



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



MSc Branko Kordić

**ISPITIVANJE UTICAJA ODABRANIH AMIDA NA ADSORPCIJU
NITRO DERIVATA FENOLA IZ VODENE SREDINE NA
AKTIVNOM UGLJU**

Doktorska disertacija

Novi Sad, 2019.

Zahvaljujem se mentoru dr Branislavu Joviću, vanrednom profesoru na strpljenju, savetima i podršci u toku izrade disertacije.

Želeo bih da se zahvalim i dr Ljiljani Jovanović, redovnom profesoru na interesovanju za ovaj rad i podršci.

Zahvalnost dugujem i dr Jeleni Tričković, vanrednom profesoru na korisnim savetima prilikom izrade eksperimentalnog dela kao i pisanju rada.

Zahvalio bih se i dr Tatjani Vulić, redovnom profesoru na pomoći u toku izrade disertacije.

Zahvaljujem se prof. dr Lidiji Petrović i istraživaču saradniku Jeleni Milinković-Budinčić sa Tehnološkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu za merenja površinskog napona.

Takođe, zahvaljujem se dr Goranu Kitiću sa Instituta BioSens za SEM analizu.

Zahvaljujem se i svojim kolegama i svima drugima koji su na bilo koji način doprineli izradi ovog rada.

Disertacija je rađena u okviru projekata “Uticaj vodenog matriksa i fizičko-hemijskih osobina relevantnih organskih ksenobiotika na ekotoksičnost i ponašanje u odabranim procesima prečišćavanja voda“ (ON 172028) i “Proučavanje sinteze, strukture i aktivnosti organskih jedinjenja prirodnog i sintetskog porekla“ (ON 172013), koje su finansirali Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja.

Autor

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1. Osnovni pojmovi i definicije	4
2.2. Aktivni ugalj	4
2.2.1. Dobijanje aktivnog uglja	5
2.2.2. Struktura aktivnog uglja	7
2.2.3. Metode karakterizacije aktivnog uglja	9
2.2.3.1. Određivanje unutrašnje površine adsorbenta	9
2.2.3.2. Karakterizacija površine aktivnog uglja	12
2.3. Adsorpcija na aktivnim ugljevima	14
2.3.1. Opšti principi adsorpcije na aktivnim ugljevima	14
2.3.2. Adsorpcija derivata benzena na aktivnim ugljevima i drugim adsorbentima	15
2.4. Prirodna organska materija	20
2.4.1. Klasifikacija prirodne organske materije	21
2.4.1.1. Podela na osnovu porekla	21
2.4.1.2. Biohemijska podela	21
2.4.1.3. Hemijski zasnovana podela	22
2.4.1.4. Podela na osnovu fizičkih karakteristika	22
2.4.2. Ekstracelularna organska materija (EOM)	22
2.4.3. Uticaj NOM-a na adsorpciju organskih polutanata iz vode	23
2.5. Adsorpciona ravnoteža	24
2.5.1. Eksperimentalno određivanje ravnotežnih parametara	26
2.5.2. Lengmirova adsorpciona izoterma	27
2.5.3. Frojndlihova adsorpciona izoterma	29

2.5.4. Dubinin-Raduškevičeva adsorpciona izoterma	30
2.6. Kinetika adsorpcije	32
2.6.1. Mehanizam transporta mase	32
2.6.2. Eksperimentalno određivanje kinetičkih parametara	33
2.6.3. Modeli transporta mase	35
2.6.4. Film-difuzija	36
2.6.5. Površinska difuzija	39
2.6.6. Reakcioni model pseudo-prvog reda	42
2.6.7. Reakcioni model pseudo-drugog reda	43
2.6.8. Bojdov difuzioni model	44
2.6.9. Veber-Morisov model unutar-čestične difuzije	46
3. EKSPERIMENTALNI DEO	48
3.1. Hemikalije i materijali	48
3.2. Adsorpcioni eksperimenti	48
3.2.1. Kinetički eksperimenti	49
3.2.2. Ravnotežni eksperimenti	50
3.3. Određivanje tačke nultog naelektrisanja površine	51
3.4. Određivanje površinskog napona vode	51
3.5. Izračunavanje parametara molekula	51
3.6. Analitičke metode	52
4. REZULTATI I DISKUSIJA	53
4.1. Karakteristike ispitivanih amida	54
4.2. Karakteristike ispitivanih nitrofenola	58
4.3. Karakterizacija aktivnih ugljeva	60
4.4. Adsorpcija nitrofenola i amida u jednodimenzionalnim sistemima	68

4.5. Uticaj veličine molekula amida na adsorpciju PNP-a	79
4.6. Uticaj granulacije aktivnog uglja na adsorpciju PNP-a u prisustvu amida	92
4.7. Uticaj strukturnih karakteristika nitrofenola na adsorpciju u prisustvu NCA	104
5. ZAKLJUČAK	113
6. SUMMARY	116
7. LITERATURA	119
8. BIOGRAFIJA	133

1. UVOD

Pristup zalihama vode za piće, jedan od najvećih izazova koji nas očekuje u bliskoj budućnosti, dodatno je zakomplikovan sve težim i kompleksnijim prečišćavanjem vodenih sistema usled stalnog razvoja industrije. Nitrofenoli spadaju u klasu antropogenih, toksičnih, inhibirajućih i biorefraktorskih jedinjenja koja se masovno koriste u proizvodnji pesticida, boja i farmaceutskih proizvoda (Liu i dr, 2009; Subashchandrabose i dr, 2012). Budući da se rastvaraju u vodi i da su otporni na biološki tretman, mogu lako da uđu u životnu sredinu kroz industrijski otpad i spiranjem sa njiva. Kada nitrofenoli jednom dospeju u površinske vode oni predstavljaju pretnju za vodeni ekosistem zbog svoje toksičnosti (Buchholz, i Pawliszyn, 1994). Fenolni mikropolutanti u celini poseduju bioakumulativne karakterisitke (He i dr, 2017; Kupeta i dr, 2018) što znači da se njihova koncentracija povećava u organizmima usled učestale izloženosti ovim jedinjenjima ili kroz lanac ishrane. Prema tome, razvoj efikasnih metoda za njihovo uklanjanje iz vodenih sistema je od velikog značaja za regione u kojima može da dođe do kontaminacije.

U dosadašnjim istraživanjima predloženi su različiti pristupi uklanjanju nitrofenola, uključujući adsorpciju (Ahmaruzzaman, 2008; Sepehrian i dr, 2009; Uslu i Demir, 2010; Park i dr, 2013; Xue i dr, 2013; Hamidouche i dr, 2015; Sun i dr, 2015; Wu i dr, 2016; Mahmoud i Nabil, 2017; Shao i Huang, 2017; Zheng i dr, 2017), fotokatalitičku razgradnju (Deng i dr, 2017) i različite postupke katalitičke redukcije (Karami i Zeynizadeh, 2019; Wi-Afedzi i dr, 2019), odnosno oksidativne razgradnje kiseoničnim radikalima (Zhou i dr, 2016; Martin-Martinez i dr, 2017; Rodrigues i dr, 2017; Liu i dr, 2019). Da bi degradacione metode bile uspešno primenjene neophodni su posebni uslovi, ali i tada u sistemu često ostaju različiti produkti razgradnje. Dalje, neophodni katalizatori mogu biti skupi za proizvodnju i mogu da se primene samo na ograničenim porcijama vode u jednom trenutku. Nasuprot tome, adsorpcija na aktivnim ugljevima predstavlja jednu od najčešće korišćenih metoda za uklanjanje nitrofenola u tretmanu voda (Dąbrowski i dr, 2005; Álvarez-Torrellasa i dr, 2017; Yagmur i dr, 2017; Z-Flores i dr, 2017).

U realnim sistemima deo adsorpcionog kapaciteta aktivnog uglja mogu da okupiraju organski molekuli koji se javljaju u okruženju kao posledica biološke aktivnosti živog sveta, poznatiji kao prirodna organska materija ili NOM (*eng. Natural Organic Matter*). Prirodna organska materija je redovan sastojak površinskih i podzemnih voda. NOM predstavlja kompleksnu mešavinu organskih jedinjenja sa širokim opsegom molekulskih masa i fizičko-hemijskih karakteristika koje zavise od porekla NOM-a. Među ovim jedinjenjima najrasprostranjenije su huminske supstance, dok organske supstance koje sadrže azot kao što su peptidi, aminokiseline ili proteini takođe čine određeni procenat od ukupne organske materije. Peptidne i amidne funkcionalne grupe su karakteristične za organsku materiju koja potiče od raspadanja biomaterije ili kao posledica ekskrecije ekstracelularnih produkata metabolizma algi ili bakterija (Watt, 1966; Huang i dr, 2009).

Veliki broj istraživanja koja se bave ispitivanjem uklanjanja polutanata adsorpcijom su ograničena na ispitivanje jednokomponentnih sistema. Neophodno je posvetiti više pažnje ispitivanju kombinovane adsorpcije i adsorpcije u sistemima sa ometajućim molekulima (Chiou i dr, 2015.), kako bi se došlo do realističnijih podataka neophodnih za efikasan tretman voda. Uticaj NOM-a na promenu adsorpcionih parametara organskih jedinjenja može da se u opštem slučaju opiše pomoću dva mehanizma: direktna kompeticija za aktivna mesta na površini aktivnog uglja i efekat blokiranja pora izazvano većim molekulima NOM-a (Summers i dr, 1989; Matsui i dr, 2003; Quinlivan i dr, 2003; To i dr, 2008).

Različiti faktori mogu da utiču na adsorpciju fenola. Objavljena su istraživanja koja pokazuju da povećanje broja hlora-supstituenata na benzenovom prstenu povećeva adsorpciju ovih molekula (Ullrich i Stone., 1989; Liu i Huang, 1992; Hamdaouia i Naffrechoux, 2007; Kragulj i dr, 2015). Autori su istakli da je pokretačka sila za adsorpciju u ovom slučaju hidrofobnost fenolnih derivata. Sa druge strane, pored osobina polutanata neophodno je uzeti u obzir i karakteristike adsorbenta uključujući specifičnu površinu, distribuciju veličina pora, kao i fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora (Deliyanni i dr, 2015; Michael-Kordatou i dr, 2015)

U literaturi nema mnogo podataka o adsorpciji amida ili produkata degradacije peptidnih bio-makromolekula. Adsorpcija sulfonamidnih antibiotika na višeslojne nano-cevi se odvija posredstvom formiranja jakih π - π interakcija sa površinom (Ji i dr, 2009). Što se tiče adsorpcije peptida pokazalo se da adsorpcioni kapacitet zavisi od jonske jačine i molekulske mase (Kopecka i dr, 2014). Dalje, uticaj elektrostatičkih interakcija i formiranja vodonične veze su primećeni kod adsorpcije nekih peptida na aktivnom uglju (Hnatukova i dr, 2011).

Cilj ove disertacije predstavlja pružanje boljeg uvida u faktore koji utiču na adsorpciju nitrofenola u realnim sistemima. Ova saznanja mogu konkretno da se primene u oblasti ispitivanja mehanizama adsorpcije organskih molekula, kao i u oblasti tretmana voda.

Tri osnovna faktora su izdvojena kao uži predmet istraživanja ovog rada:

- 1) Uticaj fizičko-hemijskih karakteristika amida kao modela AOM-a niske molekulske mase na adsorpciju nitrofenola;
- 2) Uticaj veličina čestice aktivnog uglja u kombinaciji sa uticajem amida, kao modela AOM-a, na efikasnost uklanjanja nitrofenola iz vode;
- 3) Uticaj strukturnih i fizičko-hemijskih karakteristika samih nitrofenola na efikasnost njihovog uklanjanja u prisustvu ometajućih molekula.

Pored ovih glavnih faktora koji predstavljaju osnovni cilj ove disertacije, u okviru diskusije biće reči i o adsorpciji samih amida, ispitivanju mehanizma adsorpcije i difuzionih procesa u toku adsorpcije kako bi se dao što širi uvid u problematiku primene adsorpcionih procesa za uklanjanje polutanata u tretmanu voda.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Osnovni pojmovi i definicije

Pod pojmom adsorpcije se u opštem slučaju podrazumeva povećanje koncentracije jedne ili više komponenata u regionu između dve faze, interfacijalnom sloju. U slučaju predmeta ispitivanja ove disertacije te dve fazi su čvrsta i tečna. Kod određenih čvrsto-tečnih sistema adsorpcija je praćena procesom apsorpcije, koja predstavlja prodiranje tečnosti u čvrstu fazu. U situacijama kada nije tačno određeno koji od ova dva procesa se odvija, koristi se opšti izraz sorpcija. Budući da je poznato da se kod aktivnih ugljeva rastvorak iz tečne faze vezuje na površini čvrste faze, u daljem tekstu će biti korišćen termin adsorpcija. Proces suprotan adsorpciji prilikom koje se supstanca vezana za površinu čvrste faze otpušta u tečnu fazu se naziva desorpcija. Čvrst materijal na kom se odvija adsorpcija se naziva adsorbent, dok se vezana supstanca na njegovoj površini naziva adsorbat. Ukoliko se vezivanje vrši građenjem hemijskih veza adsorpcija se definiše kao hemisorpcija, a ako se vezivanje odvija bez građenja hemijskih veza, adsorpcija se definiše kao fizisorpcija (Rouquerol i dr, 1999).

Aktivni ugljevi spadaju u kategoriju poroznih materijala. Pod poroznim materijalom se podrazumeva čvrsta supstanca sa velikim brojem šupljina i pora koje joj daju veliku specifičnu površinu. Poroznost predstavlja odnos zapremine pora prema prividnoj zapremini čestice. Kod poroznih materijala je prisutna spoljašnja i unutrašnja površina. Spoljašnja površina predstavlja površinu van pora čestice koja je izložena spoljnjem okruženju čestice, dok unutrašnja površina predstavlja površinu zidova pora.

2.2. Aktivni ugalj

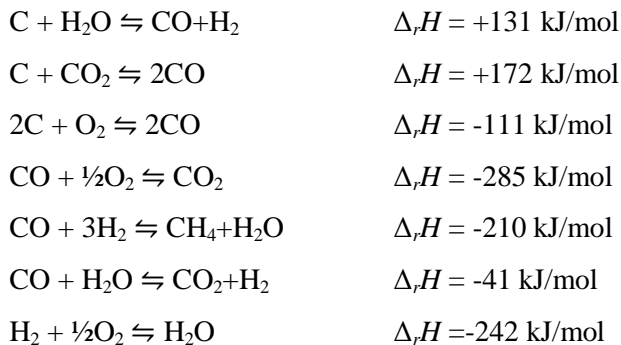
Adsorpciona svojstva ugljeničnih materijala su poznata već hiljadama godina. Početkom dvadesetog veka došlo je do značajnog poboljšanja ovih materijala uvođenjem procesa aktivacije u njihovu proizvodnju. Termin aktivni ugalj obuhvata širok opseg amorfnih ugljeničnih materijala. Ono što im je zajedničko jeste

da spadaju u kategoriju fabrikovanih adsorbenata sa velikom specifičnom površinom.

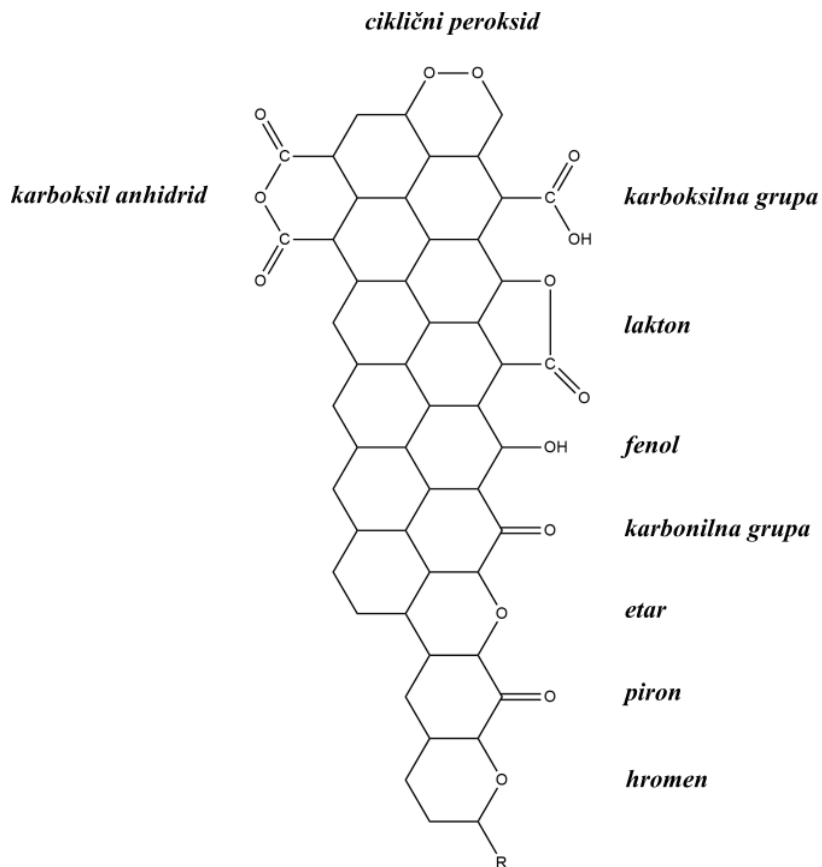
2.2.1. Dobijanje aktivnog uglja

Za proizvodnju aktivnih ugljeva koriste se organske sirovine uglavnom biljnog porekla koje su bogate ugljenikom. Osnovu procesa dobijanja aktivnog uglja predstavlja transformacija celuloze iz sirovih organskih materijala u ugljeničnu strukturu. Celuloza pored pretežno ugljeničnog kostura sadrži i veliki broj kiseoničnih i vodoničnih funkcionalnih grupa koji se mogu ukloniti hemijskom dehidratacijom. Dehidratacija se najčešće izvodi na povišenoj temperaturi pod pirolitičkim uslovima i vodi do toga da se celulozne strukture razaraju dok ne preostane samo ugljenični skelet. Najčešće hemikalije koje se koriste za dehidrataciju su cink-hlorid i fosforna kiselina. Ovaj proces, koji se naziva hemijska aktivacija kombinuje karbonizaciju i aktivaciju materijala. Nakon što se produkt procesa ohladi neophodno je izvršiti ekstrakciju aktivacionih agenasa, kako ne bi došlo do njihovog otpuštanja u toku tretmana vode.

Kod procesa aktivacije gasovima koriste se prethodno karbonizovani materijali sa već razvijenom poroznom strukturom poput uglja. Aktivacija se vrši tako što se ugljenični materijal dovodi u kontakt sa aktivacionim gasom (vodena para, ugljen dioksid ili vazduh) pri povišenoj temperaturi (800°C–1000°C). U toku procesa aktivacioni gas reaguje sa ugljenikom uz nastajanje gasovitih proizvoda reakcije. Na ovaj način dolazi do nagrizanja ugljeničnih struktura uz otvaranje novih pora ili proširenja već postojećih. U procesu aktivacije dolazi do formiranja heteroatomskih grupa, najčešće kiseoničnih. Osnovne reakcije koje se odvijaju na površini aktivnog uglja u toku aktivacije gasom sa odgovarajućim reakcionim entalpijama su:



Primer kiseoničnih grupa koje mogu da nastanu u procesu aktivacije je dat na slici 2.1.



Slika 2.1. Kiseonične funkcionalne grupe na površini aktivnog uglja (Rodríguez-Reinoso i Molina-Sabio, 1998)

Proces aktivacije dovodi do smanjenja mase polaznog materijala. Budući da je razvijanje poroznosti materijala vezano sa gubitkom mase, neophodno je naći optimalnu dužinu aktivacionog procesa. Takođe, predugo izlaganje sirovine aktivaciji dovodi do smanjenja razvijenosti površine zbog toga što se pore razvijaju do određene granice nakon koje dolazi do nestajanja zidova između pora i razaranja porozne strukture. Nalaženje optimuma zavisi od strukture polaznog materijala, pri čemu se u toku aktivacije najčešće gubi oko 40% do 50% mase početne sirovine (Worch, 2012).

U zavisnosti od primene, aktivni ugljevi mogu da imaju različite veličine čestica. Osnovna podela na osnovu dimenzija uglja je na sprasene aktivne ugljeve (*eng. powdered activated carbon* ili PAC) i na granulisane aktivne ugljeve (*eng. granulated activated carbon* ili GAC). U kategoriju GAC-a spadaju aktivni ugljevi čija veličina čestica se nalazi u opsegu od 0,5 do 4 mm, dok se pod PAC-om podrazumevaju aktivni ugljevi sa veličinom čestica manjom od 40 μm .

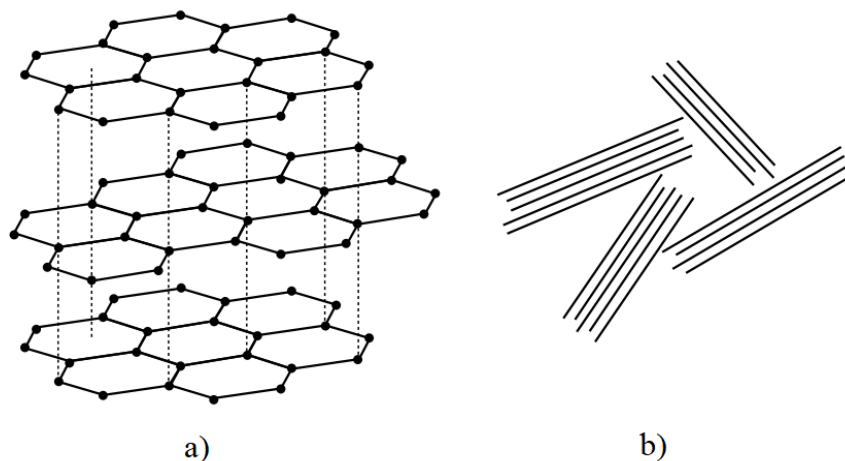
2.2.2. Struktura aktivnog uglja

Elementarni sastav prosečnog aktivnog uglja je 88% C, 6–7% O, 1% S, 0,5% H, 0,5% N i ostatak čini pepeo neorganskog sastava. Važno je istaći da u zavisnosti od polaznog materijala i procesa aktivacije udeo kiseonika može značajno da varira, od 1% do čak 20%.

Aktivni ugljevi nisu potpuno amorfne strukture budući da u sebi sadrže mikrokristalne fragmente. Kristalni fragmenti su nasumično orijentisani i međusobno povezani nepravlinim ugljičnim strukturama. Slično grafitu, ovi kristalni fragmenti sadrže aromatične monoatomske slojeve sp^2 hibridizovanih ugljenikovih atoma, sa tom razlikom što su daleko manje uređeni od strukture grafita (slika 2.2.). Površine ovih slojeva su bogate delokalizovanim π -elektronima koji su u stanju da grade privlačne interakcije sa aromatičnim strukturama u molekulima adsorbata. Najpodložniji reakciji aktivacije jesu ugljenični atomi koji se nalaze na ivici grafenskih struktura i na ovim mestima najčešće dolazi do funkcionalizacije.

Neuređenost u strukturi i odstupanje od paralelnog slaganja slojeva daje ovim materijalima poroznu strukturu i razvijenu površinu koja ide i do 2500 m^2/g ,

ali je najčešće u opsegu od 800 do 1500 m²/g. Specifična zapremina pora se kreće od 0,20 do 0,60 cm³/g (Bansal i dr, 2005; Worch, 2012).



Slika 2.2. Strukturni elementi aktivnog uglja: a) grafitna struktura, b) nasumično orijentisani grafitni mikrokristali

Kao što je već pomenuto, u prostoru koji nastaje između nasumično orijentisanih mikrokristalnih fragmenata formiraju se pore nepravilnog oblika. Unutrašnje pore u aktivnim ugljevima mogu se podeliti na osnovu veličine prečnika na: mikropore (prečnik manji od 2 nm), mezopore (prečnik od 2 do 50 nm) i makropore (prečnik preko 50 nm). Skoro 95% od ukupne površine najčešće čine mikropore i one su najvećim delom odgovorne za adsorpciju. Mezopore doprinose sa manje od 5% ukupne površine i popunjavaju se pri višim relativnim pritiscima usled javljanja kapilarne kondenzacije. Makropore čine manje od 0,5 m²/g i nisu od značajne važnosti za samu sorpciju već predstavljaju prolaz kroz koji adsorbat mora da prođe da bi došao do mezo i mikropora (Bansal i dr, 2005).

2.2.3. Metode karakterizacije aktivnog uglja

2.2.3.1. Određivanje unutrašnje površine adsorbenta

Poroznost adsorbenta, ε_P se definiše kao odnos ukupne dostupne zapremine pora V_{pora} i prividne zapremine čestice adsorbenta V_A :

$$\varepsilon_P = \frac{V_{pora}}{V_A} \quad (2.1)$$

Porozni adsorbenti često imaju višestruko veću unutrašnju nego spoljašnju površinu, tako da je skoro sav adsorpcioni kapacitet obezbeđen u unutrašnjosti čestice. Samo po sebi poznavanje unutrašnje površine adsorbenta nije dovoljno za karakterizaciju ili predviđanje adsorpcionog kapaciteta adsorbenta. Potrebno je uzeti u obzir i druge faktore, kao što su površinska hemija adsorbenta ili karakteristike samog adsorbata.

Standardna metoda za određivanje unutrašnje površine adsorbenta je zasnovana na adsorpciji gasa pri niskim temperaturama (najčešće azot na 77 K) praćeno primeno Brunauer-Emmett-Teller (BET) izoterme (Worch, 2012). Ova metoda se naziva BET metoda, dok se površina određena korišćenjem ove metode naziva BET površina, A_{BET} .

BET model je zasnovan na pretpostavci da dolazi do višeslojne adsorpcije na neporoznom materijalu sa energetski homogenom površinom bez međusobnih lateralnih interakcija adsorbovanih molekula. Pod ovim pretpostavkama može da se izvede sledeća jednačina izoterme za beskonačan broj adsorpcionih slojeva:

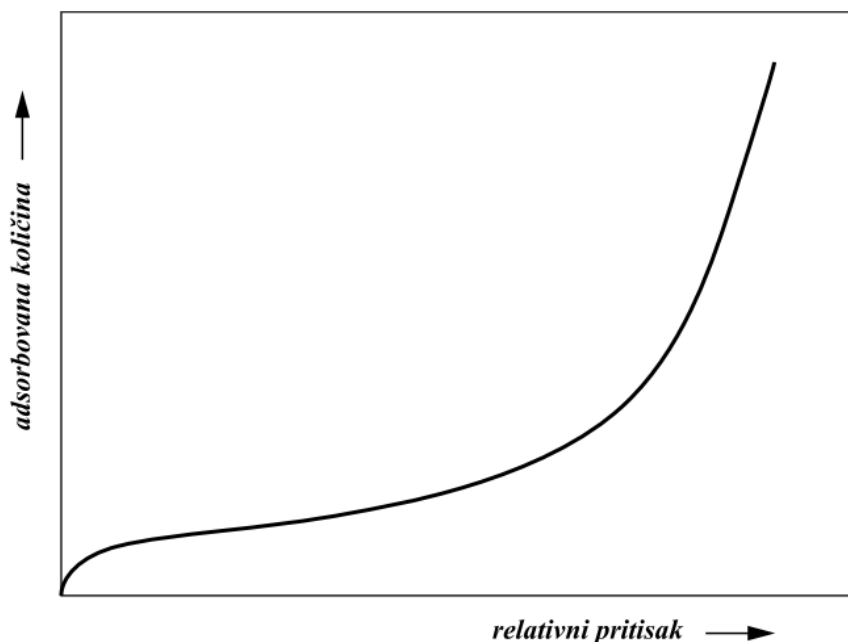
$$q = q_{mono} \frac{C_B p}{(p_0 + (C_B - 1) p) \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} \quad (2.2)$$

koju je moguće napisati i u obliku:

$$q = q_{mono} \frac{C_B \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 - \frac{P}{P_0} + C_B \frac{P}{P_0}\right)} \quad (2.3)$$

gde je q (mol/g ili mg/g) adsorbovana količina, q_{mono} je adsorbovana količina u prvom adsorpcionom sloju (monomlekulska pokrivenost površine), p (Pa) je parcijalni pritisak adsorbata, p_0 je saturacioni pritisak pare i C_B je konstanta. Adsorbovane količine q i q_{mono} u jednačinama 2.1 i 2.2 mogu da se zamene sa adsorbovanim zapreminama V_{ads} i $V_{ads,mono}$. Iako su izvedene pod pretpostavkom da adsorbent nije porozan, jednačine 2.1 i 2.2 se često koriste za određivanje unutrašnje površine poroznih adsorbenata.

Tipičan oblik adsorpcione izoterme prema jednačini 2.1 je dat na slici 2.3. U središnjem delu krive se postiže privremeni plato koji se tumači kao primarna jednoslojna adsorpcija, praćena zakrivljenošćem krive usled prelaska na višeslojnu pokrivenost površine sa povećanjem relativnog pritiska.



Slika 2.3. Karakterističan oblik BET adsorpcione izoterme

Korišćenjem podataka za adsorbovanu količinu u jednoslojnoj pokrivenosti površine i veličine molekula adsorbata moguće je izračunati površinu:

$$A_{BET} = q_{mono} N_A A_m \quad (2.3)$$

gde je N_A Avogadrov broj ($6.022 \cdot 10^{23}$ 1/mol), a A_m (m^2) površina pokrivena jednim molekulom adsorbata. Za azot adsorbovan na temperaturi od 77 K A_m ima vrednost $1,62 \cdot 10^{-19}$ m^2 .

Parametar C_B je indikator jačine adsorpcije i u slučajevima izuzetno poroznih materijala njegova vrednost je veća od 100. U ovom slučaju procena jednoslojnog kapaciteta može da se pojednostavi. Ukoliko je vrednost C_B puno veća od 1, BET izoterma se svodi na:

$$q = \frac{q_{mono}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} \quad (2.4)$$

Za određivanje distribucije površine i zapremine pora često se koristi metoda razvijena od strane Barrett, Joyner i Halenda ili BJH metoda (Condon, 2006; Rouquerol i dr, 1999). Ova metoda je zasnovana na primeni Kelvinove jednačine za procenu veličine pora. Kelvinova jednačina je data u sledećem obliku:

$$RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \frac{h\gamma V_m}{r_p - t} \quad (2.5)$$

gde je γ (N/m^2) površinski napon tečnog adsorbata, V_m (m^3/mol) molarna zapremina tečnog adsorbata, r_p (m) je prečnik pore, t (m) debljina adsorbovanog sloja i h je konstanta koja zavisi od geometrije pora. Kao rezultat korišćenja ove metode, dobija se distribucija površine adsorbenta i prosečne veličine pora pod pretpostavkom da su sfernog oblika.

2.2.3.2. Karakterizacija površine aktivnog uglja

Određivanje tačke nultog naelektrisanja

Jedan od dobrih pokazatelja kiselosti površinskih grupa jeste tačka nultog naelektrisanja (TNN). Ova veličina definiše pH vrednost na kojoj je ukupno naelektrisanje površine jednako nuli. Ako se aktivni ugalj nalazi u baznoj sredini možemo očekivati da su njegove kisele površinske grupe deprotonovane. U ovom slučaju površina aktivnog uglja će dominantno biti negativno naelektrisana. Ukoliko bi pH počeo da se smanjuje prema vrednostima koje odgovaraju kiseloj sredini, kisele površinske grupe bi se u zavisnosti od svojih pK_a vrednosti postepeno protonovale i površina bi postajala sve manje negativno naelektrisana. Sa druge strane, sa povećanjem broja protona u rastvoru dolazilo bi i do protonovanja baznih grupa na površini što bi dovelo do povećanja pozitivno naelektrisanih grupa na površini. Dakle, usled promene naelektrisanja površinskih grupa površina bi sa spuštanjem pH bila sve manje negativno, a sve više pozitivno naelektrisana. Kada se postigne određena pH vrednost (TNN) broj pozitivnih i negativnih površinskih grupa bi se izjednačio i površina bi bila ukupno nultog naelektrisanja. Isti efekat bi se postigao sa kretanjem iz kisele ka baznoj sredini.

Ukoliko se vrednost TNN nalazi u baznoj sredini to znači da se na površini aktivnog uglja dominantno nalaze bazne funkcionalne grupe i obrnuto, ukoliko je TNN u kiseloj sredini na površini su dominantno kisele grupe.

Određivanje TNN se vrši masenom titracijom aktivnog uglja (Noh i Schwarz, 1990).

Infracrvena spektroskopska analiza

Infracrvena spektroskopija je jedna od najčešće korišćenih metoda za određivanje površinskih grupa na aktivnim ugljevima. Na osnovu tumačenja infracrvenog spektra mogu se dobiti informacije o prisustvu karakterističnih organskih funkcionalnih grupa. Zahvaljujući svojoj poroznoj strukturi aktivni ugljevi mogu da se ponašaju kao apsolutno crno telo, što stvara probleme prilikom klasičnog transmisijonog dobijanja spektara. Naime, spektri aktivnog uglja često imaju velike

vrednosti absorbance pri čemu su trake karakterističnih grupa često slabo vidljive. Zbog toga neki autori potenciraju primenu DRIFT (difuziona reflektujuća infra crvena spektroskopija) metoda za dobijanje spektara (Fanning i Vannice, 1993).

Kiseonične funkcionalne grupe se najčešće javljaju kao posledica aktivacionog procesa na površini aktivnog uglja. Asignacije kiseoničnih i drugih funkcionalnih grupa su date u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Najčešće kiseonične i druge funkcionalne grupe na površini aktivnog uglja sa asignacijama (Fanning i Vannice, 1993)

Funkcionalna grupa	Asignacioni regioni [cm ⁻¹]		
	1500–1000	2050–1500	3700–2050
Etri C–O istežuća vibracija	1300–1000		
Etarski most između prstenova	1250–1230		
Ciklični etri sa COCO grupama	1141–1025		
Alkoholi	1276–1049		3640–3200
Fenolne grupe:			
C–OH istežuća	1220–1000		
O–H savijajuća/istežuća	1200–1160		3620–2500
Karbonati, karboksil karbonati	1500–1100	1600–1590	
Aromatična C=C istežuća		1600–1585	
Hinoni		1680–1550	
Karboksilne kiseline COOH	1200–1120	1760–1665	3300–2500
Laktioni	1370–1160	1790–1675	
Anhidridi	1300–980	1880–1740	
Keteni C=C=O			2200–2080
C–H istežuća			3000–2600

Pored traka koje potiču od kiseoničnih grupa u infracrvenim spektrima aktivnih ugljeva uvek su prisutne trake skeletnih vibracija ugljenika i ugljenika u aromatičnim sturkturama. Na oko 1600 cm⁻¹ se najčešće javlja vibracija C=C veze iz

aromatičnih prstenova. Traka koja potiče od karbonilne grupe C=O može da se javi na približno 1) 1710, 2) 1645 i 3) 1560 cm^{-1} u zavisnosti od toga da li se nalazi u strukturi 1) karboksilne, estarske ili laktanske grupe, 2) hinonske grupe i 3) konjugovanog sistema kao što su diketoni, ketoestri i keto-enolne structure (Biniak i dr, 1997). U regionu 1300–1000 cm^{-1} se javlja kombinovani signal koji potiče od skeletnih vibracija. Zasebne trake koje se mogu naći u regionu od 880 do 750 cm^{-1} potiču od C–H savijajućih vibracija izvan ravni (Lazzarini i dr, 2016; Centrone i dr, 2005).

2.3. Adsorpcija na aktivnim ugljevima

2.3.1. Opšti principi adsorpcije na aktivnim ugljevima

U zavisnosti od strukturnih i hemijskih karakteristika aktivnog uglja kao i od prirode supstanci koje se uklanjaju, njegova efikasnost može da varira. Opšta pravila adsorpcije na aktivnim ugljevima su (Worch, 2012):

- Adsorpcija se povećava sa povećanjem unutrašnje površine (zapremine mikropora) adsorbenta.
- Adsorpcija se povećava sa povećanjem veličine molekula adsorbata sve dok veličina molekula ne predstavlja smetnju usled nemogućnosti da uđe u pore adsorbenta.
- Adsorpcija se smanjuje sa povećanjem temperature zbog toga što je fizesorpcija egzoterman proces.
- Afinitet organskih molekula ka adsorpciji na aktivnim ugljevima se povećava sa smanjenjem polarnosti (rastvorljivosti) molekula adsorbata.
- Aromatična jedinjenja se generalno bolje adsorbuju od alifatičnih jedinjenja slične veličine molekula.
- Organski joni se slabije adsorbuju od njihovih neutralnih oblika.
- U multikomponentim sistemima dolazi do kompeticije u adsorpciji, što rezultuje u smanjenoj adsorpciji određenog jedinjenja u poređenju sa njegovom adsorpcijom iz jednokomponentnog sistema.

- Neorganski joni, pre svega joni metala mogu da se adsorbuju interakcijama sa površinskim funkcionalnim grupama adsorbenta ali u mnogo manjem stepenu nego organske supstance, koje se adsorbuju posredstvom disperzionih sila i hidrofobnih interakcija.

Aktivni ugalj je u stanju da adsorbuje veliki broj organskih jedinjenja pretežno zahvaljujući slabim međumolekulskim interakcijama tipa disperzionih i Van der Valsovih sila. U posebnim slučajevima je moguće da dolazi do specifičnih interakcija ukoliko je adsorbat u stanju da ostvari π - π interakcije za grafenskim slojevima ili elektrostatičke interakcije sa površinskim kiseoničnim grupama. Fizisorpcija se primarno odvija u unutrašnjim šupljinama ili porama ugljeničnog skeleta. Iako je u ovim porama elektronska gustina jednaka nuli, Van der Valsove sile su izuzetno jake.

Opšte je prihvaćen stav da je sadržaj kiseonika u površinskim funkcionalnim grupama direktno povezan sa kiselošću površine aktivnog uglja. Bazne osobine se najčešće pripisuju velikom broju π -elektrona u aromatičnim, grafenskim strukturama koje se ponašaju kao Luisove baze (Leon y Leon i dr, 1992; Barton i dr, 1997). Uvođenje kiseonika u površinsku strukturu ima dvojako dejstvo na kiselost površine. Sa jedne strane dolazi do građenja kiselih karboksilnih ili fenolnih grupa, dok sa druge iste ove grupe usled svoje velike elektronegativnosti privlače π -elektrone iz grafenskih slojeva smanjujući njihovu gustinu i samim time umanjujući baznost ovih površina.

2.3.2. Adsorpcija derivata benzena na aktivnim ugljevima i drugim adsorbentima

Fenoli, nitrobenzeni i ostali derivati benzena predstavljaju aromatične mikropolutante koji se mogu naći u otpadnim vodama industrijskih postrojenja ili nastati kao produkt raspadanja pesticida. Odlikuje ih relativno dobra rastvorljivost u vodi. Postoji stalna potreba za ispitivanjem tretmana voda koje su zagađene ovim jedinjenjima. Jedna od najčešćih metoda uklanjanja ovih jedinjenja jeste adsorpcija na aktivnim ugljevima (Suresh i dr, 2011). Samo po sebi benzenovo jezgro ima veliki afinitet za adsorpciju na aktivnim ugljevima. Zbog male rastvorljivosti

(1,79 g/dm³ na 15°C (Arnold i dr, 1958)) i sposobnosti da gradi π - π interakcije sa aromatičnim površinama ugljeva, kao i zbog malih dimenzija koje mu omogućavaju prolazak do mikropora benzen se odlično adsorbuje na aktivnim ugljevima. Derivati benzena mogu značajno da se razlikuju u vrednostima rastvorljivosti i adsorpcionih kapaciteta u zavisnosti od tipa funkcionalnih grupa, njihovog broja, kao i položaja.

