



UNIVERZITET U NIŠU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
DEPARTMAN ZA HEMIJU



**Slobodan M. Najdanović**

**Elektrohemijska i hemijska sinteza i karakterizacija  
katalizatora i sorbenata na bazi jedinjenja bizmuta i  
njihova primena u tretmanu vode**

Doktorska disertacija

Niš, 2021.



UNIVERZITET U NIŠU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
DEPARTMAN ZA HEMIJU



**Slobodan M. Najdanović**

**Elektrohemijska i hemijska sinteza i karakterizacija  
katalizatora i sorbenata na bazi jedinjenja bizmuta i  
njihova primena u tretmanu vode**

Doktorska disertacija

Tekst ove doktorske disertacije stavlja se na uvid javnosti, u skladu sa članom 30., stav 8. Zakona o visokom obrazovanju ("Sl. glasnik RS", br. 76/2005, 100/2007 - autentično tumačenje, 97/2008, 44/2010, 93/2012, 89/2013 i 99/2014)

**NAPOMENA O AUTORSKIM PRAVIMA:**

Ovaj tekst se smatra rukopisom i samo se saopštava javnosti (član 7. Zakona o autorskim i srodnim pravima, "Sl. glasnik RS", br. 104/2009, 99/2011 i 119/2012).

**Nijedan deo ove doktorske disertacije ne sme se koristiti ni u kakve svrhe, osim za upoznavanje sa sadržajem pre odbrane.**

Niš, 2021.



UNIVERSITY OF NIŠ  
FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY



**Slobodan M. Najdanović**

**Electrochemical and chemical synthesis and  
characterization of catalysts and sorbents based on  
bismuth compounds and their application in water  
treatment**

Doctoral dissertation

Niš, 2021.

**MENTOR:**

dr Aleksandar Bojić, redovni profesor

Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju

---

**ČLANOVI KOMISIJE:**

dr Vlada Veljković, redovni profesor

Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu

---

dr Branko Matović, naučni savetnik

Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu

---

dr Milica Petrović, naučni saradnik

Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju

---

dr Nena Velinov, naučni saradnik

Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju

---

Datum odbrane \_\_\_\_\_



## ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

НИШ

## КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, <b>РБР:</b>	
Идентификациони број, <b>ИБР:</b>	
Тип документације, <b>ТД:</b>	монографска
Тип записа, <b>ТЗ:</b>	текстуални / графички
Врста рада, <b>ВР:</b>	докторска дисертација
Аутор, <b>АУ:</b>	Слободан М. Најдановић
Ментор, <b>МН:</b>	Александар ЈБ. Бојић
Наслов рада, <b>НР:</b>	Електрохемијска и хемијска синтеза и карактеризација катализатора и сорбената на бази једињења бизмута и њихова примена у третману воде
Језик публикације, <b>ЈП:</b>	српски
Језик извода, <b>ЈИ:</b>	српски
Земља публикавања, <b>ЗП:</b>	Република Србија
Уже географско подручје, <b>УГП:</b>	Србија
Година, <b>ГО:</b>	2021.
Издавач, <b>ИЗ:</b>	ауторски репринт
Место и адреса, <b>МА:</b>	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, <b>ФО:</b> (поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	9 поглавља, 154 страна; 177 цитата; 12 табела; 68 слика
Научна област, <b>НО:</b>	Хемија
Научна дисциплина, <b>НД:</b>	Примењена хемија
Предметна одредница/Кључне речи, <b>ПО:</b>	једињења бизмута, преципитација, електродепозиција, сорпција, фотокатализа, текстилне боје, реактивна плава 19 кинетика, сорпциона равнотежа
УДК	544.6 : [544.526.5 + 661.887 + 628.316] 544.6 : [54-414 + 661.887 + 628.316]
Чува се, <b>ЧУ:</b>	библиотека

<p>Важна напомена, <b>ВН:</b></p>	<p>Дисертација је део истраживања у оквиру пројеката Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије: ТР 34008 и 451-03-68/2020-14/200124. Експериментални део је рађен на Катедри за примењену хемију и хемију животне средине, Департмана за хемију, Природно-математичког факултета, Универзитета у Нишу. Неке од анализа карактеризације материјала су вршене на Факултету за техничке и природне науке, Универзитета у Гриничу, Енглеска, Технолошком факултету у Лесковцу, Универзитета у Нишу, Лабораторији за материјале Института за нуклеарне науке „Винча“, Универзитета у Београду и Хемијском факултету у Београду, Универзитета у Београду.</p>
<p>Извод, <b>ИЗ:</b></p>	<p>Циљ ове докторске дисертације је био развој хемијских и електрохемијских поступака за добијање високо ефикасних фотокатализатора и сорбената на бази једињења бизмута. Фотокатализатор на бази бизмут-оксо-цитрата је синтетисан методом преципитације уз каснији термички третман. Сорбенти на бази базних бизмут-нитрата су добијени методом катодне електродепозиције из киселог раствора <math>Bi(III)</math> јона уз накнадни термички третман. За карактеризацију материјала су примењене следеће методе: SEM-EDX, адсорпција/десорпција <math>N_2</math>, XRD, FTIR, CHNS/O и ацидо-базна анализа. Истражени су фотокаталитички и сорпциони процеси и утврђени оптимални услови за уклањање текстилне боје реактивна плава 19 (РП19). Добијени резултати су показали да се синтетисани материјали могу успешно применити за уклањање боје из реалних загађених вода и да је њихова ефикасност већа у поређењу са другим материјалима на бази једињења бизмута која се могу срести у доступној литератури.</p>
<p>Датум прихватања теме, <b>ДП:</b></p>	<p>24.05.2017.</p>
<p>Датум одбране, <b>ДО:</b></p>	
<p>Чланови комисије, <b>КО:</b></p>	<p>Председник:          _____          Члан:          _____          Члан:          _____          Члан:          _____          Члан, ментор:          _____</p>



## ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

НИШ

## KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, <b>ANO</b> :	
Identification number, <b>INO</b> :	
Document type, <b>DT</b> :	monograph
Type of record, <b>TR</b> :	textual / graphic
Contents code, <b>CC</b> :	doctoral dissertation
Author, <b>AU</b> :	Slobodan M. Najdanović
Mentor, <b>MN</b> :	Aleksandar Lj. Bojić
Title, <b>TI</b> :	Electrochemical and chemical synthesis and characterization of catalysts and sorbents based on bismuth compounds and their application in water treatment
Language of text, <b>LT</b> :	Serbian
Language of abstract, <b>LA</b> :	English
Country of publication, <b>CP</b> :	Serbia
Locality of publication, <b>LP</b> :	Serbia
Publication year, <b>PY</b> :	2021.
Publisher, <b>PB</b> :	author's reprint
Publication place, <b>PP</b> :	Niš, Višegradska 33.
Physical description, <b>PD</b> : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	9 chapters; 154 pages; 177 refereces; 12 tables; 68 pictures
Scientific field, <b>SF</b> :	Chemistry
Scientific discipline, <b>SD</b> :	Applied Chemistry
Subject/Key words, <b>S/KW</b> :	bismuth compounds, precipitation, electrodeposition, sorption, photocatalysis, textile dyes, Reactive Blue 19, kinetics, sorption equilibrium
UC	544.6 : [544.526.5 + 661.887 + 628.316] 544.6 : [54-414 + 661.887 + 628.316]
Holding data, <b>HD</b> :	library

Note, <b>N</b> :	This dissertation is a part of the research performed within the Projects of the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia: Grant No. TR 34008 and Agreement No. 451-03-68/2020-14/200124. The experimental part of this thesis was done in the Laboratory for Applied and Environmental chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Mathematics, University of Niš. Some of the analyzes of material characterization were done at the Faculty of Engineering and Science, University of Greenwich, UK, the Faculty of Technology in Leskovac, University of Niš, the Materials Science Laboratory, Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, the Faculty of Chemistry, University of Belgrade.
Abstract, <b>AB</b> :	The aim of this doctoral dissertation was to develop chemical and electrochemical procedures for obtaining highly efficient photocatalysts and sorbents based on bismuth compounds. The bismuth oxo citrate photocatalyst was synthesized by precipitation method with subsequent thermal treatment. The preparation of sorbents based on basic bismuth nitrates was performed by the method of cathodic electrodeposition from an acidic solution of Bi(III) ions with subsequent thermal treatment. Material characterization was performed by the following methods: SEM-EDX, adsorption/desorption of N <sub>2</sub> , XRD, FTIR, CHNS/O and acid-base analysis. The basic parameters of the photocatalytic and sorption process were examined and the optimal conditions for the removal of textile dye Reactive Blue 19 (RB19) were determined. The obtained results showed that the synthesized materials can be successfully applied for the removal of dye from real polluted waters and that their efficiency is higher compared to other materials based on bismuth compounds which can be found in the available literature.
Accepted by the Scientific Board on, <b>ASB</b> :	24.05.2017.
Defended on, <b>DE</b> :	
Defended Board, <b>DB</b> :	President: Member: Member: Member: Member, mentor:



## Подаци о докторској дисертацији

Ментор:	др Александар Љ. Бојић, редовни професор, Департман за Хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу
Наслов:	Електрохемијска и хемијска синтеза и карактеризација катализатора и сорбената на бази једињења бизмута и њихова примена у третману воде
Резиме:	Циљ ове докторске дисертације је био развој хемијских и електрохемијских поступака за добијање високо ефикасних фотокатализатора и сорбената на бази једињења бизмута. Фотокатализатор на бази бизмут-оксо-цитрата је синтетисан методом преципитације уз каснији термички третман. Сорбенти на бази базних бизмут-нитрата су добијени методом катодне електродепозиције из киселог раствора $\text{Bi(III)}$ јона уз накнадни термички третман. За карактеризацију материјала су примењене следеће методе: SEM-EDX, адсорпција/десорпција $\text{N}_2$ , XRD, FTIR, CHNS/O и ацидо-базна анализа. Истражени су фотокаталитички и сорпциони процеси и утврђени оптимални услови за уклањање текстилне боје реактивна плава 19 (РП19). Добијени резултати су показали да се синтетисани материјали могу успешно применити за уклањање боје из реалних загађених вода и да је њихова ефикасност већа у поређењу са другим материјалима на бази једињења бизмута која се могу срести у доступној литератури.
Научна област:	Хемија
Научна дисциплина:	Примењена хемија
Кључне речи:	једињења бизмута, преципитација, електродепозиција, сорпција, фотокатализа, текстилне боје, реактивна плава 19, кинетика, сорпциона равнотежа
УДК:	544.6 : [544.526.5 + 661.887 + 628.316] 544.6 : [54-414 + 661.887 + 628.316]
CERIF класификација:	П 003
Тип лиценце Креативне заједнице:	CC BY-NC-ND

## Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor:	dr Aleksandar Lj. Bojić, Full Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Mathematics, University of Niš
Title:	Electrochemical and chemical synthesis and characterization of catalysts and sorbents based on bismuth compounds and their application in water treatment
Abstract:	The aim of this doctoral dissertation was to develop chemical and electrochemical procedures for obtaining highly efficient photocatalysts and sorbents based on bismuth compounds. The bismuth oxo citrate photocatalyst was synthesized by precipitation method with subsequent thermal treatment. The preparation of sorbents based on basic bismuth nitrates was performed by the method of cathodic electrodeposition from an acidic solution of Bi(III) ions with subsequent thermal treatment. Material characterization was performed by the following methods: SEM-EDX, adsorption/desorption of N <sub>2</sub> , XRD, FTIR, CHNS/O and acid-base analysis. The basic parameters of the photocatalytic and sorption process were examined and the optimal conditions for the removal of textile dye Reactive Blue 19 (RB19) were determined. The obtained results showed that the synthesized materials can be successfully applied for the removal of dye from real polluted waters and that their efficiency is higher compared to other materials based on bismuth compounds which can be found in the available literature.
Scientific Field:	Chemistry
Scientific Discipline:	Applied Chemistry
Key Words:	bismuth compounds, precipitation, electrodeposition, sorption, photocatalysis, textile dyes, Reactive Blue 19, kinetics, sorption equilibrium
UDC:	544.6 : [544.526.5 + 661.887 + 628.316] 544.6 : [54-414 + 661.887 + 628.316]
CERIF Classification:	P 003
Creative Commons License Type:	CC BY-NC-ND

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su rađena na Katedri za primenjenu hemiju i hemiju životne sredine, Departmana za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, u okviru istraživačkih projekata Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije: TR 34008 „Razvoj i karakterizacija novog biosorbenta za prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda” i 451-03-68/2020-14/200124. Neke od analiza karakterizacije materijala su vršene na Fakultetu za tehničke i prirodne nauke, Univerziteta u Griniču, Engleska, Tehnološkom fakultetu u Leskovcu, Univerziteta u Nišu, Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu i Hemijskom fakultetu u Beogradu, Univerziteta u Beogradu.

Neizmerno se zahvaljujem svom mentoru dr Aleksandru Bojiću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu na savetima i nesebičnoj stručnoj pomoći i podršci koju mi je pružio tokom izrade ove disertacije, ali i tokom celokupnog studiranja.

Zahvaljujem se članovima Komisije: dr Vladi Veljkoviću, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, dr Branku Matoviću, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu, dr Milici Petrović, naučnom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu i dr Neni Velinov, naučnom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, na korisnim savetima, pomoći i sugestijama tokom izrade ove disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem dr Jeleni Mitrović, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, dr Milošu Kostiću, višem naučnom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, dr Miljani Radović Vučić, naučnom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, na stručnoj i tehničkoj pomoći i korisnim savetima koji su doprineli kvalitetu ovog rada, i dr Milanu Antonijeviću, vanrednom profesoru Fakulteta za tehničke i prirodne nauke, Univerziteta u Griniču, Engleska, na ukazanoj pomoći prilikom karakterizacije materijala.

Posebnu zahvalnost dugujem porodici i prijateljima na podršci, pomoći, strpljenju i razumevanju tokom školovanja.

**Sadržaj**

<b>1</b>	<b>Uvod .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teorijski deo .....</b>	<b>7</b>
2.1	Bizmut i jedinjenja bizmuta .....	8
2.2	Bizmut-citrat .....	10
2.3	Bazni bizmut-nitrati .....	10
2.4	Postupci sinteze jedinjenja bizmuta .....	11
2.4.1	Precipitacija .....	11
2.4.2	Elektrodepozicija .....	12
2.5	Sintetičke boje .....	19
2.5.1	RP19 .....	19
2.5.2	Primena tekstilnih boja i uticaj na životnu sredinu .....	21
2.5.3	Prečišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije .....	22
2.6	Fotokataliza u tretmanu voda .....	23
2.6.1	Mehanizam heterogene fotokatalize .....	23
2.6.2	Kinetika fotokatalitičkih procesa .....	24
2.7	Sorpcija u tretmanu voda .....	25
2.7.1	Kinetika sorpcionih procesa .....	26
2.7.2	Ravnoteža sorpcionih procesa .....	28
2.7.3	Jedinjenja bizmuta u tretmanu vode fotokatalitičkim i sorpcionim procesima .....	31
<b>3</b>	<b>Eksperimentalni deo .....</b>	<b>33</b>
3.1	Postupci sinteze fotokatalizatora i sorbenata na bazi jedinjenja bizmuta .....	34
3.1.1	Postupak sinteze fotokatalizatora precipitacionom metodom .....	34
3.1.2	Postupak sinteze sorbenata elektrohemijском metodom .....	34
3.2	Fotokatalitičko i sorpciono uklanjanje boje RP19 iz vode .....	35
3.2.1	UV fotoreaktor .....	35
3.2.2	Postupak fotokatalitičkog tretmana za uklanjanje boje RP19 .....	37
3.2.3	Postupak sorpcionog tretmana za uklanjanje boje RP19 .....	37
3.2.4	Postupak uklanjanja boje RP19 iz model sistema zagađene rečne vode .....	38
3.2.5	Određivanje koncentracije boje RP19 i statistička analiza .....	38
3.3	Karakterizacija .....	40
3.3.1	SEM-EDX analiza .....	40
3.3.2	Metoda adsorpcije/desorpcije N <sub>2</sub> .....	41
3.3.3	XRD analiza .....	41
3.3.4	FTIR analiza .....	42

3.3.5 Elementna (CHNS/O) analiza .....	42
3.3.6 Acido-bazna analiza materijala .....	42
<b>4 Rezultati i diskusija.....</b>	<b>44</b>
4.1 Optimizacija parametara sinteze fotokatalizatora .....	45
4.1.1 Uticaj hidrodinamičkih uslova .....	45
4.1.2 Uticaj temperature .....	47
4.2 Optimizacija parametara sinteze sorbenta .....	48
4.2.1 Uticaj gustine struje elektrodepozicije .....	48
4.2.2 Uticaj temperature .....	50
4.2.3 Uticaj vrste rastvarača .....	51
4.2.4 Uticaj supstrata (materijala katode).....	52
4.2.5 Mogući mehanizam elektrohemijske sinteze.....	53
4.3 Karakterizacija fotokatalizatora .....	55
4.3.1 Morfološka analiza površine fotokatalizatora – SEM analiza.....	55
4.3.2 Teksturalna svojstva fotokatalizatora – metoda adsorpcije/desorpcije N <sub>2</sub> .....	55
4.3.3 Kristalna struktura fotokatalizatora – XRD analiza .....	56
4.3.4 FTIR analiza fotokatalizatora.....	57
4.3.5 Elementni sastav fotokatalizatora – EDX analiza .....	58
4.3.6 Elementni sastav fotokatalizatora – elementna (CHNS/O) analiza.....	59
4.3.7 Acido-bazna analiza fotokatalizatora .....	60
4.4 Karakterizacija sorbenta.....	61
4.4.1 Morfološka analiza površine sorbenata – SEM analiza .....	61
4.4.2 Teksturalna svojstva sorbenata – metoda adsorpcije/desorpcije N <sub>2</sub> .....	63
4.4.3 Kristalna struktura sorbenata – XRD analiza .....	65
4.4.4 FTIR analiza sorbenata.....	66
4.4.5 Elementni sastav sorbenata – EDX analiza .....	68
4.4.6 Acido-bazna analiza sorbenata .....	69
4.5 Optimizacija parametara fotokatalitičkog procesa.....	71
4.5.1 Istraživanje fotokatalitičke aktivnosti materijala i uticaj kontaktnog vremena.....	71
4.5.2 Uticaj početne koncentracije boje .....	73
4.5.3 Uticaj doze fotokatalizatora.....	74
4.5.4 Uticaj početne pH vrednosti rastvora .....	75
4.5.5 Kinetika fotokatalitičkog procesa.....	77
4.5.6 Istraživanje ponovne upotrebe fotokatalizatora .....	83
4.5.7 Primena fotokatalizatora u model sistemu zagađene rečne vode .....	84
4.6 Optimizacija parametara sorpcionog procesa .....	86
4.6.1 Uticaj kontaktnog vremena .....	86

4.6.2	Uticaj početne koncentracije boje .....	89
4.6.3	Uticaj doze sorbenta .....	91
4.6.4	Uticaj početne pH vrednosti rastvora .....	93
4.6.5	Kinetika sorpcionog procesa .....	95
4.6.6	Ravnoteža sorpcije .....	103
4.6.7	Mogući mehanizam procesa sorpcije .....	112
4.6.8	Primena sorbenata u model sistemu zagađene rečne vode .....	113
<b>5</b>	<b>Zaključak</b> .....	<b>116</b>
<b>6</b>	<b>Literatura</b> .....	<b>120</b>
<b>7</b>	<b>Biografija</b> .....	<b>138</b>
<b>8</b>	<b>Bibliografija</b> .....	<b>141</b>
<b>9</b>	<b>Izjave autora</b> .....	<b>151</b>

# **1 Uvod**

Zagađenje koje nastaje ispuštanjem industrijskih otpadnih voda koje sadrže različite organske polutante ima veoma štetan uticaj na životnu sredinu. Sintetičke boje su jedan od najznačajnijih polutanata iz industrije zbog njihove velike i široke primene (Brown *et al.*, 1981). Različite industrije, na primer, tekstila, kozmetike, farmaceutskih proizvoda, papira, plastike, kože, gume i hrane, koriste raznovrsne boje za svoje proizvode (Ćurković *et al.*, 2009; Padmavathy *et al.*, 2003; Peng *et al.*, 2019). Značajne količine sintetičkih boja se ispuštaju u životnu sredinu preko industrijskih otpadnih voda (Robinson *et al.*, 2001). One daju intenzivnu boju vodi i toksične su za vodeni ekosistem. Zbog toga otpadne vode iz industrije boja i industrija koje primenjuju boje predstavljaju ozbiljnu pretnju za životnu sredinu (Pierce, 1994; Qi *et al.*, 2017).

U protekle dve decenije razvijen je veliki broj savremenih postupaka za prečišćavanje vode, kao što su: hemijska oksidacija, biodegradacija, fotodegradacija, elektrokoagulacija, membranska filtracija i reversna osmoza (Banerjee *et al.*, 2016; Ding *et al.*, 2018; Fan *et al.*, 2019; Huang *et al.*, 2019; Ye *et al.*, 2019). Među njima se, kao obećavajuće, tehnike za tretman voda zagađenih organskim polutantima izdvajaju fotokatalitički i sorpcioni procesi. Glavna prednost fotokatalize je mogućnost potpune mineralizacije organskih polutanata do najjednostavnijih degradacionih proizvoda: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i neorganskih soli (Chen *et al.*, 2010; Chong *et al.*, 2010). Pored toga fotokataliza ne zahteva dodavanje bilo kakvih reagenasa u rastvor, osim fotokatalizatora koji predstavlja posebnu fazu, tako da ne dolazi do stvaranja sekundarnog zagađenja. Značajna karakteristika ovih procesa je i to što se fotokatalizator može višestruko koristiti. Sa druge strane, sorpcija je veoma jednostavna, visoko efikasna i relativno jeftina tehnika, koju odlikuje i mogućnost lakog i brzog odvajanja sorbenta iz sistema, nakon tretmana (Ayazi *et al.*, 2016; Banerjee *et al.*, 2016; Ciobanu *et al.*, 2016; Khoshhesab i Ahmadi, 2015; Kostić *et al.*, 2018; Mirmohseni *et al.*, 2012; Nga *et al.*, 2013, 2016; Shanehsaz *et al.*, 2015).

Poslednjih godina je sproveden veliki broj istraživanja razgradnje organskih polutanata fotokatalitičkim procesima u kojima se kao fotokatalizatori koriste jedinjenja bizmuta kao što su: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiVO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, BiOBr, BiOI, Bi<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1,5 H<sub>2</sub>O, Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> itd. (Li *et al.*, 2013, 2014; Liang *et al.*, 2016; Saison *et al.*, 2011; Shang *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2016; Wu *et al.*, 2013; Xie *et al.*, 2012a). Na drugoj strani, jedinjenja bizmuta gotovo da nisu korišćena za uklanjanje organskih polutanata sorpcionim procesima.

Pregledom literature je ustanovljeno da se za dobijanje oksida i soli bizmuta najčešće koriste tipični hemijski postupci sinteze, kao što su hidroliza, precipitacija, sol-gel, hidrotermalni i drugi



postupci (Abdullah *et al.*, 2012; Y. He *et al.*, 2014; Xie *et al.*, 2012a; Y. Yang *et al.*, 2013). Elektrohemijske metode dobijanja jedinjenja bizmuta se mnogo ređe sreću u literaturi.

Hemijske metode su najjednostavnije i najjeftinije metode sinteze materijala, a njihove osnovne karakteristike zbog kojih se najviše primenjuju u praksi su relativno dobra kontrola sastava jedinjenja, nizak utrošak energije, dobijanje čestica malih dimenzija (Afonina *et al.*, 2009; Naydenko *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2020). Elektrohemijska sinteza putem elektrodepozicije je veoma pogodna za sintezu materijala zbog dobre kontrole brzine odvijanja procesa, debljine filma, uniformnosti sloja, mogućnosti kontrole dimenzija i oblika čestica i sve dostupnije i jeftinije opreme (Zhitomirsky, 2002).

Predmet naučnog istraživanja ove doktorske disertacije je razvoj novih materijala za prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda od tekstilnih boja fotokatalitičkim i sorpcionim procesima. Različiti materijali na bazi oksida i soli bizmuta biće sintetizovani hemijskim i elektrohemijskim postupcima. Za hemijsku sintezu fotokatalizatora bizmut-okso-citrata biće korišćena precipitacija iz kiselih rastvora Bi(III) jona, uz kasniji termički tretman. Za elektrohemijsku sintezu sorbenata na bazi baznih bizmut-nitrata biće korišćena katodna elektrodepozicija bizmuta na radnim elektrodama, nakon čega će dobijeni depoziti biti termički obrađeni. Imajući u vidu da fizičke i hemijske osobine materijala zavise od procesa sinteze, variranjem različitih parametara (režim termičkog tretmana, brzina mešanja, primena ultrazvuka, gustina struje, vreme elektrodepozicije, vrsta rastvarača i vrsta supstrata) biće određeni optimalni uslovi za dobijanje materijala koji poseduju maksimalnu fotokatalitičku i materijala koji poseduju maksimalnu sorpcionu aktivnost.

Dobijeni materijali će biti okarakterisani različitim tehnikama, da bi se definisala njihova morfologija, tekstura, hemijski sastav i kristalna struktura. Rezultati karakterizacije će dati podatke o sorpcionim i fotokatalitičkim svojstvima materijala, kao što su, na primer, hemijska struktura, veličina čestica, specifična površina, dimenzije i raspodela pora i dr., koja imaju veliki uticaj na njihovu efikasnost. U okviru karakterizacije materijala biće urađena i potenciometrijska merenja u cilju određivanja kiselinsko-baznih karakteristika površine materijala.

Dobijeni materijali će se koristiti za uklanjanje boje reaktivna plava 19 – RP19 (Reactive Blue 19) iz vodenih rastvora. Optimalni uslovi fotokatalitičkih i sorpcionih tretmana biće određeni variranjem različitih parametara procesa, kao što su doza fotokatalizatora/sorbenta, početna koncentracija boje, pH sredine, kontaktno vreme i primena u više ciklusa. Da bi se objasnili priroda

i mehanizam fotokatalitičkih i sorpcionih procesa biće primenjeni različiti kinetički i ravnotežni matematički modeli.

Pored očekivanog naučnog doprinosa, predviđena istraživanja mogu imati i praktični značaj. Očekuje se dobijanje materijala sa visokom fotokatalitičkom aktivnošću i materijala sa visokom sorpcionom aktivnošću, što može omogućiti uspešnu primenu za prečišćavanje otpadnih i prirodnih zagađenih voda.

U skladu sa predmetom istraživanja u okviru disertacije, postavljeni su sledeći naučni ciljevi:

- razvoj hemijskih i elektrohemijskih postupaka za dobijanje visoko efikasnih fotokatalizatora i sorbenata na bazi jedinjenja bizmuta,
- karakterizacija dobijenih materijala u cilju određivanja hemijske, kristalne i morfološke strukture i teksturalnih svojstava, kao i unapređenje postupaka sinteze,
- definisanje optimalnih parametara fotokatalitičkog i sorpcionog tretmana za uklanjanje boje RP19 i
- uspešna primena dobijenih fotokatalizatora i sorbenata za uklanjanje boje RP19 iz realnih zagađenih voda.

Na osnovu predmeta istraživanja ove doktorske disertacije i navedenih ciljeva, predviđen je sledeći program i metodologija istraživanja:

- sinteza fotokatalizatora i sorbenata na bazi jedinjenja bizmuta hemijskim i elektrohemijskim postupcima. Hemijska sinteza fotokatalizatora će se izvoditi pri različitim hidrodinamičkim uslovima i režimima termičkog tretmana. Elektrohemijska sinteza materijala će obuhvatiti adekvatnu fizičko-hemijsku pripremu supstrata na kome se vrši elektrodepozicija. Elektrohemijskim postupkom će biti sintetizovani sorbenti pri različitim parametrima, kao što su gustina struje, vreme elektrodepozicije, režim termičkog tretmana, vrsta rastvarača i vrsta supstrata,
- karakterizacija materijala i analiza uticaja različitih karakteristika materijala na efikasnost uklanjanja boje RP19 primenom sledećih metoda i tehnika:
  - metoda difrakcije rendgenskih zraka (X-ray diffraction – XRD) za proučavanje kristalne strukture materijala,
  - skenirajuća elektronska mikroskopija (scanning electron microscopy – SEM) za određivanje morfologije površine materijala,

- energetska disperziona spektroskopska analiza (energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDX) za određivanje elementnog sastava površine materijala,
  - infracrvena spektroskopska analiza sa Furijeovom transformacijom (Fourier- transform infrared spectroscopy – FTIR) za analizu hemijske strukture sintetisanih materijala,
  - metoda adsorpcije/desorpcije N<sub>2</sub> i primena Brunauer-Emet-Telerovog (Brunauer-Emmett-Teller – BET) i Baret-Džojner-Halendinog (Barrett-Joyner-Halenda – BJH) modela za određivanje teksturalnih osobina i specifične površine materijala,
  - elementna analiza (CHNS/O) za određivanje elementnog sastava materijala,
  - UV-Vis spektrofotometrija za određivanje koncentracije boje RP19 i
  - analiza kiselinsko-baznih karakteristika materijala.
- istraživanje fotokatalitičke i sorpcione aktivnosti dobijenih materijala i analiza uticaja parametara fotokatalitičkog i sorpcionog procesa, kao što su: doza fotokatalizatora/sorbenta, početna koncentracija boje, pH sredine, kontaktno vreme i primena u više ciklusa,
  - primena dobijenih fotokatalizatora i sorbenata za uklanjanje boje RP19 iz realnih zagađenih voda (rečne vode),
  - analiza rezultata fotokatalitičkog i sorpcionog procesa različitim kinetičkim modelima i
  - analiza rezultata sorpcionog procesa različitim modelima sorpcionih izoterma.

Na osnovu preliminarnih istraživanja i proučavanja literature iz oblasti fotokatalize i sorpcije organskih polutanata mogu se očekivati sledeći rezultati:

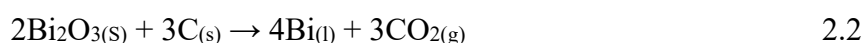
- utvrđivanje optimalnih uslova sinteze, pri kojima se na najjednostavniji, najbrži i najjeftiniji način dobijaju materijali koji poseduju maksimalnu efikasnost uklanjanja tekstilnih boja,
- definisanje hemijske i kristalne strukture dobijenih materijala, kao i morfoloških i teksturalnih karakteristika i potvrda uticaja načina sinteze na karakteristike i aktivnost materijala u fotokatalitičkim i sorpcionim procesima,
- definisanje optimalnih vrednosti parametara fotokatalitičkih i sorpcionih procesa za uklanjanje organskih polutanata i primena na realnim zagađenim vodama i

- utvrđivanje kinetičkih i ravnotežnih modela koji imaju najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima fotokatalitičkih i sorpcionih procesa, kao i definisanje njihove prirode i mehanizma odvijanja.

## **2 Teorijski deo**

## 2.1 Bizmut i jedinjenja bizmuta

Bizmut je krt, belo-sivi, kristalni metal koji ima ružičastu nijansu. Bizmut se u prirodi javlja i u elementarnom obliku, ali se najčešće nalazi u obliku oksida  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sulfida  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  i subkarbonata  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  (Smith, 1973; Whitmire, 2004). Obično se javlja u malom procentu u sulfidnim rudama olova i bakra i dioksida kalaja. Postoji dosta izotopa bizmuta ( $^{199}\text{Bi}$ – $^{215}\text{Bi}$ ) od kojih je samo jedan stabilan,  $^{209}\text{Bi}$  (Habashi, 2013). Bizmut se najčešće dobija postupkom oksidacije sulfidnih ruda, pri čemu nastaje bizmut-oksidi, koji se kasnije redukuje ugljenikom (Smith, 1973).



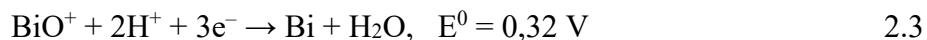
Osnovna fizička svojstva bizmuta su date u tabeli 2.1 (Habashi, 2013; Whitmire, 2004). Jedna od značajnijih karakteristika bizmuta je dijamagnetizam, koji je najviši među metalima. Takođe, bizmut ima visok električni otpor i najveći Holov efekat u poređenju sa ostalim metalima, tj. najveći porast električnog otpora kada se stavi u magnetno polje. Termalna provodljivost bizmuta je manja od provodljivosti bilo kog metala, osim žive (Fowler *et al.*, 2012).

Tabela 2.1 Osnovna fizička svojstva bizmuta

Hemijski simbol	Bi
Atomski broj	83
Molarna masa ( $\text{g mol}^{-1}$ )	208,98
Relativna zastupljenost u Zemljinoj kori (%)	$2 \cdot 10^{-5}$
Gustina na 20 °C ( $\text{g cm}^{-3}$ )	9,78
Tačka topljenja (°C)	271,5
Tačka ključanja (°C)	1564
Atomski radijus (nm)	0,18
Kristalna struktura	romboedarska
Električna otpornost na 0 °C ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )	106,8
Električna otpornost na 1000 °C ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )	160,2
Termalna provodljivost ( $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	7,87
Elektronegativnost (Poling)	2,2
Elektronegativnost (Alred)	1,67

Metalni bizmut je otporan na atmosferske uticaje, jer ne reaguje sa kiseonikom i vlagom iz vazduha na sobnoj temperaturi. Na visokim temperaturama reaguje sa kiseonikom i oksiduje u  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Smith, 1973).

Redoks potencijal bizmuta je pozitivniji od vodonika:



što znači da ne reaguje sa vodom i neoksidujućim kiselinama. Rastvara se samo u kiselinama sa oksidacionim dejstvom (azotnoj i vrućoj koncentrovanoj sumpornoj), pri čemu nastaje Bi(III) jon (Filipovic i Lipanovic, 1995).

Bizmut najčešće formira jedinjenja u kojima ima oksidacioni broj +3, a može da formira i jedinjenja sa oksidacionim brojem -3, +1, +2 i +5, ali su ona mnogo ređa. U reakciji sa razblaženom azotnom i vrućom sumpornom kiselinom gradi soli sa oksidacionim brojem +3. U oksidacionom stanju +5 se najčešće javlja u organometalnim jedinjenjima i neorganskim kompleksima, kao što su  $\text{NaBiO}_3$ ,  $\text{BiF}_5$  i soli koje sadrže kompleksni jon  $\text{BiF}_6^-$ . Oksidaciono stanje -3 je karakteristično za jedinjenja sa alkalnim metalima  $\text{M}_3\text{Bi}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) i vodonikom  $\text{BiH}_3$ . Bizmut u oksidacionom stanju +1 se javlja retko, i to u rastopljenim solima i jedinjenjima koja nastaju u reakciji metalnog bizmuta sa Bi(III) jonima u kiseloj sredini u kojoj su prisutni i hloridni joni. U ovom oksidacionom stanju se nalazi i u nestabilnom  $\text{R}_2\text{Bi}^-$ , koji nastaje kao intermedijer u redukciji  $\text{R}_2\text{BiX}$ . Javlja se još i u oksidacionom stanju +2 u tetraorganodibizmutinu,  $\text{R}_2\text{Bi}-\text{BiR}_2$  i kompleksima  $\text{BiM}(\text{O}_2\text{CR})_4$  ( $\text{M} = \text{Bi}, \text{Ru}$ ) koji sadrže Bi-M vezu (Bjerrum *et al.*, 1965; Whitmire, 2004).

Neorganske soli bizmuta su slabo rastvorljive u vodi. Na rastvorljivost utiče kiselost sredine i prisustvo jedinjenja koja sadrže sulfhidrilne ili hidroksilne grupe (Fowler *et al.*, 2012).

Zbog svoje niske toksičnosti, za razliku od mnogih drugih teških metala, bizmut se smatra bezbednim ili čak „zelenim“ teškim metalom (Hincapié *et al.*, 2012; Larsen, 2013). Bizmut se u industriji često koristi kao zamena za olovo i živu zbog sličnih hemijskih i fizičkih svojstava i niske toksičnosti (Larsen, 2013). Pošto poseduje nisku tačku topljenja uglavnom se koristi kao komponenta za dobijanje niskotopivih legura. Takođe, koristi se za katalizatore, biserne pigmente u kozmetici, u industrijskim hemikalijama i farmaceutskim proizvodima (Fowler *et al.*, 2012). Zbog niske tačke topljenja, visoke tačke ključanja i niske apsorpcije neutrona, ima primenu kao rashladno sredstvo u nuklearnim reaktorima (Whitmire, 2004).

## 2.2 Bizmut-citrat

Bizmut-citrat je bela praškasta supstanca nerastvorna u vodi, alkoholu i etru. Njegova molekulska masa je  $398,10 \text{ g mol}^{-1}$ . Može se javiti u vidu različitih kompleksnih jedinjenja kao što su:

- bizmut-subcitrat koji predstavlja kompleks citrata i bizmuta u molarnom odnosu 2:1. Komercijalno je dostupan kao tri-kalijum-bizmut-subcitrat ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BiK}_3\text{O}_{14}$ ),
- koloidni bizmut-citrat ili koloidni bizmut-subcitrat (CBS) koji ima polianjonsku strukturu  $[\text{Bi}(\text{cit})_2\text{Bi}]_n^{2n-}$ . Komercijalno se koristi u farmaceutskim preparatima i
- ranitidin-bizmut-citrat (Tritec<sup>®</sup> i Pylorid<sup>®</sup> GSK), farmaceutski preparat koji sadrži koloidni bizmut-subcitrat i molekule ranitidina ugrađene u kristalnu rešetku.

Bizmut-citrat, tj. farmaceutski preparati bazirani na njemu, nalaze široku primenu u medicini za ublažavanje bolova u stomaku, lečenje čireva i veneričnih bolesti. Koloidni bizmut-citrat (De-Nol<sup>®</sup>, Gist-Brocade, Yamanouchi, Lihudele<sup>®</sup>) i ranitidin-bizmut-citrat (Tritec<sup>®</sup> i Pylorid<sup>®</sup> GSK) imaju široku primenu u svetu za ublažavanje bolova gastrointestinalnog trakta uključujući one vezane za infekciju bakterijom *Helicobacter pylori*, koja uzrokuje čir želuca i dvanaestopalačnog creva (Yang i Sun, 2007).

Komercijalno, bizmut-citrat se koristi i u proizvodnji kozmetičkih preparata za farbanje kose. Koncentracija bizmut-citrata u ovakvim proizvodima se kreće maksimalno do 2% (Yang i Sun, 2007).

## 2.3 Bazni bizmut-nitrati

Oko petnaest različitih baznih bizmut-nitrata je bilo opisano u literaturi do XVII veka. Ipak, struktura samo tek nekoliko njih je nedvosmisleno potvrđena do danas. Glavni razlozi za to su velika raznolikost jedinjenja, teško izolovanje čistih faza, prisustvo veoma slabo vezanih molekula vode ili hidroksilnih grupa i nedostatak dovoljno moćnih metoda za njihovu identifikaciju. Zbog toga je samo nekoliko baznih bizmut-nitrata u potpunosti i pravilno okarakterisano (Cong *et al.*, 2012; Henry *et al.*, 2003).

Bazni bizmut-nitrati najčešće se dobijaju hidrolizom bizmut-nitrata. Analizom kristalne strukture ovih materijala utvrđeno je da se uglavnom sastoje od kompleksnih jona, tj. polikatjona opšte formule  $[\text{Bi}_6\text{O}_x(\text{OH})_{8-x}]^{(10-x)+}$ , među kojima su najčešći polikatjoni hemijske formule  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$  i  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3]^{5+}$ . Polikatjoni navedene opšte formule nastaju intramolekularnom



polikondenzacijom katjona  $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]_6^+$  (Christensen *et al.*, 2000; Cong *et al.*, 2012; Henry *et al.*, 2003).

Bazni bizmut-nitrati se primenjuju u medicini. Njihova prva primena kao leka datira još iz srednjeg veka, a prvi put je objavljena u literaturi 1786. godine gde su navedeni pod imenom *magisterium bismuti* i *bismutum subnitricum* i služe za tretiranje dispepsije (Miersch *et al.*, 2012). Apsorpcija takozvanog bizmut-subnitrata u koži, želucu i crevima je vrlo slaba zbog slabe rastvorljivosti, ali reaguje sa hlorovodoničnom kiselinom želuca. Pored toga, bizmut-subnitrat pokriva želučanu sluznicu i time ga štiti. U XIX veku je utvrđeno da je bizmut-subnitrat koristan za zarastanje rana, a u XX veku i da je antisifilitik. Danas se bizmut-subnitrat koristi kao farmaceutski sastojak lekova za ublažavanje stomačnih bolova uzrokovanih bakterijom *Helicobacter pylori* (Miersch *et al.*, 2012). U medicini se bazni bizmut-nitrati primenjuju i kao antiseptici (Christensen *et al.*, 2000).

Zbog niske rastvorljivosti, bazni bizmut-nitrati se koriste za uklanjanje halogenida i oksoanjona reakcijama jonske izmene (Abdullah *et al.*, 2012). Pored toga, koriste se kao prekursor za dobijanje bizmut-oksida (Cong *et al.*, 2012).

## 2.4 Postupci sinteze jedinjenja bizmuta

Za dobijanje jedinjenja bizmuta primenjuju se različite hemijske i elektrohemijske metode, s tim što se hemijske metode mnogo više koriste. Najčešće korišćene hemijske metode su precipitacija, koprecipitacija, reakcije u čvrstom stanju, sol-gel, hidrotermalna i solvotermalna. Od elektrohemijskih metoda za dobijanje bizmutovih jedinjenja, najčešće se koristi katodna elektrodepozicija. Mogu se dobiti i anodizacijom, ali se ona ređe koristi i uglavnom zahteva dodatni tretman. Direktno anodizacijom se mogu dobiti bizmut-oksihalidi ( $\text{BiOCl}$ ,  $\text{BiOBr}$ ,  $\text{BiOI}$ ) procesom anodne oksidacije bizmuta, koji se nalazi u obliku filma na supstratu od platine (Wu *et al.*, 2020).

### 2.4.1 Precipitacija

Za sintezu jedinjenja bizmuta su poslednjih godina razvijene metode hemijske precipitacije iz homogenog vodenog rastvora. Za sintezu oksida na bazi bizmuta,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{BiVO}_4$ , može se primeniti sličan postupak sinteze. Kao izvor bizmuta, obično se koristi bizmut-nitrat rastvoren u azotnoj kiselini. Za sintezu pomenutih jedinjenja, pH sredine se podešava na 11,5 dodavanjem

koncentrovanog natrijum-hidroksida. Kao prekursor za sintezu  $\text{BiVO}_4$  uz  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , koristi se i prah  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Wu *et al.*, 2020). Hemijska precipitacija se, takođe, primenjuje za dobijanje bizmut-oksihalida, baznih bizmut-nitrata, bizmut-subkarbonata i dr. (Abdullah *et al.*, 2012; Liang *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2013; Yukhin *et al.*, 2004).

Prednosti precipitacione metode su jednostavni uslovi sinteze, isplativost i mali utrošak energije. Pored prednosti koje su navedene, ne mogu se zanemariti ni nedostaci precipitacione metode. Ovom metodom je teško manipulirati strukturom i morfologijom materijala zbog mogućnosti pojave aglomeracije čestica, pa neretko nastaju materijali sa manjom specifičnom površinom. Mana ove metode je i stvaranje onečišćenja (Wu *et al.*, 2020).

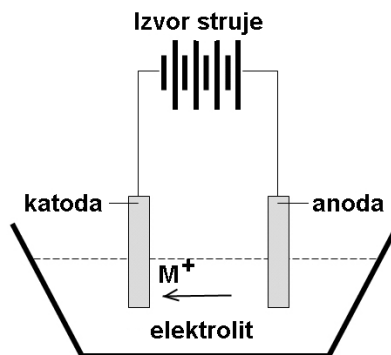
#### 2.4.2 Elektrodepozicija

Elektrodepozicija predstavlja elektrohemijski proces kojim se rastvorene ili suspendovane čestice deponuju na površinu elektrode pod dejstvom električne struje koja protiče kroz rastvor. Ipak, pojam elektrodepozicije se najčešće odnosi na katodnu elektrodepoziciju, tj. proces stvaranja metalne prevlake na elektrodi elektrohemijskom redukcijom metalnih jona iz elektrolita. Zbog toga, u nastavku ove doktorske disertacije pojam elektrodepozicija će označavati katodnu elektrodepoziciju. Proces elektrodepozicije ima veliku primenu u različitim granama industrije, poput mašinske i elektronske, kao i u proizvodnji automobila, aviona, brodova, nakita i igračaka (Lou i Huang, 2006). Najčešće se primenjuje za dobijanje metalnih prevlaka, kao, na primer, u postupcima depozicije na modelima, tj. kalupima željenog oblika (Gamburg i Zangari, 2011). Pored toga, koristi se za ekstrakciju metala iz njihovih ruda (Gamburg i Zangari, 2011). Prevlačenje jeftinih i široko dostupnih materijala slojevima različitih metala, koji poseduju superiorna svojstva, proširuje njihovu primenu, koja bi, inače, bila preterano skupa (Dini, 1993). Metalne prevlake imaju obično zaštitnu ili dekorativnu svrhu, a koriste se i za poboljšanje specifičnih svojstava površine. Elektrodepozicija je relativno jednostavna i jeftina metoda kojom se dobijaju guste, uniformne i dobro adherovane prevlake metala ili legura (Lou i Huang, 2006; Pasa i Munford, 2006). Ostale prednosti elektrodepozicije su mogućnost stroge kontrole parametara procesa koja osigurava dobijanje prevlake željene debljine, strukture i uniformnosti. Pored toga, elektrodepozicijom se može ostvariti relativno ravnomerna raspodela metala i dobijanje uniformnih prevlaka čak i na katodama nepravilnog oblika (Siah *et al.*, 2002).

Elektrodepozicija, što se tiče bizmuta, se najčešće koristi za prevlačenje različitih materijala elementarnim bizmutom. Dobijanje jedinjenja bizmuta obično zahteva i dodatni tretman nakon elektrodepozicije. Na primer, u prvom koraku sinteze se deponuje film bizmuta na provodnom staklu sa tankom prevlakom kalaj(IV)-oksida dopiranog fluorom, poznatom kao FTO staklo (Fluorine-doped Tin Oxide - FTO), nakon čega se u sledećem koraku hemijskim ili termičkim tretmanom elektroda sa izdvojenim bizmutom dobijaju različiti oksidi bizmuta ( $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , i  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) (Wu *et al.*, 2020). I bizmut-oksid se može dobiti na sličan način: elektrodepozicijom iz kiselih Bi(III) rastvora, uz naknadni termički tretman depozita (Petrović *et al.*, 2014, 2015). Elektrodepozicija se takođe koristi i za dobijanje prevlaka  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  i  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (Ahmed *et al.*, 2020; Khadiri *et al.*, 2020; Recatala-Gomez *et al.*, 2020; Zargazi i Entezari, 2020).

#### **2.4.2.1 Osnovni procesi u elektrolitičkoj ćeliji**

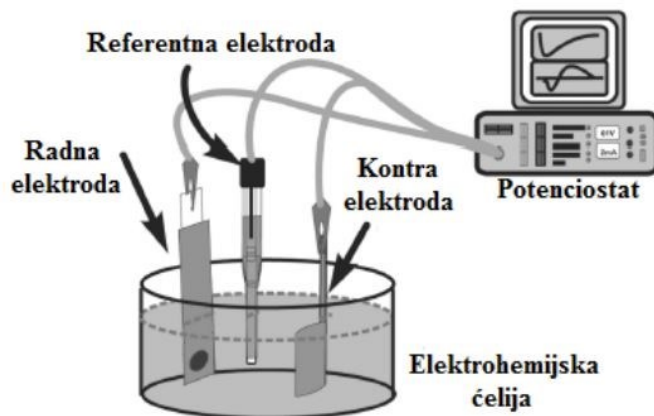
Elektrodepozicija se odvija delovanjem električne struje koja prolazi kroz elektrohemijsku ćeliju, koja se sastoji od dve provodne ili poluprovodne elektrode uronjene u elektrolit. Katoda predstavlja radnu elektrodu koju čini objekat na kome se planira elektrodepozicija. Suprotna elektroda (anoda) je, zajedno sa katodom, povezana na eksterni izvor struje. Elektroliti su obično vodeni rastvori soli metala koji sadrže pozitivne i negativne jone. Pošto su elektroliti provodni oni zatvaraju električno kolo između dve elektrode (Lou i Huang, 2006). Na slici 2.1, prikazana je šema osnovne ćelije za elektrodepoziciju. Pod dejstvom električne struje iz spoljašnjeg izvora, između dve elektrode teče električna struja, zbog kretanja naelektrisanih vrsta (migracijom i difuzijom) prema površinama polarizovanih elektroda. Pozitivni joni u elektrolitu se kreću prema katodi, a negativno naelektrisani joni prema anodi. Na površini elektroda, provodni mehanizam se menja iz jonskog u elektronski i posredovan je pojavom elektrohemijskih reakcija redukcije ili oksidacije (redoks reakcija) jonskih vrsta. Suštinska karakteristika elektrohemijskih reakcija je da se razmena naelektrisanja ne događa između hemijskih vrsta, kao u tipičnoj hemijskoj reakciji, već između hemijskih vrsta i elektrode. Elektrodepozicija se odvija na katodi, gde dolazi do redukcije jona metala koji su prisutni u elektrolitu, dok se na anodi istovremeno odigrava odgovarajuća reakcija oksidacije (Pasa i Munford, 2006).



