

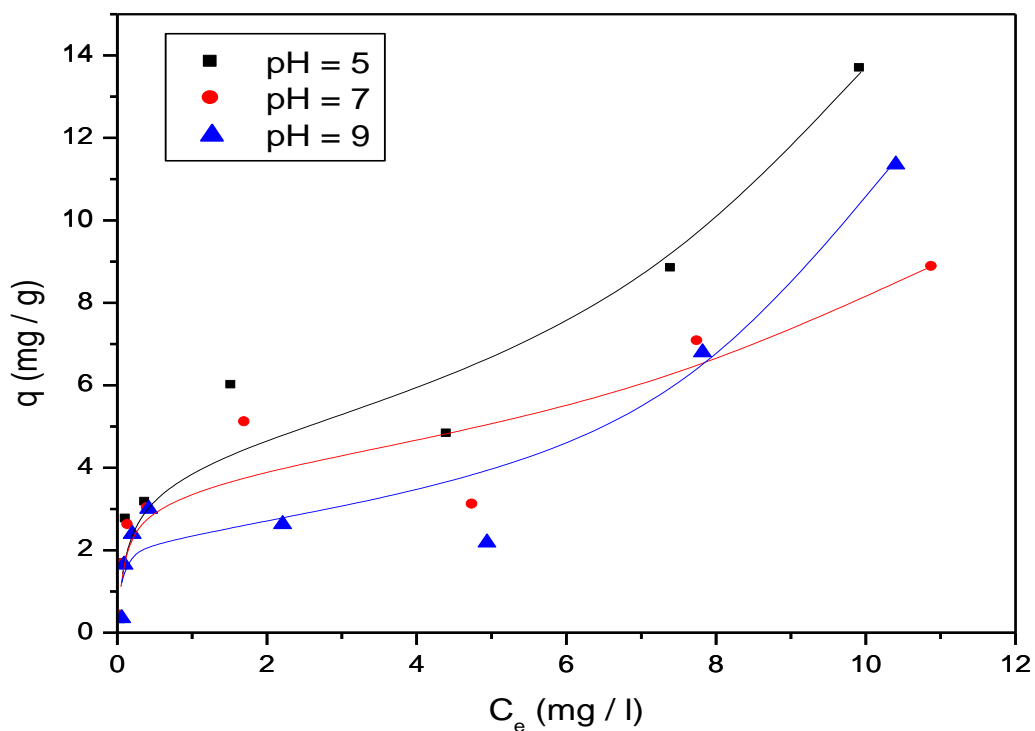


Slika 42. Fitovanje eksperimentalnih podataka za pH=5 sa modelom FHH izoterme (simboli – eksperimentalni podaci, linija – FHH jednačina)

Kao što se vidi sa slika 40., 41. i 42., najbolje poklapanje eksperimentalnih podataka sa teorijskom krivom je dao model BET izoterme za modelovanje adsorpcije iz tečne faze. Vrednosti za q_m , K_S i K_L , na različitim pH su prikazane u Tabeli 10. Prema proračunima, količina adsorbata koja odgovara formiranju monosloja (q_m) se smanjuje sa porastom pH vrednosti rastvora. Takođe, ravnotežna konstanta adsorpcije za prvi sloj (K_S) raste sa porastom pH vrednosti rastvora. Ravnotežna konstanta adsorpcije za više slojeve (K_L) se takođe menja sa promenom pH. U ovom modelu, koncentracija zasićenja tečne faze (C_S (mg/l)) je podesiv parametar i njena vrednost je inverzna vrednosti K_L . Velika razlika između izračunatih vrednosti C_S (tabela 10.) i vrednosti koncentracije zasićenja NaAsO_3 u vodenom rastvoru (156 g/100 ml) potvrđuje da se vrednost pritiska zasićenja u originalnoj BET jednačini za gasnu fazu ne može zameniti koncentracijama zasićenja adsorbata za tečnu fazu.

Tabela 10. Vrednosti q_m , K_S i K_L iz BET modela adsorpcione izoterme na različitim pH vrednostima

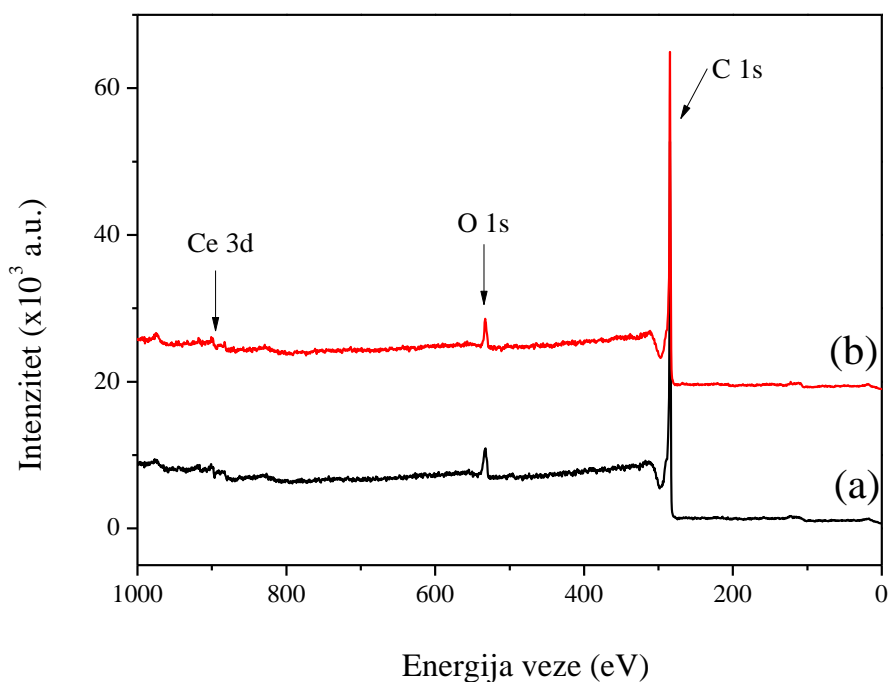
	pH = 5	pH=7	pH=9
q_m (mg/g)	4.34	3.76	2.37
K_S (mg/l) ⁻¹	6.67	8.48	17.12
K_L (mg/l) ⁻¹	0.069	0.054	0.076
C_s (mg/l)	14.49	18.52	13.16



Slika 43. Korelacija eksperimentalnih rezultata adsorpcije As(III) na kompozitu ugljenični kriogel/cerija sa modelom BET izoterme za adsorpciju iz tečne faze (simboli – eksperimentalni podaci, linije – BET jednačina)

4.4. Primena metode fotoelektronske spektroskopije X-zracima

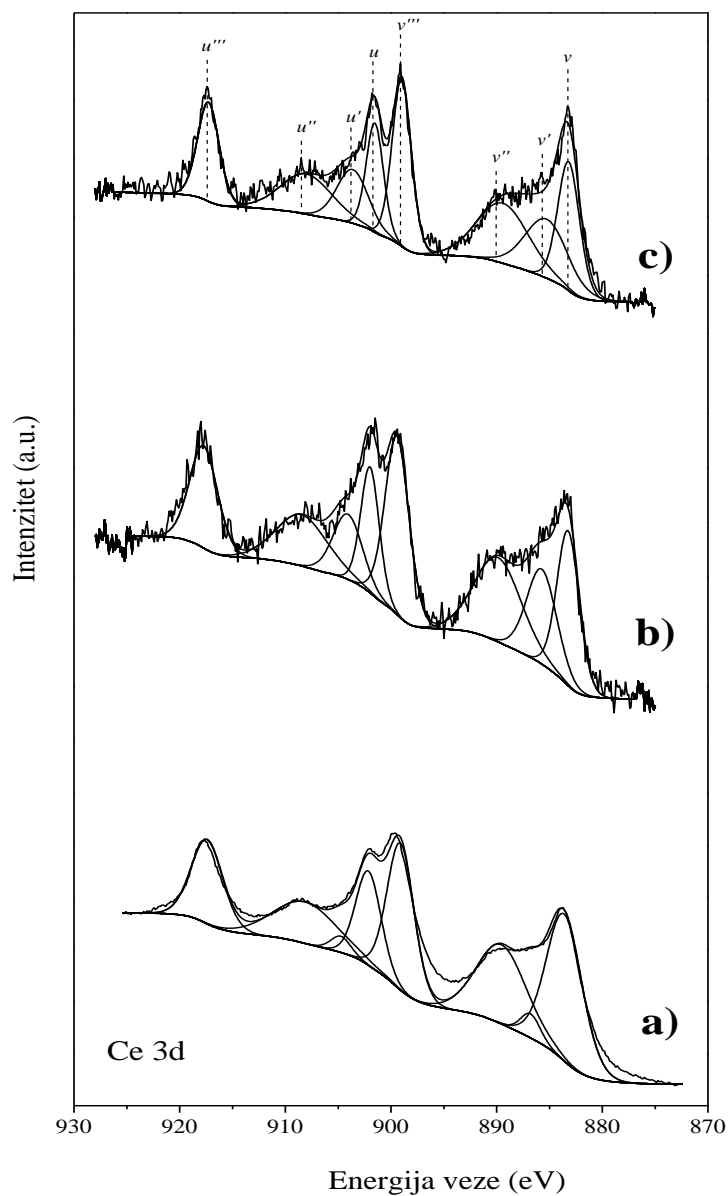
Metoda fotoelektronske spektroskopije izazvane X-zracima (XPS) primenjena je kako bi se potvrdilo prisustvo arsena u adsorbentima nakon procesa adsorpcije i kako bismo odredili oksidaciono stanje arsena i cerije. Dobijeni rezultati mogu biti od izuzetne važnosti za razumevanje mehanizma adsorpcije arsena na kompozitu ugljenični kriogel/cerija. Analizirali smo četiri uzorka: ceriju, ugljenični kriogel nakon procesa adsorpcije arsena, kompozit ugljenični kriogel/cerija i kompozit ugljenični kriogel/cerija sa adsorbovanim jonima arsena. Na slici 44. su prikazani pregledni XPS spektri kompozita ugljenični kriogel/cerija pre i nakon procesa adsorpcije arsena. U spektrima se jasno uočavaju glavne fotoelektronske linije koje su obeležene strelicama i koje pripadaju cerijumu, kiseoniku i ugljeniku. Na žalost, količina adsorbovanih arsenovih jona na površini čistog ugljeničnog kriogela je bila ispod granice detekcije instrumenta.



Slika 44. Pregledni XPS spektar a) kompozita ugljenični kriogel/cerija i b) kompozita ugljenični kriogel/cerija sa adsorbovanim jonima arsena

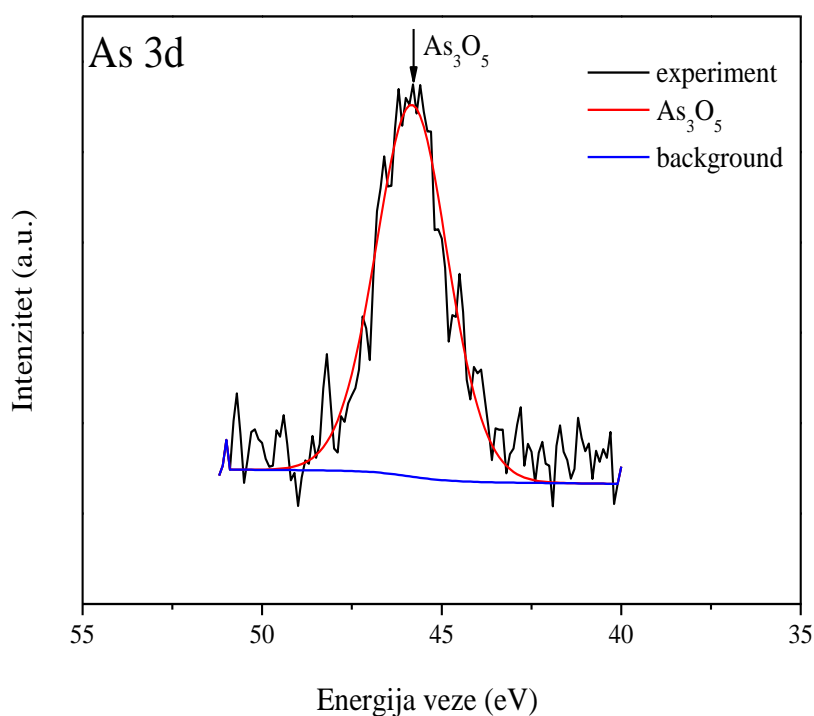
Na slici 45. su prikazani XPS spektri visoke rezolucije linije Ce 3d za ceriju, kao i za kompozit ugljenični kriogel/cerija pre i nakon procesa adsorpcije arsena zajedno sa odgovarajućim fitovanjem. Linija Ce 3d za sva tri uzorka je fitovana sa osam komponenata koje su označene prema dogovoru koji su utvrdili Barougs i saradnici [281]. Po ovom dogovoru komponente označene sa u, u", u''' i v, v", v''' se odnose na $3d_{3/2}$ and $3d_{5/2}$ respektivno i karakteristika su Ce(IV) 3d stanja, dok se komponente u', v' odnose na $3d_{3/2}$ and $3d_{5/2}$ respektivno i karakteristika su Ce(III) 3d stanja. Broj korišćenih komponenti kao i njihov položaj tj. vrednosti energija veze su u skladu sa modelom koji su koristili Murugan i saradnici [282] i Zang i saradnici [283]. Doprinosi koji se nalaze na najvećim vrednostima energija veze tj. na 917,27 eV i 898,42 eV i koji su označeni sa u''' i v''' respektivno, pripisuju se Ce(IV) $3d^9 4f^0 O_2 p^6$ stanju. Prema Mulinsu i saradnicima [284] pojavljivanje satelitskog pika koji je označen sa u''' predstavlja "otisak prsta" jedinjenja koja gradi četvorovalentni cerijum. Dublet u"/v" koji se nalazi na 908,2 eV i 889,42 eV se pripisuje hibridizacijskom stanju Ce(IV) $3d^9 4f^1 O_2 p^5$, dok je dublet u/v koji je na energijama veze od 901,52 eV i 883,17 eV odgovara Ce(IV) $3d^9 4f^2 O_2 p^4$ stanju. Svih ovih šest komponenti pripadaju četvorovalentnom cerijumu. Satelitski pikovi označeni sa u' i v' koji se nalaze na 903,62 eV i 885,27 eV se pripisuju Ce(III) $3d^9 4f^2 O_2 p^5$ stanju. Može se uočiti da su ova dva doprinosa manje intenzivna u poređenju sa doprinosima koji pripadaju Ce(IV). Pored toga dublet u^o/v^o, koji treba da bude na poziciji 899,5 eV i 881,2 eV i koji se pripisuje Ce(III) $3d^9 4f^1 O_2 p^6$ stanju, se ne pojavljuje u spektru Ce3d. Tako se XPS analizom mogu jasno odvojiti doprinosi koji pripadaju Ce(IV) i Ce(III) na osnovu oblika linija koje odgovaraju različitim finalnim stanjima: Ce(IV)= v+v"+v'''+u+u"+u''' i Ce(III)=v'+u'. Na osnovu analize rezultata može se zaključiti da se kod ispitivanih uzoraka cerijum uglavnom nalazi u Ce(IV) oksidacionom stanju i to 80% kod kompozita ugljenični kriogel/cerija pre i nakon tretmana arsenovim jonima dok je kod uzorka CeO₂ taj procenat znatno veći i iznosi 96%. Do ovoga dolazi zbog same strukture ugljeničnog kriogela. π elektron je slobodan i migrira u ravni. Kada se površina ugljeničnog kriogela prekrije slojem cerije, izvestan broj pi elektrona biva privučen i dolazi do redukcije Ce⁴⁺ jona u Ce³⁺ jone. Istovremeno, ova razmena

naelektrisanja dovodi do neutralizacije površinskih funkcionalnih grupa, što je potvrđeno TPD analizom.