Iako ova organska jedinjenja spadaju u slabe elektrolite i najčešće ne disosuju pri uslovima prisutnim u realnih sistema, pH može da ima veliki uticaj na njihov adsorpcioni kapacitet. Već je poznato da slabi elektroliti imaju adsorpcioni maksimum pri pH vrednosti sistema približnoj pK_a elektrolita. (Getzen i dr, 1969; Radovic i dr, 1997) U slučaju kiselog adsorbata objašnjenje je sledeće: Kako se pH spušta ka vrednosti pK_a H^+ joni kao i organski anjoni se adsorbuju na površini aktivnog uglja. Budući da koncentracija protona brzo premašuje koncentraciju anjona slabog elektrolita, H^+ joni se adsorbuju na površini u velikom višku u odnosu na anjone i kao posledica toga pojačava se adsorpcija anjona. Međutim, kako se koncentracija anjona smanjuje sa smanjenjem pH, dostiže se tačka maksimuma u adsorpcionom kapacitetu. Dalje je nađeno da se adsorpcioni maksimum može očekivati u oblasti pH vrednosti gde se rastvorak nalazi pretežno u jonskom obliku, pri čemu je efekat pH vrednosti na jonizaciju rastvorka veći nego na smanjenje intenziteta površinskog naelektrisanja suprotnog predzanka od rastvorka (Müller i dr, 1980).

Za adsorpciju nedisosujućeg nitrobenzena na aktivnom uglju nađeno je da se adsorpcioni maksimum javlja pri $pH \sim pH_{PZC}$ (Radovic i dr, 1997) što dovodi do zaključka da se molekuli nitrobenzena adsorbuju primarno zahvaljujući disperzionim interakcijama sa grafenskim površinama. Uticaj disperzionih sila se pojačava pri pH rastvora koja je bliska pH_{PZC} zbog toga što su tada odbojne interakcije između naelektrisanih površinskih grupa i nenaelektrisanog rastvorka najmanje.

Relativni afinitet fenolnih jedinjenja se često vezuje za sposobnosti građenja donor-akceptor kompleksa sa prenosom naelektrisanja sa baznim površinama aktivnog uglja koje su bogate π -elektronima. Relativni afinitet se na taj način povećava sa baznošću površine aktivnog uglja i sa elektronegativnošću supstituenata fenola (Moreno-Castilla i dr, 1995). Fenolna jedinjenja takođe mogu da grade i

vodonične veze sa specifičnim funkcionalnim grupama na površini adsorbenta. U slučaju adsorpcije na ZnS nije ni primećena adsorpcija anjonskih oblika fenola nego isključivo molekulske oblike ovih jedinjenja koja su u stanju da grade vodonične veze (Liu i Huang, 1992). Položaj funkcionalne grupe postaje važan faktor u situaciji kada su specifične interakcije odgovorne za mehanizam adsorpcije (Boyd, 1982). Derivati poput 4-nitrofenola mogu da nakon građenja primarnog adsorpcionog sloja nastave da se adsorbuju u više slojeva (González Martín i dr, 1991).

Funkcionalne grupe na benzenovom prstenu ne moraju direktno da ostvaruju intrakcije sa površinom aktivnog uglja da bi uticale na adsorpcione karakteristike aromatičnih adsorbata. Doprinos elektron-akceptorskih osobina funkcionalne grupe može značajno da utiče na jačinu π - π interakcija, kao i sterna factor. U ispitivanju adsorpcije herbicida koji spadaju u grupu helogenovanih fenoksi kiselina na aktivnom uglju (Derylo-Marczewska i dr, 2019) primećeno je da su se jedinjenja sa supstituentom u *para* položaju jače adsorbovala od jedinjenja sa supstituentima u *orto* ili *meta* položajima. Korelacija između eksperimentalnih rezultata i prostorne konformacije adsorbata je objašnjena time da supstituent u *para* položaju daje molekulu linearniji oblik koji mu omogućava lakše prodiranje u pore. Nasuprot tome, supstituent u *meta* ili *orto* položaju narušava simetriju molekula povećavajući prečnik molekula u ravni benzenovog prstena. Međutim, u slučaju adsorpcije nitrofenola na zemljištu utvrđena je drugačija pravilnost (Boyd, 1982). Na osnovu Frojndlihovog koeficijenta K_F koji je povezan sa jačinom adsorpcije pokazalo se da *o*-nitrofenol ima najveći afinitet prema adsorbentu u poređenju sa *m*-nitrofenolom i *p*-nitrofenolom. Objašnjenje za ovakve razlike u trendovima afiniteta za adsorpciju može biti to što je u slučaju zemljišta glavna pokretačka sila adsorpcije hidrofobnost pri čemu je *o*-nitrofenol zbog intramolekulske vodonične veze manje rastvoran u vodi od *m*-nitrofenola i *p*-nitrofenola, dok je u slučaju adsorpcije halogenovanih fenoksi kiselina na aktivnom uglju veliki uticaj na adsorpciju imala sposobnost molekula da penetrira u pore adsorbenta.

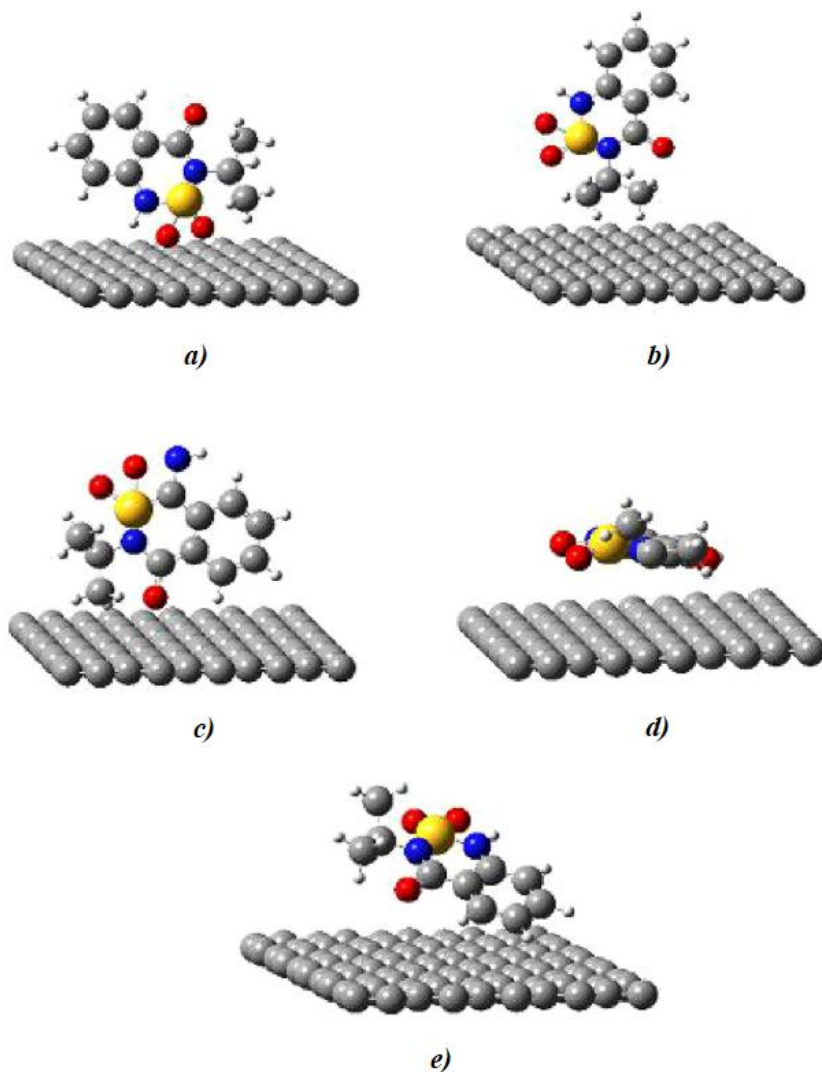
Postojanje nitro grupe u *orto* položaju na aromatičnom prstenu može značajno da utiče na adsorpcioni afinitet adsorbata. Lu i Sorial (2009) su ispitivali adsorpciju 2-metilfenola, 2-hlorofenola i 2-nitrofenola na granulisanim aktivnim

uglju i aktiviranim ugljeničnim vlaknima. Pokazalo se da se derivat sa nitro grupom najbolje adsorbovao. Autori su prijavili i oligomerizaciju fenolnih derivata, pri čemu se pokazalo da nitro grupa stabilizuje vodonik hidroksilne grupe i smanjuje kritični oksidativni potencijal. Ovo može biti posledica postojanja vodonične veze kod 2-nitrofenola.

Adsorpcija aromatičnih mikropolutanata se odvija prvenstveno u mikro porama aktivnog uglja, tako da je zapremina mikro pora jedan od ključnih faktora koji determiniše adsorpcioni kapacitet ovih jedinjenja. Međutim, u slučaju nitrobenzena pokazalo se da razvijenost mezo pora adsorbenta postaje važan faktor kada se dostignu saturacione vrednosti adsorpcionog kapaciteta (Dasgupta i dr, 2018). Derylo-Marczewska i dr. (2017) su ispitivali uticaj poroznosti aktivnog uglja na adsorpciju hlorofenoksi pesticida. Sa aktivnog ugalja tipa AG (Gryfskand, Poland) su abrazionim postupkom postepeno skidani spoljašnji slojevi, nakon čega je poroznost određivana sorpcijom azota na niskim temperaturama. Primećen je pad adsorbovane količine azota sa uklanjanjem spoljašnjih slojeva sa čestica aktivnog uglja. Ovo sugerise da dolazi do promena u poroznosti aktivnog uglja u smislu promene površine pora, zapremine pora i srednjeg prečnika pora. Zanimljivo je istaći da su autori uočili pad udela mikropora sa uklanjanjem sloja sa početnog aktivnog uglja, što bi značilo da je spoljni sloj aktivnog uglja bogat mikroporama, dok je jezgro čestice samo delimično aktivirano.

Što se tiče adsorpcije pesticide, nije uočena zavisnost adsorbovane količine od postepenog skidanja spoljašnjih slojeva čestice. Za objašnjavanje jačine adsorpcije pokazalo se neophodnim da se kombinuju karakteristika adsorbata sa uticajem poroznosti samog aktivnog uglja. Tako da je uticaj više faktora odgovoran za tumačenje adsorpcionih kapaciteta ovih jedinjenja.

Spaltro i dr. (2018) su korišćenjem računarske simulacije pokazali da se prilikom adsorpcije bentazona na aktivnom uglju najstabilnija geometrijska orijentacija postiže kada se grafenska površina i molekul postave planparalelno (slika 2.4, *d*). Takođe, neutralni oblik molekula je u svim orijentacijama bolje vezivao za površinu od njegove jonizovane verzije (tabela 2.2).



Slika 2.4. Adsorpcijske geometrije neutralnog bentazona na aktivnom uglju (Spaltro i dr, 2018)

Sledi da, iako su elektrostatske interakcije važne za adsorpciju derivata benzena sa polarnim grupama, izgleda da su π - π disperzione interakcije dominantne prilikom adsorpcije aromatičnih adsorbata.

Tabela 2.2. Adsorpcijske energije za neutralne i jonizovane forme adsorbovanog bentazona na aktivnom uglju (Spaltro i dr, 2018)

Geometrija (prema slici 2.4)	neutralni oblik bentazona [eV]	jonizovani oblik bentazona [eV]
<i>a)</i>	-0,45	-0,30
<i>b)</i>	-0,64	-0,59
<i>c)</i>	-0,90	-0,87
<i>d)</i>	-1,39	-1,03
<i>e)</i>	-1,23	-0,71

Pored hidrofobnosti derivata benzena i fenola koja se često uzima kao ključni faktor za određivanje afiniteta prema adsorpciji, važno je uzeti u obzir i strukturne i fizičko-hemijske karakteristike molekula. Sterni efekti, disperzione sile, donor-akceptorske i odbojne elektrostatičke interakcije, formiranje vodoničnih veza sa susednim adsorbovanim molekulima ili površinskim kiseoničnim grupama kao i simetrija molekula adsorbata mogu takođe značajno da utiču na jačinu adsorpcije (Derylo-Marczewska i dr, 2019).

2.4. Prirodna organska materija

Izraz prirodna organska materija najčešće podrazumeva svu organsku materiju u prirodnom ekosistemu izuzev živih organizama i jedinjenja koje je stvorio čovek (Filella, 2009). Nastaje kao posledica metaboličkih reakcija i procesa raspadanja u vodenim sistemima i može da izazove neželjene efekte kao što su: neprijatan ukus i miris kao i obojenje pijaće vode, formiranje dezinfekcionih nus-proizvoda i smanjenje rastvorljivosti kiseonika u vodi (Bhatnagar i Mika, 2017). NOM u prirodnim vodama poseduje različite karakteristike i sastoji se od velikog broja jedinjenja. Zbog raznovrsnosti prirodnih procesa sinteze i razgradnje, broj činilaca ove kompleksne smeše se može smatrati beskonačnim i samim tim postoje male šanse da se izvrši totalna separacija i identifikacija svakog zasebnog jedinjenja. Kao posledica ovoga, čest pristup u ispitivanju NOM-a jeste primena neke od metoda za razdvajanje početne smeše na frakcije. Budući da osobine ovih frakcija

mogu da variraju u velikoj meri, nije iznenađujuće da rezultati dobijeni iz eksperimenata zavise od porekla uzorka ili od same separacione metode koja je primenjena, što otežava upoređivanje i ponovljivost rezultata.

2.4.1. Klasifikacija prirodne organske materije

Zbog velikog diverziteta jedinjenja koja mogu da budu prisutna u smeši koju čini NOM teško je naći separacionu metodu koja bi davala frakcije ponovljivih karakteristika za veliki broj uzoraka različitog porekla. Opšti pristup se zasniva na podeli zasnovanoj na nekom od osnovnih svojstava jedinjenja kao što je rastvorljivost ili veličina molekula. Neke od osnovnih podela NOM-a su date u nastavku.

2.4.1.1. Podela na osnovu porekla

U zavisnosti od toga koji tip vodenog sistema se ispituje (npr. mali potoci u poređenju sa rekama, ili reke u poređenju sa jezerima) NOM može u različitim količinama da sadrži dva tipa organske materije:

- Pedogena organska materija je organska materija nastala raspadanjem viših biljaka pod dejstvom bakterija i gljiva koja je kišnicom sprana iz zemljišta u vodeni sistem. Smatra se da sadrži jedinjenja koja su po karakteristikama slična zemljišnim fulvinskim kiselinama.
- Akvogena organska materija je nastala u samoj vodenoj masi ili u uzvodnim vodenim sistemima. Potiče od ekskreta i raspadanja planktona i vodenih bakterija.

2.4.1.2. Biohemijska podela

Sa teorijskog stanovišta biohemijska podela je najbolje opravdana. U ovoj klasifikaciji se razlikuju tri glavne grupe jedinjenja: ugljeni hidrati, proteini i lipidi. Ove tri grupe čine približno 20–40% od ukupne NOM. Ostalo čini masa neklasifikovane organske materije otporne na degradaciju koju je teško okarakterisati.

2.4.1.3. Hemijski zasnovana podela

Hemijskim fracionisanjem se dobijaju frakcije koje sadrže smeše biohemijskih jedinjenja kao i prateće komponente organske materije koje ne spadaju ni u jednu od biohemijskih kategorija. Najčešće korišćena podela čimlaca NOM-a se zasnivala na razdvajanju dve frakcije fulvinske i huminske supstance. Huminski materijali i huminska jedinjenja su nazivi koji se koriste za opisivanje obojene organske materije koja se dobija alkalnom ekstrakcijom iz zemljišta. Predlog strukture huminskih jedinjenja su dali Schulten i Schnitzer (1993). Klasična definicija huminskih jedinjenja je zasnovana na različitoj rastvorljivosti u kiseloj i baznoj sredini, gde se fulvinske kiseline rastvaraju pri svim pH vrednostima, dok se huminske kiseline talože pri pH 1.

2.4.1.4. Podela na osnovu fizičkih karakteristika

Ovaj vid podele se zasniva na separacionoj metodi filtracije vodenog rastvora NOM-a kroz membranski filter veličine pora 0.45 μm . Na ovaj način se razlikuju rastvorene i nerastvorene ili čestične organske materije. Ova dosta gruba podela je arbitrarna i nepouzdana (Filella, 2009). Jedan od nedostataka ovog pristupa jeste i problem klasifikovanja koloidnih komponenata NOM-a.

2.4.2. Ekstracelularna organska materija (EOM)

Ova akvogena organska materija spada u lakše frakcije ukupnog NOM-a nastale otpuštanjem ekstracelularne organske materije iz bakterija i algi (Watt, 1966; Huang i dr, 2009). U literaturi je moguće naći i pojam algogene organske materije (AOM) koja predstavlja organsku materiju nastalu od metaboličkih procesa mikroorganizama kao što su cijanobakterije i zelene alge (Filella, 2009).

NOM mikrobiološkog porekla poseduje manje aromatičnog ugljenika u poređenju sa NOM-om pedogenog porekla (McKnight i dr, 2001). Čelije algi sadrže širok spektar organskih molekula sa azotom poput polisaharida, proteina, peptida, aminošććera. Ovi molekuli će se kao metaboličke supstance ekskretovati u spoljašnju sredinu u toku rasta alge. Dodatna količina ććelijских organskih molekula

sa azotom može da se oslobodi u slučaju razaranja ćelijskog zida alge. Međutim, pod EOM-om i AOM-om se najčešće podrazumevaju organske supstance oslobođene u vodeni sistem od strane živih ćelija. Treba imati u vidu da organska materija u rastvoru može da podlegne hemijskoj transformaciji kroz aktivnost mikroorganizama ili njihovih ekstracelularnih enzima i da se dalje hemijski transformiše.

Amidna grupa je rasprostranjena među biomolekulima i kao takva je prisutna u vodenim sistemima u kojima ima života. U ovoj disertaciji strukturno različiti amidi će biti korišćeni kao konkretan model EOM-a. Jedan od problema kod ispitivanja NOM-a, kao što je već pomenuto predstavlja nemogućnost određivanja apsolutnog sastava smeše i samim time je otežano predviđanja tačnog ponašanja NOM-a u tretmanu vode. Ispitivanjem uticaja zasebnih amida na adsorpciju je moguće steći informacije koje je teško utvrditi praćenjem uticaja smeša.

2.4.3. Uticaj NOM-a na adsorpciju organskih polutanata iz vode

Uticaj NOM-a na adsorpciju organskih molekula je dobro poznat. Efekat smanjenja adsorpcionog kapaciteta organskih molekula kada je NOM prisutan u sistemu može se objasniti pomoću dva mehanizma: direktna kompeticija za aktivna mesta na adsorbentu ili uticaj blokiranja pora od strane velikih molekula NOM-a (Matsui i dr, 2003; Quinlivan i dr, 2003; To i dr, 2008).

U retkim slučajevima moguće je da u prisustvo pozadinske organske materije dođe do efekta povećanja adsorpcionog kapaciteta. Prilikom adsorpcije perfluoroalkil supstanci (PFAC) na GAC-u u prisustvu organske materije adsorbovana količina PFAC je imala najveću vrednost pri najvišoj koncentraciji organske materije sa najhidrofobnijim karakterom (Kothawala i dr, 2017). Ovo sugeriše postojanje dodatnih hidrofobnih interakcija između organskih polutanata i organske materije koja je već bila primarno adsorbovana.

Od ukupnog NOM-a, najčešće se prvo adsorbuju frakcije niske molarne mase (Shimizu i dr, 2018). Sa stanovišta mehanizma kompeticije ove frakcije imaju najjači uticaj na adsorpciju organskih polutanata zbog toga što su sličnih dimenzija (Hepplewhite i dr, 2004). U istraživanju Zhang i dr. (2013) frakcija više molarne

mase je imala uticaj na sniženje i adsorpcionog kapaciteta i difuzionog koeficijenta u slučaju adsorpcije ispitivanog organskog molekula na adsorbentu prethodno izloženog NOM-u. Ovo pokazuje efekat blokiranja pora, u kom slučaju voluminozni molekuli onemogućavaju adsorpciju manjih molekula iako ne postoji kompeticija za ista adsorpciona mesta. Međutim, objavljeni su i rezultati koji pokazuju da prilikom uklanjanja aromatične organske materije bio-ugljem veći afinitet prema adsorpciji imaju frakcije veće molekulske mase (Lee i dr, 2018).

Li i dr. (2003) su ispitivali adsorpciju atrazina u prisustvu NOM-a. U ovom istraživanju se pokazalo da organska materija može značajno da utiče na kinetiku adsorpcije polutanta mehanizmom blokiranja pora. Koeficijent površinske difuzije za atrazin se smanjio za dva reda veličine, pri čemu se pokazalo da su za blokiranje pora najverovatnije odgovorne organske materije molekulske mase između 200 i 700 Da.

Karakteristike adsorbenta takođe igraju veliku ulogu u tome koliki će biti efekat pozadinske organske materije. Adsorpcija manjih organskih polutanata se odvija primarno u mikroporama. Ukoliko bi se napravio adsorbent sa malom zapreminom mezopora koje su važne za adsorpciju makromolekula i velikom zapreminom mikropora sa uskim kanalima smanjila bi se mogućnost blokiranja pora. Međutim, na ovaj način bi se usporila difuzija molekula u adsorbent i značajno usporila kinetika procesa (Hepplewhite i dr, 2004).

Takođe, ne treba zaboraviti i karakteristike samog molekula polutanta koje posebno mogu da utiču na meru u kojoj će NOM imati efekat na njihovu adsorpciju (Zhang i dr, 2011).

2.5. Adsorpciona ravnoteža

Od samog početka procesa adsorpcije određena količina adsorbata će se desorbovati i vraćati u rastvor. U jednom trenutku će količina supstance koja se adsorbuje biti jednaka količini koja se desorbuje. Ovo stanje je okarakterisano konstantnim količinama adsorbata u rastvoru i na površini adsorbenta i naziva se stanje adsorpcione ravnoteže. Funkcije koje se koriste za opisivanje zavisnost adsorbovane količine supstance po jedinici adsorbenta od ravnotežne koncentracije

supstance u rastvoru pri konstantnoj temperaturi nazivaju se adsorpcione izoterme. Opšti izraz adsorpcione izoterme je dat izrazom:

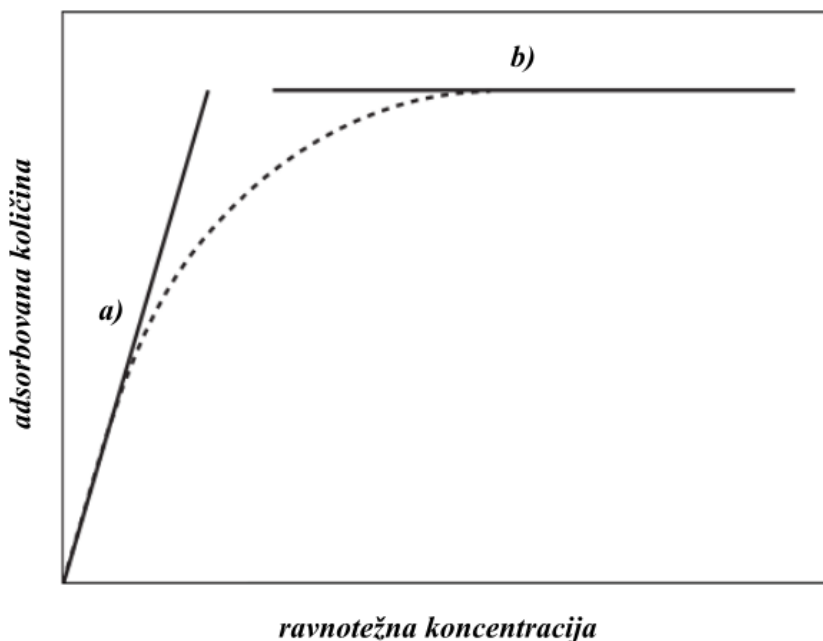
$$q_e = f(c_e) \quad (2.1)$$

gde je q_e (mol/g ili mg/g) adsorbovana količina supstance po masi adsorbenta i c_e (mol/dm³ ili mg/dm³) je molarna ili masena koncentracija.

Najjednostavniji primer adsorpcione izoterme predstavlja ireverzibilna (nezavisna ili horizontalna izoterma) kod koje je tok izoterme nezavisan od koncentracije adsorbata u rastvoru (slika 2.5).

$$q_e = \text{constant} \quad (2.2)$$

Ovaj model izoterme može da se koristi u graničnom slučaju zasićenja koji se primećuje pri visokim koncentracijama adsorbata.



Slika 2.5. Granični slučajevi adsorpcionih izotermi: a) Henrijeva izoterma, b) ireverzibilna izoterma

Drugi primer linearne izoterme predstavlja jednoparametarska Henrijeva izoterma (slika 2.5).

$$q_e = K_H c_e \quad (2.3)$$

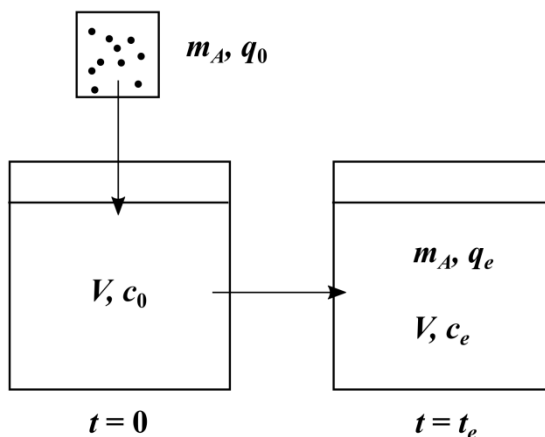
K_H je nagib linearne funkcije i predstavlja parametar izoterme koji je najčešće dat u jedinicama dm^3/g . Henrijeva jednačina predstavlja limitirajući slučaj za izoterme pri jako malim koncentracijama. ($c \rightarrow 0$).

Iako ove dve jednačine definišu dva granična slučaja, nijedna od njih nije dobra za opisivanje šireg opsega izoterme. Sa razvojem računarskih metoda proračuna značaj ovih uprošćenih modela se drastično smanjio. Danas se koriste dvo- i više-parametarski modeli.

Za opisivanje adsorpcione ravnoteže u ovom radu korišćena su četiri modela adsorpcionih izotermi koji se najčešće koriste za opisivanje adsorpcije organskih molekula iz vodene sredine na ugljeničnim materijalima. To su Lengmirova, Frojndlihova i Dubinin-Raduškevičeva jednačina izoterme (Foo i Hameed, 2010; Worch, 2012; Tran i dr, 2017).

2.5.1. Eksperimentalno određivanje ravnotežnih parametara

Na slici 2.6 je data uprošćena šema adsorpcionog procesa sa odgovarajućim adsorpcionim parametrima.



Slika 2.6. Šema ravnotežnog adsorpcionog eksperimenta

U sistem poznate početne koncentracije adsorbata c_0 zapremine V (dm^3) unese se određena količina aktivnog uglja mase m_A (g), za koji u početnom trenutku, ukoliko se koristi svež adsorbent, važi da je adsorbovana količina q jednaka nuli (q_0).

Nakon isteka vremena potrebnog da se uspostavi ravnoteža koje se utvrđuje na osnovu kinetičkih eksperimenata, koncentracija adsorbata koja je preostala (c_e) u sistemu se određuje odgovarajućom analitičkom metodom.

Ravnotežna adsorbovana količina q_e supstance se izračunava na osnovu materijalnog bilansa u reaktoru koji može da se napiše u obliku jednačine:

$$V(c_0 - c_e) = m_A(q_e - q_0) \quad (2.4)$$

Budući da se pretpostavlja da se u eksperimentu koristi nov, nekorišćen adsorbent, važi da je $q_0 = 0$, tako da jednačina materijalnog bilansa postaje:

$$q_e = \frac{V}{m_A}(c_0 - c_e) \quad (2.5)$$

2.5.2. Lengmirova adsorpciona izoterma

Lengmirova adsorpciona izoterma je teorijski izvedena jednačina prvobitno primenjena na adsorpciji gasova na čvrstim površinama. Razvijena je na osnovu sledećih pretpostavki:

- Na površini adsorbenta postoji određeni broj adsorpcionih mesta i sva imaju istu energiju.
- Adsorpcija je povratan proces.
- Kada je adsorpciono mesto okupirano adsorbatom, onemogućena je dalja adsorpcija na tom mestu.
- Ne postoje interakcije između adsorbovanih vrsta na površini adsorbenta.

Jednačina izoterme je data izrazom:

$$q_e = \frac{q_{\max}^0 K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (2.6)$$

gde je q_{\max}^0 (mg/g) maksimalna zasićenost jednoslojnog adsorpcionog kapaciteta, c_e (mg/dm³) je koncentracija adsorbata u stanju ravnoteže i K_L (dm³/mg) je konstanta povezana sa afinitetom između adsorbenta i adsorbata. Pri niskim koncentracijama ($K_L c_e \ll 1$) Lengmirova jednačina se svodi na linernu Henrijevu izotermu.

$$q_e = q_{\max}^0 K_L c_e = K_H c_e \quad (2.7)$$

dok pri visokim koncentracijama ($K_L c_e \gg 1$) adsorbovana količina postaje konstantna vrednost zasićenja.

$$q_e = q_{\max}^0 = \text{constant} \quad (2.8)$$

Radi lakše primene Lengmirova izoterma se često prevodi u linearnu funkciju. Najpoznatija četiri linearizovana oblika modela su:

Hanes-Woolf linearizovani model

$$\frac{c_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{\max}^0} \right) c_e + \frac{1}{q_{\max}^0 K_L} \quad (2.9)$$

Lineweaver-Burk linearizovani model

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{\max}^0 K_L} \right) \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_{\max}^0} \quad (2.10)$$

Eadie-Hofstee linearizovani model

$$q_e = \left(\frac{-1}{K_L} \right) \frac{q_e}{c_e} + q_{\max}^0 \quad (2.11)$$

Scatchard linearizovani model

$$\frac{q_e}{c_e} = -K_L q_e + q_{\max}^0 K_L \quad (2.12)$$

Iako olakšavaju fitovanje Lengmirovog modela na eksperimentalne podatke, korišćenje linearizovanih oblika modela imaju svoja ograničenja. Transformacija podataka linearizacijom može da rezultuje modifikacijom strukture greške (Tran i dr,

2017). Veliki broj radova je objavljen na temu razlika između nelinearnog (osnovnog) oblika modela i linearizovanih verzija. Pokazalo se da jednačina 2.9 daje najbližnje vrednosti parametara u poređenju sa nelinearizovanim oblikom, dok jednačina 2.10 najviše odstupa od nelinearizovanog modela (Bolster i Hornberger, 2007). Pored tačnosti linearizovanog modela važan faktor koji je potrebno uzeti u obzir jeste koliko je jednačina osetljiva na neidealnost eksperimentalnih podataka. Kada Lengmirov model ne odgovara eksperimentalnim podacima, neophodno je da se to odnosi i na linearizovanu jednačinu kako bi Lengmirov model mogao da se odbaci.

Pretpostavke na kojima se ovaj model zasniva često nisu ispunjene, a to pogotovo važi za adsorpciju na aktivnom uglju iz vodene sredine. Međutim, Langmirova izoterma se može naći primenljivom u ovakvim situacijama, kada treba sa rezervom tumačiti rezultate fita koji su zasnovani na teorijskoj pozadini modela.

Od strane Hall i dr. (1966) je predloženo da se osnovne karakteristike Lengmirove izoterme mogu izaziti korišćenjem bezdimenzione konstante nazvane faktor razdvajanja ili ravnotežni parametar R_L , koji je definisan izrazom:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (2.13)$$

2.5.3. Frojndlihova adsorpciona izoterma

Frojndlihova adsorpciona izoterma je jedna od najranijih empirijskih jednačina korišćenih za opisivanje ravnotežnih podataka i adsorpcionih karakterisitika heterogenih površina. Za razliku od Lengmirove adsorpcione izoterme, Frojndlihova izoterma nije u stanju da opiše linearni opseg pri veoma niskim koncentracijama, kao ni efekat zasićenja pri visokim koncentracijama. Izoterma je data jednačinom:

$$q_e = K_F c_e^n \quad (2.14)$$

dok je u linearnom obliku:

$$\log q_e = n \log c_e + \log K_F \quad (2.15)$$

ili

$$\ln q_e = n \ln c_e + \ln K_F \quad (2.16)$$

gde je q_e (mg/g) količina adsorbovane supstance u stanju ravnoteže, c_e (mg/dm³) koncentracija adsorbata u stanju ravnoteže, K_F ((mg/g)/(mg/dm³)ⁿ) je Frojndlijeva konstanta i n (bezdimenzioni) Frojndlijev parametar intenziteta.

Frojndlijeva konstanta K_F karakteriše jačinu adsorpcije. Što je veća vrednost K_F može se postići veći adsorpcioni kapacitet, tj. više supstance može da se adsorbuje. U slučaju da koncentracija dobije jediničnu vrednost, adsorbovana količina postaje jednaka koeficijentu K_F .

EkspONENT n je povezan sa energetsom heterogenošću površine adsorbenta i određuje zakrivljenost izoterme. Što je manja vrednost n , izoterma postaje više konkavna (u odnosu na osu koncentracije). U principu, n može da poprimi bilo koju vrednost. Međutim, u praksi njegove vrednosti su uglavnom manje od 1. Kada je $n = 1$, izoterma postaje linearna. Frojndlijeva izoterma sa $n < 1$ pokazuje relativno visoke adsorbovane količine pri nižim koncentracijama. Zato se one definišu kao povoljne izoterme, dok su izoterme sa vrednostima $n > 1$ okarakterisane kao nepovoljne.

Ova izoterma je našla široku primenu u opisivanju adsorpcije iz vodene sredine, posebno na aktivnim ugljevima. Na neki način je postala standardna izoterma za karakterizaciju adsorpcionih procesa u tretmanu vode.

2.5.4. Dubinin-Raduškevičeva adsorpciona izoterma

Ovaj model izoterme je razvijen tako da uzima u obzir poroznost strukture adsorbenta. Zasnovan je na teoriji ispunjavanja mikropora, koja je prvenstveno izvedena za opisivanje adsorpciju iz gasovite faze na mikroporoznim adsorbentima. Modifikovan oblik ove izoterme se uspešno koristi za opisivanje adsorpcije iz vodene sredine na čvrstim površinama:

$$q_e = q_{DR} e^{-K_{DR} \varepsilon^2} \quad (2.17)$$

gde je q_{DR} (mg/g) adsorpcioni kapacitet, K_{DR} (mol^2/kJ^2) je konstanta vezana za energiju sorpcije i ε je Polanjijev potencijal. Linearni oblik Dubinin-Raduškevičevog (DR) modela je dat izrazom:

$$\ln q_e = -K_{DR}\varepsilon^2 + \ln q_{DR} \quad (2.18)$$

Polanjijev potencijal ε se definiše kao rad koje adsorpcione sile treba da izvrše da bi privukle adsorbat iz rastvora na površinu adsorbenta. Takođe, moguće ga je definisati i kao raziku hemijskih potencijala između slobodne čestice adsorbata u rastvoru i adsorbovane čestice na površini adsorbenta. Efektivni Polanjijev potencijal za adsorpciju iz vodene sredine se izražava sledećom jednačinom:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (2.19)$$

gde R predstavlja univerzalnu gasnu konstantu ($\text{J}/(\text{K mol})$), a T je temperatura (K). Ukoliko izraz za Polanjijev potencijal 2.19 uvrstimo u jednačinu 2.18 dobijamo izraz:

$$\ln q_e = -K_{DR} \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \right]^2 + \ln q_{DR} \quad (2.20)$$

ili:

$$\ln q_e = -K_{DR} R^2 T^2 \left(\ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \right)^2 + \ln q_{DR} \quad (2.21)$$

odakle se iz grafika zavisnosti $\ln q_e$ od $(\ln(1+1/c_e))^2$ na osnovu dobijenih vrednosti za nagib i odsečak mogu odrediti vrednosti parametara modela q_{DR} i K_{DR} . Pošto se odredi K_{DR} moguće je izračunati i vrednost energije adsorpcije:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (2.22)$$

Energija adsorpcije je važan parametar za određivanje prirode interakcija koje nastaju između adsorbata i adsorpcionog centra. Vrednosti energija u opsegu 1-

8 kJ/mol su indikator fizisorpcije, 8-16 kJ/mol odgovara adsorpciji koja se odvija uz razmenu jona i 20-40 kJ/mol su vrednosti koje odgovaraju procesu hemisorpcije (Onyango i dr, 2004; Yu i dr, 2012).

Posebna osobina DR izoterme jeste to, da je adsorpciona temperatura uključena u jednačinu izoterme. Kriva zavisnosti $q = f(\varepsilon)$ je temperaturno invarijantna i zbog toga se naziva i karakteristična kriva. Pod pretpostavkom da je DR model validan, parametri izoterme određeni na jednoj temperaturi mogu da se koriste za predviđanje ravnotežnih podataka na drugim adsorpcionim temperaturama.

2.6. Kinetika adsorpcije

Kod adsorpcije na poroznim adsorbentima, adsorpciona ravnoteža se ne uspostavlja trenutno. Transport mase adsorbata iz rastvora do adsorpcionog mesta na površini adsorbenta je otežan otporom transportu mase čiji intenzitet definiše vreme koje je potrebno za postizanje ravnoteže. Tok adsorpcionog procesa u zavisnosti od vremena ilustruje adsorpcionu kinetiku. Ispitivanje kinetike adsorpcije je neophodno za određivanje karakterističnih parametara transporta mase koji su zajedno sa ravnotežnim parametrima suštinski podaci neophodni za određivanje kontaktnog vremena ili dizajna samog sistema adsorbera.

2.6.1. Mehanizam transporta mase

Tok adsorpcionog procesa je moguće okarakterisati pomoću četiri sukcesivna koraka:

- Transport adsorbata iz tečne faze rastvora do hidrodinamičkog graničnog sloja koji okružuje česticu adsorbenta.
- Transport kroz granični sloj do spoljne površine adsorbenta koji se naziva film-difuzija ili spoljna difuzija.
- Transport u unutrašnjost čestice adsorbenta difuzijom kroz rastvarač u porama i/ili difuzijom u adsorbovanom stanju duž unutrašnjih površina. Sam transport mase u unutrašnjost adsorbenta se naziva unutar-čestična ili unutrašnja difuzija. Ukoliko se ona odvija kroz tečnost u porama onda je definisana kao

difuzija kroz pore, dok ukoliko se taj proces dešava zahvaljujući unutrašnjim površinama u adsorbentu, onda se naziva površinska difuzija.

- Interakcija između adsorbata i krajnjeg adsorpcionog mesta.

Opšte je prihvaćena pretpostavka da su prvi i poslednji korak veoma brzi i da je ukupna brzina adsorpcionog procesa određena spoljnom i/ili unutrašnjom difuzijom. Budući da se ova dva koraka odvijaju jedan za drugim sporiji korak određuje ukupnu brzinu procesa adsorpcije. Jedna od osnovnih razlika između unutar-čestične i film-difuzije jeste način na koji hidrodinamički uslovi, posebno brzina mešanja, deluju na njih. Dok se granični sloj koji okružuje česticu adsorbenta smanjuje sa povećavanjem brzine mešanja ubrzavajući film difuziju, unutar-čestična difuzija ostaje nepromenjena. Sa druge strane, prečnik čestice adsorbenta utiče i na film i na unutar-čestičnu difuziju usled promene u dimenzijama graničnog sloja i promene površine i difuzionih puteva.