Slika 2.1 Šema osnovne ćelije za elektrodepoziciju

U procesima elektrodepozicije se koriste dve vrste anode: žrtvene i inertne anode. Žrtvene anode su najčešće od metala koji se deponuje i rastvaraju se tokom procesa elektrodepozicije. Time se nadoknađuje količina jona metala u elektrolitu, koja se smanjuje jer dolazi do njihovog deponovanja na katodi. Inertne anode služe samo da zatvore električno kolo i nisu izvor jona metala. Kao inertne anode se obično koriste platina i ugljenik (Lou i Huang, 2006).

Elektrodepozicija se najčešće izvodi galvanostatskim i potenciostatskim postupkom. Galvanostatski postupak podrazumeva kontrolu struje između dve elektrode (anode i katode), tj. održavanje struje konstantnom. Galvanostatska elektrodepozicija se izvodi u dvoelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji, čija je šema prikazana na slici 2.1. Za potenciostatsku elektrodepoziciju koristi se troelektrodna elektrohemijaska ćelija, koja, pored anode i katode, sadrži i referentnu elektrodu (slika 2.2). Tokom potenciostatskog postupka napon između radne elektrode (katode) i referentne elektrode se održava konstantnim. Za zadavanje i održavanje potencijala radne elektrode koristi se potenciostat. Referentna elektroda je elektroda čiji je potencijal poznat i konstantan (ne zavisi od koncentracije elektrolita). Pomoću nje, merenjem elektromotorne sile galvanskog sprega, određuje se potencijal radne elektrode, čime se omogućuje njegovo kontrolisanje tokom elektrodepozicije. Kao referentne elektrode, najčešće se primenjuju kalomelova ( $Hg/Hg_2Cl_2$ ) i srebro/srebrohloridna elektroda ( $Ag/AgCl$ ) (Pasa i Munford, 2006).



Slika 2.2 Šema troelektrodnog elektrohemijskog sistema

Procesi u elektrohemijskoj ćeliji su opisani Faradejevim zakonima elektrolize. Prema prvom Faradejevom zakonu količina materijala koja se redukuje na katodi ili oksiduje na anodi je proporcionalna količini utrošene električne energije. Količine različitih supstanci izdvojenih ili rastvorenih reakcijama na elektrodama, primenom određene količine električne energije, proporcionalne su njihovim elektrohemijskom ekvivalentima prema drugom Faradejevom zakonu. Oba Faradejeva zakona se mogu predstaviti zajedničkom jednačinom:

$$m = \frac{QM}{Fn} \quad 2.4$$

gde je:  $m$  – masa supstance (g),  $Q$  – ukupno naelektrisanje koje prođe kroz elektrohemijsku ćeliju (C),  $F$  – Faradejeva konstanta ( $C \text{ mol}^{-1}$ ),  $M$  – molarna masa ( $g \text{ mol}^{-1}$ ), a  $n$  – broj razmenjenih elektrona u reakciji na elektrodi. Faradejeva konstanta predstavlja količinu naelektrisanja jednog mola elektrona i iznosi  $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ . Kada je primenjena struja  $I$  (A) konstantna, ukupno naelektrisanje može da se izračuna jednačinom:

$$Q = It \quad 2.5$$

gde je:  $t$  – vreme elektrohemijske reakcije (min).

#### 2.4.2.2 *Ravnotežni elektrodni potencijal i nadnapon*

Kada je metal uronjen u rastvor koji sadrži jone tog metala, uspostavlja se ravnoteža između tendencije metala da se rastvara (otpuštanjem elektrona i prelaskom u jonski oblik) i suprotne tendencije jona da se razelektrišu i deponuju na metalu primanjem elektrona:



U zavisnosti od različitih uslova u sistemu ova reakcija se može dešavati u oba smera. U ravnotežnom stanju pokretačke sile oba procesa su jednake, a razlika potencijala koja se tada javlja između metala i rastvora predstavlja ravnotežni elektrodni potencijal.

Ravnotežni elektrodni potencijal je potencijal elektrode izmeren u odnosu na referentnu elektrodu kada kroz elektrodu ne protiče struja. Naziva se i potencijal otvorenog kola. Ravnotežni potencijal između metala i rastvora njegovih jona dat je Nernstovom jednačinom:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log a \quad 2.7$$

gde je:  $E^0$  – standardni elektrodni potencijal, koji zavisi od prirode materijala elektrode,  $a$  – aktivitet jona metala, a  $n$  – broj razmenjenih elektrona.

Ravnoteža uspostavljena izdvajanjem jona metala na katodi i rastvaranjem (jonizacijom) atoma metala anode je dinamička. Međutim, ova dva procesa se međusobno poništavaju, pa je ukupno naelektrisanje u sistemu jednako nuli. Da bi došlo do depozicije metala na katodi i rastvaranja metalne anode, sistem se mora izvesti iz stanja ravnoteže, tj. mora se dovesti spoljni potencijal da bi se odvijale reakcije na elektrodama (Lou i Huang, 2006).

Odstupanje potencijala elektrode od ravnotežnog potencijala za posmatrani sistem se naziva nadnapon ili prenapetost. Prenapetost je potencijal elektrode u slučaju kad kroz ćeliju protiče struja, a predstavlja i dodatnu energiju potrebnu da se reakcija na elektrodi prisili da teče potrebnom brzinom. Zbog toga je radni potencijal anode uvek pozitivniji od ravnotežnog potencijala, dok je radni potencijal katode uvek negativniji od ravnotežnog potencijala. Sa povećanjem gustine struje povećava se i prenapetost. Vrednost prenapetosti zavisi i od brzine reakcije na elektrodi. Da bi se postigao protok određene gustine struje kroz sistem, spore reakcije zahtevaju veću prenapetost od brzih reakcija. Prenapetost se, takođe, naziva polarizacijom elektrode.

Pojava prenapetosti je uslovljena nekim sporim procesom koji prati reakcije na elektrodama. Reakcije na elektrodama se uvek odvijaju u više koraka i svaki od njih prati pojava prenapetosti, a njihov zbir predstavlja ukupnu prenapetost. Koncentraciona i aktivaciona prenapetost su dva najčešća tipa prenapetosti (Lou i Huang, 2006).

### 2.4.2.3 Uticaj parametara procesa na elektrodepoziciju

Pored gustine struje i vremena, i drugi parametri procesa kao što su temperatura rastvora, pH rastvora, koncentracija elektroaktivnih jona, priroda i priprema supstrata, mešanje rastvora i pojava izdvajanja vodonika, mogu uticati na proces elektrodepozicije (Gamburg i Zangari, 2011; Kumar *et al.*, 2015).

Gustina struje utiče na masu izdvojenog metala na katodi, pri konstantnim vrednostima ostalih parametara, kao što je opisano Faradejevim zakonom. Sa povećanjem gustine struje povećava se masa izdvojenog metala, pa i debljina prevlake. Primenom različitih gustina struje može se menjati i hemijski sastav prevlake. Pored toga, gustina struje i njena distribucija na elektrodi utiče na dobijanje uniformne prevlake. U procesu elektrodepozicije gustina struje na katodi varira od tačke do tačke i obično je veća na ivicama katode. U udubljenjima, otvorima i šupljinama je manja, jer struja ima tendenciju da lakše teče ka tačkama bližim suprotnoj elektrodi nego ka udaljenijim tačkama. Gustine struje anode je, takođe, važan parametar elektrodepozicije i treba je kontrolisati. To se može postići podešavanjem ukupne površine anode i primenom anoda različitog sastava (Gamburg i Zangari, 2011; Kumar *et al.*, 2015).

Vreme elektrodepozicije utiče na debljinu prevlake, odnosno masu izdvojenog depozita, što je, takođe, definisano Faradejevim zakonom. Sa povećanjem vremena elektrodepozicije masa depozita proporcionalno raste. Od vremena elektrodepozicije zavisi i mehanička stabilnost prevlake, jer sa povećanjem debljine prevlake mogu postati mehanički nestabilne (Kumar *et al.*, 2015).

Temperatura je jedan od najvažnijih parametara procesa elektrodepozicije, i obično se primenjuje temperatura u opsegu od 15 do 70 °C. Prednost povišenih temperatura je to što se sa povećanjem temperature povećava rastvorljivost i električna provodljivost, a opada tendencija ka anodnoj pasivizaciji. S druge strane, visoka temperatura ubrzava isparavanje rastvora i korozijske procese, pa je povećanje temperature iz ovih razloga ograničeno. Pored toga, povećanje temperature inhibira adsorpciju aditiva i smanjuje njihovu efikasnost, a kao posledica toga depoziti postaju krupnozrnasti. Niska temperatura elektrolita zahteva primenu nižih gustina struje, pri kojima je brzina depozicije manja, kako ne bi došlo do depozicije u uslovima ograničenim difuzijom. Niže temperature usporavaju difuziju, što često rezultuje formiranjem krutih depozita. U različitim slučajevima uticaj temperature je drugačiji, budući da svaki proces ima svoju optimalnu radnu temperaturu. Stoga, procesi elektrodepozicije, posebno u laboratorijskim razmerama,

zahtevaju strogu kontrolu temperature. Temperatura utiče, takođe, na brzinu procesa; tipično, povećanje temperature za 1 °C dovodi do povećanja brzine elektrohemijskih procesa za 10%, a do brzine prenosa mase za 2% (Gamburg i Zangari, 2011; Kumar *et al.*, 2015).

Materijal i površinska obrada supstrata utiču na proces elektrodepozicije, posebno u početnim fazama deponovanja. To je zbog činjenice da se brzina nukleacije na supstratu razlikuje od brzine nukleacije na sveže nanesenom depozitu. U nekim slučajevima, posebno kada supstrat ne sadrži okside i ima kristalnu strukturu sličnu strukturi depozita, supstrat može imati uticaj do debljine depozita od oko 10 mm. Glatka, mehanički polirana površina supstrata ima minimalan uticaj na rast filma, dok hemijsko nagrizanje pojačava takav uticaj. Priroda supstrata određuje vrstu površinske obrade (primenu rastvora za čišćenje, odmašćivanje, hemijsko ili elektrohemijsko nagrizanje) neophodnu za uklanjanje površinskih filmova i nečistoća čime se osigurava dobra adhezija. Ovo je važan aspekt koji se ponekad može prevideti, ali je neophodan za dobijanje visokokvalitetne prevlake sa dobrom adhezijom (Gamburg i Zangari, 2011).

Proces elektrodepozicije i svojstva depozita zavise i od koncentracije elektroaktivnih jona. Depozicija iz razblaženih rastvora dovodi do smanjenja brzine deponovanja i nastajanja sitnozrnih prevlaka. Katjoni i anjoni prisutni u rastvoru koji ne učestvuju u reakcijama na elektrodama, uprkos tome mogu uticati na proces elektrodepozicije putem njihove adsorpcije na supstratu, promenom jonske sile i provodljivosti rastvora (Gamburg i Zangari, 2011; Kumar *et al.*, 2015).

Mešanje rastvora može uticati na proces elektrodepozicije, jer ubrzava transport jona do supstrata i smanjuje debljinu difuzionog sloja. U većini slučajeva je mešanje poželjno i može se vršiti mehaničkim (magnetnim) mešalicama, komprimovanim vazduhom ili ultrazvukom. Mešanje samo po sebi ne menja karakteristike depozita, ali pomera optimalnu gustinu struje ka većim vrednostima, odnosno omogućuje primenu većih gustina struje (Gamburg i Zangari, 2011).

pH rastvora igra, takođe, važnu ulogu tokom procesa elektrodepozicije, jer utiče na iskorišćenje struje, izdvajanje vodonika i precipitaciju hidroksida. pH utiče i na koncentraciju jedinjenja koja nastaju u reakciji različitih elektrohemijskih vrsta, pa samim tim i na elektrohemijsku ravnotežu (Gamburg i Zangari, 2011; Kumar *et al.*, 2015).

Izdvajanje vodonika može se javiti paralelno sa depozicijom metala, naročito tokom depozicije prelaznih metala. Ovo rezultuje stvaranjem mehurića vodonika i mešanja rastvora u blizini elektrode. Brzina reakcije izdvajanja vodonika  $i$  je opisana Tafelovom jednačinom:

$$E = a + b \ln i \quad 2.8$$



gde su koeficijenti  $a$  i  $b$  karakteristike reakcije i supstrata. Brzina izdvajanja vodonika na različitim supstratima se može izračunati ovom jednačinom ukoliko je poznat potencijal. Tokom početne faze depozicije može doći do izdvajanja vodonika na supstratu. Ukoliko je prenapetost reakcije izdvajanja vodonika na određenom supstratu niska (ili nizak Tafelov koeficijent  $a$ ), na katodi se pretežno izdvaja vodonik, pa je iskorišćenje struje za depoziciju metala nisko. Tek nakon stvaranja tankog depozita iskorišćenje struje depozicije metala se povećava. Pošto izdvojeni vodonik difunduje kroz metalnu prevlaku ona postaje porozna, što rezultuje njenom krtošću (Gamburg i Zangari, 2011).

## 2.5 Sintetičke boje

Nastanak i razvoj industrije sintetičkih boja je počeo sa otkrićem ser Vilijem Henri Perkina (Sir William Henry Perkin) koji je 1856. godine slučajno u laboratoriji dobio ljubičastu boju kojoj je prvobitno dao ime anilin ljubičasta (Aniline purple), ali je kasnije postala poznata kao movein (Mauveine). Nakon toga, do kraja XIX veka je razvijeno i proizvedeno novih 10 000 sintetičkih boja (Christie, 2015; Pereira i Alves, 2012). Hemijska struktura boja može da bude različita i na osnovu nje, boje se mogu klasifikovati kao azo, antrahinonske, nitro, nitrozo, indigoidne, azinske, tiazinske, akridinske, oksazinske, ksantenske, difenilmetanske, trifenilmetanske, arilmetanske, fenantrenske, hinolinske, ftalocijanske i dr. (O'Neill *et al.*, 1999; Rajeshwar *et al.*, 2008). Sistem klasifikacije boja koji se najčešće koristi je Kolor indeks (Colour Index - CI), koji je 1924. godine razvilo društvo SDC (Society of Dyers and Colourist). Boje se, prema Kolor indeksu, klasifikuju tako što im se prvo dodeljuje generički naziv koji je određen karakteristikama njihove primene i njihovom bojom, a zatim se dodeljuje i petocifreni CI broj koji određuje hemijsku strukturu ukoliko je poznata. Na osnovu načina primene, boje se prema Kolor Indeksu klasifikuju na reaktivne, disperzne, direktne, kisele, bazne, sumporne, katjonske, vat, indirektne ili fiksirajuće (mordant) i boje za rastvarače (Ghanbari i Moradi, 2016; O'Neill *et al.*, 1999). Od svih grupa, najčešće se koriste azo i antrahinonske boje (Moussavi i Mahmoudi, 2009).

### 2.5.1 RP19

RP19 je reaktivna antrahinonska vinilsulfonska tekstilna boja. Ima široku primenu u tekstilnoj industriji za bojenje celuloznih vlakana, prevashodno zbog izuzetno atraktivne svetlo plave nijanse u kombinaciji sa odličnom postojanošću. Ova boja je druga u pogledu tržišnog udela među

reaktivnim bojama. Za tekstilna vlakna se vezuje građenjem stabilne kovalentne veze sa –OH grupama celuloze mehanizmom nukleofilne adicije (Shore J, 1995). Veoma je otporna na hemijsku i biološku razgradnju zbog aromatične antrahinonske strukture koja je visoko stabilizovana rezonancijom (Ayazi *et al.*, 2016). Fizičko hemijske osobine boje RP19 su date u tabeli 2.2. Na sobnoj temperaturi je u obliku tamno plavog praha sa svetlucavim odsjajem. Rastvorna je u vodi.

Tabela 2.2 Fizičke i hemijske osobine boje RP19

Oznake i opšte osobine	
Naziv	Reaktivna plava 19
Komercijalni naziv	Remazol Brilliant Blue R
IUPAC naziv	dinatrijum-[1-amino-9,10-diokso-4-[3-(2-sulfonatooksietilsulfonil)- anilino]antracen-2-sulfonat]
Molekulska formula	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>11</sub> S <sub>3</sub>
Relativna molekulska masa (g mol <sup>-1</sup> )	626,533
CAS broj	121552-61-2
C.I. broj	61200
Fizičke i hemijske osobine	
Boja	plavo-crna
Agregatno stanje	čvrsto
Temperatura topljenja (°C)	305
Rastvorljivost u vodi (mg cm <sup>-3</sup> ) na 25 °C	10–50
Maksimum apsorpcije (nm)	592
Strukturna formula	

### 2.5.2 Primena tekstilnih boja i uticaj na životnu sredinu

Zagađenje životne sredine jedan je od najvažnijih problema modernog sveta, a sintetičke boje su jedan od najvećih industrijskih polutanata, zbog velike i široke primene (Brown *et al.*, 1981). Mnoge industrije, poput industrije tekstila, kozmetike, papira, plastike, kože, gume, hrane i farmaceutskih proizvoda koriste boje za bojenje svojih proizvoda (Ćurković *et al.*, 2009; Padmavathy *et al.*, 2003; Peng *et al.*, 2019). Godišnja proizvodnja sintetičkih boja je izuzetno velika. Prema dostupnim podacima ona prelazi 700 000 t (Ghanbari i Moradi, 2016). Najveći potrošač je tekstilna industrija, koja čini 2/3 tržišta sintetičkih boja (Pereira i Alves, 2012). U procesu bojenja tekstila stepen vezivanja boje nikada nije potpun. Procenjuje se da se zbog toga oko 10% do 15% od primenjene količine boje ispusti u tokove otpadnih voda (Ghanbari i Moradi, 2016).

Zbog postojanja različitih faza i procesa u postrojenjima tekstilne industrije, otpadna voda tekstilne industrije je višekomponentna i sadrži različite vrste polutanata. Ona se odlikuje jakom bojom, velikim količinama ukupne rastvorene materije, velikom hemijskom i biološkom potrošnjom kiseonika (HPK i BPK) i pH vrednošću koja može da varira od 2 do 12. Pošto se boje sintetišu da bi bile stabilne, odlikuje ih niska biorazgradivost, pa su vrlo postojane u životnoj sredini i ostaju nepromenjene tokom dužeg vremenskog perioda (Ghanbari i Moradi, 2016; Pereira i Alves, 2012).

Ispuštanje ovakvih otpadnih voda je i ekološki i estetski neprihvatljivo (Pereira i Alves, 2012). Sintetičke boje se smatraju veoma toksičnim za vodene organizme, jer remete prirodnu ravnotežu u vodenom ekosistemu inhibiranjem fotosintetskih aktivnosti (Mondal *et al.*, 2018). Pošto boje apsorbuju i reflektuju sunčevo zračenje smanjuje se prodor svetlosti kroz vodu, pa dolazi do smanjenja fotosintetske aktivnosti vodene flore i smanjene proizvodnje kiseonika, što ima veliki uticaj na vodene organizme. Na količinu kiseonika u vodi, boje utiču i tako što formiraju tanak sloj na površini vode, pa je smanjeno rastvaranje kiseonika (Pereira i Alves, 2012).

Pored toga, mnoge sintetičke boje i produkti njihove biodegradacije su toksični i mogu imati kancerogene, mutagene i alergijske efekte (akutne i hronične) u zavisnosti od njihove koncentracije i dužine izlaganja. Zbog toga je veoma važno uklanjanje boja iz otpadnih voda pre njihovog ispuštanja u prirodne vodotokove (Pereira i Alves, 2012).

### 2.5.3 Prečišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije

Razvijen je veliki broj metoda za uklanjanje sintetičkih boja iz voda i otpadnih voda kako bi se smanjio njihov štetan uticaj na životnu sredinu. One su podeljene u tri glavne kategorije, koje uključuju biološke, fizičke i hemijske procese. Svi ovi postupci imaju svoje prednosti i nedostatke (Ghanbari i Moradi, 2016; Pereira i Alves, 2012).

*Biološki procesi* uključuju aerobnu i anaerobnu mikrobnu degradaciju i upotrebu čistih enzima. Ovi procesi su ekonomični i ekološki prihvatljivi. Međutim, biološki tretmani/procesi traju dugo, što zahteva ogromne reaktore i velike površine. Takođe, ovi procesi su neefikasni u tretmanu boja koje imaju složenu strukturu i malu biorazgradivost. Štaviše, ograničenost primene bioloških procesa je toksičnost nekih boja i njihovih degradacionih proizvoda za mikroorganizme koji se koriste u ovim procesima. Stoga, otpadne vode koje se tretiraju biološkim procesima ne mogu ispuniti standarde ispuštanja u pogledu boje i HPK (Ghanbari i Moradi, 2016; Pereira i Alves, 2012).

*Fizički procesi* obuhvataju procese sorpcije i membranske filtracije (nanofiltracija, reversna osmoza i elektrodijaliza). Ovi procesi mogu efikasno uklanjati tekstilne boje, ali zahtevaju pravilno odlaganje otpada, pošto se molekuli boje ne razgrađuju (Pereira i Alves, 2012). Membranske tehnologije su retko razmatrane za uklanjanje boja i tretman otpadnih voda tekstilne industrije, zbog visokih troškova i začepljenja membrana. Začepljenje membrana zahteva čišćenje i zamenu membranskih modula, što dodatno povećava troškove (Ghanbari i Moradi, 2016).

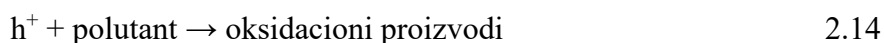
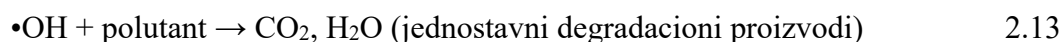
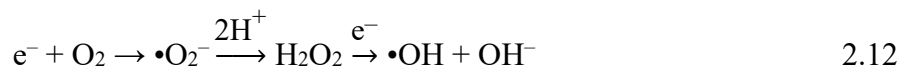
*Hemijski procesi* uključuju različite procese poput sorpcije, naprednih oksidacionih procesa (Advanced Oxidation Processes – AOPs) i koagulacije ili flokulacije u kombinaciji sa flotacijom i filtracijom. Iako se pokazalo da procesi koagulacije i flokulacije mogu biti efikasni u uklanjanju i rastvornih i nerastvornih boja, jedan od glavnih nedostataka ovih postupaka je generisanje mulja koji može stvoriti problem odlaganja. Kod nekih hemijskih procesa postoji mogućnost da se zbog upotrebe prevelike količine hemikalija pojavi sekundarni problem zagađenja (Mondal *et al.*, 2018).

## 2.6 Fotokataliza u tretmanu voda

AOPs procesi se mogu najšire definisati kao tehnike oksidacije u vodenoj fazi visoko reaktivnim vrstama, poput hidroksilnih radikala. Heterogena fotokataliza pripada grupi AOPs procesa i zasniva se na sposobnošću određenih poluprovodničkih materijala (fotokatalizatora) da generišu hidroksilne i druge reaktivne radikale pod dejstvom zračenja. Fotokatalitičkim procesom se može postići potpuna mineralizacija polutanata do ugljen-dioksida, vode i neorganskih soli. Prednosti heterogene fotokatalize su visoka efikasnost, mogućnost ponovne upotrebe fotokatalizatora i odsustvo stvaranja sekundarnog zagađenja (mulja). Nedostaci fotokatalize su neefikasnost u razgradnji boja pri visokim koncentracijama boje i nešto veći utrošak energije. Fotokataliza se prevashodno primenjuje kao proces tercijarnog prečišćavanja vode, pa se na taj način prevazilazi problem smanjene efikasnosti u slučaju visokih koncentracija boje. Ovaj problem se može prevazići i smanjenjem početnih koncentracija boje u otpadnoj vodi razblaživanjem drugom otpadnom vodom (Ghanbari i Moradi, 2016). Ekonomičnost procesa se može poboljšati primenom blažih procesnih uslova, pri kojima se može postići potpuna mineralizacija. Dodatno se ekonomičnost može povećati korišćenjem sunčeve umesto UV svetlosti za pobuđivanje poluprovodničkog fotokatalizatora (Rajeshwar *et al.*, 2008).

### 2.6.1 Mehanizam heterogene fotokatalize

Mehanizam heterogene fotokatalize se zasniva na generisanju visokoreaktivnih oksidujućih i redukujućih vrsta pod dejstvom svetlosti. Fotokatalitička reakcija se inicira ozračivanjem fotokatalizatora, koji su obično na bazi poluprovodničkih materijala, energijom koja je jednaka ili veća od širine energetske jaza (procepa) poluprovodnika. To dovodi do prelaska elektrona iz popunjene valentne zone u praznu provodnu zonu. Eksitacionim procesom nastaju šupljine ( $h^+$ ) u valentnoj zoni, a u provodnoj zoni se javljaju elektroni ( $e^-$ ). Nakon toga, fotogenerisane šupljine u valentnoj zoni reaguju sa  $H_2O$  ili  $OH^-$  generišući  $\bullet OH$  radikale. Radikali nastali na ozračenju površini poluprovodnika su izuzetno moćno oksidaciono sredstvo i reaguju neselektivno sa adsorbovanim organskim molekulima ili onim koji su vrlo blizu površine katalizatora, što dovodi do njihove mineralizacije u zavisnosti od strukture i stabilnosti. Elektroni u provodnoj zoni reaguju sa rastvorenim kiseonikom generišući superoksidni radikal  $\bullet O_2^-$ . On formira vodonik peroksid koji se dalje razlaže, pri čemu nastaju visoko reaktivni hidroksilni radikali (Ajmal *et al.*, 2014; Regmi *et al.*, 2018). Mehanizam heterogene fotokatalize opisan je jednačinama 2.9–2.15:



## 2.6.2 Kinetika fotokatalitičkih procesa

### 2.6.2.1 Lengmir-Hinšelvudov model

Lengmir-Hinšelvudov model, modifikovan za opisivanje reakcija koji se odvijaju na granici faza tečno-čvrsto, se najčešće primenjuje za opisivanje kinetike heterogenih fotokatalitičkih procesa (Al-Ekabi i Serpone, 1988; Hamad *et al.*, 2016; Matthews, 1987; Nguyen i Juang, 2015). Prema Lengmir-Hinšelvudovom modelu, brzina monomolekulske površinske reakcije ( $r$ ) je proporcionalna pokrivenosti površine i kada je reaktant snažnije adsorbovan na površini od proizvoda važe jednačine 2.16 i 2.17.

$$r = - \frac{dc}{dt} = \frac{k_r Kc}{1 + Kc} \quad 2.16$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r Kc} + \frac{1}{k_r} \quad 2.17$$

gde je u slučaju fotokatalitičke degradacije boje:  $r$  – brzina fotokatalitičke degradacije ( $\text{mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ ),  $c$  – koncentracija boje ( $\text{mg dm}^{-3}$ ),  $t$  – vreme reakcije (min),  $K$  – konstanta ravnoteže za adsorpciju boje na ozračenom fotokatalizatoru ( $\text{dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), a  $k_r$  – konstanta brzine reakcije pri maksimalnoj pokrivenosti površine fotokatalizatora u datim eksperimentalnim uslovima ( $\text{mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ ).

Za male koncentracije supstrata (manje od  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , gde je  $Kc \ll 1$ ) i kada je adsorpcija relativno slaba, jednačina 2.16 se može pojednostaviti na kinetiku pseudo-prvog reda i predstaviti sledećom jednačinom (Nguyen i Juang, 2015):

$$r = - \frac{dc}{dt} = k_r K c = k_{app} c \quad 2.18$$

gde je:  $k_{app}$  – prividna konstanta brzine pseudo-prvog reda ( $\text{min}^{-1}$ ). Integrisani oblik jednačine 2.18 u linearnom i nelinearnom obliku se može predstaviti sledećim jednačinama:

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = - k_{app} t \quad 2.19$$

$$\frac{c_t}{c_0} = e^{-k_{app} t} \quad 2.20$$

gde je:  $c_0$  – početna koncentracija boje ( $\text{mg dm}^{-3}$ ), a  $c_t$  – koncentracija boje ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) u vremenu  $t$  (min).

## 2.7 Sorpcija u tretmanu voda

Sorpcija predstavlja fizički ili hemijski proces kojim se jedna supstanca vezuje za drugu. Adsorpcija je sorpcija koja se odvija samo na graničnoj površini dodira faza, dok se sorpcija koja se odvija u čitavoj zapremini naziva apsorpcijom. Postoje dve vrste sorpcije: fizička sorpcija, kada su veze među česticama između sorbata i sorbenta slabe međumolekulske sile (Van der Valsove sile, vodonična veza i dipol-dipol interakcije), i hemijska sorpcija, koju karakterišu jake veze između čestica usled razmene elektrona (kovalentne i jonske veze). Jonska izmena se u energetskom smislu nalazi između fizičke i hemijske sorpcije, a zasniva se na jačem elektrostatičkom privlačenju od međumolekulskih sila, a slabijem od hemijskih veza, i praćena je razmenom jona između rastvora i sorbenta. Obično je fizička sorpcija reverzibilan, a hemijska nepovratan proces (Pereira i Alves, 2012).

Na mehanizam sorpcije utiču mnogi fizičko-hemijski faktori, kao što su priroda (molarna masa, molekulska struktura, veličina molekula i polarnost) i koncentracija sorbata u rastvoru. Takođe, sorpcija zavisi od površinskih svojstava sorbenta, kao što su veličina čestica, poroznost, specifična površina, površinsko naelektrisanje itd. Na efikasnost sorpcionog procesa utiče i priroda veze između boje i sorbenta, kao i temperatura, pH sredine i vreme kontakta (Mondal *et al.*, 2018).

Sorpcija je superiorna u odnosu na ostale postupke prečišćavanja vode u smislu efikasnosti, jednostavnosti, praktičnosti, ekonomičnosti, i neosetljivosti na toksične polutante (za razliku od bioloških procesa). Pored toga, sorpcija ne rezultira stvaranjem štetnih supstanci. To je čini atraktivnom alternativom za tretman zagađenih voda, posebno u slučajevima kada je sorbent jeftin

i ne zahteva korak prethodne obrade. Nedostaci sorpcije mogu biti troškovi regeneracije sorbenta i eventualno brzo zasićenje sorbenta (Mondal *et al.*, 2018; Pereira i Alves, 2012).

### 2.7.1 Kinetika sorpcionih procesa

Istraživanje kinetike sorpcije je veoma važno za potpuno razumevanje sorpcionog procesa. Sorpcija u sistemu tečno-čvrsto je heterogenog karaktera i odvija se kroz više reakcionih i difuzionih stadijuma, od kojih najsporiji stadijum određuje ukupnu brzinu sorpcionog procesa. Istraživanjem kinetike može se odrediti mehanizam sorpcije i identifikovati faza od koje zavisi brzina sorpcije. Sorpciona kinetika zavisi od više faktora, od kojih su najznačajniji priroda sorbenta i sorbata, pH sredine, hidrodinamički uslovi i temperatura (Dang *et al.*, 2009; Kumar *et al.*, 2017; Shek *et al.*, 2009).

Proces sorpcije na čvrstim sorbentima je veoma složen i sastoji se od više konsektivnih difuzionih i reakcionih koraka:

- transport molekula ili jona sorbata kroz rastvor do graničnog sloja (difuzija u masi rastvora),
- prenos mase iz okolne tečne faze do spoljašnje površine sorbenta (difuzija kroz granični sloj – eksterna difuzija),
- difuzija kroz rastvor u porama unutar čestica sorbenta (interna difuzija) i
- sorpcija, odnosno hemijsko ili fizičko vezivanje sorbata na aktivnim centrima na površini sorbenta (Weber i Morris, 1963).

Za istraživanje kinetike sorpcionih procesa u okviru ove doktorske disertacije korišćeni su Lagranžov (Lagergren) model pseudo-prvog reda, Huov (Ho) model pseudo-drugog reda i Krastilov (Chrastil) difuzioni model (Chrastil, 1990; Ho i McKay, 1998; Lagergren, 1898). Ovi kinetički modeli sorpcije daju uvid u mehanizam sorpcije, red reakcije, brzinu sorpcionog procesa, prenos mase (difuzija) i reakciju na površini sorbenta.

#### 2.7.1.1 Reakcioni kinetički modeli

##### *Model pseudo-prvog reda*

Model pseudo-prvog reda je jedan od najprimenjivanih kinetičkih modela za opisivanje sorpcije u sistemu tečno-čvrsto. Koristi se za opisivanje početne faze sorpcionih procesa kada je zauzetost aktivnih mesta sorbenta niska. U slučajevima visoke zasićenosti aktivnih mesta sorbenta



ovaj model je neprimenjiv. Na brzinu sorpcionog procesa, prema ovom modelu, utiče koncentracija samo jednog učesnika reakcije (Lagergren, 1898). Model pseudo-prvog reda se može izraziti sledećom jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad 2.21$$

gde je u slučaju uklanjanja boje:  $q_t$  – količina uklonjene boje ( $\text{mg g}^{-1}$ ) nakon vremena  $t$  (min),  $q_e$  – količina uklonjene boje u ravnotežnom stanju ( $\text{mg g}^{-1}$ ) i  $k_1$  – konstanta brzine sorpcije pseudo-prvog reda ( $\text{min}^{-1}$ ). Nelinearni oblik jednačine pseudo-prvog reda se dobija integracijom ove jednačine za granične uslove  $t = 0, q_t = 0$  i  $t = t, q_t = q_t$ :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad 2.22$$

#### *Model pseudo-drugog reda*

Za razliku od modela pseudo-prvog reda koji je primenjiv samo za početnu fazu sorpcionog procesa, model pseudo-drugog reda može primeniti za opisivanje čitavog sorpcionog procesa. Brzina sorpcionog procesa prema ovom modelu zavisi i od koncentracije sorbata u rastvoru i od broja aktivnih mesta na površini sorbenta (Ho i McKay, 1998). Model pseudo-drugog reda se može izraziti sledećom jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad 2.23$$

gde je u slučaju uklanjanja boje:  $q_t$  – količina uklonjene boje ( $\text{mg g}^{-1}$ ) nakon vremena  $t$  (min),  $q_e$  – količina uklonjene boje u ravnotežnom stanju ( $\text{mg g}^{-1}$ ) i  $k_2$  – konstanta brzine sorpcije pseudo-drugog reda ( $\text{min}^{-1}$ ).

Nelinearni oblik jednačine pseudo-drugog reda se dobija integracijom ove jednačine za granične uslove  $t = 0, q_t = 0$ ;  $t = t, q_t = q_t$ :

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad 2.24$$

### 2.7.1.2 Reakciono-difuzioni kinetički modeli

#### Krastilov difuzioni model

Za opisivanje kinetike heterogenih i difuziono ograničenih sorpcionih sistema koristi se Krastilov difuzioni model koji se može izraziti sledećom jednačinom (Chrastil, 1990):

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_c A_0 t})^n \quad 2.25$$

gde je u slučaju uklanjanja boje:  $q_t$  – količina uklonjene boje ( $\text{mg g}^{-1}$ ) nakon vremena  $t$  (min),  $q_e$  – količina uklonjene boje u ravnotežnom stanju ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_c$  – konstanta brzine reakcije ( $\text{dm}^3 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $A_0$  – doza sorbenta ( $\text{g dm}^{-3}$ ), a  $n$  – konstanta difuzionog otpora. Iz vrednosti konstante  $n$  mogu se odrediti difuzione karakteristike sorpcionog procesa i red reakcije. Ako su reakcije ograničene difuzijom, onda je  $n < 1$ , a u slučaju kada je otpor difuzije mali, onda je  $n \geq 1$ . Kod reakcija prvog reda je  $n = 1$ , kod reakcija drugog i višeg reda je  $n < 1$ , a kod konsekvativnih reakcija je  $n > 1$  (Chrastil, 1988).

### 2.7.2 Ravnoteža sorpcionih procesa

Sorpcija predstavlja akumulaciju supstance na graničnoj površini tokom procesa prenosa mase i najčešće se definiše kao interakcija između čvrste i tečne faze. Kod sorpcionih procesa u sistemu tečno-čvrsto, sorbat koji se nalazi u obliku rastvorenih molekula ili jona se difuzijom kreće ka površini čvrste faze (sorbenta). Pri kontaktu ovih dveju faza, molekuli/joni sorbata se odgovarajućim mehanizmom vezuju na aktivnim centrima sorbenta. Proces sorpcije uvek prati i proces desorpcije molekula/jona sorbata tokom koga se ovi molekuli/joni vraćaju u rastvor. U početnoj fazi, kada je veliki broj aktivnih centara sorbenta slobodan, brzina sorpcionog procesa je veća u odnosu na brzinu desorpcije. Vremenom, sa smanjenjem broja slobodnih aktivnih centara sorbenta, dolazi do izjednačavanja ovih brzina i nastupa termodinamička ravnoteža u sorpcionom sistemu. Ravnoteža zavisi od uslova pod kojima se odvija sorpcija, kao što su pH rastvora, vreme, temperatura, pritisak i hidrodinamički uslovi, ali i od koncentracije i prirode sorbenta (specifične površine i poroznosti), koncentracije i prirode sorbata i prirode rastvarača (Inglezakis i Pouloupoulos, 2006; Liu i Liu, 2008).

Za opisivanje ravnotežnog stanja sorpcionih procesa kod kojih je konstantna temperatura u sistemu koriste se sorpcione izoterme, koje se obično izražavaju kao odnos sorbovane i preostale količine sorbata u rastvoru u ravnotežnom stanju. One su osnovni izvor informacija o sorpcionom

procesu i veoma su važne prilikom optimizacije primene sorbenta. Sorpcione izoterme opisuju vezu između sorbata i sorbenta u ravnotežnom stanju, prirodu sorpcionog procesa, stanje površine sorbenta i daju sorpcioni kapacitet sorbenta (Foo i Hameed, 2010; Ho, 2006; Saadi *et al.*, 2015).

Do sada je opisan veliki broj različitih modela sorpcionih izotermi. U ovoj disertaciji za opisivanje ravnotežnih rezultata sorpcije boje RP19 primenjeni su dvoparametarski Lengmirov (Langmuir) i Frojndlihov (Freundlich) i troparametarski Redlih-Patersonov (Redlich-Peterson) i Brouers-Sotolongov (Brouers *et al.*, 2005; Freundlich, 1906; Langmuir, 1918; Ncibi *et al.*, 2008).

### 2.7.2.1 Lengmirov model

Lengmirov model se uspešno koristi u mnogim monoslojnim procesima sorpcije bez interakcije između sorbovanih molekula i pretpostavlja da se sorpcija odvija na specifičnim energetski homogenim mestima sorbenta (Langmuir, 1918). Ovaj model je izveden na osnovu sledećih pretpostavki:

- na površini sorbenta nalazi se određeni broj aktivnih mesta koja su energetski identična,
- svaki sorpcioni centar može da veže samo po jednu česticu (molekul, atom, jon) sorbata,
- vezivanje za aktivno mesto sorbenta je nezavisno od stepena pokrivenosti površine i
- sorbent ima konačan kapacitet za sorbat, odnosno, sorbovani molekuli mogu pokrivati površinu sve dok se ne formira potpun monomolekulski sloj i uspostavi ravnoteža, čime se proces sorpcije završava.

Lengmirova sorpciona izoterma se može predstaviti jednačinom:

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad 2.26$$

gde je:  $q_e$  – količina sorbovane boje u ravnotežnom stanju ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $c_e$  – koncentracija boje u ravnotežnom stanju ( $\text{mg dm}^{-3}$ ),  $q_m$  – maksimalni sorpcioni kapacitet sorbenta ( $\text{mg g}^{-1}$ ) i  $K_L$  – Lengmirova konstanta koja se odnosi na energiju sorpcije ( $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$ ).

$R_L$  je bezdimenzionalna konstanta (poznata kao faktor separacije) izvedena iz Lengmirove izoterme i može se izraziti na sledeći način (Hall *et al.*, 1966):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad 2.27$$

gde je:  $c_0$  – početna koncentracija sorbata u rastvoru ( $\text{mg dm}^{-3}$ ). Ona opisuje prirodu sorpcije, koja se može definisati kao nefavorizovana ( $R_L > 1$ ), linearna ( $R_L = 1$ ), favorizovana ( $0 < R_L < 1$ ) ili ireverzibilna ( $R_L = 0$ ).

### 2.7.2.2 Frojndlihov model

Frojndlihova empirijska jednačina izoterme sorpcije zasniva se na sorpciji na heterogenoj površini. Pretpostavlja se da se najpre zauzimaju mesta vezivanja sa većom energijom i da se snaga vezivanja smanjuje sa povećanjem stepena zauzetosti aktivnih mesta. Frojndlihov izotermni model predlaže višeslojnu sorpciju sa heterogenom energetskom raspodelom aktivnih mesta, praćenu interakcijama između sorbovanih molekula (Freundlich, 1906). Frojndlihova sorpciona izoterma se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad 2.28$$

gde je:  $q_e$  – količina sorbovane boje u ravnotežnom stanju ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $c_e$  – koncentracija boje u ravnotežnom stanju ( $\text{mg dm}^{-3}$ ),  $K_F$  – Frojndlihova ravnotežna konstanta ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{dm}^{3/n}$ ) i  $n$  – Frojndlihov eksponent.

Frojndlihova ravnotežna konstanta  $K_F$  je mera visine sorpcionog kapaciteta, odnosno jačine afiniteta sorbenta prema sorbatu. Frojndlihov eksponent  $n$  je mera intenziteta sorpcije i varira u zavisnosti od heterogenosti površine sorbenta. Kada je  $1/n = 1$  slobodna energija sorpcije za sve koncentracije sorbata je konstantna, kada je  $1/n < 1$  dodavanjem sorbata slobodna energija sorpcije je sve slabija i slabija, a kada je  $1/n > 1$  veće prisustvo sorbata na sorbentu povećava slobodnu energiju dalje sorpcije. Parametar  $n$  je povezan i sa distribucijom energije sorpcije: kada je  $n = 1$ , tada je podela između dve faze nezavisna od koncentracije, a kada  $n$  ima vrednost između 1 i 10 to ukazuje na favorizovan proces sorpcije.

### 2.7.2.3 Redlih-Patersonov model

Redlih-Patersonova izoterma je empirijska izoterma koja sadrži tri parametra. Kombinuje elemente iz Lengmirove i Frojndlihove jednačine, a mehanizam sorpcije je hibridni i ne sledi idealnu monoslojnu adsorpciju (Redlich i Peterson, 2007). Redlih-Patersonova izoterma se predstavlja jednačinom:

$$q_e = \frac{K_{RP}c_e}{1 + \alpha_{RP}c_e^\beta} \quad 2.29$$

gde je:  $q_e$  – količina sorbovane boje u ravnotežnom stanju ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $c_e$  – koncentracija boje u ravnotežnom stanju ( $\text{mg dm}^{-3}$ ),  $K_{RP}$  – Redlih-Patersonova konstanta izoterme ( $\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$ ),  $\alpha_{RP}$  – konstanta ( $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$ ), a  $\beta$  – eksponent čija vrednost varira između 0 i 1. Kada je  $\beta = 1$ , tada se Redlih-Patersonova izoterma svodi na Lengmirov model, a u slučaju kada je  $\beta = 0$ , Redlih-Patersonova izoterma se svodi na Frojndlihov model. Zbog svoje svestranosti Redlih-Patersonova izoterma se primenjuje i za homogene i za heterogene sorpcione sisteme.

#### 2.7.2.4 Brouers-Sotolongov model

Brouers-Sotolongov model se koristi za opisivanje sorpcije na heterogenoj površini (Brouers *et al.*, 2005; Ncibi *et al.*, 2008). Ovaj model je troparametarski i njegov nelinearni oblik je dat sledećom jednačinom:

$$q_e = q_m [1 - \exp(-K_W c_e^\alpha)] \quad 2.30$$

gde je:  $q_e$  – količina sorbovane boje u ravnotežnom stanju ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $c_e$  – koncentracija boje u ravnotežnom stanju ( $\text{mg dm}^{-3}$ ),  $q_m$  – maksimalni sorpcioni kapacitet sorbenta ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_W$  – Brouers-Sotolongova konstanta izoterme ( $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$ ), a  $\alpha$  – bezdimenzioni eksponent i mera širine raspodele energije sorpcije i prema tome mera energetske heterogenosti površine. Kada je  $\alpha < 1$ , sorpcioni sistem je energetski heterogen, što znači da će izoterma imati bolje slaganje sa Frojndlihovim modelom, a u slučaju kada je  $\alpha = 1$ , sorpcioni sistem je energetski homogen i bolje je slaganje sa Lengmirovim modelom.

### 2.7.3 Jedinjenja bizmuta u tretmanu vode fotokatalitičkim i sorpcionim procesima

Tokom poslednjih godina, fotokatalizatori na bazi jedinjenja bizmuta privukli su pažnju istraživačke zajednice zbog svojih odličnih fotokatalitičkih performansi. Rađen je veliki broj istraživanja, gde su jedinjenja bizmuta različitog hemijskog sastava uspešno primenjena za degradaciju polutanata. Među jedinjenjima bizmuta koja poseduju fotokatalitičku aktivnost najznačajniji su oksidi: bizmut-oksid  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , ali i mešoviti oksidi sa drugim metalima kao što su  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_3\text{TaO}_7$ ,  $\text{Bi}_4\text{TaO}_8$ ,  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  ( $M = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ),  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  ( $M = \text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Sm}$ ),  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  (Chen *et al.*, 2016; R. He *et*

al., 2014; Liu *et al.*, 2020; Sun i Wang, 2014; Wu *et al.*, 2020). Jedan od značajnijih fotokatalizatora na bazi bizmuta je i bizmut-sulfid  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (Vattikuti *et al.*, 2017; Wu *et al.*, 2017). Takođe, sve veću primenu u fotokatalitičkim tretmanima vode imaju i materijali na bazi oksihalida bizmuta  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) (Gong *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2013). Još jedno veoma značajno jedinjenje bizmuta za procese fotokatalize je bizmut-subkarbonat  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  (Dong *et al.*, 2014; Liang *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2014). Jedinjenja bizmuta iz grupe baznih bizmut-nitrata se takođe u dosta studija primenjuju kao fotokatalizatori (Gong *et al.*, 2015; Y. He *et al.*, 2014; Xie *et al.*, 2012a; Y. Yang *et al.*, 2013). Mnoga od navedenih jedinjenja bizmuta pokazuju fotokatalitičku aktivnost i pod dejstvom zračenja iz vidljivog dela spektra, što je veoma značajno za potencijalnu primenu u realnim uslovima.

Bizmutova jedinjenja se daleko manje koriste u tretmanu vode sorpcionim procesima. Materijali na bazi jedinjenja bizmuta se prevashodno primenjuju u uklanjanju neorganskih polutanata, kao što su: nitrati, fluoridi, arsen, hrom, fosfor i radioaktivni jod (Ranjan *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2015; Srivastav *et al.*, 2013, 2015; Wang *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2018; Zhu *et al.*, 2016). Uklanjanje organskih polutanata, kao što su tekstilne boje, primenom bizmutovih jedinjenja je veoma retko (Abdullah *et al.*, 2012; Najdanović *et al.*, 2019, 2020; Ren *et al.*, 2012; Xiao *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2018).

U okviru ove doktorske disertacije istraživana je primena bizmut-okso-citrata ( $\text{BiOC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) kao fotokatalizatora i baznog bizmut-nitrata ( $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) kao sorbenta u tretmanu otpadne vode tekstilne industrije. Pregledom literature nisu pronađeni podaci o fotokatalitičkim svojstvima bizmut-okso-citrata, tj. njegova fotokatalitička svojstva nisu istraživana do sada. Primena baznih bizmut-nitrata kao sorbenata je veoma retka i istraživana je samo u okviru nekoliko naučnih studija (Abdullah *et al.*, 2012; Najdanović *et al.*, 2019, 2020; Xiao *et al.*, 2016). Bazni bizmut-nitrati su, kao što je prethodno naglašeno, mnogo češće našli primenu kao fotokatalizatori.