Slika 45. XPS spektar Ce3d linije snimljene sa: a) cerije, b) kompozita ugljenični kriogel/cerija i c) kompozita ugljenični kriogel/cerija sa adsorbovanim jonima arsena i odgovarajući fit.

XPS spektar visoke rezolucije linije As3d za kompozit ugljenični kriogel/cerija sa adsorbovanim jonima arsena zajedno sa fitom prikazan je na slici 46. As3d linija je simetrična i može se fitovati na jedan uzan pik na poziciji 45,83 eV, što ukazuje da je u pitanju jedinstvena faza. Mada ne postoje literaturni podaci o energiji veza arsenovih vrsta na kompozitu ugljenični kriogel/cerija, pregledom literature koja se odnosi na jedinjenja arsena ova linija se poklapa sa pozicijom As_3O_5 koju su dobili Nesbit i saradnik [285]. As_3O_5 predstavlja strukturu u čijim se slojevima nalaze i As(III) i As(V) joni vezani sa kiseonikom.



Slika 46. XPS spektar As 3d linije snimljene sa kompozita kriogel/cerija sa adsorbovanim jonima arsena i odgovarajući fit.

Kada se neutralni molekuli H_3AsO_3 adsorbuju na kompozitu ugljenični kriogel/cerija formira se struktura As_3O_5 . Naime, usled brze rekombinacije naelektrisanja i transfera elektrona dolazi do oksidacije adsorbovanih As(III) jona na površini kompozita ugljenični kriogel/cerija do As(V) jona. Ovaj podatak može označavati značajnu uštedu sredstava, s obzirom da se u konvencionalnim tretmanima prečišćavanja vode uobičajeno izvodi preoksidacija As(III) do As(V) pomoću oksidacionih sredstava.

5. ZAKLJUČAK

Karakterizacija materijala

- Sintetisani ugljeni kriogel je mezoporožan materijal, prosečnog radijusa pora $r_p = 14$ nm, specifične površine $S_{BET} = 620$ m²/g. Elektronskom mikroskopijom je potvrđeno da je materijal porožan, da se njegova struktura sastoji od mreže povezanih čestica nanometarskih dimenzija i da su pore nepravilnog oblika.
- Razlika između pH_{IET} i pH_{TNN} od 7 pH jedinica ukazuje na nehomogenu raspodelu površinskog naelektrisanja.
- Rezultati Raman spektroskopije pokazali su da ugljeni kriogel strukturno pripada grupi turbostratičnih karbona.
- Temperaturno programirana desorpcija je pokazala da na površini ugljeničnog kriogela postoje karbonilne, karboksilne i laktonske grupe, a moguće fenolne, etarske i hinonske grupe.
- Kompozit ugljeni kriogel/cerija je mezoporožan materijal, prosečnog radijusa pora $r_p = 7$ nm, specifične površine $S_{BET} = 614$ m²/g što ukazuje da je maseni udeo od 10% cerije uticao na veličinu pora, jer su nanočestice cerije prodrle u pore ugljeničnog kriogela i smanjile vrednost prosečnog radijusa pora. Snimak povratno rasejanih elektrona pokazuje da je raspodela cerije u ugljeničnom kriogelu je veoma homogena.
- Razlika između pH_{TNN} i pH_{IET} kompozita ugljeni kriogel/cerija je znatno manja nego razlika između pH_{TNN} i pH_{IET} čistog ugljeničnog kriogela, što je posledica homogenije raspodele površinskog naelektrisanja.
- Rezultati TPD metode su pokazali smanjenje količine površinskih kiseoničnih grupa skoro 50% kod kompozita ugljeni kriogel/cerija u poređenju sa nemodifikovanim ugljeničnim kriogelom, što je posledica konzumacije kiseonika iz površinskih grupa od strane veoma reaktivne nestehiometrijske cerije.
- FT-IR analiza kompozita ugljeni kriogel/cerija daje gotovo identične infracrvene spektre kao i kod ugljeničnog kriogela u svim frekventnim opsezima što ukazuje da se na površini ova dva materijala nalazi isti tip funkcionalnih grupa.

- Rezultati Raman spektroskopije potvrdili su prisustvo cerije u kompozitu ugljenični kriogel/cerija. Upoređivanje dobijenih parametara Raman spektara čistog ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija je pokazalo poboljšanje strukturnih parametara kompozita ugljenični kriogel/cerija, koje potiče od smanjenja količine površinskih kiseoničnih grupa.

Izvođenje adsorpcije na ugljeničnom kriogelu i kompozitu ugljenični kriogel/cerija

- Praćenjem kinetike adsorpcionog procesa na oba materijala određeno je vreme uravnotežavanja $t = 24\text{h}$. Kinetika prati pseudo II red. Model međučestične difuzije ukazuje da je najsporiji stupanj difuzija u porama adsorbenta.
- Upoređivanjem eksperimentalnih rezultata i dijagrama raspodele hidrolitičkih vrsta As(III) jona može se zaključiti da su na površini sintetisanih materijala As(III) joni adsorbovani kao H_3AsO_3 u čitavoj ispitivanoj oblasti pH vrednosti i kao H_2AsO_3^- pri pH vrednostima iznad 7. Stupanj koji određuje brzinu adsorpcije zapravo je proces difuzije adsorbata unutar pora adsorbenta.
- Poređenjem adsorpcije na oba materijala pokazano je da je adsorpcioni kapacitet kompozita ugljenični kriogel/cerija uvećan u odnosu na adsorpcioni kapacitet čistog ugljeničnog kriogela, u zavisnosti od početne pH vrednosti rastvora od 5 do 7 puta. Istovremeno, masa adsorbenta u eksperimentima dobijanja izoterma adsorpcije As(III) jona na kompozitu ugljenični kriogel/cerija je smanjena 20 puta u odnosu na masu nemodifikovanog ugljeničnog kriogela.
- Adsorpcione izoterme adsorpcije As(III) jona na ugljeničnom kriogelu su slične za sve testirane pH vrednosti što ukazuje da adsorpcija nije u funkciji od pH vrednosti. Oblik izoterma pokazuje da su interakcije disperzije dominantne u adsorpciji As(III) jona, što je karakteristika fizičke adsorpcije, što omogućava bržu regeneraciju adsorbenta. Najbolje poklapanje sa eksperimentalnim podacima pokazuje Freundlich-ov model adsorpcionih izoterma.
- Oblik izoterma adsorpcije As(III) jona na kompozitu ugljenični kriogel/cerija pokazuje da su jake interakcije između adsorbenta i adsorbata, kao i da na višim ravnotežnim koncentracijama postoji višeslojna adsorpcija. Manji pad adsorpcije u

oblasti ravnotežnih koncentracija između 3 i 6 mg/l se može objasniti promenom orijentacije i/ili lateralnim interakcijama adsorbovanih jona.

- Linearni modeli adsorpcionih izoterma nisu dali dobro slaganje eksperimentalnih podataka sa teorijskim modelima za adsorpciju As(III) jona na kompozitu ugljenični kriogel/cerija. Najbolje poklapanje eksperimentalnih podataka sa teorijskom krivom je dao BET nelinearni model izoterme za modelovanje adsorpcije iz tečne faze, koji se odnosi na višeslojnu adsorpciju.
- Metoda fotoelektronske spektroskopije izazvane X-zracima (XPS) pokazuje da se kod ispitivanih uzoraka cerijum uglavnom nalazi u Ce(IV) oksidacionom stanju i to 80% kod kompozita ugljenični kriogel/cerija pre i nakon tretmana arsenovim jonima dok je kod uzorka CeO₂ taj procenat znatno veći i iznosi 96%. Takođe, XPS spektar visoke rezolucije za kompozit ugljenični kriogel/cerija sa adsorbovanim jonima arsena nakon fitovanja pokazuje prisustvo jedinstvene faze As₃O₅, koja predstavlja strukturu u čijim se slojevima nalaze i As(III) i As(V) joni vezani sa kiseonikom. To znači da na površini kompozita ugljenični kriogel/cerija dolazi do oksidacije adsorbovanih As(III) jona do As(V) jona.

Sumiranjem svih dobijenih rezultata moguće je zaključiti da je razvijena jednostavna metoda za sintezu kompozita ugljenični kriogel/cerija koji se pokazao efikasnim za uklanjanje arsena iz vodenih rastvora, čak i pri visokim koncentracijama arsena u rastvoru. Novosintetisani adsorbent ima brzu stopu adsorpcije i zadovoljavajući kapacitet za arsen. Dodatna prednost ovog materijala je da prilikom korišćenja kao adsorbentata nije potreban predtretman u smislu prevođenja As(III) u As(V), što je praksa u konvencionalnim postupcima uklanjanja, što predstavlja i značajnu uštedu. Pored toga, sinteza kompozita ugljenični kriogel/cerija znatno smanjuje utrošak cerije što direktno utiče na cenu koštanja sinteze efikasnog sorbenta na bazi cerije.

LITERATURA

- [1] <https://courses.lumenlearning.com/sanjacinto-atdcoursereview-chemistry1-1/chapter/hybrid-atomic-orbitals/>
- [2] M. Inagaki, K. Feiyu, Carbon Materials Science and Engineering: From Fundamentals to Applications, Tsinghua University Press (2006)
- [3] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books (2006) 1-142.
- [4] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska hemija, I i II, Školska knjiga, Zagreb (1991)
- [5] H.O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. Properties, Processing and Application, Noyes Publications, USA (1993)
- [6] S. Marinković, Z. Laušević, M. Polovina, Savremeni karbonski materijali, Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd, (1999)
- [7] A. Kalijadis, Z. Jovanović, M. Laušević, Z. Laušević, The effect of boron incorporation on the structure and properties of glassy carbon, Carbon 49 (2011) 2671-2678.
- [8] K. Yano, N. Tatsuda, T. Masuda, T. Shimoda, Novel method to incorporate Si into monodispersed mesoporous carbon spheres, Journal of Colloidal and Interface Science 479 (2016) 20-24.
- [9] S. Mutyala, R. Rajaram, D. Karuppasamy, C. Suresh, J. Mathiyarasu, Tuning the oxygen reduction reactivity of interconnected porous carbon by incorporation of phosphorus and activitz enhacement through blending with 2D metal dichalcogenides materials, International Journal of Hydrogen Energy 43(9) (2018) 4738-4745.
- [10] M. Inagaki, L.R. Radovic, Letters to the Editor, Carbon 40 (2002) 2263-2284.
- [11] B. Babić, Kinetika elektrohemijske reakcije oksidacije vodonika na ugljeničnoj kriogel elektrodi sa nanostrukturnim katalizatorom, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (2005)
- [12] R.E. Franklin, Crystalite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons, Acta Crystallographica A 4:253 (1951) 196-218.
- [13] M. Inagaki, F. Kang, M. Toyoda, H. Konno, Advanced Materials Science and Engineering of Carbon, Elsevier (2013) 335-361.

- [14] N.V. Borisova, O.M. Sladkov, A.A. Artemenko, Developing an electric heater design based on carbon fibres, *Fibre Chemistry* 39(1) (2007) 45-48.
- [15] S. Zhai, W. Jiang, L. Wei, H. Karahan, Y. Enis, N. Yang, K. Andrew, Y. Chen, All-carbon solid-state yarn supercapacitors from activated carbon and carbon fibres for smart textiles, *Materials Horizons* 2(6) (2015) 598-605.
- [16] X. Mao, T. Hatton, R. Alan, C. Gregory, A review of electrospun carbon fibres as electrode materials for energy storage, *Current Organic Chemistry* 17(13) (2013) 1390-1401.
- [17] R. Thiruvengkatachari, S. Su, X.X. Yu, Y. Jin, A site trial demonstration of CO₂ capture from real flue gas by novel carbon fibre composite monolith adsorbents, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 42 (2015) 415-423.
- [18] F. Hu, M. Wang, X. Peng, F. Qiu, T. Zhang, H. Dai, Z. Liu, Z. Cao, High-efficient adsorption of phosphates from water by hierarchical CuAl/biomass carbon fiber layered double hydroxide, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 555 (2018) 314-323.
- [19] C. Soutis, Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction, *Materials Science and Engineering A*, 412(1-2) (2005) 171-176.
- [20] M. R. Khosravani, Composite materials manufacturing processes, *Applied Mechanics and Materials* (Pt. 2, Mechanical and Aerospace Engineering) 110-116 (2012) 1361-1367.
- [21] K. Friedrich, Carbon fibre reinforced thermoplastic composites for future automotive applications. *AIP Conference Proceedings* 1736 (18th International Conference on Times of Polymers and Composites) (2016) 020001/1-020001/4
- [22] L.C. Hollaway, Thermoplastic-carbon fiber composites could aid solar-based power generation: possible support system for solar power satellites, *Journal of Composites for Construction* 15(2) (2011) 239-247.
- [23] L. Sun, Z. Deng, The carbon fiber composite materials application in sports equipment, *Advanced Materials Research* (Pt. 1, Material and Manufacturing Technology II) 341-342 (2012) 173-176.
- [24] J. Stanley, J. Klawitter, R. More, Replacing joints with pyrolytic carbon, In: *Joint Replacement Technology*, Ed. P.A. Revell, a volume in Woodhead Publishing Series in Biomaterials (2008)

- [25] P. Bellemère, Pyrocarbon implants for the hand and wrist, *Hand Surgery and Rehabilitation* 37(3) (2018) 129-154.
- [26] H. Zeng, W. Yin, G. Catausan, N. Moldovan, J. Carlisle, Ultrananocrystalline diamond integration with pyrolytic carbon components of mechanical heart valves, *Diamond and Related Materials* 61 (2016) 97-101.
- [27] M. Hassler, Other commonly used biomedical coatings: pyrolytic carbon coatings, In: *Coatings for Biomedical Applications*, Ed. M. Driver, a volume in Woodhead Publishing Series in Biomaterials (2012) 75-105.
- [28] W. Krenkel, F. Berndt, C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems, *Materials Science and Engineering A* 412(1-2) (2005) 177-181.
- [29] J. Esch, Carbon/carbon (C/C) lightweight structures in various industrial applications, *CFI* 82(11) (2005) D29-D31.
- [30] D. Adams, D.F. Williams, The response of bone to carbon-carbon composites, *Biomaterials* 5(2) (1984) 59-64.
- [31] N. Cao, J. Dong, Q. Wang, Q. Ma, C. Xue, M. Li, An experimental bone defect healing with hydroxyapatite coating plasma sprayed on carbon/carbon composite implants, *Surface and Coatings Technology* 205(4) (2010) 1150-1156.
- [32] S. Otani, A. Oya, Glass-Like Carbons in Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, In: *Glasses and Amorphous Materials*, Volume 9, Ed. R.W. Cahn, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. (2006) 550-571.
- [33] T. Wang, S. Tan, C. Liang, Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced $ZnCl_2$ activation, *Carbon* 47 (2009) 1880-1883.
- [34] D. Angin, Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride, *Fuel* 115 (2014) 804-811.
- [35] J.M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, On the preparation and characterization of chars and activated carbons from orange skin, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1345-1354.
- [36] A. Veksha, E. Sasaoka, A. Uddin, The influence of porosity and surface oxygen groups of peat-based activated carbons on benzene adsorption from dry and humid air, *Carbon* 47 (2009) 2371-2378.