Transport mase unutar čestice adsorbenta se najčešće odvija posredstvom difuzije u porama i površinskom difuzijom istovremeno. Međutim, njihovi udeli u transportu mase unutar čestice nisu nužno isti i teško ih je razdvojiti, tako da je kod razvijanja kinetičkih modela često samo jedan mehanizam unutrašnje difuzije određen kao dominantan i uzet u razmatranje. Kod većine adsorpcionih procesa koji se odvijaju iz vodene sredine na poroznim adsorbentima, unutrašnja difuzija se uspešno može opisati korišćenjem mehanizma površinske difuzije.

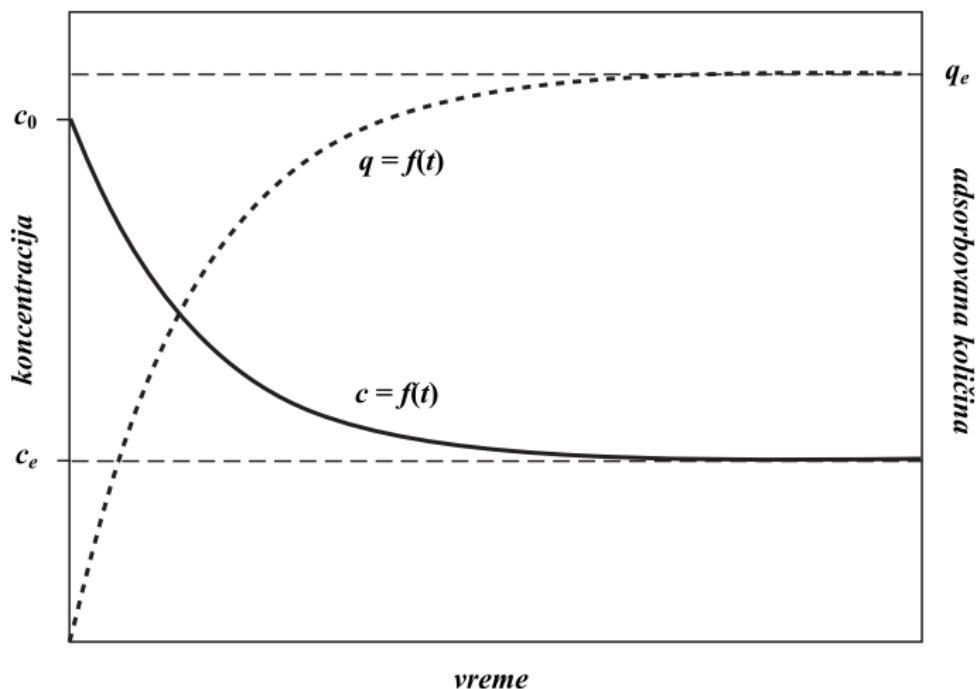
2.6.2. Eksperimentalno određivanje kinetičkih parametara

Od trenutka kada rastvor stupa u kontakt sa adsorbentom počinje proces adsorpcije. Suština kinetičkog eksperimenta jeste da se u određenim vremenskim intervalima uzimaju uzorci i meri preostala koncentracija adsorbata u rastvoru. Na ovaj način se dobijaju podaci o zavisnosti koncentracije od vremena trajanja procesa (slika 2.7).

Opšta jednačina kinetičke krive je data izrazom:

$$c = f(t) \tag{2.23}$$

gde je c masena ili molarna koncentracija, a t vreme.



Slika 2.7. Kinetičke krive. Promena koncentracije i adsorbovane količine supstance sa tokom procesa

U toku adsorpcionog procesa koncentracija se smanjuje od početne koncentracije c_0 do ravnotežne koncentracije c_e . Budući da u svakom trenutku u toku trajanja adsorpcionog eksperimenta važi jednačina materijalnog bilansa,

$$q(t) = \frac{V}{m}(c_0 - c(t)) \quad (2.24)$$

kinetičku krivu možemo da izrazimo i kao:

$$q = f(t) \quad (2.25)$$

Eksperimentalno određene kinetičke krive daju podatke za fitovanje korišćenjem kinetičkih modela u kojima su parametri odogovarajući koeficijenti transporta mase. Pre odabira određenog kinetičkog modela koji će biti korišćen za fitovanje podataka potrebno je pretpostaviti koji je dominantni mehanizam

transporta mase. Provera pretpostavljenog mehanizma se zatim izvodi upoređivanjem proračunatih i eksperimentalnih podataka.

Treba imati u vidu da zbog zavisnosti film-difuzije od hidrodinamičkih uslova eksperimentalno dobijeni koeficijenti film-difuzije su validni samo za eksperimentalnu aparaturu na kojoj su određeni i nisu primenljivi pri drugim eksperimentalnim uslovima. Kod adsorpcionih procesa u reaktorima gde se aktivni ugalj koristi u vidu suspenzije film-difuzija određuje samo kratko početno vreme procesa i zato ju je moguće zanemariti u većini slučajeva.

2.6.3. Modeli transporta mase

Kinetički modeli uključuju jednačinu transporta mase, ravnotežne odnose i materijalni balans. Kinetički modeli se razvijaju pod sledećim pretpostavkama:

- Temperatura je konstantna.
- Rastvor je u potpunosti homogen.
- Transport mase do i unutar adsorbenta je moguće opisati kao difuzioni proces.
- Vezivanje adsorbata za površinu adsorbenta se odvija mnogo brže od difuzionog procesa.
- Čestica adsorbenta je sfernog oblika i izotropna.

Važan aspekt koji treba uzeti u razmatranje jeste da adsorpciona kinetika nije nezavisna od adsorpcione ravnoteže. Zato se kinetički modeli mogu primeniti tek kada su potrebni ravnotežni parametri poznati.

Kada se prati adsorpcija iz višekomponentnih sistema često se koristi pretpostavka da adsorpciona kompeticija utiče samo na ravnotežne vrednosti, ali ne i na transport mase. Kao posledica ove pretpostavke jednačine za transport mase su iste za jednokomponentne sisteme i za višekomponentne sisteme, dok se kinetički modeli za jednokomponentne i višekomponentne sisteme razlikuju jedino u opisivanju ravnotežnog stanja. Sledeća posledica ovog pristupa jeste da se koeficijenti transporta mase mogu odrediti u jednokomponentnim eksperimentima, zahvaljujući pretpostavci da će njihove vrednosti biti iste i u višekomponentnim sistemima (Worch, 2012).

Jednačina koja definiše materijalni balans u reaktoru glasi:

$$q(t) = \frac{V}{m}(c_0 - c(t)) \quad (2.26)$$

2.6.4. Film-difuzija

Film- ili spoljna difuzija obuhvata transport mase iz rastvora do spoljne površine adsorbenta. Prema ovom modelu molekuli adsorbata moraju da prođu kroz granični sloj ili film koji okružuje česticu adsorbenta kako bi došli do spoljašnje površine. Dokle god se ne uspostavi ravnoteža koncentracija na spoljnoj površini adsorbenta će uvek biti niža nego u rastvoru. Kao posledica ovoga u graničnom sloju se formira koncentracioni gradijent. Razlika koncentracija u rastvoru (c) i na spoljnoj površini adsorbenta (c_s) predstavlja pokretačku snagu za transport mase kroz granični sloj. Na slici 2.8 se vidi tipičan koncentracioni profil za granični slučaj kada je brzina adsorpcionog procesa određena samo film-difuzijom, dok je unutar-čestična difuzija veoma brza ($q = q_s$). q_s predstavlja adsorbovanu količinu adsorbata na površini adsorbenta i povezana je sa koncentracijom na površini c_s .

Jednačina za transport mase kroz granični sloj može da se izvede iz Fikovog zakona. Prvi Fikov zakon se odnosi na koncentracijski fluks u stanju mirovanja sistema. On postulira da se fluks kreće iz regiona veće koncentracije u region niže koncentracije i da je proporcionalan koncentracijskom gradijentu. Difuzija će tako biti brža kada u sistemu postoji velika koncentracijska razlika, tj. kada je veliki gradijent, nego kada je koncentracija skoro uniformna u sistemu.

$$J_s = \rho_p D_s \frac{\partial \rho}{\partial r} \quad (2.27)$$

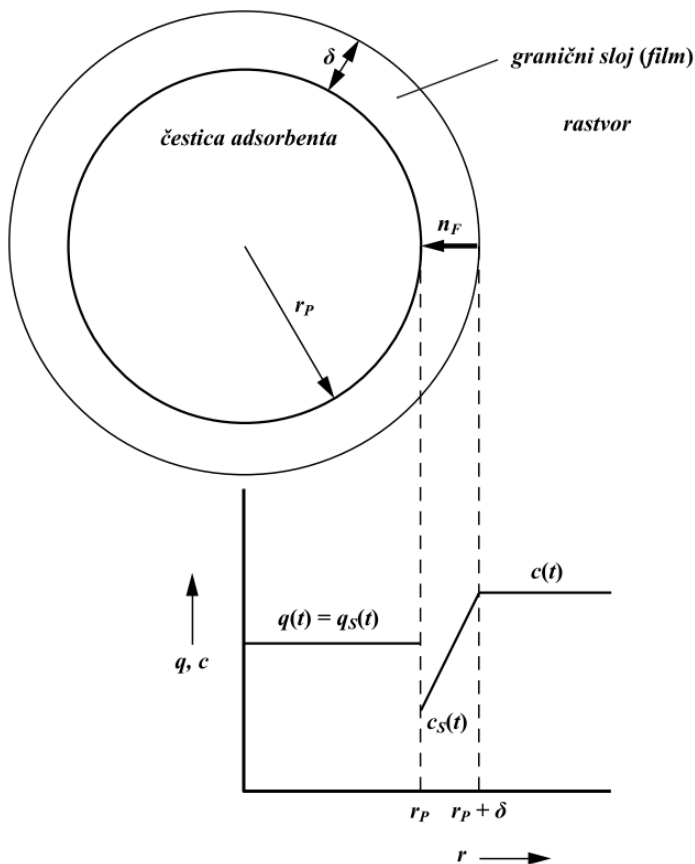
gde je J fluks ($\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$) ili ($\text{g}/(\text{m}^2 \text{ s})$), a D_L (m^2/s) je difuzioni koeficijent u tečnoj fazi. Integracijom pod pretpostavkom da je koncentracijski gradijent linearan u graničnom sloju, dolazi se do izraza:

$$J = k_f (c(t) - c_s) \quad (2.28)$$

gde je

$$k_f = \frac{D_L}{\delta} \quad (2.29)$$

k_f (m/s) predstavlja koeficijent transporta mase kroz granični sloj. Koeficijent spoljašnjeg transporta mase je proporcionalan difuzionom koeficijentu filma D_L (m/min), a obrnuto proporcionalan debljini tog filma δ (m).



Slika 2.8. Šema koncentracijskog gradijenta u slučaju kada je film difuzija najsporiji deo procesa (ne postoji unutar-čestični otpor transportu mase)

Pod pretpostavkom da su čestice adsorbenta sfernog oblika, da je koncentracija u rastvoru uniformna i da je unutrašnja difuzija zanemarljiva u početnom periodu adsorpcije, sledeća jednačina može da se napiše (Mathews i Weber, 1976):

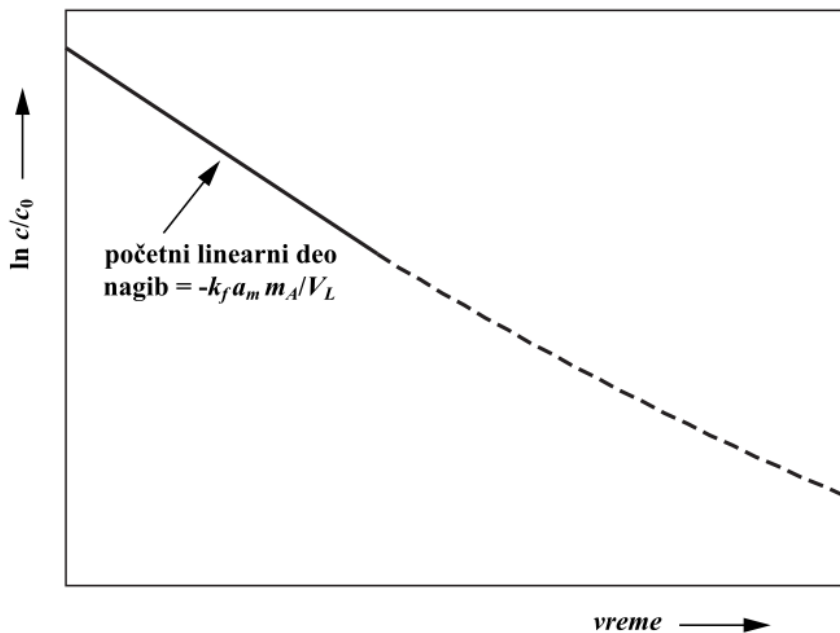
$$\frac{dc(t)}{dt} = -k_f S_A (c(t) - c_s) \quad (2.30)$$

gde k_f (1/min) predstavlja koeficijent spoljne difuzije, S_A je specifična površina adsorbenta, c_t (mg/dm³) je koncentracija u vremenu t (min) i c_s je (mg/dm³) koncentracija na spoljnoj površini čestice sorbenta. Na samom početku procesa adsorpcije, c_s je toliko malo da može da se zanemari. Integracijom pod граниčnim uslovima da je $c_t = c_0$ gde je c_0 početna koncentracija i da je $c_s = 0$ za $t = 0$ dobija se izraz:

$$\ln \frac{c(t)}{c_0} = -\frac{m_A}{V_L} k_f a_m t \quad (2.31)$$

gde je m_A (g) masa adsorbenta u sistemu, V_L (m³) ukupna zapremina i a_m (m²/g) ukupna specifična površina adsorbenta dostupna u reaktoru.

Iz početnog dela grafika zavisnosti $\ln(c/c_0)$ od vremena t i određivanjem nagiba moguće je odrediti k_f (slika 2.9).



Slika 2.9. Grafičko određivanje koeficijenta spoljašnjeg transporta mase k_f

Koeficijent difuzije D_L , a samim time i k_f se povećava sa povećanjem temperature i sa smanjenjem veličine molekula. Pored toga, k_f takođe zavisi i od debljine graničnog sloja. Što je veća vrednost koeficijenta D_L , brže će adsorbat da prolazi kroz sloj filma. k_f se najčešće koristi za opisivanje spoljašnje difuzije zato što u obzir uzima i debljinu sloja filma.

2.6.5. Površinska difuzija

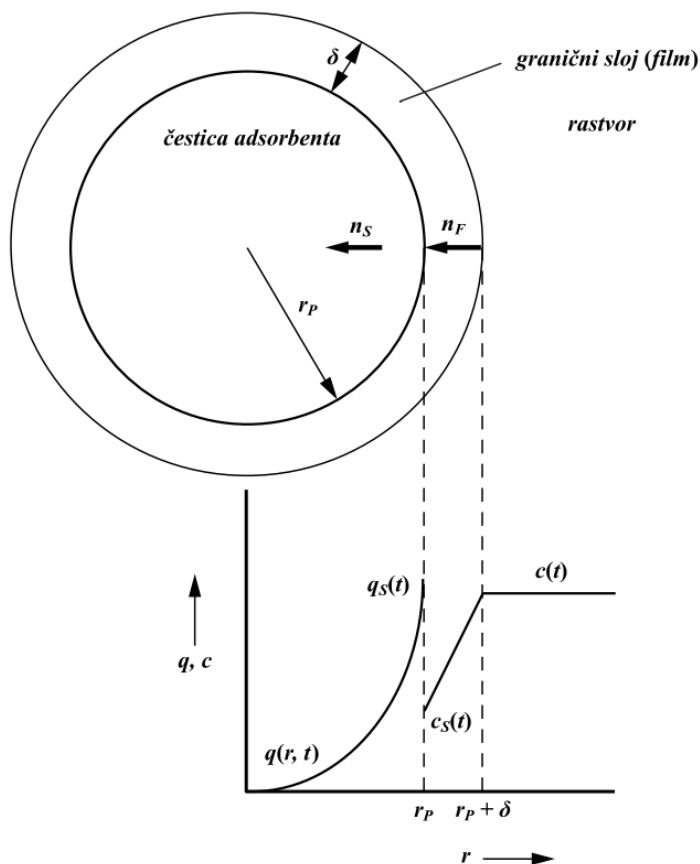
Kod površinske difuzije pretpostavlja se da se transport mase odvija u adsorbovanom stanju duž unutrašnjih površina čestice adsorbenta. U ovom slučaju koncentracijski gradijent se formira kroz čvrstu fazu adsorbenta i on predstavlja pokretačku snagu za proces adsorpcije. Kod modela površinske difuzije čestica adsorbenta se posmatra kao homogena sredina, zbog toga se ovaj model naziva difuzioni model homogene površine (*eng. homogeneous surface diffusion model* ili HSDM). Za izvođenje modela neophodno je razgraničiti dva moguća slučaja:

- Film-difuzija je relativno spora i treba je uzeti u obzir kao korak transporta mase koji prethodi površinskoj difuziji (slika 2.10). U ovom slučaju u model ulaze i film-difuzija i HSDM.
- Film-difuzija je mnogo brža nego površinska difuzija i otpor transportu mase koji potiče od graničnog sloja je moguće zanemariti (slika 2.11). U ovom slučaju ne postoji koncentracijska razlika između spoljašnje površine adsorbenta i rastvora, pa se brzina adsorpcije može u potpunosti opisati pomoću HSDM-a.

Za površinsku difuziju transport mase po jedinici površine J_S je dat Fikovim zakonom kao:

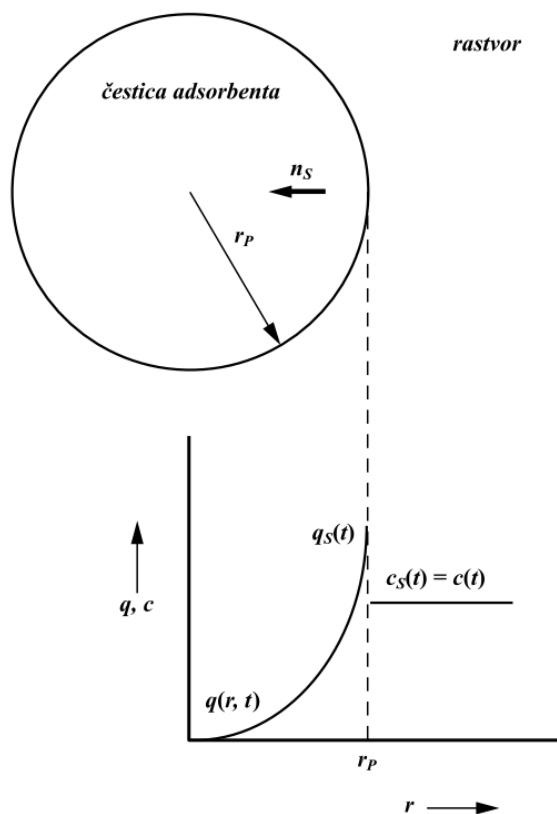
$$J_S = \rho_P D_S \frac{\partial \rho}{\partial r} \quad (2.32)$$

gde je D_S koeficijent površinske difuzije a r je radijalna koordinata.



Slika 2.10. Šema koncentracijskog gradijenta u slučaju kada su prisutne i film- i površinska difuzija

Rešavanje HSDM modela nije jednostavan proces. Matematička formulacija HSDM modela zahteva numeričku procenu diferencijalnih jednačina koje opisuju adsorpcioni proces. Model, sam po sebi, sadrži parametre kao što su koeficijent spoljašnjeg transporta mase k_f i koeficijent površinske difuzije D_S koje nije moguće direktno meriti korišćenjem analitičkih metoda. Jedan od postupaka za dobijanje parametara k_f i D_S jeste minimiziranjem razlike kvadratne sredine između rezultata HSDM modela i eksperimentalnih podataka korišćenjem nelinearnog algoritma najmanjih kvadrata (Traegner i Suidan, 1989).



Slika 2.11. Šema koncentracijskog gradijenta u slučaju kada je površinska difuzija najsporiji deo procesa (ne postoji otpor transportu mase graničnog sloja)

Jedan od skorijih primera ovog pristupa rešavanja modela je objavljen od strane Badruzzman i dr. (2004). Ovaj pristup zahteva simultano rešavanje više jednačina, pri čemu je neophodno poznavanje i ravnotežnih parametara za ispitivani sistem. Semi-analitičko rešavanje modela je predloženo od strane Choy i dr. (2004). Detaljan pregled pristupa rešavanju ovog modela je dao Worch (Worch, 2012.; Muthukkumaran i Aravamudan, 2017).

Empirijski zasnovano pojednostavljeno rešavanje modela je dao Hand i dr. (1983), koje je dalje modifikovano i uz detaljno objašnjenje postupka dato od Zhang i dr. (2009). Ovaj pristup za približno određivanje parametara modela je korišćen i u

ovoj disertaciji. On se zasniva na aproksimaciji modela korišćenjem empirijskog polinoma:

$$C = A_0 + A_1 \ln T_B + A_2 (\ln T_B)^2 + A_3 (\ln T_B)^3 \quad (2.33)$$

gde C predstavlja bezdimenzionu koncentraciju koja se određuje izrazom:

$$C = \frac{c - c_e}{c_0 - c_e} \quad (2.34)$$

dok je T_B bezdimenziono vreme:

$$T_B = \frac{D_S t}{r^2} \quad (2.35)$$

Koeficijenti polinoma A_i su poznati za različite relativne ravnotežne koncentracije c_e/c_0 i Frojndlihove eksponente n . (Zhang i dr, 2009; Worch, 2012). Postupak se zasniva na pretpostavljanju vrednosti difuzionog koeficijenta D_S na osnovu kog se izračunava T_B i kasnije C uz korišćenje odgovarajućeg seta parametara polinoma. Kada su poznate vrednosti C moguće je odrediti relativnu koncentraciju:

$$\frac{c}{c_0} = C \left(1 - \frac{c_e}{c_0} \right) + \frac{c_e}{c_0} \quad (2.36)$$

Kao rezultat formira se kinetička kriva zavisnosti c/c_0 od t koja se zatim upoređuje sa eksperimentalnim podacima. Koeficijent D_S se menja dok se ne dobije zadovoljavajuće poklapanje predviđenih i eksperimentalnih podataka.

2.6.6. Reakcioni model pseudo-prvog reda

Najčešće korišćeni modeli za opisivanje kinetike adsorpcije jesu dva jednostavna modela zasnovana na pseudo-kinetičkom redu reakcije. Ovi modeli su poznati kao modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda.

Ovaj model opisuje kinetiku prvenstveno na osnovu adsorpcionog kapaciteta, zanemarujući difuzione procese.

$$q(t) = q_e \left(1 - e^{-k_1 t}\right) \quad (2.37)$$

ili u linearnom obliku:

$$\ln(q_e - q(t)) = -k_1 t + \ln q_e \quad (2.38)$$

gde su q_e (mg/g) i $q(t)$ (mg/g) adsorpcioni kapaciteti u stanju ravnoteže, odn. u vremenu t (min), a k_1 (1/min) je konstanta modela.

2.6.7. Reakcioni model pseudo-drugog reda

Model pseudo-drugog reda često daje izuzetno dobre rezultate prilikom fitovanja eksperimentalnih podataka za adsorpciju u velikom broju različitih sistema. Iako je originalno korišćen za opisivanje hemisorpcije metalnih jona, objavljen je veliki broj radova koji pokazuju da dobro fituje podatke za širok opseg adsorpcionih procesa iz vode (Ho i McKey, 1999; Ho, 2006). Ponekad previše dobri rezultati fita koji se mogu dobiti ovim modelom dovode u pitanje način njegove primene (Simonin, 2006). Prema ovom istraživanju, tačniji rezultati se dobijaju fitovanjem početnog dela krive, pre postizanja ravnoteže. Fitovanjem eksperimentalnih podataka koji spadaju u region platoa dobijaju se lažno dobri rezultati i u slučaju modela pseudo-prvog i u slučaju pseudo-drugog reda.

$$q(t) = \frac{q_e^2 k_{II} t}{1 + k_{II} q_e t} \quad (2.39)$$

gde je k_{II} (g/(mg min)) konstanta brzine pseudo-drugog reda. Do sada je korišćen veliki broj linearizovanih verzija ovog modela (Kumar, 2006).

$$\frac{t}{q(t)} = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \frac{1}{k_{II} q_e^2} \quad (2.40)$$

$$\frac{1}{q(t)} = \left(\frac{1}{k_{II} q_e^2}\right)\frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (2.41)$$

$$q(t) = -\left(\frac{1}{k_{II}q_e}\right)\frac{q(t)}{t} + q_e \quad (2.42)$$

$$\frac{q(t)}{t} = -(k_{II}q_e)q(t) + k_{II}q_e^2 \quad (2.43)$$

2.6.8. Bojdiv difuzioni model

Ovaj kinetički model je razvijen za opisivanje kinetike razmene jona u zeolitima. Pošto model predviđa samo difuziju rastvorka u sfernoj čestici adsorbenta i ne uzima u obzir efekat površinske difuzije, nije pogodan za opisivanje celokupnog procesa adsorpcije na aktivnim ugljevima sam po sebi.

Bojdiv model se često koristi za određivanje najsporijeg koraka u adsorpcionom procesu. U zavisnosti od vrednosti udela adsorbovane supstance F (%) u vremenu t koriste se dva izraza za izračunavanje B_t :

$$F(t) = \frac{c_0 - c(t)}{c_0 - c_e} = \frac{q(t)}{q_e} \quad (2.44)$$

$$B_t = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3} \right)} \right)^2 \quad \text{za } F \leq 85\% \quad (2.45)$$

$$B_t = -\ln\left(\frac{\pi^2}{6}\right) - \ln(1 - F(t)) \quad \text{za } F > 85\% \quad (2.46)$$

Nakon što se odrede vrednosti B_t potrebno je konstruisati grafik zavisnosti B_t od vremena (Viegas i dr, 2014).

$$B_t = Bt \quad (2.47)$$

Na osnovu ove jednostavne relacije iz nagiba se dobija Bojdiv parametar B . B je bezdimenziona veličina koja je obrnuto proporcionalna kvadratu prečnika čestice (Al-Ghouti i dr, 2009):

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \quad (2.48)$$

gde je D_i (m^2/min) koeficijent efektivne unutra-čestične difuzije. Bojdov broj je parametar koji opisuje transport mase kroz česticu sorbenta u zavisnosti od prečnika čestice. Što je veća vrednost B brže će adsorbat difundovati u česticu sorbenta.

Koeficijent efektivne unutar-čestične difuzije je moguće odrediti korišćenjem aproksimacije kinetičkog modela po Bojdu pod pretpostavkom da difuzija adsorbata u česticu teče u skladu sa Fikovim zakonom (Al-Ghouti i dr, 2009; Streat i dr, 1995):

$$\ln \left[1 - F(t)^2 \right] = - \frac{\pi^2 D_i}{r^2} t \quad (2.49)$$

Biotov broj B_N se određuje korišćenjem sledeće formule:

$$B_N = \frac{k_f \pi^2}{rB} \quad (2.50)$$

gde je r (m) prosečni prečnik za čestice sorbenta. Biotov broj je bezdimenziona veličina koja se koristi za određivanje glavnog koraka koji definiše ukupan tok adsorpcionog procesa. On karakteriše odnos spoljašnjeg i unutrašnjeg otpora tarsnportu mase. Interpretacija vrednosti Biotovog broja nije saglasna u svim radovima. Generalno važi da porast vrednosti Biotovog broja ukazuje na povećanje otpora unutar-čestične difuzije, dok smanjenje Biotovog broja ukazuje na povećanje otpora film difuzije (Ko i dr, 2001; Quek i Al-Duri, 2007; Munson-McGee i dr, 2011; Dávila-Guzman i dr, 2012; Viegas i dr, 2014).

U slučaju kada je unutrašnji transport mase opisan površinskom difuzijom Biotov broj se može odrediti i iz odnosa koeficijenta transporta mase kroz granični sloj i koeficijenta površinske difuzije:

$$B_N = \frac{k_f r c_0}{D_s \rho_p q_0} \quad (2.51)$$

Tačnu granicu vrednosti Biotovog broja koja treba da odredi najsporiji korak u adsorpcionom procesu je teško definisati i u radovima se mogu naći različiti kriterijumi. U ovoj disertaciji korišćen je sledeći kriterijum: ukoliko je $B_N > 50$ površinska difuzija je limitirajući korak, dok je uticaj film difuzije na ukupan proces adsorpcije zanemarljiv i ukoliko je $B_N < 0,5$ tada film-difuzija predstavlja najsporiji korak, a površinska difuzija nema uticaja na ukupan tok adsorpcije. U opsegu vrednosti između 0,5 i 50 na brzinu adsorpcije kombinovano utiču oba koraka transporta mase (Dotto i Pinto, 2012).

2.6.9. Veber-Morisov model unutar-čestične difuzije

Ovaj model se često koristi za definisanje difuzionih koraka u adsorpcionom procesu na heterogenim sorbentima. Veber-Morisov model je dat jednačinom:

$$q(t) = k_{WM}t^{1/2} + I \quad (2.52)$$

u kojoj je k_{WM} konstanta brzine unutar-čestične difuzije ($\text{mg}/(\text{g min}^{1/2})$), a odsečak I (mg/g) predstavlja konstantu povezanu sa debljinom sloja. Ukoliko grafik zavisnosti q_t od korena t pokaže linearnu zavisnost i prolazi kroz početak koordinatnog sistema ($I = 0$), adsorpcija je u potpunosti kontrolisana unutar-čestičnom difuzijom. Ukoliko to nije slučaj, proces adsorpcije je kontrolisan višestepenim mehanizmom. Neki radovi su ograničili ovaj uslov na to da se odnosi samo na početni deo kinetike, dok udeo adsorbovanog adsorbata ne dostigne 30% (Yao i Chen, 2017). Takođe, budući da je vrednost odsečka proporcionalna debljini graničnog sloja oko čestice, efekat ovog sloja je takođe moguće proceniti korišćenjem ovog modela (McKay i dr, 1980).

Iako model predviđa četiri moguća stupnja u adsorpcionom mehanizmu i samim tim četiri moguća linearna regiona u grafiku kinetike, u praksi se najčešće javljaju samo dva regiona (Marzbalia i dr, 2016; Fideles i dr, 2018; de Luna i dr, 2018). U toj situaciji, prvi linearni region se generalno pripisuje procesu spoljnje difuzije, tačnije transportu mase iz rastvora do površine adsorbenta. Sa time u vidu I na taj povezan sa debljinom filma oko čestice sorbenta. Drugi linearni region odgovara površinskoj difuziji i difuziji u česticu sorbenta (Weber i Smith, 1987;

Walter, 1984). Ukoliko se u modelu jave tri stupnja, pored pomenute početne i krajnje faze srednji linearni region se pripisuje gradualnom adsorpcionom koraku koji potiče od difuzije u makro pore i mezo pore (Repo i dr, 2011; Cheung i dr, 2007).

Neki autori ističu da je Veber-Morisov model validan isključivo uoliko su ispunjeni sledeći uslovi: konstantna koncentracija rastvora adsorbata, linearna adsorpciona izoterma, trenutno uspostavljanje adsorpcione/desorpcione ravnoteže unutar pora, čvrsta faza kao semi-beskonačan medijum i nepostojanje otpora spoljašnjem transportu mase (Schwaab i dr, 2017). Ovo znači da su uslovi za validnost ispunjeni samo u početnom delu kinetike adsorpcije. Međutim, utvrđeno je da ni u tom slučaju klasičan model zavisnosti adsorbovane količine od korena vremena nije adekvatan usled toga što ne predviđa uticaj odnosa mase adsorbenta i zapremine rastvora koji ima jak uticaj u početnom delu adsorpcionog procesa.

Metoda multi-linearnog pristupa je dodatno dovedena u pitanje zbog nedostatka matematičke potpore i subjektivnosti procedure. Ne postoji matematički ili praktičan dokaz koji podržava odnos između adsorbovane količine i korena vremena, pri čemu autori naglašavaju da ova metoda, iako je postala standardna za opisivanje difuzije, u adsorpcionom procesu ne treba uopšte da se koristi.

Iako je koristan za opisivanje kinetike ukupnog procesa adsorpcije, rezultate dobijene korišćenjem ovog modela treba tumačiti sa rezervom budući da nema tačnih pravila i uslova za korišćenje ovog modela.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Hemikalije i materijali

4-nitrofenol (PNP), 2,4-dinitrofenol (DNP) i pikrinska kiselina (2,4,6-trinitrofenol ili TNP) proizvođača Fluka ($\geq 99,5\%$), kao i amidi N-metilformamid (NMF), N-etilformamid (NEF), N-metilbenzamid (NMB) i nikotinamid (NCA) proizvođača Sigma Aldrich ($\geq 99,5\%$) korišćeni su bez prethodnog prečišćavanja. N-t-butilacetamid (NTBA), N,N-dimetilacetamid (NNDMA), N-n-butilbenzamid (NBUB), N-benzilbenzamid (NBB), N-2-feniletilpropanamid (NPEP), N-n-heksilpropanamid (NHP) su sintetisani na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Čistoća N-supstituisanih amida je određena metodom gasne hromatografije i masene spektrometrije (GC/MS). Svi sintetski amidi korišćeni u istraživanju su čistoće 99,2% ili više.

Aktivni ugljevi korišćeni u radu su sprašeni aktivni ugalj NORIT SA2 (NORIT), proizvođača Cabot Norit Nederland B.V. i granulisani aktivni ugljevi DARCO 12-20 mps (D12-20) i DARCO 20-40 (D20-40) proizvođača Sigma Aldrich.

3.2. Adsorpcioni eksperimenti

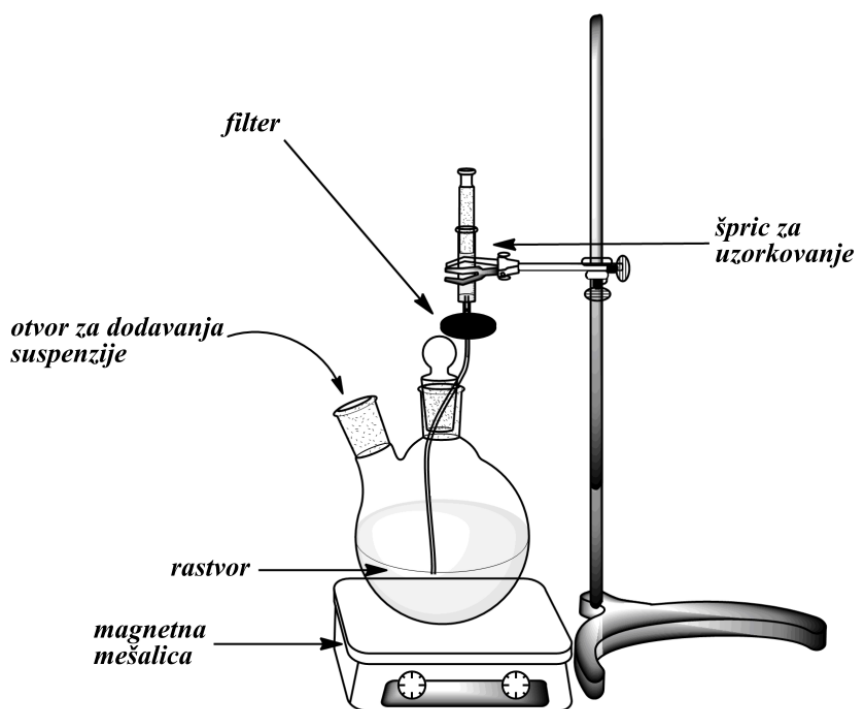
Pre upotrebe aktivni ugljevi su sušeni 24 h u sušnici na 378 K. Sprašeni aktivni ugalj je korišćen u vidu suspenzije koja je pravljena mešanjem 100 mg aktivnog uglja NORIT SA2 i 100 cm³ dejonizovane vode. Suspenzija je pre upotrebe homogenizovana 3 h uz mešanje na magnetnoj mešalici. Korišćene suspenzije nikada nisu bile starije od dva dana. Granulisani aktivni ugljevi su dodavani direktno u ispitivane sisteme nakon odmeravanja odgovarajućih odvaga na analitičkoj vagi.

Rastvori su pravljeni korišćenjem sintetske vode koja je pripremana dodavanjem fosfatnog pufera u dejonizovanu vodu (Koncentracija ukupnog organskog ugljenika je bila manja od 0,2 mg/dm³). U svim ispitivanim sistemima početna pH vrednost i pH vrednost nakon dodavanja suspenzije su uvek bile u opsegu 7,4 – 8,2 i nisu se menjale u toku eksperimenta.

Rezultati dobijeni u adsorpcionim eksperimentima su obrađivani korišćenjem softvera Microsoft Office Excel 2007 (Microsoft Corporation, USA) i Origin Pro 9.0 (OriginLab Corporation, USA).

3.2.1. Kinetički eksperimenti

Kinetički eksperimenti sa suspenzijom NORIT-a su izvođeni u aparaturi koja se sastojala od balona postavljenog na magnetnu mešalicu u koji je instaliran odvod za uzorkovanje (slika 3.1).



Slika 3.1. Aparatura za izvođenje kinetičkih eksperimenata

Kinetika je praćena na jednokomponentnim i dvokomponentnim rastvorima. U jednokomponentnim rastvorima koncentracija ispitivane supstance je uvek bila 5 mg/dm^3 . U sistemima sa dve komponente koncentracije ispitivanog nitrofenola su bile 5 mg/dm^3 , uz različite koncentracije amida koje su iznosile 5, 50 i 100 mg/dm^3 .

Nakon što se 500 cm³ određenog rastvora sipa u balon i podesi mešanje, u aparaturu se dodaje 35 cm³ suspenzije. Kontakt suspenzije i rastvora se uzima kao početak adsorpcije i tada se startuje štoperica. Uzorci su uzimani u odgovarajućim vremenskim intervalima i koncentracija odgovarajućeg nitrofenola u njima je određivana korišćenjem spektrofotometra. Aparatura je postavljena na taj način da se uzorkovanje vrši špricom kroz filter (0,45 µm) tako da se rastvor odmah odvaja od aktivnog uglja.

Kako bi se izbegla potencijalna promena veličine čestica granulisnog aktivnog uglja usled drobljenja magnetom u reaktoru, kinetički eksperimenti sa D12-20 i D20-40 su vršeni korišćenjem sudova po Vinkleru i mućkalice. U sudove je sipano po 150 cm³ ispitivanog rastvora i nakon dodavanja 15 mg granulisanog aktivnog uglja stavljeni su na mućkalicu na 180 rpm. Nakon određenih vremenskih intervala skidan je po jedan sud i merena je koncentracija jedinjenja čija kinetika se prati, tako da je svaki Vinklerov sud jedna tačka na grafiku kinetike adsorpcije.

3.2.2. Ravnotežni eksperimenti

Za praćenje ravnoteže adsorpcije na aktivnom uglju NORIT korišćen je rastvor koncentracije 6 mg/dm³ PNP-a i rastvori iste koncentracije PNP-a uz 6, 60 i 120 mg/dm³ amida. U sudove po Vinkleru od 150 cm³ sipano je po 50 cm³ rastvora i zatim su dodavane sledeće zapremine suspenzije: 1,2, 1,8, 2,4, 3,0, 3,6 i 4,2 cm³. Posle dodatka suspenzije svaki sud je dopunjavan dejonizovanom vodom do ukupne zapremine od 60 cm³. Uzorci su ostavljani na rotacionoj mešalici pri brzini mešanja od 180 obrtaja u minuti u trajanju od 2h koliko je potrebno da se uspostavi adsorpciona ravnoteža.