## **3 Eksperimentalni deo**

### 3.1 Postupci sinteze fotokatalizatora i sorbenata na bazi jedinjenja bizmuta

U okviru ove doktorske disertacije sintetizovani su različiti materijali na bazi jedinjenja bizmuta, koji su kasnije primenjeni u fotokatalitičkim i sorpcionim procesima za uklanjanje boje RP19 iz vode. Precipitacionom metodom su sintetisani bizmut-okso-citrat i bizmut-oksidi, koji su korišćeni kao fotokatalizatori, dok su elektrohemijom metodom sintetisani materijali na bazi baznih bizmut-nitrata, koji su korišćeni kao sorbenti. Kao prekursor za dobijanje svih materijala, korišćen je  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Svi reagensi koji su korišćeni tokom sinteze,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , limunska kiselina, etilen glikol, etanol, propanol, butanol i aceton, su bili analitičke čistoće, proizvođača Sigma-Aldrich (Nemačka). Rastvori su pripremani dejonizovanom vodom  $18 \text{ M}\Omega$  (Smart2Pure, Thermo Scientific, SAD).

#### 3.1.1 Postupak sinteze fotokatalizatora precipitacionom metodom

Sinteza fotokatalizatora je vršena precipitacijom iz rastvora bizmut-nitrata, koji je dobijen rastvaranjem 4,0 g bizmut-nitrata u  $20,0 \text{ dm}^3$  rastvora azotne kiseline ( $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ). U ovako dobijen rastvor bizmut-nitrata dodato je  $6,0 \text{ cm}^3$  etilenglikola, 1,6 g limunske kiseline i  $60,0 \text{ cm}^3$  dejonizovane vode. Zatim je, u kapima, dodavan rastvor  $\text{NaOH}$  ( $4,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ), podešen pH na 3,5 i rastvor mešan u toku 180 min brzinom u opsegu od 200 do  $600 \text{ o min}^{-1}$ . Sinteza je vršena i uz primenu ultrazvuka intenziteta 25 i  $50 \text{ W dm}^{-3}$  zajedno sa mešanjem brzinom od  $200 \text{ o min}^{-1}$ . Tokom svih 180 min mešanja pH rastvora je održavan na 3,5. Podešavanjem pH na 3,5 dolazi do zamućenja rastvora, odnosno do nastajanja taloga. Dobijeni talog je ispran nekoliko puta toplom dejonizovanom vodom, odvojen centrifugiranjem, i sušen u laboratorijskoj sušnici u trajanju od 6 h na  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nakon toga je vršen termički tretman u vazdušnoj atmosferi. Uzorci su žareni na četiri različite temperature: 100, 200, 350 i  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od 60 min brzinom zagrevanja od  $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Po završetku termičkog tretmana materijali su hlađeni do sobne temperature i usitnjeni u ahatnom avanu, nakon čega su bili spremni za primenu u fotokatalitičkim procesima.

#### 3.1.2 Postupak sinteze sorbenata elektrohemijom metodom

Sorbenti na bazi bizmut baznog-nitrata su sintetisani elektrodepozicijom na katodi, uz naknadni termički tretman. Elektrodepozicija je izvođena u dvoelektrodnoj ćeliji u kojoj je titanijumska pločica ( $10 \times 20 \text{ mm}$ ) ili pločica od nerđajućeg čelika ( $10 \times 20 \text{ mm}$ ) korišćena kao supstrat (katoda), dok je, kao suprotna elektroda (anoda), korišćena pločica od nerđajućeg čelika

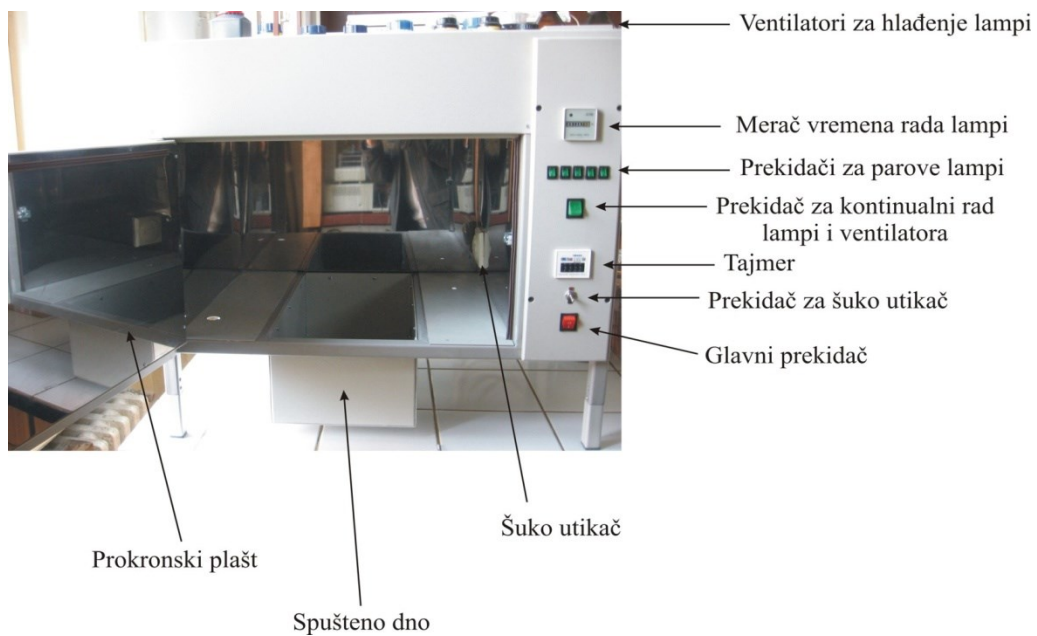


(10 × 20 mm). Rastojanje između elektroda bilo je 15,0 mm. Pre depozicije, sve elektrode su polirane abrazivnim papirom, a nakon toga odmašćene u ultrazvučnom kupatilu upotrebom deterdženta, a zatim organskih rastvarača (etanol i aceton). Elektrodepozicija je vršena na konstantnoj gustini struje u opsegu od 30,0 do 200,0 mA cm<sup>-2</sup>. Vreme elektrodepozicije je bilo u opsegu od 3,75 do 25,0 min. Rastvori Bi(III) jona, koncentracije 0,1 mol dm<sup>-3</sup>, koji su korišćeni za elektrodepoziciju, dobijeni su rastvaranjem određene količine bizmut-nitrata u vodenom, etanolnom, propanolnom ili butanolnom rastvoru azotne kiseline, koncentracije 1,0 mol dm<sup>-3</sup>. Nakon elektrodepozicije, Ti pločice prekrivene depozitom sušene su na sobnoj temperaturi u trajanju od 90 min, a zatim su termički tretirane na 100, 200, 350 i 500 °C u vazdušnoj atmosferi tokom 90 min brzinom zagrevanja od 15 °C min<sup>-1</sup>. Nakon hlađenja na sobnoj temperaturi dobijeni materijali su skinuti sa Ti pločica, usitnjeni u ahatnom avanu i korišćeni kao sorbenti.

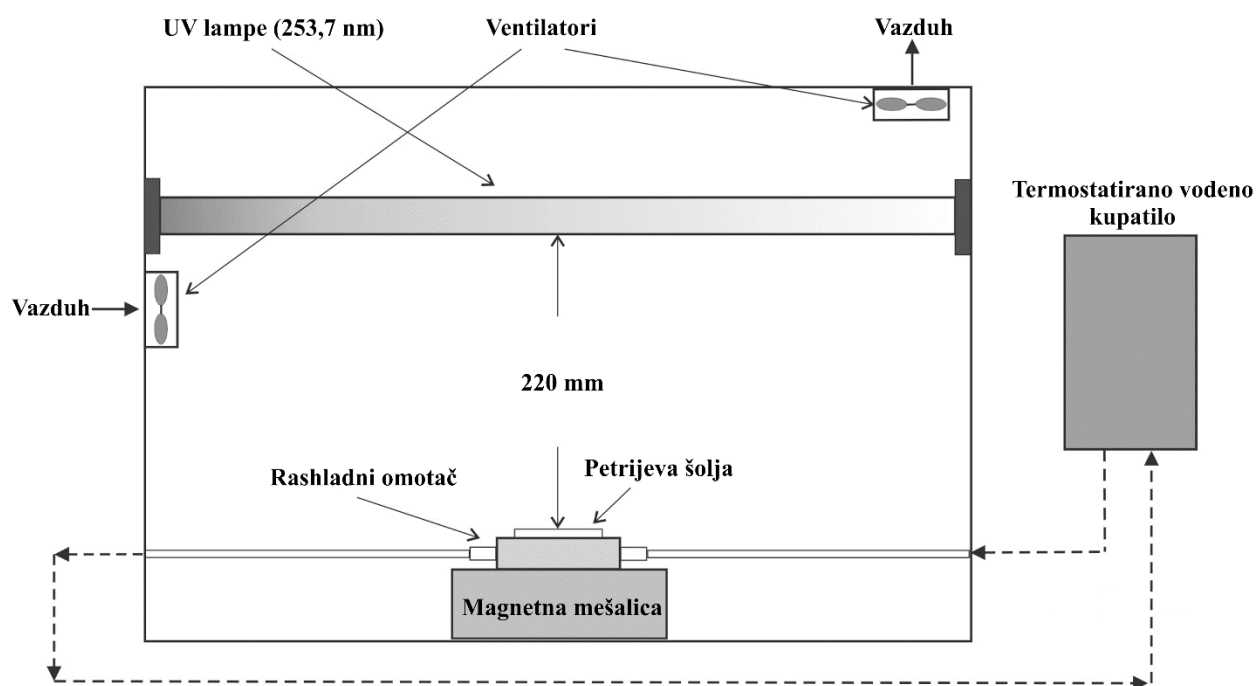
## 3.2 Fotokatalitičko i sorpciono uklanjanje boje RP19 iz vode

### 3.2.1 UV fotoreaktor

UV fotoreaktor (slike 3.1 i 3.2) služi za izlaganje predmeta i rastvora delovanju UV zračenja. Spoljni deo fotoreaktora je napravljen od plastificiranog aluminijumskog lima. Unutrašnji plašt fotoreaktora je napravljen od sjajnog prokronskog lima. Izvor UV zračenja su živine lampe niskog pritiska, snage 28 W, sa maksimumom zračenja na 254 nm, proizvođača Philips (Holandija). Deset UV lampi se nalazi u reflektoru na gornjoj strani fotoreaktora. Moguće je nezavisno uključivanje 2, 4, 6, 8 ili 10 lampi, koje daju intenzitet zračenja od 730 μW cm<sup>-2</sup> (kada su uključene 2 lampe) do 1950 μW cm<sup>-2</sup> (sa svih 10 uključenih lampi). Radi sigurnosti na vratima je postavljen mikroprekidač koji isključuje lampe u slučaju otvaranja vrata u toku rada fotoreaktora. Na dnu se nalazi pokretni deo čijim se skidanjem otvara spuštено dno, koje omogućava da u fotoreaktor mogu da se stave aparati većih dimenzija (npr. ultrazvučna kada, magnetna mešalica, vodeno kupatilo, mućkalica itd.). Sjajna površina plašta fotoreaktora omogućava bolje iskorišćenje zračenja, zbog refleksije. UV fotoreaktor ima tajmer koji meri vreme do 160 min. Postoji i prekidač za kontinualni rad lampi, koji premošćuje tajmer. U fotoreaktoru se nalazi šuko utikač sa poklopcem za priključak električnih aparata koji se koriste unutar reaktora. Uređaj ima ugrađen i merač ukupnog vremena rada lampi, radi uvida u njihovu istrošenost.



Slika 3.1 UV fotoreaktor



Slika 3.2 Šema UV fotoreaktora

### 3.2.2 Postupak fotokatalitičkog tretmana za uklanjanje boje RP19

Fotokatalitička aktivnost dobijenih materijala je određena dekolizacijom vodenih rastvora boje RP19. Svi fotohemijski eksperimenti su izvođeni u fotoreaktoru uz intenzitet zračenja od  $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$  sa maksimalnom emisijom na 253,7 nm. Fotokatalitički tretman je vršen tako što je  $50,0 \text{ cm}^3$  radnog rastvora preneto u Petrijevu šolju, koja je postavljena na magnetnu mešalicu u UV fotoreaktoru. Petrijeva šolja je korišćena da bi ozračena površina rastvora bila veća. Rastvoru je dodata odgovarajuća doza fotokatalizatora i započeto je mešanje na magnetnoj mešalici, brzinom od  $200 \text{ o min}^{-1}$ , da bi se fotokatalizator ravnomerno rasporedio po čitavoj zapremini rastvora. Nakon jednog minuta mešanja rastvora uključene su lampe, čime je otpočet fotokatalitički tretman, koji je trajao 30,0 min. Pipetom je uzimano po  $4,0 \text{ cm}^3$  rastvora nakon 0, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 10,0, 15,0, 30,0 i 60,0 min tretmana. Svi uzorci su filtrirani kroz membranski filter od regenerisane celuloze sa veličinom pora od  $0,45 \mu\text{m}$  (Agilent Technologies, Nemačka) da bi se uklonile eventualno prisutne čestice fotokatalizatora koje mogu smetati pri merenju apsorbanca na UV-Vis spektrofotometru. Nakon merenja apsorbanca rastvor je vraćan u Petrijevu šolju i uključivanjem lampi nastavljan je tretman do sledećeg uzorkovanja. Rastvor je vraćan da ne bi došlo do značajnog smanjenja zapremine rastvora, a samim tim i povećanja koncentracije fotokatalizatora zbog toga što njegova količina u rastvoru ostaje nepromenjena, pa bi efikasnost dekolizacije boje bila veća nego u realnim uslovima primene fotokatalizatora.

Fotokatalitički proces je optimizovan u odnosu na sledeće parametre: vreme tretmana, pH rastvora, doza fotokatalizatora i početna koncentracija boje. Uticaj pH rastvora na efikasnost fotokatalitičkog tretmana je istraživan u opsegu pH od 1,5 do 11,0. Početna pH vrednost rastvora je podešavana dodavanjem razblaženih rastvora NaOH i  $\text{HNO}_3$  ( $0,01$  i  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Uticaj doze fotokatalizatora je istraživan u opsegu od  $50,0$  do  $1200,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , dok je uticaj početne koncentracije boje istraživan u opsegu koncentracija od  $25,0$  do  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ . Svi tretmani su rađeni na sobnoj temperaturi.

### 3.2.3 Postupak sorpcionog tretmana za uklanjanje boje RP19

Sorpciona efikasnost dobijenih materijala je istraživana uklanjanjem boje RP19 iz vodenih rastvora. Pre početka svakog sorpcionog tretmana, pH rastvora boje podešavan je dodavanjem razblaženih rastvora NaOH i  $\text{HNO}_3$  ( $0,01$  i  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), nakon čega je uzorkovan nulti uzorak. Sorpcioni eksperimenti su rađeni tako što je u vodeni rastvor boje RP19 dodavana određena doza

sorbenta, uz mešanje rastvora na magnetnoj mešalici brzinom od 200 o  $\text{min}^{-1}$ . Nakon 15, 30, 45, 60, 120, 240, 360 i 600 s, pipetom su uzimani uzorci zapremine 4,0  $\text{cm}^3$ , koji su filtrirani kroz membranske filtere od regenerisane celuloze sa veličinom pora od 0,45  $\mu\text{m}$  (Agilent Technologies, Nemačka), da bi se uklonile eventualno prisutne čestice sorbenta. Koncentracija rezidualne boje je određivana na UV-Vis spektrofotometru.

Optimizacija parametara sorpcionog procesa je vršena tako što je istraživana uticaj vremena tretmana, pH rastvora, doze sorbenta i početne koncentracije boje na koncentraciju rezidualne boje. Uticaj pH rastvora na efikasnost sorpcionog tretmana je istraživana u opsegu od 1,5 do 9,0. Početna pH vrednost rastvora je podešavana dodavanjem razblaženih rastvora NaOH i  $\text{HNO}_3$  (0,01 i 0,1  $\text{mol dm}^{-3}$ ). Uticaj doze sorbenta je istraživana u opsegu od 0,1 do 1,0  $\text{mg dm}^{-3}$ , dok je uticaj početne koncentracije boje istraživana u opsegu koncentracija od 100,0 do 800,0  $\text{mg dm}^{-3}$ . Svi tretmani su rađeni na sobnoj temperaturi.

### 3.2.4 Postupak uklanjanja boje RP19 iz model sistema zagađene rečne vode

Potencijalna praktična upotreba fotokatalizatora i sorbenata proverena je istraživanjem efikasnosti uklanjanja boje RP19 iz model sistema zagađene površinske rečne vode. Površinska voda reke Nišave je korišćena kao matriks rastvora tretiranih u fotokatalitičkim i sorpcionim eksperimentima. Nakon uzorkovanja, rečna voda je korišćena u izvornom obliku bez ikakvog tretmana, osim uklanjanja suspendovanih materija filtriranjem pomoću membranskog filtera od regenerisane celuloze (veličine pora od 0,45  $\mu\text{m}$ ). Zagađena rečna voda je simulirana rastvaranjem određene količine boje RP19 u rečnoj vodi.

Sorpcioni tretmani su vršeni pri početnoj koncentraciji boje RP19 od 700,0  $\text{mg dm}^{-3}$ , dozi sorbenta od 500,0  $\text{mg dm}^{-3}$ , pH rastvora 2,0 i brzini mešanja 200 o  $\text{min}^{-1}$ , a fotokatalitički tretmani su vršeni pri početnoj koncentraciji boje RP19 od 25,0  $\text{mg dm}^{-3}$ , dozi fotokatalizatora od 250,0  $\text{mg dm}^{-3}$ , pH rastvora 2,0, intenzitetu UV zračenja 1950,0  $\mu\text{W cm}^{-2}$  i brzini mešanja 200 o  $\text{min}^{-1}$ . Postupci fotokatalitičkih i sorpcionih tretmana su opisani u poglavljima 3.2.2 i 3.2.3, redom.

### 3.2.5 Određivanje koncentracije boje RP19 i statistička analiza

Koncentracija boje RP19 u polaznim rastvorima, kao i koncentracija rezidualne boje u rastvorima nakon fotokatalitičkog i sorpcionog tretmana je određivana pomoću UV-Vis

spektrofotometra UV-1800 (Shimadzu, Japan), merenjem apsorbanca rastvora na 592 nm. Koncentracija boje u uzorcima je izračunavana na osnovu kalibracionih dijagrama, koji su dobijeni merenjem apsorbanca za seriju standardnih rastvora boje različitih koncentracija. Pošto su tretmani rađeni u opsegu pH od 1,5 do 11,0, a apsorbanca rastvora boje se razlikuje na različitim pH vrednostima, za svaku vrednost pH u ovom opsegu je napravljena kalibraciona kriva. Limit detekcije određivanja boje RP19 ovom metodom je  $0,05 \text{ mg dm}^{-3}$ .

Fotokatalitička aktivnost materijala je utvrđivana na osnovu efikasnosti dekolorizacije ( $ED$ , %) boje RP19, koja je izračunavana prema jednačini:

$$ED = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot 100\% \quad 3.1$$

gde je:  $c_0$  – početna koncentracija boje u rastvoru ( $\text{mg dm}^{-3}$ ), a  $c_t$  – koncentracija boje ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) u određenom vremenu  $t$  (min).

Sorpciona sposobnost materijala je utvrđivana izračunavanjem efikasnosti uklanjanja ( $EU$ , %) boje RP19 prema jednačini:

$$EU = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot 100\% \quad 3.2$$

gde je:  $c_0$  – početna koncentracija boje u rastvoru ( $\text{mg dm}^{-3}$ ), a  $c_t$  – koncentracija boje ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) u određenom vremenu  $t$  (min).

Sorpcioni kapacitet ( $q_t$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) materijala u određenom vremenu tretmana  $t$  je izračunavan na osnovu jednačine:

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{m} \cdot V \quad 3.3$$

gde je:  $c_0$  – početna koncentracija boje u rastvoru ( $\text{mg dm}^{-3}$ ),  $c_t$  – koncentracija boje ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) u određenom vremenu  $t$  (min),  $m$  – masa sorbenta (g), a  $V$  – zapremina rastvora ( $\text{dm}^3$ ).

Primenjivost različitih modela kinetike i izoterme utvrđena je statističkom analizom, izračunavanjem relativnog i srednjeg relativnog odstupanja rezultata dobijenih primenom ovih modela u odnosu na eksperimentalno dobijene rezultate, kao i izračunavanjem koeficijenta determinacije.

Koeficijent determinacije ( $R^2$ ) je izračunavan prema sledećim jednačinama:

$$R^2 = \frac{\sum_1^n (y_i - y_{\text{model}, i})^2}{\sum_1^n (y_i - \bar{y})^2} \quad 3.4$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_1^n y_i}{n} \quad 3.5$$

gde je:  $y_i$  – eksperimentalni podatak,  $y_{\text{model}, i}$  – vrednost koju predviđa model,  $\bar{y}$  – srednja vrednost svih eksperimentalnih podataka, a  $n$  – broj eksperimentalnih podataka.

Relativno ( $RPO$ , %) i srednje relativno procentno odstupanje ( $SRPO$ , %) su izračunavani na osnovu sledećih jednačina:

$$RPO = \frac{|q_{t, \text{exp}} - q_{t, \text{cal}}|}{q_{t, \text{exp}}} \cdot 100\% \quad 3.6$$

$$SRPO = \frac{\sum_{i=1}^n |q_{t, \text{exp}} - q_{t, \text{cal}}|}{\bar{q}_{\text{exp}}^n} \cdot 100\% \quad 3.7$$

gde je:  $q_{t, \text{exp}}$  – eksperimentalno dobijen sorpcioni kapacitet ( $\text{mg g}^{-1}$ ) u određenom vremenu  $t$  (min),  $q_{t, \text{cal}}$  – sorpcioni kapacitet ( $\text{mg g}^{-1}$ ) u određenom vremenu  $t$  (min) izračunat primenom određenog modela kinetike ili izoterme,  $\bar{q}_{\text{exp}}$  – srednja vrednost sorpcionih kapaciteta svih merenja u toku eksperimenta ( $\text{mg g}^{-1}$ ), a  $n$  – broj eksperimentalnih merenja.

Svi eksperimenti su ponovljeni tri puta, a prikazani rezultati predstavljaju srednje vrednosti tih merenja. Sva izračunavanja, statistička analiza i obrada rezultata su izvršeni pomoću softvera OriginPro 2016 (OriginLab Corporation, SAD).

### 3.3 Karakterizacija

#### 3.3.1 SEM-EDX analiza

Morfologija i hemijski sastav površine materijala su određeni SEM-EDX analizom na skenirajućem elektronskom mikroskopu sa elektronskim topom sa hladno-katodnim emisionim poljem SU8030 (Hitachi, Japan) i sistemom za semi-kvantitativnu EDX analizu Noran NSS 7 (Thermo-scientific, SAD) sa ultra suvim detektorom rendgenskog zračenja sa 2 proreza od 30 mm.

Uzorci za SEM-EDX analizu su pre analize sušeni na temperaturi od  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  u toku 120 min. Za snimanje, uzorci (bez nanošenja prevlake) su pričvršćeni za aluminijumske nosače ugljeničnim cementom Leit-C. Radno rastojanje je bilo fiksirano na 15 mm, a radni napon ubrzanja snopa

elektrona je bio 1,0 kV. Analiza je ponovljena tri puta unutar istog vidnog polja. SEM analiza je vršena pri različitim uvećanjima koja su se kretala u opsegu od 500 to 70 000 puta.

### 3.3.2 Metoda adsorpcije/desorpcije N<sub>2</sub>

Tekstura dobijenih materijala analizirana je metodom adsorpcije/desorpcije N<sub>2</sub> na njihovoj površini. Merenja adsorpcije/desorpcije N<sub>2</sub> su vršena na sorptometru Gemini 5 Surface Area Analyser (Micromeritics, SAD). Pre merenja, uzorci su degazirani u struji azota na pritisku od oko 0,1 Pa i temperaturi od 40 °C tokom 20 h. Za obradu podataka dobijenih metodom adsorpcije/desorpcije N<sub>2</sub> korišćen je softver WinADP (ADP, Kanada). Specifična površina materijala je određena BET modelom (Brunauer *et al.*, 1938), dok je BJH model korišćen za određivanje prečnika, površine i zapremine pora (Barrett *et al.*, 1951).

### 3.3.3 XRD analiza

Kristalna struktura materijala je određena metodom difrakcije rendgenskog zračenja na difraktometru za prah Ultima IV (Rigaku, Japan). Za rendgensku difrakcionu analizu korišćeno je filtrirano Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406$  nm) zračenje nastalo u rendgenskoj cevi pri struji od 40 mA i naponu od 40 kV. Eksperimenti su rađeni u opsegu skeniranja  $2\theta = 5-90^\circ$ , brzinom skeniranja  $5^\circ \text{ min}^{-1}$  i korakom od  $0,02^\circ \theta$ . Pre merenja, ugaona korekcija je obavljena pomoću visoko kvalitetnog kristalnog Si standarda. Parametri rešetke su dobijeni iz eksperimentalnih podataka koristeći metodu najmanjih kvadrata. Standardno odstupanje je bilo oko 1%.

Za grafički prikaz difraktograma i njihovu analizu korišćen je softver DIFFRACTPLUS (Bruker, Nemačka). Pomoću programa EVA, koji je deo ovog softverskog paketa, određene su vrednosti intenziteta i uglova  $2\theta$  svih refleksija. Ovaj program je korišćen i za identifikovanje kristalnih faza u uzorcima pomoću PDF (Powder Diffraction File) kartica (PDF-2/Release 2012 RDB) koje objavljuje Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) – International Centre for Diffraction Data (ICDD), i COD baze podataka (Crystallography Open Database).

Primenom Šererove (Scherrer) jednačine izračunate su prosečne veličine kristalita ( $d$ ) na osnovu širina na poluvisini maksimuma refleksija (Scherrer, 1918):

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad 3.8$$

gde je:  $d$  – veličina zrna kristalita (nm),  $K$  – Šererova konstanta (faktor oblika),  $\lambda$  – talasna dužina rendgenskog zračenja (nm),  $\beta$  – širina pika na polovini visine (rad), a  $\theta$  – Bragov ugao difrakcije pika ( $^{\circ}$ ).

### 3.3.4 FTIR analiza

Za kvalitativnu analizu funkcionalnih grupa i strukturnu karakterizaciju materijala korišćena je FTIR analiza. Za snimanje FTIR spektara, korišćen je FTIR spektroskop BOMEM MB-100 (Hartmann & Braun, Kanada). FTIR spektri su snimani transmisionom tehnikom u spektralnom opsegu 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ , pri rezoluciji 2  $\text{cm}^{-1}$ , sa 16 skeniranja u cilju eliminisanja šumova. Analiza je vršena metodom KBr pastile. Pastile su pripremane tako što su uzorci sušeni na 110  $^{\circ}\text{C}$  u toku 120 min. Nakon toga je 1,0 mg svakog uzorka pomešan i dobro homogenizovan sa 150,0 mg prethodno osušenog spektroskopski inertnog/čistog KBr. Zatim je smeša sušena 360 min na 80  $^{\circ}\text{C}$  i presovana u prozirne pastile pod pritiskom od 200 MPa. Kao referentni uzorak, korišćen je čist KBr. Obrada i analiza dobijenih FTIR spektara je izvršena pomoću softvera ACD/SpecManager 10 (Advanced Chemistry Development, Kanada).

### 3.3.5 Elementna (CHNS/O) analiza

Elementnom (CHNS/O) analizom materijala je određivan hemijski sastav materijala, odnosno procenat sadržaja ugljenika, vodonika, azota, sumpora i kiseonika u suvom uzorku. Analiza uzoraka je izvođena pomoću uređaja 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer (Perkin-Elmer, SAD), a kao standard je korišćen acetanilid. Uzorci za analizu su pripremljeni tako što su sušeni do postizanja stalne mase ( $\pm 0,01$  mg). Elementna analiza je sprovedena spaljivanjem tačno odmerene količine potpuno suvog uzorka na visokoj temperaturi (1100  $^{\circ}\text{C}$ ) u struji kiseonika. Procentualni sadržaj hemijskih elemenata ugljenika, vodonika, azota i sumpora u strukturi uzorka je određen direktno, dok je sadržaj kiseonika dobijen oduzimanjem zbira ovih vrednosti i količine pepela od 100%.

### 3.3.6 Acido-bazna analiza materijala

#### 3.3.6.1 Određivanje pH vrednosti suspenzije

Vrednost pH suspenzije materijala u vodi ( $\text{pH}_{\text{sus}}$ ) predstavlja merilo dominacije baznih, odnosno kiselih funkcionalnih grupa na površini čvrste faze. Vrednost  $\text{pH}_{\text{sus}}$  je određivana



suspendovanjem 0,10 g materijala u 200,0 cm<sup>3</sup> dejonizovane vode u erlenmajeru. Erlenmajer je zatvoren, da ne bi došlo do gubitka vode isparavanjem, i nakon mešanja suspenzije na magnetnoj mešalici, u toku od 24 h, merena je pH vrednost koja predstavlja pH<sub>sus</sub> analiziranog materijala (Gad *et al.*, 2013).

### 3.3.6.2 Određivanje izoelektrične tačke

Izoelektrična tačka (pI) materijala predstavlja pH vrednost na kojoj je suma pozitivnog naelektrisanja na površini materijala jednaka sumi negativnog naelektrisanja. pI sintetisanih materijala je određivana metodom dodavanja soli, odnosno drift metodom, na osnovu promene inicijalne pH vrednosti rastvora odgovarajućeg inertnog elektrolita pod uticajem analiziranog materijala (Mahmood *et al.*, 2011). Kao inertan elektrolit, korišćen je rastvor NaNO<sub>3</sub> koncentracije 0,1 mol dm<sup>-3</sup>. Dodavanjem odgovarajuće količine HNO<sub>3</sub> i NaOH u rastvor NaNO<sub>3</sub> i podešavanjem pH u opsegu od 1,0 do 12,0 pripremljena je serija test rastvora. Nakon toga je 50 cm<sup>3</sup> svakog test rastvora prebačeno u erlenmajer, dodato je po 0,2 g materijala, erlenmajer je zatvoren i rastvor je mešan na magnetnoj mešalici narednih 24 h. Nakon završenog mešanja izmerena je finalna pH vrednost (pH<sub>f</sub>). Sa grafika zavisnosti pH<sub>f</sub> od inicijalne pH vrednosti (pH<sub>i</sub>) određena je pI materijala, koja je jednaka vrednosti pri kojoj je pH<sub>i</sub> = pH<sub>f</sub>.

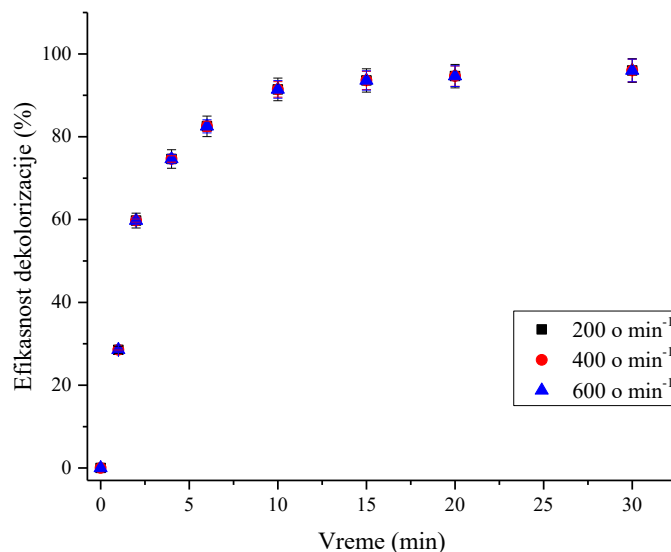
## **4 Rezultati i diskusija**

## 4.1 Optimizacija parametara sinteze fotokatalizatora

U cilju određivanja optimalnih parametara sinteze fotokatalizatora precipitacionom metodom, pri kojima se dobija fotokatalizator sa najboljim karakteristikama, varirani su hidrodinamički uslovi precipitacije (brzina mešanja i primena ultrazvuka) i temperatura termičkog tretmana dobijenog precipitata.

### 4.1.1 Uticaj hidrodinamičkih uslova

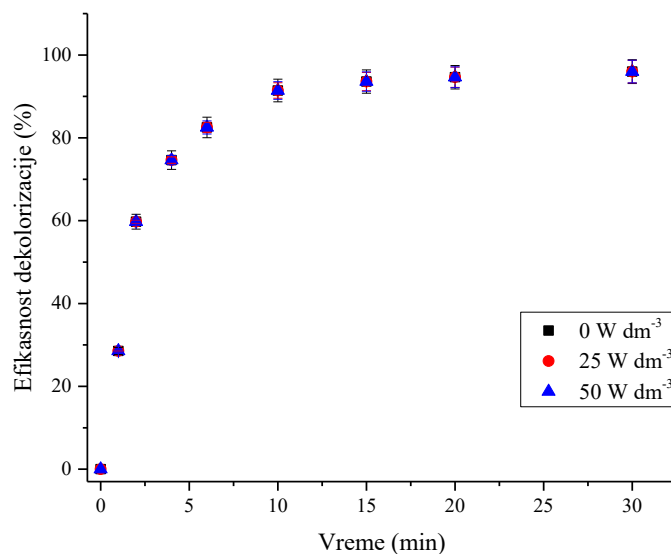
Hidrodinamički uslovi (brzina mešanja i primena ultrazvuka) mogu imati veliki uticaj na svojstva dobijenog precipitata. Uticaj brzine mešanja tokom precipitacije istraživan je u opsegu od 200 do 600  $\text{o min}^{-1}$ . S druge strane, uticaj primene ultrazvuka tokom precipitacije istraživan je pri intenzitetima 25 i 50  $\text{W dm}^{-3}$ , uz mešanje brzinom od 200  $\text{o min}^{-1}$ . Dobijeni precipitat je žaren na temperaturi od 200  $^{\circ}\text{C}$ . Ostali parametri i postupak sinteze su dati u poglavlju 3.1.1.



Slika 4.1 Poređenje efikasnosti dekolorizacije rastvora boje RP19 primenom fotokatalizatora sintetisanih pri brzinama mešanja od 200, 400 i 600  $\text{o min}^{-1}$ : početna koncentracija boje RP19 25,0  $\text{mg dm}^{-3}$ , doza fotokatalizatora 250,0  $\text{mg dm}^{-3}$ , nativni pH (4,7), intenzitet UV zračenja 1950,0  $\mu\text{W cm}^{-2}$ , brzina mešanja 200  $\text{o min}^{-1}$ , temperatura 20,0  $\pm$  0,5  $^{\circ}\text{C}$

Na slici 4.1 su prikazani rezultati praćenja efikasnosti dekolorizacije modela obojene otpadne vode pomoću materijala dobijenih pri različitim brzinama mešanja. Sva tri materijala su pokazala skoro identičnu fotokatalitičku aktivnost, što znači da brzina mešanja u opsegu 200–600  $\text{o min}^{-1}$  nema uticaj na efikasnost materijala. Kao optimalna brzina mešanja, uzeta je najmanja brzina, tj. brzina od 200  $\text{o min}^{-1}$ .

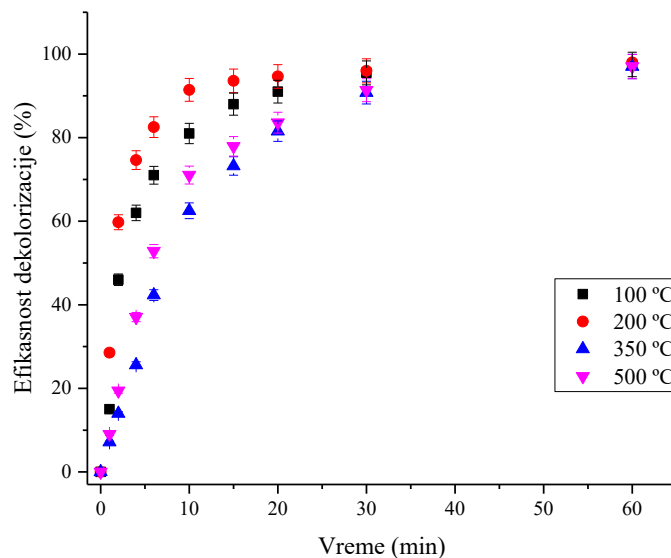
O uticaju intenziteta ultrazvuka tokom postupka precipitacije na efikasnost dobijenih fotokatalizatora može se zaključivati na osnovu rezultata praćenja efikasnosti dekolorizacije modela obojene otpadne vode, koji su prikazani na slici 4.2. Na osnovu rezultata se može videti da ni primena ultrazvuka ne utiče na efikasnost dobijenih materijala. Zbog toga je za dalja istraživanja korišćen materijal koji je dobijen precipitacijom samo uz mešanje na 200  $\text{o min}^{-1}$ .



Slika 4.2 Poređenje efikasnosti dekolorizacije rastvora boje RP19 primenom fotokatalizatora sintetisanim pri brzini mešanja od 200  $\text{o min}^{-1}$ , uz primenu ultrazvuka intenziteta 25 i 50  $\text{W dm}^{-3}$ : početna koncentracija boje RP19 25,0  $\text{mg dm}^{-3}$ , doza fotokatalizatora 250,0  $\text{mg dm}^{-3}$ , nativni pH (4,7), intenzitet UV zračenja 1950,0  $\mu\text{W cm}^{-2}$ , brzina mešanja 200  $\text{o min}^{-1}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,5$   $^{\circ}\text{C}$

#### 4.1.2 Uticaj temperature

Precipitat, koji je dobijen postupkom opisanim u poglavlju 3.1.1, pri brzini mešanja od  $200 \text{ o min}^{-1}$  i bez primene ultrazvuka, termički je tretiran na  $100, 200, 350$  i  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od  $60 \text{ min}$  brzinom zagrevanja od  $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Optimalna temperatura termičkog tretmana je utvrđena poređenjem efikasnosti fotokatalitičkog uklanjanja tekstilne boje RP19 iz vode.



Slika 4.3 Poređenje efikasnosti dekolorizacije rastvora boje RP19 primenom fotokatalizatora sintetisanih na  $100, 200, 350$  i  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ : početna koncentracija boje RP19  $25,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , doza fotokatalizatora  $250,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , nativni pH (4,7), intenzitet UV zračenja  $1950,0 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ , brzina mešanja  $200 \text{ o min}^{-1}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Slika 4.3 pokazuje da materijal dobijen na  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  poseduje veću fotokatalitičku aktivnost u odnosu na materijale dobijene na  $100, 350$  i  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Fotokatalitičkim tretmanom modela obojene otpadne vode primenom sva tri materijala postignuta je potpuna dekolorizacija boje, s tim što je vreme trajanja tretmana do potpune dekolorizacije bilo značajno duže primenom materijala sintetisanih na  $100, 350$  i  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Efikasnost dekolorizacije nakon  $10,0 \text{ min}$  je bila  $91,4\% \pm 2,4\%$ , sa fotokatalizatorom sintetisanim na  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , dok je sa fotokatalizatorima sintetisanim na  $100, 350$  i  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  bila  $80,9\% \pm 2,1\%$ ,  $61,5\% \pm 1,5\%$  i  $71,0\% \pm 1,9\%$ , redom. Na osnovu ovih rezultata se vidi da je primenom materijala sintetisanog na  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  fotokatalitički proces značajno brži. Imajući

u vidu da fotokatalizator sintetisan na 200 °C pokazuje najveću efikasnost dekolorizacije boje, temperatura od 200 °C je uzeta kao optimalna temperatura termičkog tretmana precipitata. Karakterizacijom dobijenih materijala je utvrđeno da je na temperaturama od 100 i 200 °C dobijen bizmut-okso-citrat, dok je na temperaturama od 350 i 500 °C dobijen bizmut-oksidi. U poglavlju 4.3 su prikazani rezultati karakterizacije fotokatalizatora dobijenog na 200 °C (BioxoCit). Zbog niže fotokatalitičke aktivnosti materijali dobijeni na 100, 350 i 500 °C nisu bili predmet daljih istraživanja. Rezultati njihove karakterizacije nisu predstavljeni, jer oni nisu od značaja za ovu doktorsku disertaciju.

## 4.2 Optimizacija parametara sinteze sorbenta

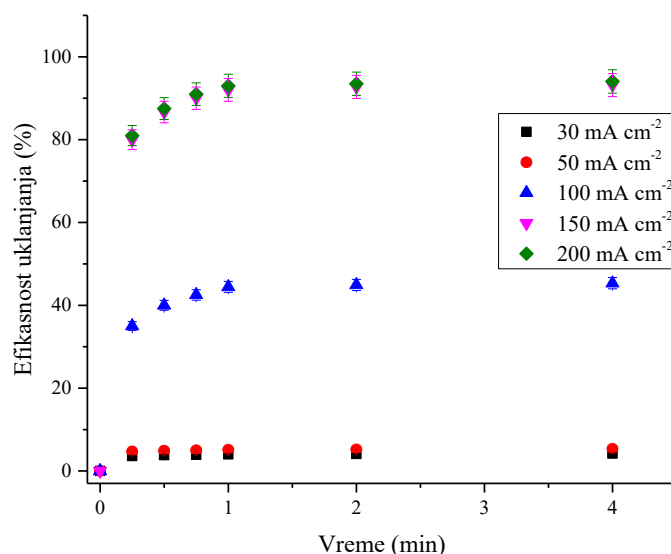
U cilju dobijanja sorbenta koji poseduje najbolje karakteristike (najveći sorpcioni kapacitet i brzinu postizanja ravnoteže) vršena je optimizacija parametara elektrohemijske sinteze, i to: gustine struje elektrodepozicije, temperature termičkog tretmana dobijenog depozita, vrste supstrata (materijala od kojih je sačinjena katoda) i vrste rastvarača iz kojih je vršena elektrodepozicija.

### 4.2.1 Uticaj gustine struje elektrodepozicije

Uticaj gustine struje elektrodepozicije tokom sinteze materijala je određen variranjem gustine struje u opsegu od 30,0 do 200,0 mA cm<sup>-2</sup>. Sa povećanjem gustine struje, vreme elektrodepozicije je proporcionalno smanjivano (od 25,0 do 3,75 min), da bi se, saglasno Faradejevom zakonu, dobila ista količina depozita u svim slučajevima. Elektrodepozicija je vršena na titanijumskim katodama iz vodenih rastvora bizmut-nitrata, koncentracije 0,1 mol dm<sup>-3</sup>, a pločice sa izdvojenim depozitom su žarene na 200 °C u trajanju od 90 min.

Optimalna gustina struje je određena poređenjem rezultata sorpcije boje RP19 na dobijenim materijalima. Slika 4.4 pokazuje da sorpciona aktivnost materijala raste sa povećanjem gustine struje elektrodepozicije od 30,0 do 150,0 mA cm<sup>-2</sup>, dok se sa daljim povećanjem gustine struje do 200,0 mA cm<sup>-2</sup> sorpciona aktivnost praktično ne menja. Efikasnost uklanjanja boje RP19 materijalima dobijenim na niskim gustinama struje elektrodepozicije od 30,0 i 50,0 mA cm<sup>-2</sup> je bila svega 4,2% ± 0,2% i 5,4% ± 0,2%, redom. Sa povećanjem gustine struje elektrodepozicije dolazi do značajnog povećanja sorpcionih performansi materijala. Materijal dobijen na 100,0 mA cm<sup>-2</sup> je uklonio 45,3% ± 1,0% boje, a materijali dobijeni na 150,0 i 200,0 mA cm<sup>-2</sup> su

uklonili  $93,2\% \pm 2,3\%$  i  $94,1\% \pm 2,4\%$ , redom. Ovo se može objasniti znatno sporijim i kontrolisanim izdvajanjem depozita na katodi pri nižim gustinama struje; pri tome, dobijena prevlaka se sastoji od sitnih kristala. Suprotno tome, pri visokim gustinama struje, na katodi se izdvaja krupnokristalan talog koji sadrži i amorfnu fazu. To su, najverovatnije, agregati koji su nastali srastanjem velikog broja sitnih kristala zbog prevelike brzine izdvajanja na katodi. Osim toga, pri visokoj gustini struje dolazi i do izdvajanja vodonika na katodi, pa depozit dobija sunderastu strukturu koja omogućuje potpunu oksidaciju izdvojenog depozita u bazni bizmut-nitrat tokom termičkog tretmana, kao što je opisano u poglavlju 4.2.5. Takođe, na nižim gustinama struje se dobija pretežno metalni Bi, dok se na višim dobijaju i bazni nitrati (poglavlje 4.2.5). S obzirom na to da se materijali dobijeni na nižim gustinama struje ne oksiduju potpuno, a metalni Bi ne poseduje sorpcionu aktivnost, materijali dobijeni na višim gustinama struje su pokazali znatno bolje sorpcione sposobnosti. Kao optimalna gustina struje je uzeta gustina struje od  $150,0 \text{ mA cm}^{-2}$ , pošto dalje povećanje gustine struje nije dovelo do poboljšanja sorpcione aktivnosti materijala.

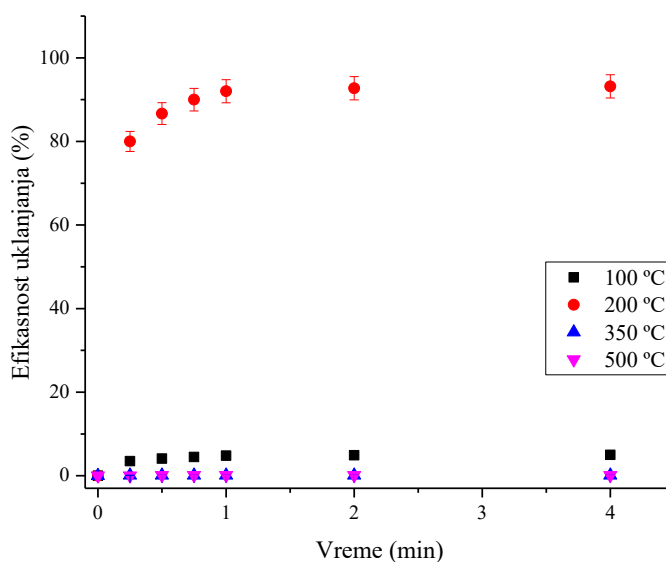


Slika 4.4 Poređenje efikasnosti uklanjanja boje RP19 primenom sorbenata sintetisanih na  $30,0$ ,  $50,0$ ,  $100,0$ ,  $150,0$  i  $200,0 \text{ mA cm}^{-2}$ : početna koncentracija boje RP19  $450,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , doza sorbenta  $500,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , nativni pH, brzina mešanja  $200 \text{ o min}^{-1}$ , temperatura  $25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$

#### 4.2.2 Uticaj temperature

Optimalna temperatura sinteze materijala je određena tako što su materijali termički tretirani 90 min na četiri različite temperature: 100, 200, 350 i 500 °C. Termičkom tretmanu je prethodila elektrodepozicija na titanijumskim katodama iz vodenog rastvora bizmut-nitrata, koncentracije 0,1 mol dm<sup>-3</sup>, na konstantnoj gustini struje od 150,0 mA cm<sup>-2</sup> u trajanju od 5,0 min.

Rezultati efikasnosti uklanjanja boje RP19 u funkciji vremena upotrebom ovih materijala su prikazani na slici 4.5. Na osnovu njih se može videti da materijal sintetisan na 200 °C ima daleko veću sorpcionu aktivnost od materijala sintetisanih na 100, 350 i 500 °C. Efikasnost uklanjanja boje RP19 materijalom sintetisanim na 200 °C je 93,2% ± 2,3%, a materijalima sintetisanim na 100, 350 i 500 °C je neznatno veća od nule. Na temperaturi od 100 °C ne dolazi do potpune oksidacije depozita, pa je, pošto metalni Bi nema sorpcionu aktivnost, efikasnost materijala dobijenog na 100 °C niska. Materijali dobijeni na 350 i 500 °C su oksidovani do bizmut-oksida, koji ima nisku sorpcionu aktivnost (Petrović, 2015). Stoga, optimalna temperatura sinteze je 200 °C.