- [37] A. Bagreev, J.A. Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko, T.J. Bandoz, Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide, *Carbon* 42 (2004) 469-476.
- [38] O. Kazak, Y.R. Eker, H. Bingol, A. Tor, Novel preparation of activated carbon by cold oxygen plasma treatment combined with pyrolysis, *Chemical Engineering Journal* 325 (2017) 564-575.
- [39] S. Li, K. Han, J. Li, M. Li, C. Lu, Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation, *Microporous and Mesoporous Materials* 243 (2017) 291-300.
- [40] J. Pallarés, A. González-Cencerrado, I. Arauzo, Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam, *Biomass and Bioenergy* 115 (2018) 64-73.
- [41] F. Çeçen, Ö. Aktaş, *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*, Wiley-VCH Verlag (2011)
- [42] S. Wong, N. Ngadi, I.M. Inuwa, O. Hassan, Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review, *Journal of Cleaner Production* 175 (2018) 361-375.
- [43] H.L. Mudoga, H. Yucel, N.S. Kincal, Decolorization of sugar syrups using commercial and sugar beet pulp based activated carbons, *Bioresource Technology* 99 (2008) 3528-3533.
- [44] R. Pietrzak, T.J. Bandoz, Activated carbons modified with sewage sludge derived phase and their application in the process of NO₂ removal, *Carbon* 45 (2007) 2537-2546.
- [45] R.R. Bandose, J.N. Losso, W.E. Marshall, R.M. Rao, R.J. Portier, Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond-shell based granular activated carbons, *Bioresource Technology* 90 (2003) 175-184.
- [46] K.P. Singh, A. Malik, S. Sinha, P. Ojha, Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste materials, *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 626-641.
- [47] J.A. Menendez-Diaz, I. Martin-Gullon, Types of carbon adsorbents and their production, In: *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Ed. T.J. Bandoz, Elsevier Ltd. (2006) 1-47.

- [48] T. Lee, C-H. Ooi, R. Othman, F-Y. Yeoh, Activated carbon fiber – the hybrid of carbon fiber and activated carbon, *Reviews on Advanced Materials Science* 36 (2014) 118-136.
- [49] V. Jiménez, P. Sánchez, A. Romero, 2- Materials for activated carbon fiber synthesis, In: *Activated Carbon Fiber and Textiles*, Ed. J.Y. Chen, A volume in Woodhead Publishing Series in Textiles (2017) 21-38.
- [50] V.K. Gupta, S. Agarwal, T.A. Saleh, Synthesis and characterization of aluminacoated carbon nanotubes and their application for lead removal, *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 17-23.
- [51] 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, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92 (2011) 307-313.
- [52] X. Ren, C. Chen, M. Nagatsu, X. Wang, Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution managemet: A review, *Chemical Engineering Journal* 170 (2011) 395-410.
- [53] G.P. Rao, C. Lu, F. Su, Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review, *Separation and Purification Tecnology* 58 (2007) 224-231.
- [54] K. Yang, W. Wu, Q. Jing, L. Zhu, Aqueous Adsorption of Aniline, Phenol, and their Substitutes by Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 7931-7936.
- [55] S.A. Ntim, S. Mitra, Adsorption of arsenic on multiwalled carbon nanotube-zirconia nanohybrid for potential drinking water purification, *Journal of Colloid and Interface Science* 375 (2012) 154-159.
- [56] 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, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructure* 8(2) (2013) 501-511.
- [57] A. Mohammadi, P. Veisi, High adsorption performance of β -cyclodextrin-functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of organic dyes from water and industrial wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6(4) (2018) 4634-4643.

- [58] J. Xu, Z. Cao, Y. Zhang, Z. Yuan, Z. Lou, X. Xu, X. Wang, A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism, *Chemosphere* 195 (2018) 351-364.
- [59] F. Su, Z. Zhou, W. Guo, J. Liu, X.N. Tian, X.S. Zhao, Template Approaches to Preparing Porous Carbon, In: *Chemistry and Physics of Carbon*, Volume 30, Ed. Lj. Radović, CRC Press (2008) 63-128.
- [60] M. Bruno, F. Viva, Carbon Materials for Fuel Cells, In: *Direct Alcohol Fuel Cells*, Eds. H.R. Corti, E.R. Gonzalez, Springer Science+Business Media Dordrecht (2014) 231-271.
- [61] A. Garsuch, R.R. Sattler, S. Witt, O. Klepel, Adsorption properties of various carbon materials prepared by template synthesis route, *Microporous and Mesoporous Materials* 89(1-3) (2006) 164-169.
- [62] H. Abiko, Adsorption and desorption behavior of water and organic vapor of allophanic soil-templated porous carbon materials, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 120(12) (2012) 603-608.
- [63] W. Chen, H. Zhang, Y. Huang, W. Wang, A fish scale based hierarchical lamellar porous carbon material obtained using a natural template for high performance electrochemical capacitors, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 4773-4775.
- [64] B. Liu, H. Shioyama, H. Jiang, X. Zhang, Q. Xu, Metal-organic framework (MOF) as a template for syntheses of nanoporous carbons as electrode materials for supercapacitor, *Carbon* 48(2) (2010) 456-463.
- [65] J.M.D. Tascon, Overview of Carbon Materials, Relation to Adsorption In: *Adsorption by Carbon*, Eds. E.J. Bottani, J.M.D. Tascon, Elsevier Ltd. (2008) 15-35.
- [66] F-Y. Zeng, Z-Y. Sui, S. Liu, H-P. Liang, H-H. Zhan, B-H. Han, Nitrogen-doped carbon aerogels with high surface area for supercapacitors and gas adsorption, *Materials Today Communications* 16 (2018) 1-7.
- [67] M. Yu, Y.Han, J. Li, L. Wang, Magnetic N-doped carbon aerogel from sodium carboxymethyl cellulose/collagen composite aerogel for dye adsorption and electrochemical supercapacitor, *International Journal of Biological Macromolecules* 115 (2018) 185-193.
- [68] C. Wang, H. Cheng, C. Hong, X. Zhang, T. Zeng, Lightweight chopped carbon fibre reinforced silica-phenolic resin aerogel nanocomposite: Facile preparation,

properties and application to thermal protection, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 112 (2018) 81-90.

[69] L.E.W. Li, C. Ma, S. Liu, An ultra-weight recycable carbon aerogel from bleached softwood kraft pulp for efficient oil and organic absorption, *Materials Chemical and Physics* 214 (2018) 291-296.

[70] C. Zhang, S. Liu, Y. Qi, F. Cui, X. Yang, Conformal carbon coated TiO₂ aerogel as superior anode for lithium-ion batteries, *Chemical Engineering Journal* 351 (2018) 825-831.

[71] D. Yuan, T. Zhang, Q. Guo, F. Qiu, D. Yang, Z. Ou, Recycable biomass carbon@SiO₂@MnO₂ aerogel with hierarchical structures for fast and selective oil-water separation, *Chemical Engineering Journal* 351 (2018) 622-630

[72] C. Lu, Y.H. Huang, J.S. Hong, Y.J. Wu, J. Li, J.P. Cheng, The effects of melamine on the formation of carbon xerogel derived from resorcinol and formaldehyde and its performance for supercapacitor, *Journal of Colloid and Interface Science* 524 (2018) 209-218.

[73] M. Canal-Rodríguez, A. Arenillas, J.A. Menéndez, D. Beneroso, N. Rey-Raap, Carbon xerogels graphitized by microwave heating as anode materials in lithium-ion batteries, *Carbon* 137 (2018) 384-394.

[74] S. Wang, Y. Xu, M. Yan, L. Zhang, Z. Liu, The effect of surfactants on carbon xerogel structure and CO₂ capture, *Journal of Non-Crystalline Solids* 499 (2018) 101-106.

[75] M. Ptaszowska-Koniarz, J. Goscińska, R. Pietrzak, Removal of rhodamine B from water by modified carbon xerogels, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 543 (2018) 109-117.

[76] G. Amaral-Labat, A. Szczurek, V. Fierro, N. Stein, C. Boulanger, A. Pizzi, A. Celzard, Pore structure and electrochemical performances of tannin-based carbon cryogel, *Biomass and Bioenergy* 39 (2012) 274-282.

[77] M.M. Zainol, N.A.S. Amin, M. Asmadi, Kinetic and thermodynamic analysis of levulinic acid esterification using lignin-furfural carbon cryogel catalyst, *Renewable Energy* 130 (2019) 547-557.

- [78] L. Liang, M. Zhou, W. Yang, L. Jiang, Enhanced activation of persulfate by carbohydrate-derived carbon cryogels for effective removal of organic pollutants, *Chemical Engineering Journal* 352 (2018) 673-681.
- [79] R. Busquets, A.E. Ivanov, L. Mbundi, S.Hörberg, O.P. Kozynchenko, P.J. Cragg, I.N. Savina, R.L.D. Whitby, S.V. Mikhalovsky, S.R. Tennison, H. Jungvid, A.B. Cundy, Carbon-cryogel hierarchical composites as effective and scalable filters for removal of trace organic pollutants from water, *Journal of Environmental Management* 182 (2016) 141-148.
- [80] M.M. Zainol, N.A.S. Amin, M. Asmadi, Synthesis and characterization of carbon cryogel microspheres from lignin-furfural mixtures for biodiesel production, *Bioresource Technology* 190 (2015) 44-50.
- [81] M. Inagaki, Pores in carbon materials-importance of their control, *New Carbon Materials* 24(3) (2009) 193-232.
- [82] M. Inagaki, J.M.D. Tascon, Pore formation and control in carbon materials, In: *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Ed. T.J. Bandosz, Academic Press (2006) 49-105.
- [83] L. Borchardt, Q-L. Zhu, M.E. Casco, R. Berger, X. Zhuang, S. Kaskel, X. Feng, Q. Xu, Toward a molecular design of porous carbon materials, *Materials Today* 20 (10) (2017) 592-610.
- [84] S.J. Greg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press Inc., London, UK (1967) 5.
- [85] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti et al., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.
- [86] I. Mochida, Y. Korai, M. Shirahama, S. Kawano, T. Hada, Y. Seo, M. Yoshikawa, A. Yasutake, Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers, *Carbon* 38(2) (2000) 227-239.
- [87] J. Shi, H. Chen, Z. Hua, L. Zhang, Synthesis and Properties of Mesoporous-Based Materials for Environmental Applications, In: *Environmental Application of Nanomaterials*, Eds. G.E. Fryxell and G. Cao, Imperial College Press (2007) 351-400.

- [88] B. Babić, B. Kaluđerović, Lj. Vračar, N. Krstajić, Characterization of carbon cryogel synthesized by sol-gel polycondensation and freeze-drying, *Carbon* 42 (2004) 2617-2624
- [89] F. Lufrano, P. Staiti, Mesoporous Carbon Materials as Electrodes for Electrochemical Supercapacitors, *International Journal of Electrochemical Science* 5 (2010) 903-916.
- [90] M-H. Kim, K-B. Kim, S-M. Park, K.C. Roh, Hierarchically structured activated carbon for ultracapacitors, *Nature Scientific Reports* 6 (2016) 1-6.
- [91] P. Delhaes, *Carbon Based Solids and Materials*, Wiley-ISTE (2011)
- [92] T. Kyotani, Control of pore structure in carbon, *Carbon* 38 (2000) 269-286.
- [93] J.A. Menendez-Diaz, I. Martin-Gullon, Types of carbon adsorbents and their production, In: *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Ed. T.J. Bandoz, Elsevier Ltd. (2006) 1-47.
- [94] L.R. Radovic, Surface Chemistry of Activated Carbon Materials: State of the Art and Implications for Adsorption, In: *Surfaces of Nanoparticles and Porous Materials*, Eds. J.A. Schwarz, C.J. Contescu, Marcel Dekker (1999) 529-565.
- [95] T.J. Bandoz, C.O. Ania, Surface chemistry of activated carbons and its characterization In: *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Ed. T.J. Bandoz, Elsevier Ltd. (2006) 159-229.
- [96] C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon* 42 (2004) 83-94
- [97] D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Study of Hexane Adsorption on Activated Carbons with Differences in Their Surface Chemistry, *Molecules* 23(2) (2018) 476-489.
- [98] H.F. Gorgulho, J.P. Mesquita, F. Goncalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figuirodo, Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption, *Carbon* 46(12) (2008) 1544-1555.
- [99] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon* 37(8) (1999) 1215-1221.

- [100] C.A. Leon y Leon, L.R. Radovic, *Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces*, In: *Chemistry and Physics of Carbon*, Volume 24, Ed. P.A. Thrower, Marcel Dekker, New York (1994) 213-310.
- [101] C. Saka, *Overview on the Surface Functionalization Mechanism and Determination of Surface Functional Groups of Plasma Treated Carbon Nanotubes*, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 48(1) (2017) 1-14.
- [102] H.P. Boehm, *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*, *Carbon* 40(2) (2002) 145-149.
- [103] D. Rosenthal, M. Ruta, R. Schlögl, L. Kiwi-Minsker, *Combined XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers*, *Carbon* 48(6) 2010, 1835-1843.
- [104] G.F. de Oliveira, R.C. de Andrade, M.A.G. Trindade, H.M.C. Andrade, C.T. de Carvalho, *Thermogravimetric and spectroscopic study (TG-DTA/FT-IR) of activated carbon from the renewable biomass source babassu*, *Química Nova* 40(3) 2017, 284-292.
- [105] J. Barkauskas, M. Dervinyte, *An investigation of the functional groups on the surface of activated carbons*, *Journal of Serbian Chemical Society* 69(5) (2004) 363-375.
- [106] A.M. Kalijadis, M.M. Vukčević, Z.M. Jovanović, Z.V. Laušević, M.D. Laušević, *Characterization of surface oxygen groups on different carbon materials by the Boehm method and temperature-programmed desorption*, *Journal of Serbian Chemical Society* 76(5) (2011) 757-768.
- [107] N. Kallay, V. Hlady, J. Jednačak-Bišćan, S. Milonjić, *Techniques for the study of adsorption from solution*, In: *Investigation of Surfaces and Interfaces-Part A, Physical Methods of Chemistry Series 2nd ed., Volume IXA*, Eds B.W. Rossiter, R.C. Beatzold, J. Wiley&Sons Inc., New York (1993) 73-140.
- [108] M.A. Montes-Moran, D. Suárez, J.A. Menéndez, E. Fuente, *The Basicity of Carbons*, In: *Novel Carbon Adsorbents*, Ed. J.M.D. Tascon, Elsevier Ltd (2012) 173–203.
- [109] R. Sprycha, *Electrical double layer at alumina/electrolyte interface: I. Surface charge and zeta potential*, *Journal of Colloid and Interface Science* 127(1) (1989) 1-11.

- [110] A. Szymczyk, P. Fievet, M. Mullet, J.C. Reggiani, J. Pagetti, Comparison of two electrokinetic methods – electroosmosis and streaming potential – to determine the zeta-potential of plane ceramic membranes, *Journal of Membrane Science* 143(1-2) (1998) 189-195.
- [111] J.A. Menendez, M.J. Illan-Gomez, C.A. Leon Y Leon, L.R. Radovic, On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons, *Carbon* 33(11) (1995) 1655-1659.
- [112] L.R. Radovic, *Chemistry and Physics of Carbon*, Volume 27, Marcel Dekker Inc., New York (2001)
- [113] K.Y. Kang, B.I. Lee, J.S. Lee, Hydrogen adsorption on nitrogen-doped carbon xerogels, *Carbon* 47 (2009) 1171-1180.
- [114] A. Halama, B. Szubzda, G. Pasciak, Carbon aerogels as electrode materials for electrical double layer supercapacitors – synthesis and properties, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 7501–7505.
- [115] X.Y. Yuan, Y.J. Chao, Z.F. Ma, X. Deng, Preparation and characterization of carbon xerogel (CX) and CX-SiO composite as anode material for lithium-ion battery, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 2591–2595.
- [116] T. Yamamoto, T. Ohmori, Y.H. Kim, Preparation and characterization of monodisperse carbon cryogel microspheres, *Microporous and Mesoporous Materials* 112 (2008) 211–218.
- [117] R.A. Catalao, F.J. Maldonado-Hodar, A. Fernandes, C. Henriques, M.F. Ribeiro, Reduction of NO with metal-doped carbon aerogels, *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 135–141.
- [118] L.W. Hrubesh, R.W. Pekala, Thermal properties of organic and inorganic aerogels, *Journal of Materials Research* 9 (1994) 731–738.
- [119] J.M.D. Tascon, *Novel Carbon Adsorbents*, first ed., Elsevier, Oxford, (2012) 207-435
- [120] A. Celzard, J.F. Mareche, Applications of the sol–gel process using well-tested recipes, *Journal of Chemical Education* 79 (2002) 854–859.