Za granulisane aktivne ugljeve D12-20 i D20-40 ravnotežni adsorpcioni eksperimenti su izvođeni tako što se u sudove po Vinkleru (250 cm³) sipano po 150 cm³ rastvora koji sadrži 5 mg/dm³ PNP-a i 5, 50 ili 100 mg/dm³ odgovarajućeg amida. Za ispitivanje adsorpcije PNP-a iz jednokomponentnog sistema korišćen je rastvor koji sadrži samo 5 mg/dm³ PNP-a. U seriju rastvora u sudovima po Vinkleru je dodato 10, 15, 20, 25, 30 i 35 mg aktivnog uglja u slučaju granulacije D12-20,

odnosno 2,5, 5,0, 7,5, 10,0, 12,5 i 15 mg u slučaju granulacije D20-40. Rastvori su mešani na mućkalici pri brzini od 180 rpm 24h pre merenja koncentracije.

3.3. Određivanje tačke nultog naelektrisanja površine

Tačka nultog naelektrisanja (TNN) površine aktivnog uglja je određena metodom prema Noh-u i Schwarz-u, (1990). Napravljena su tri vodena rastvora NaNO_3 ($0,01 \text{ mol/dm}^3$). Korišćenjem $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ i $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ u rastvorima su podešene različite pH vrednosti: u jednom $\text{pH} = 3$, drugom $\text{pH} = 6$ i u trećem $\text{pH} = 11$. Od svakog rastvora je napravljena serija proba sa različitim masenim udelima aktivnog uglja koji iznose: 0,05%, 0,10%, 0,5%, 1,0%, 5,0% i 10%. Probe su zatim postavljene na rotacionu mešalicu. Nakon 24 h mešanja na sobnoj temperaturi izmereno je pH svake probe. TNN je određena sa grafika zavisnosti pH od masenog udela.

3.4. Određivanje površinskog napona vode

Merenja površinskog napona vode (kontakt faza vazduh-voda) su izvršena na sobnoj temperaturi, pri čemu je svaki rezultat srednja vrednost tri ponavljanja. Pre merenja površinskog napona prsten je bio zaronjen u tečnost (20 cm^3) i ostavljen 5 min kako bi se površina stabilizovala. Izmeren površinski napon same vode je iznosio $72,04 \text{ mN/m}$, što znači da nije detektovana površinska aktivnost u čistom ratvaraču.

3.5. Izračunavanje parametara molekula

Parametri molekula su određeni korišćenjem softvera Gaussian 03 (Frisch i dr, 2004) i HyperChem 7 (Hypercube, USA). Pre izračunavanja vrednosti dipolnog momenta i molekulske zapremine izvršena je geometrijska optimizacija modela molekula. Modeli su konstruisani u HyperChem softveru pomoću kog je urađena i njihova preoptimizacija semiempirijskom PM3 metodom. Pomoću softvera Gaussian je izvršena optimizacija modela korišćenjem Teorije funkcionala gustine (eng. Density functional theory ili DFT) sa hibridnim funkcionalom B3LYP i bazičnim setom 6-31G*. Za polazne strukture amida je pretpostavljena trans

konformacija amidne grupe uz proveru ove tvrdnje u slučaju NMF, NEF, NBB i N2PP. U svim slučajevima su dobijene niže energije za trans konformaciju.

Vrednosti dipolnog momenta su određene u Gaussian-u, dok su Van der Vals-ova zapremina i $\log P_{ow}$ određeni korišćenjem HyperChem-a.

3.6. Analitičke metode

Koncentracije su određivane pomoću UV-VIS spektrofotometra UV 1800 (Shimadzu Corporation, Japan) na 298 K. Adsorpcioni maksimum PNP-a u UV-VIS oblasti je praćen na 400 nm, dok je za DNP i TNP praćen na 365 nm. NBB, NMB su praćeni na 226 nm, a NCA na 245 nm.

Infracrveni spektri aktivnih ugljeva su snimljeni na FTIR spektrofotometru Nexus 670 (Thermo Nicolet, USA). Snimanje je izvedeno metodom KBr tablete. Spektri su snimljeni u 60 skenova pri rezoluciji od 4 cm^{-1} . Prikupljeni spektri su naknadno obrađeni korišćenjem Savitzky-Golay filtera za smanjenje šuma.

Za praćenje sorpcije azota na aktivnim ugljevima korišćen je AutosorbiQ anlizator površine (Quantochrome Instruments, USA). Pre sorpcije azota uzorci su degasirani 5 h na 293 K. Sorpcija azota je praćena na 77 K.

Merenja površinskog napona vode su izvedena na tenziometru Sigma 703D (KSV Instruments, Finland) metodom *Du Noüy* prstena.

SEM (Scanning Electron Microscopy) analiza je urađena na uređaju Hitachi Tabletop Microscope TM3030 (Hitachi High-Technologies Corporation, Japan). Uzorci su snimljeni pri uvećanjima od 1000, 3000 i 4000 puta uz jačinu polja od 15,0 kV. Pre snimanja je komora za uzorak evakuisana od vazduha.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Na početku ovog poglavlja biće prikazane karakteristike ispitivanih amida i nitrofenola u potpoglavljima 4.1. i 4.2. Strukturni parametri kao i dipolni momenti su određeni korišćenjem računarskih metoda. Fizičko-hemijske osobine ovih molekula će u daljoj diskusiji biti dovođene u vezu sa rezultatima adsorpcionih eksperimenata, sa ciljem određivanja faktora koji utiču na adsorpciju. Takođe, data je i karakterizacija korišćenih aktivnih ugljeva (potpoglavlje 4.3). Primenom metoda FTIR i SEM analiza, određivanjem TNN, kao i sorpcije azota pri niskim temperaturama dobijene su informacije o morfologiji površine aktivnih ugljeva, njihovoj poroznosti i o prirodi površinskih funkcionalnih grupa.

Rezultati adsorpcionih eksperimenata su podeljeni u četiri celine. U potpoglavlju 4.4. je data diskusija adsorpcionih eksperimenata za jednokomponentne sisteme nitrofenola i amida, dok su u preostalim potpoglavljima analizirani rezultati za adsorpciju nitrofenola u dvokomponentnim sistemima. U potpoglavlju 4.5. će biti reči o uticaju strukturnih osobina amida na adsorpcioni kapacitet PNP-a na aktivnom uglju NORIT. Uticaj granulacije aktivnog uglja DARCO na adsorpciju PNP-a u dvokomponentnim sistemima sa amidima je razmatran u potpoglavlju 4.6. U potpoglavlju 4.7. data je diskusija adsorpcionih podataka dobijenih za adsorpciju nitrofenola koji se razlikuju po broju nitro-grupa u prisustvu nikotinamida sa ciljem utvrđivanja karakteristika nitrofenola koje imaju najveći uticaj na adsorpciju na aktivnom uglju u prisustvu amida.

4.1. Karakteristike ispitivanih amida


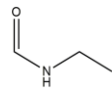
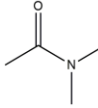
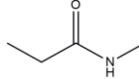
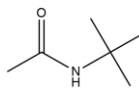
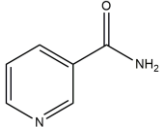
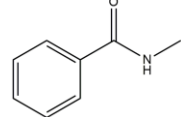
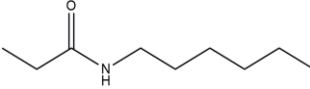
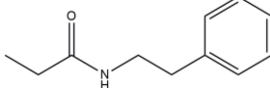
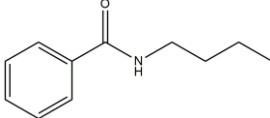
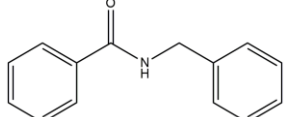
Kao ponavljajuća grupa u polipeptidnim makromolekulima i kao činilac različitih biomolekula, amidna grupa je rasprostranjena u biološkim sistemima. Iz ovih razloga amidna grupa privlači veliku pažnju u oblasti istraživanja međumolekulskih interakcija. Poznato je da su amidi u stanju da grade vodonične veze (Klotz i Franzen, 1962; Pimental i McClellan, 1960). U skorije vreme objavljeni su radovi u kojima je ispitavana sposobnost amida da grade vodonične veze sa kiseoničnim grupama (Kordić i dr, 2017; Jović i dr, 2018; Despotović i dr, 2019) kao i sa π -sistemima (Jović i dr, 2013). Objavljeno je i istraživanje koje pokazuje da aromatični amid acetaminofen, dobro poznate biološke aktivnosti, može da gradi komplekse sa prenosom naelektrisanja sa drugim π -sistemom (Shukla i dr, 2012).

U vodenim rastvorima amidna grupa ispoljava relativno slaba bazna svojstva. U kiseloj sredini u stanju je da primi jedan proton koji se uglavnom vezuje za atom azota (Pimental i McClellan, 1960). Iako su amidi prisutni u realnim vodenim sistemima kao posledica raspadanja biološke materije ili ekskrecije ekstracelularne organske materije iz bakterija i algi, njihova adsorpcija na aktivnim ugljevima je slabo izučavana.

Strukture ispitivanih amida kao i njihove skraćenice koje će biti korišćene u daljem tekstu su date u tabeli 4.1.

Molarne mase i parametri molekula amida dobijeni proračunom su dati u tabeli 4.2. Zapremine molekula V (Å^3) su određene na osnovu Van der Valsovih radijusa, dok je prečnik molekula R (Å) određen pod pretpostavkom da su molekuli sfernog oblika. Ova aproksimacija pravi veliku grešku, pogotovo u slučaju težih ispitanih amida kao što je N-heksilpropanamid kod kojeg je rastojanje između najudaljenijih ugljenikovih atoma u modelu oko 10 Å , ali je prihvatljiva za prikazivanje reda veličine dimenzija molekula. Svi amidi su u opsegu prečnika od $4,0\text{-}5,5 \text{ Å}$, pri čemu je srednja vrednost za prečnik ispitanih amida $4,8 \text{ Å}$.

Tabela 4.1. Strukture ispitivanih amida

Amid	Skraćenica	Bruto formula	Struktura
N-metilformamid	NMF	C ₂ H ₅ NO	
N-etilformamid	NEF	C ₃ H ₇ NO	
N,N-dimetilacetamid	NNDMA	C ₄ H ₉ NO	
N-metilpropanamid	NMP	C ₄ H ₉ NO	
N- <i>t</i> -butilacetamid	NTBA	C ₆ H ₁₃ NO	
Nikotinamid	NCA	C ₆ H ₆ N ₂ O	
N-metilbenzamid	NMB	C ₈ H ₉ NO	
N-n-heksilpropanamid	NHP	C ₉ H ₁₉ NO	
N-2-feniletilpropanamid	NPEP	C ₁₁ H ₁₅ NO	
N-n-butilbenzamid	NBUB	C ₁₁ H ₁₅ NO	
N-benzilbenzamid	NBB	C ₁₄ H ₁₃ NO	

Logaritam koeficijenta raspodele za sistem oktanol-voda $\log P_{OW}$ se često koristi za predviđanje hidrofobnosti molekula, kao i za procenu potencijalne toksičnosti prema vodenim organizmima. Ukoliko $\log P_{OW}$ ima negativnu vrednost to

znači da je molekul ima veći afinitet prema vodenoj fazi. Suprotno od toga, pozitivna vrednost ukazuje na afinitet jedinjenja prema nepolarnoj sredini, dok vrednost bliska nuli znači da se jedinjenje ravnomerno raspoređuje između vodene i nepolarne faze.

Odabrani amidi pokrivaju opseg $\log P_{ow}$ od -1,09 do 1,82. Kao što se i može očekivati, hidrofilnost opada sa povećanjem broja ugljenikovih atoma u molekulu.

Tabela 4.2. Parametri molekula amida dobijeni na osnovu geometrijski optimizovanih struktura

Amid	M [g/mol]	V [Å ³]	$\log P_{ow}$	μ [D]	R [Å]
NMF	59,07	259,3	-1,09	3,90	4,0
NEF	73,09	315,1	-0,75	3,98	4,2
NNDMA	87,12	358,3	-0,56	3,82	4,4
NMP	87,12	368,0	-0,18	3,64	4,4
NTBA	115,18	455,0	0,03	3,50	4,8
NCA	122,13	403,0	0,48	5,24	4,6
NMB	135,17	476,2	1,11	3,47	4,8
NHP	157,26	640,0	1,82	3,37	5,3
NPEP	177,25	639,0	1,85	3,31	5,3
NBUB	177,25	638,8	2,31	3,54	5,3
NBB	211,26	695,1	2,88	3,44	5,5

Električni dipolni moment μ (D) predstavlja merilo razdvojenosti pozitivnih i negativnih centara naelekterisanja u molekulu. On pokazuje ukupnu polarnost molekula. Svi ispitani amidi sem NCA su imali relativno bliske vrednosti dipolnog momenta koje variraju u opsegu od 3,31 do 3,98 D. NCA je pokazao značajnu veću polarnost od ostalih amida sa vrednošću dipolnog momenta od 5.24 D.

Ispitan je uticaj NMF-a i NHP-a kao predstavnika amida male i velike molekulske mase na površinski napon vode da bi se proverilo da li dolazi do koncentrisanja amida na granici faza, što može imati uticaja na sam adsorpcioni

proces. Naime, ispitani amidi sadrže polarnu amidnu grupu i alifatične ili aromatične hidrofobne bočne nizove, pa postoji mogućnost da neki od njih mogu da se ponašaju kao površinski aktivne supstance. Pan i dr. (2010) su našli da je kod nekih peptidnih surfaktanata povećanje hidrofobnog alkil niza dovelo do povećanja adsorpcionog kapaciteta jedinjenja, a u ovom slučaju pokretačku silu za proces adsorpcije predstavlja smanjena rastvorljivost jedinjenja u vodi. Vrednosti površinskih napona rastvora u zavisnosti od koncentracije amida su dati u tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Vrednosti površinskih napona vode u rastvorima različitih koncentracija amida (površinski napon za čistu vodu je iznosio 72,04 mN/m)

Amid	c_0 [mg/dm ³]	μ [mN/m]
NMF	5	71,81
	50	72,97
	100	71,88
NHP	5	67,25
	50	56,72
	100	55,67

Može se videti da NMF nije značajno uticao na površinski napon vode ni pri višim koncentracijama. NMF se meša sa vodom u svim odnosima i ovakav rezultat nije iznenađujuć. Sa druge strane, NHP je pokazao uticaj na površinski napon i pri najmanjoj koncentraciji od 5 mg/dm³. Strukutra NHP-a se može podeliti na hidrofilni propanamidski ostatak i hidrofobni alkil niz sa šest ugljenikovih atoma, čime se može i objasniti povećanje koncentracije ovog amida u sloju granica faza.

Budući da se granični sloj faza tečno-čvrsto za sistem voda-aktivni ugalj nalazi negde u hidrodinamičkom sloju oko čestice moguća pretpostavka jeste da površinski aktivne supstance mogu da utiču na debljinu i karakteristike ovog sloja, a samim tim i na film difuziju.

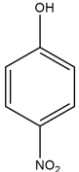
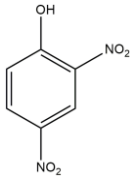
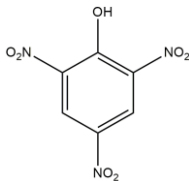
Potrebno je pomenuti i mogućnost određenih amida kao što je acetaminofen da se adsorbuju u vidu višemolekulskih agregata. Sellaoui i dr. (2017) su objavili

istraživanje u kom su utvrdili da paracetamol (acetaminofen) i amoksisicilin mogu da se adsorbuju na modifikovanim aktivnim ugljevima u vidu agregata. U ovom radu je pretpostavljeno formiranje micela adsorbata u vodenom rastvoru koje su se kao takve adsorbovale zauzimajući jedno aktivno mesto na površini adsorbenta. Interesantno je da je agregacija primećena tek na temperaturama iznad 25°C i da su se agregati povećavali sa povećanjem temperature. Ovo je objašnjeno time da je neophodno dostizanje određenog iznosa aktivacione energije za agregaciju koja se u ovom slučaju generisala dovođenjem toplote u sistem.

4.2. Karakteristike ispitivanih nitrofenola

Strukture nitrofenola su date u tabeli 4.4, a njihove karakteristike u tabeli 4.5. O povezanosti strukturnih karakteristika derivata benzena i afiniteta prema adsorpciji je bilo reči u potpoglavlju 2.3.2. Kod nitrofenola, za razliku od amida, treba u obzir uzeti njihovu kiselost i mogućnost disocijacije. Iz tog razloga su odvojeno optimizovane deprotonovane strukture anjona nitrofenola kako bi se dobile vrednosti električnog dipolnog momenta za jone μ_{jon} (D). Ove vrednosti se značajno razlikuju od dipolnih momenata molekulskih formi odgovarajućih nitrofenola $\mu_{molekul}$ (D). Kod molekulskih oblika nitrofenola vrednost dipolnog momenta opada sa povećanjem broja nitrogrupa. Slobodni elektron u anjonskom obliku različito utiče na raspodelu naelektrisanja kod nitrofenola. U slučaju PNP-a dipolni moment molekula se značajno smanjuje nakon deprotonacije. Slično se dešava, ali u manjoj meri i kod DNP, dok se u slučaju TNP dipolni moment molekula povećava nakon uklanjanja protona. Moguće objašnjenje za ovakvo odstupanje od pravilnosti kod anjonskih formi može biti da uklanjanjem protona dolazi do povećanja pokretljivosti elektronskog oblaka u π -sistemu i da njegova raspodela u molekulu zavisi i od simetričnosti rasporeda nitro-grupa. Prema tome, dipolni moment anjonskih oblika zavisi od broja nitro-grupa, koji određuje gustinu naelektrisanja u aromatičnom prstenu, ali i od njihovog prostornog rasporeda.

Tabela 4.4. Strukture ispitivanih nitrofenola

Nitrofenol	Skraćenica	Bruto formula	Struktura
4-nitrofenol	PNP	$C_6H_5NO_3$	
2,4-dinitrofenol	DNP	$C_6H_4N_2O_5$	
2,4,6-trinitrofenol	TNP	$C_6H_3N_3O_7$	

Značajno niža rastvorljivost DNP može se objasniti postojanjem intramolekulske vodonične veze. TNP takođe gradi intramolekulsku vodoničnu vezu, međutim, u njegovom slučaju veća kiselost protona ima jači uticaj na rastvorljivost od stabilizacije protona građenjem vodonične veze.

Tabela 4.5. Fizičko-hemijske karakteristike odabranih nitrofenola

Nitrofenol	M [g/mol]	rastvorljivost u vodi (20°C) [mg/cm ³]	pK_a (25°C)	V [Å ³]	$\log P_{ow}$	$\mu_{molekul}$ [D]	μ_{jon} [D]	R [Å]
PNP	139.11	11.6	7.08	412.61	1.72	5.34	0.88	4.6
DNP	184.11	2.8	3.94	462.43	-0.44*	3.41	2.58	4.8
TNP	229.11	12.7	0.38	521.59	-0.48	1.77	2.25	5.0

* eksperimentalno određena vrednost iznosi 1.67 (Schwarzenbach i dr, 1988)

Schwarzenbach i dr, (1988) su eksperimentalno određivali vrednosti logaritma koeficijent raspodele za određene nitrofenole i našli da je vrednost za PNP 2,04, dok je za DNP 1,67. Izračunata vrednost za PNP je u skladu sa eksperimentalnim podacima, dok u slučaju DNP izgleda da model nije uzeo u obzir formiranje intramolekulske veze, tako da će se koristiti eksperimentalno dobijena vrednost. Važno je istaći da su vrednosti logaritma koeficijenta raspodele za anjonske oblike u slučaju PNP -1,76, a kod DNP -1,18 što pokazuje koliko deprotonacija nitrofenola može da utiče na njihovu raspodelu između faza različite polarnosti.

Razlike u broju i položaju nitro-grupa kod nitrofenola mogu značajno da utiču na njihove fizičko-hemijske karakteristike (Boyd, 1982). Samim time, afinitet prema adsorpciji može značajno da varira između različitih nitrofenola u zavisnosti od uslova u sistemu, kao što je pH. Direktna zavisnost pK_a od broja nitro grupa pokazuje da odnos protonovanih i neprotonovanih oblika neće biti isti za nitrofenolne derivate u uslovima približno neutralne pH, kakva se može očekivati u realnim sistemima. Budući da se deprotonovani oblik nitrofenola značajno razlikuje od protonovanog po vrednosti $\log P_{OW}$, raspodela između faza različite polarnosti (sistem voda-aktivni ugalj) u velikoj meri zavisi od pH vrednosti sistema.

4.3. Karakterizacija aktivnih ugljeva

Karakteristike sorbenata dobijene na osnovu sorpcije azota su date u tabeli 4.6. Aktivni ugalj u prahu (NORIT SA2) ima najveću specifičnu površinu, kao i najveći sadržaj mikropora na osnovu čega se može očekivati da će imati najveće vrednosti adsorpcionih kapaciteta za male organske molekule.

Sva tri aktivna uglja su dominantno mezoporozna uz prosečne prečnike pora koji su više nego dovoljni za nesmetan prolazak molekula koji su ispitivani u ovoj disertaciji. Mehanizam blokiranja pora je malo verovatan u slučaju modela AOM niske molekulske mase, pogotovo kod granuliranih aktivnih ugljeva koji su izrazito mezoporozni.

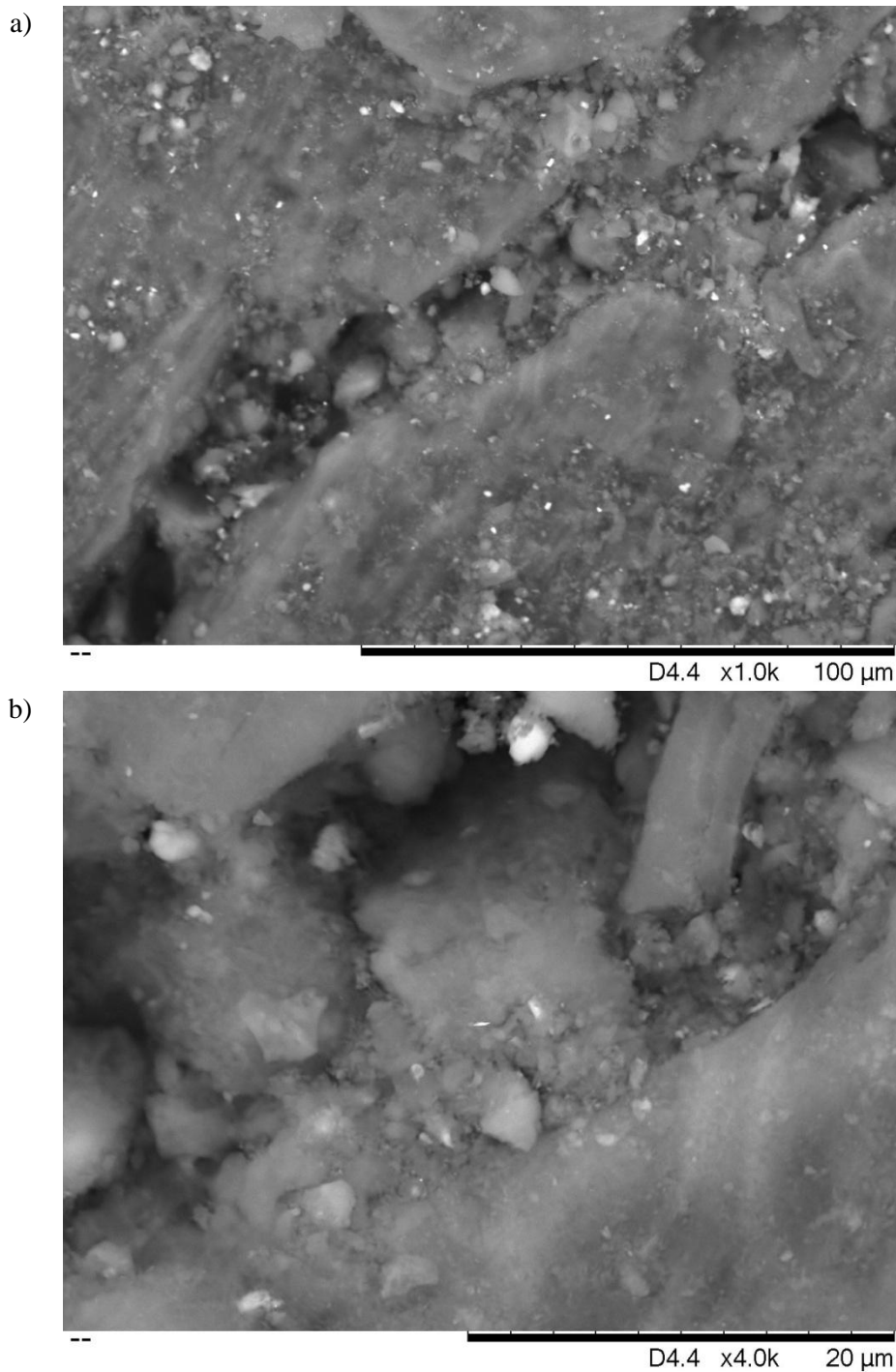
Aktivni ugalj NORIT SA 2 je dobijen iz treseta koji je bogat organskom materijom biljnog porekla. Aktiviran je korišćenjem pare. TNN za NORIT se nalazi

u baznom opsegu pH vrednosti što sugeriše mali broj kiseoničnih grupa na površini aktivnog uglja i razvijene grafenske površine sa velikim brojem π -elektrona. Ovo ga čini dobrim adsorbentom za organske slabe elektrolite, pogotovo ukoliko sadrže aromatične funkcionalne grupe.

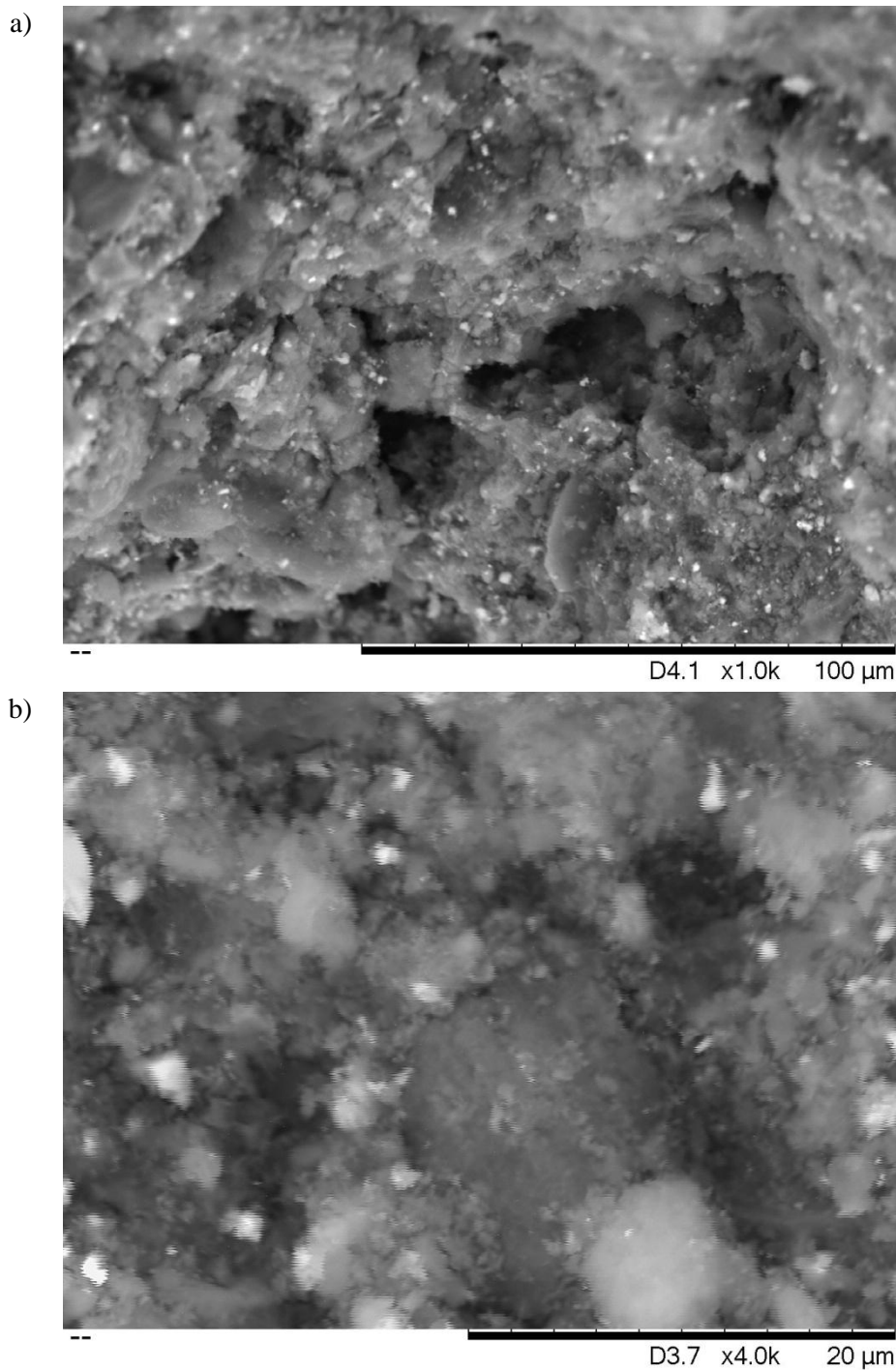
Tabela 4.6. Fizičko-hemijske karakteristike sorbenata

Parametar sorbenta	NORIT SA2	DARCO 20-40	DARCO 12-20
BET površina [m^2/g]	664	550	539
BJH ukupna zapremina pora [cm^3/g]	0,39	0,51	0,56
Prosečan prečnik pora [Å]	18,5	24,5	26,3
Prosečna veličina čestica [mm]	0,02	0,63	1,26
Tačka nultog naelektrisanja [pH jedinice]	11,28	7,29	6,72
Mikropore [%]	32,3	22,1	19,6
Mezopore [%]	58,6	75,6	78,8
Makropore [%]	9,1	2,3	1,6

DARCO je aktivni ugalj dobijen iz lignita, procesom aktivacije koji se sastoji iz ispiranja kiselinom. Dve granulacije aktivnog uglja DARCO imaju skoro identične fizičko-hemijske karakteristike, izuzev prosečne veličine čestica zbog čega su i odabrani za ispitivanje uticaja granulacije na adsorpciju p-nitrofenola u prisustvu modela AOM. TNN za obe granulacije su približno iste i nalaze se u neutralnom pH regionu. Visok sadržaj mezopora od 75,6% za D20-40 i 78,8% za D12-20 čine ovaj aktivni ugalj pogodnim za adsorpciju u vodenim sistemima u kojima je prisutan NOM zbog velikog kapaciteta za adsorpciju voluminoznih molekula. Adsorpcija voluminoznih organskih molekula se pretežno odvija u mezoporama (Zhang i dr, 2013). Visok sadržaj mezopora omogućava prostor za adsorpciju ovih molekula pri čemu ne dolazi do trenutnog blokiranja pora koje su od izuzetne važnosti za pristup mikroporama.

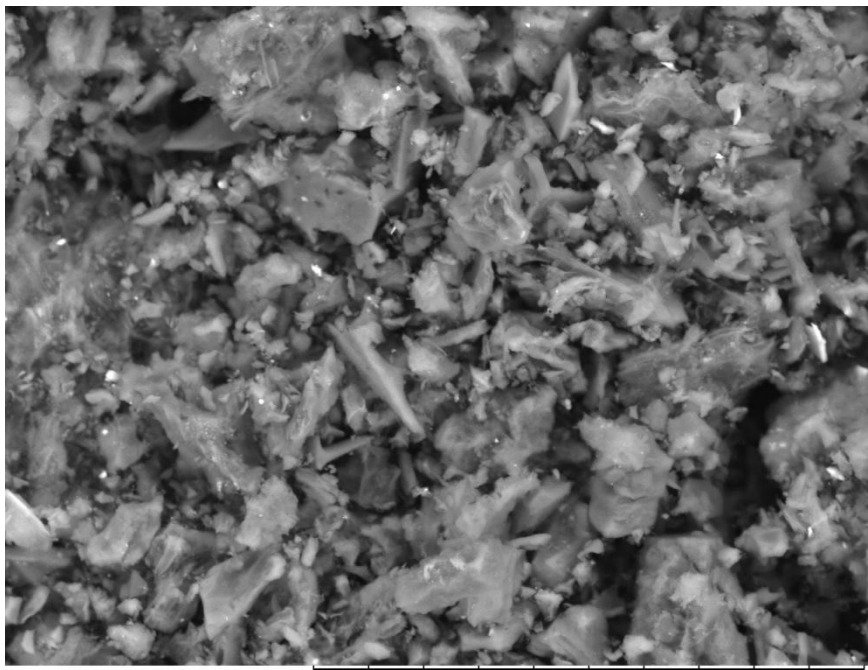


Slika 4.1. Morfologija površine aktivnog uglja D20-40: a) uvećanje 1000 puta,
b) uvećanje 4000 puta



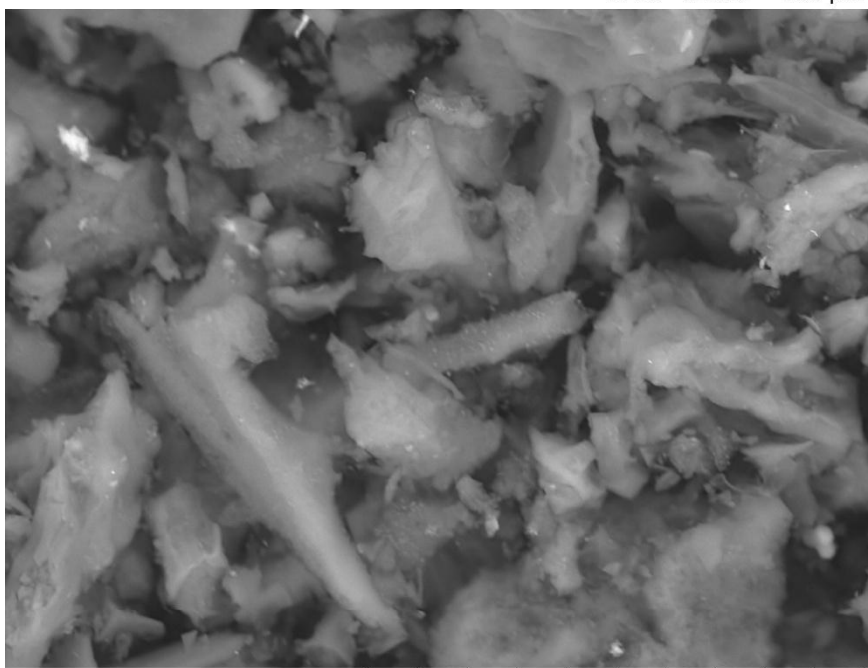
Slika 4.2. Morfologija površine aktivnog uglja D12-20: a) uvećanje 1000 puta, b) uvećanje 4000 puta

a)



D4.3 x1.0k 100 μ m

b)



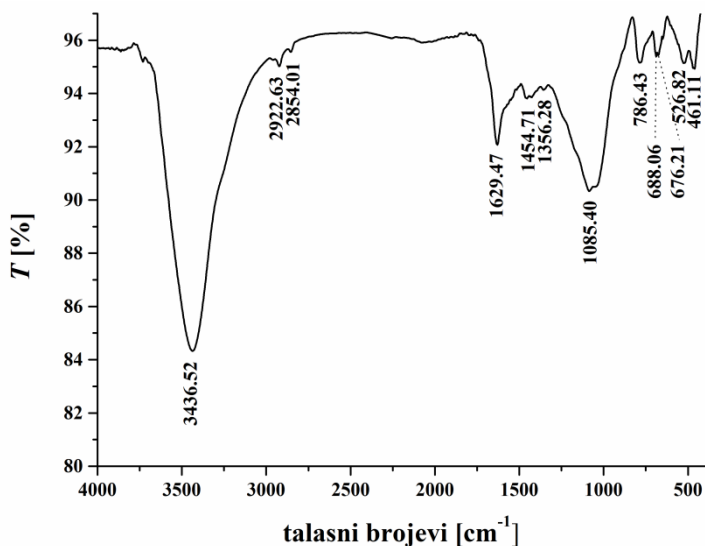
D4.3 x3.0k 30 μ m

Slika 4.3. Morfologija površine aktivnog uglja NORIT: a) uvećanje 1000 puta,
b) uvećanje 3000 puta

Morfologija površine ugljeva D20-40, D12-20 i NORIT može se videti na SEM snimcima datim na slikama 4.1, 4.2, i 4.3. Velike čestice GAC-a DARCO na površini poseduju veliki broj pukotina i kanala koji vode u unutrašnjost čestice.

Čestice aktivnog uglja NORIT su nepravilnog oblika sa oštrim ivicama. Neravne površine, koje se mogu videti pri uvećanju od 3000 puta, nagoveštavaju poroznu strukturu.

Na slici 4.4 je dat infracrveni spektar aktivnog uglja NORIT.



Slika 4.4. Infracrveni spektar aktivnog uglja NORIT SA 2

Intenzivan pik na 3436 cm^{-1} odgovara istežućoj vibraciji hidroksilne grupe koja može da potiče od površinskih fenolnih struktura (Fanning i Vannice, 1993). Trake na 2922 i 2854 cm^{-1} potiču od antisimetričnih i simetričnih istežućih vibracija metil grupa vezanih za aromatični prsten. Asimetrične i simetrične savijajuće vibracije ovih grupa mogu se videti i na 1356 i 1454 cm^{-1} . Oštra traka na 1629 cm^{-1} odgovara $\text{C}=\text{O}$ istežućoj vibraciji iz hinonske grupe (Biniak i dr, 1997), pri čemu proširenje trake ka nižim talasnim dužinama sugerise da je u pitanju složeni pik koji u sebi sadrži i traku $\text{C}=\text{C}$ vibracije. Traka na 1085 cm^{-1} može da potiče od veze CO u etarskim ili fenolnim grupama. Na 786 cm^{-1} se vidi signal koji se može pripisati $\text{C}-\text{H}$

savijajućim vibracijama. Pikovi u regionu ispod 700 cm^{-1} mogu da potiču od skeletnih vibracija C–H grupa i uglavnom se tumače kao deo regiona otiska prsta (Centrone i dr, 2005; Lazzarini i dr, 2016). Odsustvo intenzivnih traka u regionu otiska prsta koje potiču od savijanja aromatičnog prstena izvan ravni može se objasniti prisustvom struktura koje su sličnije grafenu nego zasebnim aromatičnim prstenovima u aktivnom uglju.