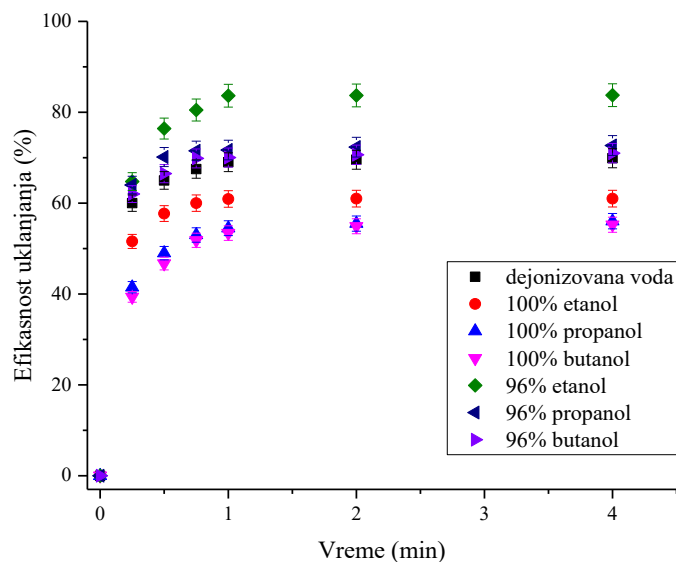


Slika 4.5 Poređenje efikasnosti uklanjanja boje RP19 primenom sorbenata sintetisanih na 100, 200, 350 i 500 °C: početna koncentracija boje RP19 450,0 mg dm<sup>-3</sup>, doza sorbenta 450,0 mg dm<sup>-3</sup>, nativni pH, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C



### 4.2.3 Uticaj vrste rastvarača

Rastvarač, odnosno medijum iz koga se vrši elektrodepozicija, ima veliki uticaj na morfološku i hemijsku strukturu materijala. Da bi se istražio uticaj različitih rastvarača na sorpcionu aktivnost dobijenih materijala, oni su sintetisani elektrodepozicijom na titanijumskim katodama iz rastvora bizmut-nitrata, koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , u dejonizovanoj vodi, čistim i 96%-tnim alkoholima (etanol, propanol i butanol). Elektrodepozicija je vršena galvanostatski pri gustini struje od  $150,0 \text{ mA cm}^{-2}$  u trajanju od 5,0 min. Depozit izdvojen na katodi je tretiran na  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  u trajanju od 90 min.



Slika 4.6 Poređenje efikasnosti uklanjanja boje RP19 primenom sorbenata sintetisanih iz različitih rastvarača: početna koncentracija boje RP19  $600,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , doza sorbenta  $500,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , nativni pH, brzina mešanja  $200 \text{ o min}^{-1}$ , temperatura  $25,0 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Rezultati efikasnosti uklanjanja boje RP19 ovim materijalima su prikazani na slici 4.6. S obzirom na visoku koncentraciju boje koja je primenjena tokom sorpcionih tretmana, može se reći da su svi materijali veoma efikasni. Ipak, materijali koji su dobijeni primenom 96% rastvarača su pokazali značajno veću efikasnost u odnosu na materijale dobijene iz čistih rastvarača. Efikasnost uklanjanja boje RP19 sorbentom sintetisanim elektrodepozicijom iz 96% etanola je bila

83,8%  $\pm$  1,9%, iz 96% propanola 72,8%  $\pm$  1,7%, a iz 96% butanola 71,0%  $\pm$  1,7%, dok je efikasnost sorbentima sintetisanim iz čistih rastvarača bila 61,0%  $\pm$  1,6%, 56,0%  $\pm$  1,4% i 55,2%  $\pm$  1,4%, redom. To znači da su sorbenti sintetisani iz rastvarača koncentracije 96% efikasniji oko 30%. Primenom čistih rastvarača zbog nedostatka molekula vode u sistemu, oksidacija deponovanog Bi je nepotpuna; pošto metalni Bi nema sorpcionu aktivnost, dobijeni materijali imaju slabije sorpcione performanse. Efikasnost materijala sintetisanih iz etanola, propanola i butanola opada prema datom redosledu u skladu sa opadanjem njihove polarnosti (Koizumi i Hanai, 1955).

Sorbent sintetisan iz dejonizovane vode ima veću efikasnost (69,9%  $\pm$  1,6%) od sorbenata sintetisanih iz čistih rastvarača, a manju od sorbenata dobijenih iz 96% rastvarača. Jedna od najvažnijih karakteristika materijala dobijenih elektrodepozicijom iz 96% rastvarača je njihova visoka hidrofilitnost, tj. tendencija da se solvatišu zbog čega ne flotiraju na vodi. To obezbeđuje bolji kontakt faza tečno-čvrsto, pa se može pretpostaviti da je to jedan od glavnih razloga veće efikasnosti ovih materijala u odnosu na materijal dobijen iz vodenog rastvora (Najdanović *et al.*, 2019, 2020).

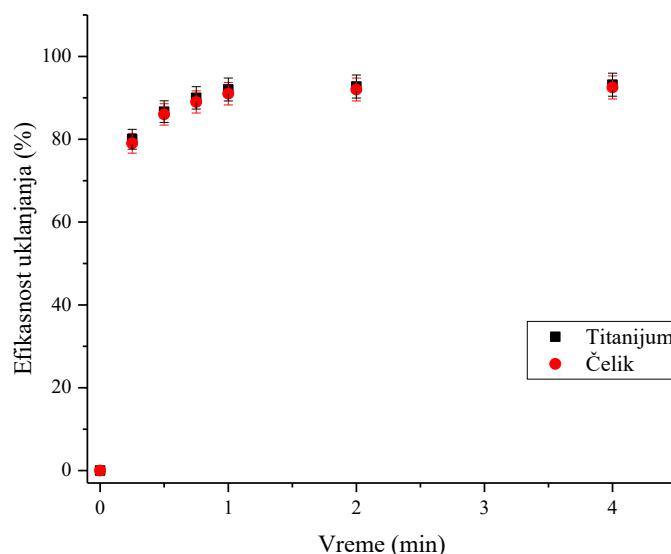
Svi sintetisani materijali su pokazali visoku efikasnost, ali ipak za detaljno proučavanje u okviru ove doktorske disertacije odabrana su dva materijala. Prema efikasnosti uklanjanja boje RP19 iz vodenog rastvora, izabran je materijal sintetisan elektrodepozicijom iz 96% etanola (BBN-EtOH), a prema ekonomičnosti dobijanja, izabran je materijal sintetisan elektrodepozicijom iz dejonizovane vode (BBN-H<sub>2</sub>O).

#### 4.2.4 Uticaj supstrata (materijala katode)

U cilju istraživanja uticaja supstrata (materijala od kojeg je sačinjena katoda) na hemijske i sorpcione osobine materijala, za elektrodepoziciju su korišćene katode od titanijuma i nerđajućeg čelika, identičnog oblika i dimenzija (pločice 10  $\times$  20 mm). Ostali parametri sinteze su bili: koncentracija bizmut-nitrata 0,1 mol dm<sup>-3</sup> (vodeni rastvor), gustina struje 150,0 mA cm<sup>-2</sup>, vreme elektrodepozicije 5,0 min, temperatura termičkog tretmana 200 °C i vreme termičkog tretmana 90 min.

Poređenjem efikasnosti uklanjanja boje RP19 može se zaključiti da vrsta supstrata ne utiče na sorpcionu aktivnost, kao što se može videti na slici 4.7. Nakon 60 s sorpcionog tretmana, efikasnost uklanjanja je bila 93,2%  $\pm$  2,3% za sorbent sintetisan na titanijumskoj katodi, a 92,5%  $\pm$  2,4% na

katodi od nerđajućeg čelika. Analizom hemijske, kristalne i morfološke strukture ova dva materijala utvrđeno je da promena supstrata ne utiče ni na ova svojstva. Ipak, titanijumska katoda ima neke prednosti u odnosu na katodu od nerđajućeg čelika. Titanijum poseduje veću mehaničku stabilnost i elektrohemijsku inertnost. Nasuprot njoj, katoda od nerđajućeg čelika se delimično rastvara pri visokim gustinama struje, pa može doći do onečišćenja materijala atomima gvožđa. Zbog toga su u okviru ove doktorske disertacije nadalje istraživani samo materijali dobijeni na titanijumskoj katodi.

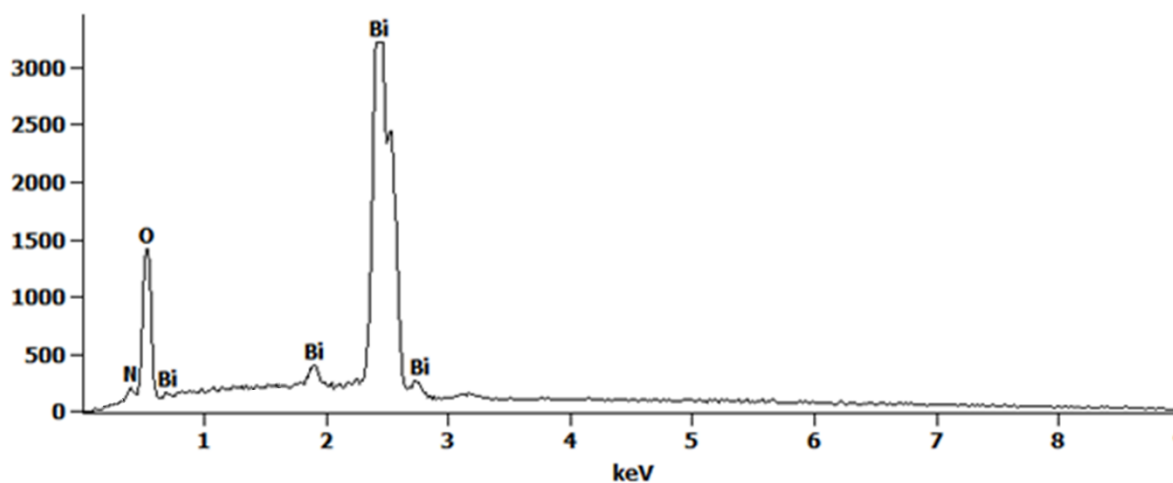


Slika 4.7 Poređenje efikasnosti uklanjanja boje RP19 primenom sorbenata sintetisanih na različitim supstratima: početna koncentracija boje RP19  $450,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , doza sorbenta  $500,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , nativni pH, brzina mešanja  $200 \text{ o min}^{-1}$ , temperatura  $25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$

#### 4.2.5 Mogući mehanizam elektrohemijske sinteze

Elektrohemijska sinteza se zasniva na katodnoj elektrodepoziciji iz kiselog rastvora Bi(III) jona i daljoj termičkoj obradi na  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Elektrodepozicija je izvedena u galvanostatskom režimu pri gustini struje od  $150,0 \text{ mA cm}^{-2}$ . Pri tako visokoj gustini struje, dostiže se prenapetost izdvajanja vodonika, pa se, osim bizmuta, na katodi izdvaja i vodonik. Mehurići vodonika koji se izdvajaju na katodi utiču na stvaranje sunderaste strukture depozita. Depozit se, najverovatnije,

fizički vezuje na površinu katode (ne gradi se hemijska veza) i mehanički je veoma nestabilan, pa se može lako fizički skinuti sa površine metalne podloge. Karakterizacija dobijenog depozita urađena je XRD metodom, ali depozit sadrži i amorfnu fazu, pa je nemoguće tačno odrediti sve pojedinačne faze. EDX analiza (slika 4.8) pokazuje da depozit sadrži Bi, O i N atome, pa se može zaključiti da je sastavljen od metalnog bizmuta i bizmuta u različitim oksidovanim oblicima (najverovatnije od bizmutovih jedinjenja, kao što su bazni nitrati, a moguće i od različitih hidroksohida, oksohidroksohida i oksida). Uzrok stvaranja oksidovanog oblika na katodi je, najverovatnije, istovremeno smanjivanje koncentracije  $H^+$  i  $Bi(III)$  jona u predelu katode, jer je pri višim gustinama struje potencijal katode niži, te se intenzivnije izdvaja  $H_2$ . Kada se u predelu katode koncentracija  $H^+$  znatno smanji, jer se difuzijom sporo nadoknađuju  $H^+$  joni, dolazi do redukcije  $H_2O$  i izdvajanja  $OH^-$  jona. Smanjenjem koncentracije  $H^+$  jona i izdvajanjem  $OH^-$  jona, lokalni pH u blizini katode se značajno povećava, pa raste i verovatnoća da se nadolazeći neredukovani  $Bi(III)$  joni „sudare“ sa  $OH^-$  jonima, i u prisustvu  $NO_3^-$  jona, grade bazne nitrate, umesto da se redukuju na katodi do metalnog Bi (Zhitomirsky, 2002). Posle termičke obrade na  $200\text{ }^\circ\text{C}$  sav metalni Bi se oksiduje u bazni bizmut-nitrat  $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 2H_2O$ . Oksidacija u nitrat je omogućena zbog specifične suđeraste strukture taloga, koja zadržava izvesnu količinu elektrolita sa prisutnim  $NO_3^-$  jonima.

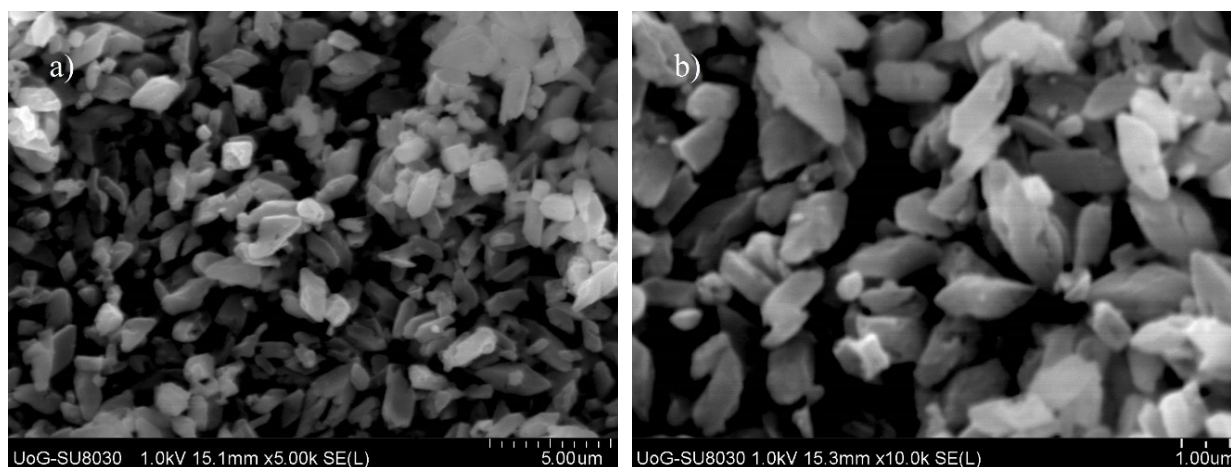


Slika 4.8 EDX spektar materijala dobijenog elektrodepozicijom na konstantnoj gustini struje od  $150,0\text{ mA cm}^{-2}$

### 4.3 Karakterizacija fotokatalizatora

#### 4.3.1 Morfološka analiza površine fotokatalizatora – SEM analiza

Morfološka svojstva površine materijala ispitana su SEM mikrografijom. Morfologija površine je veoma važna karakteristika fotokatalizatora, jer se proces fotokatalize u najvećoj meri odigrava na dodiru faza tečno-čvrsto (Xiaohong *et al.*, 2009; X. Yang *et al.*, 2013). SEM mikrografije fotokatalizatora BioxoCit dobijenog precipitacionom metodom su prikazane na slici 4.9.



Slika 4.9 SEM mikrografije površine fotokatalizatora BioxoCit na uvećanjima: a) x5000 b) x10000

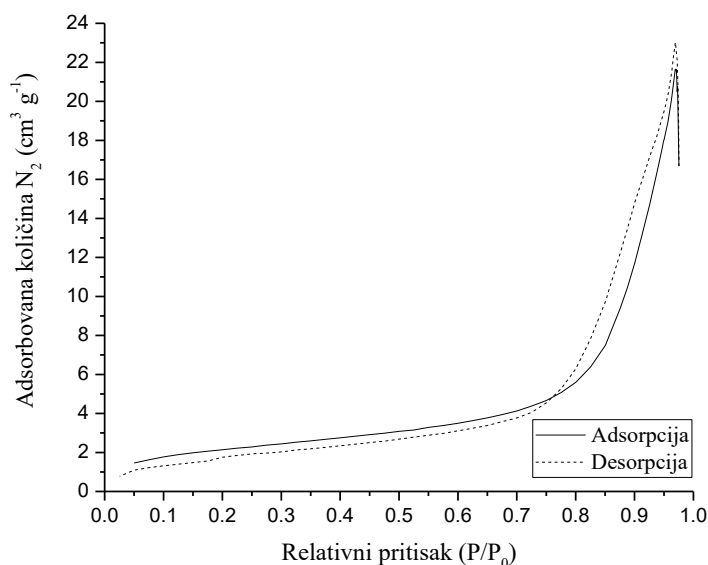
Na osnovu SEM analize se može zaključiti da se materijal sastoji od poliedara različitog nepravilnog oblika i veličine. Dužina poliedara varira između 0,5  $\mu\text{m}$  i 3,0  $\mu\text{m}$ , a debljina između 0,3  $\mu\text{m}$  i 1,0  $\mu\text{m}$ . Dobijeni poliedri imaju naizgled glatku površinu. Takođe, na nekim poliedrima se mogu primetiti pore manje od 0,3  $\mu\text{m}$ . Čini se da su neki poliedri delimično sinterovani, što je, verovatno, posledica termičkog tretmana na 200 °C. U celosti, morfologija dobijenog materijala odaje vizuelni utisak visoke kristalnosti. Ukupno gledano, ovakva struktura, koja ima delimično razvijenu površinu, omogućava visoku fotokatalitičku aktivnost materijala.

#### 4.3.2 Teksturalna svojstva fotokatalizatora – metoda adsorpcije/desorpcije N<sub>2</sub>

Specifična površina materijala ima veliki uticaj na fotokatalitičku aktivnost zbog toga što se fotokatalitički proces najčešće odvija na površini fotokatalizatora. Sa povećanjem specifične

površine broj aktivnih mesta je veći, pa su i fotokatalitičke performanse povećane (Li *et al.*, 2013, 2014). Teksturalna svojstva materijala proučavana su merenjima adsorpcije/desorpcije N<sub>2</sub>.

N<sub>2</sub> adsorpciono/desorpciona izoterma BioxoCit, koja je prikazana na slici 4.10, prema IUPAC klasifikaciji pripada tipu IV. Histerezisna petlja koja se javlja u opsegu relativnog pritiska od 0,76 do 1,0 ukazuje da je dobijeni materijal mezoporozni. BET modelom, određena specifična površina fotokatalizatora, iznosi 8,92 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Specifična površina BioxoCit nije velika, ali je slična specifičnim površinama drugih fotokatalizatora na bazi jedinjenja bizmuta koji se mogu naći u literaturi (Anandan *et al.*, 2010; Irmawati *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2013, 2014; Liu *et al.*, 2014; Shang *et al.*, 2009; Xie *et al.*, 2012a). Rezultati dobijeni BJH modelom pokazuju da fotokatalizator sadrži određen broj mezopora, čije prisustvo ima značajan uticaj na poboljšanje fotokatalitičkih performansi materijala. Površina pora dobijena BJH modelom je 8,17 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, dok je zapremina pora 0,032 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Prosečni prečnik pora je 16,0 nm.

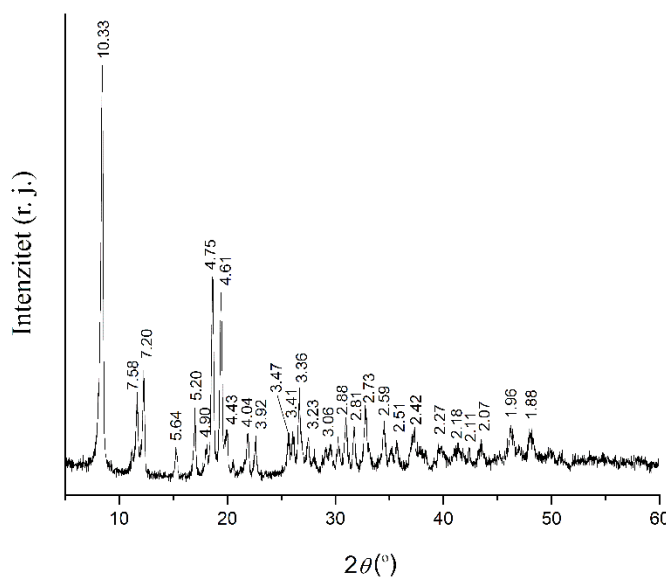


Slika 4.10 N<sub>2</sub> adsorpciono/desorpciona izoterma fotokatalizatora BioxoCit

### 4.3.3 Kristalna struktura fotokatalizatora – XRD analiza

Rezultati XRD analize, koji su prikazani na slici 4.11, ukazuju na to da je sintetisani fotokatalizator bizmut-okso-citrat, najverovatnije u obliku BiOC<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O. Na to ukazuju difrakcioni maksimumi sa *d* vrednostima jednakim 10,26, 5,63, 4,64, 3,92, 3,37 i 2,11 Å, koji se

poklapaju sa već objavljenim rezultatima za ovo jedinjenje (Naydenko *et al.*, 2012). Pikovi su dobro definisani, oštri i uski, što ukazuje da je dobijeni BioxoCit potpuno kristalizovan. Amorfna faza nije detektovana XRD analizom. Veličina kristalita, određena Šererovom metodom na osnovu širine pika na poluisini maksimuma, iznosi 50,2 nm.



Slika 4.11 XRD spektar fotokatalizatora BioxoCit

#### 4.3.4 FTIR analiza fotokatalizatora

FTIR spektralna analiza je važna za identifikaciju karakterističnih funkcionalnih grupa materijala. Pošto je XRD analizom utvrđeno da je fotokatalizator po hemijskom sastavu bizmut-okso-citrat, FTIR analizom je bilo potrebno potvrditi prisustvo funkcionalnih grupa koje su karakteristične za ovo jedinjenje. Trake u FTIR spektru BioxoCit (slika 4.12) na 1642 i 1536  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju asimetričnim valentnim vibracijama karboksilnih grupa  $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)$ , a traka na 1426  $\text{cm}^{-1}$  odgovara simetričnim valentnim vibracijama karboksilnih grupa  $\nu_{\text{s}}(-\text{COO}^-)$ . Ove trake dokazuju prisustvo citrata, i to u obliku soli bizmut-okso-citrata (Naydenko *et al.*, 2012). Odsustvo IR apsorpcionih traka iznad 1700  $\text{cm}^{-1}$  ukazuje na odsustvo slobodnih  $-\text{COOH}$  grupa, što znači da fotokatalizator ne sadrži slobodnu limunsku kiselinu (Gyliene *et al.*, 2007).

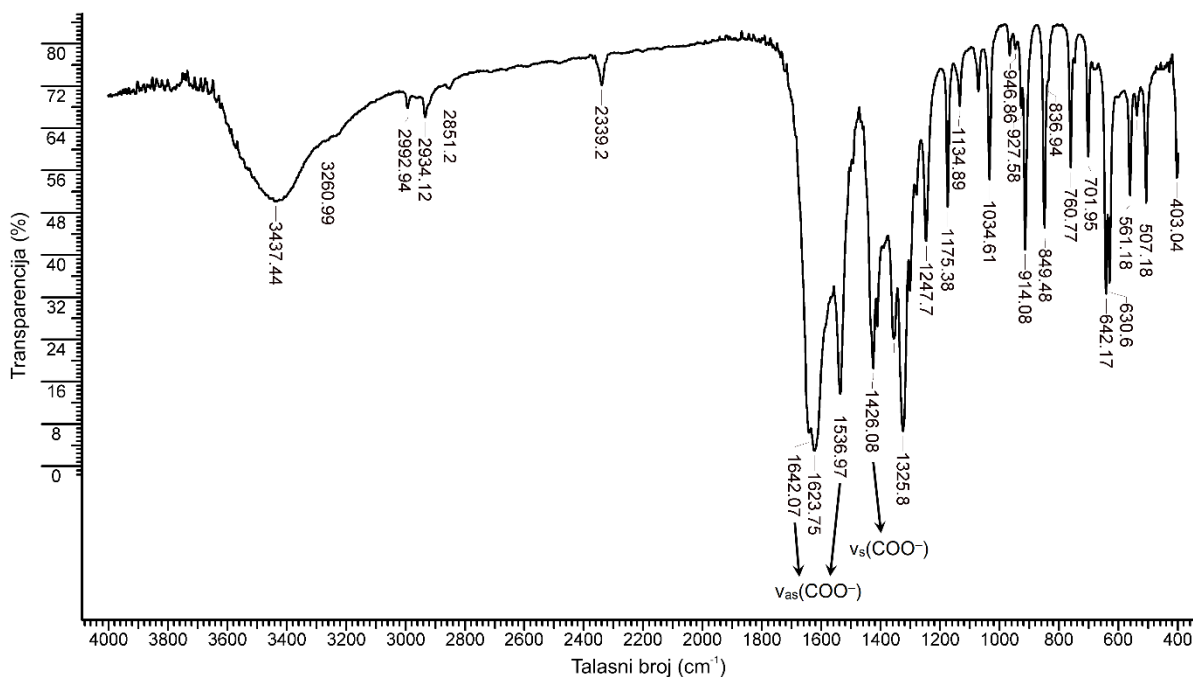
FTIR spektar sadrži široke apsorpcione trake na 3437 i 3260  $\text{cm}^{-1}$ , koje odgovaraju valentnim vibracijama hidrosilnih grupa i vode iz kristalne rešetke. Traka na 1623  $\text{cm}^{-1}$  se može pripisati

deformacionim vibracijama molekula vode iz kristalne rešetke (Evseenko *et al.*, 2004; Lakshmanan, 1968).

Trake apsorpcije u opsegu  $800\text{--}300\text{ cm}^{-1}$  mogu se pripisati valentnim vibracijama Bi–O veza. Trake srednjeg intenziteta na  $630, 561, 507$  i  $403\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se valentnim vibracijama Bi–O veze (Fruth *et al.*, 2004; Irmawati *et al.*, 2004; Prekajski *et al.*, 2010).

Slabe trake koje se javljaju u oblasti  $2993\text{--}2851\text{ cm}^{-1}$  potiču od asimetričnih i simetričnih valentnih vibracija  $\text{--CH}_2$  grupa. Odgovarajuće deformacione vibracije se javljaju između  $1320$  i  $1360\text{ cm}^{-1}$  (Lakshmanan, 1968). Oscilacije C–OH grupe odražavaju se pojavom traka u području  $1300\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$  (Lakshmanan, 1968; Thottoli i Unni, 2013). Slabe trake na  $967, 947$  i  $927\text{ cm}^{-1}$  mogu se pripisati C–C valentnim vibracijama (Lakshmanan, 1968). Trake na  $914, 850$  i  $837\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju  $\text{C}\alpha\text{--OH}$  valentnim vibracijama (Taqa, 2011).

Navedene trake iz FTIR spektra BioxoCit, posebno trake na  $1642, 1536$  i  $1426\text{ cm}^{-1}$ , potvrđuju da je materijal po hemijskom sastavu bizmut-okso-citrat.



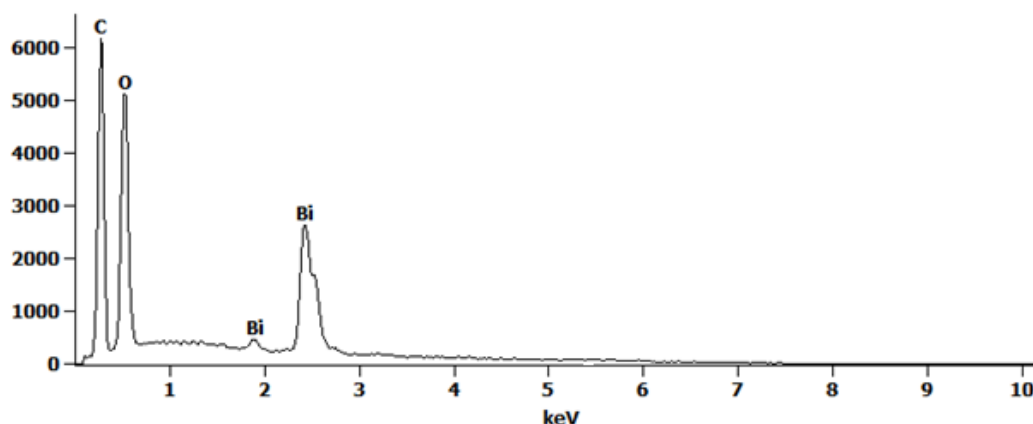
Slika 4.12 FTIR spektar fotokatalizatora BioxoCit

#### 4.3.5 Elementni sastav fotokatalizatora – EDX analiza

Rezultati kvalitativne EDX analize elementnog sastava dobijenog fotokatalizatora BioxoCit su prikazani na slici 4.13. Ovom analizom je potvrđeno prisustvo atoma Bi, O i C u uzorku



fotokatalizatora što je u saglasnosti sa hemijskim sastavom bizmut-okso-citrata. Semi-kvantitativnom EDX analizom je određen maseni udeo prisutnih elemenata i rezultati su prikazani u tabeli 4.1. Utvrđeno je da postoji dobro slaganje dobijenih rezultata sa teorijskim vrednostima masenih procenata elemenata u  $\text{BiOC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , što je još jedna potvrda strukture dobijenog fotokatalizatora.



Slika 4.13 EDX fotokatalizatora BioxCit

Tabela 4.1 Maseni procenti elemenata dobijeni EDX analizom BioxCit

Element	Maseni procenat elemenata (%) u BioxCit	Teorijska vrednost masenih procenata elemenata (%) u $\text{BiOC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Bi	50,30	48,14
O	35,51	33,17
C	14,19	16,60
H	/	2,09

#### 4.3.6 Elementni sastav fotokatalizatora – elementna (CHNS/O) analiza

Elementna CHNS/O analiza je pokazala da se fotokatalizator BioxCit sastoji od 16,03% C i 1,93% H, što se dobro slaže sa teorijskim vrednostima za  $\text{BiOC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (16,60% C i 2,09% H).

Na osnovu rezultata dobijenih karakterizacijom materijala primenom različitih metoda za određivanje strukture, može se zaključiti da je fotokatalizator sastavljen od bizmut-okso-citrata, najverovatnije u obliku  $\text{BiOC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

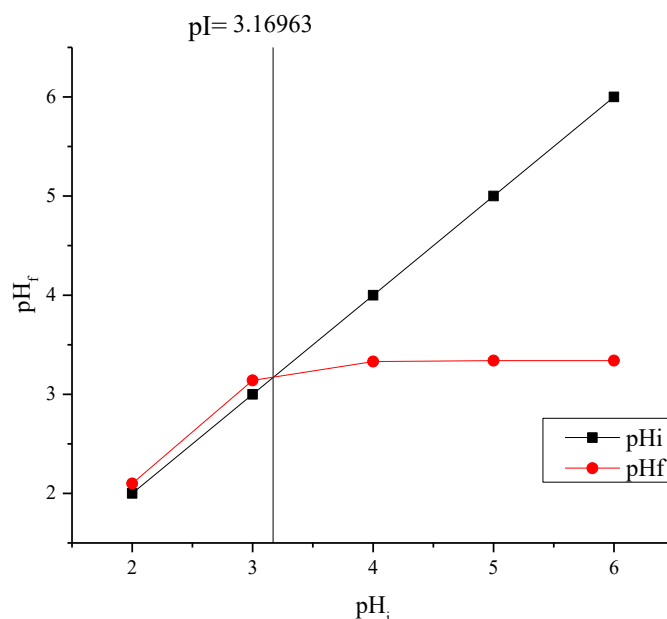
### 4.3.7 Acido-bazna analiza fotokatalizatora

#### 4.3.7.1 $pH_{sus}$

Suspendovanjem materijala u dejonizovanoj vodi dolazi do promene pH vrednosti suspenzije sa vremenom. Uzrok je reakcija između različitih kiselih i baznih funkcionalnih grupa koje se nalaze na površini materijala i vode.  $pH_{sus}$  fotokatalizatora BioxoCit nakon 24 h mešanja na magnetnoj mešalici je bila manja od pH vrednosti dejonizovane vode i iznosila je 4,15. To znači da je udeo kiselih funkcionalnih grupa na površini fotokatalizatora BioxoCit veći u odnosu na bazne.

#### 4.3.7.2 $pI$

Da bi se odredilo kako se površinsko naelektrisanje sintetisanih materijala menja u zavisnosti od pH sredine, određivana je  $pI$  materijala metodom dodavanja soli. Na slici 4.14, predstavljeni su rezultati dobijeni metodom dodavanja soli za fotokatalizator BioxoCit. Vidi se da se presek inicijalne i finalne pH rastvora javlja na 3,17. To znači da je  $pI$  fotokatalizatora BioxoCit 3,17. Ovaj rezultat pokazuje da je površina fotokatalizatora kisela i da je na pH nižem od 3,17 njegova površina pozitivno naelektrisana, dok je negativno naelektrisana na pH vrednostima višim od 3,17.

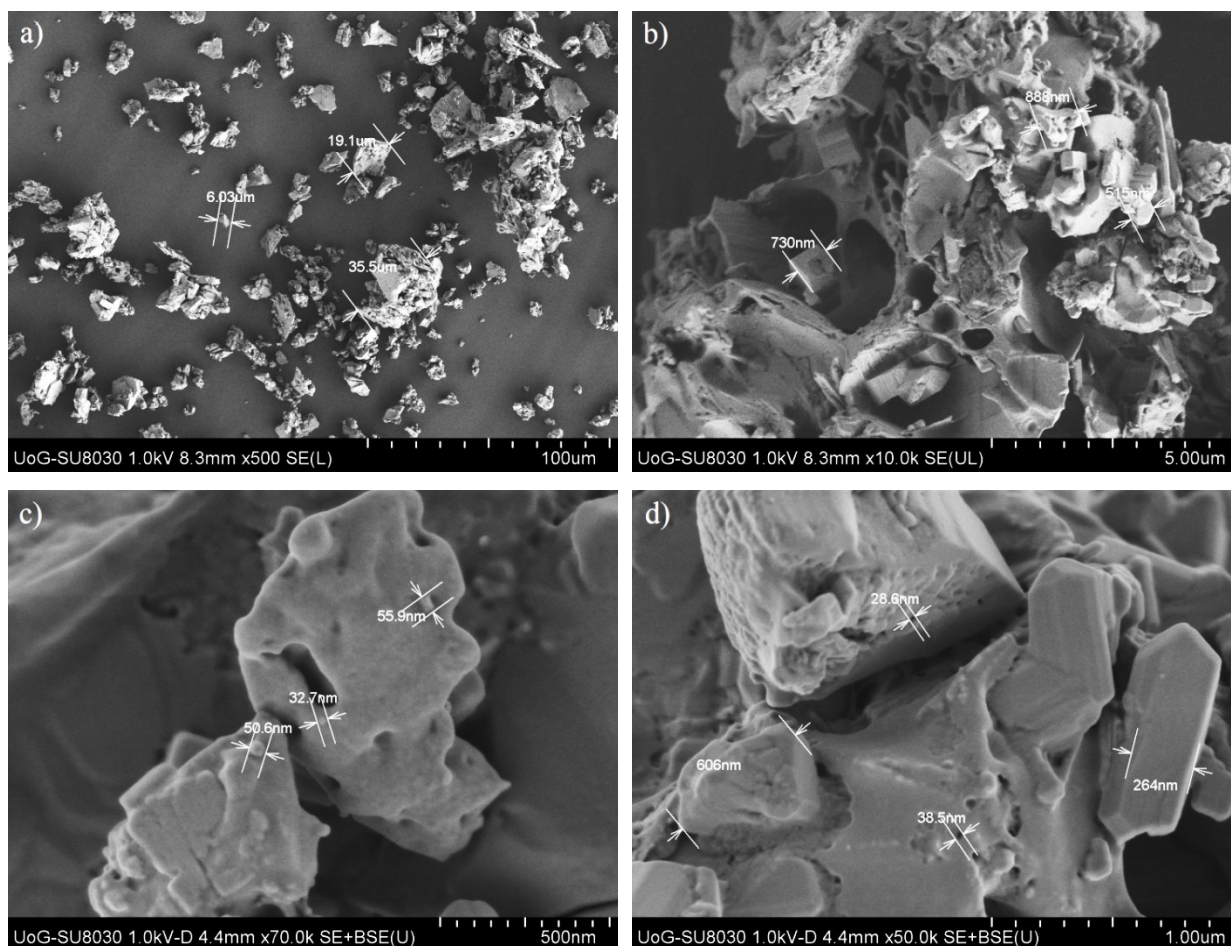


Slika 4.14  $pI$  fotokatalizatora BioxoCit

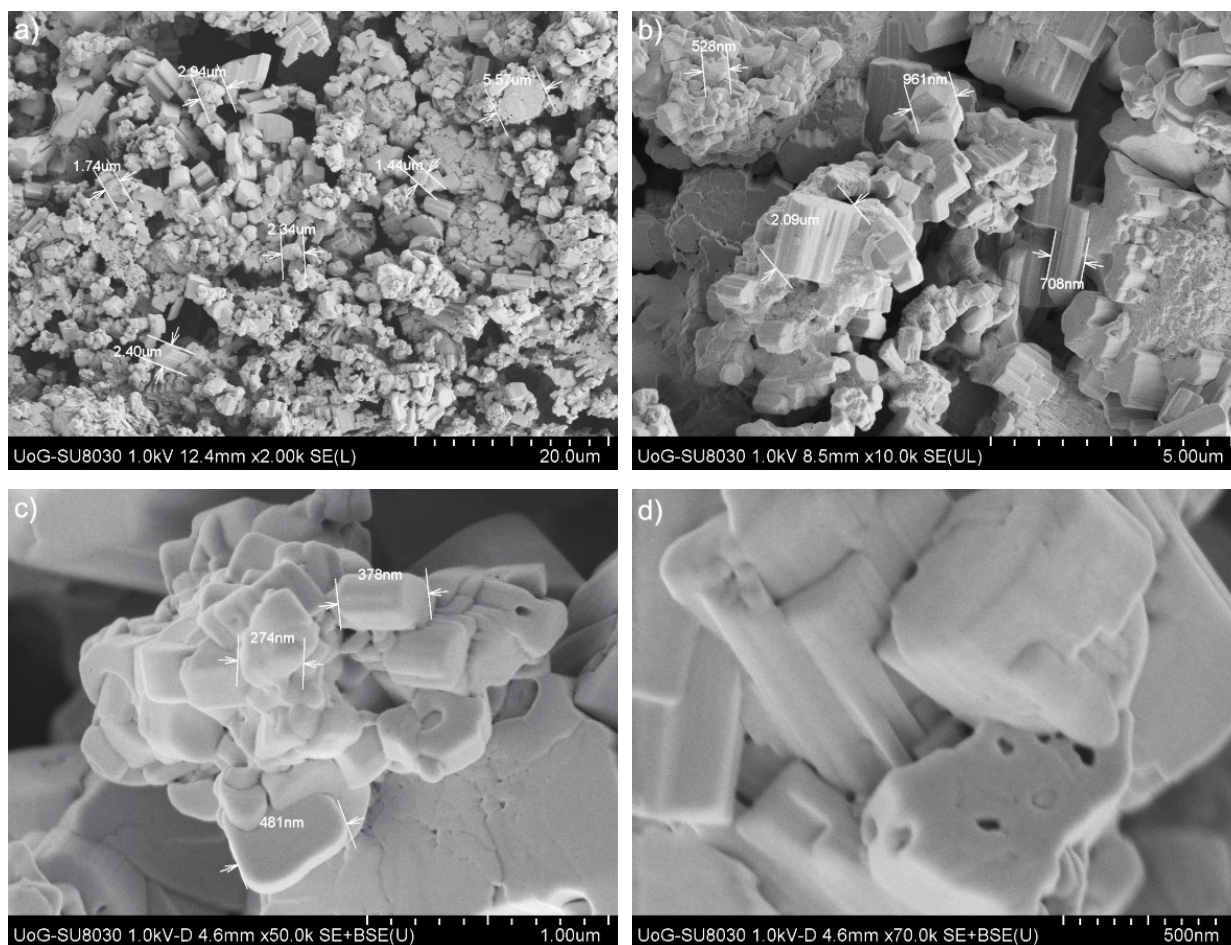
## 4.4 Karakterizacija sorbenta

### 4.4.1 Morfološka analiza površine sorbenata – SEM analiza

Morfologija površine sorbenata dobijenih elektrodepozicijom iz vode (BBN-H<sub>2</sub>O) i 96% etanola (BBN-EtOH) je analizirana SEM mikrografijom. Morfologija površine sorbenata je veoma važna jer može uticati na sorpcioni kapacitet, koji je obično veći što je razvijenija i poroznija struktura sorbenta (Singh *et al.*, 2017). Na slikama 4.15 i 4.16 su prikazane SEM mikrografije elektrohemijski sintetisanih materijala BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH pri različitim uvećanjima.



Slika 4.15 SEM mikrografije površine sorbenta BBN-H<sub>2</sub>O na uvećanjima: a) x500  
b) x10 000 c) x50000 i d) x70000



Slika 4.16 SEM mikrografije površine sorbenta BBN-EtOH na uvećanjima: a) x2000 b) x10000 c) x50000 i d) x70000

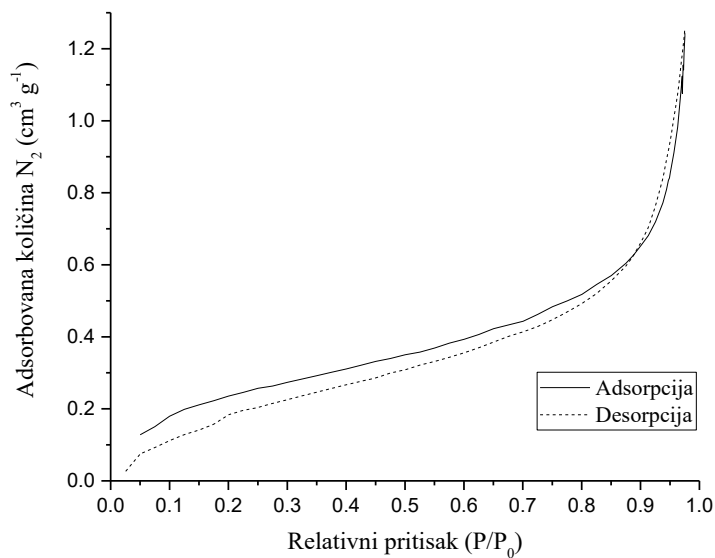
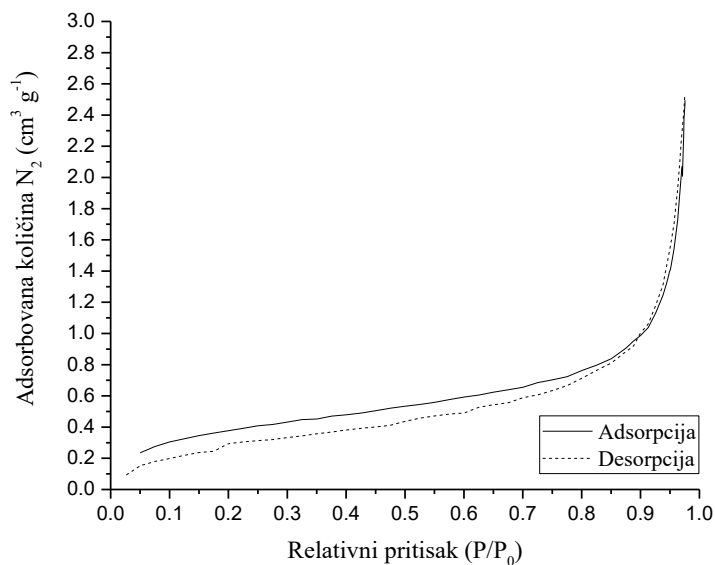
SEM analizom je utvrđeno da je površina materijala dobijenih elektrodepozicijom iz vodene sredine i etanola slična. SEM mikrografije sorbenata BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH (slike 4.15a i 4.16a) pokazuju da se oni sastoje od agregata različitih oblika i veličine koja se kreće i do 40 µm. Neki od agregata su u osnovi poliedri sa relativno ravnim površinama i, pošto su međusobno srasli, teško je razlikovati pojedinačne agregate. Međutim, postoji i značajan deo površine koji izgleda monolitno. Agregati imaju poroznu strukturu (slike 4.15b i 4.16b) i sastavljeni su od poliedara različitih oblika koji imaju glatku površinu. Čini se da su mnogi od njih sinterovani i da na taj način formiraju veće strukture. Najveći broj poliedara ima nepravilan oblik i glatku površinu, i njihove dimenzije variraju između 200 nm i 1000 nm. Na slikama 4.15c i 4.16c, može se videti da nastaju i poliedri nanometarskih dimenzija od 30 nm do 50 nm. Takođe, mogu se detektovati i

pore manje od 50 nm u prečniku (slike 4.15d i 4.16d). Sveukupno gledano, BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH imaju relativno razvijenu površinu koja doprinosi visokoj sorpcionoj aktivnosti.

#### 4.4.2 Teksturalna svojstva sorbenata – metoda adsorpcije/desorpcije N<sub>2</sub>

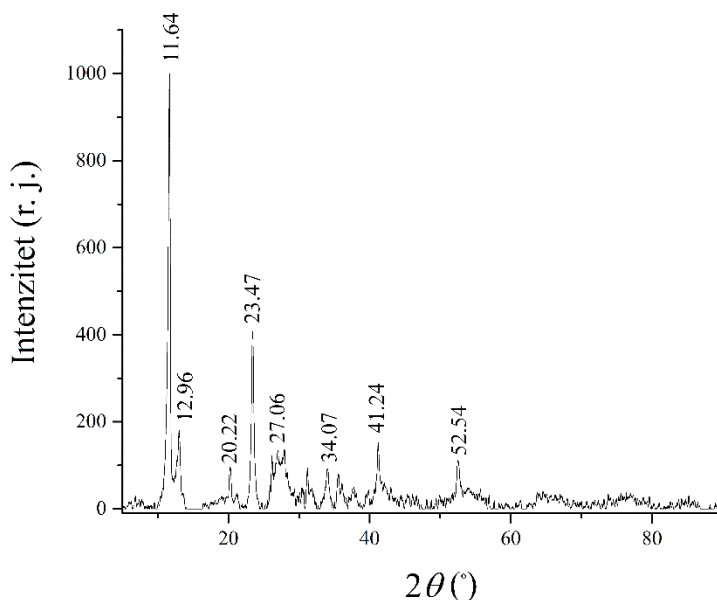
Sorpcioni proces se uglavnom odvija na površini sorbenta, pa specifična površina i poroznost imaju značajan uticaj na performanse sorbenta. Sa povećanjem specifične površine i poroznosti, broj aktivnih mesta je veći i povećava se učinak sorpcije (Lopičić *et al.*, 2019; Najdanović *et al.*, 2019). Ove osobine sorbenta su određene metodom adsorpcije/desorpcije N<sub>2</sub>.

Izoterme adsorpcije/desorpcije N<sub>2</sub> za sorbente BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH prikazane su na slikama 4.17 i 4.18. Prema IUPAC klasifikaciji dobijene izoterme su tipa II, sa histerezisnom petljom tipa H3 koja se javlja u opsegu relativnog pritiska 0,9–1,0. Ovakav oblik izoterme ukazuje na neograničenu monoslojnu adsorpciju na neporoznim ili makroporoznim sorbentima. Histerezisna petlja tipa H3 karakteristična je za čestice koje imaju pločastu površinu i formiraju agregate, kao i za materijale koji se sastoje od makropora (Thommes *et al.*, 2015). Specifična površina sorbenta BBN-H<sub>2</sub>O, određena BET modelom, iznosi 0,95 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. BJH analiza rezultata adsorpcije/desorpcije N<sub>2</sub> na BBN-H<sub>2</sub>O sorbentu pokazuje postojanje određenog broja veoma sitnih pora nanometarske veličine sa prosečnim prečnikom 10,0 nm. Površina mezopora BBN-H<sub>2</sub>O iznosi 0,69 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, dok je zapremina pora 0,002 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Slični rezultati su dobijeni za sorbent sintetisan iz etanola, s tim što ovaj sorbent ipak ima malo veću specifičnu površinu, kao i površinu i zapreminu pora. Specifična površina dobijena BET modelom za BBN-EtOH je 1,43 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Površina BJH pora je 1,09 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, a zapremina pora 0,004 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Prosečni prečnik pora je 13,2 nm.