- [121] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol – gel science. The physics and chemistry of sol–gel processing, Academic Press (1990)
- [122] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.N. Rouzaud, F. Beguin, J.P. Pirard, Carbon aerogels, cryogels and xerogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials, *Carbon* 43 (2005) 2481–2494.
- [123] R.W. Pekala, Organic Aerogel from Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde, *Journal of Materials Science* 24(9) (1989) 3221-3271.
- [124] B. Mathieu, S. Blacher, R. Pirard, J. P. Pirard, B. Sahouli, F. Brouers, Freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels, *Journal of Non-Crystalline Solids* 212(2-3) (1997) 250-261.
- [125] H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, T. Suzuki, Preparation of mesoporous carbon by freeze drying, *Carbon* 37 (1999) 2049-2055.
- [126] A.M. ElKhatat, S.A. Al-Muhtaseb, Advances in Tailoring Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels, *Advanced Materials* 23 (2011) 2887-2903.
- [127] M. Enterría, J.L. Figueredo, Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry, *Carbon* 108 (2016) 79-102.
- [128] T. Yamamoto, T. Yoshida, T. Suzuki, S. R. Mukai, H. Tamon, Dynamic and Light Scattering Study on the Sol-Gel Transition of Resorcinol-Formaldehyde Aqueous Solution, *Journal of Colloid and Interface Science* 245 (2002) 391-396.
- [129] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels, *Advanced Materials* 15(2) (2003) 101-114.
- [130] L. Qian, H. Zhang, Controlled freezing and freeze drying: a versatile route for porous and micro-/nano-structured materials, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 86 (2011) 172-184.
- [131] S. Q. Zhang, J. Wang, J. Shen, Z. S. Deng, Z. Q. Lai, B. Zhou, S. M. Attia, L. Y. Chen, The investigation of the adsorption character of carbon aerogels, *Nanostructured Materials* 11(3) (1999) 375-381
- [132] Y. Hanzawa, H. Hatori, N. Yoshizawa, Y. Yamada, Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment, *Carbon* 40(4) (2002) 575-581.
- [133] G. Hotová, V. Slovák, Effect of pyrolysis temperature and thermal oxidation on the adsorption properties of carbon cryogels, *Termochimica Acta* 614 (2015) 45-51.

- [134] T. Horikawa, T. Sekida, J. Hayashi, M. Katoh, D.D. Do, A new adsorption-desorption model for water adsorption in porous carbon, *Carbon* 49 (2011) 416-424.
- [135] T. Yamamoto, A. Endo, T. Ohmori, M. Nakaiwa, Porous properties of carbon gel microspheres as adsorbents for gas separation, *Carbon* 42 (2004) 1671-1676.
- [136] S. Kim, T. Yamamoto, A. Endo, T. Ohmori, M. Nakaiwa, Adsorption of phenol and reactive dyes from aqueous solution on carbon cryogel microspheres with controlled porous structure, *Microporous and Mesoporous Materials* 96 (2006) 191-196.
- [137] T. Yamamoto, S. Kataoka, T. Ohmori, Characterization of carbon cryogel microspheres as adsorbents for VOC, *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 331-335.
- [138] G. Wei, Y. Miao, C. Zhang, Z. Yang, Z. Liu, W.W. Tjiu, T. Liu, Ni-Doped Graphene/Carbon Cryogels and their Applications as Versatile Sorbents for Water Purification, *Applied Materials and Interfaces* 5 (2013) 7584-7591.
- [139] B.M. Babić, Lj.M. Vračar, V. Radmilović, N.V. Krstajić, Carbon cryogel as support of platinum nano-sized electrocatalyst for the hydrogen oxidation reaction, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3820-3826.
- [140] B. Babić, D. Đokić, N. Krstajić, Characterization of carbon cryogels synthesized by sol-gel polycondensation, *Journal of Serbian Chemical Society* 70(1) (2005) 21-31.
- [141] B.M. Babić, B.V. Kaluđerović, Lj.M. Vračar, V. Radmilović, N. Krstajić, Characterization of a surface modified carbon cryogel and a carbon supported Pt catalyst, *Journal of Serbian Chemical Society* 72(8-9) (2007) 773-785.
- [142] M.Z. Momčilović, M.S. Ranđelović, A.E. Onjia, A. Zarubica, B.M. Babić, B.Z. Matović, Study on the efficient removal of clopyralid from water using a resorcinol-formaldehyde carbon cryogel, *Journal of the Serbian Chemical Society* 79(4) (2014) 481-494.
- [143] B. Babić, M. Kokunešoski, M. Miljković, M. Prekajski, B. Matović, J. Gulicovski, D. Bučevac, Synthesis and characterization of the SBA-15/carbon cryogel nanocomposites, *Ceramics International* 38 (2012) 4875-4883.
- [144] B. Babić, M. Kokunešoski, M. Miljković, B. Matović, J. Gulicovski, M. Stojmenović, D. Bučevac, New mesoporous carbon materials synthesized by a templating procedure, *Ceramics International* 39 (2013) 4035-4043.

- [145] M.D. Prekajski, Sinteza i karakterizacija nanoprahova u $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sistemu, doktorska disertacija, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd (2013)
- [146] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ionics* 129 (2000) 63-94
- [147] M.B. Radović, Optička svojstva nanokristala cerijum dioksida dopiranih 3d i 4f elementima, doktorska disertacija, Fizički fakultet, Beograd (2014)
- [148] C. Bimet, A. Badri, J.-C. Lavalley, A Spectroscopic Characterization of the Reduction of Ceria from Electronic Transitions of Intrinsic Point Defects, *The Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 6392-6398.
- [149] D.R. Mullins, The surface chemistry of cerium oxide, *Surface Science Reports* 70 (2015) 42-85.
- [150] C. Korsvik, S. Patil, S. Seal, W.T. Self, Superoxide dismutase mimetic properties exhibited by vacancy engineered ceria nanoparticles, *Chemical Communication* 10 (2007) 1056-1058
- [151] M.V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges, *Surface Science Reports* 62 (2007) 219-270
- [152] M. Yashima, Invited Review: Some recent developments in the atomic-scale characterization of structural and transport properties of ceria-based catalysts and ionic conductors, *Catalysis Today* 253 (2015) 3-19
- [153] J. Yang, B. Ji, J. Si, Q. Zhang, Q. Yin, J. Xie, C. Tian, Synthesis and properties of ceria based electrolyte for IT-SOFCs, *International Journal of Hydrogen Energy* 41(36) (2016) 15979-15984.
- [154] B. Herschend, M. Baudin, K. Hermansson, Electronic structure of the $\text{CeO}_2(110)$ surface oxygen vacancy, *Surface Science* 599 (2005) 173-186.
- [155] T. Shaafi, K. Sairam, A. Gopinath, G. Kumaresan, R. Velraj, Effect of dispersion of various nanoadditives on the performance and emission characteristics of a CI engine fuelled with diesel, biodiesel and blends-A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 49 (2015) 563-573.
- [156] T. Shiraishi, I. Watanabe, Thickness dependence of light transmittance, translucency and opalescence of ceria stabilized zirconia/alumina nanocomposite for dental applications, *Dental Materials* 32(5) (2016) 660-667.

- [157] T. Tago, S. Tashiro, Y. Hashimoto, K. Wakabayashi, M. Kishida, Synthesis and optical properties of SiO₂-coated CeO₂ nanoparticles, *Journal of Nanoparticle research* 5 (2003) 55-60
- [158] Z. Serebrovska, R.J. Swanson, V. Portnichenko, A. Shysh, S. Pavlovich, L. Tumanovska, A. Dorovskych, V. Lysenko, V. Tertykh, Y. Bolbukh, V. Dosenko, Anti-inflammatory and antioxidant effect of cerium dioxide nanoparticles immobilized on the surface of silica nanoparticles in rat experimental pneumonia, *Biomedicine & Pharmacotherapy* 92 (2017) 69-77.
- [159] J. Sun, C. Wang, L. Zeng, P. Xu, X. Yang, J. Chen, X. Xing, Q. Jin, R. Yu, Controllable assembly of CeO₂ micro/nanospheres with adjustable size and their application in Cr(VI) adsorption, *Materials Research Bulletin* 75 (2016) 110-114.
- [160] J. Li, A. Kalam, A. S. Al-Shihri, Q. Su, G. Zhong, G. Du, Monodisperse ceria nanospheres: Synthesis, characterization, optical properties, and application in wastewater treatment, *Materials Chemistry and Physics* 130(3) (2011) 1066-1071.
- [161] F. Adam, L. Muniandy, R. Thankappan, Ceria and titania incorporated silica based catalyst prepared from rice husk: Adsorption and photocatalytic studies of methylene blue, *Journal of Colloid and Interface Science* 406 (2013) 209-216.
- [162] M. Brigante, P. C. Schulz, Cerium(IV) oxide: Synthesis in alkaline and acidic media, characterization and adsorption properties, *Chemical Engineering Journal* 191 (2012) 563-570.
- [163] W. Xu, J. Wang, L. Wang, G. Sheng, J. Liu, H. Yu, X.-J. Huang, Enhanced arsenic removal from water by hierarchically porous CeO₂-ZrO₂ nanospheres: Role of surface- and structure-dependent properties, *Journal of Hazardous Materials* 260 (2013) 498-507.
- [164] Y. Zhang, M. Yang, X. Huang, Arsenic(V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent, *Chemosphere* 51 (2003) 945-952.
- [165] H. Zongliang, T. Senlin, N. Ping, Adsorption of arsenate and arsenite from aqueous solutions by cerium-loaded exchange resin, *Journal of Rare Earths* 30(6) (2012) 563-572.
- [166] A. Tschöpe, R. Birringer, Oxyreduction studies on nanostructured cerium oxide, *Nanostructured Materials* 9 (1997) 591-594.

- [167] M. Ozawa, Effect of oxygen release on the sintering of fine CeO₂ powder at low temperature, *Scripta Materialia* 50 (2004) 61-64.
- [168] X. Han, J. Lee, H. I. Yoo, Oxygen-vacancy ferromagnetism in CeO₂ from first principles, *Physical Review B* 79(10) (2009) 100403-1 - 100403-4.
- [169] N. Phonthammachai, M. Rumruangwong, E. Gulari, A. M. Jamieson, S. Jitkarnka, S. Wongkasemjit, Synthesis and rheological properties of mesoporous nanocrystalline CeO₂ via sol-gel process, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 247 (2004) 61-68.
- [170] A.I.Y. Tok, F.Y.C. Boey, Z. Dong, X.L. Sun, Hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-particles, *Journal of Materials Processing Technology* 190 (2007) 217-222.
- [171] H-Y. Chang, H-I. Chen, Morphological evolution for CeO₂ nanoparticles synthesized by precipitation technique, *Journal of Crystal Growth* 283 (2005) 457-468.
- [172] X. Yu, F. Li, X. Ye, X. Xin, Z. Xue, Synthesis of cerium(IV)-oxide ultrafine particles by solid-state reactions, *Journal of American Ceramical Society* 83 (2000) 964-966.
- [173] Y.X. Li, X.Z. Zhou, Y. Wang, X.Z. You, Preparation of nano-sized CeO₂ by mechanochemical reaction of cerium carbonate with sodium hydroxide, *Materials Letters* 58(1-2) (2004) 245-249.
- [174] S. Bošković, D. Đurović, Z. Dohčević-Mitrović, Z. Popović, M. Zinkevich, F. Aldinger, Self-propagating room temperature synthesis of nanopowders for SOFC, *Journal of Power Sources* 145 (2005) 237-242.
- [175] B. Matovic, Z. Dohcevic-Mitrovic, M. Radovic, Z. Brankovic, G. Brankovic, S. Boskovic, Z.V. Popovic, Synthesis and characterization of ceria based nanometric powders, *Journal of Power Sources* 193 (2009) 146-149.
- [176] B. Matovic, S. Boskovic, M. Logar, M. Radovic, Z. Dohcevic-Mitrovic, Z.V. Popovic, F. Aldinger, Synthesis and characterization of the nanometric Pr-doped ceria, *Journal of Alloys and Compounds* 505 (2010) 235-238.
- [177] B.Z. Matović, D.M. Bučevac, M. Rosić, B.M. Babić, Z.D. Dohcević-Mitrović, M.B. Radović, Z.V. Popović, Synthesis and characterization of Cu-doped ceria nanopowders, *Ceramics International* 37 (2011) 3161-3165

- [178] B. Matović, M. Stojmenović, J. Pantić, A. Varela, M. Žunić, N. Jiraborvornpongsa, T. Yano, Electrical and microstructural properties of Yb-doped CeO₂, *Journal of Asian Ceramic Societies* 2 (2014) 117-122
- [179] M. Stojmenović, *Sinteza, sinterovanje i karakterizacija nanočestičnih čvrstih jonskih provodnika na bazi CeO₂*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd (2013)
- [180] U.S. Department of Health and Human Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for arsenic, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology and Environmental Medicine/Applied Toxicology Branch, Georgia (2007) 1- 499
- [181] K. Straif, L. Benbrahim-Tallaa, R. Baan, Y. Grosse, B. Secretan, F. El Ghissassi, V. Bouvard, N. Guha, C. Freeman, L. Galichet, V. Cogliano, on behalf of the WHO International Agency for Research on Cancer Monograph Working Group, A review of human carcinogens—Part C: metals, arsenic, dusts, and fibres, *The Lancet Oncology* 10 (2009) 453 – 454.
- [182] F.F. Dias, H.E. Allen, J.R. Guimarães, M.H.T. Taddei, M.R. Nascimento, L.R.G. Guilherme, Environmental behavior of arsenic(III) and (V) in soils, *Journal of Environmental Monitoring* 11 (2009) 1412-1420.
- [183] J.O. Nriagu, P. Bhattacharya, A. B. Mukherjee, J. Bundschuh, R. Zevenhoven, R. H. Loeppert, Arsenic in soil groundwater: an overview, In: *Arsenic in Soil and Groundwater Environment, Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, Volume 9, Eds. P. Bhattacharya, A. B. Mukherjee, J. Bundschuh, R. Zevenhoven, R. H. Loeppert, Elsevier B.V. (2007) 3-60.
- [184] A.B.M.R. Islam, J.P. Maity, J. Bundschuh, C-Y. Chen, B.K. Bhowmik, K. Tazaki, Arsenic mineral dissolution and possible mobilization in mineral-microbe-groundwater environment, *Journal of Hazardous Materials* 262 (2013) 989-996.
- [185] A. Parviainen, K. Loukola-Ruskeeniemi, T. Tarvainen, T. Hatakka, P. Härmä, B. Backman, T. Ketola, P. Kuula, H. Lehtinen, J. Sorvari, O. Pyy, T. Ruskeeniemi, S. Luoma, Arsenic in bedrock, soil and groundwater – The first arsenic guidelines for aggregate production established in Finland, *Earth-Science Reviews* 150 (2015) 709-723

- [186] C.L. Corkhill, D.J. Vaughan, Arsenopyrite oxidation – A review, *Applied Geochemistry* 24(12) (2009) 2342-2361.
- [187] R.T. Nickson, J.M. McArthur, P. Ravenscroft, W.G. Burgess, K.M. Ahmed, Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal, *Applied Geochemistry* 15 (2000) 403-413.
- [188] M. Fakhri, M. Davranche, A. Dia, B. Nowack, G. Morin, P. Petitjean, X. Chatellier, G. Gruau, Environmental impact of As(V)-Fe oxyhydroxide reductive dissolution: An experimental insight, *Chemical Geology* 259 (2009) 290-303.
- [189] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry* 17 (2002) 517-568
- [190] B. Dalmacija, J. Agbaba, M. Klačnjak, Savremene metode u pripremi vode za piće, Centar izvrsnosti za hemiju okoline i procenu rizika, Novi Sad (2009)
- [191] A.A. Duker, E.J.M. Carranza, M. Hale, Arsenic geochemistry and health, *Environment International* 31 (2005) 631-641.
- [192] M. Yunus, N. Sohel, S.K. Hore, M. Rahman, Arsenic exposure and adverse health effects: A review of recent findings from arsenic and health studies in Matlab, Bangladesh, *Kaohsiung Journal of Medical Sciences* 27 (2011) 371-376.
- [193] D.G. Mazumder, U.B. Dasgupta, Chronic arsenic toxicity: Studies in West Bengal, India, *Kaohsiung Journal of Medical Sciences* 27 (2011) 360-370.
- [194] World Health Organization, Guidelines for drinking water quality, 3rd ed., incorporating the first and second addenda, Volume 1, Recommendations, WHO, Geneva (2008)
- [195] Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Službeni list SRJ, 42/98, 144/99
- [196] P.S. Kumar, L. Önnby, H. Kirsebom, Arsenite adsorption on cryogels embedded with iron-aluminium double hydrous oxides: Possible polishing step for smelting wastewaters, *Journal of Hazardous Materials* 250-251 (2013) 469-476.
- [197] United States Environmental Protection Agency, Treatment Technologies for Arsenic Removal, US EPA/NSCEP, Cincinnati, (2005)
- [198] United States Environmental Protection Agency, National Primary Drinking Water Regulations; Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring; Final Rule, *Federal Register* 66 (2001) 1-94.