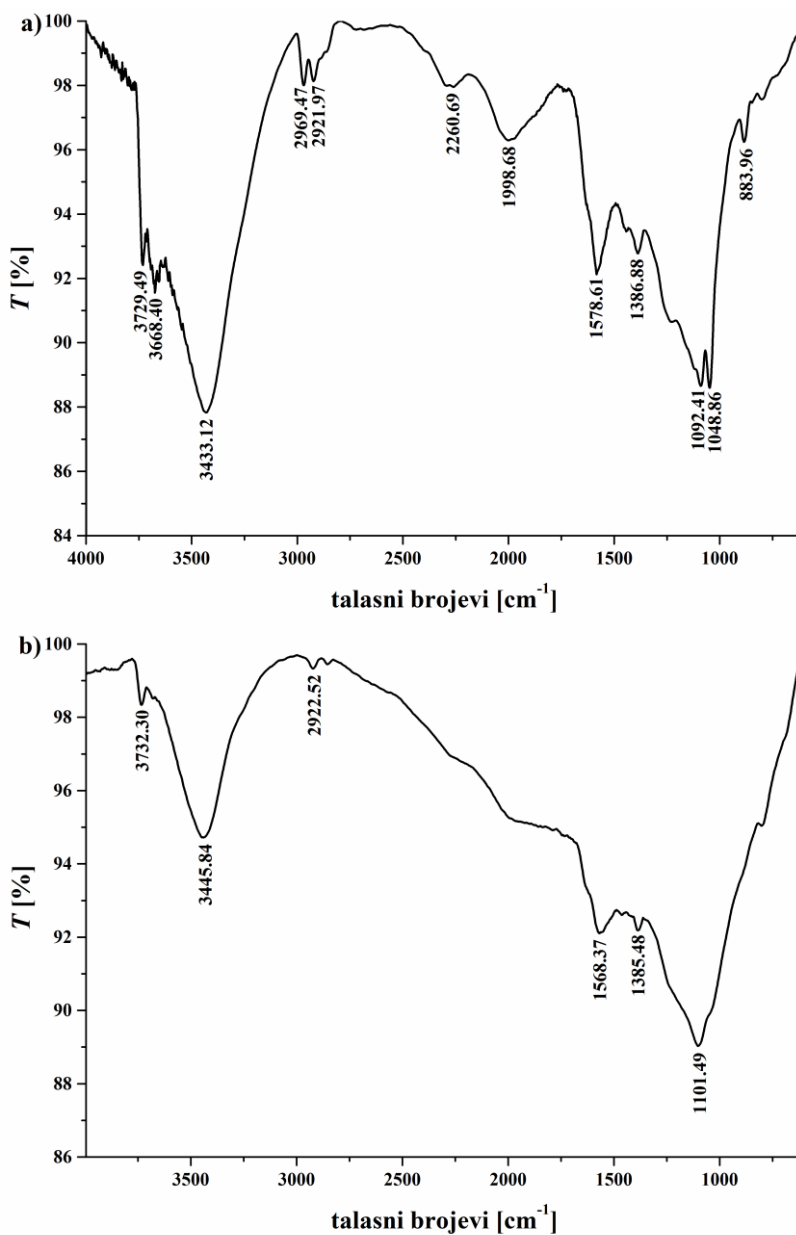
Infracrveni spektri dve granulacije aktivnog uglja DARCO dati su na slici 4.5. Infracrveni spektri sadrže skoro identične trake, što sugeriše veoma slične strukturne karakteristike. Takođe, slične trake su prisutne kao u spektru NORIT-a.

Trake slabog intenziteta na oko $3732\text{--}3668\text{ cm}^{-1}$ mogu da potiču od monomernih –OH grupa, dok široke trake u regionu od $3343\text{ do }3445\text{ cm}^{-1}$ potiču od –OH grupa koje su vodonično vezane, ili mogu da potiču od rezidualne vlage. Dve trake na $2961\text{--}2921\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju alifatičnim C–H istežućim vibracijama, dok se kao i kod NORIT-a trake na $1568\text{--}1578\text{ cm}^{-1}$ i na oko 1100 cm^{-1} mogu pripisati C=C odnosno C–O vibracijama. Proširenje pika na $1568\text{--}1578\text{ cm}^{-1}$ ka višim talasnim dužinama verovatno potiče od signala karbonilne grupe.

Prisustvo pikova na oko 2260 i 2000 cm^{-1} sugeriše postojanje i sp hibridizovanih C atoma, budući da potiče od istežućih $\text{C}\equiv\text{C}$. Iako poseduju π -elektrone i učestvuju u konjugaciji, sp hibridizovani C atomi narušavaju pravilnu grafensku strukturu. Ovo može biti i objašnjenje za razliku u vrednostima TNN. Budući da su grafenske strukture nosioci baznosti aktivnih ugljeva moguće je da granulirani aktivni ugalj DARCO ima manje uređene grafenske segmente.

FTIR analiza uzoraka je pokazala da oba tipa aktivnog uglja na površini poseduju pretežno ugljenične i kiseonične funkcionalne grupe. Karbonilne grupe su prisutnije na površini aktivnog uglja NORIT, nego kod aktivnog uglja DARCO. Može se potvrditi prisustvo hinonskih struktura kao i etarskih i fenolnih funkcionalnih grupa.

Na osnovu pokazanih fizičko-hemijskih karakteristika oba tipa aktivnih ugljeva su pogodni za uklanjanje organskih mikropolutanata iz vode u prisustvu NOM.



Slika 4.5. Infracrveni spektri različitih granulacija aktivnog uglja DARCO:

a) D20-40, b) D12-20

4.4. Adsorpcija nitrofenola i amida u jednodokomponentnim sistemima

Pre ispitivanja uticaja ometajućih molekula u dvokomponentnim sistemima, ispitana je kinetika adsorpcije samih jedinjenja u jednodokomponentnim sistemima. Na slici 4.6. su dati eksperimentalni podaci dobijeni iz kinetičkih eksperimenata za jednodokomponentne sisteme nitrofenola i amida. Ravnotežne adsorbovane količine postignute na kraju kinetičkih eksperimenata, kao i parametri modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, dati su u tabeli 4.7.

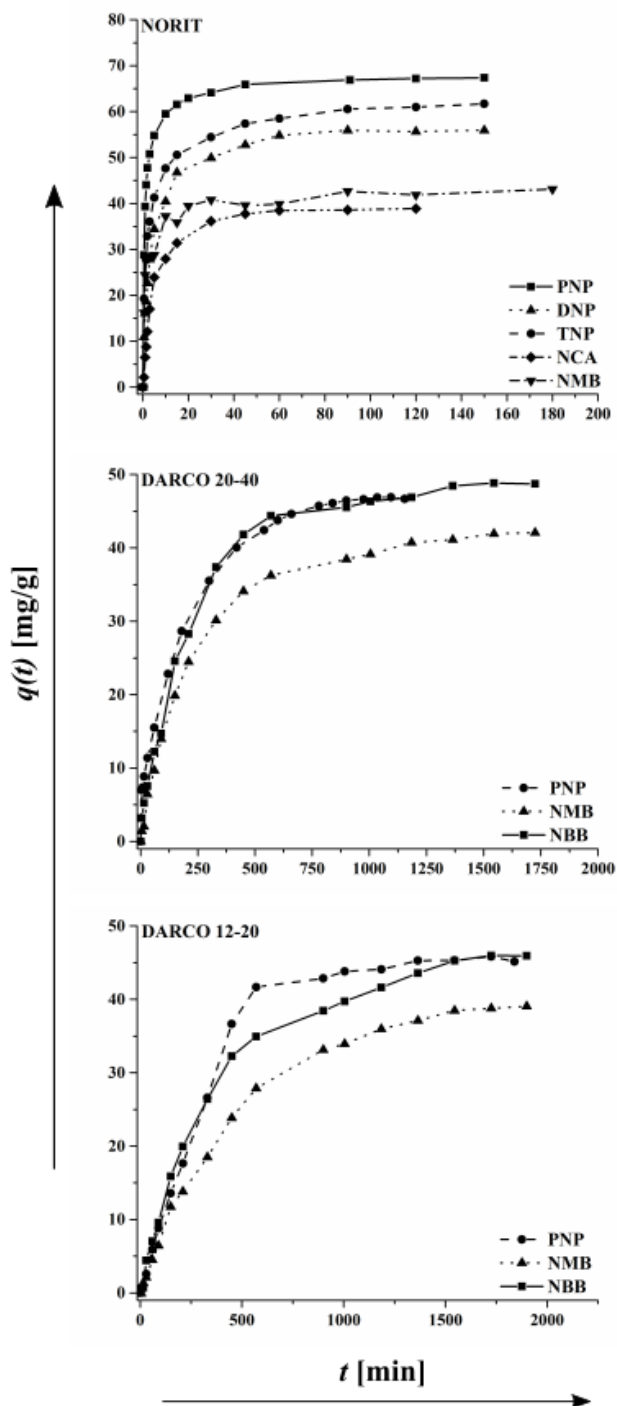
Na osnovu podataka u tabeli 4.7, može se videti da ravnotežna adsorbovana količina za adsorpciju na NORIT-u u jednodokomponentnim sistemima opada od 67,2 do 38,9 mg/g prema redosledu PNP > TNP > DNP > NMB > NCA. Iako sva ispitana jedinjenja u strukturi sadrže aromatični prsten, uticaj supstituenata čini da se adsorpcioni kapaciteti jedinjenja značajno razlikuju. U datim uslovima pH PNP se adsorbuje u najvećoj količini dok su amidi NMB i NCA pokazali najmanji afinitet prema adsorpciji.

Kod nitrofenola nije primećena pravilnost u eksperimentalnim podacima vezana za broj nitro grupa. TNP i DNP su u uslovima pH na kojoj su izvođeni eksperimenti (7,4-8,2) dominantno u deprotonovanom obliku, dok je površina NORIT-a pozitivno naelektrisana. Ovo bi trebalo da predstavlja pokretačku snagu za adsorpciju, međutim i TNP i DNP su se adsorbovali u manjoj količini od PNP-a. Postoji nekoliko mogućih razloga za velike vrednosti adsorpcionog kapaciteta PNP-a u odnosu na druga dva nitrofenola. Na osnovu pK_a vrednosti PNP-a (tabela 4.5) njegov maksimalni adsorpcioni kapacitet bi trebao da bude pri pH vrednosti koja je bliska pH vrednosti na kojoj su izvođeni eksperimenti (Getzen i dr, 1969; Radovic i dr, 1997). Takođe, nitro grupa u *para* položaju daje PNP-u najlinearniju strukturu od ispitanih nitrofenola što bi trebalo da mu da prednost u mogućnosti prodiranja u mikropore (Derylo-Marczewska i dr, 2019). Budući da nije u potpunosti deprotonovan, PNP je u stanju da gradi vodonične veze koje verovatno omogućavaju adsorpciju na aktivnim mestima na kojima to možda nije moguće za deprotonovane oblike DNP i TNP. Takođe, zbog velike elektronegativnosti nitro grupe, DNP i pogotovo TNP imaju smanjenu gustinu elektrona u aromatičnom prstenu usled čega

ostvaruju slabije π - π interakcije sa grafenskim površinama (Spaltro i dr, 2018). U prilog ovome može se primetiti da je povećanje dipolnog momenta kod nitrofenolnih anjona praćeno smanjenjem adsorpcionog kapaciteta (tabela 4.5), što pokazuje važnost elektronske gustine u aromatičnom prstenu za adsorpciju.

Amidi su imali niže adsorbovane količine od nitrofenola na aktivnom uglju NORIT. Amidna grupa je u stanju da gradi vodonične veze, ali je slabiji proton donor od fenolne. Budući da su ispitani amidi u stanju i da ostvaruju π - π interakcije, teško je izdvojiti jednu strukturnu karakteristiku ispitanih aromatičnih jedinjenja koja je odgovorna za redosled adsorpcionih kapaciteta. Naime, nijedan izračunati molekularni parametar nije korelirao sa adsorbovanim količinama na aktivnom uglju NORIT.

U slučaju granulisanog aktivnog uglja vrednosti adsorbovanih količina opadaju u redosledu NBB > PNP > NMB u slučaju obe granulacije. Vrednosti q_e su u opsegu od 38,6 do 48,7 mg/g, pri čemu su vrednosti za adsorpciju na granulaciji D12-20 uvek bile niže za oko 1-2 mg/g nego kod D20-40. Razlike u vrednostima adsorbovanih količina su primetno veće na aktivnom uglju NORIT nego kod D20-40, odnosno D12-20. Strukturne razlike između odabranih amida i nitrofenola izgleda da imaju veći uticaj na to kolika će se količina supstance adsorbovatina na aktivnom uglju NORIT nego što je to slučaj kod granulisanog aktivnog uglja DARCO. Budući da je postojanje aromatičnog prstena u strukturi zajednička karakteristika ispitivanih molekula, može se pretpostaviti da je adsorpcija na granulisanom aktivnom uglju dominantno vođena π - π interakcijama usled čega nema značajnih razlika u adsorpciji molekula sa različitim supstituentima na prstenu.



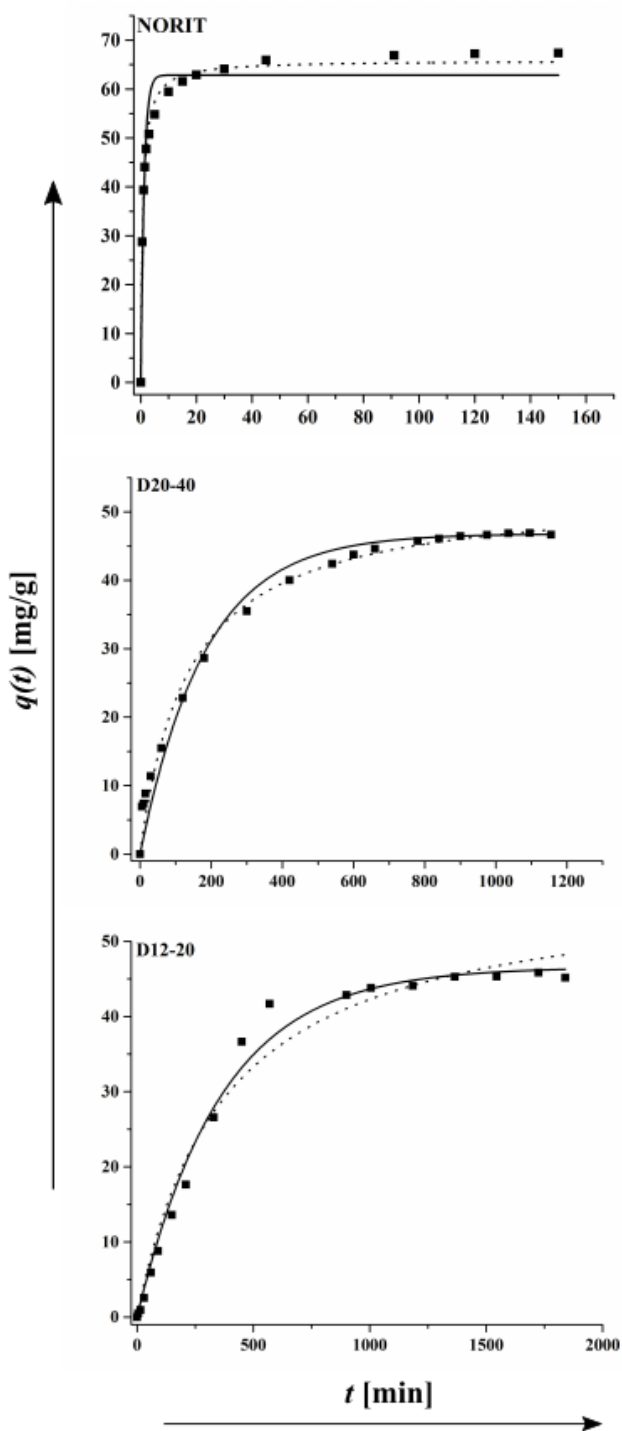
Slika 4.6. Eksperimentalni podaci kinetičkih eksperimenata adsorpcije u jednokomponentnim sistemima

Tabela 4.7. Parametri modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda sa vrednostima ravnotežne adsorbovane količine

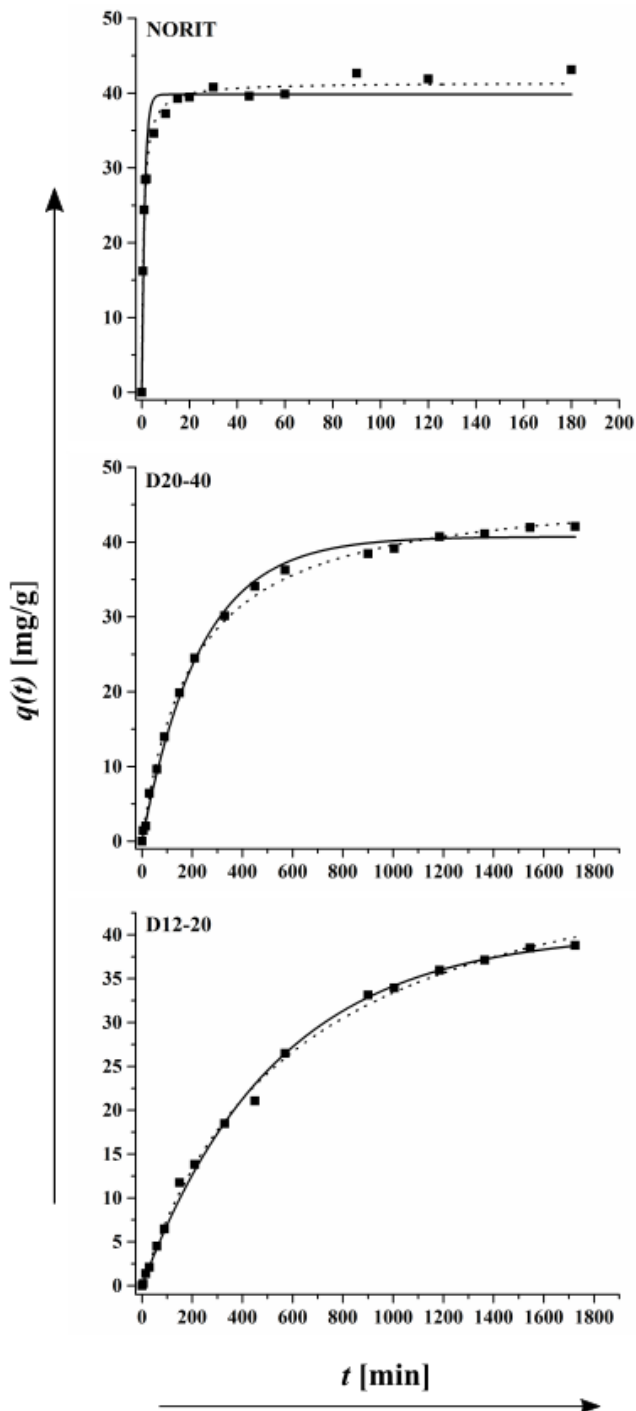
Adsorbat	Aktivni ugalj	q_e [mg/g]	k_{pI} [1/min]	q_{eI} [mg/g]	R^2	k_{pII} [mg/(g·min)]	q_{eII} [mg/g]	R^2
PNP	NORIT	67,2	0,84	62,9	0,946	$2,06 \cdot 10^{-2}$	65,9	0,993
PNP	D20-40	46,8	$5,49 \cdot 10^{-3}$	46,8	0,978	$1,40 \cdot 10^{-4}$	52,9	0,988
PNP	D12-20	45,4	$2,77 \cdot 10^{-3}$	46,6	0,991	$4,68 \cdot 10^{-5}$	57,9	0,980
DNP	NORIT	55,8	0,24	52,6	0,963	$5,83 \cdot 10^{-3}$	56,5	0,995
TNP	NORIT	61,1	0,41	56,0	0,926	$9,87 \cdot 10^{-3}$	59,5	0,981
NMB	NORIT	42,5	0,83	39,8	0,962	$3,11 \cdot 10^{-2}$	41,4	0,992
NMB	D20-40	42,0	$4,29 \cdot 10^{-3}$	40,7	0,997	$1,04 \cdot 10^{-4}$	47,6	0,998
NMB	D12-20	38,6	$1,87 \cdot 10^{-3}$	40,3	0,998	$3,03 \cdot 10^{-5}$	53,9	0,998
NCA	NORIT	38,9	0,18	37,4	0,987	$5,36 \cdot 10^{-3}$	41,1	0,995
NBB	D20-40	48,7	$4,36 \cdot 10^{-3}$	48,7	0,995	$9,63 \cdot 10^{-5}$	55,4	0,993
NBB	D12-20	45,6	$2,74 \cdot 10^{-3}$	44,4	0,996	$4,87 \cdot 10^{-5}$	55,6	0,998

Da bi se dobio bolji uvid u process adsorpcije eksperimentalni podaci su fitovani korišćenjem reakcionih modela pseudo-prvog i drugog reda, kao i difuzionim modelima. Na slikama 4.7 i 4.8 dati su primeri fita kinetičkih eksperimentalnih podataka PNP-a i NMB-a korišćenjem pseudo-reakcionih modela. Iz podataka datih u tabeli 4.7, može se videti da se vrednosti konstante brzine za model pseudo-prvog reda (k_{pl}) kreću u opsegu od 0,18 do 0,84 1/min za adsorpciju na aktivnom uglju NORIT, dok su za D20-40 i D12-20 u opsegu od $1,87 \cdot 10^{-3}$ do $5,49 \cdot 10^{-3}$ 1/min. Konstante brzine za pseudo-drugi red (k_{pII}) su u opsegu vrednosti od $5,36 \cdot 10^{-3}$ do $2,06 \cdot 10^{-2}$ za NORIT, odnosno od $3,03 \cdot 10^{-5}$ do $1,40 \cdot 10^{-4}$ mg/(g·min).

Na osnovu vrednosti koeficijenta korelacije model pseudo-prvog reda je dao vidno bolje rezultate prilikom fitovanja adsorpcije na granulisanom aktivnom uglju DARCO, nego što je bio slučaj kod NORIT-a. Model pseudo-drugog reda se prema srednjoj vrednosti koeficijenta korelacije od 0,992 pokazao dobrim za opisivanje adsorpcije na oba tipa uglja. Međutim, ukoliko se uporede vrednosti adsorpcionih kapaciteta dobijenih iz modela (q_{eII}) sa eksperimentalno utvrđenim vrednostima q_e vidi se da model pseudo-drugog reda ima značajno veća odstupanja u slučaju aktivnog uglja DARCO. Može se zaključiti da je za opisivanje adsorpcije na aktivnom uglju DARCO bolje koristiti model pseudo-prvog reda, dok je pseudo-drugi red bolje koristiti u slučaju aktivnog uglja NORIT.



Slika 4.7. Fit reakcionih modela pseudo-prvog (—) i pseudo-drugog reda (···) na eksperimentalnim podacima za adsorpciju PNP na ugljevima



Slika 4.8. Fit reakcionih modela pseudo-prvog (–) i pseudo-drugog reda (---) na eksperimentalnim podacima za adsorpciju NMB na ugljevima

Prema Veber-Morisovom modelu pretpostavlja se postojanje različitih difuzionih koraka za ispitane aktivne ugljeve (slika 4.9.). U tabeli 4.8 su dati parametri Veber-Morisovog modela. U slučaju aktivnog uglja NORIT utvrđena su dva difuziona stupnja. Kao prvi stupanj se predviđa transport mase iz rastvora do površine adsorbenta kroz hidrodinamički sloj oko čestice, dok drugi stupanj odgovara difuziji u pore i završnoj fazi adsorpcije (Walter, 1984; Weber i Smith, 1987). Prema modelu, adsorpciju na aktivnom uglju DARCO karakterišu tri difuziona stupnja. Pored početne faze transporta mase iz rastvora do površine i krajnje faze difuzije u pore, razlikuje se međukorak koji razdvaja ova dva stupnja. Ovaj stupanj se tumači kao postepena difuzija u makro i mezopore (Cheung i dr, 2011; Repo i dr, 2011).

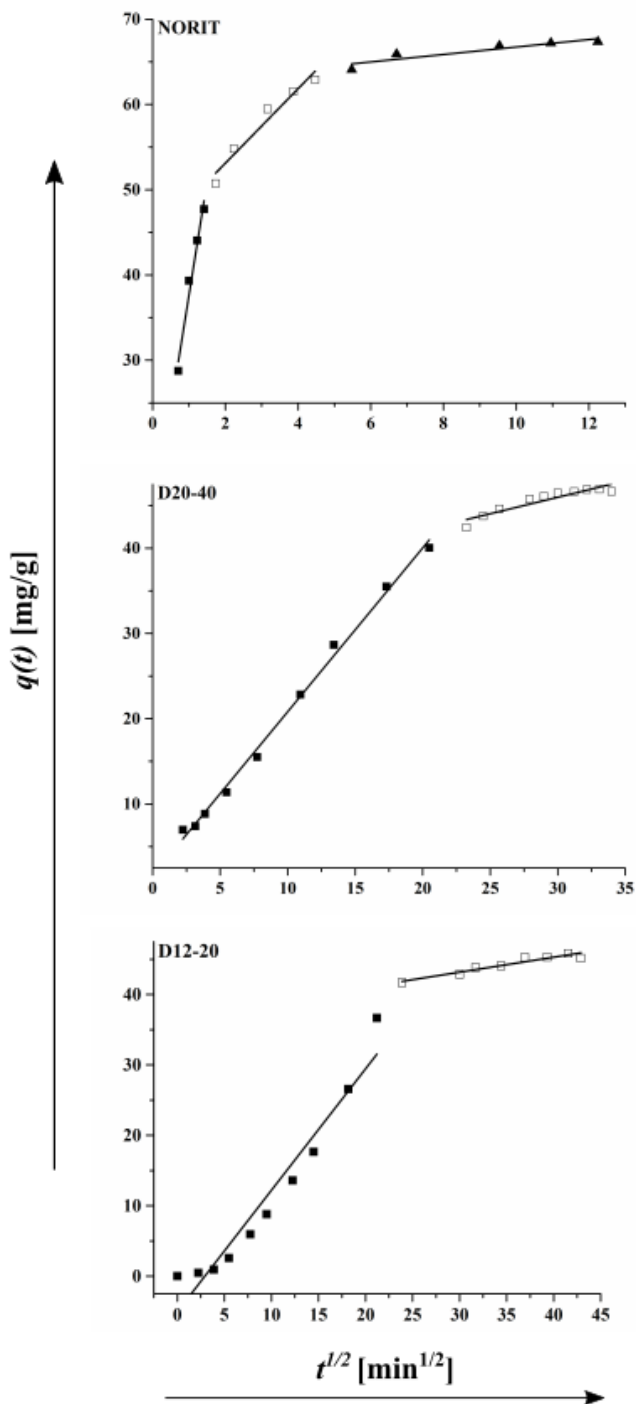
Vrednosti odsečka koje bi trebale da budu povezane sa debljinom difuzionog sloja su za prvi linearni deo uglavnom negativne, za šta nema objašnjenja. S druge strane, odsečak koji odgovara poslednjem linearnom delu koji u sebe uključuje plato kinetičke krive je zapravo u suštini vrednost ravnotežne adsorbovane količine. Subjektivni pristup određivanju broja i pozicija linearnih segmenata koji u velikoj meri može da varira od broja i gustine eksperimentalnih tačaka na grafiku, kao i nedostatak teorijske pozadine za povezivanje adsorbovane količine sa korenom vremena dovode u pitanje ispravnost zaključaka dobijenih ovim modelom (Schwaab i dr, 2017).

Usled već pomenutog nedostatka teorijske pozadine reakcionih i Veber-Morisovog modela, dobijeni zaključci mogu se svesti na to da se proces adsorpcije odvija drugačijim mehanizmom u ispitivanim uslovima na aktivnim ugljevima NORIT i DARCO. Vrednosti ravnotežnih adsorbovanih količina ne mogu da se povežu sa pojedničanim strukturnim karakteristikama ispitanih adsorbenata već zavise od kombinacije faktora, uključujući i pH vrednost sistema i osobine aktivnih ugljeva.

Difuzioni koeficijenti pokazuju drastične razlike u transportu mase kod aktivnih ugljeva (tabela 4.9). To se može očekivati s obzirom na činjenicu da se ravnoteža u slučaju aktivnog uglja DARCO uspostavlja oko 8 puta sporije nego u slučaju aktivnog uglja NORIT.

Tabela 4.8. Parametri Veber-Morisovog modela za adsorpciju na aktivnim ugljevima NORIT i DARCO iz jednokomponentnih sistema

Adsorbat	Aktivni ugalj	k_{WM1} [mg/(g·min ^{1/2})]	I_1 [mg/g]	R^2	k_{WM2} [mg/(g·min ^{1/2})]	I_2 [mg/g]	R^2	k_{WM3} [mg/(g·min ^{1/2})]	I_3 [mg/g]	R^2
PNP	NORIT	26,67	10,99	0,975	4,37	44,38	0,956	0,44	62,37	0,851
PNP	D20-40	1,92	1,60	0,996	0,39	34,39	0,876	/	/	/
PNP	D12-20	1,72	-5,04	0,941	0,21	36,78	0,913	/	/	/
DNP	NORIT	16,11	-0,44	0,991	8,44	14,16	0,985	0,80	47,13	0,747
TNP	NORIT	16,91	7,50	0,981	3,90	34,08	0,927	0,78	52,48	0,948
NMB	NORIT	18,05	4,78	0,903	3,39	23,37	0,803	0,53	36,24	0,784
NMB	D20-40	1,84	-3,64	0,992	0,347	28,16	0,973	/	/	/
NMB	D12-20	1,18	-3,56	0,988	0,688	11,47	0,947	/	/	/
NCA	NORIT	14,33	-8,12	0,995	3,77	15,95	0,986	0,24	36,33	0,836
NBB	D20-40	2,17	-3,44	0,990	0,280	37,52	0,951	/	/	/
NBB	D12-20	1,74	-5,37	0,991	0,656	19,10	0,994	/	/	/



Slika 4.9. Veber-Morisov model za adsorpciju PNP-a na aktivne ugljeve: a) NORIT, b) D12-20 i c) D20-40

Tabela 4.9. Parametri difuzije za adsorpciju na aktivnim ugljevima NORIT i DARCO iz jednokomponentnih sistema

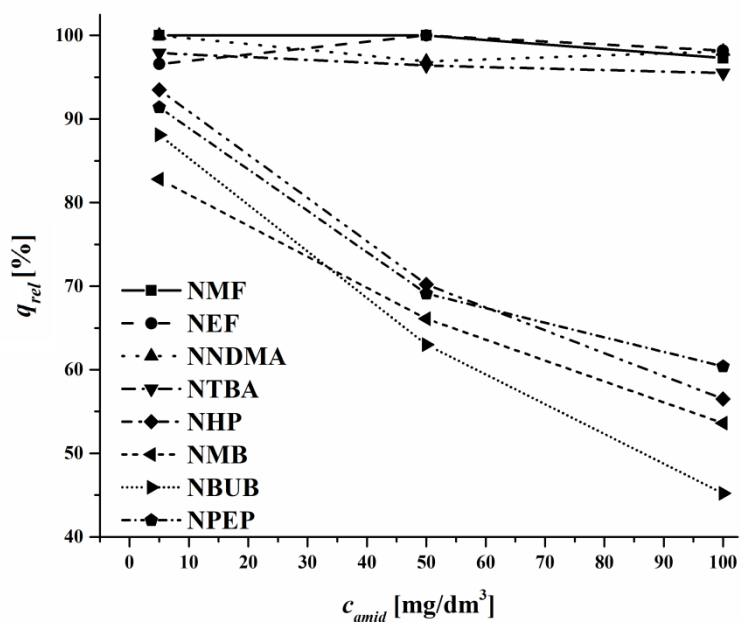
Adsorbat	Aktivni ugalj	$k_f \cdot 10^6$ [m/min]	$D_i \cdot 10^{11}$ [m ² /min]	B_N
PNP	NORIT	13,83	0,6	42,63
PNP	D20-40	0,09	15,0	0,32
PNP	D12-20	0,08	27,5	0,22
DNP	NORIT	3,11	0,4	17,53
TNP	NORIT	7,21	0,4	36,93
NMB	NORIT	6,17	1,1	11,33
NMB	D20-40	0,11	9,7	0,73
NMB	D12-20	0,04	27,4	0,20
NCA	NORIT	2,44	0,3	15,16
NBB	D20-40	0,12	10,5	0,73
NBB	D12-20	0,04	27,4	0,21

Upoređivanje vrednosti koeficijenta spoljašnjeg transporta mase, k_f , između različitih aktivnih ugljeva nije korektno budući da su kinetički eksperimenti izvedeni pod različitim uslovima. Naročito bitna je brzina mešanja koja može značajno da utiče na debljinu hidrodinamičkog sloja oko čestice adsorbenta (Worch, 2012).

Koeficijent efektivne unutar čestične difuzije, D_i , pokazuje da je difuzija u česticama najveće granulacije (D12-20) najbrža, dok je u slučaju NORIT-a za red veličine manja nego kod granuliranih ugljeva. Na osnovu vrednosti Biotovog broja, B_N , adsorpcija na granulisanom aktivnom uglju je pretežno kontrolisana film difuzijom u ispitivanim eksperimentalnim uslovima (Dotto i Pinto, 2012). U slučaju NORIT-a, za opisivanje mehanizma adsorpcije potrebno je uzeti u obzir oba difuziona koraka. Vrednosti B_N za nitrofenole na aktivnom uglju NORIT opadaju u istom redosledu koji je primećen za ravnotežne adsorbovane količine, PNP > TNP > DNP. Ovo može da sugerise da isti molekularni parametri koji povećavaju adsorbovanu količinu nitrofenola u stanju ravnoteže utiču i na ubrzanje površinske difuzije.

4.5. Uticaj veličine molekula amida na adsorpciju PNP-a

Adsorpcija PNP-a na aktivnom uglju NORIT je ispitana u prisustvu amida različitih molarnih masa (NMF, NEF, NNDMA, NTBA, NHP, NMB i NBUB) kao modela AOM-a. Vrednosti adsorpcionih kapaciteta, kao i parametara difuzije su dati u tabelama 4.10. i 4.11. Kako bi se bolje prikazao uticaj amida na adsorbovanu količinu nitrofenola korišćen je relativni adsorpcioni kapacitet, q_{rel} (%), definisan kao odnos adsorbovane količine PNP-a u dvokomponentnim sistemima i njegove adsorbovane količine u jednokomponentnom sistemu (tabela 4.10). Grafički prikaz uticaja amida na smanjenje adsorpcionog kapaciteta PNP-a može se videti na slici 4.10, gde je relativni adsorpcioni kapacitet dat u zavisnosti od koncentracije amida u sistemu. Može se uočiti da amidi niže molekulske mase (NMF, NEF, NNDMA i NTBA) nemaju značajan uticaj na adsorpcioni kapacitet PNP-a (slika 4.11), dok voluminozniji amidi (NHP, NPEP, NBUB i NMB) snižavaju adsorpcioni kapacitet PNP-a, pri čemu se njihov uticaj pojačava sa povećanjem koncentracije u sistemu (slika 4.12).



Slika 4.10. Uticaj amida na adsorbovanu količinu PNP-a

Tabela 4.10. Adsorbovane količine PNP-a u jednokomponentnom sistemu i u dvokomponentnim sistemima sa amidima

Sistem	c_0 [mg/dm ³]	q_e [mg/g]	q_{rel} [%]
PNP	5	67,2	100,0
PNP/NMF	5/5	68,1	100,0*
PNP/NMF	5/50	68,3	100,0*
PNP/NMF	5/100	65,4	97,3
PNP/NEF	5/5	64,9	96,6
PNP/NEF	5/50	67,4	100,0*
PNP/NEF	5/100	65,9	98,1
PNP/NNDMA	5/5	65,2	97,0
PNP/NNDMA	5/50	65,1	96,9
PNP/NNDMA	5/100	65,9	98,1
PNP/NTBA	5/5	65,8	97,9
PNP/NTBA	5/50	64,7	96,3
PNP/NTBA	5/100	64,1	95,4
PNP/NHP	5/5	61,4	91,4
PNP/NHP	5/50	46,4	69,0
PNP/NHP	5/100	40,6	60,4
PNP/NMB	5/5	62,8	93,5
PNP/NMB	5/50	47,1	70,1
PNP/NMB	5/100	37,9	56,4
PNP/NBUB	5/5	55,6	82,7
PNP/NBUB	5/50	44,4	66,1
PNP/NBUB	5/100	36,0	53,6
PNP/NPEP	5/5	59,2	88,1
PNP/NPEP	5/50	42,3	62,9
PNP/NPEP	5/100	30,4	45,2

*Vrednosti su zaokružene na 100%

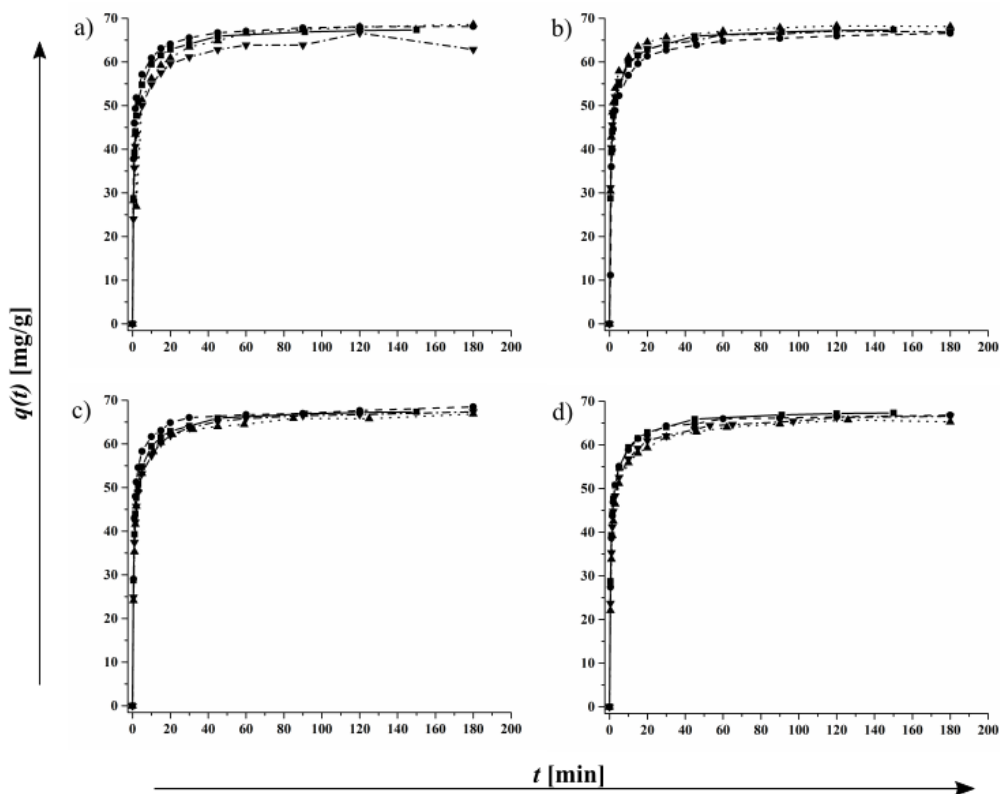
Tabela 4.11. Koeficijenti spoljašnjeg transporta mase (k_f) i površinske difuzije (D_s) PNP-a u jednokomponentnom sistemu i u dvokomponentnim sistemima sa amidima

Sistem	c_0 [mg/dm ³]	$k_f \cdot 10^6$ [m/min]	$D_i \cdot 10^{12}$ [m ² /min]	$D_s \cdot 10^{13}$ [m ² /min]	B_N
PNP	5	13,8	6,5	8,2	42,63
PNP/NMF	5/5	16,6	2,5	9,8	133,58
PNP/NMF	5/50	15,1	1,9	8,7	156,42
PNP/NMF	5/100	12,4	2,0	8,8	122,48
PNP/NEF	5/5	17,2	4,1	8,5	82,94
PNP/NEF	5/50	16,7	3,9	9,3	85,65
PNP/NEF	5/100	17,2	4,1	8,7	84,47
PNP/NNDMA	5/5	15,7	3,0	9,0	105,12
PNP/NNDMA	5/50	12,4	3,5	8,4	71,34
PNP/NNDMA	5/100	12,9	4,3	8,5	59,89
PNP/NTBA	5/5	11,7	4,2	8,7	56,00
PNP/NTBA	5/50	7,9	4,0	8,7	39,88
PNP/NTBA	5/100	3,6	4,0	8,5	18,24
PNP/NHP	5/5	12,2	3,5	8,4	69,17
PNP/NHP	5/50	7,1	2,6	8,9	53,75
PNP/NHP	5/100	5,9	2,9	8,1	41,58
PNP/NMB	5/5	8,8	1,8	10,0	96,29
PNP/NMB	5/50	8,6	1,7	10,0	102,99
PNP/NMB	5/100	7,0	1,3	9,7	111,75
PNP/NBUB	5/5	9,3	2,6	10,0	73,08
PNP/NBUB	5/50	3,7	3,5	9,4	21,10
PNP/NBUB	5/100	3,5	2,7	9,8	25,80
PNP/NPEP	5/5	16,6	1,7	9,4	201,51
PNP/NPEP	5/50	15,1	1,6	9,4	192,80
PNP/NPEP	5/100	12,4	1,5	9,6	161,79

Vrednosti koeficijenta spoljašnjeg transporta mase, k_f , su se kretale od $3,54 \cdot 10^{-6}$ do $17,22 \cdot 10^{-6}$ m/min, pri čemu je vrednost za PNP u jednokomponentnom sistemu iznosila $13,83 \cdot 10^{-6}$ m/min. Može se videti da su vrednosti k_f varirale kada su amidi prisutni u sistemu. Sve vrednosti su približno istog reda veličine, pri čemu su značajna odstupanja primećena pri većim koncentracijama u slučaju NTBA, NHP, NMB i NBUB. Ovo znači da voluminozniji amidi, kada su prisutni u rastvoru u koncentracijama većim od 50 mg/dm^3 mogu da utiču na transport mase PNP-a kroz hidrodinamički sloj oko čestice adsorbenta. Ovo može da bude posledica površinske aktivnosti amida kao što je NHP, za koji se pokazalo da snižava vrednost površinskog napona vode (tabela 4.3). Takođe, NMF koji ne pokazuje površinsku aktivnost istovremeno nema uticaj na transport mase PNP-a kroz difuzioni sloj, što dodatno potvrđuje mogućnost povezanosti površinske aktivnosti amida i uticaja na spoljašnji transport mase nitrofenola.