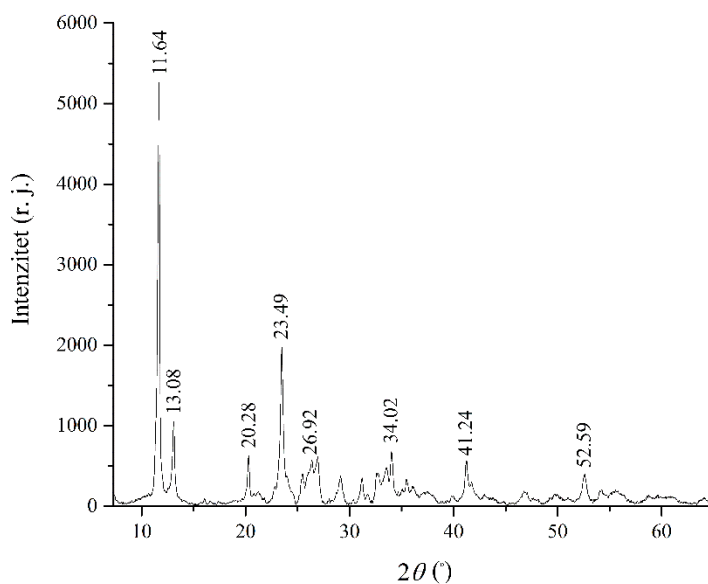
Slika 4.17 N<sub>2</sub> adsorpciono/desorpciona izoterma sorbenta BBN-H<sub>2</sub>OSlika 4.18 N<sub>2</sub> adsorpciono/desorpciona izoterma sorbenta BBN-EtOH

#### 4.4.3 Kristalna struktura sorbenata – XRD analiza

Kristalna struktura materijala pripremljenih elektrodepozicijom iz vodenog i etanolnog rastvora je ispitana XRD analizom. XRD spektri sintetisanih sorbenata BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH prikazani su na slikama 4.19 i 4.20. Glavni difrakcioni pikovi se javljaju na  $2\theta$  vrednostima od 11,64°, 12,96°, 20,22°, 23,47°, 27,06°, 34,07°, 41,24° i 52,54° za BBN-H<sub>2</sub>O, a 11,64°, 13,08°, 20,28°, 23,49°, 26,92°, 34,02°, 41,24° i 52,59° za BBN-EtOH sorbent. Ovi pikovi odgovaraju bizmut baznom nitratu  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , prema XRD bazi podataka JCPDS-ICDD: PDF-2 i kartici pod brojem 00-054-0627. Dobijeni materijali su trigonalni (prostorna grupa P-3,  $a = b = 15,187 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,838 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ). Oštri pikovi visokog intenziteta ukazuju da sintetisani materijali pokazuju visok stepen kristaličnosti. XRD analizom nisu pronađene druge faze u uzorcima. Veličina kristalita materijala određena je Šererovom metodom, a rezultati pokazuju da su kristaliti nanometarskih dimenzija (11,3 nm za BBN-H<sub>2</sub>O i 16,6 nm za BBN-EtOH).



Slika 4.19 XRD spektar sorbenta BBN-H<sub>2</sub>O



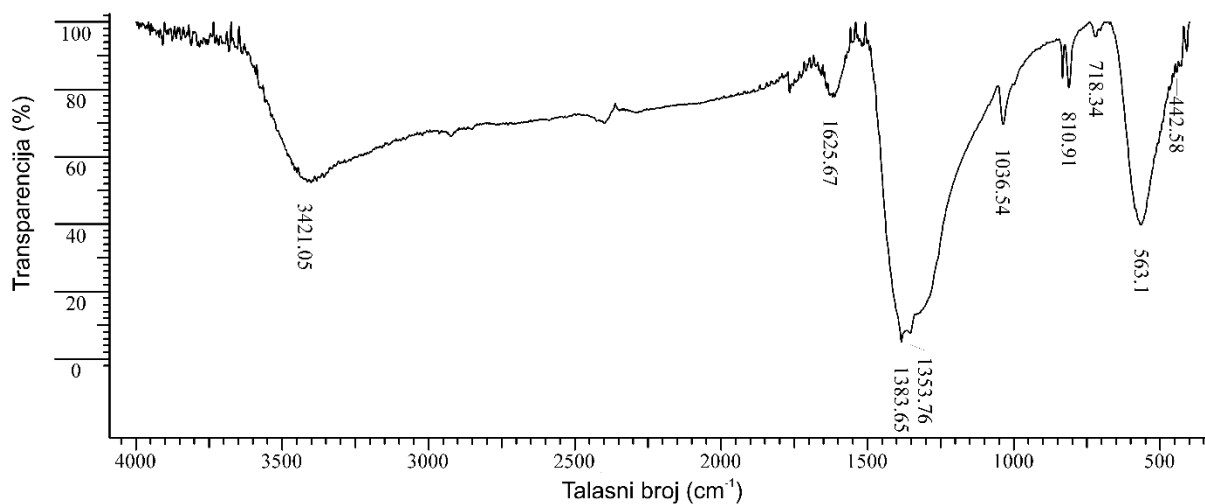
Slika 4.20 XRD spektar sorbenta BBN-EtOH

#### 4.4.4 FTIR analiza sorbenata

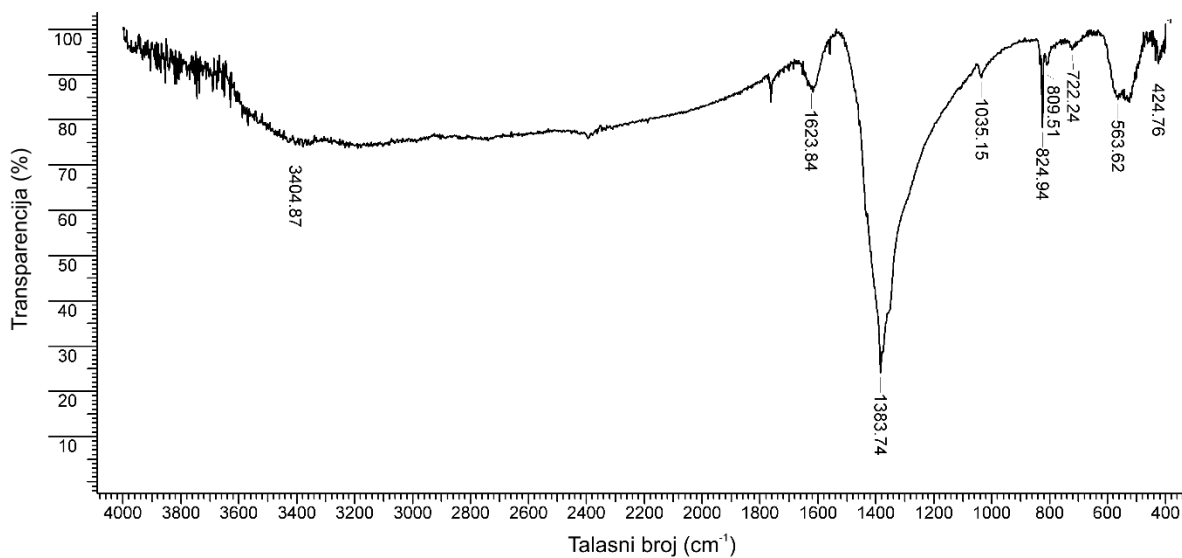
FTIR spektroskopijom su identifikovane funkcionalne grupa i određen hemijski sastav dobijenih materijala. Slike 4.21 i 4.22 prikazuju FTIR spektre sorbenata BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH. Široke trake sa maksimumom oko 3400 cm<sup>-1</sup> potiču od valentnih vibracija –OH grupa i ukazuju da one učestvuju u formiranju vodoničnih veza (Liu *et al.*, 2011). Deformacione vibracije –OH grupe kristalne vode odgovaraju apsorpcionim trakama koje se javljaju na 1626 cm<sup>-1</sup> kod BBN-H<sub>2</sub>O i 1624 cm<sup>-1</sup> kod BBN-EtOH (Ding *et al.*, 2000; Wajima *et al.*, 2009). Trake koje se javljaju na 718, 811, 1036, 1327, 1354 i 1384 cm<sup>-1</sup> kod BBN-H<sub>2</sub>O i na 702, 809, 824, 1035 i 1383 cm<sup>-1</sup> kod BBN-ETOH potiču od NO<sub>3</sub><sup>-</sup> vibracija (Bünzli *et al.*, 1978; Carnall *et al.*, 1973; Ziegler *et al.*, 2004). Za hidratizane nitrata je karakteristično odsustvo IR traka na 736, 803 i 1297 cm<sup>-1</sup> (Carnall *et al.*, 1973). Na FTIR spektrima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH ovih traka nema, što je potvrda da sadrže molekule vode u njihovoj strukturi. Apsorpcione trake srednjeg intenziteta na 563 i 442 cm<sup>-1</sup> odgovaraju valentnim vibracijama Bi–O veze (Fruth *et al.*, 2004; Irmawati *et al.*, 2004). FTIR spektri materijala BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH odgovaraju spektru baznog bizmut-nitrata [Bi<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> · 2H<sub>2</sub>O koji su objavili Kristensen i saradnici u svom radu (Christensen *et al.*,



2000). Ovo je još jedna potvrda da dobijeni materijali poseduju strukturu označenu formulom  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



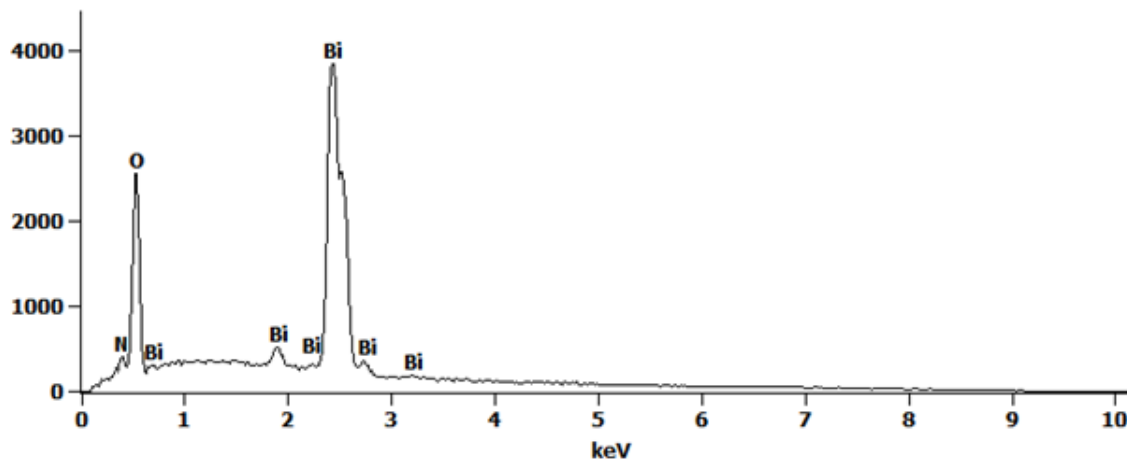
Slika 4.21 FTIR spektar sorbenta BBN-H<sub>2</sub>O



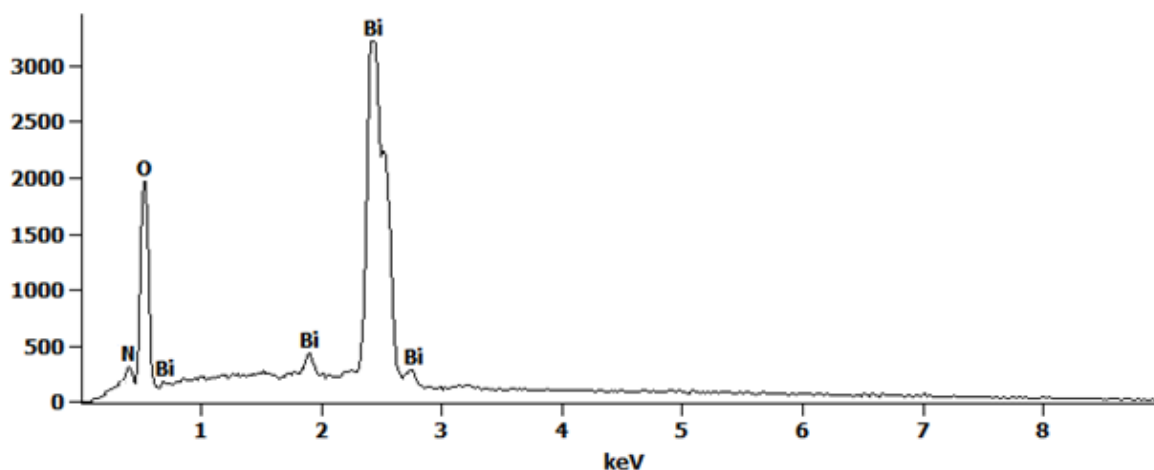
Slika 4.22 FTIR spektar sorbenta BBN-ETOH

#### 4.4.5 Elementni sastav sorbenata – EDX analiza

Rezultati EDX analize (slike 4.23 i 4.24) elektrohemijski sintetisanih materijala pokazuju prisustvo bizmuta, kiseonika i azota, što odgovara tipičnom sastavu baznih bizmut-nitrata. Maseni procenat elemenata za BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH određen je semi-kvantitativnom EDX analizom i dat je u tabeli 4.2. Rezultati su pokazali dobro slaganje sa teorijskim masenim procentima za  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



Slika 4.23 EDX sorbenta BBN-H<sub>2</sub>O



Slika 4.24 EDX sorbenta BBN-EtOH

Tabela 4.2 Maseni procenti elemenata dobijeni EDX analizom BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH

Element	Maseni procenat elemenata (%) u BBN-H <sub>2</sub> O	Maseni procenat elemenata (%) u BBN-EtOH	Teorijska vrednost masenih procenata elemenata (%) u [Bi <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> · 2H <sub>2</sub> O
Bi	73,26	71,01	72,43
O	20,73	24,60	23,11
N	6,01	4,19	4,04
H	/	/	0,41

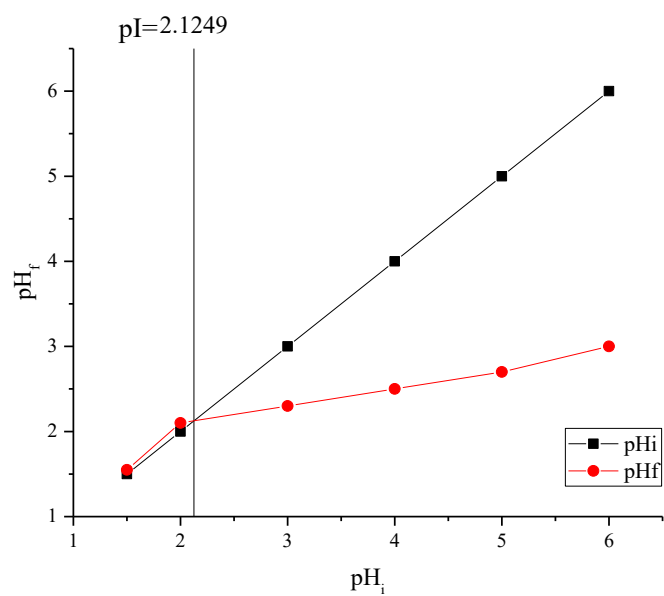
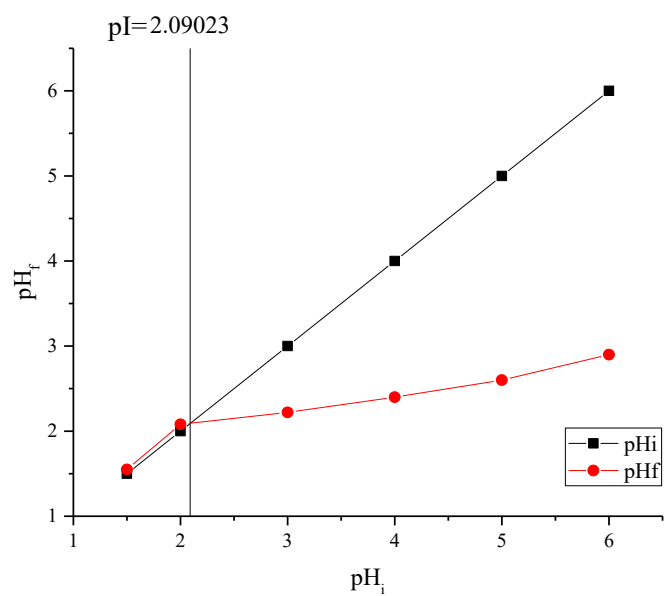
#### 4.4.6 Acido-bazna analiza sorbenata

##### 4.4.6.1 $pH_{sus}$

Suspendovanjem sorbenata BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH u dejonizovanoj vodi dolazi do izražene promene pH vrednosti suspenzije sa vremenom. Uzrok je reakcija između molekula vode i različitih kiselih i baznih funkcionalnih grupa koje se nalaze na površini sorbenata. Vrednost  $pH_{sus}$  sorbenata BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH je 3,64, odnosno 3,61. Niske vrednosti  $pH_{sus}$  ukazuju da je na površini sorbenata povećan udeo kiselih funkcionalnih grupa.

##### 4.4.6.2 $pI$

Vrednosti  $pI$  sorbenata BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH su određene metodom dodavanja soli, a rezultati su prikazani na slikama 4.25 i 4.26. Za BBN-H<sub>2</sub>O je  $pI = 2,12$ , a za BBN-EtOH je  $pI = 2,09$ . To znači da je površina ovih materijala veoma kisela. U slučaju kada je pH rastvora niži od 2,12, odnosno 2,09, površina ovih materijala će biti pozitivna, dok će za pH iznad 2,12, odnosno 2,09, površina biti negativno naelektrisana. Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da će sorpcija negativno naelektrisanih molekula biti favorizovanija na niskim pH vrednostima, dok će sorpcija pozitivno naelektrisanih molekula biti favorizovanija na višim pH vrednostima.

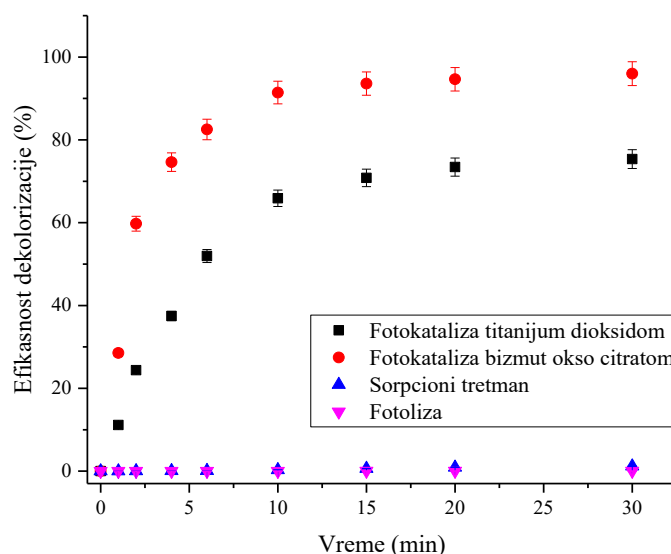
Slika 4.25 pI sorbenta BBN-H<sub>2</sub>O

Slika 4.26 pI sorbenta BBN-EtOH

## 4.5 Optimizacija parametara fotokatalitičkog procesa

### 4.5.1 Istraživanje fotokatalitičke aktivnosti materijala i uticaj kontaktnog vremena

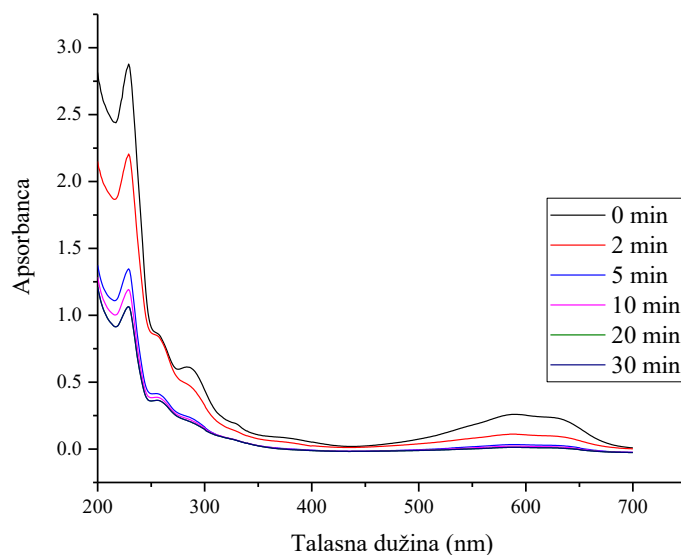
Fotokatalitička aktivnost dobijenog BioxoCit je preliminarno istraživana u procesima sorpcije, fotolize i fotokatalize boje RP19. Procesi sorpcije i fotolize boje su istraživani da bi se utvrdilo da li oni utiču na uklanjanje boje iz rastvora, odnosno da li je ukupno uklanjanje boje tokom fotokatalitičkog tretmana posledica odigravanja više različitih procesa. Rezultati su prikazani na slici 4.27.



Slika 4.27 Efikasnost dekolizacije rastvora boje RP19 tokom različitih procesa: početna koncentracija boje RP19  $20,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , doza fotokatalizatora  $250,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , nativni pH (4,7), intenzitet UV zračenja  $1950,0 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ , brzina mešanja  $200 \text{ o min}^{-1}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$

Sorpcionim tretmanom je utvrđeno da je uklanjanje boje RP19 sorpcijom na BioxoCit zanemarljivo (nakon 30 min sorpcije efikasnost uklanjanja boje je bila samo 1,2%). Takođe, tokom samo fotolitičkog tretmana ne dolazi do promene koncentracije boje RP19, pa se može zaključiti da pod dejstvom UV zračenja ne dolazi do njenog uklanjanja iz vodenog rastvora. Nasuprot tome, tokom fotokatalitičkog procesa, pod dejstvom UV zračenja u prisustvu BioxoCit, dolazi do potpune dekolizacije rastvora boje RP19. Pored smanjenja intenziteta apsorpcionih pikova boje RP19 u vidljivom delu spektra, tokom fotokatalitičkog tretmana dolazi do smanjenja intenziteta

pikova u UV oblasti (slika 4.28), što ukazuje da dolazi do razlaganja aromatične strukture boje RP19, i konačno, nakon dužeg vremenskog perioda, do potpune degradacije boje (Mitrović *et al.*, 2019; Radović *et al.*, 2014).



Slika 4.28 UV-Vis spektar boje RP19 tokom fotokatalize primenom BioxCit: početna koncentracija boje RP19  $20,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , doza fotokatalizatora  $250,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , nativni pH (4,7), intenzitet UV zračenja  $1950,0 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ , brzina mešanja  $200 \text{ o min}^{-1}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$

Na slici 4.28, može se videti da je degradacija boje sporija od dekolorizacije, što je očekivano, jer prilikom dekolorizacije dolazi do raskidanja samo veza u hromoforama. Potpuna dekolorizacija rastvora boje, koncentracije  $20,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , postignuta je izuzetno brzo (za manje od 10 min). Stoga se može zaključiti da fotokatalizator BioxCit pokazuje visoku fotokatalitičku aktivnost i da se može uspešno primeniti za fotokatalitičku degradaciju boje RP19. Poređenjem sa aktivnošću najčešće korišćenog komercijalnog fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  P25 (Aeroxide, Evonik Industries, Kanada), utvrđeno je da BioxCit ima značajno veću fotokatalitičku aktivnost od komercijalnog  $\text{TiO}_2$  (slika 4.27). Nakon fotokatalitičkog tretmana od 30 min, pri istim uslovima, efikasnost dekolorizacije primenom BioxCit je bila veća za 20,6% u odnosu na  $\text{TiO}_2$  P25. Takođe, BioxCit pokazuje mnogo veću efikasnost u poređenju sa rezultatima iz literature koji su dobijeni za fotokatalizatore na bazi različitih bizmutovih jedinjenja (tabela 4.3), jer se primenom BioxCit

potpuna dekolorizacija postiže za znatno kraće vreme. Pored toga, odnos koncentracije boje i doze fotokatalizatora je veći u slučaju BioxoCit u poređenju sa drugim fotokatalizatorima. Drugim rečima, sa istom količinom, BioxoCit može razgraditi mnogo veću količinu boje. Ovo potvrđuje i konstanta brzine prvog reda, koja je značajno veća za proces fotokatalize boje primenom BioxoCit (Li *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2014a, 2014b; Xie *et al.*, 2012a, 2012b; Zhong *et al.*, 2014).

Tabela 4.3 Poređenje fotokatalitičke aktivnosti različitih fotokatalizatora na bazi jedinjenja bizmuta

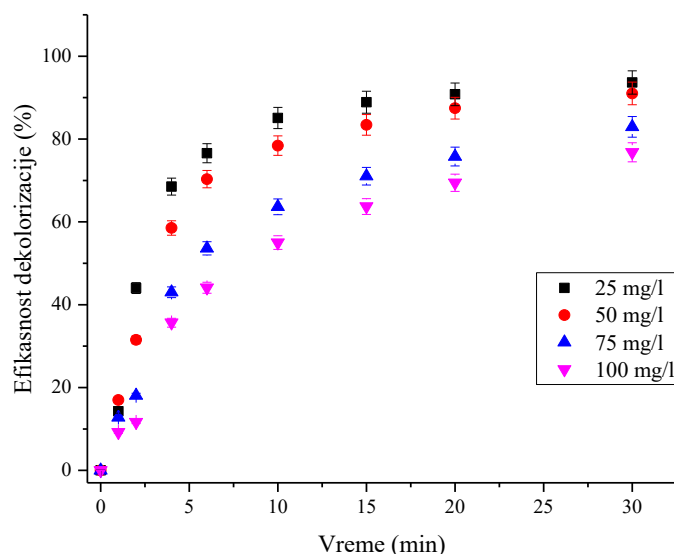
Fotokatalizator	Boja	$C_{boje}/C_{fot.}$ (mol mg <sup>-1</sup> )	$t$ (min)	$ED$ (%)	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	Referenca
Dy dopiran Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO	$3,05 \cdot 10^{-5}$	60	31,5	/	(Li <i>et al.</i> , 2013)
Bi <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 1.5H <sub>2</sub> O	MG	$5,48 \cdot 10^{-5}$	120	74,0	/	(Xie <i>et al.</i> , 2012a)
	MO	$6,11 \cdot 10^{-5}$	40	96,0	/	
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H-ZSM-5	RhB	$1,04 \cdot 10^{-5}$	120	95,0	0,02	(Wang <i>et al.</i> , 2014a)
MoS <sub>2</sub> /Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	RhB	$2,09 \cdot 10^{-5}$	90	98,0	0,03	(Wang <i>et al.</i> , 2014b)
Pd dopiran Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO	$3,05 \cdot 10^{-5}$	120	30,0	/	(Zhong <i>et al.</i> , 2014)
ZrO <sub>2</sub> /Bi <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 1.5H <sub>2</sub> O	MG	$5,48 \cdot 10^{-5}$	40	96,0	/	(Xie <i>et al.</i> , 2012b)
BioxoCit	RP19	$7,98 \cdot 10^{-5}$	15	90,5	0,25	Ova disertacija (pH 4,7)
			10	99,6	2,28	Ova disertacija (pH 2)

#### 4.5.2 Uticaj početne koncentracije boje

Početna koncentracija polutanata u vodi značajno utiče na brzinu razgradnje polutanata i efikasnost fotokatalitičkih procesa. Ovaj uticaj početne koncentracije boje RP19 je istražen u opsegu od 25,0 do 100,0 mg dm<sup>-3</sup>, dok su ostali parametri bili konstantni: doza fotokatalizatora od 250,0 mg dm<sup>-3</sup> i nativna pH vrednost rastvora.

Slika 4.29 pokazuje da se efikasnost dekolorizacije boje RP19 smanjuje sa povećanjem njene koncentracije od 25,0 do 100,0 mg dm<sup>-3</sup>. Jedan od razloga zbog čega se ovo dešava je smanjeno generisanje •OH radikala pri višim koncentracijama boje zbog adsorpcije njenih molekula na aktivnim mestima površine fotokatalizatora. Na taj način se inhibiraju fotokatalitički aktivni centri BioxoCit. Takođe, kako se koncentracija boje povećava, rastvor postaje manje transparentan za

UV zračenje, jer molekuli boje mogu apsorbovati značajnu količinu UV svetlosti. Time se smanjuje prodor fotona kroz rastvor i manji broj fotona dolazi do površine fotokatalizatora. Pored navedenih razloga, na smanjenje efikasnosti fotokatalize utiče i to što se koncentracija molekula boje u rastvoru povećava, dok je broj fotokatalitički aktivnih centara na kojima se odvija proces razgradnje boje konstantan (Ćurković *et al.*, 2014; Kansal *et al.*, 2007).



Slika 4.29 Uticaj početne koncentracije boje na efikasnost dekolorizacije rastvora boje RP19 tokom fotokatalitičkog procesa: doza fotokatalizatora  $250,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , nativni pH (4,7), intenzitet UV zračenja  $1950,0 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ , brzina mešanja  $200 \text{ o min}^{-1}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$

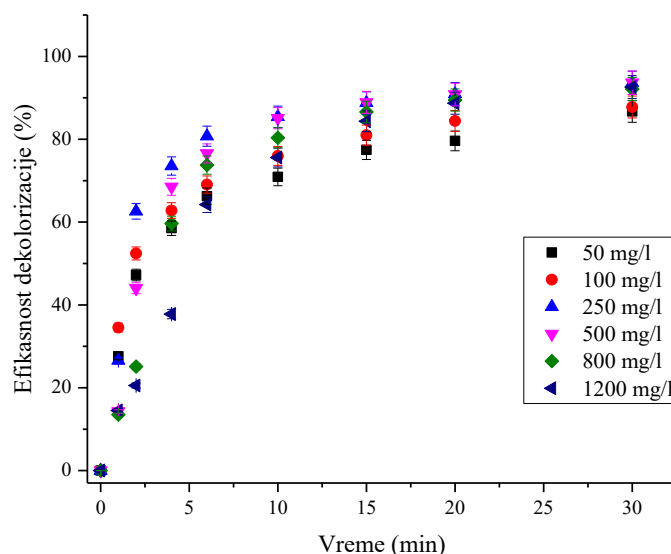
#### 4.5.3 Uticaj doze fotokatalizatora

Doza fotokatalizatora je jedan od glavnih faktora koji utiče na efikasnost degradacije polutanata fotokatalitičkim procesom. Da bi se odredila optimalna doza fotokatalizatora, sproveden je niz eksperimenata u kojima su varirane početne doze Bioxocit ( $50,0$ ,  $100,0$ ,  $250,0$ ,  $500,0$ ,  $800,0$  i  $1200,0 \text{ mg dm}^{-3}$ ), dok su vrednosti ostalih parametara bile konstantne: nativni pH rastvora i početna koncentracija boje od  $25,0 \text{ mg dm}^{-3}$ .

Slika 4.30 pokazuje da se sa povećanjem doze Bioxocit od  $50,0$  do  $250,0 \text{ mg dm}^{-3}$  efikasnost dekolorizacije rastvora povećava, što se može objasniti povećanjem ukupne aktivne površine



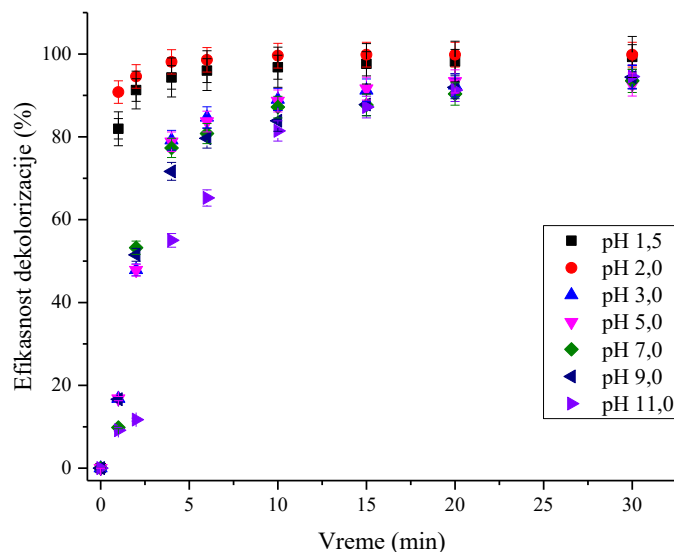
fotokatalizatora (Daneshvar *et al.*, 2004). Međutim, daljim povećanjem doze fotokatalizatora, od 250,0 do 1200,0 mg dm<sup>-3</sup>, dolazi do smanjenja efikasnosti dekolorizacije kao rezultat povećanja zamućenosti rastvora i povećanog rasipanja svetlosti na česticama fotokatalizatora, što utiče na smanjenje prodora UV zračenja kroz rastvor. Drugim rečima, broj fotona koji dolazi do aktivnih centara BioxCit je manji (Daneshvar *et al.*, 2004). Prema tome, primena visokih doza fotokatalizatora nije isplativa, jer se ne povećava efikasnost fotokatalitičkog procesa. Stoga, na osnovu dobijenih rezultata, optimalna doza fotokatalizatora je 250,0 mg dm<sup>-3</sup>.



Slika 4.30 Uticaj doze BioxCit na efikasnost dekolorizacije rastvora boje RP19 tokom fotokatalitičkog procesa: početna koncentracija boje RP19 25,0 mg dm<sup>-3</sup>, nativni pH (4,7), intenzitet UV zračenja 1950,0 μW cm<sup>-2</sup>, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 20,0 ± 0,5 °C

#### 4.5.4 Uticaj početne pH vrednosti rastvora

Imajući u vidu da otpadne vode iz industrije mogu imati različite pH vrednosti, veoma je važno proučiti uticaj početne pH vrednosti na fotokatalitičku dekolorizaciju boje RP19 i utvrditi optimalnu pH vrednost. Fotokatalitička aktivnost BioxCit je istraživana pri početnim pH vrednostima: 1,5, 2,0, 3,0, 5,0, 7,0, 9,0 i 11,0, uz konstantnu koncentraciju boje od 25,0 mg dm<sup>-3</sup> i dozu fotokatalizatora od 250,0 mg dm<sup>-3</sup>.



Slika 4.31 Uticaj pH na efikasnost dekolozacije rastvora boje RP19 tokom fotokatalitičkog procesa: početna koncentracija boje RP19  $25,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , doza fotokatalizatora  $250,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , intenzitet UV zračenja  $1950,0 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ , brzina mešanja  $200 \text{ o min}^{-1}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$

Efikasnost dekolozacije rastvora boje u funkciji početne pH vrednosti sredine je prikazana na slici 4.31, sa koje se može videti da je efikasnost dekolozacije najveća u kiseloj sredini (pH 2,0). Na pH 1,5 efikasnost je neznatno niža u odnosu na pH 2,0, a razlog je delimično rastvaranje Bioxocit u tako kiseloj sredini. Sa povećanjem početnog pH rastvora od 2,0 do 11,0, efikasnost dekolozacije rastvora boje se smanjuje. Najveći pad se može uočiti sa povećanjem početnog pH rastvora od 2,0 do 3,0, dok se sa povećanjem pH iznad 3,0 efikasnost dekolozacije blago smanjuje. Ovakva zavisnost efikasnosti dekolozacije u funkciji pH se može objasniti različitom sorpcionom aktivnošću Bioxocit na različitim pH vrednostima. Istraživanjem sorpcije boje RP19 na površini Bioxocit dobijeni su sledeći rezultati. Adsorpcija na  $\text{pH} \geq 3,0$  je bila zanemarljiva, dok se na pH 1,5 i 2,0 određena količina boje sorbovala na površini fotokatalizatora (maksimalni sorpcioni kapacitet je bio oko  $6 \text{ mg g}^{-1}$ ) (Najdanović *et al.*, 2018). Ovakav uticaj pH vrednosti sredine na sorpciju boje RP19 se može objasniti površinskim naelektrisanjem fotokatalizatora koje zavisi od pH sredine. Pošto je pI fotokatalizatora 3,17, na pH 2,0 je površina fotokatalizatora pozitivno naelektrisana, dok je na vrednostima iznad pI negativno naelektrisana. Zbog toga je

sorpcija anjonske boje RP19, koja je negativno naelektrisana, favorizovanija na  $\text{pH} < 3,0$  usled postojanja elektrostatičkog privlačenja između molekula boje i površine fotokatalizatora. Imajući u vidu da se proces fotokatalize odigrava na površini fotokatalizatora, može se zaključiti da elektrostatičko privlačenje i sorpcija boje RP19 ubrzavaju fotokatalitički proces, pa je zbog toga efikasnost dekolorizacije rastvora najveća na niskim  $\text{pH}$  vrednostima, odnosno maksimalna na  $\text{pH}$  2,0 (Hamad *et al.*, 2016). Eksperimenti nisu izvođeni na  $\text{pH}$  vrednostima nižim od 1,5, jer u ekstremno kiseloj sredini dolazi do rastvaranja BioxCit. Rezultati dobijeni istraživanjem uticaja  $\text{pH}$  sredine na efikasnost dekolorizacije rastvora boje RP19 ukazuju da je BioxCit veoma efikasan u širokom opsegu  $\text{pH}$ , od jako kisele sredine na  $\text{pH}$  1,5, do izuzetno bazne sredine na  $\text{pH}$  11,0. Efikasnost uklanjanja boje RP19 nakon 10,0 min fotokatalitičkog tretmana se razlikuje za samo 15% u opsegu  $\text{pH}$  od 1,5 do 11,0. Ova karakteristika BioxCit je veoma važna za njegovu potencijalnu primenu u tretmanima realnih otpadnih voda, jer omogućava direktnu primenu bez prethodnog kondicioniranja vode.

#### 4.5.5 Kinetika fotokatalitičkog procesa

##### 4.5.5.1 Lengmir-Hinšelvudov model

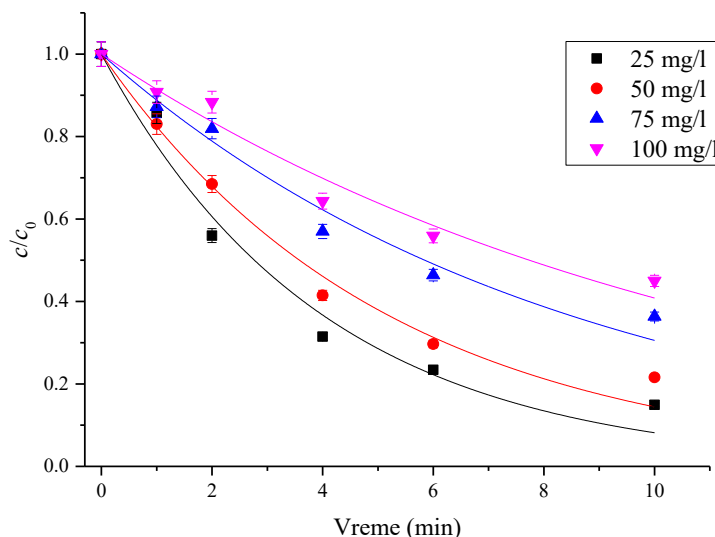
Kinetika fotokatalitičke razgradnje boje RP19 primenom BioxCit je istraživana u opsegu početnih koncentracija boje od 25,0 do 100,0  $\text{mg dm}^{-3}$ , dok su ostali parametri bili konstantni: doza fotokatalizatora od 250,0  $\text{mg dm}^{-3}$  i nativna  $\text{pH}$  vrednost rastvora. Grafik zavisnosti  $c_0/c$  u funkciji od vremena tretmana  $t$  je prikazan na slici 4.32. Konstante brzine prvog reda  $k_{\text{app}}$  su određene nelinearnom regresionom analizom eksperimentalnih podataka. Vrednosti kinetičkih parametara i statistički podaci dobijeni ovom analizom su prikazani u tabeli 4.4.

Tabela 4.4 Kinetički parametri fotokatalitičke dekolorizacije rastvora boje RP19

Model	Parametri	Početna koncentracija boje RP19 (mg dm <sup>-3</sup> )			
		25,0	50,0	75,0	100,0
<b>Lengmir-Hinšelvudov</b>	$q_{\text{exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	49,83	92,86	124,04	149,93
	$k_{\text{app}}$ (min <sup>-1</sup> )	0,25	0,17	0,12	0,09
	$R^2$	0,981	0,989	0,984	0,975
<b>Pseudo-prvog reda</b>	$SRPO$ (%)	4,24	3,24	3,49	2,96
	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	48,71	90,14	119,92	148,83
	$RPOq_e$ (%)	2,25	2,93	3,32	0,73
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,30	0,24	0,17	0,13
	$R^2$	0,992	0,994	0,993	0,992
	$SRPO$ (%)	2,08	1,58	2,95	3,27
<b>Pseudo-drugog reda</b>	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	56,64	107,06	149,80	193,25
	$RPOq_e$ (%)	13,67	15,29	20,77	28,89
	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,35	0,27	0,17	0,12
	$R^2$	0,971	0,978	0,981	0,979
	$SRPO$ (%)	3,94	3,05	2,34	2,71
<b>Krastilov</b>	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	47,76	89,22	119,63	147,20
	$RPOq_e$ (%)	4,15	3,91	3,56	1,82
	$k_c$ (dm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,88	0,57	0,34	0,29
	$n$	1,05	1,07	1,02	1,06
	$R^2$	0,989	0,994	0,987	0,985
	$SRPO$ (%)	1,94	1,93	3,02	3,51

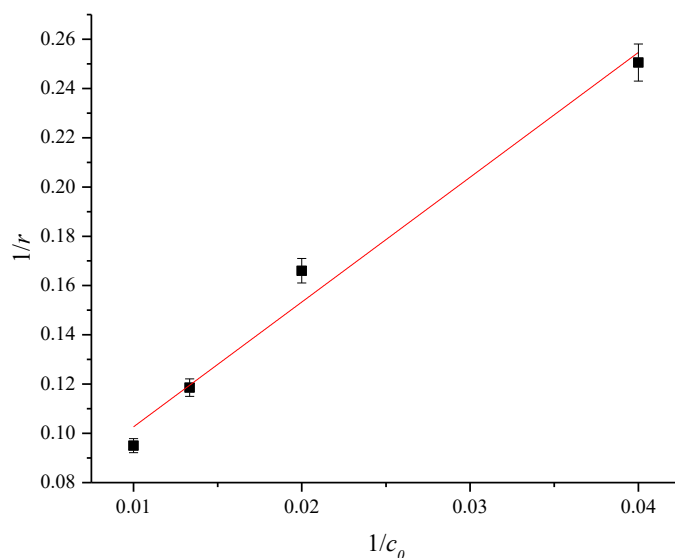
Vrednosti koeficijenta determinacije su visoke za sve početne koncentracije boje i kreću se u opsegu od 0,958 do 0,989. Ovi rezultati ukazuju da je slaganje Lengmir-Hinšelvudovog modela sa eksperimentalnim podacima veoma dobro. To potvrđuju niske vrednosti srednjeg relativnog odstupanja (3,0–4,2%). Dakle, pošto je slaganje ovog modela sa eksperimentalnim podacima veoma dobro, može se zaključiti da fotokatalitički proces prati kinetiku pseudo-prvog reda. Vrednost prividne konstante brzine pseudo-prvog reda se smanjuje od 0,25 do 0,09 min<sup>-1</sup> sa

povećanjem koncentracije boje od 25,0 do 100,0 mg dm<sup>-3</sup>. Razlozi smanjenja brzine fotokatalitičkog procesa sa povećanjem početne koncentracije boje su opisani u poglavlju 4.5.2.



Slika 4.32 Kinetika Lengmir-Hinšelvudovog modela pseudo-prvog reda za fotokatalitičku dekolizaciju rastvora boje RP19 pri različitim početnim koncentracijama boje: doza fotokatalizatora 250,0 mg dm<sup>-3</sup>, nativni pH (4,7), intenzitet UV zračenja 1950,0 μW cm<sup>-2</sup>, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 20,0 ± 0,5 °C

Na slici 4.33 je prikazana zavisnost recipročne brzine reakcije ( $1/r$ ) od recipročne početne koncentracije boje RP19 ( $1/c_0$ ). Linerana zavisnost je potvrđena vrednošću koeficijenta determinacije bliskoj jedinici (0,975), dok je vrednost  $SRPO$  bila mala (3,0%), što ukazuje na dobro slaganje modela sa eksperimentalnim podacima. Dobijanjem linearne zavisnosti  $1/r$  od  $1/c_0$  je potvrđena primenljivost Lengmir-Hinšelvudovog modela na fotokatalitički proces dekolizacije boje RP19 primenom Bioxocit. Vrednost konstante ravnoteže za adsorpciju boje ( $K$ ) je 0,01 dm<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>, a konstante brzine reakcije ( $k_r$ ) je 19,25 mg dm<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>. Budući da je konstanta brzine fotokatalitičke reakcije velika, a konstanta adsorpcije boje mala, adsorpcija je ograničavajući faktor fotokatalitičke reakcije. Zbog toga se u ovom slučaju mogu primeniti modeli karakteristični za kinetiku sorpcionih procesa, kao što su model pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Krastilov model (Najdanović *et al.*, 2018).



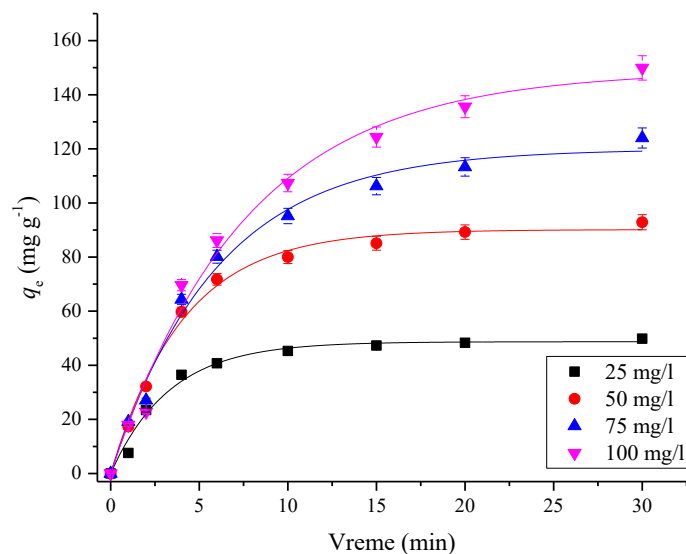
Slika 4.33 Linearna transformacija Lengmir-Hinšelvudovog modela (recipročna vrednost brzine reakcije u zavisnosti od recipročne vrednosti početne koncentracije boje RP19): doza fotokatalizatora  $250,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , nativni pH (4,7), intenzitet UV zračenja  $1950,0 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ , brzina mešanja  $200 \text{ o min}^{-1}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$

#### 4.5.5.2 Modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda

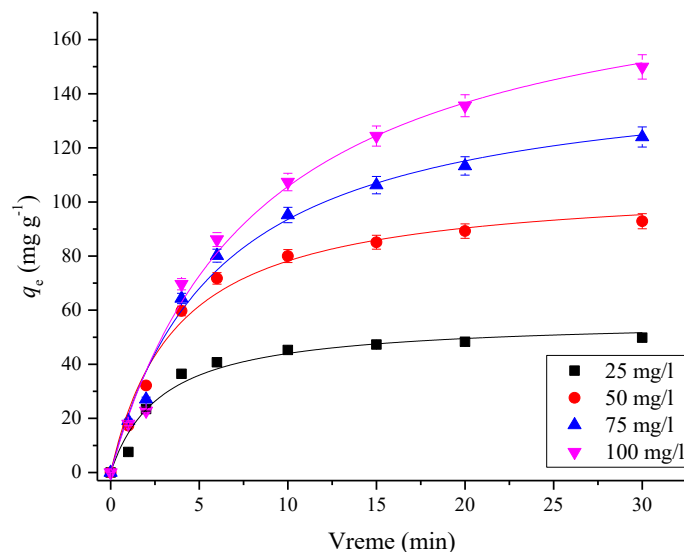
Parametri modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda određeni su nelinearnom regresionom analizom (slike 4.34 i 4.35), a rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka fotokatalitičke razgradnje boje RP19 pomoću Bioxocit su prikazani u tabeli 4.4. Primenjivost modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda je određivana u opsegu početne koncentracije boje od  $25,0$  do  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , primenom doze fotokatalizatora od  $250,0 \text{ mg dm}^{-3}$  na nativnoj pH vrednosti rastvora.

Za oba modela, u čitavom opsegu početne koncentracije boje, vrednosti koeficijenta determinacije su veoma bliski jedinici, ali su nešto veći za model pseudo-prvog reda ( $0,992\text{--}0,994$ ) nego za model pseudo-drugog reda ( $0,971\text{--}0,981$ ). Vrednosti *SRPO* modela pseudo-prvog reda ( $1,6\text{--}3,3\%$ ) su nešto manje od vrednosti *SRPO* modela pseudo-drugog reda ( $2,3\text{--}3,9\%$ ). Vrednosti  $q_e$  dobijene primenom modela pseudo-prvog reda su pokazale znatno bolje slaganje sa eksperimentalnim vrednostima. Vrednosti relativnog procentnog odstupanja za  $q_e$  (*RPO* $q_e$ ) modela pseudo-prvog reda ( $0,7\text{--}3,3\%$ ) su mnogo manje od vrednosti za model pseudo-drugog reda

(13,7–28,9%). Konstante brzine  $k_1$  i  $k_2$  se smanjuju sa povećanjem početne koncentracije boje, što je u skladu sa eksperimentalnim podacima i rezultatima dobijenim Lengmir-Hinšelvudovim modelom. Konstante brzine pseudo-prvog reda imaju bolje slaganje sa konstantama brzine dobijene Lengmir-Hinšelvudovim modelom. Dakle, na osnovu svih rezultata se može izvesti zaključak da fotokatalitički proces sledi model kinetike pseudo-prvog reda.