- [199] D. Mohan, C.U. Pittman Jr., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review, *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007) 1-53.
- [200] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London (1999)
- [201] V.J. Inglezakis, S.G. Pouloupoulos, *Adsorption, ion exchange and catalysis*, Elsevier (2006)
- [202] G. Newcombe, *Adsorption from Aqueous Solutions: Water Purification*, In: *Adsorption by Carbons*, Eds. E.J. Bottani, J.M.D. Tascón, Elsevier Ltd. (2008) 679-709.
- [203] H. Grajek, A. Świątkowski, J. Goworek, The Comparison of the Static and Dynamic Adsorption of Benzene, Methenol and Acetone as Single Adsorbates and Binary Mixtures, In: *Fundamentals of Adsorption*, Ed. M.D. LeVan, Kluwer Academic Publishers Boston, Massachusetts (1996) 329-336.
- [204] C. Hinz, Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma* 99(3-4) (2001) 225-243.
- [205] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974) 755-765.
- [206] C. H. Giles, T. H. Mac Ewans, S. N. Nakhwa, D. Smith, *Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids*, *Journal of the Chemical Society* (1960) 3973-3993.
- [207] G. Ungureanu, S. Santos, R. Boaventura, C. Botelho, Arsenic and antimony in water and wastewater: overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption, *Journal of Environmental Management* 151 (2015) 326-342.
- [208] S. Lata, S.R. Samadder, Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review, *Journal of Environmental Management* 166 (2016) 387-406.
- [209] S.I. Siddiqui, S.A. Chaudry, Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement, *Process Safety and Environmental Protection* 111 (2017) 592-626.
- [210] J.A. Arcibar-Orozco, D-B. Josue, J.C. Rios-Hurtado, J.R. Rangel-Mendez, Influence of iron content, surface area and charge distribution in the arsenic removal by activated carbons, *Chemical Engineering Journal* 249 (2014) 201-209.

- [211] A.V. Vitela-Rodriguez, J.R. Rangel-Mendez, Arsenic removal by modified activated carbons with iron hydro(oxide) nanoparticles, *Journal of Environmental Management* 114 (2013) 225-231.
- [212] G. Muñiz, V. Fierro, A. Celzarad, G. Furdin, G. Gonzalez-Sánchez, M.L. Ballinas, Synthesis, characterization and performance in arsenic removal of iron-doped activated carbons prepared by impregnation with Fe(III) and Fe(II), *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 893-902.
- [213] R. Naidu, P.R. Nadebaum, Geogenic Arsenic and Associated Toxicity Problems, In: *Groundwater-Soil-Plant-Animal-Human Continuum, Geology and Health*, Eds. H. Catherine, W. Skinner, A.R. Berger, Oxford University Press (2003) 37-44.
- [214] Z. Gu, B. Deng, J. Yang, Synthesis and evaluation of iron-containing ordered mesoporous carbon (FeOMC) for arsenic removal, *Microporous and Mesoporous Materials* 102 (2007) 265-273.
- [215] L. Li, G. Zhou, Z. Weng, X-Y. Shan, F. Li, H-M. Cheng, Monolithic Fe₂O₃/graphene hybrid for highly efficient lithium storage and arsenic removal, *Carbon* 67 (2014) 500-507.
- [216] J. Chun, H. Lee, S-H. Lee, S-W. Hong, J. Lee, C. Lee, J. Lee, Magnetite/mesocellular carbon foam as a magnetically recoverable fenton catalyst for removal of phenol and arsenic, *Chemosphere* 89 (2012) 1230-1237.
- [217] N. Sankararamakrishnan, A. Gupta, S.R. Vidyarthi, Enhanced arsenic removal at neutral pH using functionalized multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 802-810.
- [218] Y-F. Lin, J.-L. Chen, Magnetic mesoporous Fe/carbon aerogel structures with enhanced arsenic removal efficiency, *Journal of Colloid and Interface Science* 420 (2014) 74-79.
- [219] S.A. Ntim, S. Mitra, Adsorption of arsenic on multiwall carbon nanotube-zirconia nanohybrid for potential drinking water purification, *Journal of Colloid and Interface Science* 375 (2012) 154-159.
- [220] E. Agrafioti, D. Kalderis, E. Diamadopoulou, Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge, *Journal of Environmental Management* 133 (2014) 309-314.

- [221] E. Agrafioti, D. Kalderis, E. Diamadopoulos, Ca and Fe modified biochars as adsorbents of arsenic and chromium in aqueous solutions, *Journal of Environmental Management* 146 (2014) 444-450.
- [222] 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, *Materials Letters* 59 (2005) 399-403.
- [223] H. Deng, X. Yu, Adsorption of fluoride, arsenate and phosphate in aqueous solution by cerium impregnated fibrous protein, *Chemical Engineering Journal* 184 (2012) 205-212.
- [224] M.J. Haron, F. Ab Rahim, A.H. Abdullah, M.Z. Hussein, A. Kassim, Sorption removal of arsenic by cerium-exchanged zeolite P, *Materials Science and Engineering: B* 149(2) (2008) 204-208.
- [225] S. Deng, Z. Li, J. Huang, G. Yu, Preparation, characterization and application of a Ce-Ti oxide adsorbent for enhanced removal of arsenate from water, *Journal of Hazardous Materials* 179(1-3) (2010) 1014-1021.
- [226] K. Gupta, S. Bhattacharya, D. Chattopadhyay, A. Mukhopadhyay, H. Biswas, J. Dutta, N.R. Ray, U.C. Ghosh, Ceria associated manganese oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and arsenic(V) sorption behavior, *Chemical Engineering Journal* 172(1) (2011) 219-229.
- [227] Y. Yu, C. Zhang, L. Yang, J.P. Chen, Cerium oxide modified activated carbon as an efficient and effective adsorbent for rapid uptake of arsenate and arsenite: Material development and study of performance and mechanisms, *Chemical Engineering Journal* 315 (2017) 630-638.
- [228] E. Bekyarova, K. Kaneko, Structure and Physical Properties of Tailor-Made Ce,Zr-doped Carbon Aerogels, *Advanced Materials* 12(21) (2000) 1625-1628.
- [229] E. P. Barrett, L. G. Youner, P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 373-380.
- [230] B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H. de Boer, Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation, *Journal of Catalysis* 3(1) (1964) 32-37.

- [231] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon* 37 (1999) 1379–1389.
- [232] G.S. Szymanski, Z. Karpinski, S. Biniak, A. Swiatkowski, The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon, *Carbon* 40 (2002) 2627-2639.
- [233] S.K. Milonjić, A.Lj. Ruvarac, M.V. Šušić, The Heat of Immersion of Natural Magnetite in Aqueous Solutions, *Thermochimica Acta* 11 (1975) 261-266
- [234] R.L. Tseng, F.C. Wu, R.S. Juang, Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 41 (2010) 661-669.
- [235] M. Vukčević, B. Pejić, A. Kalijadis, I. Pajić-Lijaković, M. Kostić, Z. Laušević, M. Laušević, Carbon materials from waste short hemp fibres as a sorbent for heavy metal ions – Mathematical modeling of sorbent structure and ions transport, *Chemical Engineering Journal* 235 (2014) 284-292.
- [236] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan system, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 366-373.
- [237] S. Karagoz, T. Tay, S. Ucar, M. Erdem, Activated carbon from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresources and Technology* 99 (2008) 6214-6222.
- [238] F. Haghseresht, G. Lu, Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal reject-derived adsorbents, *Energy Fuels* 12 (1998) 1100-1107.
- [239] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 2-10.
- [240] A. Ebadi, J.S.S. Mohammadzadeh, A. Khudiev, What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?, *Adsorption* 15 (2009) 65-73.
- [241] B.M. Babić, S.K. Milonjić, M.J. Polovina, B.V. Kaluđerović, Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth, *Carbon* 37(3) (1999) 477-481.
- [242] S. Kodama, H. Sekiguchi, Estimation of point of zero charge for activated carbon treated with atmospheric pressure non-thermal oxygen plasmas, *Thin Solid Films* 506-507 (2006) 327-330.

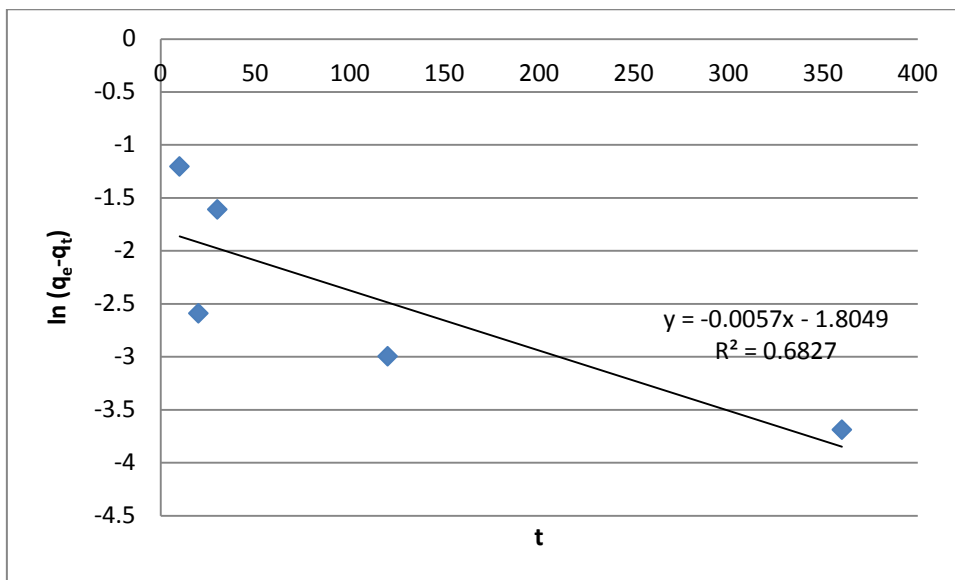
- [243] S. Lee, Z. Zhang, X. Wang, L.D. Pfefferle, G.L. Haller, Characterization of multi-walled carbon nanotubes catalyst supports by point of zero charge, *Catalyst Today* 164(1) (2011) 68-73.
- [244] X. Deng, L. Lü, H. Li, F. Luo, The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method, *Journal of Hazardous Materials* 183 (1-3) (2010) 923-930.
- [245] C. Morlay, E. Quivet, M. Pilshofer, R. Faure, J-P. Joly, Adsorption of Imazamox herbicide onto Filtrasorb 400 activated carbon, *Journal of Porous Materials* 19 (2012) 79-86.
- [246] X. Wu, W. Jia, Biomass-derived multifunctional magnetite carbon aerogel nanocomposite for recyclable sequestration of ionizable aromatic organic pollutants, *Chemical Engineering Journal* 254 (2014) 210-216
- [247] D. Cooney, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, CRC Press (1998)
- [248] M. Vukcevic, A. Kalijadis, M. Radisic, B. Pejic, M. Kostic, Z. Lausevic, M. Lausevic, Application of carbonized hemp fibres as a new solid-phase extraction sorbent for analysis of pesticides in water samples, *Chemical Engineering Journal* 211-212 (2012) 224-232.
- [249] V. Gómez-Serrano, F. Piriz-Almeida, C.J. Durán-Valle, J. Pastor-Villegas, Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy, *Carbon* 37(10) (1999) 1517-1528.
- [250] G. Lazar, K. Zellama, I. Vascan, M. Stamate, I. Lazar, I. Rusu, Infrared absorption properties of amorphous carbon film, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 7 (2005) 647-652.
- [251] N. Syarif, M.C. Pardede, Hydrothermally Assisted Microwave Pyrolysis of Water Hyacinth for Electrochemical Capacitors Electrodes, *International Transaction Journal of Engineering, Management and Applied Sciences and Technology* 5 (2014) 95-104.
- [252] P.C. Painter, S.M. Rimmer, R.W. Snyder, A. Davis, A Fourier transform infrared study of mineral matter in coal: the application of a least squares curve-fitting program, *Applied Spectroscopy* 35(1) (1981) 102-106.
- [253] E. Papirer, E. Guyon, N. Perol, Contribution to the study of the surface groups on carbons – II Spectroscopic methods, *Carbon* 16 (1978) 133-140.

- [254] E. Fuente, J.A. Menéndez, M.A. Díez, D. Suárez, M.A. Montes-Morán, Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 6350-6359.
- [255] J.S. Matson, L. Lee, H.B. Mark, W.J. Weber, Surface Oxides of Activated Carbon: Internal Reflectance Spectroscopic Examination of Activated Sugar Carbons, *Journal of Colloid and Interface Science* 33(2) (1970) 284-293.
- [256] A.Szczurek, G. Amaral-Labat, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, The use of tannin to prepare carbon gels. Part II. Carbon cryogels, *Carbon* 49 (2011) 2785-2749.
- [257] Z.M. Marković, B.M. Babić, M.D. Dramićanin, I.D. Holclajtner Antunović, V.B. Pavlović, D.B. Peruško, B.M. Todorović Marković, Preparation of highly conductive carbon cryogel based on pristine graphene, *Synthetic Metals* 162 (2012) 743-747.
- [258] G. Hotová, V. Slovák, O.S.G.P. Soares, J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, Oxygen surface groups analysis of carbonaceous samples pyrolysed at low temperature, *Carbon* 134 (2018) 255-263.
- [259] J. Čeponkus, A.P. Smilga, I. Rumskaite, I. Poudžiute, V. Šablinskas, Infrared absorption spectroscopy of functionalized single-walled carbon nanotubes, *Chemija* 24(1) (2013) 9-19.
- [260] T.T Nguyen, S.U. Nguyen, D.T. Phuong, D.C. Nguyen, A.T. Mai, Dispersion of denaturated carbon nanotubes by using a dimethylformamide solution, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 2 (2011) 1-4.
- [261] N. Sundaraganesan, S. Ilakiamani, H. Saleem, S. Mohan, FT-Raman, FTIR spectra and normal coordinate analysis of 5-bromo-2-nitropyridine, *Indian journal of Pure and Applied Physics* 42 (2004) 585-590.
- [262] Y. Wang, B. Chabg, D. Guan, X. Dong, Mesoporous activated carbon spheres derived from resorcinol-formaldehyde resin with high performance for supercapacitors, *Journal of Solid State Electrochemistry* 19(6) (2015) 1783-1791.
- [263] B. Yan, H. Zhu, Controlled synthesis of CeO₂ nanoparticles using novel amphiphilic cerium complex precursors, *Journal of Nanoparticle Research* 10 (2008) 1279-1285.
- [264] J.J. Ketzial, A.S. Nesaraj, Synthesis of CeO₂ nanoparticles by chemical precipitation and effect of a surfactant on the distribution of particle sizes, *Journal of Ceramic Processing Research* 12 (2011) 74-79.