Na adsorbovanu količinu PNP-a su uticali isključivo amidi sa pozitivnim vrednostima $\log P_{OW}$ (NHP, NMB, NBUB, NPEP). Najveći uticaj na adsorbovanu količinu PNP-a imaju NMB i NBUB pri koncentraciji od 100 mg/dm^3 , gde q_e za PNP iznosi 37,9, odnosno 36,0 mg/g. NTBA je pokazao da amidi koji imaju uticaj na spoljašnji transport mase PNP-a ne moraju da utiču i na adsorpcioni kapacitet PNP-a. Naime, NTBA koji ima malu pozitivnu $\log P_{OW}$ vrednost (tabela 4.2) i koji je značajno snizio k_f vrednost PNP-a, nije imao vidan uticaj na vrednost adsorbovane količine. S druge strane, u slučaju NPEP-a sniženje adsorpcionog kapaciteta nije praćeno sniženjem k_f vrednosti.

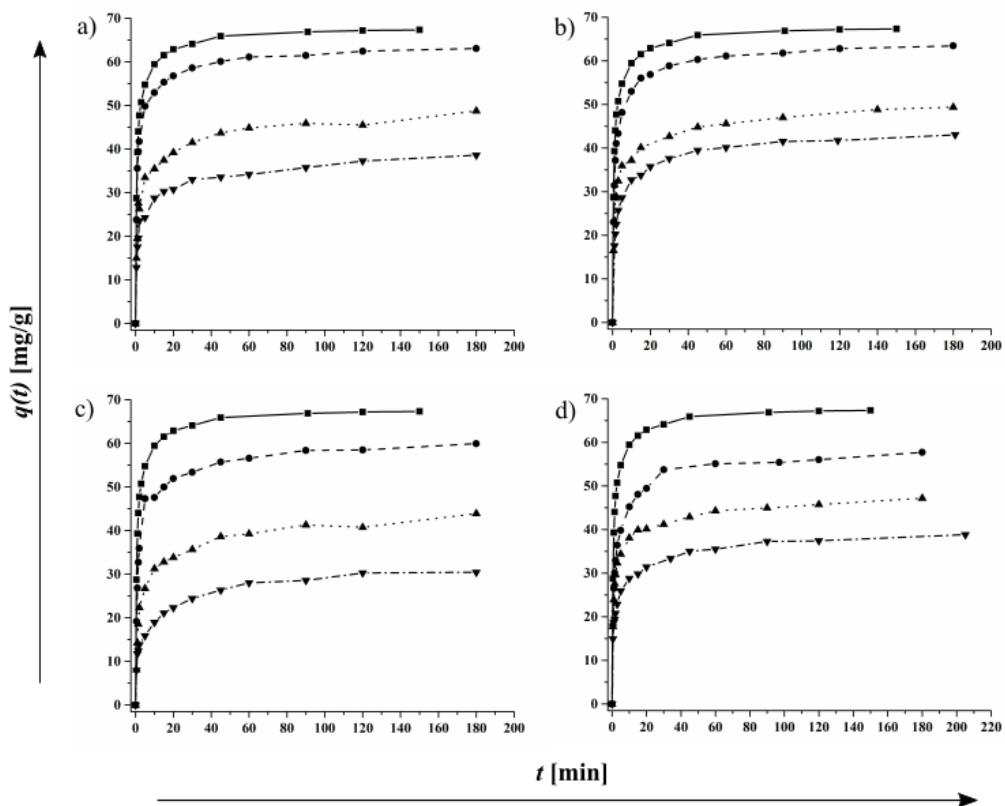
Vrednosti koeficijenta efektivne unutar-čestične difuzije su zanemarljivo niže u prisustvu amida i nije uočena pravilnost u rezultatima vezana za koncentracije amida ili njihove stukturane karakteristike. Pošto su vrednosti koeficijenta D_i za sve ispitivane sisteme istog reda veličine, može se zaključiti da amidi nemaju značajan uticaj na unutar-čestičnu difuziju PNP-a u procesu adsorpcije. Pored toga, vrednosti koeficijenta površinske difuzije su takođe istog reda veličine i zanemarljivo su varirale u prisustvu i odsustvu amida.



Slika 4.11. Eksperimentalni podaci kinetike adsorpcije PNP-a na aktivnom uglju NORIT u prisustvu amida: a) NMF, b) NEF, c) NNDMA i d) NTBA, gde su koncentracije amida u sistemu: ■ 0, ● 5, ▲ 50, ▼ 100 mg/dm³

Kao jedan od kriterijuma za određivanje difuzionog koraka koji određuje ukupnu brzinu adsorpcionog procesa izračunat je i Biotov broj. Vrednosti Biotovog broja se kreću u opsegu od 18,24 do 201,51 sa srednjom vrednošću od 88,41, što pokazuje da je adsorpcioni proces kontrolisan površinskom difuzijom. Aktivni ugalj NORIT je pretežno mezoporozan sa prosečnim prečnikom pora od 18,5 Å (tabela 4.6) što je nekoliko puta veće od prosečnih prečnika ispitivanih molekula amida i nitrofenola koji u oba slučaja iznose oko 4,8 Å. Iako vrednosti B_N ukazuju na to da je površinska difuzija najsporiji korak u adsorpcionom procesu, difuzija molekula u

unutrašnjost pora je neometana, te postoji mala verovatnoća da molekuli amida blokiraju pore, čak i ako se uzme u obzir zadebljanje zidova pora usled adsorpcije.



Slika 4.12. Eksperimentalni podaci kinetike adsorpcije PNP-a na aktivnom uglju NORIT u prisustvu amida: a) NMB, b) NHP, c) NPEP i d) NBUB, gde su koncentracije amida u sistemu: ■ 0, ● 5, ▲ 50, ▼ 100 mg/dm³

U potpoglavlju 2.4.3. su navedeni mogući vidovi uticaja NOM-a na adsorpciju organskih polutanata. Dva glavna mehanizma koji se navode su kompeticija za aktivna mesta i blokiranje pora (Matsui i dr, 2003; Quinlivan i dr, 2003; To i dr, 2008). Teže frakcije organske materije su pokazale da utiču i na adsorpcioni kapacitet, i na difuziju organskih polutanata mehanizmom blokiranja

pora (Li i dr, 2003; Zhang i dr, 2013). Za efekat blokiranja pora su najverovatnije odgovorne organske materija veće molarne mase, od 200 do 700 Da.

Svi ispitivani amidi imaju molekulska masu manju od 200 g/mol, tako da mehanizam blokiranja pora nije dominantan faktor u adsorpcionom procesu PNP-a. Uticaj amida na adsorbovanu količinu PNP-a se najverovatnije ispoljava kroz mehanizam kompeticije, budući da su sličnih dimenzija (Hepplewhite i dr, 2004).

Objavljeni su rezultati koji pokazuju da je adsorpcija fenola i *p*-krezola iz dvokomponentnog sistema na polimernom adsorbentu površinski kontrolisan proces, u kom oba adsorbata difunduju skoro nezavisno, a difuzija u porama ima sekundarnu ulogu u procesu. (Mijangos i dr, 2001). Adsorpcija PNP-a u prisustvu amida je takođe kontrolisana površinskom difuzijom, što je u skladu sa objavljenim rezultatima.

Uticaj amida na ravnotežne parametre adsorpcije PNP-a su ispitani korišćenjem Frojndlihovog, Lengmirovog i DR modela izoterme. Dobijeni parametri Frojndlihove izoterme su dati u tabeli 4.12. Eksperimentalni podaci za adsorpcione izoterme PNP-a u prisustvu amida su dati na slikama 4.13 i 4.14.

Vrednosti Frojndlihove konstante, K_F , su se kretale od 103,3 do 13,1 $((\text{mg/g})/(\text{mg/dm}^3))^n$, gde najveća vrednost odgovara adsorpciji PNP-a u jednokomponentnom sistemu. Koeficijent K_F je imao niže vrednosti u svim dvokomponentnim sistemima u poređenju sa vrednošću za jednokomponentni sistem PNP-a. Budući da veća K_F vrednost znači da je moguće postići veći adsorpcioni kapacitet i obrnuto, vrednosti ove konstante pokazuju uticaj amida na adsorpcioni kapacitet PNP-a.

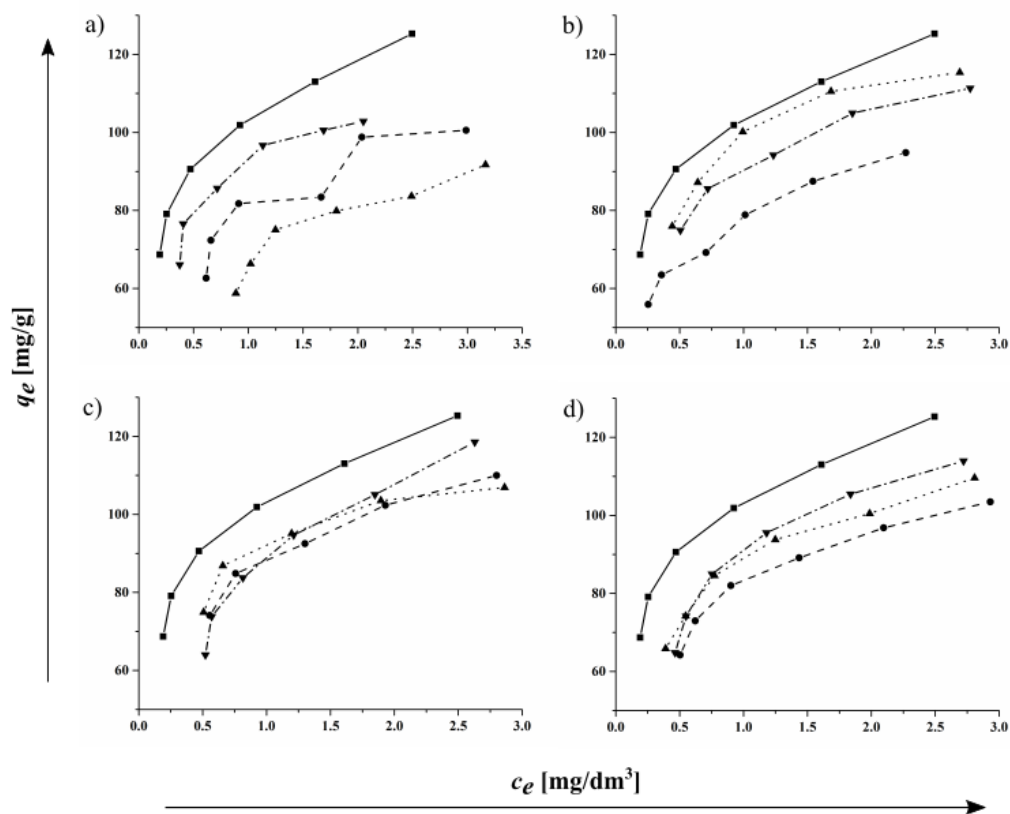
Za razliku od adsorbovanih količina dobijenih iz kinetičkih eksperimentata datih u tabeli 4.10, na osnovu vrednosti Frojndlihove konstante čini se da svi ispitivani amidi imaju uticaj na adsorpcioni kapacitet PNP-a. U slučaju NMF-a i NEF-a čak se može uočiti i blagi pad vrednosti u skladu sa porastom koncentracije amida. Međutim, najznačajnija odstupanja koeficijenta K_F u poređenju sa jednokomponentnim sistemom PNP-a su ponovo imala četiri najvoluminoznija amida (NHP, NMB, NBUB i NPEP).

Tabela 4.12. Parametri Frojndlihove adsorpcione izoterme

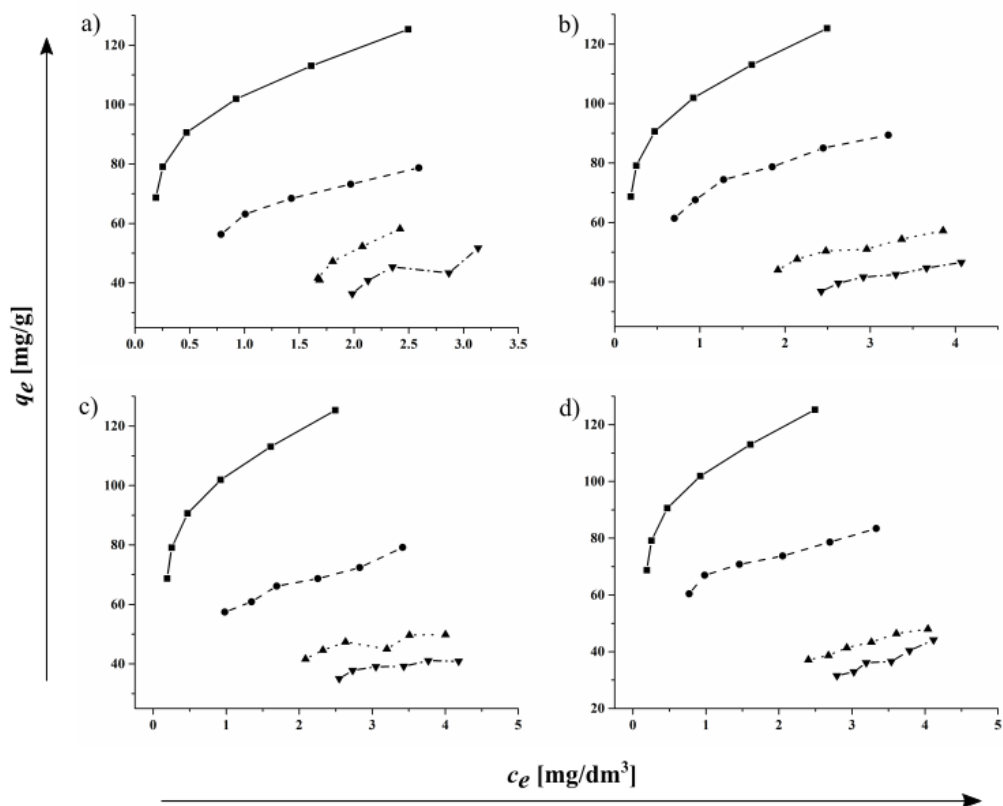
Sistem	c_0 [mg/dm ³]	K_F [$((\text{mg/g})/(\text{mg/dm}^3))^n$]	n	R^2
PNP	5	103,3	0,22	0,982
PNP/NMF	5/5	89,9	0,23	0,917
PNP/NMF	5/50	77,5	0,26	0,863
PNP/NMF	5/100	65,2	0,31	0,913
PNP/NEF	5/5	95,6	0,23	0,947
PNP/NEF	5/50	89,8	0,23	0,981
PNP/NEF	5/100	78,1	0,24	0,985
PNP/NNDMA	5/5	87,3	0,23	0,978
PNP/NNDMA	5/50	90,0	0,19	0,922
PNP/NNDMA	5/100	86,3	0,34	0,963
PNP/NTBA	5/5	80,5	0,25	0,964
PNP/NTBA	5/50	86,3	0,25	0,975
PNP/NTBA	5/100	87,6	0,30	0,953
PNP/NHP	5/5	68,2	0,24	0,987
PNP/NHP	5/50	36,2	0,34	0,953
PNP/NHP	5/100	26,0	0,42	0,960
PNP/NMB	5/5	61,5	0,27	0,978
PNP/NMB	5/50	26,1	0,93	0,957
PNP/NMB	5/100	25,7	0,58	0,743
PNP/NBUB	5/5	65,1	0,20	0,969
PNP/NBUB	5/50	23,5	0,52	0,990
PNP/NBUB	5/100	13,1	0,85	0,955
PNP/NPEP	5/5	57,2	0,25	0,975
PNP/NPEP	5/50	35,5	0,26	0,874
PNP/NPEP	5/100	27,9	0,28	0,835

Vrednosti Frojndlihovog eksponenta su se kretale u opsegu od 0,19 do 0,93. Vrednosti eksponenta manje od 1 sugerišu povoljan proces adsorpcije sa relativno visokim adsorbovanim količinama pri nižim koncentracijama.

Rezultati dobijeni Lengmirovim modelom izoterme su dati u tabeli 4.13. Vrednosti parametra q^0_{\max} su u opsegu od 53,7 do 142,0 mg/g. U slučaju amida niže molekulske mase (NMF, NEF, NNDMA i NTBA) ne postoji značajno odstupanje od vrednosti za jednokomponentni sistem PNP-a. Ponovo se značajne razlike primećuju kod amida NHP, NMB, NBUB i NPEP, što je u skladu sa rezultatima dobijenim korišćenjem Frojndlihovog modela.



Slika 4.13. Ravnotežni eksperimentalni podaci adsorpcije PNP-a na aktivnom uglju NORIT u prisustvu amida: a) NMF, b) NEF, c) NNDMA i d) NTBA, gde su koncentracije amida u sistemu: ■ 0, ● 5, ▲ 50, ▼ 100 mg/dm³



Slika 4.14. Ravnotežni eksperimentalni podaci adsorpcije PNP-a na aktivnom uglju NORIT u prisustvu amida: a) NMB, b) NHP, c) NPEP i d) NBUB, gde su koncentracije amida u sistemu: ■ 0, ● 5, ▲ 50, ▼ 100 mg/dm³

Vrednosti Lengmirove konstante, K_L , su u opsegu od 0,15 do 5,89 dm³/mg i u svim dvokomponentnim sistemima ima niže vrednosti u poređenju sa vrednošću za jednokomponentni sistem. U slučaju voluminoznijih amida sa pozitivnom vrednošću $\log P_{OW}$ (NHP, NMB, NBUB, NPEP) uočljiv je trend pada vrednosti sa povećanjem koncentracije amida, pri čemu su u ovim sistemima u proseku najniže vrednosti K_L . Značaj pad vrednosti Lengmirove konstante, K_L , za adsorpciju PNP-a u dvokomponentnim sistemima sa voluminoznijim amidima sugerise smanjenje afiniteta prema adsorbentu u prisustvu ovih amida.

Rezultati za model DR izoterme su dati u tabeli 4.14. Vrednosti Dubinin-Raduškevičeve konstante, K_{DR} , su se kretale u opsegu od $2,68 \cdot 10^8$ do $1,13 \cdot 10^6$ mol²/kJ² i pomoću njih su određene energije adsorpcije, E_a , PNP-a u ispitanim sistemima. Vrednosti energije adsorpcije su u opsegu od 0,66 do 4,32 kJ/mol koje odgovaraju fizisorpciji.

Vrednosti adsorpcionog kapaciteta q_{DR} se kreću od 45,9 do 118,1 mg/g, pri čemu se vidi jasno razdvajanje među amidima prema uticaju na adsorbovanu količinu PNP-a. Takođe, mogu se uočiti u proseku niže vrednosti E_a u slučaju amida (NHP, NMB, NBUB, NPEP) koji utiču na sniženje adsorbovane količine PNP-a.

Opšti trend zapažen u modelima izoterme potvrđuje da amidi NMF, NEF, NNDMA i NTBA ne utiču značajno na adsorpcioni kapacitet PNP-a, dok voluminozniji amidi NMB, NHP, NPEP i NBUB snižavaju adsorpcioni kapacitet PNP-a. Prosečne vrednosti R^2 dobijene za Frojndlihovu, Lengmirovu i DR izotermu su: 0,941, 0,944, odnosno 0,945. Maksimalne adsorbovane količine prema Lengmirovom i DR modelu, q_{max}^0 , odnosno q_{DR} , su približno iste i jasno pokazuju uticaj voluminoznijih amida na adsorpcioni kapacitet PNP-a. Vrednosti Frojndlihove konstante K_F su niže u svim dvokomponentnim sistemima u poređenju sa jednokomponentnim sistemom PNP-a i samo kod ovog modela se uočavaju trendovi pada jačine adsorpcije u sistemima sa manje voluminoznim amidima. Iz ovih razloga se preporučuje korišćenje različitih modela pored Frojndlihove izoterme, iako je ona najčešće korišćen model za opisivanje adsorpcije na heterogenim materijalima, uključujući i aktivni ugalj.

Tabela 4.13. Parametri Lengmirove adsorpcione izoterme

Sistem	c_0 [mg/dm ³]	K_L [dm ³ /mg]	q_{\max}^0 [mg/g]	R^2
PNP	5	5,89	127,1	0,959
PNP/NMF	5/5	2,30	114,6	0,886
PNP/NMF	5/50	1,44	110,5	0,950
PNP/NMF	5/100	4,13	115,5	0,965
PNP/NEF	5/5	4,53	99,3	0,927
PNP/NEF	5/50	3,24	129,8	0,997
PNP/NEF	5/100	3,01	123,3	0,986
PNP/NNDMA	5/5	2,79	122,0	0,978
PNP/NNDMA	5/50	3,80	117,2	0,975
PNP/NNDMA	5/100	1,71	142,0	0,945
PNP/NTBA	5/5	2,60	115,5	0,989
PNP/NTBA	5/50	3,04	119,7	0,990
PNP/NTBA	5/100	2,23	132,4	0,993
PNP/NHP	5/5	2,15	101,1	0,989
PNP/NHP	5/50	0,73	76,8	0,958
PNP/NHP	5/100	0,45	71,7	0,970
PNP/NMB	5/5	1,99	93,1	0,990
PNP/NMB	5/50	0,66	88,3	0,846
PNP/NMB	5/100	0,30	102,7	0,740
PNP/NBUB	5/5	2,65	90,2	0,953
PNP/NBUB	5/50	0,30	88,8	0,991
PNP /NBUB	5/100	0,15	107,1	0,920
PNP/NPEP	5/5	1,68	89,4	0,935
PNP/NPEP	5/50	1,01	63,3	0,910
PNP/NPEP	5/100	0,81	53,7	0,862

Tabela 4.14. Parametri DR adsorpcione izoterme

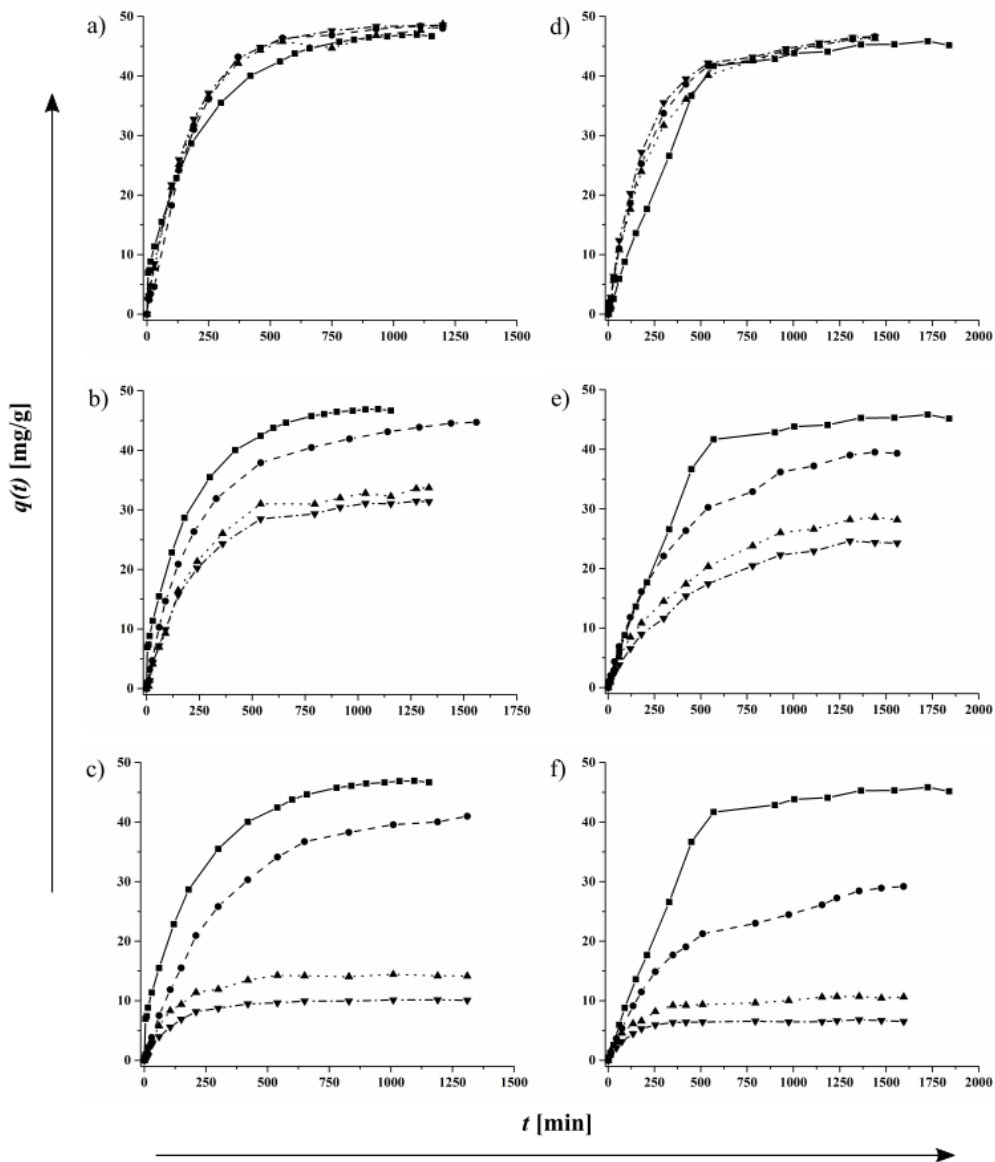
Sistem	c_0 [mg/dm ³]	$K_{DR} \cdot 10^8$ [mol ² /kJ ²]	q_{DR} [mg/g]	E_a [kJ/mol]	R^2
PNP	5	2,68	117,9	4,32	0,950
PNP/NMF	5/5	7,57	104,9	2,57	0,884
PNP/NMF	5/50	12,96	94,9	1,96	0,964
PNP/NMF	5/100	4,12	106,4	3,48	0,956
PNP/NEF	5/5	3,20	89,6	3,95	0,896
PNP/NEF	5/50	5,28	118,1	3,08	0,995
PNP/NEF	5/100	5,59	111,4	2,99	0,966
PNP/NNDMA	5/5	6,13	109,7	2,86	0,960
PNP/NNDMA	5/50	4,94	109,1	3,18	0,977
PNP/NNDMA	5/100	8,37	118,5	2,44	0,966
PNP/NTBA	5/5	6,45	103,3	2,78	0,981
PNP/NTBA	5/50	5,19	107,3	3,10	0,973
PNP/NTBA	5/100	7,03	115,6	2,67	0,991
PNP/NHP	5/5	8,26	89,5	2,46	0,965
PNP/NHP	5/50	31,0	62,1	1,27	0,953
PNP/NHP	5/100	49,6	53,5	1,00	0,974
PNP/NMB	5/5	9,01	81,5	2,36	0,982
PNP/NMB	5/50	55,73	88,5	0,95	0,975
PNP/NMB	5/100	48,55	62,1	1,01	0,760
PNP/NBB	5/5	7,33	82,2	2,61	0,932
PNP/NBB	5/50	60,67	57,3	0,91	0,982
PNP/NBB	5/100	113,66	59,4	0,66	0,933
PNP/NPEP	5/5	11,03	77,8	2,13	0,888
PNP/NPEP	5/50	27,91	55,2	1,34	0,945
PNP/NPEP	5/100	36,31	45,9	1,17	0,885

4.6. Uticaj granulacije aktivnog uglja na adsorpciju PNP-a u prisustvu amida

U ovom poglavlju će biti predstavljeni rezultati ispitivanja uticaja veličine čestica aktivnog uglja na adsorpciju PNP-a u prisustvu amida kao modela NOM-a. Određeni amidi su pokazali uticaj na adsorpcione difuzione parametre nitrofenola. U zavisnosti od veličine čestica sorbenta difuzioni putevi i mehanizam adsorpcije mogu da variraju, tako da i uticaj ometajućih supstanci može da bude drugačiji.

Ispitan je uticaj tri amida (NMP, NMB i NBB) na adsorpciju PNP-a na dve granulacije aktivnog uglja DARCO. Budući da se pokazalo da veličina molekula amida i njegova polarnost utiču na adsorpcioni kapacitet PNP-a odabrana su tri predstavnika koji se značajno razlikuju prema navedenim karakteristikama. NMP je amid niske molekulske mase sa negativnom vrednošću $\log P_{OW}$ (tabela 4.2). Prilikom ispitivanja uticaja amida na adsorpciju PNP-a na aktivnom uglju NORIT pokazalo se da amidi niske molekulske mase ne utiču na adsorbovanu količinu PNP-a. Amid NMP je odabran kako bi se utvrdilo da li ovo važi i za aktivni ugalj DARCO i da li postoji uticaj amida niske molekulske mase na adsorpciju PNP-a pri uslovima različite granulacije. NMB je aromatični amid koji je relativno dobro rastvoran u vodi i koji je pokazao značajan uticaj na adsorpcioni kapacitet PNP-a. Kao predstavnik najmanje rastvornih i najvoluminoznijih amida odabran je NBB sa dva aromatična prstena i najvećom molekulskom zapreminom od ispitanih molekula. Pošto je aromatični prsten važan za ostvarivanje π - π interakcija sa površinom aktivnog uglja, adsorbat sa dve ovakve grupe trebalo bi da ima značajan uticaj na adsorpciju drugih molekula kroz mehanizam kompeticije.

Rezultati kinetičkih eksperimenata su dati na slici 4.15. U tabeli 4.15 su prikazane vrednosti adsorpcionih kapaciteta iz kinetičkih eksperimenata. Uticaj koncentracije amida na adsorpciju PNP-a je prikazan kao procenat smanjenja adsorpcionog kapaciteta u prisustvu amida u odnosu na adsorpcioni kapacitet PNP-a u jednokomponentnom sistemu (slika 4.16).



Slika 4.15. Eksperimentalni podaci kinetike adsorpcije PNP-a na aktivnom uglju DARCO granulacije 20-40 u prisustvu amida: a) NMP, b) NMB, c) NBB i granulacije 12-20 u prisustvu amida: d) NMP, e) NMB, f) NBB. Koncentracije amida u sistemu su: ■ 0, ● 5, ▲ 50, ▼ 100 mg/dm³

Tabela 4.15. Vrednosti adsorbovane količine PNP-a u prisustvu amida NMP, NMB i NBB na aktivnom uglju DARCO granulacije 20-40 i 12-20

Sistem	c_0 [mg/dm ³]	D20-40		D12-20	
		q_e [mg/g]	q_{rel} [%]	q_e [mg/g]	q_{rel} [%]
PNP	5	46,8	100,0	45,4	100,0
PNP/NMP	5/5	48,1	100,0*	46,4	100,0*
PNP/NMP	5/50	48,2	100,0*	46,2	100,0*
PNP/NMP	5/100	48,4	100,0*	46,5	100,0*
PNP/NMB	5/5	44,6	95,3	39,3	86,5
PNP/NMB	5/50	33,7	71,9	28,3	62,3
PNP/NMB	5/100	31,3	66,8	24,4	53,7
PNP/NBB	5/5	40,2	85,8	29,0	63,9
PNP/NBB	5/50	14,3	30,5	10,6	23,4
PNP/NBB	5/100	10,1	21,6	6,7	14,8

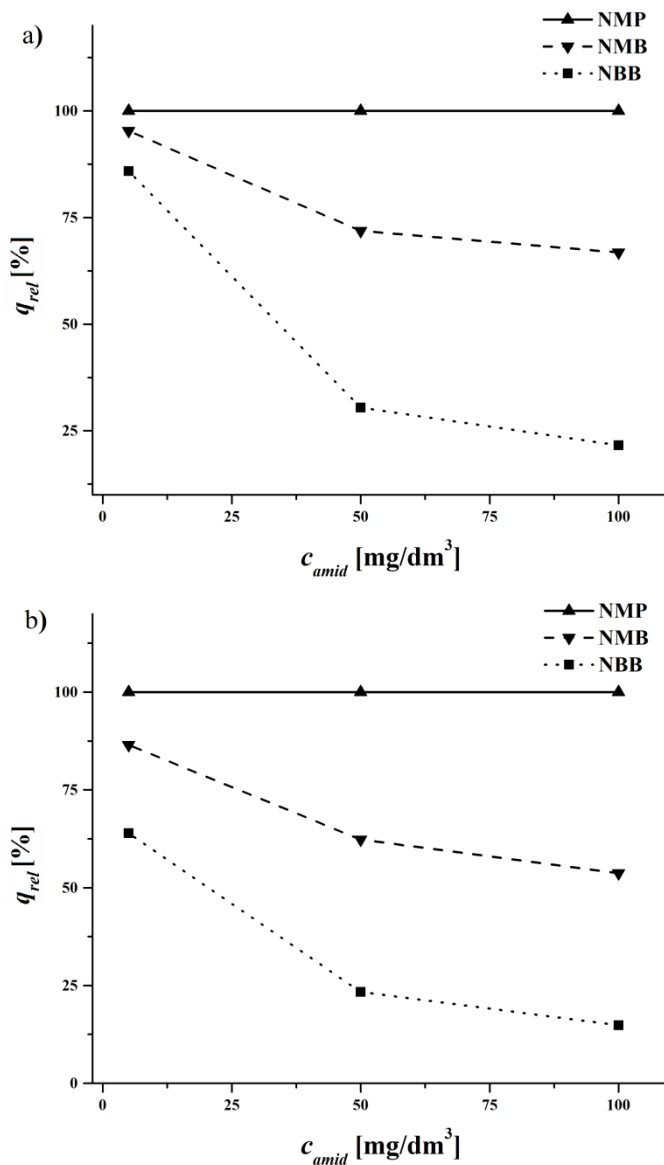
*Vrednosti su zaokružene na 100%

Vrednosti q_e se nisu menjale u prisustvu NMP-a, ni za jednu granulaciju. U prisustvu NMB-a relativni adsorpcioni kapacitet PNP-a, q_{rel} , se kretao od 95,3% do 66,8% za koncentracije NMB od 5 do 100 mg/dm³ na granulaciji D20-40, dok se u slučaju D12-20 kretao od 86,5% do 53,7% za iste koncentracije. Dalje, u prisustvu NBB-a vrednost q_{rel} se kretala od 85,8% do 21,6% za isti koncentracijski opseg u slučaju D20-40, odnosno od 63,9% do 14,8% za D12-20.

Adsorbovana količina PNP-a u jednokomponentnom sistemu je približno ista na obe granulacije, što pokazuje da pored veličine čestica aktivnog uglja nema značajnih fizčko-hemijskih razlika u karakteristikama između D20-40 i D12-20.

NMP je pokazao da amidi sa negativnom vrednošću $\log P_{OW}$ nemaju uticaj na adsorbovanu količinu PNP-a na uglju DARCO. Pri početnoj koncentraciji NMB-a od 5 mg/dm³, adsorpcioni kapacitet PNP-a se spustio na 95,3% od adsorpcionog kapaciteta u jednokomponentnom sistemu, u slučaju D20-40 i na 86,5% u slučaju D12-20. Ista koncentracija NBB-a je pokazala veći uticaj spuštajući adsorpcioni

kapacitet PNP-a na 85,8% (D20-40) i na 63,9% (D12-20). I pri višim koncentracijama amida sniženje adsorpcionog kapaciteta PNP-a je primetno veće na granulaciji D12-20. Može se zaključiti da je uticaj amida na adsorpciju PNP-a jači na većoj granulaciji aktivnog uglja.



Slika 4.16. Uticaj amida na adsorpciju PNP-a na aktivnom uglju DARCO granulacije a) D20-40 i b) D12-20

Amid niske molekulske mase sa negativno vrednošću $\log P_{ow}$, NMP, nema uticaj na adsorbovanu količinu PNP-a. Voluminozniji amidi sa pozitivnom vrednošću $\log P_{ow}$ (NMB i NBB) snižavaju adsorpcioni kapacitet PNP-a, što je u skladu sa rezultatima dobijenim za ispitivanje adsorpcije na aktivnom uglju NORIT.

Uticaj amida na difuziju PNP-a je ispitan određivanjem koeficijenta spoljašnjeg transporta mase i efektivne unutar-čestične difuzije. Za utvrđivanje difuzionog koraka koji definiše ukupnu brzinu procesa određen je Biotov broj. Vrednosti koeficijenta spoljašnjeg transporta mase, koeficijenta unutar-čestične difuzije i Biotovog broja su date u tabeli 4.16.

Iako su adsorpcioni kapaciteti PNP-a približno jednaki na obe granulacije, difuzioni parametri pokazuju da postoje razlike u samom mehanizmu adsorpcije. Vrednosti koeficijenta k_f i D_i su približno istog reda veličine i kreću se u opsegu vrednosti od $5,7 \cdot 10^{-8}$ do $13,7 \cdot 10^{-8}$ m/min, odnosno $0,5 \cdot 10^{-10}$ do $1,9 \cdot 10^{-10}$ m²/min za granulaciju D20-40, dok se za granulaciju D12-20 kreću u opsegu od $2,0 \cdot 10^{-8}$ do $10,8 \cdot 10^{-8}$ m/min odnosno od $0,5 \cdot 10^{-10}$ do $7,9 \cdot 10^{-10}$ m²/min. Ne mogu se uočiti značajne razlike u vrednostima koeficijenta između zasebnih sistema. Opšti trend jeste da su vrednosti k_f generalno veće u slučaju granulacije D20-40, dok su vrednosti D_i veće u slučaju granulacije D12-20. Ova pravilnost se oslikava i kroz vrednosti Biotovog broja.

Niža vrednost k_f za adsorpciju na D12-20 sugerise da PNP treba više vremena da prođe kroz hidrodinamički sloj koji okružuje čestice veće granulacije. Objašnjenje može da bude postojanje debljeg hidrodinamičkog sloja oko veće čestice adsorbenta, usled čega PNP treba prođe duži put kroz sredinu koja se suprotstavlja transportu mase. S druge strane, vrednost D_i je veća u slučaju D12-20 što ukazuje da je difuzija kroz samu česticu brža u slučaju veće granulacije.