Slika 4.34 Kinetika pseudo-prvog reda za fotokatalitičku dekolozaciju rastvora boje RP19 pri različitim početnim koncentracijama boje: doza fotokatalizatora  $250,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , nativni pH (4,7), intenzitet UV zračenja  $1950,0 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ , brzina mešanja  $200 \text{ o min}^{-1}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$



Slika 4.35 Kinetika pseudo-drugog reda za fotokatalitičku dekolorizaciju rastvora boje RP19 pri različitim početnim koncentracijama boje: doza fotokatalizatora  $250,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , nativni pH (4,7), intenzitet UV zračenja  $1950,0 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ , brzina mešanja  $200 \text{ o min}^{-1}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$

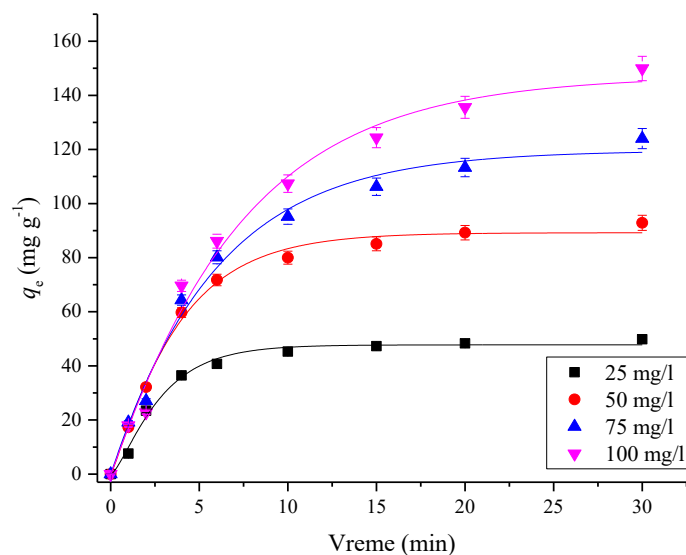
#### 4.5.5.3 Krastilov difuzioni model

Fotokataliza boje RP19 primenom BioxoCit se odvija u heterogenom sistemu, gde difuzija može imati uticaj. Za istraživanje uticaja difuzije na fotokatalitički proces primenjen je Krastilov model. Uticaj difuzije je istraživao u opsegu početnih koncentracija boje od  $25,0$  do  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , primenom doze fotokatalizatora od  $250,0 \text{ mg dm}^{-3}$  na nativnoj pH vrednosti rastvora. Vrednosti parametara  $q_e$ ,  $k_c$ , i  $n$ , koji su određeni nelinearnom regresionom analizom (slika 4.36), prikazani su u tabeli 4.4.

Konstanta  $n$  je u čitavom opsegu koncentracija približna jedinici, što znači da je difuzioni otpor mali i da reakcija sledi kinetiku pseudo-prvog reda (Chrastil, 1988). Vrednosti  $q_e$  izračunate primenom ovog modela su pokazale veoma dobro slaganje sa eksperimentalnim vrednostima. Vrednost  $RPOq_e$  je u opsegu  $1,8\text{--}4,2\%$ . Sa povećanjem početne koncentracije boje, konstanta brzine  $k_c$  se smanjuje, iz razloga koji su prethodno opisani u poglavlju 4.5.2. Vrednosti koeficijenta determinacije su veoma bliski jedinici u čitavom opsegu koncentracija ( $R^2 > 0,98$ ), a vrednosti



SRPO su male (1,9–3,5%), što potvrđuje dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima. Rezultati dobijeni Krastilovim modelom su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim Lengmir-Hinšelvudovim modelom za kinetiku pseudo-prvog reda.

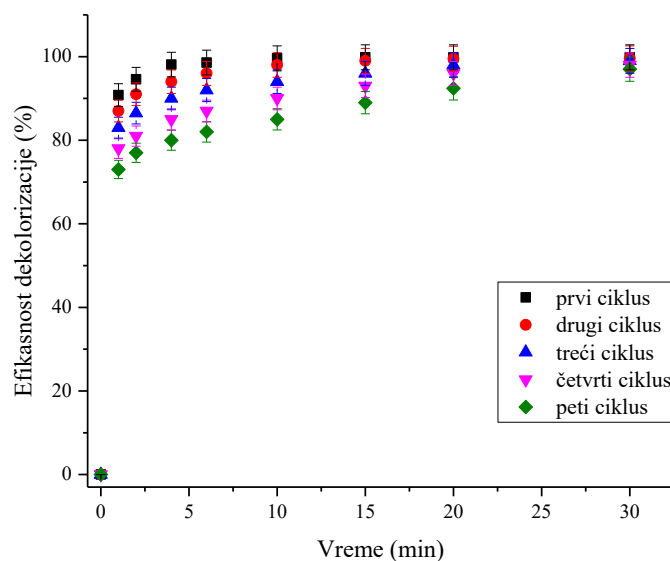


Slika 4.36 Krastilov difuzioni model za fotokatalitičku dekolorizaciju rastvora boje RP19 pri različitim početnim koncentracijama boje: doza fotokatalizatora 250,0 mg dm<sup>-3</sup>, nativni pH (4,7), intenzitet UV zračenja 1950,0 μW cm<sup>-2</sup>, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 20,0 ± 0,5 °C

#### 4.5.6 Istraživanje ponovne upotrebe fotokatalizatora

Za potencijalnu praktičnu primenu fotokatalizatora je veoma važna mogućnost ponovne upotrebe, odnosno upotrebe u više ciklusa bez značajnog gubitka fotokatalitičke aktivnosti. Ovo svojstvo je jedna od glavnih prednosti primene heterogene fotokatalize za uklanjanje polutanata iz vode. Stoga, u cilju istraživanja mogućnosti ponovne upotrebe BioxoCit, fotokatalitički proces dekolorizacije rastvora boje RP19 je izveden u pet ciklusa. Fotokatalizator je nakon tretmana odvajan iz rastvora centrifugiranjem. Zatim je ispiran dejonizovanom vodom, sušen i korišćen za sledeći ciklus. Meranjem mase fotokatalizatora je utvrđeno da su gubici između dva ciklusa zanemarljivi. Između dva ciklusa nije vršena nikakva dodatna obrada fotokatalizatora. Rezultati fotokatalitičkih tretmana su pokazali da je nakon petog ciklusa BioxoCit zadržao skoro istu fotokatalitičku aktivnost (slika 4.37). Efikasnost dekolorizacije rastvora boje RP19 se nakon pet

ciklusa upotrebe istog fotokatalizatora neznatno smanjila, sa 99,8% na 92,4%, nakon 20,0 min tretmana. To znači da BioxoCit ima dobru stabilnost i da se može koristiti kao fotokatalizator u velikom broju ciklusa.



Slika 4.37 Efikasnost dekolorizacije tokom 5 ciklusa dekolorizacije rastvora boje RP19: početna koncentracija boje RP19  $25,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , doza fotokatalizatora  $250,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , pH 2,0, intenzitet UV zračenja  $1950,0 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ , brzina mešanja  $200 \text{ o min}^{-1}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$

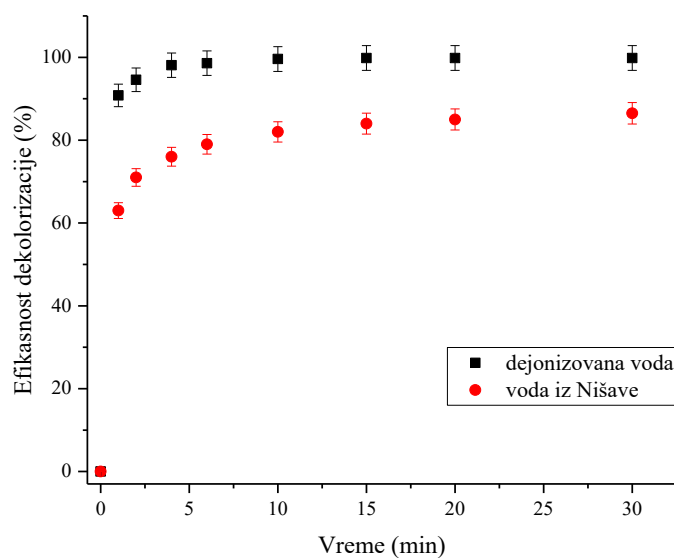
#### 4.5.7 Primena fotokatalizatora u model sistemu zagađene rečne vode

Sastav prirodnih zagađenih voda može imati veliki uticaj na efikasnost uklanjanja polutanata fotokatalitičkim procesima, pošto organska materija i neorganske soli koji su prisutni u njoj inhibiraju fotokatalizu targetiranih polutanata (Bo *et al.*, 2019; Torres-Luna *et al.*, 2013). Primenjivost fotokatalizatora BioxoCit u realnim uslovima istražen je u procesu tretmana zagađene rečne vode. Ona je simulirana rastvaranjem određene količine boje RP19 u vodi reke Nišave koja je korišćena kao matriks. Fizičko-hemijske karakteristike površinske vode reke Nišave su date u tabeli 4.5. Fotokatalitički tretman je vršen pri optimalnim uslovima koji su ranije definisani: doza fotokatalizatora od  $250,0 \text{ mg dm}^{-3}$  i pH 2,0. Slika 4.38 pokazuje da je efikasnost dekolorizacije ovog model rastvora zagađene vode manja za nekih 15% u odnosu na model rastvor sa

dejonizovanom vodom, što je posledica, kao što je već rečeno, prisustva organske materije koja se, takođe, degradira, i neorganskih soli u rečnoj vodi.

Tabela 4.5 Fizičko-hemijske karakteristike rečne vode iz Nišave

Parametri	Rezultati za rečnu vodu iz Nišave
pH	7,89
Turbiditet (NTU)	0,92
Provodljivost ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	382,12
Aciditet ( $\text{mgCaCO}_3 \text{ dm}^{-3}$ )	14,27
Alkalitet ( $\text{mgCaCO}_3 \text{ dm}^{-3}$ )	178,13
Koncentracija $\text{O}_2$ ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	12,96
Potrošnja $\text{KMnO}_4$ ( $\text{mgKMnO}_4 \text{ dm}^{-3}$ )	16,11
Hemijska potrošnja kiseonika ( $\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$ )	28,76
Biološka potrošnja kiseonika ( $\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$ )	22,45

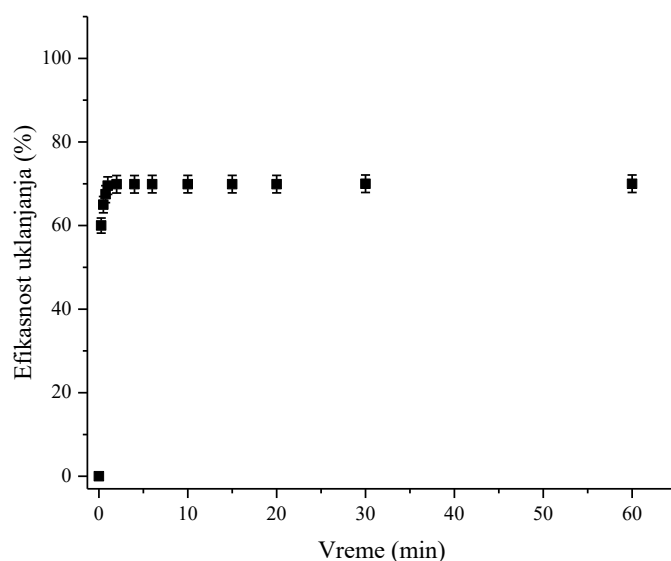


Slika 4.38 Poređenje efikasnosti dekolorizacije rastvora boje RP19 u dejonizovanoj i rečnoj vodi: početna koncentracija boje RP19  $25,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , doza fotokatalizatora  $250,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , pH 2,0, intenzitet UV zračenja  $1950,0 \mu\text{W cm}^{-2}$ , brzina mešanja  $200 \text{ o min}^{-1}$ , temperatura  $20,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$

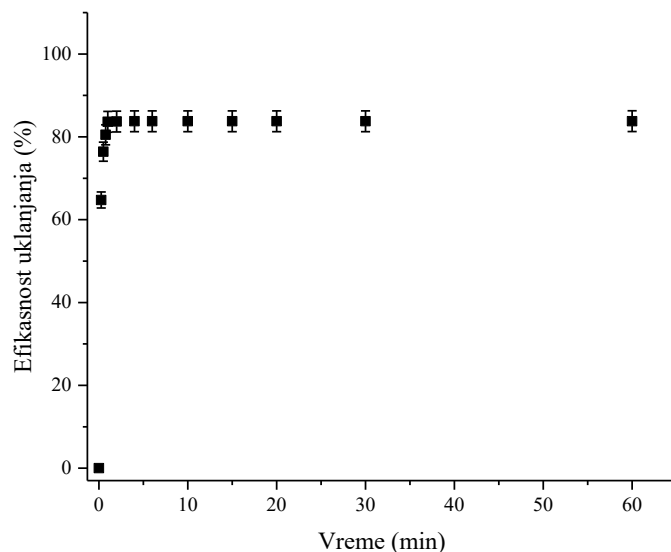
## 4.6 Optimizacija parametara sorpcionog procesa

### 4.6.1 Uticaj kontaktnog vremena

Vreme trajanja procesa uklanjanja polutanata, tzv. kontaktno vreme, jedan je od ključnih parametara koje treba uzeti u obzir prilikom razmatranja mogućnosti primene nekog sorbenta u tretmanu realnih otpadnih voda. Sa povećanjem kontaktnog vremena, sorpcioni tretman postaje manje praktičan za izvođenje, jer predugo traje, pa se povećavaju troškovi čitavog procesa. Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja boje RP19 primenom sorbenata BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH istraživan je pri početnoj koncentraciji boje RP19 od 600,0 mg dm<sup>-3</sup>, dozi sorbenta od 500,0 mg dm<sup>-3</sup> i nativnom pH (oko 4,7).



Slika 4.39 Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja boje RP19 sorbentom BBN-H<sub>2</sub>O: početna koncentracija boje RP19 600,0 mg dm<sup>-3</sup>, doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, nativni pH, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C



Slika 4.40 Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja boje RP19 sorbentom BBN-EtOH: početna koncentracija boje RP19  $600,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , doza sorbenta  $500,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , nativni pH, brzina mešanja  $200 \text{ o min}^{-1}$ , temperatura  $25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Slike 4.39 i 4.40 pokazuju da se proces sorpcije na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH odvija u dve faze. U prvju, početnoj fazi, koja je ekstremno brza i traje 1,0 min, dolazi do uklanjanja najveće količine boje RP19. Tokom ove faze, sorbuje se više od 99% od ukupne količine sorbovane boje. Druga faza je mnogo sporija, pa se u periodu od 60 min sorbuje manje od 1% od ukupne količine sorbovane boje. Zbog toga, sorpcioni proces treba voditi samo s prvom fazom, tokom koje se za izuzetno kratko vreme postiže veoma veliki stepen prečišćavanja vode.

Oba sorbenta su veoma efikasna, iako su vršeni tretmani sa izuzetno visokom početnom koncentracijom boje RP19 od  $600,0 \text{ mg dm}^{-3}$ . Sorbentom BBN-EtOH je, nakon 1,0 min tretmana, postignuta nešto veća efikasnost uklanjanja (83,8%) nego sa sorbentom BBN-H<sub>2</sub>O (69,9%). Maksimalni sorpcioni kapacitet za oba materijala je izuzetno visok pri datim uslovima –  $839 \text{ mg g}^{-1}$  za sorbent BBN-H<sub>2</sub>O, a  $1005 \text{ mg g}^{-1}$  za sorbent BBN-EtOH. Na veću efikasnost sorbenta BBN-EtOH, uz razloge opisane u poglavlju 4.2.3, utiče i nešto veća specifična površina ( $1,43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) u odnosu na sorbent BBN-H<sub>2</sub>O ( $0,95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (Najdanović *et al.*, 2019, 2020).

Tabela 4.6 Poređenje sorpcionog kapaciteta različitih sorbenata za uklanjanje boje RP19

Sorbent	Metoda sinteze	pH	$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$t$ (min)	Reference
Magnetit/grafen oksid	koprecipitacija	3,0	62	67	(Ayazi <i>et al.</i> , 2016)
Nanohidroksiapatit	precipitacija	3,0	90	180	(Ciobanu <i>et al.</i> , 2016)
NiO nanočestice	precipitacija	6,5	99	15	(Khoshhesab i Ahmadi, 2015)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> presvučen polipirolom	koprecipitacija	3,0	112	10	(Shanehsaz <i>et al.</i> , 2015)
MgO nanostrukture	hidrotermalna	7,8	250	20	(Nga <i>et al.</i> , 2013)
FeCuNi-280	koprecipitacija	2,0	481	120	(Kostić <i>et al.</i> , 2018)
Hitozan šuplja vlakna	/	3,5	454	90	(Mirmohseni <i>et al.</i> , 2012)
Hitozan	/	6,8	822	150	(Nga <i>et al.</i> , 2016)
Biogalj od pirinčane ljuske	piroliza	6,0–7,0	38	240	(Chen <i>et al.</i> , 2019)
Citrus Sinensis biosorbent	/	2,0	75	60	(Asgher i Bhatti, 2012)
Bentonit modifikovan katjonskim surfaktantom	/	1,5	206	40	(Özcan <i>et al.</i> , 2007)
Anjonska smola D201	/	7,0	133	/	(Qian <i>et al.</i> , 2010)
BBN-H <sub>2</sub> O	elektrohemijska	nativni pH	838	1	Ova disertacija
		2,0	1049		
BBN-EtOH		nativni pH	1005		
		2,0	1345		

Visoku efikasnost oba sorbenta, i BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, potvrđuju i rezultati poređenja sorpcionih kapaciteta za boju RP19 sa drugim materijalima iz dostupne literature, koji su prikazani u tabeli 4.6. Rezultati pokazuju da elektrohemijски sintetisani sorbenti (BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH) imaju mnogo veći sorpcioni kapacitet od neorganskih sorbenata sintetisanih konvencionalnim metodama, kao što su precipitacija, koprecipitacija i hidrotermalna metoda. Takođe, ovi sorbenti imaju veću efikasnost i od materijala drugačijeg tipa koji su poznati po visokim sorpcionim performansama, kao što su pepeli ili aktivni ugljevi biljnih vlakana, različiti biosorbenti, prirodni

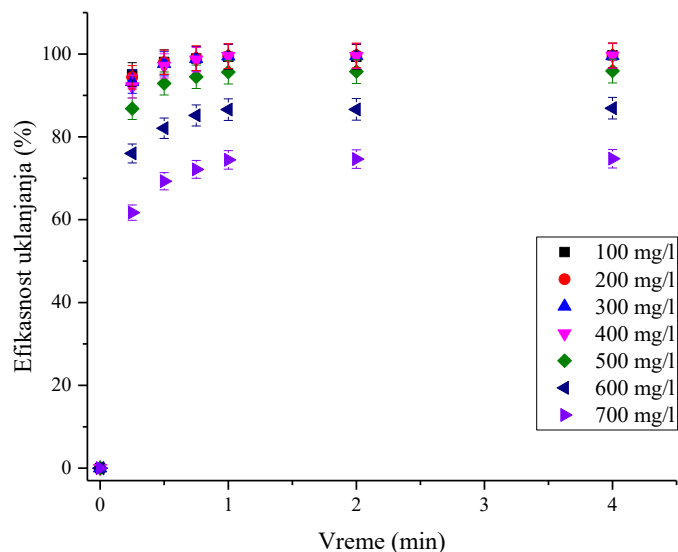
ili sintetički mineralni materijali, kao i neke komercijalne jonoizmenjivačke smole. Još jedna prednost elektrohemijski sintetisanih sorbenta je vreme trajanja sorpcionog procesa, koje je za red veličine manje u poređenju sa najefikasnijim sorbentima iz literature.

#### 4.6.2 Uticaj početne koncentracije boje

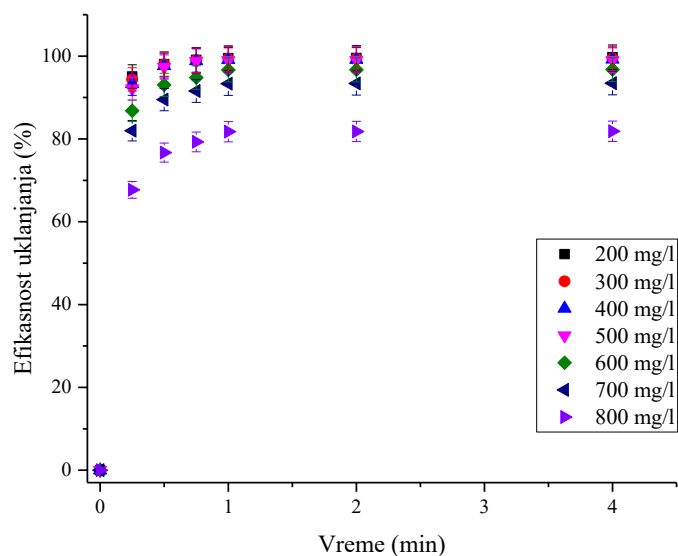
Uticaj početne koncentracije boje RP19 na efikasnost njenog uklanjanja sorbentom BBN-H<sub>2</sub>O je istraživana u opsegu od 100,0 do 700,0 mg dm<sup>-3</sup>, a sorbentom BBN-EtOH u opsegu od 200,0 do 800,0 mg dm<sup>-3</sup>. Eksperimenti sorpcije na BBN-EtOH, rađeni su u opsegu koji obuhvata veće početne koncentracije boje, pošto je pokazao nešto veću efikasnost. Svi eksperimenti su izvođeni sa konstantnom dozom sorbenta od 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, pri optimalnoj pH sredine (pH 2,0).

Uticaj početne koncentracije boje RP19 na efikasnost uklanjanja se može videti na slikama 4.41 i 4.42. Nakon 4,0 min tretmana, efikasnost uklanjanja boje RP19 sorbentom BBN-H<sub>2</sub>O se smanjuje od 99,7% do 74,7% sa povećanjem početne koncentracije boje od 100,0 do 700,0 mg dm<sup>-3</sup>. Kod tretmana sorbentom BBN-EtOH, efikasnost uklanjanja se smanjuje od 99,7% do 81,9% sa povećanjem početne koncentracije boje od 200,0 do 800,0 mg dm<sup>-3</sup>. Prilikom uklanjanja pri malim koncentracijama boje u sorpcionom sistemu se javlja veliki višak aktivnih centara i efikasnost uklanjanja je visoka. Sa povećanjem koncentracije boje, odnos broja aktivnih centara sorbenta i molekula boje se smanjuje, pa dolazi do smanjenja efikasnosti uklanjanja (Behnajady *et al.*, 2014).

Sorpcioni kapacitet raste sa povećanjem koncentracije boje RP19, ali samo do određene vrednosti. Sa povećanjem koncentracije boje od 100,0 do 600,0 mg dm<sup>-3</sup>, sorpcioni kapacitet sorbenta BBN-H<sub>2</sub>O raste od 199 do 1043 mg g<sup>-1</sup>, dok sorpcioni kapacitet sorbenta BBN-EtOH raste od 399 do 1308 mg g<sup>-1</sup> sa povećanjem koncentracije boje od 200,0 do 700,0 mg dm<sup>-3</sup>. Sa daljim povećanjem koncentracije boje (do 700 mg dm<sup>-3</sup> za BBN-H<sub>2</sub>O, a do 800 mg dm<sup>-3</sup> za BBN-EtOH), sorpcioni kapacitet oba sorbenta se ne menja značajno. Pri malim koncentracijama boje RP19, sorpcioni kapacitet je manji od maksimalnog, jer sorpcioni sistem sadrži nedovoljnu količinu boje, pa određeni broj aktivnih centara sorbenta ostaje nezasićen i nemoguće je postići maksimalni sorpcioni kapacitet. Kada se koncentracija boje dovoljno poveća, dolazi do zasićenja svih aktivnih centara i postiže se maksimalno iskorišćenje sorbenta, tj. dostiže se maksimalni sorpcioni kapacitet.



Slika 4.41 Uticaj početne koncentracije boje RP19 na efikasnost njenog uklanjanja sorbentom BBN-H<sub>2</sub>O: doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C



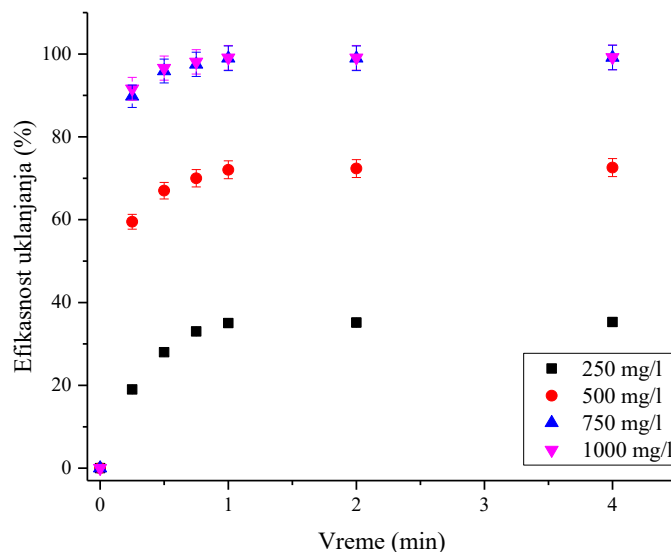
Slika 4.42 Uticaj početne koncentracije boje RP19 na efikasnost njenog uklanjanja sorbentom BBN-EtOH: doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C



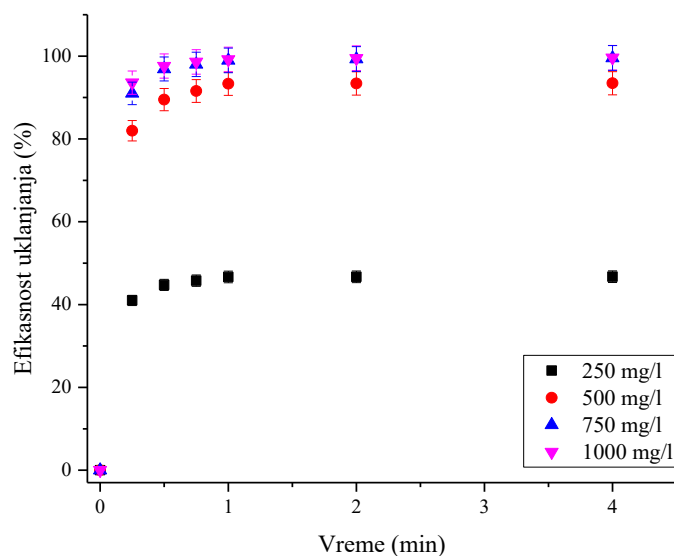
### 4.6.3 Uticaj doze sorbenta

U cilju optimizacije doze sorbenta, doze sorbenata BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH varirane su u opsegu od 250,0 do 1000,0 mg dm<sup>-3</sup>. Uticaj doze sorbenta je istraživao pri konstantnoj koncentraciji boje RP19 od 700,0 mg dm<sup>-3</sup> i optimalnoj pH vrednosti sredine (pH 2,0).

Kao što se može videti na slikama 4.43 i 4.44, primenom doze sorbenata od 250,0 mg dm<sup>-3</sup> je postignuta niska efikasnost uklanjanja boje RP19, i to 35,3% sorbentom BBN-H<sub>2</sub>O i 46,7% sorbentom BBN-EtOH. Sa povećanjem doze sorbenta, efikasnost uklanjanja boje RP19 drastično raste. Za sorbent BBN-H<sub>2</sub>O, efikasnost uklanjanja je 72,6%, 99,2% i 99,2%, a za sorbent BBN-EtOH 93,5%, 99,6% i 99,6%, za doze od 500,0, 750,0 i 1000,0 mg dm<sup>-3</sup>, redom. Veliko povećanje efikasnosti uklanjanja boje sa povećanjem doze sorbenta je rezultat povećanja ukupne aktivne površine sorbenta u sistemu, a samim tim i dostupnosti većeg broja vezivnih (sorpcionih) mesta za boju RP19 (Moussavi i Mahmoudi, 2009). Primenom doze sorbenata od 750,0 ili 1000,0 mg dm<sup>-3</sup>, sva količina boje se ukloni, što znači da u sistem uveden mnogo veći broj sorpcionih aktivnih centara od potrebnog za potpuno uklanjanje boje. Tačnije, sa povećanjem doze sorbenta iznad 750,0 mg dm<sup>-3</sup> dolazi do povećanja broja nezasićenih aktivnih mesta u sistemu, pa se stoga ne postiže maksimalni sorpcioni kapacitet, tj. maksimalna iskorišćenost sorbenata (Zou *et al.*, 2006). Pošto su eksperimenti rađeni pri ekstremno visokoj koncentraciji boje RP19 od 700,0 mg dm<sup>-3</sup>, a doza sorbenta od 500,0 mg dm<sup>-3</sup> se pokazala kao minimalna zadovoljavajuća, ova doza je uzeta kao optimalna i korišćena u daljim eksperimentima.



Slika 4.43 Uticaj doze sorbenta na efikasnost uklanjanja boje RP19 sorbentom BBN-H<sub>2</sub>O: početna koncentracija boje RP19 700,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C



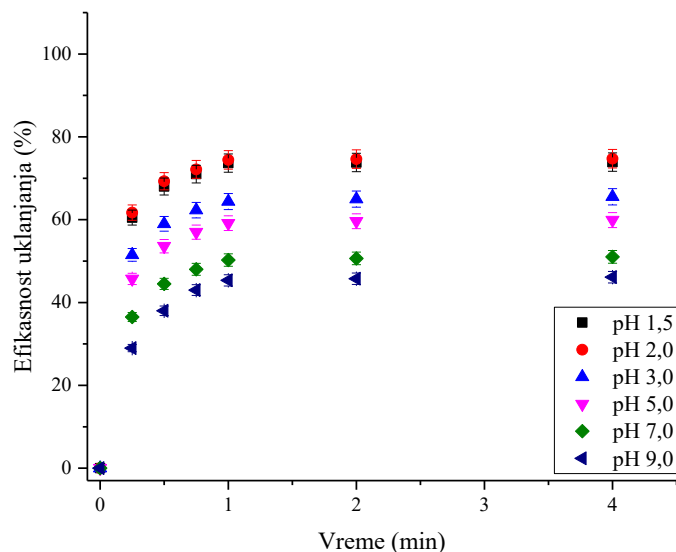
Slika 4.44 Uticaj doze sorbenta na efikasnost uklanjanja boje RP19 sorbentom BBN-EtOH: početna koncentracija boje RP19 700,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C

#### 4.6.4 Uticaj početne pH vrednosti rastvora

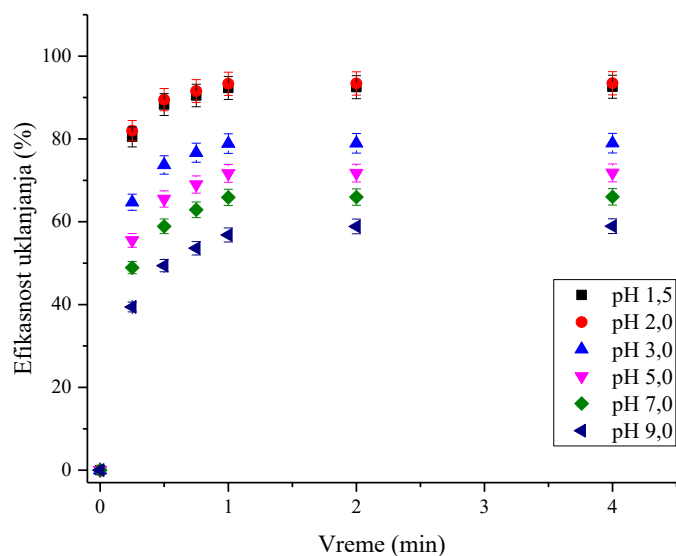
Vrednost pH rastvora je veoma važan parametar jer utiče na efikasnost i prirodu sorpcionog procesa. pH ima veliki uticaj na površinsko naelektrisanje sorbenta i stepen jonizacije sorbata, pa stoga i na kompletan sorpcioni proces (Kumari i Bhaumik, 2015). Uticaj početne pH vrednosti rastvora na efikasnost uklanjanja boje RP19 sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH je istraživana na pH vrednostima 1,5, 2,0, 3,0, 5,0, 7,0 i 9,0. Svi eksperimenti su izvođeni sa ekstremno visokom koncentracijom boje RP19 od 700,0 mg dm<sup>-3</sup>, kako bi se lakše uočila razlika u efikasnosti njenog uklanjanja na različitim pH vrednostima. Doza sorbenta je bila 500,0 mg dm<sup>-3</sup>.

Rezultati istraživanja uticaja pH na efikasnost uklanjanja boje RP19 sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH su prikazani na slikama 4.45 i 4.46, redom. Slike pokazuju da je najveća efikasnost uklanjanja boje RP19 postignuta u kiseljoj sredini, pri pH 1,5 i 2,0, s tim što je efikasnost neznatno niža pri pH 1,5 nego pri pH 2,0 zbog delimičnog rastvaranja sorbenata u tako kiseljoj sredini. Efikasnost uklanjanja sa povećanjem pH od 2,0 do 9,0 se postepeno smanjuje sa 74,7% na 46,1% za sorbent BBN-H<sub>2</sub>O, a za sorbent BBN-EtOH sa 93,5% na 58,9%. Pošto je efikasnost sorbenata pri pH 1,5 bila neznatno niža nego pri pH 2,0, eksperimenti nisu izvođeni pri pH < 1,5. Drugi razlog je rastvaranje sorbenata BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH u ekstremno kiseljoj sredini.

Pošto su sulfonske kiseline jake kiseline (tj. imaju male pK<sub>a</sub>), sulfonske grupe boje RP19 će u čitavom opsegu pH biti u disosovanom obliku, odnosno deprotonovane (–SO<sub>3</sub><sup>-</sup>). U jako kiseljoj sredini (pH 1,5–2,0), površina sorbenata je pozitivno naelektrisana, jer pI sorbenta BBN-H<sub>2</sub>O iznosi 2,12, a sorbenta BBN-EtOH 2,09. Tada je elektrostatičko privlačenje između sulfonskih grupa boje RP19, koje su u anjonskom obliku, i površine sorbenata najjače (Khoshhesab i Ahmadi, 2015). Takođe, pri niskim pH vrednostima, kiseonikovi atomi (Bi–O i Bi–OH) u polikatjonu [Bi<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>5+</sup> su protonizovani, pa se smanjuje elektronska gustina oko susednih atoma bizmuta. To poboljšava hemijsku interakciju (koordinacionu vezu, najverovatnije bidentatnu vezu sulfonskih grupa sa atomima bizmuta) između atoma bizmuta sorbenata i sulfonske grupe boje RP19. Zbog toga je efikasnost sorbenata BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH za uklanjanje boje RP19 najveća pri pH ≤ 2,0, a smanjuje se sa povećanjem pH ka baznim vrednostima, jer slabi i elektrostatičko privlačenje i jačina koordinacione veze između atoma Bi i –SO<sub>3</sub><sup>-</sup> jona (Najdanović *et al.*, 2019, 2020; Xiao *et al.*, 2016).



Slika 4.45 Uticaj pH na efikasnost uklanjanja boje RP19 sorbentom BBN-H<sub>2</sub>O: početna koncentracija boje RP19 700,0 mg dm<sup>-3</sup>, doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C



Slika 4.46 Uticaj pH na efikasnost uklanjanja boje RP19 sorbentom BBN-EtOH: početna koncentracija boje RP19 700,0 mg dm<sup>-3</sup>, doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C

Maksimalni sorpcioni kapacitet je postignut pri pH 2,0 i iznosi 1046 mg g<sup>-1</sup> za sorbent BBN-H<sub>2</sub>O, dok za sorbent BBN-EtOH iznosi 1307 mg g<sup>-1</sup>. Pri ostalim pH vrednostima, sorpcioni kapacitet je takođe veoma visok. Sorpcioni kapacitet postepeno opada od pH 2 do pH 9, i pri pH 9,0 i iznosi 646 mg g<sup>-1</sup> za sorbent BBN-H<sub>2</sub>O, a 795 mg g<sup>-1</sup> za sorbent BBN-EtOH. Ove najmanje vrednosti sorpcionog kapaciteta su i dalje mnogo veće u poređenju sa ranije korišćenim neorganskim sorbentima (tabela 4.6). Svojstvo sorbenata BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH da poseduju visok kapacitet sorpcije u širokom opsegu pH je veoma bitna za njihovu potencijalnu primenu u tretmanu vode. To omogućava da se ovi sorbenti koriste za prečišćavanje zagađenih voda u nativnim uslovima, bez potrebe za podešavanjem pH dodavanjem drugih hemijskih komponenti u sorpcioni sistem. Pošto je utvrđeno da sorbenti postižu najveću efikasnost uklanjanja boje RP19 pri pH 2, ova vrednost je uzeta kao optimalna.

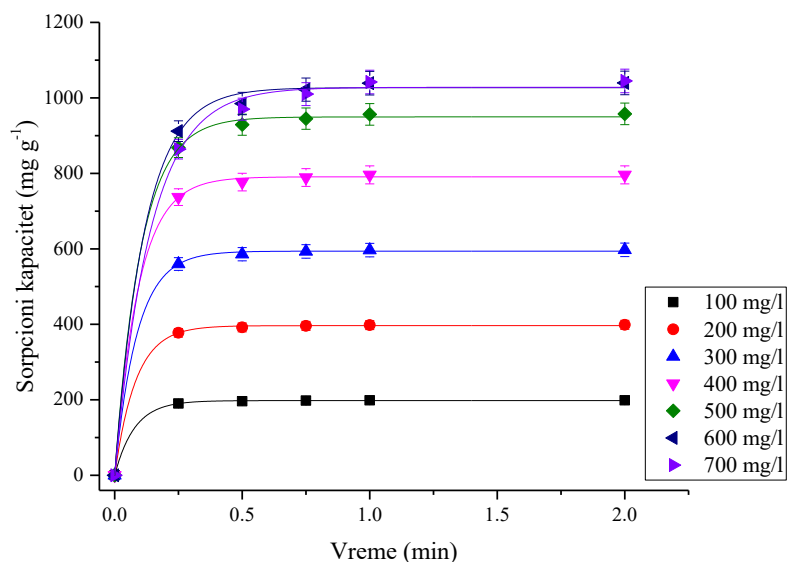
#### 4.6.5 Kinetika sorpcionog procesa

U cilju određivanja sorpcionog mehanizma i identifikovanja potencijalnog stadijuma koji kontroliše sorpcioni proces primenjeni su različiti kinetički modeli, i to: Lagranžov model pseudo-prvog reda i Huov model pseudo-drugog reda; i reakciono-difuzioni Krastilov model (Chrastil, 1990; Ho i McKay, 1998; Lagergren, 1898). Ovi modeli su odabrani, jer su u velikom broju studija sorpcije u sistemu tečno-čvrsto uspešno primenjeni za opisivanje kinetike (Ayazi *et al.*, 2016; Ciobanu *et al.*, 2016; Khoshhesab i Ahmadi, 2015; Kostić *et al.*, 2018; Mirmohseni *et al.*, 2012; Witek-Krowiak, 2012).

Kinetika sorpcije boje RP19 na sorbentu BBN-H<sub>2</sub>O je istraživana u opsegu početnih koncentracija boje od 100,0 do 700,0 mg dm<sup>-3</sup>, a na sorbentu BBN-EtOH u opsegu početnih koncentracija boje od 200,0 do 800,0 mg dm<sup>-3</sup>. Kao što je već rečeno, zbog razlika u efikasnosti sorbenata, korišćeni su opsezi koji obuhvataju različite početne koncentracije boje RP19. Vrednosti ostalih parametara tokom svih eksperimenata su bile konstantne i uzete su njihove optimalne vrednosti: doza sorbenta od 500,0 mg dm<sup>-3</sup> i pH 2,0. Za analizu eksperimentalnih podataka modelom pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Krastilovim modelom primenjena je nelinearna regresiona analiza. Eksperimenti sorpcije na BBN-EtOH su rađeni u opsegu sa većim početnim koncentracijama boje, pošto je ovaj sorbent pokazao nešto veću efikasnost.

#### 4.6.5.1 Model pseudo-prvog reda

Rezultati nelinearne regresione analize dobijeni primenom modela pseudo-prvog reda, prikazani su na slikama 4.47 i 4.48 za sorpciju na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom, dok su vrednosti kinetičkih i statističkih parametara date u tabelama 4.7 i 4.8, redom.

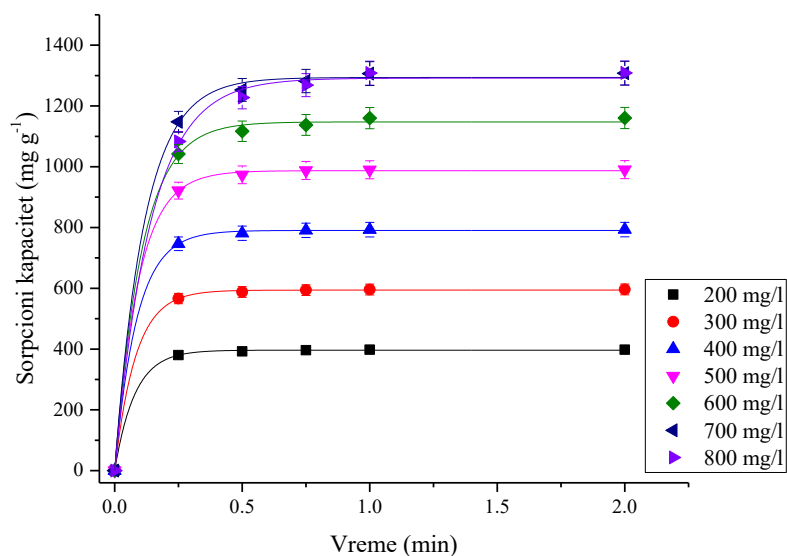


Slika 4.47 Kinetika pseudo-prvog reda za sorpciju boje RP19 na sorbentu BBN-H<sub>2</sub>O: doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C

Koeficijent determinacije ima vrednosti bliske jedinici u čitavom opsegu početne koncentracije boje RP19 (0,998–1,000 i 0,999–1,000 za sorpciju na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom). Vrednosti *SRPO* su male (0,3–1,6% za sorbent BBN-H<sub>2</sub>O i 0,2–0,8% za sorbent BBN-EtOH), što govori da je slaganje ovog modela sa eksperimentalnim podacima veoma dobro. Vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta dobijene primenom ovog modela su bliske eksperimentalnim vrednostima, s tim da su sve vrednosti manje od eksperimentalnih. Vrednosti *RPO<sub>q</sub>* su manje kod tretmana sa manjom početnom koncentracije boje RP19 (0,5–1,7% za sorbent BBN-H<sub>2</sub>O i 0,32–1,37% za sorbent BBN-EtOH). Takođe, odstupanje modela od eksperimentalnih podataka je manje u početnoj fazi sorpcionog tretmana. Bolje slaganje pri manjim koncentracijama sorbata i u početnom stadijumu procesa je očekivano, zbog ograničene primenjivosti Lagranžovog modela. Ovaj model opisuje kinetiku samo onih sorpcionih procesa koji zavise isključivo od broja

aktivnih vezivnih mesta na površini sorbenta, dok se uticaj koncentracije sorbata zanemaruje (Kumar *et al.*, 2005, 2017; Ofomaja *et al.*, 2010).

Konstanta brzine kinetike pseudo-prvog reda opada sa povećanjem početne koncentracije boje RP19 kod sorpcije na oba materijala, što je rezultat povećanja broja molekula sorbata pri nepromenljivom broju aktivnih sorpcionih centara. Stoga, pri velikim početnim koncentracijama boje dolazi do zasićenja aktivnih sorpcionih centara, pa je samim tim vrednost konstante brzine pseudo-prvog reda niža. Konstante brzine pseudo-prvog reda imaju manju vrednost kod sorpcije na sorbentu BBN-EtOH u odnosu na sorpciju na sorbentu BBN-H<sub>2</sub>O. To se može objasniti time što prilikom sorpcije boje na sorbentu BBN-EtOH, koji ima nešto razvijeniju površinu i veću poroznost, dolazi do sorpcije i u porama, koja je sporija, pa to utiče na smanjenje konstante pseudo-prvog reda.



Slika 4.48 Kinetika pseudo-prvog reda za sorpciju boje RB19 na sorbentu BBN-EtOH: doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C

Tabela 4.7 Kinetički parametri za sorpciju boje RP19 na BBN-H<sub>2</sub>O sorbentu

Parametar	Početna koncentracija boje RP19 (mg dm <sup>-3</sup> )						
	100,0	200,0	300,0	400,0	500,0	600,0	700,0
$q_{e, \text{exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	199,32	398,63	597,27	796,58	959,02	1043,00	1046,24
<b>Model pseudo-prvog reda</b>							
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	197,92	396,48	593,93	790,82	949,59	1027,01	1028,02
$RPOq_e$ (%)	0,70	0,54	0,56	0,72	0,98	1,53	1,74
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	12,88	12,09	11,35	10,65	9,71	8,53	7,09
$R^2$	0,9999	0,9998	0,9998	0,9996	0,9995	0,9986	0,9981
$SRPO$ (%)	0,30	0,39	0,44	0,57	0,71	1,20	1,63
<b>Model pseudo-drugog reda</b>							
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	200,96	403,95	607,22	811,93	981,47	1074,13	1093,96
$RPOq_e$ (%)	0,82	1,33	1,66	1,92	2,34	2,98	4,56
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,36	0,15	0,08	0,05	0,03	0,02	0,01
$R^2$	0,9999	0,9999	0,9999	0,9998	0,9997	0,9996	0,9993
$SRPO$ (%)	0,27	0,28	0,37	0,44	0,53	0,65	0,76
<b>Krastilov difuzioni model</b>							
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	198,73	398,65	597,47	796,81	958,25	1043,92	1049,43
$RPOq_e$ (%)	0,30	0,005	0,03	0,02	0,08	0,09	0,30
$k_c$ (dm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	8,69	8,06	8,38	7,89	7,81	6,15	6,00
$n$	0,11	0,12	0,15	0,17	0,21	0,22	0,31
$R^2$	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9998	0,9997
$SRPO$ (%)	0,04	0,03	0,04	0,09	0,12	0,34	0,38

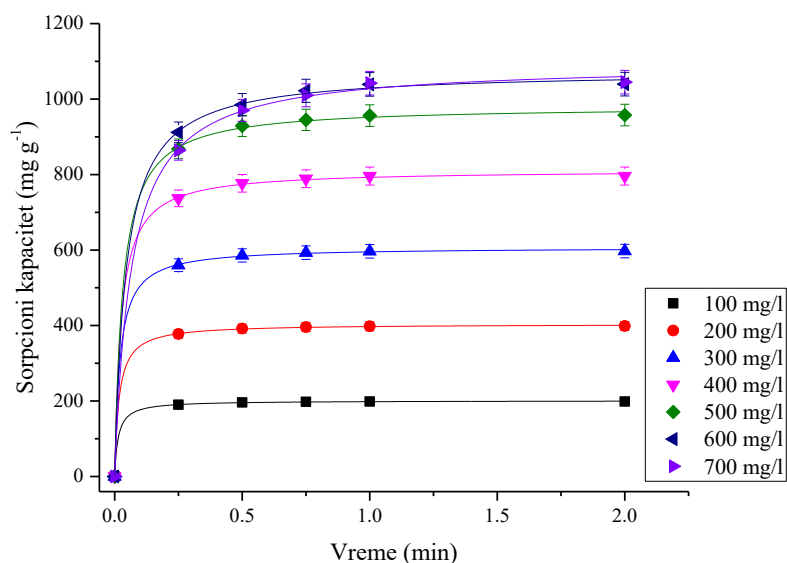


Tabela 4.8 Kinetički parametri za sorpciju boje RP19 na BBN-EtOH sorbentu

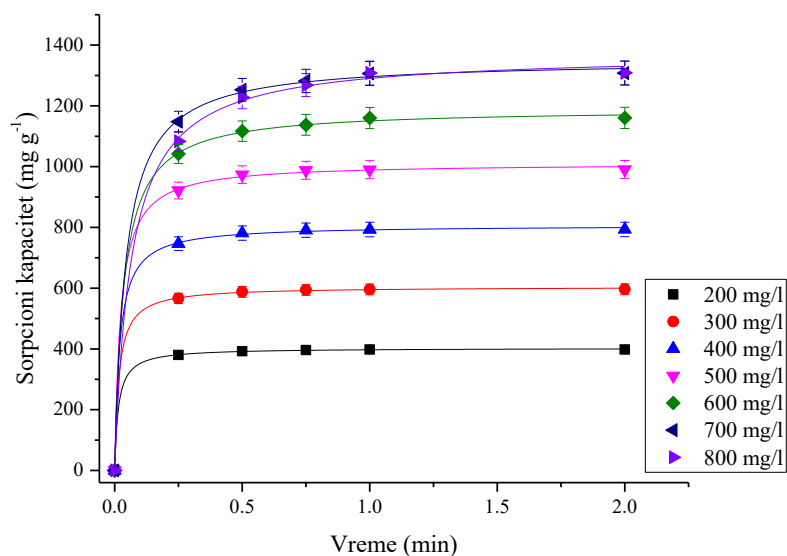
Parametar	Početna koncentracija boje RP19 (mg dm <sup>-3</sup> )						
	200,0	300,0	400,0	500,0	600,0	700,0	800,0
$q_{e, \text{exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	398,40	596,70	793,68	990,14	1161,01	1308,34	1309,62
<b>Model pseudo-prvog reda</b>							
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	396,47	594,08	790,42	986,97	1147,55	1293,65	1291,62
$RPOq_e$ (%)	0,48	0,44	0,41	0,32	1,15	1,12	1,37
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	12,72	12,19	11,49	10,77	9,38	8,58	7,11
$R^2$	0,9998	0,9999	0,9999	0,9998	0,9990	0,9991	0,9984
$SRPO$ (%)	0,30	0,27	0,29	0,31	0,87	0,86	1,19
<b>Model pseudo-drugog reda</b>							
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	402,92	604,74	807,00	1011,36	1190,44	1350,97	1372,78
$RPOq_e$ (%)	1,13	1,34	1,67	2,14	2,53	3,25	4,82
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,17	0,10	0,06	0,04	0,02	0,02	0,01
$R^2$	0,9999	0,9999	0,9998	0,9997	0,9998	0,9996	0,9991
$SRPO$ (%)	0,21	0,22	0,24	0,25	0,39	0,58	0,84
<b>Krastilov difuzioni model</b>							
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	398,46	596,59	793,72	991,16	1162,70	1309,80	1312,67
$RPOq_e$ (%)	0,01	0,01	0,005	0,10	0,15	0,11	0,23
$k_c$ (dm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	10,59	10,05	9,27	7,84	7,24	6,89	6,44
$n$	0,10	0,14	0,18	0,19	0,23	0,25	0,35
$R^2$	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9998
$SRPO$ (%)	0,04	0,01	0,03	0,04	0,21	0,19	0,32

#### 4.6.5.2 Model pseudo-drugog reda

Rezultati nelinearne regresione analize dobijeni primenom modela pseudo-drugog reda, predstavljeni su na slikama 4.49 i 4.50 za sorpciju na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom. Podaci o kinetičkim i statističkim parametrima su dati u tabelama 4.7 i 4.8, za sorpciju na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom.