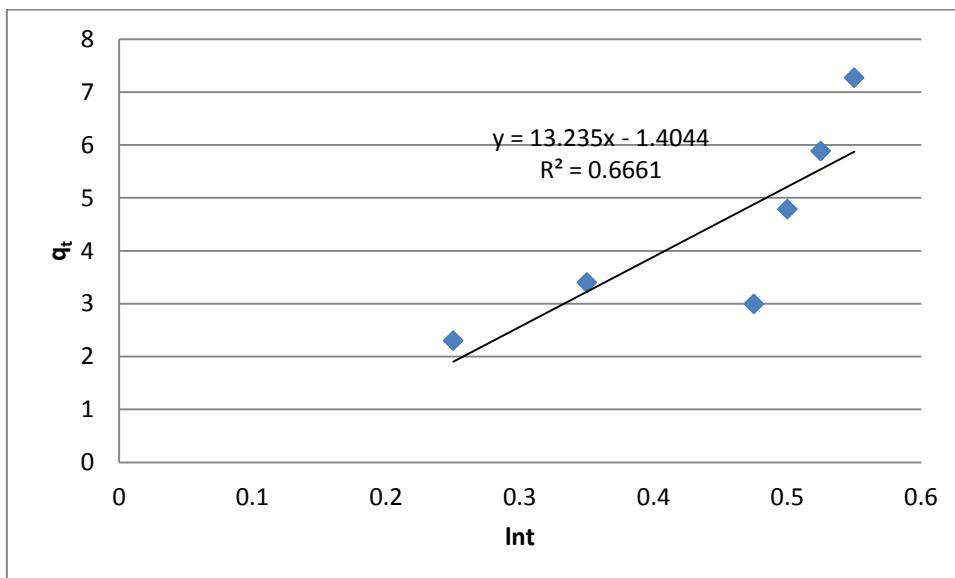
- [265] R. Zamiri, H.A. Ahangar, A. Kaushal, A. Zakaria, G. Zamiri, D. Tobaldi, J.M.F. Ferreira, Dielectrical Properties of CeO₂ Nanoparticles at Different Temperatures, PloS ONE 10(4) (2015) 1-11.
- [266] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Physical Review B 61 (2000) 14095-14107
- [267] T. Taniguchi, T. Watanabe, S. Ichinohe, M. Yoshimura, K. Katsumata, K. Okada et al., Nanoscale heterogeneities in CeO₂-ZrO₂ nanocrystals highlighted by UV-resonant Raman spectroscopy, Nanoscale 2 (2010) 1426-1428.
- [268] W. H. Weber, K.C. Hass, J.R. McBride, Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects, Physical Review B 48 (1993) 178-185.
- [269] M. Wu, Y. Ren, N. Guo, S. Li, X. Sun, M. Tan, et al., Hydrothermal co-doping of boron and phosphorus into porous carbons prepared from petroleum coke to improve oxidation resistance, Materials Letters 82 (2012) 124-126.
- [270] D.S. Knight, W.B. White, Characterization of Diamond Films by Raman Spectroscopy, Journal of Materials Research 4(2) (1989) 385-393.
- [271] G.A.M. Reynolds, A.W.P. Fung, Z.H. Wang, M.S. Dresselhaus, R.W. Pekala, Morphological effects on the transport and magnetic properties of polymeric and colloidal carbon aerogels, Physical Review B 50 (1994) 18590-18600.
- [272] M.X. Liu, H.E. Romero, H.R. Gutierrez, K. Adu, C. Eklund, Transparent boron doped carbon nanotube films, Nano Letters 8(9) (2008) 2613-2619.
- [273] K.C. Mondal, A.M. Strydom, Z. Tetana, S.D. Mhlanga, M.J. Witcomb, J. Havel, et al., Boron-doped carbon microspheres, Materials Chemistry and Physics 114(1-2) (2009) 973-977.
- [274] R. Li, Q. Li, S. Gao, J.K. Shang, Exceptional arsenic adsorption performance of hydrous cerium oxide nanoparticles: Part A. Adsorption capacity and mechanism, Chemical Engineering Journal 185-186 (2012) 127-135.
- [275] L. Feng, M. Cao, X. Ma, Y. Zhu, C. Hu, Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal, Journal of Hazardous Materials 217-218 (2012) 439-446.
- [276] S. Mandal, T. Padhi, R.K. Patel, Studies on the removal of arsenic (III) from water by novel hybrid material, Journal of Hazardous Materials 192 (2011) 899-908.

- [277] Ioannis A. Katsoyiannis, Anastasios I. Zouboulis, Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials, *Water Research* 36 (2002) 5141-5155.
- [278] V.A. Nazarenko, V.P. Antonovich, E.E. Neveskaya, Hydrolysis of Metal Ions in Diluted Solutions, Atomizdat, Moskva (1979) 1-110 (na ruskom)
- [279] B.M. Babić, S.K. Milonjić, M.J. Polovina, S. Čupić, B.V. Kaluđerović, Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth, *Carbon* 40 (2002) 1109-1115.
- [280] R. Srivastava, Eco-friendly and morphologically-controlled synthesis of porous CeO₂ microstructure and its application in water purification, *Journal of Colloid and Interface Science* 348 (2010) 600-607.
- [281] P. Burroughs, A. Hamnett, A.F. Orchard, G. Thornton, Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions* 17 (1976) 1686-1740.
- [282] R. Murugan, G. Vijayaprasath, G. Ravi, The influence of substrate temperature on the optical and micro structural properties of cerium oxide thin films deposited by RF sputtering, *Superlattices and Microstructures* 85 (2015) 321-330.
- [283] F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid, S-W. Chan, Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy, *Surface Science* 563 (2004) 74-82.
- [284] D.R. Mullins, S.H. Overbury, D.R. Huntley, Electron Spectroscopy of Single Crystal and Polycrystalline Cerium Oxide Surfaces, *Surface Science* 409 (1998) 307-319.
- [285] H.W. Nesbitt, M. Reinke, Properties of As and S at NiAs, NiS, and Fe_{1-x}S surfaces, and reactivity of niccolite in air and water, *American Mineralogist* 84 (1999) 639-649.

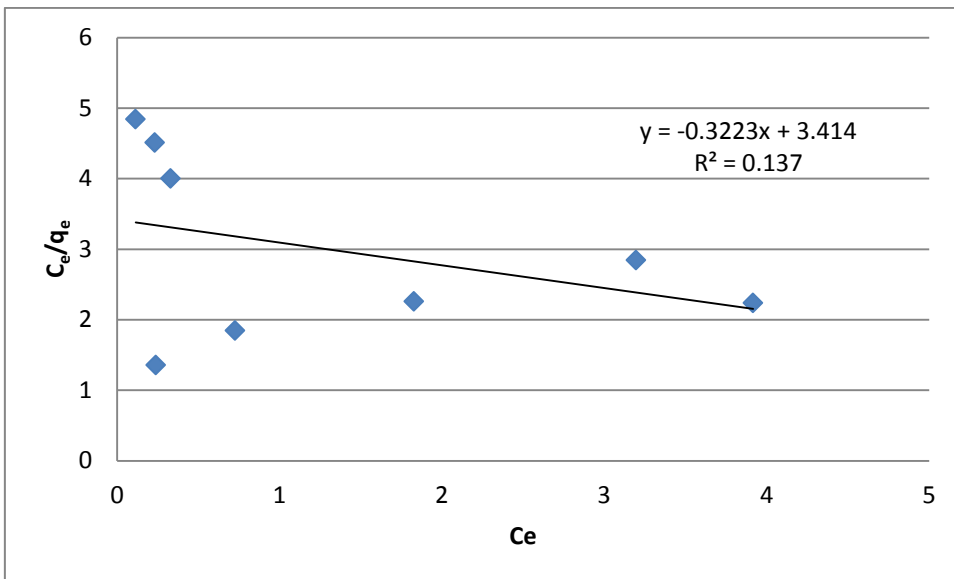
PRILOG I



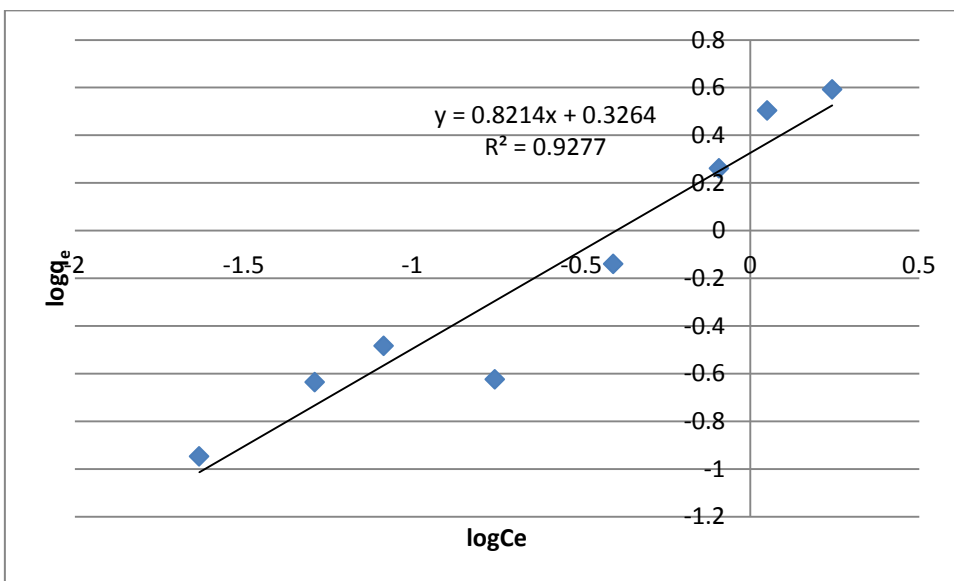
Slika 1. Kinetički model pseudo-prvog reda za adsorpciju arsena na ugljeniĉnom kriogelu



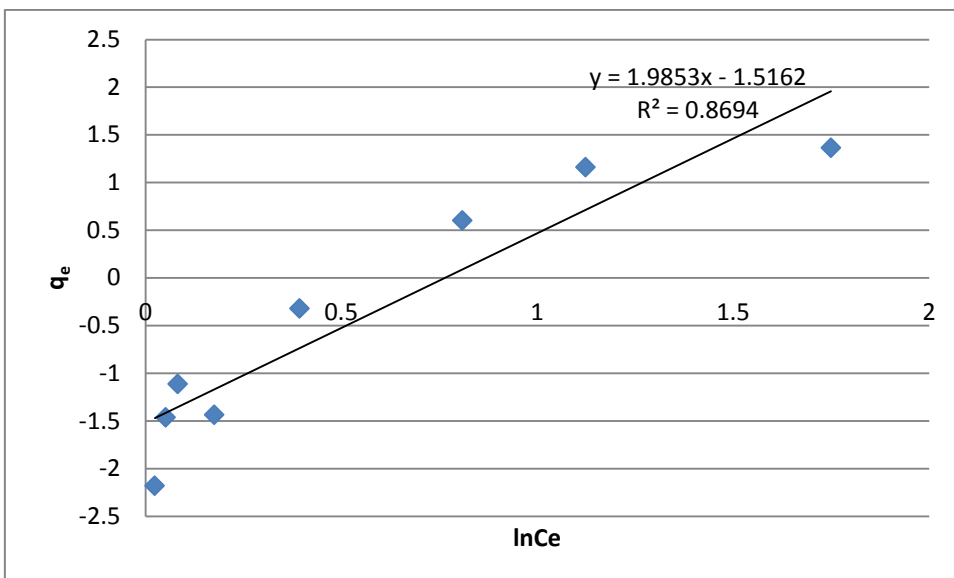
Slika 2. Elovich kinetiĉki model za adsorpciju arsena na ugljeniĉnom kriogelu



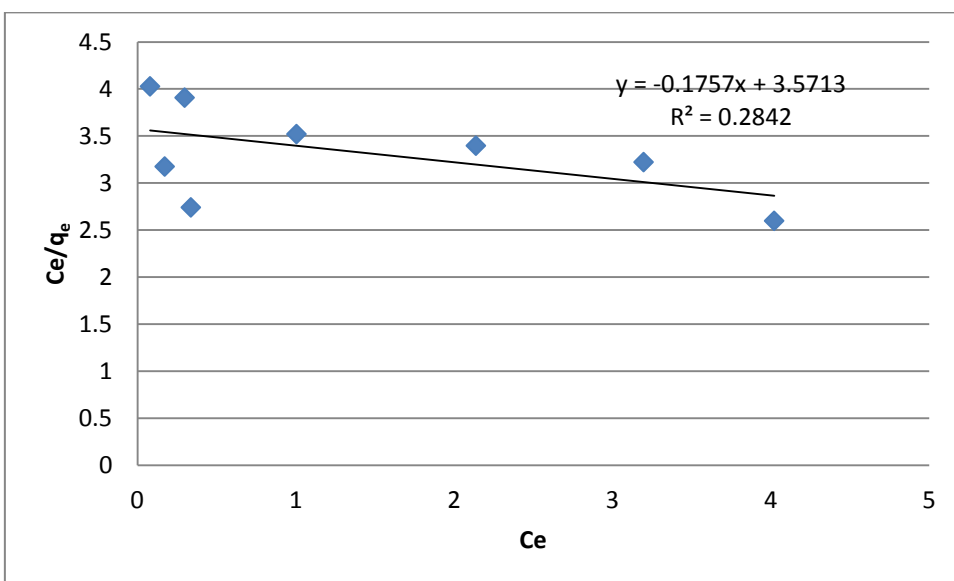
Slika 3. Langmuir-ov model izoterme za adsorpciju arsena na ugljeniĉnom kriogelu, pH=5