Tabela 4.16. Vrednosti difuzionih parametara i Biotovog broja za adsorpciju PNP-a u prisustvu amida NMP, NMB i NBB na aktivnom uglju DARCO granulacije D20-40 i D12-20

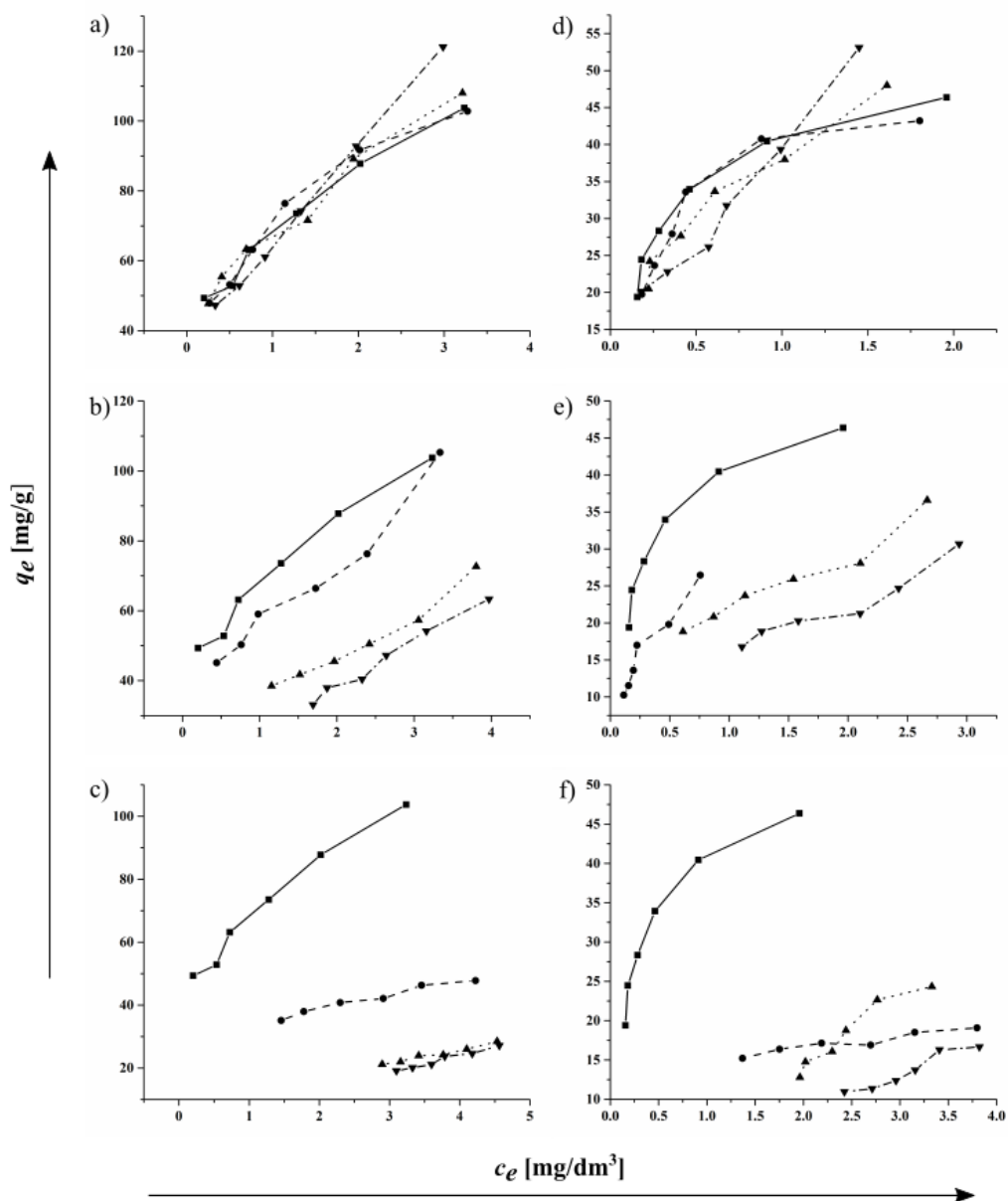
Sistem	c_0 [mg/dm ³]	D20-40			D12-20		
		$k_f \cdot 10^8$ [m/min]	$D_i \cdot 10^{10}$ [m ² /min]	B_N	$k_f \cdot 10^8$ [m/min]	$D_i \cdot 10^{10}$ [m ² /min]	B_N
PNP	5	8,8	1,5	0,32	7,5	2,8	0,22
PNP/NMP	5/5	13,2	1,5	0,46	9,7	4,0	0,27
PNP/NMP	5/50	13,7	1,4	0,50	8,1	3,7	0,24
PNP/NMP	5/100	12,8	1,5	0,44	10,8	4,5	0,29
PNP/NMB	5/5	7,6	0,9	0,49	4,2	2,4	0,16
PNP/NMB	5/50	6,1	0,9	0,35	2,7	2,2	0,11
PNP/NMB	5/100	5,6	0,9	0,28	2,5	2,2	0,11
PNP/NBB	5/5	5,7	0,5	0,33	3,9	0,5	0,19
PNP/NBB	5/50	5,7	1,7	0,18	2,6	5,8	0,07
PNP/NBB	5/100	7,4	1,9	0,23	2,0	7,9	0,03

Vrednosti B_N se nalaze u opsegu vrednosti od 0,17 do 0,50 za D20-40 i od 0,03 do 0,29 za D12-20, što sugeriše da je spoljašnja difuzija korak koji određuje ukupnu kinetiku adsorpcije. Na osnovu izračunatih vrednosti Biotovog broja, može se zaključiti da se sa povećanjem veličine čestice adsorbenta povećava i uticaj spoljašnje difuzije na adsorpciju. Ovo je u skladu sa literaturom, gde je nađeno da je brzina adsorpcije manjih organskih molekula kontrolisana spoljašnjom difuzijom, dok je u slučaju adsorpcije velikih molekula unutar-čestična difuzija kontrolišući stupanj adsorpcionog procesa (Leyva-Ramos i dr, 2012; Ocampo-Pérez i dr, 2015).

Za ispitivanje ravnotežnih eksperimentalnih vrednosti (slika 4.17) korišćeni su Frojndlihov, Lengmirov i DR model izoterme. Vrednosti dobijene korišćenjem ovih modela su date u tabelama 4.17, 4.18 i 4.19.

Vrednosti Frojndlihove konstante, K_F , su se kretale od 6,7 do 71,5 $((\text{mg/g})/(\text{mg/dm}^3))^n$ u slučaju D20-40, odnosno od 4,5 do 40,2 $((\text{mg/g})/(\text{mg/dm}^3))^n$ u slučaju D12-20. U poređenju vrednosti K_F između dve granulacije vidi se da su vrednosti za veću granulaciju (D12-20) značajno niže, što sugeriše smanjenje jačine adsorpcije sa povećanjem veličine čestica aktivnog uglja. Na obe granulacije se vidi trend smanjenja vrednosti K_F sa povećanjem koncentracije amida NMB-a i NBB-a, dok su vrednosti konstante za sisteme sa NMP-om približno iste vrednosti za jednokomponentni sistema PNP-a na datoj granulaciji. Vrednosti eksponenta n su u opsegu od 0,28 do 0,92 za D20-40, odnosno od 0,21 do 1,02 za D12-20. U sistemima sa visokom koncentracijom NBB (PNP/NBB-5/100 za D20-40 i 5/50, odnosno 5/100 za D12-20) vrednost n je bliska 1, što znači da u ovim slučajevima kriva izoterme postaje linearna.

Maksimalni adsorpcioni kapacitet q^0_{max} iz Lengmirovog modela se kreće u opsegu vrednosti od 58,5 do 164,7 mg/g za D20-40, odnosno od 21,7 do 83,1 mg/g za D12-20. Na osnovu ovih rezultata Lengmirov model predviđa veću jednoslojnu pokrivenost površine manje granulacije D20-40 u poređenju sa većom granulacijom D12-20. Dalje, adsorpcioni kapacitet q_{DR} dobijen iz DR izoterme je u opsegu vrednosti od 34,8 do 94,6 mg/g za D20-40, odnosno od 19,3 do 46,1 mg/g za D12-20. Uočava se da su vrednosti q_{DR} veće kod granulacije D20-40 u poređenju sa D12-20.



Slika 4.17. Eksperimentalni podaci iz ravnotežnih eksperimenata adsorpcije PNP-a na aktivnom uglju DARCO granulacije 20-40 u prisustvu amida: a) NMP, b) NMB, c) NBB i granulacije 12-20 u prisustvu amida: d) NMP, e) NMB, f) NBB.

Koncentracije amida u sistemu su: ■ 0, ● 5, ▲ 50, ▼ 100 mg/dm³

Modeli izotermi predviđaju značajno veći uticaj granulacije na adsorbovanu količinu nego što je to slučaj sa vrednostima q_e dobijenim iz kinetičkih eksperimenata (tabela 4.15). Prema rezultatima dobijenim za BET površinu aktivnog uglja DARCO (tabela 4.6) specifične površine granulacija D20-40 i D12-20 su skoro identične (550 i 539 m²/g), što sugeriše da bi adsorbovane količine trebale da budu približno iste. Moguće objašnjenje za razlike u adsorbovanim količinama na dve granulacije može biti da je pri uslovima mešanja korišćenjem rotacione mućkalice u ravnotežnim eksperimentima dostupnost adsorpcione površine čestice zavisi od veličine čestica aktivnog uglja.

Poređenjem vrednosti adsorpcionih kapaciteta između sistema u okviru zasebnih granulacija vidi se jasan uticaj amida NMB i NBB na adsorpcioni kapacitet PNP-a za modele Lengmirove i DR izoterme, dok NMP nije pokazao uticaj na adsorpciju PNP-a.

Izračunate vrednosti energija E_a iz DR modela se kreću u opsegu od 0,58 do 3,92 kJ/mol za D20-40 i od 0,68 do 3,87 kJ/mol za D12-20 su odgovarajućeg reda veličine za fizisorpciju. Kada su u sistemu prisutni voluminozniji amidi NMB i NBB uočava se vidan pad vrednosti energije adsorpcije PNP-a.

Prosečne vrednosti koeficijenta korelacije, R^2 , za korišćene modele su iznosili u slučaju D20-40: 0,960, 0,901, odnosno 0,825, a u slučaju D12-20: 0,934, 0,912, odnosno 0,890. Na osnovu prosečne vrednosti koeficijenta korelacije od 0,960 za D20-40 i 0,934 za D12-20 može se zaključiti da Frojndlijeva jednačina izoterme najbolje opisuje eksperimentalne podatke. Dobar fit Frojndlijeve adsorpcione izoterme najčešće sugeriše postojanje heterogene površine GAC-a, što je u skladu sa karakteristikama adsorbenata. Značajno više vrednosti parametra K_F su dobijene u slučaju D20-40 nego kod D12-20. Takođe, primećuje se da su vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta u Lengmirovom i DR modelu značajno veći u slučaju D20-40. Ovo sugeriše veći afinitet prema adsorpciji na manjoj granulaciji.

Tabela 4.17. Parametri Frojndlihove adsorpcione izoterme za adsorpciju PNP-a u prisustvu amida NMP, NMB i NBB na aktivnom uglju DARCO granulacije D20-40 i D12-20

Sistem	c_0 [mg/dm ³]	D20-40			D12-20		
		K_F [((mg/g)/(mg/dm ³)) ⁿ]	n	R^2	K_F [((mg/g)/(mg/dm ³)) ⁿ]	n	R^2
PNP	5	70,6	0,28	0,937	40,2	0,32	0,930
PNP/NMP	5/5	70,8	0,33	0,981	39,2	0,35	0,903
PNP/NMP	5/50	71,5	0,31	0,967	39,3	0,38	0,968
PNP/NMP	5/100	69,0	0,44	0,952	39,5	0,46	0,914
PNP/NMB	5/5	58,4	0,39	0,930	29,9	0,48	0,950
PNP/NMB	5/50	33,9	0,51	0,937	22,4	0,41	0,941
PNP/NMB	5/100	22,7	0,74	0,981	15,8	0,53	0,908
PNP/NBB	5/5	31,8	0,29	0,979	14,4	0,21	0,922
PNP/NBB	5/50	10,7	0,64	0,969	7,7	1,02	0,929
PNP/NBB	5/100	6,7	0,92	0,969	4,5	0,96	0,971

Tabela 4.18. Parametri Lengmirove adsorpcione izoterme za adsorpciju PNP-a u prisustvu amida NMP, NMB i NBB na aktivnom uglju DARCO granulacije D20-40 i D12-20

Sistem	c_0 [mg/dm ³]	D20-40			D12-20		
		K_L [dm ³ /mg]	q_{\max}^0 [mg/g]	R^2	K_L [dm ³ /mg]	q_{\max}^0 [mg/g]	R^2
PNP	5	2,32	107,6	0,813	4,34	51,3	0,988
PNP/NMP	5/5	1,89	115,5	0,940	3,53	51,7	0,973
PNP/NMP	5/50	2,23	111,1	0,860	2,62	56,1	0,947
PNP/NMP	5/100	0,74	164,7	0,900	1,02	83,1	0,871
PNP/NMB	5/5	0,92	123,6	0,833	3,48	34,8	0,947
PNP/NMB	5/50	0,34	119,9	0,895	0,92	47,0	0,874
PNP/NMB	5/100	0,21	129,7	0,959	0,39	53,4	0,871
PNP/NBB	5/5	1,01	58,5	0,970	1,69	21,7	0,902
PNP/NBB	5/50	0,15	69,4	0,965	0,26	49,3	0,867
PNP/NBB	5/100	0,12	70,5	0,920	0,24	30,8	0,879

Tabela 4.19. Parametri DR adsorpcione izoterme za adsorpciju PNP-a u prisustvu amida NMP, NMB i NBB na aktivnom uglju DARCO granulacije D20-40 i D12-20

Sistem	c_0 [mg/dm ³]	D20-40				D12-20			
		$K_{DR} \cdot 10^8$ [mol ² /kJ ²]	q_{DR} [mg/g]	E_a [kJ/mol]	R^2	$K_{DR} \cdot 10^8$ [mol ² /kJ ²]	q_{DR} [mg/g]	E_a [kJ/mol]	R^2
PNP	5	3,25	83,1	3,92	0,646	3,34	46,2	3,87	0,975
PNP/NMP	5/5	4,95	90,0	3,16	0,805	4,09	46,1	3,49	0,984
PNP/NMP	5/50	4,52	90,0	3,33	0,801	4,21	45,2	3,45	0,915
PNP/NMP	5/100	7,06	94,6	2,65	0,707	4,12	43,0	3,49	0,717
PNP/NMB	5/5	8,48	83,9	2,43	0,728	3,31	27,9	3,89	0,947
PNP/NMB	5/50	26,44	66,7	1,38	0,779	10,94	32,8	2,14	0,814
PNP/NMB	5/100	59,87	71,5	0,91	0,939	24,28	30,3	1,43	0,823
PNP/NBB	5/5	21,03	49,4	1,54	0,943	13,56	19,3	1,92	0,875
PNP/NBB	5/50	94,70	34,8	0,73	0,944	70,44	32,8	0,84	0,960
PNP/NBB	5/100	147,78	38,1	0,58	0,959	106,96	22,7	0,68	0,890

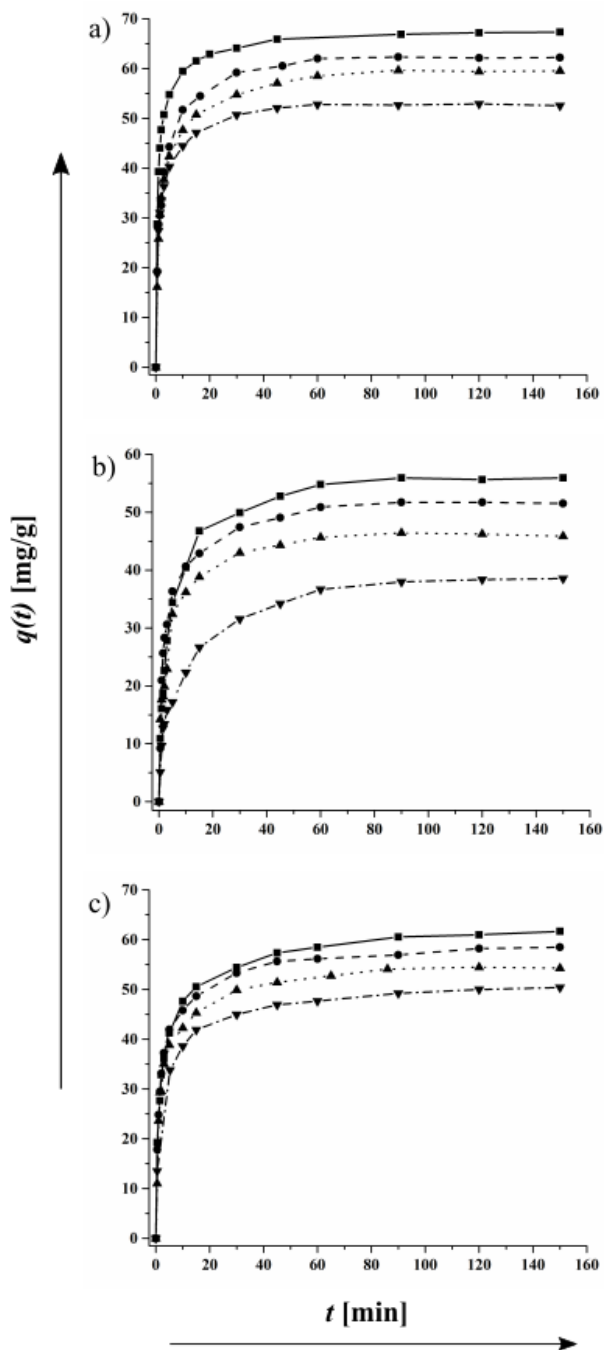
4.7. Uticaj strukturnih karakteristika nitrofenola na adsorpciju u prisustvu NCA

U dosadašnjem tekstu je bio diskutovan uticaj strukturnih karakteristika amida kao modela NOM-a, kao i uticaj adsorbenta na adsorpciju PNP-a. Kako bi se dobila potpunija slika o faktorima koji mogu da utiču na adsorpciju nitrofenola u prisustvu organske materije u ovom potpoglavlju će biti predstavljeni rezultati ispitivanja različitih nitrofenola u prisustvu nikotinamida na aktivnom uglju NORIT. U cilju ovog istraživanja odabrana su još dva nitrofenola koji se od PNP-a razlikuju po broju nitro grupa, DNP i TNP (tabela 4.4).

Rezultati kinetičkih eksperimenata su dati na slici 4.18. Vrednosti adsorpcionih kapaciteta dobijenih iz kinetičkih eksperimenata su dati u tabeli 4.20. Adsorbovana količina, q_e , za nitrofenole PNP, DNP i TNP u jednokomponentnim sistemima je iznosila 67,15, 55,84, odnosno 61,07 mg/g.

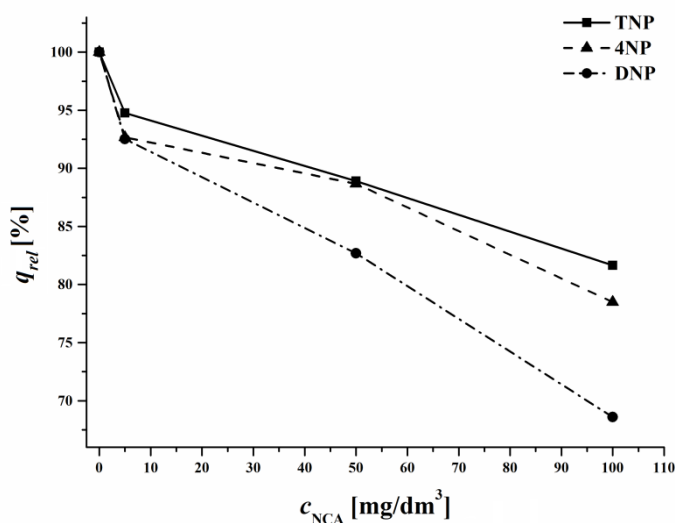
Tabela 4.20. Adsorbovane količine nitrofenola u prisustvu NCA

Sistem	c_0 [mg/dm ³]	q_e [mg/g]	q_{rel} [%]
PNP	5	67,2	100,0
PNP/NCA	5/5	62,2	92,7
PNP/NCA	5/50	59,6	88,7
PNP/NCA	5/100	52,7	78,5
DNP	5	55,8	100,0
DNP/NCA	5/5	51,7	92,5
DNP/NCA	5/50	46,2	82,7
DNP/NCA	5/100	38,3	68,6
TNP	5	61,1	100,0
TNP/NCA	5/5	57,9	94,8
TNP/NCA	5/50	54,3	88,9
TNP/NCA	5/100	49,9	81,7



Slika 4.18. Eksperimentalni podaci kinetike adsorpcije nitrofenola: a) PNP, b) DNP i c) TNP-a na aktivnom uglju NORIT u prisustvu NCA. Koncentracije NCA u sistemu su: ■ 0, ● 5, ▲ 50, ▼ 100 mg/dm³

U jednodimenzionalnim sistemima vrednost q_e opada u redosledu PNP > TNP > DNP. Adsorpcioni kapaciteti za ispitane nitrofenole nisu u korelaciji sa brojem nitro grupa, kao što je utvrđeno u potpoglavlju 4.4. U uslovima pH vrednosti pri kojima su izvođeni eksperimenti u ovom istraživanju i DNP i TNP bi trebali da budu deprotonovani, tako da se uticaj intramolekulske vodonične veze može zanemariti. Vezivne interakcije sa površinom aktivnog uglja se verovatno formiraju posredstvom disperzionih π - π interakcija (Spaltro i dr, 2018).



Slika 4.19. Uticaj NCA na adsorpciju nitrofenola na aktivnom uglju NORIT

U prisustvu NCA adsorbovane količine nitrofenola su smanjivale sa povećanjem koncentracije NCA. U slučaju PNP-a relativni adsorpcioni kapaciteti su se kretali od 92,7% do 78,5% za koncentracije NCA od 5 do 100 mg/dm³, zatim za DNP od 92,5% do 68,6%, odnosno za TNP od 94,8% do 81,7%, za isti koncentracijski opseg NCA. Zavisnost adsorbovane količine nitrofenola od koncentracije NCA je nelinearna (slika 4.19). Uticaj koncentracije NCA na adsorpcione kapacitete nitrofenola opada po sledećem redosledu: DNP > PNP > TNP.

Ukoliko bi samo efekat blokiranja pora određivao adsorpcioni kapacitet nitrofenola, tada bi voluminozniji nitrofenoli bili pod većim uticajem usled povećanja koncentracije NCA, što nije primećeno. Ovo je u skladu sa rezultatima dobijenim za karakterizaciju aktivnog uglja NORIT (tabela 4.6) koji pokazuju da je prosečan prečnik pora 18,5 Å, što je dovoljno za prolazak molekula nikotinamida i nitrofenola čiji su molekulski prečnici od 4,6 do 5,0 Å (tabele 4.2. i 4.5). Budući da je primećeno da je najmanji ispitivani nitrofenol (PNP) na drugom mestu, faktori poput međumolekulskih interakcija i direktne kompeticije trebalo bi takođe da se uzmu u obzir.

Za bolji uvid u adsorpcioni proces potrebno je koristiti difuzione modele. Izračunate vrednosti Biotovog broja (tabela 4.21) su u opsegu vrednosti od 15,2 do 42,6 što pokazuje da je za opisivanje adsorpcionog procesa potrebno uzeti u obzir i spoljašnju i unutrašnju difuziju.

Tabela 4.21. Vrednosti Biotovog broja i koeficijenata spoljašnjeg transporta mase i efektivne unutar-čestične difuzije

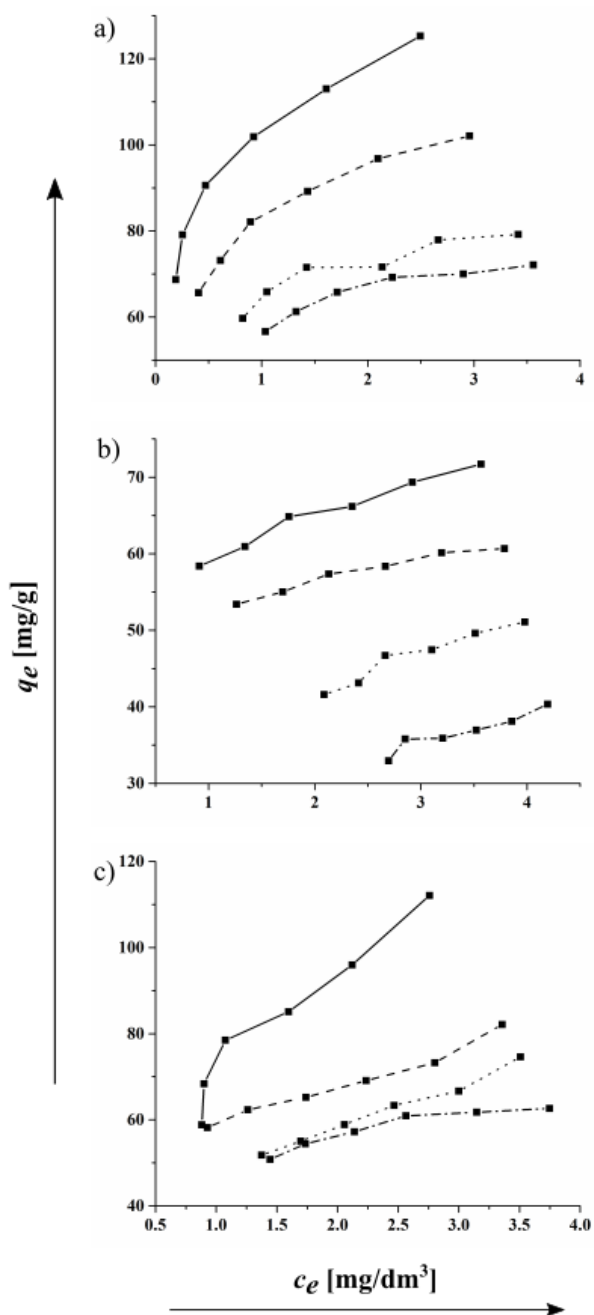
Sistem	c_0 [mg/dm ³]	$k_f \cdot 10^6$ [m/min]	$D_i \cdot 10^{11}$ [m ² /min]	B_N
PNP	5	13,8	6,5	42,63
PNP/NCA	5/5	8,1	4,5	36,02
PNP/NCA	5/50	8,0	4,4	36,70
PNP/NCA	5/100	8,2	5,4	30,12
DNP	5	3,1	3,4	17,53
DNP/NCA	5/5	6,2	4,0	30,86
DNP/NCA	5/50	4,4	4,0	22,06
DNP/NCA	5/100	2,7	1,9	27,67
TNP	5	7,2	3,9	36,93
TNP/NCA	5/5	7,6	4,2	36,00
TNP/NCA	5/50	7,2	4,1	35,11
TNP/NCA	5/100	4,9	6,2	15,75

U slučaju PNP-a i TNP-a primećeno je smanjenje vrednosti Biotovog broja sa povećanjem koncentracije NCA. Ovo može da znači da prisustvo NCA u sistemu potencijalno utiče na korake transporta mase. Čini se da sa povećanjem koncentracije NCA korak spoljne difuzije postaje dominantan u opisivanju ukupnog mehanizma adsorpcije. Na osnovu ovih rezultata može se pretpostaviti da molekuli NCA mogu da utiču na hidrodinamički sloj koji okružuje česticu i na taj način da otežaju transport molekula nitrofenola. Objašnjenje za ovo mogu biti eventualne intermolekulske interakcije NCA kroz građenje vodoničnih veza (Dimitrova i Daskalova, 2009) sa molekulima vode ili nitrofenola.

Eksperimentalni rezultati dobijeni za ravnotežne eksperimente su prikazani na slici 4.20. Vrednosti dobijene korišćenjem Frojndlihove, Lengmirove i DR izoterme su date u tabelama 4.22, 4.23, odnosno 4.24.

Vrednosti Frojndlihove konstante K_F , su za sisteme sa PNP-om u opsegu od 57,9 do 103,3 $((\text{mg/g})/(\text{mg/dm}^3))^n$, za sisteme sa DNP-om od 23,3 do 58,9 $((\text{mg/g})/(\text{mg/dm}^3))^n$ i za sisteme sa TNP-om od 45,4 do 69,1 $((\text{mg/g})/(\text{mg/dm}^3))^n$. U slučaju sva tri nitrofenola uočava se smanjenje K_F sa povećanjem koncentracije NCA u sistemu. K_F vrednosti za jednodimenzionalne sisteme nitrofenola opadaju po sledećem redosledu: PNP > TNP > DNP, što je u skladu sa rezultatima dobijenim u kinetičkim eksperimentima. Frojndliov eksponent, n , se kreće u opsegu vrednosti od 0,12 do 0,47, što sugeriše visoke adsorbovane količine pri nižim koncentracijama.

Vrednosti adsorpcionih kapaciteta iz Lengmirovog modela za jednodimenzionalne sisteme se kreću u opsegu od 81,4 do 127,1 mg/g za PNP, zatim od 58,9 do 76,4 mg/g za DNP, odnosno od 74,5 do 100,3 mg/g. Uočava se opšti trend opadanja vrednosti adsorpcionih kapaciteta sa povećanjem koncentracije NCA u sistemu, što je u skladu sa rezultatima dobijenim iz kinetičkih eksperimenata. Takođe, vrednosti q_{max}^0 za jednodimenzionalne sisteme opadaju po redosledu PNP > TNP > DNP.



Slika 4.20. Ravnotežni eksperimentalni podaci adsorpcije nitrofenola:
 a) PNP, b) DNP i c) TNP-a na aktivnom uglju NORIT u prisustvu NCA.
 Koncentracije NCA u sistemu su: ■ 0, ● 5, ▲ 50, ▼ 100 mg/dm³

Tabela 4.22. Parametri Frojndlihove adsorpcione izoterme za adsorpciju nitrofenola u prisustvu NCA

Sistem	c_0 [mg/dm ³]	K_F [((mg/g)/(mg/dm ³)) ⁿ]	n	R^2
PNP	5	103,3	0,22	0,977
PNP/NCA	5/5	81,8	0,22	0,986
PNP/NCA	5/50	64,1	0,18	0,893
PNP/NCA	5/100	57,9	0,19	0,918
DNP	5	58,9	0,15	0,981
DNP/NCA	5/5	51,9	0,12	0,983
DNP/NCA	5/50	33,0	0,32	0,945
DNP/NCA	5/100	23,3	0,38	0,870
TNP	5	69,1	0,47	0,901
TNP/NCA	5/5	58,3	0,24	0,928
TNP/NCA	5/50	45,4	0,37	0,975
TNP/NCA	5/100	47,9	0,22	0,918

Vrednosti adsorpcionih kapaciteta iz DR modela su u opsegu od 74,4 do 117,9 mg/g za sisteme sa PNP-om, zatim od 45,6 do 70,8 mg/g za DNP i od 66,7 do 116,8 mg/g za TNP. Kao i kod Frojndlihovog i Lengmirovog modela uočava se smanjenje parametara izoterme koji definišu jačinu adsorpcije sa povećanjem koncentracije NCA u sistemu. Može se videti da se i adsorpcioni kapacitet, q_{DR} , i energija adsorpcije E_a , nitrofenola smanjuju u prisustvu NCA u sistemu. Najnižu vrednost q_{DR} od jednokomponentnih sistema ima DNP, kao i kod ostalih modela izoterme. Međutim, adsorpcioni kapaciteti PNP-a i TNP-a su skoro identični, što nije u skladu sa dosadašnjim rezultatima. Zbog dosta niskih vrednosti koeficijenta determinacije postoji mogućnost da su vrednosti dobijene fitovanjem pomoću ovih modela pogrešne.

Energija adsorpcije je u opsegu vrednosti od 1,00 do 4,32 kJ/mol, što odgovara energiji fizisorpcije.

Tabela 4.23. Parametri Lengmirove adsorpcione izoterme za adsorpciju nitrofenola u prisustvu NCA

Sistem	c_0 [mg/dm ³]	K_L [dm ³ /mg]	q_{\max}^0 [mg/g]	R^2
PNP	5	5,89	127,1	0,959
PNP/NCA	5/5	3,36	110,3	0,986
PNP/NCA	5/50	2,81	87,1	0,942
PNP/NCA	5/100	2,31	81,4	0,982
DNP	5	3,25	76,4	0,944
DNP/NCA	5/5	3,41	65,2	0,977
DNP/NCA	5/50	0,73	68,3	0,966
DNP/NCA	5/100	0,50	58,9	0,898
TNP	5	1,53	93,8	0,895
TNP/NCA	5/5	1,73	90,6	0,867
TNP/NCA	5/50	0,72	100,3	0,952
TNP/NCA	5/100	1,55	74,5	0,970

Rezultati ravnotežnih eksperimenata su u skladu sa dosadašnjim zapažanjima. NCA smanjuje vrednosti ravnotežnih parametara nitrofenola u poređenju sa njihovim vrednostima u jednokomponentnim sistemima. Kao i do sada, ovaj trend se nastavlja sa povećanjem koncentracije NCA. Srednje vrednosti koeficijena determinacije za korišćene modele Frojndlihove, Lengmirove i DR izoterme iznose: 0,940, 0,945, odnosno 0,912. Lengmirov model je najbolje opisao eksperimentalne podatke, praćen Frojndlihovim modelom, dok se DR izoterma pokazala najmanje pogodnom.

Tabela 4.24. Parametri DR adsorpcione izoterme za adsorpciju nitrofenola u prisustvu NCA

Sistem	c_0 [mg/dm ³]	$K_{DR} \cdot 10^8$ [mol ² /kJ ²]	q_{DR} [mg/g]	E_a [kJ/mol]	R^2
PNP	5	2,7	117,9	4,32	0,937
PNP/NCA	5/5	4,8	99,5	3,24	0,941
PNP/NCA	5/50	7,5	80,6	2,58	0,933
PNP/NCA	5/100	9,9	74,4	2,25	0,994
DNP	5	6,5	70,8	2,77	0,867
DNP/NCA	5/5	7,4	61,6	2,60	0,935
DNP/NCA	5/50	33,1	56,3	1,23	0,955
DNP/NCA	5/100	49,5	45,6	1,00	0,857
TNP	5	17,3	116,8	1,70	0,897
TNP /NCA	5/5	10,1	78,3	2,23	0,762
TNP /NCA	5/50	23,2	76,7	1,47	0,881
TNP /NCA	5/100	15,9	66,7	1,77	0,986

Nije primećena zavisnost adsorbovane količine i broja nitro grupa kod ispitanih nitrofenola. Prisustvo NCA u sistemu smanjuje adsorbovanu količinu i koeficijent spoljašnjeg transporta mase nitrofenola. Pretpostavlja se da je primarni mehanizam uticaja NCA na adsorpciju nitrofenola kompeticija za aktivna mesta na aktivnom uglju, međutim postoji i mogućnost uticaja međumolekulskih interakcija NCA sa nitrofenolima u hidrodinamičkom sloju. NCA je smanjio adsorbovanu količinu PNP-a do 78,5%, DNP-a do 68,6% i TNP-a do 81,7%. Pokazalo se da uticaj amida na adsorpciju nitrofenola zavisi i od strukturnih karakteristika nitrofenola, usled toga što se nitrofenoli u zavisnosti od svojih fizičko-hemijskih osobina mogu da grade drugačije vezivne interakcije sa površinom aktivnog uglja.

5. ZAKLJUČAK

U okviru teze ispitani su faktori koji mogu da utiču na adsorpcioni proces nitrofenola na aktivnom uglju. Kao jedan od ciljeva ovog istraživanja ispitan je uticaj fizičko-hemijskih karakteristika amida kao modela AOM-a niske molekulske mase na adsorpciju nitrofenola na aktivnom uglju NORIT. Ispitivanje se zasnivalo na upoređivanju rezultata adsorpcionih eksperimenata PNP-a u jednokomponentnim i dvokomponentnim sistemima sa strukturno različitim amidima. Sledeći od uticaja koji su ispitani jeste uticaj veličine čestica aktivnog uglja u kombinaciji sa uticajem amida na efikasnost uklanjanja nitrofenola iz vode. U ovoj fazi istraživanja je praćena adsorpcija PNP-a u jednokomponentnom i dvokomponentnim sistemima sa amidima na dve granulacije aktivnog uglja DARCO. Kao treći cilj ovog istraživanja ispitan je i uticaj strukturnih i fizičko-hemijskih karakteristika samih nitrofenola na efikasnost njihovog uklanjanja u prisustvu ometajućih molekula. Kao model AOM-a u ovom ispitivanju korišćen je NCA, u čijem prisustvu u dvokomponentnom sistemu je praćena adsorpcija PNP-a, DNP-a i TNP-a na aktivnom uglju NORIT.

Rezultati dobijeni u adsorpcionim eksperimentima su fitovani korišćenjem kinetičkih i difuzionih modela, kao i modelima izoterma. Dobijeni parametri korišćenih modela su u kombinaciji sa utvrđenim karakteristikama ispitivanih aktivnih ugljeva i adsorbata dali značajne informacije o mehanizmu adsorpcije i faktorima koji mogu da utiču na adsorpciju nitrofenola u prisustvu AOM-a niske molekulske mase.

Na osnovu opisanih rezultata ove doktorske teze mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Difuzioni modeli korišćeni u ovoj disertaciji su se pokazali adekvatnim za ispitivanje adsorpcije u prisustvu modela AOM-a. Česta aproksimacija da difuzioni koeficijenti određeni za adsorpciju jedinjenja u jednokomponentnim sistemima važe i za adsorpciju tih jedinjenja u multikomponentnim sistemima, se pokazala netačnom za ispitivane sisteme.
- Model unutar-čestične difuzije prema Veber-Morusu, koji se često koristi za utvrđivanje difuzionih stupnjeva u adsorpciji na heterogenim ugljeničnim

materijalima nije prikladan za opisivanje adsorpcionog procesa na način na koji se uobičajeno koristi u literaturi i može da navede na pogrešne zaključke.

- Kinetika adsorpcije ispitanih nitrofenola i amida na aktivnom uglju NORIT SA2 je najbolje opisana reakcionim modelom pseudo-drugog reda, dok je u slučaju aktivnog uglja DARCO kinetika bila bolje opisana modelom pseudo-prvog reda.
- Adsorpciona ravnoteža na aktivnom uglju NORIT SA2 je dobro opisana modelima Lengmirove, Frojndlihove i Dubinin-Raduškevič jednačine izoterme, pri čemu je najbolje rezultate dala Lengmirova izoterma. Kod granuliranih ugljeva tipa DARCO eksperimentalnim podacima je najbolje odgovarala Frojndlihova adsorpciona izoterma.
- Na osnovu vrednosti Biotovog broja se može utvrditi da je u uslovima u kojima su izvođeni eksperimenti ukupan proces adsorpcije kontrolisan površinskom difuzijom u slučaju eksperimenata na aktivnom uglju NORIT SA2. Adsorpcija na aktivnom uglju DARCO pretežno je kontrolisana spoljašnjom difuzijom ali je za opisivanje adsorpcionog procesa neophodno uzeti u obzir i površinsku difuziju.
- Molekulski parametar $\log P_{OW}$ se pokazao korisnim za predviđanje uticaja amida na ravnotežnu adsorbovanu količinu nitrofenola. Amidi sa pozitivnim vrednostima logaritma koeficijenta raspodele smanjuju adsorpciju nitrofenola, dok amidi sa negativnim ili vrednostima bliskim nuli nemaju značajan uticaj na adsorpciju nitrofenola.
- Amidi pored uticaja na ravnotežne parametre adsorpcije nitrofenola pokazuju uticaj i na difuzioni proces. Uticaj na difuziju i adsorpcioni kapacitet nitrofenola nisu nužno međusobno povezani i može se pretpostaviti da amidi koji ne utiču na adsorbovanu količinu nitrofenola mogu da utiču na njegovu difuziju i obrnuto.
- Na osnovu vrednosti difuzionih koeficijenata i na osnovu utvrđenih karakteristika aktivnih ugljeva može se pretpostaviti da je osnovni mehanizam uticaja amida na adsorbovanu količinu nitrofenola kompeticija za aktivna mesta.