Slika 4.49 Kinetika pseudo-drugog reda za sorpciju boje RP19 na sorbentu BBN-H<sub>2</sub>O: doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C



Slika 4.50 Kinetika pseudo-drugog reda za sorpciju boje RP19 na sorbentu BBN-EtOH: doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C

Vrednosti koeficijenta determinacije za model pseudo-drugog reda su veoma bliske jedinici u čitavom opsegu početne koncentracije boje RP19, čak su i veće u odnosu na model pseudo-prvog reda (0,999–1,000 i 0,991–1,000 za sorpciju na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom). Vrednost *SRPO* za model pseudo-drugog reda je manja od *SRPO* za model pseudo-prvog reda, a razlika je izraženija pri većim početnim koncentracijama boje RP19. Vrednosti *SRPO* su 0,3–0,8% i 0,2–0,8% za sorpciju na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom. Ravnotežni sorpcioni kapacitet dobijen ovim modelom ima dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima. Vrednost *RPO<sub>q</sub>* kreće se u opsegu od 0,8% do 4,6% za sorpciju na sorbentu BBN-H<sub>2</sub>O, a od 1,1% do 4,8% za sorpciju na sorbentu BBN-EtOH. Svi ovi rezultati pokazuju da model pseudo-drugog reda nešto bolje opisuje sorpcioni proces od modela pseudo-prvog reda, posebno pri većim koncentracijama boje RP19. To sugeriše da je stopa zasićenja mesta vezivanja proporcionalna kvadratu nezasićenih mesta (Ho i McKay, 1998). Pored toga, najsporija faza, koja kontroliše ukupnu brzinu sorpcionog procesa, uključuje mehanizam vezivanja putem elektronske interakcije između boje RP19 i aktivnih mesta sorbenta, jonske izmene, kompleksiranja, koordinacije ili helacije (Lam *et al.*, 2016; Todorciuc *et al.*, 2015).

Kao i kod modela pseudo-prvog reda, konstanta brzine pseudo-drugog reda opada sa povećanjem početne koncentracije boje RP19 kod sorpcije na oba materijala.

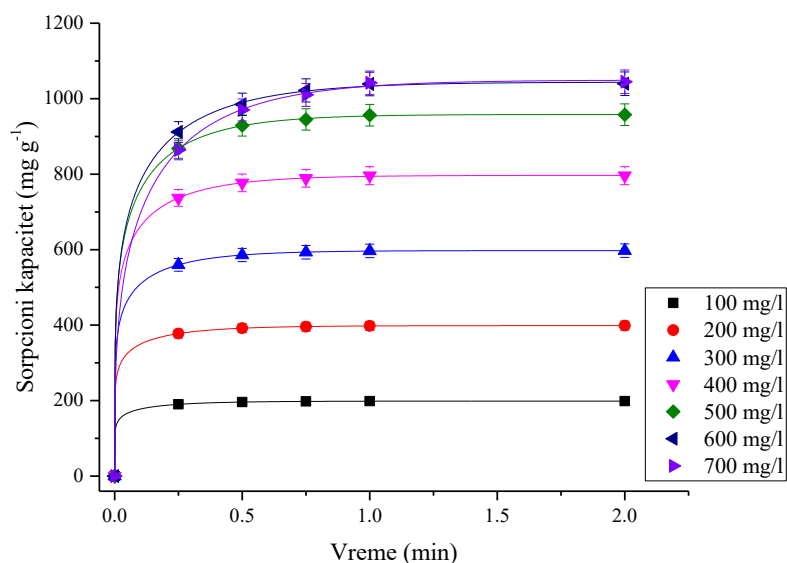
#### 4.6.5.3 *Krastilov difuzioni model*

Krastilov difuzioni model se koristi za opisivanje kinetike heterogenih i difuziono limitiranih sorpcionih sistema (López-Mesas *et al.*, 2011; Najdanović *et al.*, 2019; Witek-Krowiak, 2012). Rezultati nelinearne regresione analize dobijeni primenom ovog modela su predstavljeni na slikama 4.51 i 4.52, dok su vrednosti dobijenih parametara prikazani u tabelama 4.7 i 4.8, za sorpciju na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom.

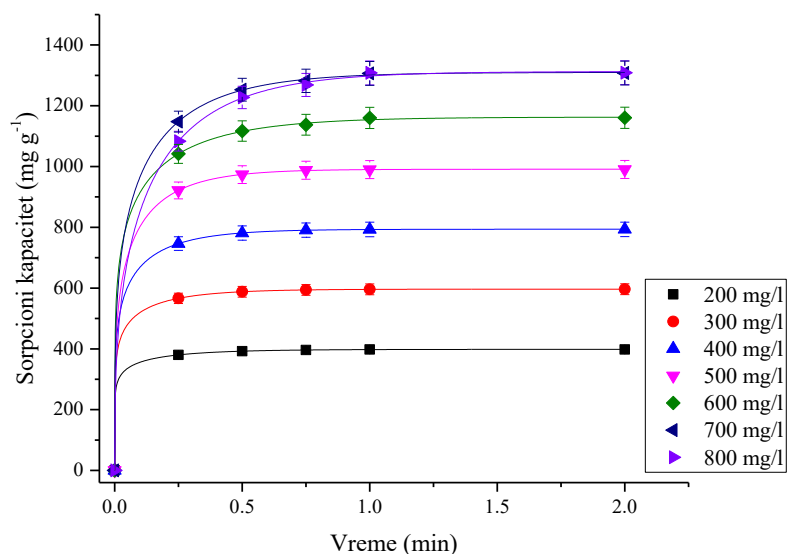
Vrednosti koeficijenta determinacije ovog modela sorpcije boje RP19 na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH su veoma bliske jedinici. Njegova vrednost je za sve početne koncentracije boje RP19 veća od 0,9998. Vrednost *SRPO* za sorpciju na oba sorbenta je veoma mala i manja nego u slučaju oba reakciona modela. To znači da rezultati dobijeni Krastilovim modelom imaju najbolje slaganje sa eksperimentalnim u poređenju sa ostalim kinetičkim modelima. Takođe, vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta dobijene ovim modelom imaju

najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima. Vrednosti  $RPOq_e$  za sorpciju na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH su manje od 0,2% i 0,3%, redom.

Konstanta difuzionog otpora heterogene strukture je pri svim početnim koncentracijama boje značajno manja od jedinice. Vrednost ove konstante se povećava sa povećanjem početne koncentracije boje RP19 i kreće se u opsegu od 0,11 do 0,31 za sorpciju na sorbentu BBN-H<sub>2</sub>O, a u opsegu od 0,10 do 0,35 za sorpciju na sorbentu BBN-EtOH. Povećanjem koncentracije raste pokretačka sila procesa, pa je uticaj difuzije smanjen. Na osnovu vrednosti parametra  $n$ , koje su pri svim koncentracijama boje manje od 1, može se zaključiti da sorpcija prati kinetiku pseudo-drugog reda i da difuzija ima snažan uticaj na proces sorpcije (Witek-Krowiak, 2012). Ovim se potvrđuje nešto bolje slaganje modela pseudo-drugog reda sa eksperimentalnim podacima u odnosu na model pseudo-prvog reda. Konstanta brzine reakcije  $k_c$  opada sa povećanjem početne koncentracije boje RP19, što je u skladu sa rezultatima dobijenim za konstantu brzine pseudo-prvog i pseudo-drugog reda.



Slika 4.51 Krastilov difuzioni model za sorpciju boje RP19 na sorbentu BBN-H<sub>2</sub>O: doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C



Slika 4.52 Krastilov difuzioni model za sorpciju boje RP19 na sorbentu BBN-EtOH: doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C

#### 4.6.6 Ravnoteža sorpcije

Za modelovanje ravnotežnih eksperimentalnih podataka sorpcije boje RP19 na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH primenjeni su Lengmirov, Frojndlihov, Redlih-Patersonov i Brouers-Sotolongov model. Ovi modeli sorpcionih izoterma su uspešno primenjeni u velikom broju studija koje se bave sorpcionim procesima u sistemu tečno-čvrsto (Deniz i Kepekci, 2017; Momčilović *et al.*, 2018; Nagy *et al.*, 2014; Ncibi *et al.*, 2008; Podder i Majunder, 2012; Subramani i Thinakaran, 2017).

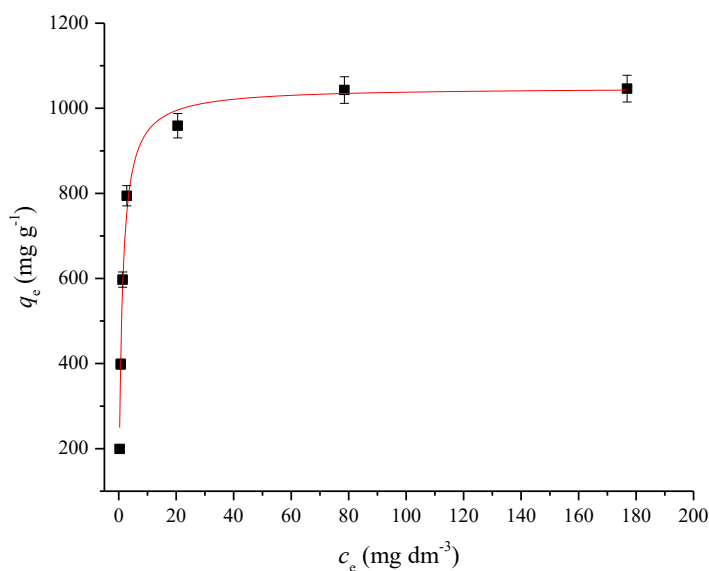
Ravnoteža sorpcije istraživana je pri početnim koncentracijama boje u opsegu od 100,0 do 700,0 mg dm<sup>-3</sup> za sorbent BBN-H<sub>2</sub>O, a u opsegu od 200,0 do 800,0 mg dm<sup>-3</sup> za sorbent BBN-EtOH. Opsezi koji obuhvataju različite početne koncentracije boje RP19 korišćeni su zbog razlike u sorpcionim aktivnostima dva sorbenta. Vrednosti ostalih parametara su bile konstantne i optimalne: doza sorbenta od 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0.

Parametri navedenih modela izoterma su izračunati nelinearnom regresionom analizom eksperimentalnih podataka. Primenjivost ovih modela na proces sorpcije boje RP19 sorbentima

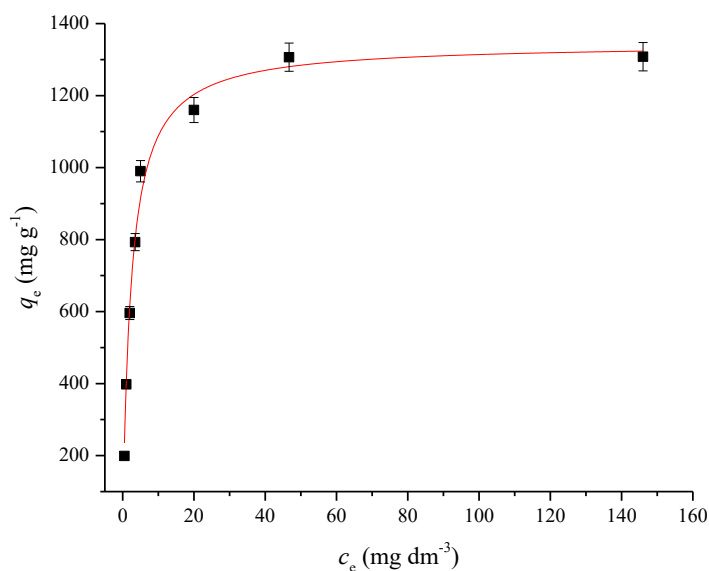
BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH je određena na osnovu dobijenih vrednosti koeficijenta determinacije, *SRPO* i relativnog procentnog odstupanja maksimalnog sorpcionog kapaciteta (*RPOq<sub>m</sub>*).

#### 4.6.6.1 Lengmirov model

Rezultati nelinearne regresione analize eksperimentalnih podataka Lengmirovim modelom su predstavljeni na slikama 4.53 i 4.54 za sorpciju boje RP19 na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom. Statistički podaci i vrednosti parametara ovog modela prikazani su u tabelama 4.9 i 4.10. Vrednost koeficijenta determinacije za oba sorpciona procesa je 0,990 za sorpciju pomoću oba sorbenta. Vrednosti *SRPO* su 3,1% i 3,4% za sorbente BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom. Ovi podaci ukazuju da je slaganje Lengmirovog modela sa eksperimentalnim podacima veoma dobro. Dobro slaganje Lengmirovog modela potvrđuju i dobijene vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta, 1049 mg g<sup>-1</sup> za BBN-H<sub>2</sub>O i 1345 mg g<sup>-1</sup> za BBN-EtOH, koje se dobro slažu sa eksperimentalnim vrednostima, 1046 mg g<sup>-1</sup> i 1310 mg g<sup>-1</sup>.



Slika 4.53 Lengmirov model za sorpciju boje RP19 na sorbentu BBN-H<sub>2</sub>O: doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C



Slika 4.54 Lengmirov model za sorpciju boje RP19 na sorbentu BBN-EtOH: doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C

Tabela 4.9 Parametri sorpcionih izoterma za sorpciju boje RP19 na BBN-H<sub>2</sub>O

Adsorpciona izoterma	Parametar	Vrednost	$R^2$	$RPOq_m$ (%)	$SRPO$ (%)
<b>Lengmirova</b>	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	1049,19	0,9895	0,28	3,14
	$K_L$ (dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup> )	0,91			
<b>Frojdlihova</b>	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> g <sup>-1</sup> dm <sup>3/n</sup> )	515,14	0,7596	/	16,57
	$n$	6,37			
<b>Redlih-Patersonova</b>	$K_{RP}$ (dm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	929,68	0,9872	/	3,19
	$\alpha_{RP}$ (dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup> )	0,86			
	$\beta$	1,01			
<b>Brouers-Sotolongova</b>	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	1014,86	0,9851	3,00	3,85
	$K_W$ (dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup> )	0,65			
	$\alpha$	0,93			

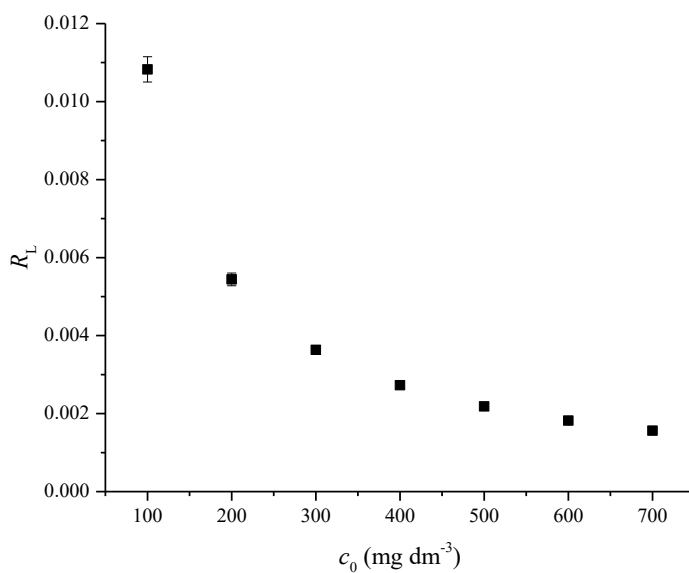
Tabela 4.10 Parametri sorpcionih izoterma za sorpciju boje RP19 na BBN-EtOH

Adsorpciona izoterma	Parametar	Vrednost	$R^2$	$RPOq_m$ (%)	$SRPO$ (%)
<b>Lengmirova</b>	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	1344,99	0,9901	2,70	3,43
	$K_L$ (dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup> )	0,42			
<b>Frojdlihova</b>	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> g <sup>-1</sup> dm <sup>3/n</sup> )	550,32	0,7758	/	18,44
	$n$	4,97			
<b>Redlih-Patersonova</b>	$K_{RP}$ (dm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	1038,52	0,9890	/	3,21
	$\alpha_{RP}$ (dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup> )	0,37			
	$\beta$	1,02			
<b>Brouers-Sotolongova</b>	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	1268,03	0,9830	3,18	4,17
	$K_W$ (dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup> )	0,35			
	$\alpha$	0,92			

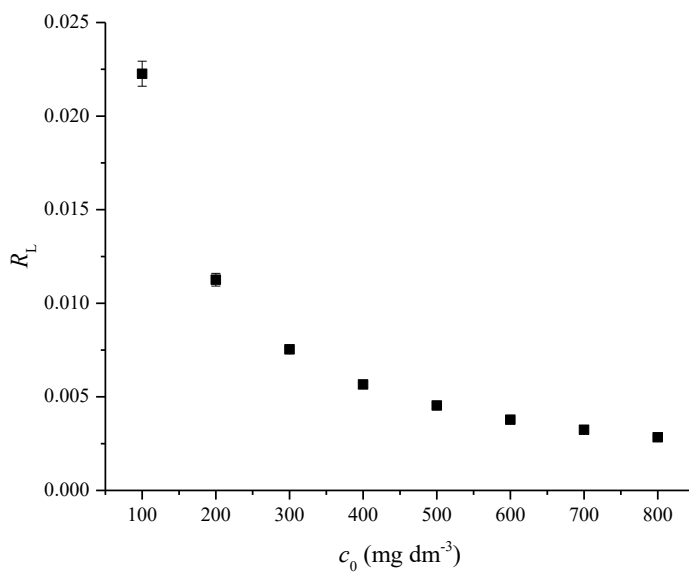
Bezdimenzionalni faktor razdvajanja  $R_L$  je izračunat iz vrednosti Lengmirove adsorpcione konstante  $K_L$ . Sa povećanjem početnih koncentracija boje RP19, vrednost ovog faktora (slike 4.55 i 4.56) opada od 0,0108 do 0,0016 za sorpciju na sorbentu BBN-H<sub>2</sub>O, a od 0,0223 do 0,0028 za sorpciju na sorbentu BBN-EtOH.  $R_L$  vrednost određuje spontanost procesa i, pošto je njegova vrednost u čitavom opsegu početne koncentracije boje RP19 daleko manja od 1, može se zaključiti da je proces sorpcije boje RP19 na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH spontan proces. Takođe, sorpcioni proces je favorizovaniji pri višim koncentracijama boje RP19. To se može pripisati povećanju pokretačke sile prenosa mase između tečne faze i površine sorbenata sa porastom početne koncentracije boje RP19 (Mirmohseni *et al.*, 2012).

Na osnovu dobrog slaganja eksperimentalnih podataka sa Lengmirovim modelom može se izvesti zaključak da se sorpcija boje RP19 odvija u monomolekulskom sloju i da ima homogeni karakter. Drugim rečima, ona se odvija na energetski uniformnoj površini sa ograničenim brojem aktivnih centara jednakog sorpcionog afiniteta, bez migracije molekula boje po površini sorbenta i bez međusobne interakcije molekula boje (Deniz i Kepekci, 2017; Langmuir, 1918).





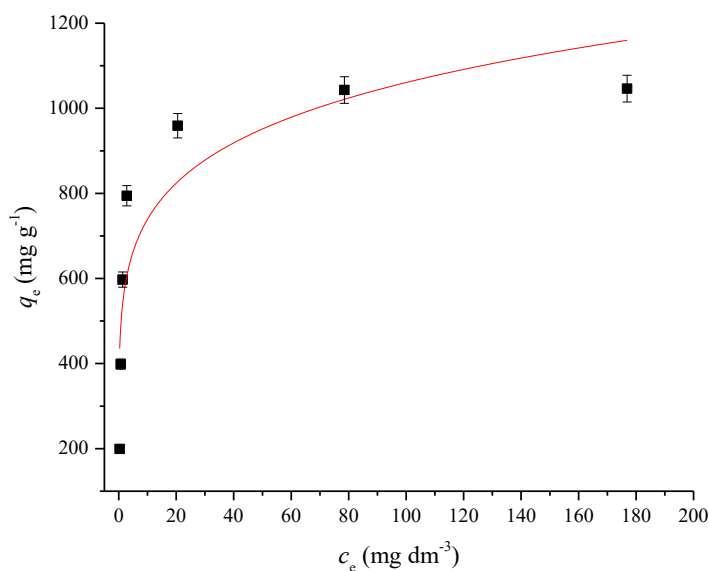
Slika 4.55 Lengmirov bezdimenzioni faktor razdvajanja u funkciji početne koncentracije boje RP19 za sorpciju na sorbentu BBN-H<sub>2</sub>O



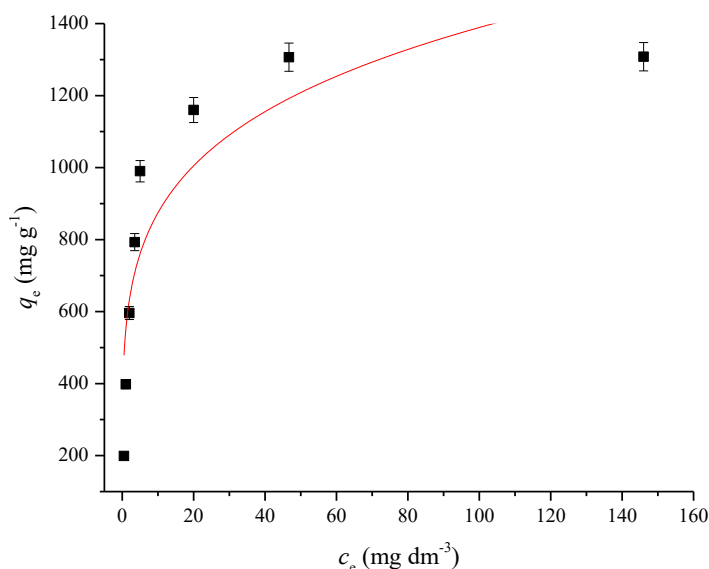
Slika 4.56 Lengmirov bezdimenzioni faktor razdvajanja u funkciji početne koncentracije boje RP19 za sorpciju na sorbentu BBN-EtOH

#### 4.6.6.2 Frojndlihov model

Za razliku od Lengmirovog modela, Frojndlihov model ima značajno manje slaganje sa eksperimentalnim podacima (slike 4.57 i 4.58 i tabele 4.9 i 4.10). Vrednosti koeficijenta determinacije za Frojndlihov model su 0,760 i 0,776 za sorpciju boje RP19 na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom. Odstupanje koeficijenta determinacije od jedinice pokazuje da se tumačenje parametara ovog modela ne može u potpunosti prihvatiti. Frojndlihov model pretpostavlja sorpciju na heterogenoj površini uz međusobnu interakciju sorbovanih molekula, koja je negirana Lengmirovim modelom, koji je pokazao dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima. Ovim se mogu objasniti male vrednosti koeficijenta determinacije za Frojndlihov model. Visoke vrednosti *SRPO* (16,6% i 18,4% za sorbente BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom) ukazuju, takođe, da ovaj model nije primenljiv za opisivanje ravnoteže sorpcije boje RP19 na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH. Vrednost Frojndlihovog eksponenta  $n > 1$  potvrđuje da je sorpcija favorizovana (Ayazi *et al.*, 2016).



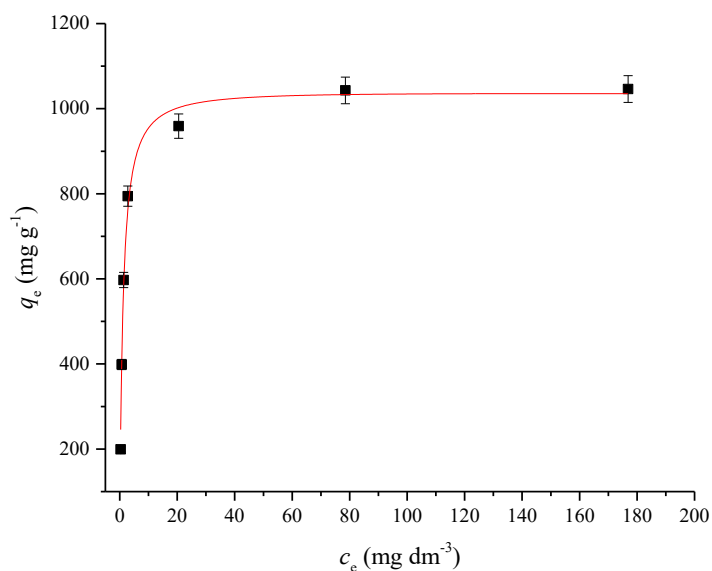
Slika 4.57 Frojndlihov model za sorpciju boje RP19 na sorbentu BBN-H<sub>2</sub>O: doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C



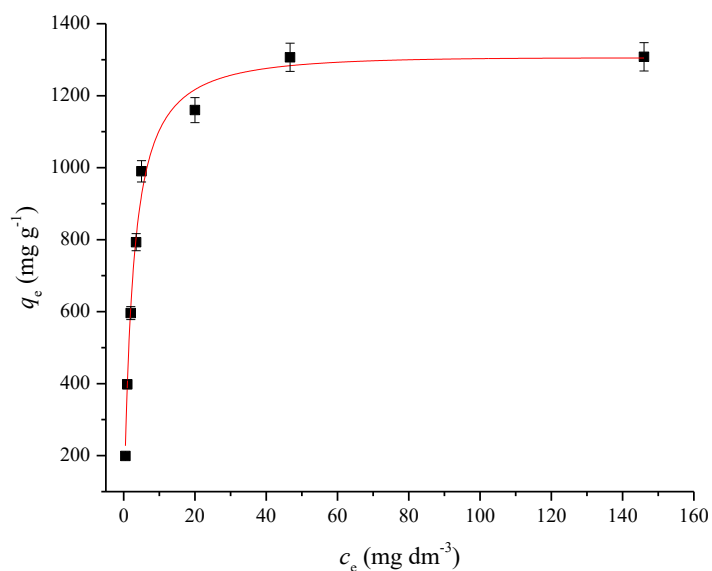
Slika 4.58 Frojndlihov model za sorpciju boje RP19 na sorbentu BBN-EtOH: doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C

#### 4.6.6.3 Redlih-Patersonov model

Slike 4.59 i 4.60 pokazuju dobro slaganje eksperimentalnih ravnotežnih podataka sa Redlih-Patersonovim modelom za sorpciju boje RP19 na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom. Dobro slaganje potvrđuju i vrednosti parametara ovog modela i statističkih kriterijuma (tabele 4.9 i 4.10). Vrednosti koeficijenta determinacije su bliske jedinici (0,987 i 0,989 za sorpciju boje RP19 na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom). Vrednost *SRPO* je na nivou Lengmirovog modela (oko 3,2% za sorpciju boje RP19 na oba sorbenta). Vrednosti Redlih-Patersonove konstante izoterme, koje zavise od sorpcionog kapaciteta, iznose 929,68 i 1038,52 dm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> za sorbente BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom. Redlih-Patersonov eksponent  $\beta$  ima vrednost blisku jedinici za sorpciju boje RP19 na oba sorbenta, što znači da se ovaj model može svesti na Lengmirov model, koji je time adekvatniji za opisivanje eksperimentalnih podataka od Frojndlihovog modela (Redlich i Peterson, 2007).



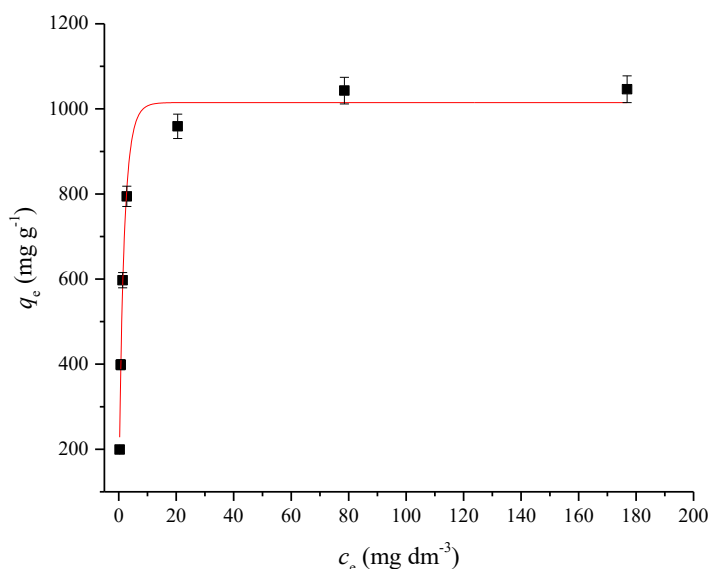
Slika 4.59 Redlih-Patersonov model za sorpciju boje RP19 na sorbentu BBN-H<sub>2</sub>O: doza sorbenta 500,0  $\text{mg dm}^{-3}$ , pH 2,0, brzina mešanja 200  $\text{o min}^{-1}$ , temperatura  $25,0 \pm 0,5$  °C



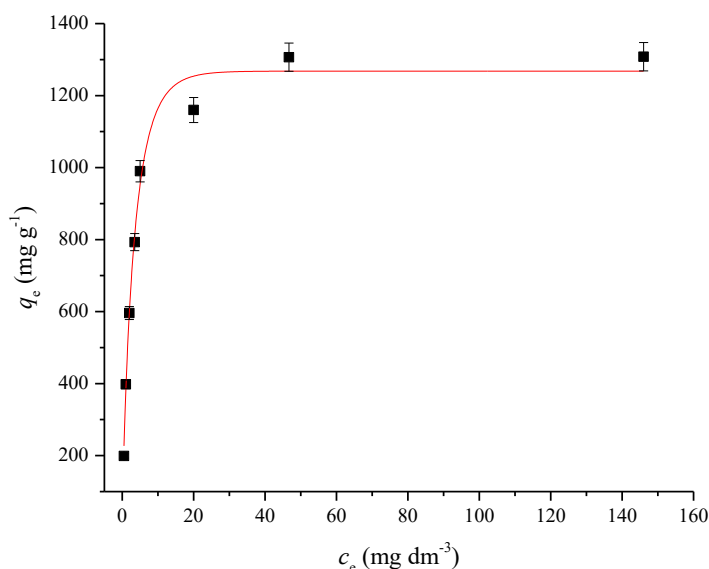
Slika 4.60 Redlih-Patersonov model za sorpciju boje RP19 na sorbentu BBN-EtOH: doza sorbenta 500,0  $\text{mg dm}^{-3}$ , pH 2,0, brzina mešanja 200  $\text{o min}^{-1}$ , temperatura  $25,0 \pm 0,5$  °C

#### 4.6.6.4 Brouers-Sotolongov model

Slike 4.61 i 4.62 ilustruju dobro slaganje Brouers-Sotolongovog modela sa eksperimentalnim podacima za sorpciju boje RP19 na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom. Ovo dobro slaganje potvrđuju i vrednosti parametara modela i statistički kriterijumi, koji su dati u tabelama 4.9 i 4.10. Vrednosti koeficijenta determinacije su bliske jedinici (0,985 i 0,983 za sorpciju boje RP19 na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom). Vrednost *SRPO* je mala (3,9% i 4,2% za sorpciju na BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom), što potvrđuje primenljivost ovog modela za sorpciju boje RP19 na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH. Vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta za boju RP19 dobijeni primenom ovog modela ne odstupaju mnogo od eksperimentalnih vrednosti, ali imaju lošije slaganje od vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta Lengmirovog modela. Vrednosti *RPOq<sub>m</sub>* za sorpciju boje RP19 na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH su 3,0% i 3,2%, redom, dok su ove vrednosti kod Lengmirovog modela 0,3% i 2,7%, redom. Brouers-Sotolongov eksponent  $\alpha$ , koji je mera heterogenosti površine, ima vrednost blisku jedinici, što ukazuje da su sorpciona mesta na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH homogena. Ovo potvrđuje dobro slaganje eksperimentalnih podataka sa Lengmirovim modelom i loše slaganje sa Frojndlihovim modelom (Brouers *et al.*, 2005; Ncibi *et al.*, 2008).



Slika 4.61 Brouers-Sotolongov model za sorpciju boje RP19 na sorbentu BBN-H<sub>2</sub>O: doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C



Slika 4.62 Brouers-Sotolongo model za sorpciju boje RP19 na sorbentu BBN-EtOH: doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C

Analiza rezultata svih primenjenih modela sorpcionih izoterma pokazuje da stepen slaganja sa eksperimentalnim podacima prati sledeći redosled: Lengmirov > Redlih-Patersonov > Brouers-Sotolongo >> Frojndlihov. Na osnovu visokih vrednosti koeficijenta determinacije, dobrog slaganja dobijenog maksimalnog sorpcionog kapaciteta sa eksperimentalnim podacima i malih vrednosti *SRPO* može se zaključiti da se Lengmirov, Redlih-Patersonov i Brouers-Sotolongo model mogu uspešno primeniti za opisivanje ravnoteže sorpcije, ali najbolje slaganje pokazuje Lengmirov model.

#### 4.6.7 Mogući mehanizam procesa sorpcije

Na osnovu svih rezultata ove disertacije može se zaključiti da je mehanizam sorpcije boje RP19 na sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH veoma složen, a mogući mehanizam sorpcije se može predstaviti na sledeći način. Analiza kinetike sorpcionog procesa vodi zaključku da je limitirajući korak u procesu sorpcije hemijska interakcija između funkcionalnih grupa boje RP19 i sorbenta, najverovatnije, interakcija sulfonske grupe (–SO<sup>3-</sup>) sa polikatjonom [Bi<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>5+</sup>. Takav mehanizam vezivanja potvrđuju rezultati istraživanja uticaja pH na efikasnost uklanjanja boje

RP19. Pri nižim vrednostima pH, atomi kiseonika (Bi–O i Bi–OH) na polikatjonu  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3]^{5+}$  su protonovani, čime se smanjuje gustina elektrona oko susednih atoma bizmuta, što poboljšava hemijsku interakciju (koordinaciona veza, najverovatnije bidentatna veza sulfonskih grupa sa atomima bizmuta) između atoma bizmuta sorbenta i sulfonske grupe boje RP19. Kao posledica, sorbenti BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH imaju najveći kapacitet sorpcije pri  $\text{pH} \leq 2,0$ , jer jačina koordinacione veze između atoma Bi i  $-\text{SO}_3^-$  jona slabi sa povećanjem pH. Najveći sorpcioni kapacitet pri  $\text{pH} \leq 2,0$  je dobijen i zbog boljeg elektrostatičkog privlačenja boje RP19 i površine sorbenta. Pored toga, mala specifična površina ukazuje na to da je doprinos fizičke sorpcije mali, što potvrđuje da su, najverovatnije, hemijske i elektrostatičke interakcije jedini način vezivanja boje RP19 za površinu sorbenata (Najdanović *et al.*, 2019, 2020; Xiao *et al.*, 2016).

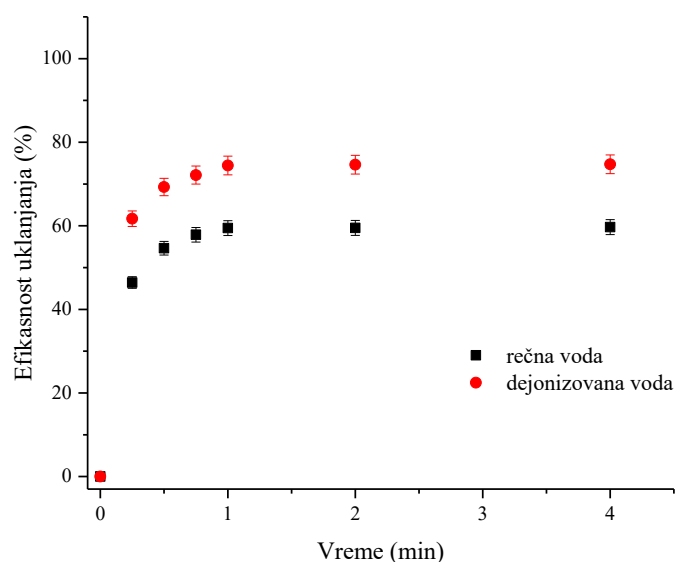
#### 4.6.8 Primena sorbenata u model sistemu zagađene rečne vode

Potencijalna praktična upotreba sorbenata BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH u tretmanu zagađenih prirodnih voda proverena je istraživanjem efikasnosti uklanjanja boje RP19 iz njenog rastvora u vodi reke Nišave. Fizičko-hemijske karakteristike površinske vode reke Nišave su prikazane u tabeli 4.5. Sorpcioni tretmani su vršeni pri optimalnim uslovima koji su ranije definisani: doza sorbenta od 500,0 mg dm<sup>-3</sup> i pH 2,0. Početna koncentracija boje RP19 prilikom tretmana je bila 700,0 mg dm<sup>-3</sup>.

Rezultati ovog istraživanja pokazuju da su efikasnosti uklanjanja boje RP19 sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, iz model rastvora zagađene rečne vode, kao u slučaju model rastvora u dejonizovanoj vodi, veoma visoke (slike 4.63 i 4.64, redom). Dobijeni sorpcioni kapacitet je, kao i što je očekivano, nešto manji nego u slučaju model rastvora sa dejonizovanim vodom. Međutim, vrednosti sorpcionog kapaciteta su i dalje veoma visoke (838 mg dm<sup>3</sup> i 1060 mg g<sup>-1</sup> za sorbente BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, redom), i veće su u odnosu na ranije objavljene vrednosti (tabela 4.6). Smanjenje sorpcionog kapaciteta za oko 20% nastaje usled prisustva organske materije u rečnoj vodi (tabela 4.5), koja može zauzeti aktivna mesta sorbenata. Da bi se potvrdila ova pretpostavka, organske materije su uklonjene iz rečne vode tretmanom sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH. Nakon toga, sorbenti su uklonjeni iz rečne vode centrifugiranjem i filtriranjem kroz 0,45 μm membranski filter. HPK ovako tretirane rečne vode je bila 0,2 mg O<sub>2</sub> dm<sup>-3</sup>. U rečnoj vodi iz koje je uklonjena organska materija rastvorena je boja RP19 i ovaj rastvor je tretiran sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH. Rezultati su pokazali da su sorpcioni kapaciteti BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH

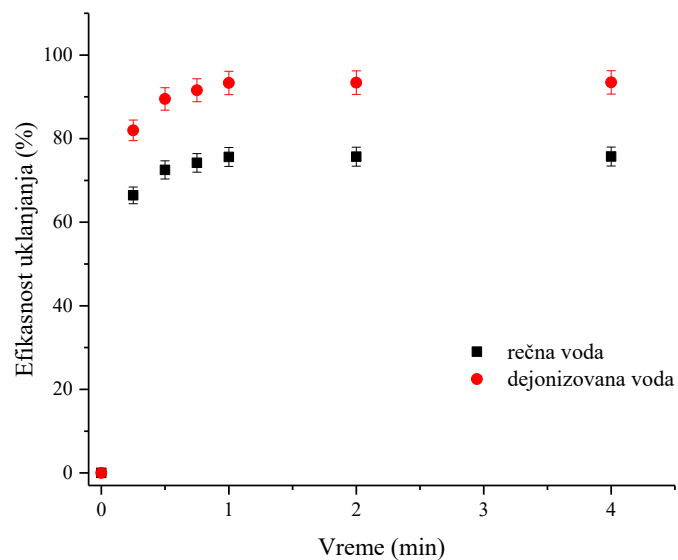
skoro isti kao u model rastvoru sa dejonizovanom vodom. Na ovaj način, potvrđeno je da je smanjenje sorpcionih kapaciteta BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH u rečnoj vodi uzrokovano sorpcijom organske materije.

Prva faza sorpcionog procesa tokom koje se ukloni više od 99% količine boje je izuzetno brza i traje 1 min, kao i u eksperimentima sa rastvorom boje RP19 u dejonizovanoj vodi, tako da se može zaključiti da je proces sorpcije efikasan i u simuliranim realnim uslovima. To pokazuje da sorbenti BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH mogu biti pogodni za praktičnu primenu u tretmanu realne zagađene vode.



Slika 4.63 Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja boje RP19 sorbentom BBN-H<sub>2</sub>O iz model rastvora u rečnoj i dejonizovanoj vodi: početna koncentracija boje RP19 700,0 mg dm<sup>-3</sup>, doza sorbenta 500,0 mg dm<sup>-3</sup>, pH 2,0, brzina mešanja 200 o min<sup>-1</sup>, temperatura 25,0 ± 0,5 °C





Slika 4.64 Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja boje RP19 sorbentom BBN-EtOH iz model rastvora u rečnoj i dejonizovanoj vodi: početna koncentracija boje RP19  $700,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , doza sorbenta  $500,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , pH 2,0, brzina mešanja  $200 \text{ o min}^{-1}$ , temperatura  $25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$

## **5 Zaključak**

U okviru ove doktorske disertacije, izvršene su sinteze sorbenata i fotokatalizatora na bazi jedinjenja bizmuta i optimizacija njenih parametara. Precipitacionom metodom, uz naknadni termički tretman, sintetisan je fotokatalizator BioxCit, dok su sorbenti BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH sintetisani elektrodepozicijom iz dejonizovane vode i 96% etanola, uz naknadni termički tretman. Karakterizacija dobijenih materijala je izvršena brojnim metodama. Dobijeni materijali su pokazali visoku efikasnost uklanjanja boje RP19 iz model rastvora pripremljenih u dejonizovanoj vodi i vodi reke Nišave. Na osnovu rezultata sinteze, karakterizacije i primene materijala, mogu se izvesti sledeći zaključci:

- uspešno su razvijeni postupci sinteze za dobijanje visoko efikasnih fotokatalizatora i sorbenata na bazi jedinjenja bizmuta,
- optimizovani su parametri sinteze precipitacionom metodom za dobijanje najefikasnijeg fotokatalizatora BioxCit. Hidrodinamički uslovi tokom sinteze ne utiču na efikasnost dobijenog fotokatalizatora. Optimalna temperatura žarenja precipitata je 200 °C,
- optimizacijom parametara sinteze sorbenata elektrohemijском metodom utvrđeno je da su optimalni uslovi sledeći: gustina struje elektrodepozicije od 150 mA cm<sup>-2</sup> i temperatura žarenja depozita od 200 °C. Najefikasniji materijal je dobijen elektrodepozicijom iz 96 % etanola, ali i materijal dobijen iz dejonizovane vode pokazuje zavidnu efikasnost. Vrsta supstrata, tj. materijala katode, nije imala uticaj na efikasnost, ali je kao optimalna katoda odabrana titanijumska zbog bolje stabilnosti,
- XRD, FTIR, EDX i CHNS/O analizama fotokatalizatora dobijenog pri optimalnim uslovima utvrđeno je da je najverovatnije u pitanju bizmut-okso-citrat, hemijske formule BiOC<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O. SEM mikrografija i teksturalna analiza su pokazale da materijal poseduje relativno razvijenu površinu čija je specifična površina 8,92 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Funkcionalne grupe na površini BioxCit pokazuju kisele karakteristike,
- XRD, FTIR i EDX analizama sorbenata BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, utvrđeno je da su najverovatnije u obliku baznog bizmut-nitrata, hemijske formule [Bi<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> · 2H<sub>2</sub>O. SEM mikrografija i teksturalna analiza su pokazale da BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH imaju relativno razvijenu površinu koja doprinosi visokoj sorpcionoj aktivnosti (0,95 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> i 1,43 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, redom). Funkcionalne grupe na površini oba sorbenta su kisele prirode,

- fotokatalitička aktivnost BioxoCit je daleko veća u poređenju sa materijalima koje su ranije sintetisali drugi istraživači. Velika prednost ovog materijala je mogućnost primene u širokom opsegu pH. Optimalni uslovi fotokatalitičkog tretmana boje RP19 su doza fotokatalizatora od  $250,0 \text{ mg dm}^{-3}$  i pH 2,0,
- fotokataliza boje RP19 primenom BioxoCit prati kinetiku pseudo-prvog reda. Rezultati su pokazali dobro slaganje sa Lengmir-Hinšelvudovom modelom i modelom pseudo-prvog reda. Krastilovim modelom je utvrđeno da difuzija ne utiče na fotokatalitički proces i da je proces pod reakcionom kontrolom,
- važna karakteristika fotokatalizatora je mogućnost višestruke upotrebe. Tokom primene BioxoCit u više ciklusa njegova efikasnost se neznatno smanjuje, što je veoma značajno za praktičnu primenu. Takođe, BioxoCit je pokazao visoku efikasnost i prilikom uklanjanja boje RP19 iz model rastvora zagađene površinske vode reke Nišave,
- istraživanjem sorpcione aktivnosti BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH utvrđeno je da je BBN-EtOH nešto efikasniji. Međutim, oba sorbenta su pokazala veću efikasnost uklanjanja boje RP19 u poređenju sa materijalima koje su ranije sintetisali drugi istraživači. Velika prednost ovih materijala je mogućnost primene u širokom opsegu pH (od 1,5 do 9,0). Optimalni uslovi sorpcionog uklanjanja boje RP19 su doza sorbenta od  $500,0 \text{ mg dm}^{-3}$  i pH 2,0,
- istraživanjem kinetike uklanjanja boje RP19 sorbentima BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH, utvrđeno je da sorpcioni proces prati kinetiku pseudo-drugog reda. Krastilovim modelom je utvrđeno da difuzija ima snažan uticaj na proces sorpcije,
- istraživanje ravnoteže sorpcije uklanjanja boje pomoću oba sorbenta različitim modelima pokazuje sledeći redosled slaganja modela sa eksperimentalnim podacima: Lengmirov model > Redlih-Patersonov model > Brouers-Sotolongov model >> Frojndlihov model i
- visoka efikasnost sorbenata BBN-H<sub>2</sub>O i BBN-EtOH uklanjanja boje RP19 iz model rastvora zagađene površinske vode reke Nišave pokazuje da mogu biti pogodni za praktičnu primenu.

Na osnovu svih predstavljenih rezultata u ovoj doktorskoj disertaciji može se zaključiti da se dobijeni materijali mogu uspešno primeniti u fotokatalitičkim i sorpcionim procesima za uklanjanje tekstilnih boja. Postupci sinteze materijala precipitacionom i elektrohemijском metodom su jednostavni i brzi, a aparatura, prekursori i sam proces sinteze relativno jeftini.

Izuzetno visoka efikasnost u širokom opsegu pH sredine, njihova netoksičnost i mogućnost višestruke primene ukazuje da dobijeni materijali mogu naći praktičnu primenu u tretmanu vode.