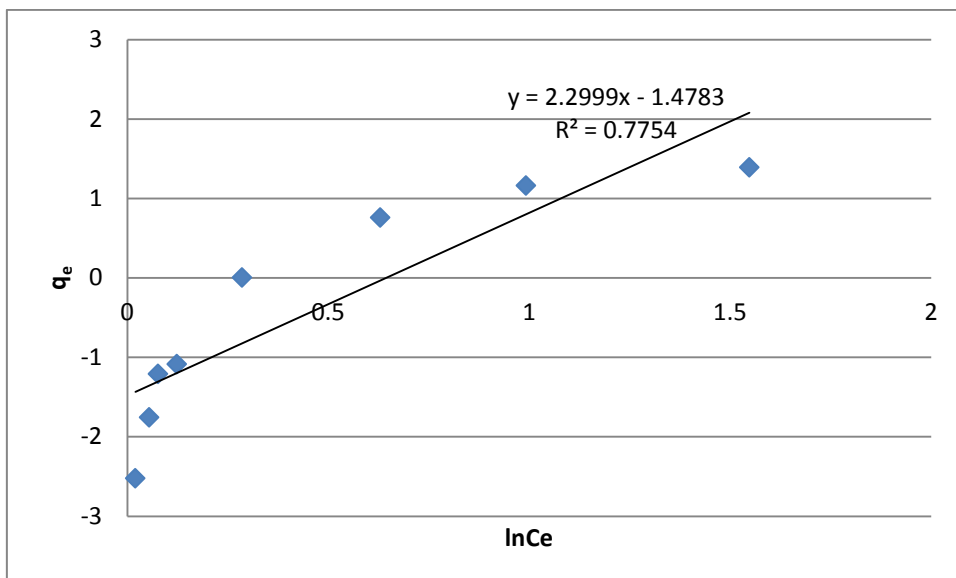
Slika 4. Freundlich-ov model izoterme za adsorpciju arsena na ugljeniĉnom kriogelu, pH=5



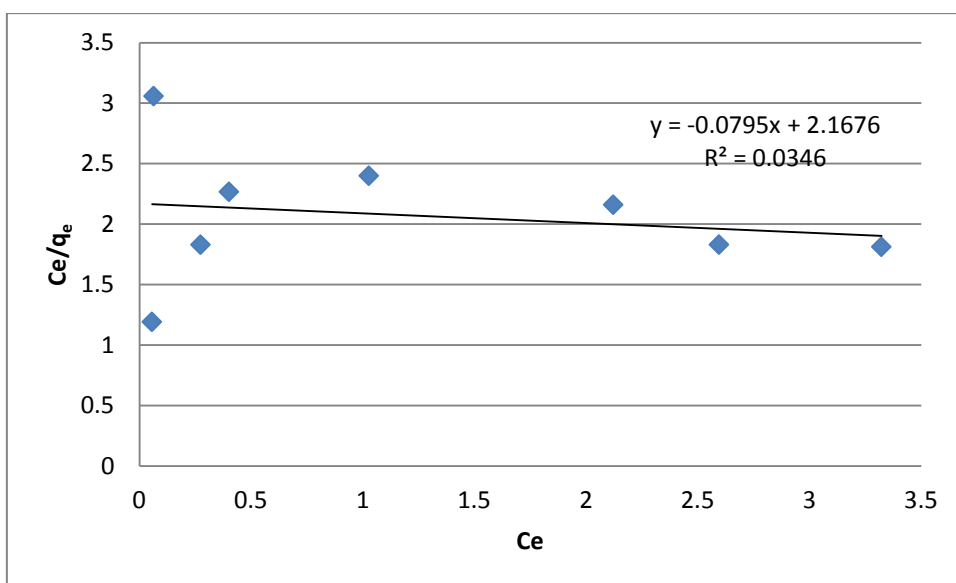
Slika 5. Temkin-ov model izoterme za adsorpciju arsena na ugljeničnom kriogelu, pH=5



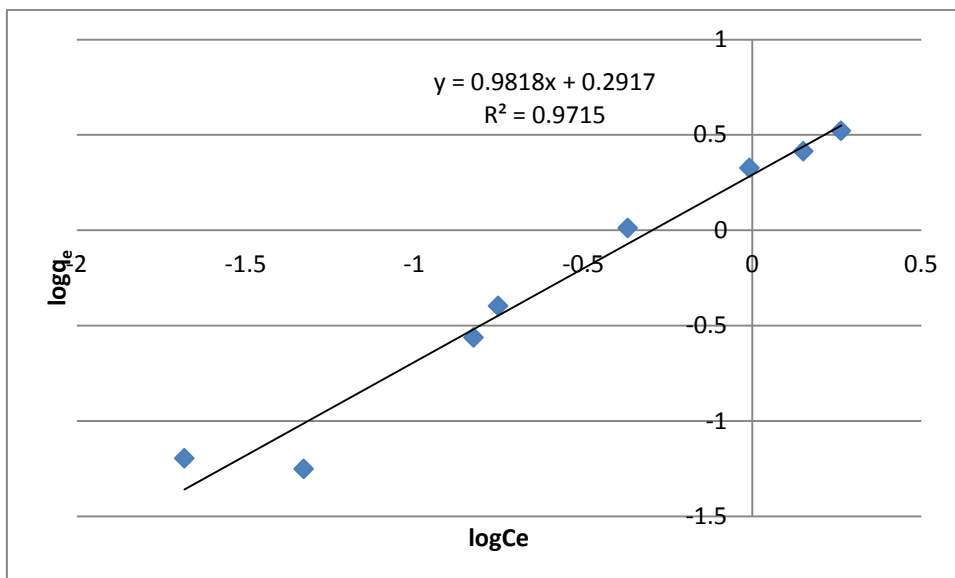
Slika 6. Langmuir-ov model izoterme za adsorpciju arsena na ugljeničnom kriogelu, pH=7



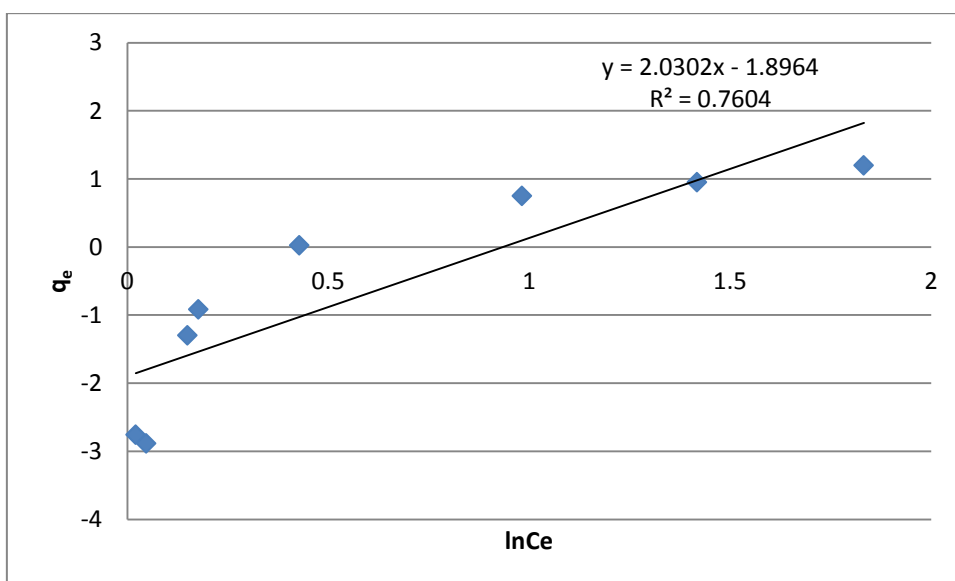
Slika 7. Temkin-ov model izoterme za adsorpciju arsena na ugljeničnom kriogelu, pH=7



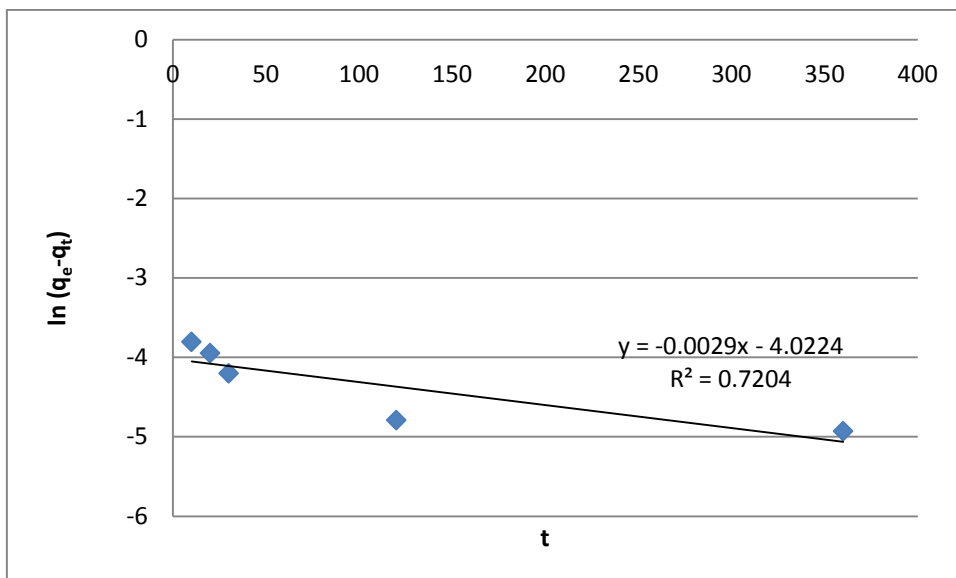
Slika 8. Langmuir-ov model izoterme za adsorpciju arsena na ugljeničnom kriogelu, pH=9



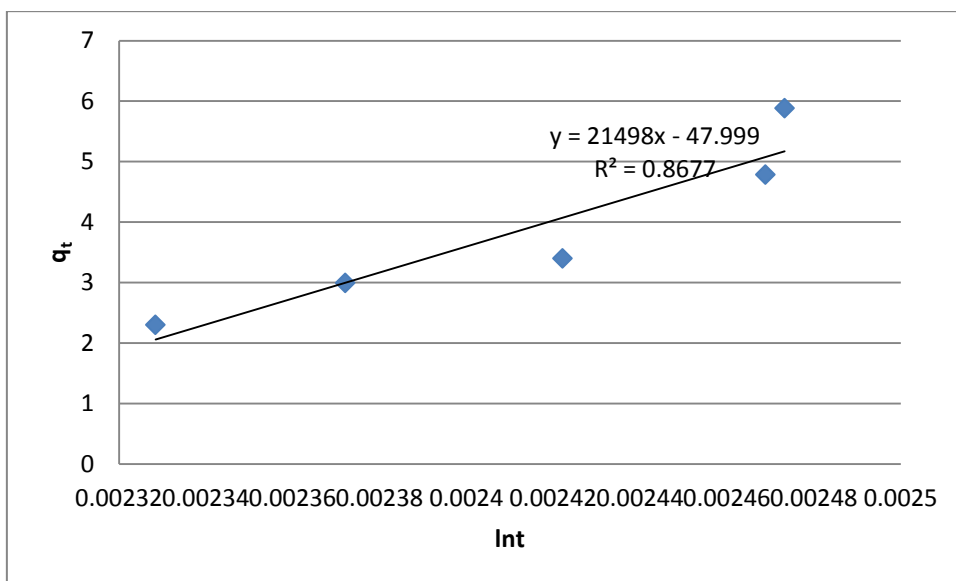
Slika 9. Freundlich-ov model izoterme za adsorpciju arsena na ugljeničnom kriogelu, pH=9



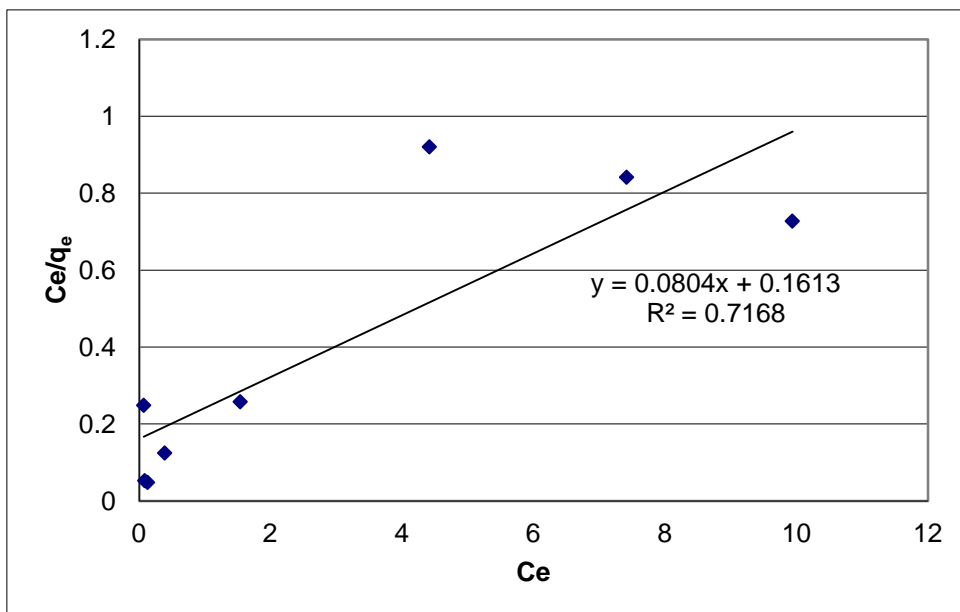
Slika 10. Temkin-ov model izoterme za adsorpciju arsena na ugljeničnom kriogelu, pH=9



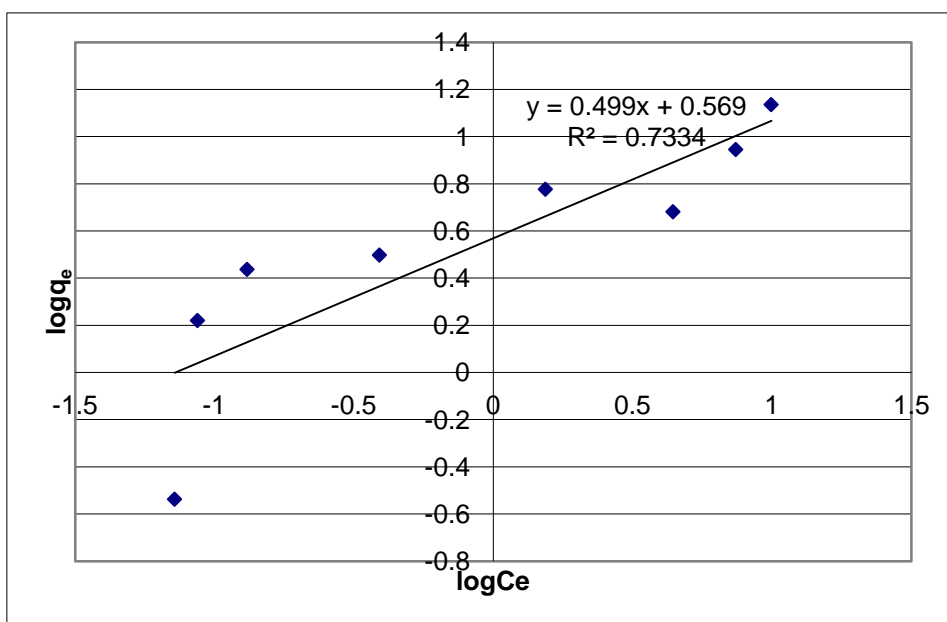
Slika 11. Kinetički model pseudo-prvog reda za adsorpciju arsena na kompozitu ugljениčni kriogel/cerija



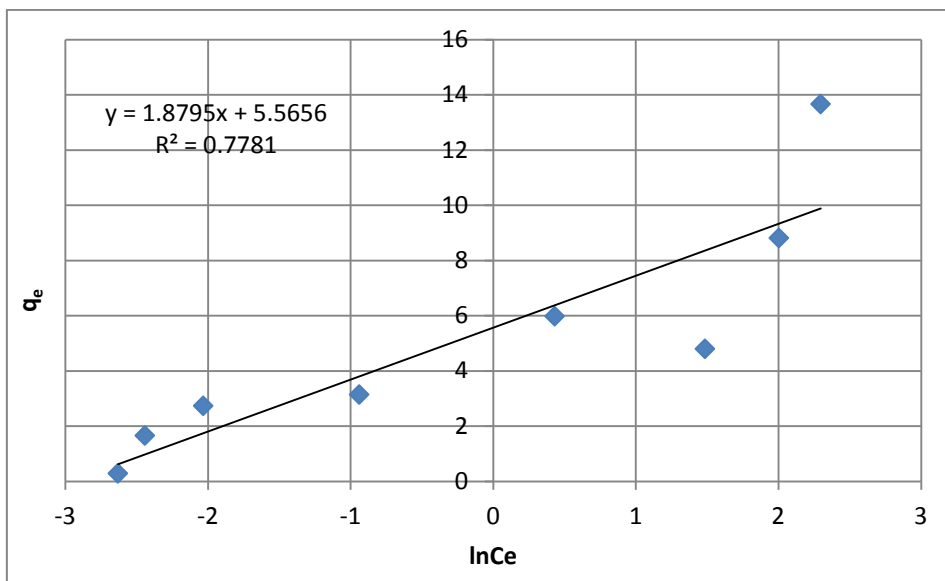
Slika 12. Elovich kinetički model za adsorpciju arsena na kompozitu ugljениčni kriogel/cerija