- Utvrđeni uticaj amida na film difuziju može biti naznaka da neki od njih mogu da utiču na debljinu hidrodinamičkog sloja oko čestice aktivnog uglja ili da dolazi do međumolekulskih interakcija između molekula amida i nitrofenola u hidrodinamičkom sloju.
- Prilikom ispitivanja uticaja granulacije primećeno je da amidi imaju jači uticaj na sniženje adsorpcionog kapaciteta PNP-a prilikom adsorpcije na većoj granulaciji (D12-20).
- Afinitet prema adsorpciji nitrofenola na uglju NORIT SA2 opada prema redosledu PNP > TNP > DNP. Adsorpcioni kapaciteti i dipolni momenti nitrofenolnih anjona se odnose prema obrnutom redosledu.
- Za aktivni ugalj NORIT SA2 nije primećena zavisnost adsorpcionog kapaciteta nitrofenola od broja nitro grupa u molekulu. Za opisivanje adsorpcije nitrofenola na aktivnim ugljevima neophodno je uzeti u obzir veći broj faktora koji uključuju distribuciju pora kod adsorbenta, pH rastvora, sterne efekte, disperzione sile, donor-akceptorske i odbojne elektrostatičke interakcije, formiranje intramolekulskih vodoničnih veza, formiranje vodoničnih veza sa susednim adsorbovanim molekulima ili površinskim kiseoničnim grupama, kao i simetriju molekula.

Rezultati dobijeni u ovom radu daju doprinos boljem razumevanju uticaja koje NOM može da ima na adsorpciju nitrofenolnih polutanata na aktivnim ugljevima u procesu tretmana vode. Amidi su se pokazali kao dobar model AOM-a, a budući da u literaturi nema puno podataka o adsorpciji amida ovo istraživanje predstavlja dobru osnovu za dalja ispitivanja uticaja organske materije na adsorpciju polutanata. Primena računarskih metoda molekulskog modelovanja se pokazala korisnom za dobijanje parametara molekula važnih za adsorpciju. Konkretno, izračunavanje vrednosti $\log P_{OW}$ vrednosti organskog molekula može da bude važan podatak za predviđanje adsorpcionog afiniteta jedinjenja prema aktivnom uglju. Utvrđivanje difuzionih parametara nitrofenola daje značajne informacije o faktorima koji mogu da utiču na adsorpciju. Poznavanje vrednosti difuzionih parametara i Biotovog broja je posebno važno za utvrđivanje uticaja NOM-a.

6. SUMMARY

This PhD thesis deals with factors that can affect the process of adsorption of nitrophenol on activated carbon. One of the dissertation's goals was the examination of influences of physical-chemical properties of amides (as a model of low molecular mass algal organic matter) on nitrophenol adsorption. The results of analyses of 4-nitrophenol adsorption alone on NORIT activated carbon were compared with the results of 4-nitrophenol adsorption in bicomponent systems with structurally different amides. The second of the examined influences is the effect of the size of activated carbon particles combined with interfering organic matter (amides) on the efficiency of nitrophenol removal from water. This phase of research involved tracking the 4-nitrophenol adsorption in monocomponent and bicomponent systems with amides on two granulations of DARCO activated carbon. The third goal of this dissertation was to investigate the influences of structural and physical-chemical properties of nitrophenols themselves on the efficiency of their removal from water in the presence of interfering molecules. Nicotinamide had been used as the algal organic matter model substance.

Results obtained in adsorption experiments were fitted using kinetic, diffusion and isotherm models. Obtained parameters of the models used, combined with established properties of studied activated carbons and adsorbates, had provided meaningful information on the mechanism of adsorption and the factors that can affect nitrophenol adsorption in the presence of low molecular mass algal organic matter.

The results described above lead to the following conclusions:

- Diffusion models used in this research had proven adequate for studying adsorption in the presence of amides. Frequently used approximation that diffusion coefficients set for substance adsorption in monocomponent systems apply to adsorption of those substances in multicomponent systems as well had been proven false for the systems studied here.
- The Weber-Morris model of intra-particle diffusion often used to establish diffusion steps in adsorption on heterogeneous carbonaceous materials is

unsuitable for use in describing the adsorption process in a way that is normally used in literature, and can lead to incorrect conclusions.

- Adsorption kinetics of examined nitrophenols and amides on NORIT SA2 activated carbon is best described using a pseudo-second order reaction model, while in the case of activated carbon DARCO kinetics were better described using a pseudo-first order reaction model.

- The adsorption equilibrium on NORIT SA2 activated carbon is adequately described using Langmuir's, Freundlich's and Dubinin-Radushkevich's isotherm equation models, with Langmuir's isotherm providing the best results. In granulated carbons of the DARCO type Freundlich's adsorption isotherm had provided the best fit for the experimental data.

- Based on the value of the Biot number, it can be established that, in the conditions in which the experiments had been conducted, the entire adsorption process on NORIT SA2 activated carbon was controlled by surface diffusion. The adsorption on DARCO activated carbon was mostly controlled by external diffusion, but the surface diffusion also needs to be taken into account when describing the adsorption process.

- Molecular parameter $\log P_{OW}$ had proven useful in predicting the influence of amides on the adsorption capacity of nitrophenols. Amides with a positive value of the $\log P_{OW}$ reduce the adsorption of nitrophenols, while the amides with negative or close to zero values of $\log P_{OW}$ had no notable influence.

- Beside the influence on the equilibrium parameters of adsorption, amides also affect the diffusion process. The influences on adsorption capacity and diffusion of nitrophenol are not necessarily connected, and it can be assumed that amides that do not affect the amount of adsorbed nitrophenols can affect their diffusion, and vice versa.

- Based on the values of diffusion coefficients and the established properties of activated carbons it can be assumed that competition for active sites appears to be the basic mechanism by which amides affect nitrophenol adsorption.

- The established influence of amides on film diffusion could be an indicator

that some of them can affect the thickness of the hydrodynamic layer around the activated carbon particle, or that there are intermolecular interactions between amide and nitrophenol molecules in the hydrodynamic layer.

- In addition, it was observed that amides have an increased influence on the adsorption capacity reduction of 4-nitrophenol on higher carbon granulations (D12-20).
- The adsorption affinities of nitrophenols on NORIT SA2 carbon decrease in the order of 4-nitrophenol > 2,4,6-trinitrophenol > 2,4-dinitrophenol. The adsorption capacities and the dipole moments of nitrophenol anions are changing in the reverse order.
- With NORIT SA2 activated carbon, no dependency was shown between nitrophenol adsorption capacity and the number of nitro groups in a molecule. In describing nitrophenol adsorption on activated carbons it is necessary to take into account a number of factors, including pore distribution, pH of the solution, steric effects, dispersion forces, donor-acceptor and repulsion electrostatic interactions, formation of intermolecular hydrogen bonds etc.

Finally, it can be concluded that the obtained results contribute to better understanding of the influences natural organic matter can have on adsorption of nitrophenol pollutants on activated carbons in water treatment. Amides have proven a suitable algal organic matter model substances, and since the literature on amide adsorption is scarce this thesis may provide a sound basis for further research of the influences of organic matter on pollutant adsorption.

7. LITERATURA

- Ahmaruzzaman, Md., 2008. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 143, 48–67.
- Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M., Majeda, M.A.M., Ahmad, M.N.M., Allen, S., 2009. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study. *J. Haz. Mat.* 165, 589–598.
- Álvarez-Torrellasa, S., Martín-Martínez, M., Gomes, H.T., Ovejero, G., 2017. Enhancement of *p*-nitrophenol adsorption capacity through N₂-thermal-based treatment of activated carbons. *Appl. Surf. Sci.* 414, 424–434.
- Arnold, D., Plank, C., Erickson, E., Pike, F., 1958. Solubility of Benzene in Water. *Industrial & Engineering Chemistry Chemical & Engineering Data Series. Ind. Eng. Chem.: Chem. Eng. Data Ser.* 3, 253–256.
- Badruzzaman, M., Westerhoff, P., Knappe, D.R.U., 2004. Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Res.* 38, 4002–4012.
- Bansal, R.C., Goyal, M., 2005. *Activated carbon adsorption*, Taylor & Francis Group, Boca Raton. ISBN: 0824753445.
- Barton, S.S., Evans, M.J.B., Halliop, E., MacDonald, J.A.F., 1997. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon* 35, 1361–1366.
- Bhatnagar, A., Mika Sillanpää, M., 2017. Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption – A review. *Chemosphere* 166, 497–510.
- Biniak, S., Szymański, G., Siedlewski, Świątkowski, A., 1997. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon* 35, 1799–1810.
- Bolster, C.H., Hornberger, G.M., 2007. On the Use of Linearized Langmuir Equations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 71, 1796–1806.
- Boyd, S.A., 1982. Adsorption of substituted phenols by soil. *Soil Sci.* 134, 337–343.

- Buchholz, K.D., Pawliszyn, J., 1994. Optimization of Solid-Phase Microextraction Conditions for Determination of Phenols. *Anal. Chem.* 66, 160–167.
- Centrone, A., Brambilla, L., Renouard, T., Gherghel, L., Mathis, C., Müllen, K., Zerbi G., 2005. Structure of new carbonaceous materials: The role of vibrational spectroscopy. *Carbon* 43, 1593–1609.
- Cheung, W.H., Szeto, Y.S., McKay, G., 2007. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan, *Biores. Tech.* 98, 2897–2904.
- Chiou, C.T., Cheng, J., Hung, W.-N., Chen, B., Lin, T.-F., 2015. Resolution of adsorption and partition components of organic compounds on black carbons. *Environ. Sci. and Technol.* 49, 9116–9123.
- Choy, K.K.H., Porter, J.F., McKay, G., 2004. Film-surface diffusion during the adsorption of acid dyes onto activated carbon. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 1181–1188.
- Condon, J.B., 2006. *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory.* Elsevier, Amsterdam.
- Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere* 58, 1049–1070.
- Dasgupta, A., Matos, J., Muramatsu, H., Ono, Y., Gonzalez, V., Liu, H., Rotella, C., K. Fujisawa, K., Cruz-Silva, R., Hashimoto, Y., Endo, M., Kaneko, K., Radovic, L.R., Terrones, M., 2018. Nanostructured carbon materials for enhanced nitrobenzene adsorption: Physical vs. chemical surface properties. *Carbon* doi: 10.1016/j.carbon.2018.07.045.
- Dávila-Guzman, N.E., Cerino-Córdova, F.J., Diaz-Flores, P.E., Rangel-Mendez, J.R., Sánchez-González, M.N., Soto-Regalado, E., 2012. Equilibrium and kinetic studies of ferulic acid adsorption by Amberlite XAD-16. *Chem. Eng. J.* 183, 112–116.
- de Luna, M.D.G., Samaniego, M.L., Ong, D.C., Wan, M.-W., Lu, M.-C., 2018. Kinetics of sulfur removal in high shear mixing-assisted oxidative-adsorptive desulfurization of diesel. *J. Clean. Prod.* 178, 468–475.

- Deliyanni, E.A., Kyzas, G.Z., Triantafyllidis, K.S., Matis, K.A., 2015. Activated carbons for the removal of heavy metal ions: a systematic review of recent literature focused on lead and arsenic ions. *Open Chem.* 13, 699–708.
- Deng, F., Zhong, F., Lin, D., Zhao, L., Liu, Y., Huang, J., Luo, X., Luo, S., 2017. One-step hydrothermal fabrication of visible-light-responsive AgInS₂/SnIn₄S₈ heterojunction for highly-efficient photocatalytic treatment of organic pollutants and real pharmaceutical industry wastewater. *Appl. Catal. B Environ.* 219, 163–172.
- Derylo-Marczewska, A., Blachnio, M., Marczewski, A.W., Seczkowska, M., Tarasiuk, B., 2019. Phenoxyacid pesticide adsorption on activated carbon – Equilibrium and kinetics. *Chemosphere* 214, 349–360.
- Derylo-Marczewska, A., Blachnio, M., Marczewski, A.W., Swiatkowski, A., Buczek, B., 2017. Adsorption of chlorophenoxy pesticides on activated carbon with gradually removed external particle layers. *Chem. Eng. J.* 308, 408–418.
- Despotović, V., Kordić, B., Kovačević, M., Petrović, S., Jović, B., 2019. Investigation of N–H···O interactions in N-monosubstituted caproamide – Ether systems: FT–IR and FT–NIR spectroscopic study. *J. Mol. Struct.* 1181, 19–24.
- Dimitrova, Y., Daskalova, L.I., 2009. Theoretical study of the vibrational spectra of the hydrogen-bonded systems between pyridine-3-carboxamide (nicotinamide) and DMSO. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 71, 1720–1727.
- Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., 2012. Analysis of mass transfer kinetics in the biosorption of synthetic dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles. *Biochem. Eng. J.* 68, 85–90.
- Fanning, P.E., Vannice, M.A., 1993. A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon* 31, 721–730.
- Faust, S.D., Aly, O.M., 1987. *Adsorption Processes for Water Treatment*, Butterworth, Stoneham.

- Fideles, R.A., Ferreira, G.M.D., Teodoro, F.S., Adarme, O.F.H., da Silva, L.H.M., Gil, L.F., Gurgel, L.V.A., 2018. Trimellitated sugarcane bagasse: A versatile adsorbent for removal of cationic dyes from aqueous solution. Part I: Batch adsorption in a monocomponent system. *J. Colloid Interf. Sci.* 515, 172–188.
- Filella, M., 2009. Freshwaters: which NOM matters? *Environ. Chem. Lett.* 7, 21–35.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156, 2–10.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery Jr., J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A., Gaussian 03, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- Getzen, F.W., Ward, T.M., 1969. A Model for the Adsorption of Weak Electrolytes on Solids as a Function of pH: I. Carboxylic Acid-Charcoal Systems. *Colloid Interf. Sci.* 31, 441–453.
- González Martín, M.L., Valenzuela Calahorro, C., Gómez Serrano V., 1991. *p*-Nitrophenol adsorption from aqueous solution on carbon black. temperature effect. *Langmuir* 7, 1296–1298.

- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5, 212–223.
- Hamdaouia, O., Naffrechoux, E., 2007. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters. *J. Hazard. Mater.* 147, 401–411.
- Hamidouche, S., Bouras, O., Zermane, F., Cheknane, B., Houari, M., Debord, J., Harel, M., Bollinger, J.-C., Baudu, M., 2015. Simultaneous sorption of 4-nitrophenol and 2-nitrophenol on a hybrid geocomposite based on surfactant-modified pillared-clay and activated carbon, *Chem. Eng. J.* 279, 964–972.
- Hand, D.W., Crittenden, J.C., ASCE, M., Thacker, W.E., 1983. User-Oriented Batch Reactor Solutions to the Homogeneous Surface Diffusion Model. *J. Environ. Eng.* 109, 82–101.
- He, J., Li, Y., Cai, X., Chen, K., Zheng, H., Wang, C., Zhang, K., Lin, D., Kong, L., Liu, J., 2017. Study on the removal of organic micropollutants from aqueous and ethanol solutions by HAP membranes with tunable hydrophilicity and hydrophobicity. *Chemosphere* 174, 380–389.
- Hepplewhite, C., Newcombe, G., Knappe, D.R.U., 2004. NOM and MIB, who wins in the competition for activated carbon adsorption sites? *Water Sci. Tech.* 49, 257–265.
- Hnatukova, P., Kopecka, I., Pivokonsky, M., 2011. Adsorption of cellular peptides of *Microcystis aeruginosa* and two herbicides onto activated carbon: effect of surface charge and interactions. *Water Res.* 45, 3359–3368.
- Ho, Y.S., 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* 136, 681–689.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process. Biochem.* 34, 451–465.
- Huang, J., Graham, M., Templeton, R., Zhang, Y., Colins, C., Nieuwenhujisen, M., 2009. A comparison of the role of two blue-green algae in THM and HAA formation. *Water Res.* 43, 3009–3018.

- HyperChem (TM) Professional 7.51, Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
- Ji, L., Chen, W., Zheng, S., Hu, Z., Zhu, D., 2009. Adsorption of sulfonamide antibiotics to multiwalled carbon nanotubes. *Langmuir* 25, 11608–11613.
- Jović, B., Nikolić, A., Petrović, S., 2013. FTIR spectroscopic study of hydrogen bonding and solvent induced frequency shifts of N-tert-butylacetamide. *J. Mol. Struct.* 1044, 140–143.
- Jović, B., Petrović, S., Kordić, B., Kovačević, M., 2018. FTIR spectroscopic study of possible interactions of N-tert-butylformamide with ethers. *J. Mol. Struct.* 1171, 62–68.
- Karami, S., Zeynizadeh, B., 2019. Reduction of 4-nitrophenol by a disused adsorbent: EDA-functionalized magnetic cellulose nanocomposite after the removal of Cu²⁺. *Carbohydr. Polym.* 211, 298–307.
- Klotz, I.M., Franzen, J.S., 1962. Hydrogen Bonds between Model Peptide Groups in Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3461–3466.
- Ko, D.C.K., Porter, J.F., McKay, G., 2001. Film-pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char. *Water Res.* 35, 3876–3886.
- Kopecka, I., Pivokonsky, M., Pivokonska, L., Hnatukova, P., Safarikova, J., 2014. Adsorption of peptides produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* onto granular activated carbon. *Carbon* 69, 595–608.
- Kordić, B., Kovačević, M., Sloboda, T., Vidović, A., Jović, B., 2017. FT-IR and NIR spectroscopic investigation of hydrogen bonding in indole-ether systems. *J. Mol. Struct.* 1144, 159-165.
- Kothawala, D.N., Köhler, S.J., Östlund, A., Wiberg, K., Ahrens, L., 2017. Influence of dissolved organic matter concentration and composition on the removal efficiency of perfluoroalkyl substances (PFASs) during drinking water treatment. *Water Res.* 121, 320–328.
- Kragulj, M., Tričković, J., Kukovec, A., Jović, B., Molnar, J., Rončević, S., Kónya, Z., Dalamcija, B., 2015. Adsorption of chlorinated phenols on multiwalled carbon nanotubes, *RSC Adv.* 5 24920–24929.

- Kumar, K.V., 2006. A note on the comments by Dr. Y.S. Ho on “Remediation of soil contaminated with the heavy metal (Cd²⁺)”, *J. Hazard. Mater.* B136, 993–994.
- Kupeta, A.J.K., Naidoo, E.B., Ofomaja, A.E., 2018. Kinetics and equilibrium study of 2-nitrophenol adsorption onto polyurethane cross-linked pine cone biomass. *J. Clean. Prod.* 179, 191–209.
- Lazzarini, A., Piovano, A., Pellegrini, R., Agostini, G., Rudić, S., Lamberti, C., Groppo E., 2016. Graphitization of activated carbons: a molecular-level investigation by INS, DRIFT, XRD and Raman techniques. *Phys. Procedia* 85, 20–26.
- Lee, D.-J., Cheng, Y.-L., Wong, R.-J., Wang, X.-D., 2018. Adsorption removal of natural organic matters in waters using biochar. *Bioresour. Tech.* 260, 413–416.
- Leon y Leon, C.A., Solar, J.M., Calemma, V., Radovic L.R., 1992. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon* 30, 797–811.
- Li, Q., Snoeyink, V.L., Mariñas, B.J., Campos, C., 2003. Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight. *Water Res.* 37, 4863–4872.
- Liu, H., Pan, X., Chen, J., Qi, Y., Qu, R., Wang, Z., 2019. Kinetics and mechanism of the oxidative degradation of parathion by Ferrate(VI). *Chem. Eng. J.* 365, 142–152.
- Liu, J.C., Huang, C.P., 1992. Adsorption of some substituted phenols onto hydrous ZnS(s). *J. Colloid Interface Sci.* 153, 167–176.
- Liu, Z., Du, J., Qiu, C., Huang, L., Ma, H., Shen, D., Ding, Y., 2009. Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold. *Electrochem. Commun.* 11, 1365–1368.
- Lu, Q., Sorial, G.A., 2009. A comparative study of multicomponent adsorption of phenolic compounds on GAC and ACFs. *J. Hazard. Mater.* 167, 89–96.
- Mahmoud, M.E., Nabil, G.M., 2017. Nano zirconiumsilicate coated manganese dioxide nano- particles: microwave-assisted synthesis, process optimization,

- adsorption isotherm, kinetic study and thermodynamic parameters for removal of 4-nitrophenol. *J. Mol. Liq.* 240, 280–290.
- Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F., 2006. Activated carbon, Elsevier Science & Technology Books.
- Martin-Martinez, M., Barreiroa, M.F.F., Silva, A.M.T., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., Gomes, H.T., 2017. Lignin-based activated carbons as metal-free catalysts for the oxidative degradation of 4-nitrophenol in aqueous solution. *Appl. Catal. B Environ.* 219, 372–378.
- Marzbalia, M.H., Esmaili, M., Abolghasemi, H., Marzbali, M.H., 2016. Tetracycline adsorption by H₃PO₄-activated carbon produced from apricot nut shells: A batch study. *Process. Saf. Environ.* 102, 700–709.
- Mathews, A.P., Weber, W.J., 1976. Effects of external mass transfer and intra-particle diffusion on adsorption rates in slurry reactors. *AIChE Symp. Ser.* 73, 91–107.
- Matsui, Y., Fukuda, Y., Inoue, T., Matsushita, T., 2003. Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption. *Water Res.* 37, 4413–4424.
- McKay, G., Otterburn, M.S., Sweeney, A.G., 1980. The removal of color from effluent using various adsorbents III silica: rate processes. *Water Res.* 14, 15–20.
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.* 46, 38–48.
- Michael-Kordatou, I., Michael, C., Duan, X., He, X., Dionysiou, D. D., Mills, M.A., Fatta-Kassinos, D., 2015. Dissolved effluent organic matter: characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications. *Water Res.* 77, 213–248.
- Mijangos, F., Navarro, A., Jodra, Y., 2001. Kinetic Analysis of Phenol Adsorption from Aqueous Systems. *Can. J. Chem. Eng.* 79, 737–743.

- Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Lopez-Ramón, M.V., Carrasco-Marín, F., 1995. Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal. *Carbon* 33, 845–851.
- Müller, G., Radke, C.J., Prausnitz, J.M., 1980. Adsorption of weak organic electrolytes from aqueous solution on activated carbon. Effect of pH. *J. Phys. Chem.* 84, 369.
- Munson-McGee, S.H., Mannarswamy, A., Andersen, P.K., 2011. D-optimal designs for sorption kinetic experiments: Cylinders. *J. Food Eng.* 104, 202–207.
- Muthukkumaran, A., Aravamudan, K., 2017. Combined Homogeneous Surface Diffusion Model – Design of experiments approach to optimize dye adsorption considering both equilibrium and kinetic aspects. *J. Environ. Manage.* 204, 424–435.
- Noh, J., Schwarz, J., 1990. Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons. *Carbon* 28, 675–682.
- Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C., Matsuda, H., 2004. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *J. Colloid Interface Sci.* 279, 341–350.
- Pan, F., Zhao, X., Permual, S., Waigh, T.A., Lu, J.R., 2010. Interfacial dynamic adsorption and structure of molecular layers of peptide surfactants. *Langmuir* 26 (8), 5690–5696.
- Park, Y., Ayoko, G.A., Horváth, E., Kurdi, R., Kristof, J., Frost, R.L., 2013. Structural characterisation and environmental application of organoclays for the removal of phenolic compounds. *J. Colloid Interface Sci.* 393, 319–334.
- Pimental, G.C., McClellan, A.L., 1960. *The Hydrogen Bond*, W.H. Freeman and Co., San Francisco, California.
- Quek, S.Y., Al-Duri, B., 2007. Application of film-pore diffusion model for the adsorption of metal ions on coir in a fixed-bed column. *Chem. Eng. Process.* 46, 477–485.

- Quinlivan, P.A., Li, L., Knappe, D.R.U., 2003. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Res.* 39, 1663–1673.
- Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menéndez, J.A., Leon y Leon, C.A., Scaroni, A.W., 1997. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron- withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon* 35, 1339–1348.
- Repo, E., Malinen, L., Koivula, R., Harjula, R., Sillanpää, M., 2011. Capture of Co(II) from its aqueous EDTA-chelate by DTPA-modified silica gel and chitosan. *J. Hazard. Mater.* 187, 122–132.
- Rodrigues, C.S.D., Soares, O.S.G.P., Pinho, M.T., Pereira, M.F.R., Madeira, L.M., 2017. *p*-Nitrophenol degradation by heterogeneous Fenton's oxidation over activated carbon-based catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 219, 109–122.
- Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., 1998., Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 76–77, 271–294.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., 1999. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic press, London.
- Schulten, H. R., Schnitzer, M., 1993. A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften* 80, 29–30.
- Schwaab, M., Steffani, E., Barbosa-Coutinho, E., Severo Júnior, J.B., 2017. Critical analysis of adsorption/diffusion modelling as a function of time square root, *Chem. Eng. Sci.* 173, 179–186.
- Schwarzenbach, R.P., Stierli, R., Folsom, B.R., Zeyer, J., 1988. Compound Properties Relevant for Assessing the Environmental Partitioning of Nitrophenols. *Environ. Sci. Technol.* 22, 83–92.
- Sellaoui, L., Lima, E.C., Dotto, G.L., Lamine, A.B., 2017. Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: Equilibrium and positional entropy studies. *J. Mol. Liq.* 234, 375–381.
- Sepehrian, H., Fasihi, J., Mahani, M.K., 2009. Adsorption Behavior Studies of Picric Acid on Mesoporous MCM-41. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 6772–6775.

- Shao, L., Huang, J., 2017. Controllable synthesis of N-vinylimidazole-modified hyper-cross-linked resins and their efficient adsorption of *p*-nitrophenol and *o*-nitrophenol. *J. Colloid Interface Sci.* 507, 42–50.
- Shimizu, Y., Ateia, M., Yoshimura, C., 2018. Natural organic matter undergoes different molecular sieving by adsorption on activated carbon and carbon nanotubes. *Chemosphere* 203, 345–352.
- Shukla, M., Srivastava, N., Saha, S., 2012. Investigation of ground state charge transfer complex between paracetamol and *p*-chloranil through DFT and UV–visible studies. *J. Mol. Struct.* 1021, 153–157.
- Simonin, J.-P., 2016. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chem. Eng. J.* 300, 254–263.
- Spaltro, A., Simonetti, S., Torrellase, S.A., Rodrigueze, J.G., Ruiz, D., Juan, A., Allegretti, P., 2018. Adsorption of bentazon on CAT and CARBOPAL activated carbon: Experimental and computational study. *Appl. Surf. Sci.* 433, 487–501.
- Streat, M., Patrick, J.W., Camporro Perez, M.J., 1995. Sorption of phenol and *p*-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *Water Res.* 29, 467–472.
- Subashchandrabose, S.R., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., Naidu, R., 2012. *p*-Nitrophenol toxicity to and its removal by three select soil isolates of microalgae: the role of antioxidants. *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 1980–1988.
- Summers, R.S., Haist, B., Kohler, J., Ritz, J., Zimmers, G., Sontheimer, H., 1989. The influence of background organic matter on GAC adsorption. *J. Am. Water Works Assoc.* 81 (5), 66–72.
- Sun, Y., Zhou, J., Cai, W., Zhao, R., Yuan, J., 2015. Hierarchically porous NiAl-LDH nanoparticles as highly efficient adsorbent for *p*-nitrophenol from water. *Appl. Surf. Sci.* 349, 897–903.
- Suresh, S., Srivastava, V.C., Mishra, I.M., 2011. Adsorption of Hydroquinone in Aqueous Solution by Granulated Activated Carbon. *J. Environ. Eng.* 137, 1145–1157.

- To, P.C., Mariñas, B.J., Snoeyink, V.L., Ng, W.L., 2008. Effect of pore-blocking background compounds on the kinetics of trace organic contaminant desorption from activated carbon. *Environ. Sci. Tech.* 42, 4825–4830.
- Traegner, U.K., Suidan, M.T., 1989. Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption. *Wat. Res.* 23, 267–273.
- Traegner, U.K., Suidan, M.T., 1989. Parameter Evaluation for Carbon Adsorption. *J. Environ. Eng.* 115, 109–128.
- Tran, H.N., You, S.J., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H.P., 2017. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res.* 120, 88–116.
- Ullrich, H.-J., Stone, A., 1989. Oxidation of chlorophenols adsorbed to manganese oxide surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 23, 421–428.
- Uslu, H., Demir, G., 2010. Adsorption of Picric Acid from Aqueous Solution by the Weakly Basic Adsorbent Amberlite IRA-67. *J. Chem. Eng. Data* 55, 3290–3296.
- Viegas, R.M.C., Campinas, M., Costa, H., Rosa, M.J., 2014. How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes. *Adsorption* 20, 737–746.
- Walter, W.J., 1984. Evolution of a Technology. *J. Environ. Eng.* 110 (1984) 899–917.
- Watt, W.D., 1966. Release of dissolved organic material from the cells of phytoplankton populations. *Proc. Royal Soc. Lond., Ser. B: Biol. Sci.* 164, 521–551.
- Weber, W.J., Smith, E.H., 1987. Simulation and design models for adsorption processes. *Environ. Sci. Technol.* 21, 1040–1050.
- Wi-Afedzi, T., Yeoh, F.-Y., Yang, M.-T., Yip, A.C.K., Lin, K.-Y.A., 2019. A comparative study of hexacyanoferrate-based Prussian blue analogue nanocrystals for catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Sep. Purif. Technol.* 218, 138–145.
- Worch, E., 2012. *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling.* Walter de Gruyter, Berlin/Boston.

- Wu, Z., Yuan, X., Zhong, H., Wang, H., Zeng, G., Chen, X., Wang, H., Zhang, L., Shao, J., 2016. Enhanced adsorptive removal of p-nitrophenol from water by aluminum metal-organic framework/reduced graphene oxide composite. *Sci. Rep.* 6, 25638.
- Xue, G., Gao, M., Gu, Z., Luo, Z., Hu, Z., 2013. The removal of p-nitrophenol from aqueous solutions by adsorption using gemini surfactants modified montmorillonites. *Chem. Eng. J.* 218, 223–231.
- Yagmur, E., Turkoglu, S., Banford, A., Aktas, Z., 2017. The relative performance of microwave regenerated activated carbons on the removal of phenolic pollutants. *J. Clean. Prod.* 149, 1109–1117.
- Yao, C., Chen, T., 2017. A film-diffusion-based adsorption kinetic equation and its application. *Chem. Eng. Res. Des.* 119, 87–92.
- Yu, F., Wu, Y., Ma, J., 2012. Influence of the pore structure and surface chemistry on adsorption of ethylbenzene and xylene isomers by KOH-activated multi-walled carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater.* 237–238, 102–109.
- Z-Flores, E., Abatal, M., Bassam, A., Trujillo, L., Juarez-Smith, P., Hamzaoui, Y.E., 2017. Modeling the adsorption of phenols and nitrophenols by activated carbon using genetic programming. *J. Clean. Prod.* 161, 860–870.
- Zhang, J., Shi, B., Li, T., Wang, D., 2013. Adsorption of methyl parathion on PAC from natural waters: the effect of NOM on adsorption capacity and kinetics. *Adsorption* 19, 91–99.
- Zhang, Q., Crittenden, J., Hristovski, K., Hand, D., Westerhoff, P., 2009. User-oriented batch reactor solutions to the homogeneous surface diffusion model for different activated carbon dosages. *Water Res.* 43, 1859–1866.
- Zhang, S., Shao, T., Karanfi, T., 2011. The effects of dissolved natural organic matter on the adsorption of synthetic organic chemicals by activated carbons and carbon nanotubes. *Water Res.* 45, 1378–1386.
- Zheng, H., Guo, W., Li, S., Chen, Y., Wu, Q., Feng, X., Yin, R., Ho, S.H., Ren, N., Chang, J.-S., 2017. Adsorption of p-nitrophenols (PNP) on microalgal biochar: analysis of high adsorption capacity and mechanism. *Bioresour. Technol.* 244, 1456–1464.

Zhou, H., Hu, L., Wan, J., Yang, R., Yu, X., Li, H., Chen, J., Wang, L., Lu, X., 2016. Microwave- enhanced catalytic degradation of p-nitrophenol in soil using MgFe_2O_4 . *Chem. Eng. J.* 284, 54–60.

8. BIOGRAFIJA

Branko Kordić je rođen 29.07.1988. u Novom Sadu. 2007. godine završava gimnaziju Jovan Jovanović Zmaj u Novom Sadu i iste godine upisuje Prirodno-matematički fakultet, Univerziteta u Novom Sadu, smer Opšta hemija. 2010. godine učestvuje u programu stručnog usavršavanja studenata hemije iz oblasti hemijske tehnologije na Graz University of Technology (TU Graz), Austrija. Master studije završava 2012. godine i stiče zvanje diplomirani



hemičar-master organske hemije nakon odbranjene teme pod nazivom *Mikrotalasno stimulisana redukcija individualnih naftenskih kiselina*. Iste godine upisuje doktorske akademske studije hemije na Katedri za fizičku hemiju pod mentorstvom vanr. prof. dr Branislava Jovića.

U toku doktorskih studija učestvovao je u izvođenju vežbi iz više predmeta: Fizička hemija 1, Hemijska veza i struktura molekula, Fizička hemija za smer molekularni biolog, Primenjena infracrvena spektroskopija, Hemija okoline.

Koautor je 9 radova objavljenih u časopisima međunarodnog značaja i većeg broja saopštenja na konferencijama.

Član je Srpskog hemijskog društva.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:
RBR

Identifikacioni broj:
IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija
TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal
TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija
VR

Ime i prezime autora: MSc Branko Kordić
AU

Mentor: dr Branislav Jović,
MN vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta,
Univerziteta u Novom Sadu

Naslov rada: Ispitivanje uticaja odabranih amida na adsorpciju nitro
NR derivata fenola iz vodene sredine na aktivnom uglju

Jezik publikacije: Srpski (latinica)
JP

Jezik izvoda: Srpski/engleski
JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija
ZP

Uže geografsko područje: Vojvodina
UGP

Godina: 2019.
GO

Izdavač: Autorski reprint
IZ

Mesto i adresa: Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne
MA sredine, Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja
Obradovića 3, Novi Sad

Fizički opis rada: Broj poglavlja: 8; Stranica: 133; Literaturnih citata: 131;
FO Tabela: 26; Slika: 32;

Naučna oblast: Hemija
NO

Naučna disciplina: Fizička hemija
ND

Predmetna odrednica, ključne reči:
PO

UDK**Čuva se:**
ČUU biblioteci Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, PMF, Novi Sad,
Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad**Važna napomena:**

Nema

VN

Izvod:

IZ

U radu je ispitan uticaj amida kao modela AOM-a (Algalne organske materije) na adsorpciju nitrofenola iz vodene sredine na aktivnom uglju. Istraživanje se sastojalo iz tri faze: ispitivanje uticaja karateristika amida na adsorpciju nitrofenola, ispitivanje uticaja granulacije na adsorpciju nitrofenola u prisustvu amida i ispitivanje karakterisitka samih nitrofenola na adsorpciju u prisustvu amida. Pre ispitivanja adsorpcije u dvokomponentnim sistemima ispitana je adsorpcija jednokomponentnih sistema 4-nitrofenola, 2,4-dinitrofenola i 2,4,6-trinitrofenola, kao i amida N-metilbenzamid, nikotinamida i N-benzilbenzamida na komercijalnim aktivnim ugljevima NORIT SA2 i dve granulacije aktivnog uglja DARCO. Aktivni ugljevi su ispitani metodom FTIR spektroskopije, SEM analizom, analizom površine adsorpcijom azota na niskoj temperaturi i određivanjem tačke nultog naelektrisanja. Urađena je geometrijska optimizacija modela molekula ispitivanih nitrofenola i amida i izračunati su molekularni parametri. Uticaj amida kao modela AOM-a je ispitan korišćenjem različitih ravnotežnih i difuzionih adsorpcionih modela. Kao kriterijum za određivanje najsprije adsorpcione faze korišćen je Biotov broj. Adsorpcioni parametri dobijeni u eksperimentima sa dvokomponentnim sistemima su upoređivani sa parametrima dobijenim za adsorpciju samih nitrofenola. 25. 05. 2017.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća:

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

KO

Predsednik:dr Ljiljana Jovanović, redovni profesor,
Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad**Mentor:**dr Branislav Jović, vanredni profesor,
Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad**Član:**dr Jelena Tričković, vanredni profesor,
Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad

Član:

dr Tatjana Vulić, redovni profesor,
Tehnološki fakultet, Novi Sad

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE
KEYWORDS DOCUMENTATION

Accession number:
ANO
Identification number:
INO
Document type: Monography
DT
Type of record: Printed text
TR
Contents code: PhD Thesis
CC
Author: MSc Branko Kordić
AU
Mentor: Dr Branislav Jović, associate professor,
MN Faculty of Sciences, University of Novi Sad
Title: Investigation of selected amide influence on adsorption
TI of nitro derivatives of phenol on activated carbon from
water
Language of text: Serbian (Latin)
LT
Language of abstract: Serbian/English
LA
Country of publication: Republic of Serbia
CP
Locality of publication: Vojvodina
LP
Publication year: 2019
PY
Publisher: Author`s reprint
PU
Publication place: Department for Chemistry, Biochemistry and
PP Environmental Protection, Faculty of Sciences, Trg
Dositeja Obradovića 3, Novi Sad
Physical description: Chapters: 8; Pages: 133; Literature: 131; Tables 26;
PD Pictures 32;
Scientific field: Chemistry
SF
Scientific discipline: Physical Chemistry
SD
Subject, Key words
SKW
UC

Holding data: HD	Department for Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection (Library), Trg D. Obradovića 3, Novi Sad
Note: N	None
Abstract: AB	In this research influence of selected amides, as a model of AOM (Algal organic matter), on adsorption of nitrophenols from water on activated carbon has been investigated. Research is divided in three phases: investigation of influence of amide molecule characteristics on the adsorption of nitrophenols, investigation of granulation influence on nitrophenol adsorption in the presence of amide and investigation of nitrophenol characteristics that can influence adsorption in the presence of amides. Adsorption of nitrophenols and amides in single-component systems has also been carried out. Adsorption kinetics of 4-nitrophenol, 2,4-dinitrophenol, 2,4,6-trinitrophenol, N-methylbenzamide, nicotinamide and N-benzylbenzamide has also been investigated. Commercial activated carbons NORIT SA2 and two granulations of DARCO were used. Activated carbons were characterized using FTIR spectroscopy, SEM analysis, internal surface analysis using nitrogen adsorption on low temperature and determination of point of zero charge. Geometry optimization of nitrophenol and amide molecules has been carried out and different molecular parameters have been calculated. Influence of amides as AOM model has been investigated by using diffusion and equilibrium models. Biot number has been obtained in order to establish the limiting step in adsorption process. Adsorption parameters obtained in two-component adsorption systems were compared to parameters obtained for adsorption of nitrophenols alone.
Accepted on Scientific Board on:	May 25, 2017
AS	
Defended:	
DE	
Thesis Defend Board:	
DB	
President:	Dr. Ljiljana Jovanović, Full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

- Mentor: Dr. Branislav Jović, Associate professor,
Faculty of Sciences, Novi Sad
- Member: Dr. Jelena Tričković, Associate professor,
Faculty of Sciences, Novi Sad
- Member: Dr. Tatjana Vulić, Full professor,
Faculty of Technology, Novi Sad