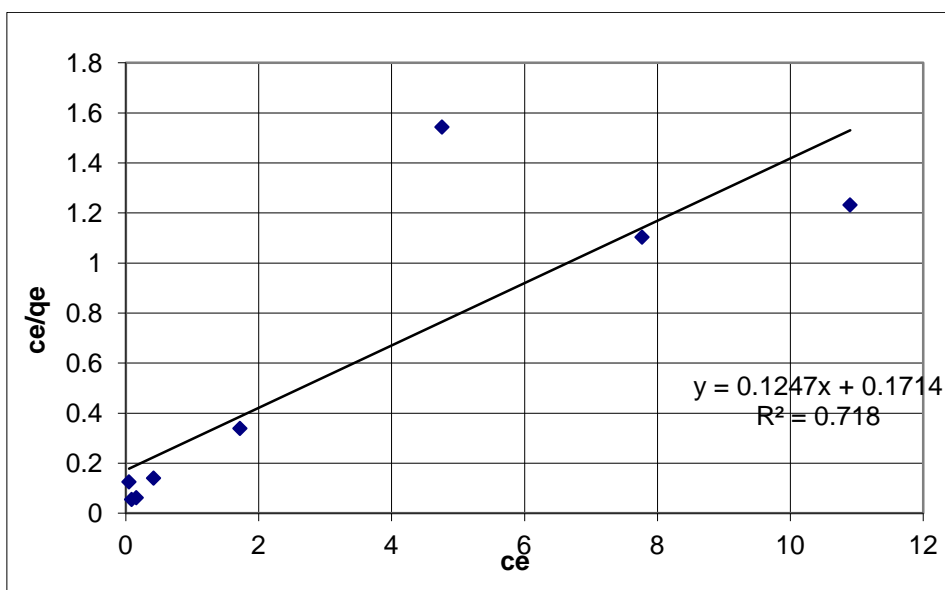
Slika 13. Langmuir-ov model izoterme za adsorpciju arsena na kompozitu ugljenični kriogel/cerija, pH=5



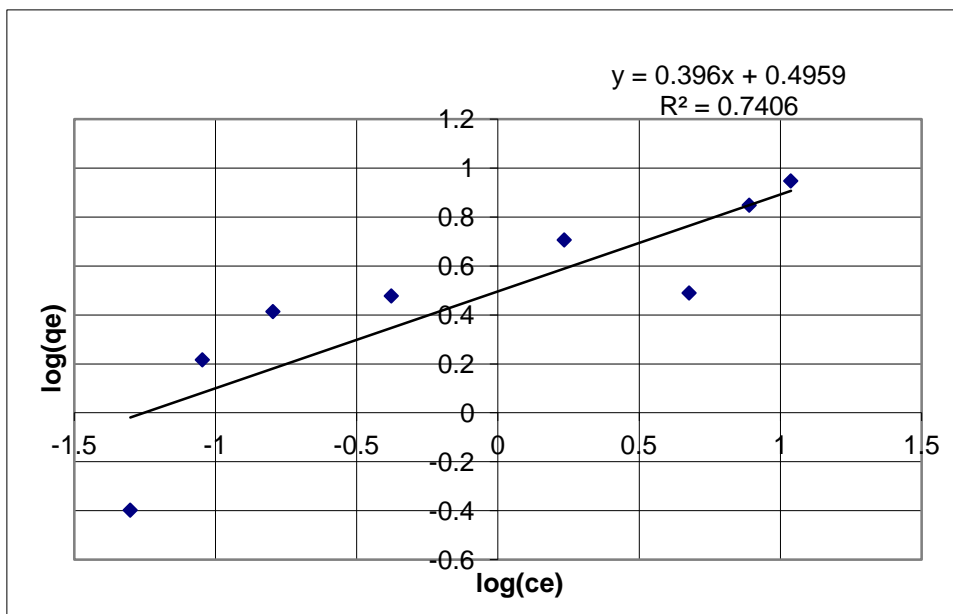
Slika 14. Freundlich-ov model izoterme za adsorpciju arsena na kompozitu ugljenični kriogel/cerija, pH=5



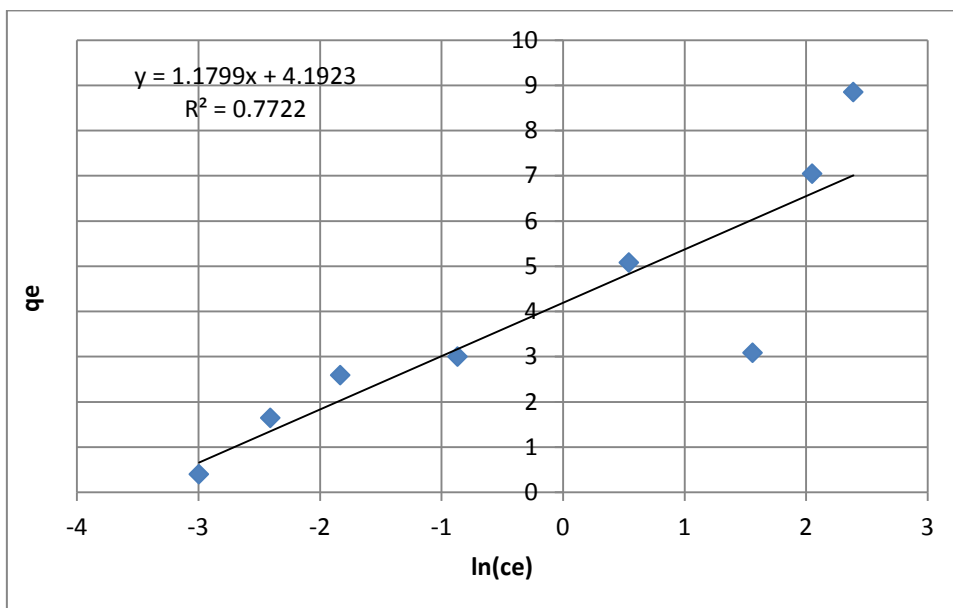
Slika 15. Temkin-ov model izoterme za adsorpciju arsena na kompozitu ugljenični kriogel/cerija, pH=5



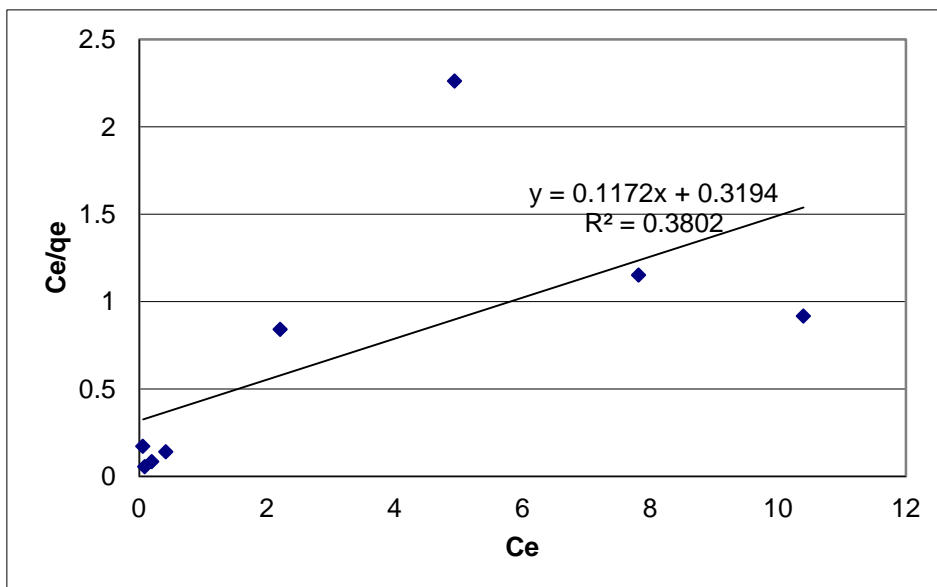
Slika 16. Langmuir-ov model izoterme za adsorpciju arsena na kompozitu ugljenični kriogel/cerija, pH=7



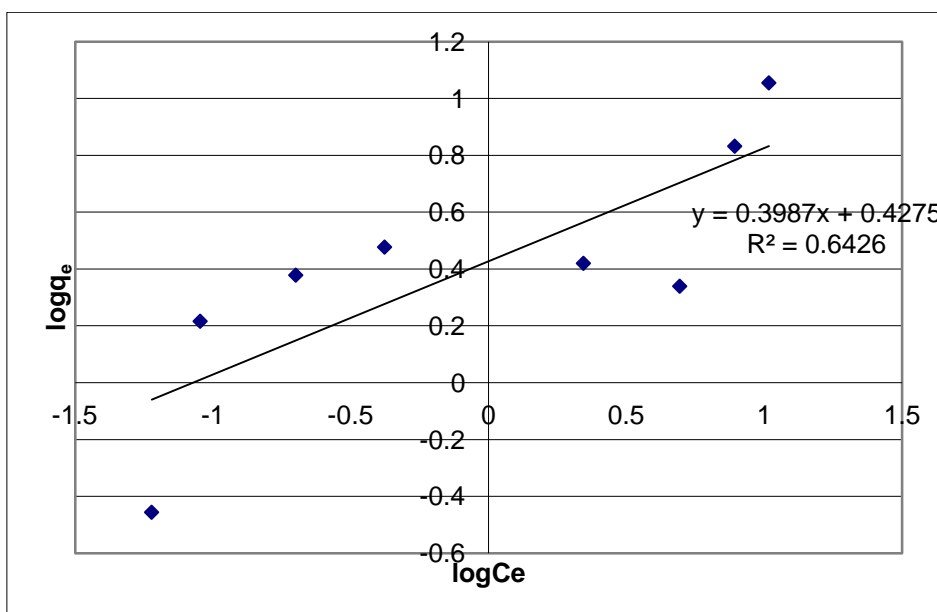
Slika 17. Freundlich-ov model izoterme za adsorpciju arsena na kompozitu ugljenični kriogel/cerija, pH=7



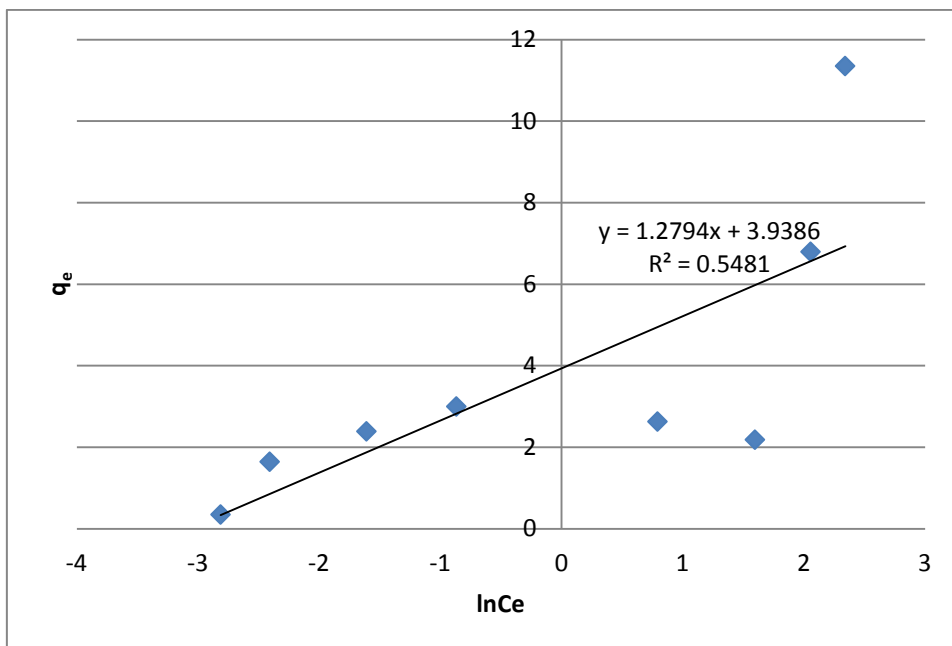
Slika 18. Temkin-ov model izoterme za adsorpciju arsena na kompozitu ugljenični kriogel/cerija, pH=7



Slika 19. Langmuir-ov model izoterme za adsorpciju arsena na kompozitu ugljenični kriogel/cerija, pH=9



Slika 20. Freundlich-ov model izoterme za adsorpciju arsena na kompozitu ugljenični kriogel/cerija, pH=9



Slika 21. Temkin-ov model izoterme za adsorpciju arsena na kompozitu ugljenični kriogel/cerija, pH=9

BIOGRAFIJA AUTORA

Tamara Minović Arsić je rođena 16.11.1985. godine u Kraljevu, gde je završila prirodno-matematički smer Gimnazije. Godine 2004. upisala je Fakultet organizacionih nauka Univerziteta u Beogradu. Diplomski rad pod nazivom: „Zaštita životne sredine na primeru grada Kraljeva“ odbranila je jula 2009. godine na odseku Upravljanje kvalitetom.

U oktobru 2009. upisala je master akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer Inženjerstvo zaštite životne sredine. Studije je završila jula 2011. godine, odbranivši master tezu pod nazivom: „Modelovanje emisije odabranih zagađujućih materija u vazduh primenom neuronskih mreža“ sa ocenom 10.

Školske 2011/2012. godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na smeru Inženjerstvo zaštite životne sredine i uspešno je položila sve ispite predviđene planom i programom sa prosečnom ocenom 9,54.

Od 2011. godine zaposlena je u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke „Vinča“. Maja 2013. godine izabrana je u zvanje istraživač saradnik.

Tečno govori engleski jezik, služi se nemačkim jezikom.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а ТАМАРА МИНЧОВИЋ АРСИЋ

број индекса 4072/2011

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА УГЛЕНИЧНОГ КРИОГЕЛА И КОМПОЗИТА
УГЛЕНИЧНИ КРИОГЕЛ/ЦЕРИЈА ЗА ПРИМЕНУ У АДСОРПЦИЈИ АРСЕНА ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА

- 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, 6.11.2018.

Т. Минчовић Арсић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора ТАМАРА Мишовић Арсић
Број индекса 4072/2011
Студијски програм ИНЖЕЊЕРСТВО ЗАШТИТЕ ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ
Наслов рада СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА УГЉЕНИЧНОГ КРИОГЕЛА И КОМПОЗИТА
УГЉЕНИЧНИ КРИОГЕЛ/ЧЕРИЈА ЗА ПРИМЕНУ У АДОРПЦИЈИ АРСЕНА ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА
Ментор ДР ТАТЈАНА Ђуркић и ДР Биљана Баентић

Потписани/а ТАМАРА Мишовић Арсић

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, 6. 11. 2018.

Т. Мишовић Арсић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА УГЉЕНИЧНОГ КРИОГЕЛА И КОМПОЗИТА УГЉЕНИЧНИ КРИОГЕЛ/ЧЕРИЈА ЗА ПРИМЕНУ У АДОРПЦИЈИ АРСЕНА ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА

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, 6.11.2018.

Dr. Miroslav Arsent

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.