## **6 Literatura**

- Abdullah, E.A., Abdullah, A.H., Zainal, Z., Hussein, M.Z., Ban, T.K., 2012. Bismuth basic nitrate as a novel adsorbent for azo dye removal. *E-Journal Chem.* 9, 1885–1896. <https://doi.org/10.1155/2012/617050>
- Afonina, L.I., Naydenko, E.S., Yukhin, Y.M., Danilova, L.E., 2009. Synthesis of high-pure bismuth citrate using the solid-liquid reactions. *Chem. Sustain. Dev.* 17, 235–241.
- Ahmed, R., Rosul, M.G., Xu, Y., Zebarjadi, M., Zangari, G., 2020. Morphology and Seebeck Coefficients of Electrodeposited Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Films Grown onto Au(111)/Si Substrates. *Electrochim. Acta* 368, 137554. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137554>
- Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R.N., Idriss, H., Nadeem, M.A., 2014. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO<sub>2</sub> based photocatalysts: A comparative overview. *RSC Adv.* 4, 37003–37026. <https://doi.org/10.1039/c4ra06658h>
- Al-Ekabi, H., Serpone, N., 1988. Kinetic studies in heterogeneous Photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO<sub>2</sub>, supported on a glass matrix. *J. Phys. Chem.* 92, 5726–5731. <https://doi.org/10.1021/j100331a036>
- Anandan, S., Lee, G.-J., Chen, P.-K., Fan, C., Wu, J.J., 2010. Removal of Orange II dye in water by visible light assisted photocatalytic ozonation using Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorods. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 9729–9737. <https://doi.org/10.1021/ie101361c>
- Asgher, M., Bhatti, H.N., 2012. Removal of reactive blue 19 and reactive blue 49 textile dyes by citrus waste biomass from aqueous solution: Equilibrium and kinetic study. *Can. J. Chem. Eng.* 90, 412–419. <https://doi.org/10.1002/cjce.20531>
- Ayazi, Z., Khoshhesab, Z.M., Norouzi, S., 2016. Modeling and optimizing of adsorption removal of Reactive Blue 19 on the magnetite/graphene oxide nanocomposite via response surface methodology. *Desalin. Water Treat.* 57, 25301–25316. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1157705>
- Banerjee, S., Sharma, G.C., Gautam, R.K., Chattopadhyaya, M.C., Upadhyay, S.N., Sharma, Y.C., 2016. Removal of Malachite Green, a hazardous dye from aqueous solutions using *Avena sativa* (oat) hull as a potential adsorbent. *J. Mol. Liq.* 213, 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.11.011>
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951. The Determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>

- Behnajady, M.A., Yavari, S., Modirshahla, N., 2014. Investigation on adsorption capacity of TiO<sub>2</sub>-P25 nanoparticles in the removal of a mono-azo dye from aqueous solution: A comprehensive isotherm analysis. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 20, 97–107. <https://doi.org/10.2298/CICEQ120610105B>
- Bjerrum, N.J., Boston, C.R., Smith, G.P., Davis, H.L., 1965. Unusual oxidation states of bismuth produced by the reaction between bismuth metal and Bi(III) in acid chloride media. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1, 141–143. [https://doi.org/10.1016/S0020-1650\(65\)80022-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1650(65)80022-8)
- Bo, L., Liu, H., Han, H., 2019. Photocatalytic degradation of trace carbamazepine in river water under solar irradiation. *J. Environ. Manage.* 241, 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.132>
- Brouers, F., Sotolongo, O., Marquez, F., Pirard, J.P., 2005. Microporous and heterogeneous surface adsorption isotherms arising from Levy distributions. *Phys. A Stat. Mech. its Appl.* 349, 271–282. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2004.10.032>
- Brown, D., Hitz, H.R., Schäfer, L., 1981. The assessment of the possible inhibitory effect of dyestuffs on aerobic waste-water bacteria experience with a screening test. *Chemosphere* 10, 245–261. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(81\)90025-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(81)90025-4)
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Bünzli, J.-C.G., Moret, E., Yersin, J.-R., 1978. Vibrational spectra of anhydrous lanthanum, europium, gadolinium and dysprosium nitrates and oxynitrates. *Helv. Chim. Acta* 61, 762–771. <https://doi.org/10.1002/hlca.19780610224>
- Carnall, W.T., Siegel, S., Ferraro, J.R., Tani, B., Gebert, E., 1973. A new series of anhydrous double nitrate salts of the lanthanides. Structural and spectral characterization. *Inorg. Chem.* 12, 560–564. <https://doi.org/10.1021/ic50121a013>
- Chen, C., Ma, W., Zhao, J., 2010. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chem. Soc. Rev.* 39, 4206–4219. <https://doi.org/10.1039/b921692h>
- Chen, L., He, J., Liu, Y., Chen, P., Au, C.T., Yin, S.F., 2016. Recent advances in bismuth-containing photocatalysts with heterojunctions. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 37, 780–791. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61061-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61061-0)
- Chen, S., Qin, C., Wang, T., Chen, F., Li, X., Hou, H., Zhou, M., 2019. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity,



- isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. *J. Mol. Liq.* 285, 62–74.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.035>
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res.* 44, 2997–3027.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- Chrastil, J., 1990. Adsorption of direct dyes on cotton: Kinetics of dyeing from finite baths based on new information. *Text. Res. J.* 60, 413–416.  
<https://doi.org/10.1177/004051759006000706>
- Chrastil, J., 1988. Determination of the first order consecutive reaction rate constants from final product. *Comput. Chem.* 12, 289–292.
- Christensen, A.N., Chevallier, M., Skibsted, J., Iversen, B.B., 2000. Synthesis and characterization of basic bismuth(III) nitrates. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 265–270.
- Christie, R.M., 2015. *Colour Chemistry*, 2nd edition, Glossary for the worldwide transportation of dangerous goods and hazardous materials. The Royal Society of Chemistry.
- Ciobanu, G., Barna, S., Harja, M., 2016. Kinetic and equilibrium studies on adsorption of Reactive Blue 19 dye from aqueous solutions by nanohydroxyapatite adsorbent. *Arch. Environ. Prot.* 42, 3–11. <https://doi.org/10.1515/aep-2016-0014>
- Cong, R., Yang, T., Liao, F., Wang, Y., Lin, Z., Lin, J., 2012. Experimental and theoretical studies of second harmonic generation for Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[NO<sub>3</sub>(OH)]. *Mater. Res. Bull.* 47, 2573–2578.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.145>
- Ćurković, L., Ljubas, D., Juretić, H., 2009. Photocatalytic decolorization kinetics of diazo dye Congo Red aqueous solution by UV/TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *React. Kinet. Mech. Catal.* 99, 201–208. <https://doi.org/10.1007/s11144-009-0098-x>
- Ćurković, L., Ljubas, D., Šegota, S., Bačić, I., 2014. Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol-gel TiO<sub>2</sub> films. *J. Alloys Compd.* 604, 309–316.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.148>
- Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A., 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 162, 317–322. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00378-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00378-2)
- Dang, V.B.H., Doan, H.D., Dang-Vu, T., Lohi, A., 2009. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Bioresour. Technol.* 100, 211–219.

- <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.031>
- Deniz, F., Kepekci, R.A., 2017. Bioremoval of Malachite green from water sample by forestry waste mixture as potential biosorbent. *Microchem. J.* 132, 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.015>
- Ding, K., Wang, W., Yu, D., Wang, W., Gao, P., Liu, B., 2018. Facile formation of flexible Ag/AgCl/polydopamine/cotton fabric composite photocatalysts as an efficient visible-light photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* 454, 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.154>
- Ding, Z., Lu, G.Q., Greenfield, P.F., 2000. Role of the Crystallite Phase of TiO<sub>2</sub> in Heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water. *J. Phys. Chem. B* 104, 4815–4820. <https://doi.org/10.1021/jp993819b>
- Dini, J.W., 1993. *Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates*. Noyes Publications, New Jersey. <https://doi.org/10.1002/adma.19940060127>
- Dong, F., Xiong, T., Wang, R., Sun, Y., Jiang, Y., 2014. Growth mechanism and photocatalytic activity of self-organized N-doped (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hierarchical nanosheet microspheres from bismuth citrate and urea. *Dalt. Trans.* 43, 6631–6642. <https://doi.org/10.1039/c3dt53383b>
- Evseenko, V.I., Logutenko, O.A., Yukhin, Y.M., 2004. Synthesis of high-purity bismuth (III) tartratahydrotartrate trihydrate. *Chem. Sustain. Dev.* 12, 39–45.
- Fan, J., Yu, D., Wang, W., Liu, B., 2019. The self-assembly and formation mechanism of regenerated cellulose films for photocatalytic degradation of C.I. Reactive Blue 19. *Cellulose* 26, 3955–3972. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02350-y>
- Filipovic, I., Lipanovic, S., 1995. *Opća i anorganska kemija*. Školska knjiga, Zagreb.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Fowler, B.A., Madden, E.F., Chou, S., 2012. Arsenic, antimony, and bismuth. *Patty's Toxicol.* 1, 475–510. <https://doi.org/10.1002/0471435139.tox036.pub2>
- Freundlich, H., 1906. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 57, 385–470.
- Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C.M., Jitianu, M., 2004. Phases investigation in the antimony doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, 1295–1299. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00506-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00506-5)
- Gad, H.M.H., Omar, H.A., Khalil, M.H., Hassan, M.R., 2013. Factors affecting sorption of Pb(II) from aqueous solutions using sawdust based activated carbon. *J. Am. Sci.* 9, 95–106.

- Gamburg, Y.D., Zangari, G., 2011. Theory and practice of metal electrodeposition. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9669-5>
- Ghanbari, F., Moradi, M., 2016. Electrooxidation processes for dye degradation and colored wastewater treatment, *Advanced Nanomaterials for Wastewater Remediation*. Boca Raton: CRC Press, pp. 61–108. <https://doi.org/10.1201/9781315368108-4>
- Gong, S., Han, Q., Wang, X., Zhu, J., 2015. Controlled synthesis of bismuth-containing compounds ( $\alpha$ -,  $\beta$ - And  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$  and  $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and their photocatalytic performance. *CrystEngComm*. <https://doi.org/10.1039/c5ce01787d>
- Gyliene, O., Nivinskiene, O., Pakštas, V., 2007. Use of metallic iron for decontamination of solution containing Ni(II)-Citrate. *Polish J. Environ. Stud.* 16, 397–402.
- Habashi, F., 2013. Bismuth, physical and chemical properties, *Encyclopedia of Metalloproteins*. Springer New York, New York, NY, pp. 283–284. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1533-6\\_413](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1533-6_413)
- 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. <https://doi.org/10.1021/i160018a011>
- Hamad, H.A., Sadik, W.A., El-latif, M.M.A., Kashyout, A.B., Feteha, M.Y., 2016. Photocatalytic parameters and kinetic study for degradation of dichlorophenol-indophenol (DCPIP) dye using highly active mesoporous  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. *J. Environ. Sci.* 43, 26–39. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.033>
- He, R., Cao, S., Zhou, P., Yu, J., 2014. Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 35, 989–1007. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(14\)60075-9](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(14)60075-9)
- He, Y., Zhang, Y., Huang, H., Tian, N., Luo, Y., 2014. Direct hydrolysis preparation for novel bi-based oxysalts photocatalyst  $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  with high photocatalytic activity. *Inorg. Chem. Commun.* 40, 55–58. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.11.030>
- Henry, N., Evain, M., Deniard, P., Jobic, S., Mentré, O., Abraham, F., 2003.  $[\text{Bi}_6\text{O}_{4.5}(\text{OH})_{3.5}]_2(\text{NO}_3)_{11}$ : A new anhydrous bismuth basic nitrate. Synthesis and structure determination from twinned crystals. *J. Solid State Chem.* 176, 127–136. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00357-8](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00357-8)
- Hincapié, C.M.B., Cárdenas, M.J.P., Orjuela, J.E.A., Parra, E.R., Olaya Florez, J.J., 2012.

- Physical-chemical properties of bismuth and bismuth oxides: Synthesis, characterization and applications. *DYNA* 79, 139–148.
- Ho, Y.-S., 2006. Isotherms for the sorption of lead onto peat: Comparison of linear and non-linear methods. *Polish J. Environ. Stud.* 15, 81–86.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.* 70, 115–124. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(98\)00076-X](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(98)00076-X)
- Huang, Y., Guo, Z., Liu, H., Zhang, S., Wang, P., Lu, J., Tong, Y., 2019. Heterojunction architecture of N-Doped WO<sub>3</sub> Nanobundles with Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nanodots Hybridized on a Carbon Textile Enables a Highly Efficient Flexible Photocatalyst. *Adv. Funct. Mater.* 1903490. <https://doi.org/10.1002/adfm.201903490>
- Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G., 2006. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis - Design of Operations and Environmental Applications. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52783-7.X5000-9>
- Irmawati, R., Nasriah, M.N.N., Taufiq-Yap, Y.H., Hamid, S.B.A., 2004. Characterization of bismuth oxide catalysts prepared from bismuth trinitrate pentahydrate: Influence of bismuth concentration. *Catal. Today* 93–95, 701–709. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.065>
- Kansal, S.K., Singh, M., Sud, D., 2007. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. *J. Hazard. Mater.* 141, 581–590. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.035>
- Khadiri, M., Elyaagoubi, M., Idouhli, R., Mabrouki, M., Abouelfida, A., Outzourhit, A., 2020. Characterization of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> prepared by electrodeposition. *J. Solid State Electrochem.* <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04807-8>
- Khoshhesab, Z.M., Ahmadi, M., 2015. Removal of reactive blue 19 from aqueous solutions using NiO nanoparticles: equilibrium and kinetic studies. *Desalin. Water Treat.* 57, 20037–20048. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1101713>
- Koizumi, N., Hanai, T., 1955. Dielectric constants of some alcohols at low frequencies. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 33, 14–20.
- Kostić, M., Radović, M., Velinov, N., Najdanović, S., Bojić, D., Hurt, A., Bojić, A., 2018. Synthesis of mesoporous triple-metal nanosorbent from layered double hydroxide as an efficient new sorbent for removal of dye from water and wastewater. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 159, 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.05.015>

- Kumar, K.V., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2005. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *J. Colloid Interface Sci.* 284, 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.063>
- Kumar, R., Sharma, R.K., Singh, A.P., 2017. Cellulose based grafted biosorbents - Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications - A review. *J. Mol. Liq.* 232, 62–93. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.050>
- Kumar, S., Pande, S., Verma, P., 2015. Factor effecting electro-deposition process. *Int. J. Curr. Eng. Technol.* 5, 700–703.
- Kumari, V., Bhaumik, A., 2015. Mesoporous  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ : an efficient adsorbent for the removal of arsenic from contaminated water. *Dalt. Trans.* 44, 11843–11851. <https://doi.org/10.1039/c5dt01333j>
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.* 24, 1–39.
- Lakshmanan, B., 1968. Infrared absorption spectrum of sodium citrate. *J. Indian Inst. Sci.* 39, Suppl:108-120.
- Lam, Y.F., Lee, L.Y., Chua, S.J., Lim, S.S., Gan, S., 2016. Insights into the equilibrium, kinetic and thermodynamics of nickel removal by environmental friendly *Lansium domesticum* peel biosorbent. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 127, 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.01.003>
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Larsen, A., 2013. Bismuth in brain, distribution, *Encyclopedia of Metalloproteins*. Springer New York, New York, NY, pp. 278–281. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1533-6\\_117](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1533-6_117)
- Li, J.Z., Zhong, J.B., Zeng, J., Feng, F.M., He, J.J., 2013. Improved photocatalytic activity of dysprosium-doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  prepared by sol–gel method. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16, 379–384. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.09.007>
- Li, K.-L., Lee, W.W., Lu, C.-S., Dai, Y.-M., Chou, S.-Y., Chen, H.-L., Lin, H.-P., Chen, C.-C., 2014. Synthesis of  $\text{BiOBr}$ ,  $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ , and  $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2$  by controlled hydrothermal method and their photocatalytic properties. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45, 2688–2697. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.04.001>
- Li, Z., Huang, G., Liu, K., Tang, X., Peng, Q., Huang, J., Ao, M., Zhang, G., 2020. Hierarchical

- BiOX (X=Cl, Br, I) microrods derived from bismuth-MOFs: In situ synthesis, photocatalytic activity and mechanism. *J. Clean. Prod.* 272, 122892. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122892>
- Liang, L., Cao, J., Lin, H., Guo, X., Zhang, M., Chen, S., 2016. Enhancing visible light photocatalytic and photocharge separation of (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> plate via dramatic I<sup>-</sup> ions doping effect. *Mater. Res. Bull.* 80, 329–336. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.04.012>
- Liu, S., Tu, Y., Dai, G., 2014. The effects of citrate ion on morphology and photocatalytic activity of flower-like Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Ceram. Int.* 40, 2343–2348. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.004>
- Liu, X.-D., Masato, H., Zheng, X.-G., Tao, W.-J., Meng, D.-D., Zhang, S.-L., Guo, Q.-X., 2011. Trimeric hydrogen bond in geometrically frustrated hydroxyl cobalt halogenides. *Chinese Phys. Lett.* 28, 017803. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/28/1/017803>
- Liu, X., Gu, S., Zhao, Y., Zhou, G., Li, W., 2020. BiVO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> photocatalysis: A brief review. *J. Mater. Sci. Technol.* 56, 45–68. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.04.023>
- Liu, Y., Liu, Y.J., 2008. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Sep. Purif. Technol.* 61, 229–242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.002>
- López-Mesas, M., Navarrete, E.R., Carrillo, F., Palet, C., 2011. Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step. *Chem. Eng. J.* 174, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.026>
- Lopičić, Z.R., Stojanović, M.D., Marković, S.B., Milojković, J. V., Mihajlović, M.L., Radoičić Kaluđerović, T.S., Kijevčanin, M.L.J., 2019. Effects of different mechanical treatments on structural changes of lignocellulosic waste biomass and subsequent Cu(II) removal kinetics. *Arab. J. Chem.* 12, 4091–4103. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.04.005>
- Lou, H.H., Huang, Y., 2006. Electroplating, *Encyclopedia of Chemical Processing*. CRC Press, New York, NY, pp. 839–848. <https://doi.org/10.1081/E-ECHP-120007747>
- Mahmood, T., Saddique, M.T., Naeem, A., Westerhoff, P., Mustafa, S., Alum, A., 2011. Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 10017–10023. <https://doi.org/10.1021/ie200271d>
- Matthews, R.W., 1987. Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide. *J. Phys. Chem.* 91, 3328–3333. <https://doi.org/10.1021/j100296a044>

- Miersch, L., Rüffer, T., Schlesinger, M., Lang, H., Mehring, M., 2012. Hydrolysis studies on bismuth nitrate: Synthesis and crystallization of four novel polynuclear basic bismuth nitrates. *Inorg. Chem.* 51, 9376–9384. <https://doi.org/10.1021/ic301148p>
- Mirmohseni, A., Seyed Dorraji, M.S., Figoli, A., Tasselli, F., 2012. Chitosan hollow fibers as effective biosorbent toward dye: Preparation and modeling. *Bioresour. Technol.* 121, 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.067>
- Mitrović, J., Radović Vučić, M., Kostić, M., Velinov, N., Najdanović, S., Bojić, D., Bojić, A., 2019. Sulfate radical-based degradation of anthraquinone textile dye in a plug flow photoreactor. *J. Serbian Chem. Soc.* 84, 1041–1054. <https://doi.org/10.2298/JSC190313035M1041>
- Momčilović, M.Z., Onjia, A.E., Trajković, D.N., Kostić, M.M., Milenković, D.D., Bojić, D. V., Bojić, A.L., 2018. Experimental and modelling study on strontium removal from aqueous solutions by *Lagenaria vulgaris* biosorbent. *J. Mol. Liq.* 258, 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.048>
- Mondal, S., Purkait, M.K., De, S., 2018. Advances in dye removal technologies, Green Chemistry and Sustainable Technology. Springer Nature Singapore Pte Ltd., Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-6293-3>
- Moussavi, G., Mahmoudi, M., 2009. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 168, 806–812. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.097>
- Nagy, B., Măicăneanu, A., Indolean, C., Mânzatu, C., Silaghi-Dumitrescu, L., Majdik, C., 2014. Comparative study of Cd(II) biosorption on cultivated *Agaricus bisporus* and wild *Lactarius piperatus* based biocomposites. Linear and nonlinear equilibrium modelling and kinetics. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45, 921–929. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.08.013>
- Najdanović, S.M., Petrović, M.M., Kostić, M.M., Mitrović, J.Z., Bojić, D. V., Antonijević, M.D., Bojić, A.L., 2020. Electrochemical synthesis and characterization of basic bismuth nitrate  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : a potential highly efficient sorbent for textile reactive dye removal. *Res. Chem. Intermed.* <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03983-1>
- Najdanović, S.M., Petrović, M.M., Kostić, M.M., Velinov, N.D., Radović Vučić, M.D., Matović, B.Ž., Bojić, A.L., 2019. New way of synthesis of basic bismuth nitrate by electrodeposition from ethanol solution: Characterization and application for removal of RB19 from water.

- Arab. J. Sci. Eng. 44, 9939–9950. <https://doi.org/10.1007/s13369-019-04177-y>
- Najdanović, S.M., Petrović, M.M., Slipper, I.J., Kostić, M.M., Prekajski, M.D., Mitrović, J.Z., Bojić, A.L., 2018. A new photocatalyst bismuth oxo citrate: Synthesis, characterization, and photocatalytic performance. *Water Environ. Res.* 90, 719–728. <https://doi.org/10.2175/106143017x15131012152924>
- Naydenko, E.S., Yukhin, Y.M., Afonina, L.I., 2012. Preparation of bismuth (III) citrate via precipitation from the solutions of mineral acids. *Chem. Sustain. Dev.* 20, 189–196.
- Ncibi, M.C., Altenor, S., Seffen, M., Brouers, F., Gaspard, S., 2008. Modelling single compound adsorption onto porous and non-porous sorbents using a deformed Weibull exponential isotherm. *Chem. Eng. J.* 145, 196–202. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.04.001>
- Nga, N.K., Chinh, H.D., Hong, P.T.T., Huy, T.Q., 2016. Facile preparation of chitosan films for high performance removal of Reactive Blue 19 dye from aqueous solution. *J. Polym. Environ.* 25, 146–155. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0792-5>
- Nga, N.K., Hong, P.T.T., Lam, T.D., Huy, T.Q., 2013. A facile synthesis of nanostructured magnesium oxide particles for enhanced adsorption performance in reactive blue 19 removal. *J. Colloid Interface Sci.* 398, 210–216. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.018>
- Nguyen, A.T., Juang, R.-S., 2015. Photocatalytic degradation of p-chlorophenol by hybrid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> in aqueous suspensions under UV irradiation. *J. Environ. Manage.* 147, 271–277. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.023>
- O'Neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenço, N.D., Pinheiro, H.M., Delée, W., 1999. Colour in textile effluents - Sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 1009–1018. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199911\)74:11<1009::AID-JCTB153>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199911)74:11<1009::AID-JCTB153>3.0.CO;2-N)
- Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B., Modise, S.J., 2010. Kinetic and pseudo-second-order modeling of lead biosorption onto pine cone powder. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 2562–2572. <https://doi.org/10.1021/ie901150x>
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A.S., 2007. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *J. Hazard. Mater.* 140, 173–179. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.138>
- Padmavathy, S., Sandhya, S., Swaminathan, K., Subrahmanyam, Y. V., Chakrabarti, T., Kaul, S.N., 2003. Aerobic decolorization of reactive azo dyes in presence of various cosubstrates.



- Chem. Biochem. Eng. Q. 17, 147–151.
- Pasa, A.A., Munford, M.L., 2006. Electrodeposition, in: Lee, S. (Ed.), Encyclopedia of Chemical Processing. CRC Press, Boca Raton, pp. 821–832. <https://doi.org/10.1081/E-ECHP-120037171>
- Peng, S., Zhang, D., Huang, H., Jin, Z., Peng, X., 2019. Ionic polyacrylamide hydrogel improved by graphene oxide for efficient adsorption of methylene blue. Res. Chem. Intermed. 45, 1545–1563. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3689-1>
- Pereira, L., Alves, M., 2012. Dyes-environmental impact and remediation. Environ. Prot. Strateg. Sustain. Dev. 111–162. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-1591-2\\_4](https://doi.org/10.1007/978-94-007-1591-2_4)
- Petrović, M.M., 2015. Sinteza i karakterizacija anoda na bazi tankih slojeva bizmut-oksida i njihova primena za elektrohemijsku oksidativnu degradaciju sintetičkih boja u vodi, Doktorska Disertacija. Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.
- Petrović, M.M., Mitrović, J.Z., Radović, M.D., Kostić, M.M., Bojić, A.L.J., 2014. Preparation and characterisation of a new stainless steel/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anode and its dyes degradation ability. Can. J. Chem. Eng. 92, 1000–1007. <https://doi.org/10.1002/cjce.21953>
- Petrović, M.M., Slipper, I.J., Antonijević, M.D., Nikolić, G.S., Mitrović, J.Z., Bojić, D. V, Bojić, A.L., 2015. Characterization of a Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coat based anode prepared by galvanostatic electrodeposition and its use for the electrochemical degradation of Reactive Orange 4. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 50, 282–287. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.12.010>
- Pierce, J., 1994. Colour in textile effluents - the origins of the problem. J. Soc. Dye. Colour. 110, 131–133. <https://doi.org/doi:10.1111/j.1478-4408.1994.tb01624.x>
- Podder, M.S., Majunder, C.B., 2012. Studies on removal of As(III) and As(V) onto GAC/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite: isotherm studies and error analysis. Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Roorkee. 1–18.
- Prekajski, M., Kremenović, A., Babić, B., Rosić, M., Matović, B., Radosavljević-Mihajlović, A., Radović, M., 2010. Room-temperature synthesis of nanometric  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mater. Lett. 64, 2247–2250. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.06.052>
- Qi, Y.L., Zheng, Y.F., Song, X.C., 2017. The {001} facets-dominated photocatalyst of nanostructured rose-like BiOCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub> solid solutions enhanced photocatalytic activity. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.11.018>

- Qian, Y., Huang, T.Y., Wang, D.T., Cheng, H.Y., Gong, J., 2010. Decolorization of KN-B, K-2BP and KN-R dyes onto macroporous anion resin (D201). *Guocheng Gongcheng Xuebao/The Chinese J. Process Eng.* 10, 1098–1103.
- Radović, M.D., Mitrović, J.Z., Bojić, D. V., Antonijević, M.D., Kostić, M.M., Baošić, R.M., Bojić, A.L., 2014. Effects of system parameters and inorganic salts on the photodecolourisation of textile dye Reactive Blue 19 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Water SA* 40, 571. <https://doi.org/10.4314/wsa.v40i3.21>
- Rajeshwar, K., Osugi, M.E., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, C.R., Zaroni, M.V.B., Kajitvichyanukul, P., Krishnan-Ayer, R., 2008. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9, 171–192. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2008.09.001>
- Ranjan, M., Singh, P.K., Srivastav, A.L., 2020. A review of bismuth-based sorptive materials for the removal of major contaminants from drinking water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27, 17492–17504. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05359-9>
- Recatala-Gomez, J., Kumar, P., Suwardi, A., Abutaha, A., Nandhakumar, I., Hippalgaonkar, K., 2020. Direct measurement of the thermoelectric properties of electrochemically deposited Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films. *Sci. Rep.* 10, 17922. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74887-z>
- Redlich, O., Peterson, D.L., 2007. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* 63, 1024–1024. <https://doi.org/10.1021/j150576a611>
- Regmi, C., Joshi, B., Ray, S.K., Gyawali, G., Pandey, R.P., 2018. Understanding mechanism of photocatalytic microbial decontamination of environmental wastewater. *Front. Chem.* 6, 1–6. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00033>
- Ren, K., Zhang, K., Liu, J., Luo, H., Huang, Y., Yu, X., 2012. Controllable synthesis of hollow/flower-like BiOI microspheres and highly efficient adsorption and photocatalytic activity. *CrystEngComm* 14, 4384. <https://doi.org/10.1039/c2ce25087j>
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77, 247–255. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8)
- Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., Fard, N.E., 2015. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean J. Chem. Eng.* 32, 787–799. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7>

- Saison, T., Chemin, N., Chanéac, C., Durupthy, O., Ruaux, V., Mariey, L., Maugé, F., Beaunier, P., Jolivet, J.-P., 2011. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiVO<sub>4</sub>, and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>: Impact of surface properties on photocatalytic activity under visible light. *J. Phys. Chem. C* 115, 5657–5666. <https://doi.org/10.1021/jp109134z>
- Scherrer, P., 1918. Bestimmung der inneren struktur und der gröÙe von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math. Klasse* 98–100.
- Shanehsaz, M., Seidi, S., Ghorbani, Y., Shoja, S.M.R., Rouhani, S., 2015. Polypyrrole-coated magnetic nanoparticles as an efficient adsorbent for RB19 synthetic textile dye: Removal and kinetic study. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 149, 481–486. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.04.114>
- Shang, M., Wang, W., Zhang, L., Sun, S., Wang, L., Zhou, L., 2009. 3D Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>TiO<sub>2</sub> hierarchical heterostructure: Controllable synthesis and enhanced visible photocatalytic degradation performances. *J. Phys. Chem. C* 113, 14727–14731. <https://doi.org/10.1021/jp9045808>
- Shek, T.-H., Ma, A., Lee, V.K.C., McKay, G., 2009. Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin. *Chem. Eng. J.* 146, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.019>
- Shore J, 1995. *Cellulosics dyeing*. Society of Dyers and Colourists, Bradford, England.
- Siah, C., Aziz, N., Samad, Z., Noordin, N., Idris, M., Miskam, M.A., 2002. A review of the fundamentals studies for zhe electroplating process. *Proj. Report. Univ. Sains Malaysia* 887–892.
- Singh, H., Chauhan, G., Jain, A.K., Sharma, S.K., 2017. Adsorptive potential of agricultural wastes for removal of dyes from aqueous solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 122–135. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.030>
- Singh, P.K., Banerjee, S., Srivastava, A.L., Sharma, Y.C., 2015. Kinetic and equilibrium modeling for removal of nitrate from aqueous solutions and drinking water by a potential adsorbent, hydrous bismuth oxide. *RSC Adv.* 5, 35365–35376. <https://doi.org/10.1039/c4ra11213j>
- Smith, J.D., 1973. 21. The chemistry of arsenic, antimony and bismuth, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Texts in Inorganic Chemistry. Pergamon, pp. 547–558. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-018778-5.50006-4>
- Srivastav, A.L., Singh, P.K., Sharma, Y.C., 2015. Synthesis of a novel adsorbent, hydrous bismuth

- oxide (HBO<sub>2</sub>) for the removal of fluoride from aqueous solutions. *Desalin. Water Treat.* 55, 604–614. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.938251>
- Srivastav, A.L., Singh, P.K., Srivastava, V., Sharma, Y.C., 2013. Application of a new adsorbent for fluoride removal from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 263, 342–352. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.017>
- Subramani, S.E., Thinakaran, N., 2017. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behaviour of textile dyes onto chitosan. *Process Saf. Environ. Prot.* 106, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.024>
- Sun, S., Wang, W., 2014. Advanced chemical compositions and nanoarchitectures of bismuth based complex oxides for solar photocatalytic application. *RSC Adv.* 4, 47136–47152. <https://doi.org/10.1039/c4ra06419d>
- Taqa, A.A., 2011. Preparation of potassium dicitro bismuthate complex as antigastric ulcer. *Rafidain J. Sci.* 22, 39–49.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Thottoli, A.K., Unni, A.K.A., 2013. Effect of trisodium citrate concentration on the particle growth of ZnS nanoparticles. *J. Nanostructure Chem.* 3, 56. <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-56>
- Todorciuc, T., Bulgariu, L., Popa, V.I., 2015. Adsorption of Cu (II) solution on wheat straw lignin: equilibrium and kinetic studies. *Cellul. Chem, Technol.* 49, 439–447.
- Torres-Luna, J.R., Ocampo-Pérez, R., Sánchez-Polo, M., Rivera Utrilla, J., Velo-Gala, I., Bernal-Jacome, L.A., 2013. Role of HO• and SO<sup>4•-</sup> radicals on the photodegradation of remazol red in aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 223, 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.127>
- Vattikuti, S.V.P., Shim, J., Byon, C., 2017. Synthesis, characterization, and optical properties of visible light-driven Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorod photocatalysts. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28, 14282–14292. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7287-6>
- Wajima, T., Umata, Y., Narita, S., Sugawara, K., 2009. Adsorption behavior of fluoride ions using a titanium hydroxide-derived adsorbent. *Desalination* 249, 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.038>
- Wang, H., Wang, S., Zhao, M., Li, Y., Kong, F., 2020. Removal of arsenic from aqueous solution

- using microflower-like  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  as adsorbent: adsorption characteristics and mechanisms. *J. Dispers. Sci. Technol.* 41, 2026–2036. <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1647228>
- Wang, K., Shao, C., Li, X., Miao, F., Lu, N., Liu, Y., 2016. Room temperature immobilized BiOI nanosheets on flexible electrospun polyacrylonitrile nanofibers with high visible-light photocatalytic activity. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 80, 783–792. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4161-6>
- Wang, Q., Hui, J., Yang, L., Huang, H., Cai, Y., Yin, S., Ding, Y., 2014a. Enhanced photocatalytic performance of  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5}$  composite for rhodamine B degradation under UV light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* 289, 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.139>
- Wang, Q., Yun, G., Bai, Y., An, N., Lian, J., Huang, H., Su, B., 2014b. Photodegradation of rhodamine B with  $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  composites under UV light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* 313, 537–544. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.018>
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 89, 31–60.
- Whitmire, K.H., 2004. Bismuth: Inorganic chemistry, *Encyclopedia of inorganic and bioinorganic chemistry*. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0018.pub2>
- Witek-Krowiak, A., 2012. Analysis of temperature-dependent biosorption of  $\text{Cu}^{2+}$  ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process. *Chem. Eng. J.* 192, 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.075>
- Wu, S., Wang, J., Jia, Q., Dai, W., Wang, Y., 2017. Solvothermal synthesis and photocatalytic performance of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  hierarchical nanostructure. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 32, 562–567. <https://doi.org/10.1007/s11595-017-1634-6>
- Wu, X., Toe, C.Y., Su, C., Ng, Y.H., Amal, R., Scott, J., 2020. Preparation of Bi-based photocatalysts in the form of powdered particles and thin films: A review. *J. Mater. Chem. A* 8, 15302–15318. <https://doi.org/10.1039/d0ta01180k>
- Wu, Y.C., Chaing, Y.C., Huang, C.Y., Wang, S.F., Yang, H.Y., 2013. Morphology-controllable  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performance. *Dye. Pigment.* 98, 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.02.006>
- Xiao, J., Zhang, H., Xia, Y., Li, Z., Huang, W., 2016. Rapid and high-capacity adsorption of sulfonated anionic dyes onto basic bismuth(III) nitrate via bidentate bridging and electrostatic attracting interactions. *RSC Adv.* 6, 39861–39869. <https://doi.org/10.1039/c6ra03055f>

- Xiaohong, W., Wei, Q., Li, L., Yun, G., Zhaoyang, X., 2009. Photocatalytic property of nanostructured Fe<sup>3+</sup>-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. *Catal. Commun.* 10, 600–604. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.11.001>
- Xie, L., Wang, J., Hu, Y., Zheng, Z., Weng, S., Liu, P., Shi, X., Wang, D., 2012a. Template-free microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of Bi<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O nanosheets. *Mater. Chem. Phys.* 136, 309–312. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.08.010>
- Xie, L., Wang, J., Hu, Y., Zhu, S., Zheng, Z., Weng, S., Liu, P., 2012b. ZrO<sub>2</sub>-incorporated Bi<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O with superior photocatalytic activity for degradation of malachite green. *RSC Adv.* 2, 9881–9886. <https://doi.org/10.1039/c2ra20410j>
- Xu, J., Li, L., Guo, C., Zhang, Y., Wang, S., 2013. Removal of benzotriazole from solution by BiOBr photocatalysis under simulated solar irradiation. *Chem. Eng. J.* 221, 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.081>
- Yang, N., Sun, H., 2007. Biocoordination chemistry of bismuth: Recent advances. *Coord. Chem. Rev.* 251, 2354–2366. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.03.003>
- Yang, X., Lian, X., Liu, S., Jiang, C., Tian, J., Wang, G., Chen, J., Wang, R., 2013. Visible light photoelectrochemical properties of β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoporous films: A study of the dependence on thermal treatment and film thickness. *Appl. Surf. Sci.* 282, 538–543. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.007>
- Yang, Y., Liang, H., Zhu, N., Zhao, Y., Guo, C., Liu, L., 2013. New type of [Bi<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O sheets photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of phenol. *Chemosphere* 93, 701–707. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.062>
- Ye, K., Li, Y., Yang, H., Li, M., Huang, Y., Zhang, S., Ji, H., 2019. An ultrathin carbon layer activated CeO<sub>2</sub> heterojunction nanorods for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Appl. Catal. B Environ.* 259, 118085. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118085>
- Yukhin, Y.M., Daminova, T. V., Afonina, L.I., Bokhonov, B.B., Logutenko, O.A., Aparnev, A.I., Mikhailov, K.Y., Udalova, T.A., Evseenko, V.I., 2004. Synthesis of bismuths (III) compounds for medical applications. *Chem. Sustain. Dev.* 12, 395–401.
- Zargazi, M., Entezari, M.H., 2020. Ultrasound assisted deposition of highly stable self-assembled Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanoplates with selective crystal facet engineering as photoanode. *Ultrason.*

- Sonochem. 67, 105145. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105145>
- Zhang, L., Cao, X.F., Chen, X.T., Xue, Z.L., 2011. BiOBr hierarchical microspheres: Microwave-assisted solvothermal synthesis, strong adsorption and excellent photocatalytic properties. *J. Colloid Interface Sci.* 354, 630–636. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.042>
- Zhang, L., Gonçalves, A.A.S., Jiang, B., Jaroniec, M., 2018. Capture of iodide by bismuth vanadate and bismuth oxide: An insight into the process and its aftermath. *ChemSusChem* 11, 1486–1493. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800327>
- Zhao, Q., Xing, Y., Liu, Z., Ouyang, J., Du, C., 2018. Synthesis and characterization of modified BiOCl and their application in adsorption of low-concentration dyes from aqueous solution. *Nanoscale Res. Lett.* 13. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2480-y>
- Zhitomirsky, I., 2002. Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects. *Adv. Colloid Interface Sci.* 97, 279–317. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(01\)00068-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00068-9)
- Zhong, J., Li, J., Feng, F., Fan, G., Zeng, J., Huang, S., Hu, W., Li, M., 2014. Improved photocatalytic decolorization of methyl orange over Pd-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 33, 1229–1234. <https://doi.org/10.1002/ep.11919>
- Zhu, N., Yan, T., Qiao, J., Cao, H., 2016. Adsorption of arsenic, phosphorus and chromium by bismuth impregnated biochar: Adsorption mechanism and depleted adsorbent utilization. *Chemosphere* 164, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.036>
- Ziegler, P., Grigoraviciute, I., Gibson, K., Glaser, J., Kareiva, A., Meyer, H.J., 2004. On the characterization of BiMO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (M=Pb, Ca, Sr, Ba) materials related with the Sillén X1 structure. *J. Solid State Chem.* 177, 3610–3615. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.03.027>
- Zou, W., Han, R., Chen, Z., Shi, J., Hongmin, L., 2006. Characterization and properties of manganese oxide coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) and lead(II) ions from solution. *J. Chem. Eng. Data* 51, 534–541. <https://doi.org/10.1021/je0504008>

## **7 Biografija**



Slobodan Najdanović je rođen 14.11.1989. u Surdulici. Osnovnu školu „Sveti Sava“ u Vladičinom Hanu je završio 2004. godine odličnim uspehom i dobitnik je Vukove diplome. Nakon toga je upisao Gimnaziju „Jovan Skerlić“ u Vladičinom Hanu (prirodno-matematički smer) koju je završio 2008. godine, takođe odličnim uspehom.

Osnovne akademske studije na Departmanu za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, upisao je 2008. godine i završio ih 23.09.2011. prosečnom ocenom 8,97 i stekao zvanje Hemičar. Master akademske studije, studijski program Primenjena hemija, upisao je 2011. godine na Departmanu za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu. Master tezu pod nazivom „Degradacija tekstilne boje Reactive orange 4 procesima UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i foto-Fenton“ je odbranio 22.10.2013. ocenom 10 i završio master studije prosečnom ocenom 9,84, čime je stekao zvanje Master hemičar. Ukupna prosečna ocena koju je ostvario tokom svih nivoa studija je 9,31. Školske 2013/2014. godine upisao je doktorske studije na Departmanu za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu. Položio je sve ispite na doktorskim studijama (150 ESPB bodova) prosečnom ocenom 10,00. Odlukom Nastavno-naučnog veća Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu održanog 13.09.2017. godine izabran je u zvanje istraživač-saradnik.

Dobitnik je stipendije Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja koja se dodeljuje srednjoškolicima tokom školske 2005/2006, 2006/2007. i 2007/2008. i studentima osnovnih i master studija tokom školske 2009/10, 2010/11, 2011/12. i 2012/13. godine. Od aprila 2014. godine je Stipendista Ministarstva prosvete, nauke tehnološkog razvoja kao student doktorskih studija i angažovan je kao stipendista doktorant na projektu TR34008 pod nazivom „Razvoj i karakterizacija novog biosorbenta za prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda“ (NIO realizator Prirodno-matematički fakultet u Nišu, rukovodilac prof. dr Aleksandar Bojić). Od januara 2018. godine je angažovan kao istraživač na istom projektu.

Dobitnik je stipendije grada Vladičinog Hana za talentovane studente 2010/11. godine.

Dobitnik je nagrade za autora sa Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu sa najviše radova objavljenih u 2019. u kategoriji za asistente, istraživač-pripravnike i istraživač-saradnike.

Od školske 2014/15. godine angažovan je u izvođenju praktične nastave na predmetima Katedre za primenjenu i industrijsku hemiju, Departmana za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu.

U okviru Tempus projekta „Modernisation of Post-Graduate Studies in Chemistry and Chemistry Related Programmes“, boravio je u periodu od 03.02. do 02.03.2013. godine na

Univerzitetu u Ahenu, Nemačka (Institute of Geology and Geochemistry of Petroleum and Coal, RWTH Aachen University, Germany) i bio angažovan kao istraživač na studentskom projektu „Non-target screening of organic pollutants in water samples“.

Bio je učesnik na manifestaciji „Noć Istraživača“ 26.09.2014. i 25.09.2015. u Nišu u okviru projekta „Science in Motion for Friday Night Commotion 2014-15“ (SCIMFONICOM 2014-15, EU projekat H2020-MSCA-NIGHT-633376) i „Noć Istraživača“ 30.09.2016. i 29.09.2017. u Pirotu u okviru projekta „The Road to Friday of Science – ReFocuS“ koji finansira Evropska komisija u okviru „Horizon 2020“ - Programa za istraživanje i inovacione delatnosti, potprograma Marija Sklodovska Kiri (H2020-MSCA-NIGHT-2016-ReFocuS-722341).

Pohađao je školu masene spektrometrije: 7<sup>th</sup> Mass Spectrometry School - The Mass Spectrometry in Environmental Pollutants Detection, u Nišu u periodu od 30.05. do 01.06.2012, 8<sup>th</sup> Mass Spectrometry School - The Mass Spectrometry in Environmental Pollutants Detection, u Nišu u periodu od 31.05. do 02.06.2013, 9<sup>th</sup> Mass Spectrometry School - The Mass Spectrometry in Environmental Pollutants Detection, u Nišu u periodu od 23.10. do 27.10.2014, i 10<sup>th</sup> Mass Spectrometry School - The Mass Spectrometry in Environmental Pollutants Detection, u Nišu u periodu od 25.06. do 28.06.2016, koju su organizovali Univerzitet „Pjer i Marija Kiri“, Pariz i Prirodno-matematički fakultet u Nišu.

Učestvovao je na Festivalu nauke „Nauk nije bauk 5“ u periodu od 29.03. do 30.03.2013, „Nauk nije bauk 6“ u periodu od 28.03. do 29.03.2014, „Nauk nije bauk 7“ u periodu od 03.04. do 04.04.2015, „Nauk nije bauk 8“ u periodu od 01.04. do 02.04.2016, „Nauk nije bauk 9“ u periodu od 31.03. do 01.04.2017. koji je organizovala Gimnazija „Svetozar Marković“ iz Niša.

Član je Srpskog hemijskog društva i Međunarodnog društva za elektrohemiju (International Society of Electrochemistry).

## **8 Bibliografija**

Naučni rezultati proistekli iz doktorske disertacije obeleženi su zvezdicom (\*)

## 1. Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

1.1. Stanković M., Krstić N., Mitrović J., **Najdanović S.**, Petrović M., Bojić D., Dimitrijević V., Bojić A. (2016) Biosorption of copper(II) ions by methyl-sulfonated *Lagenaria vulgaris* shell: Kinetic, thermodynamic and desorption studies. *New Journal of Chemistry*, 40 (3), 2126–2134. <http://dx.doi.org/10.1039/C5NJ02408K>

1.2. Kostić M., Radović M., Velinov N., **Najdanović S.**, Bojić D., Hurt A., Bojić A. (2018) Synthesis of mesoporous triple-metal nanosorbent from layered double hydroxide as an efficient new sorbent for removal of dye from water and wastewater, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 159, 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.05.015>

1.3. Petrović M., Rančev S., Prekajski Đorđević M., **Najdanović S.**, Velinov N., Radović Vučić M., Bojić A. (2021) Electrochemically synthesized Molybdenum Oxides for enhancement of atmospheric pressure non-thermal pulsating corona plasma induced degradation of an organic compound, *Chemical Engineering Science*, 230, 116209. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116209>

## 2. Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22)

2.1. Velinov N., **Najdanović S.**, Radović M., Mitrović J., Kostić M., Bojić D., Bojić A. (2019) Biosorption of Loperamide by Lignocellulosic- $\text{Al}_2\text{O}_3$  hybrid: Optimization, kinetic, isothermal and thermodynamics studies, *Cellulose Chemistry and Technology*, 53(1-2), 175–189.

2.2. \***Najdanović S.**, Petrović M., Kostić M., Velinov N., Radović Vučić M., Matović B., Bojić A. (2019) New Way of Synthesis of Basic Bismuth Nitrate by Electrodeposition from Ethanol Solution: Characterization and Application for Removal of RB19 from Water, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44 (12), 9939–9950. <https://doi.org/10.1007/s13369-019-04177-y>

2.3. \***Najdanović S.**, Petrović M., Kostić M., Mitrović J., Bojić D., Antonijević M., Bojić A. (2020) Electrochemical synthesis and characterization of basic bismuth nitrate  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : a potential highly efficient sorbent for textile reactive dye removal, *Research on Chemical Intermediates*, 46 (1), 661–680. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03983-1>

### 3. Rad u međunarodnom časopisu (M23)

- 3.1. Antonijević M., Arsović M., Časlavský J., Cvetković V., Dabić P., Franko M., Ilić G., Ivanović M., Ivanović N., Kosovac M., Medić D., **Najdanović S.**, Nikolić M., Novaković J., Radovanović T., Ranić Đ., Šajatović B., Špijunović G., Stankov I., Tošović J., Trebše P., Vasiljević O., Schwarzbauer J. (2014) Actual contamination of the Danube and Sava rivers at Belgrade (2013). *Journal of the Serbian Chemical Society*, 79 (9), 1169–1184. <http://dx.doi.org/10.2298/JSC131105014A>
- 3.2. Radović M., Mitrović J., Kostić M., Bojić D., Petrović M., **Najdanović S.**, Bojić A. (2015) Comparison of ultraviolet radiation/hydrogen peroxide, fenton and photo-fenton processes for the decolorization of reactive dyes, *Hemijska Industrija*, 69 (6), 657–665. <https://doi.org/10.2298/HEMIND140905088R>
- 3.3. \***Najdanović S.**, Petrović M., Slipper I., Kostić M., Prekajski M., Mitrović J., Bojić A. (2018) A new photocatalyst bismuth oxo citrate: synthesis, characterization, and photocatalytic performance, *Water Environment Research*, 90 (8), 719–728. <http://doi.org/10.2175/106143017X15131012152924>
- 3.4. Petrović M., **Najdanović S.**, Kostić M., Radović-Vučić M., Velinov N., Bojić D., Bojić A. (2019) Effect of electrochemical parameters and working electrode material on the characteristics of bismuth (III) oxide obtained by electrodeposition and thermal oxidation; *Journal of the Serbian Chemical Society*, 84 (5), 483–488. <https://doi.org/10.2298/JSC190130014P>
- 3.5. Mitrović J., Radović-Vučić M., Kostić M., Velinov N., **Najdanović S.**, Bojić D., Bojić A. (2019) Sulfate radicals based degradation of the anthraquinone textile dye in a plug flow photoreactor, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 84 (9), 1041-1054. <https://doi.org/10.2298/JSC190313035M>
- 3.6. Bojić D., Kostić M., Radović-Vučić M., Velinov N., **Najdanović S.**, Petrović M., Bojić A. (2019) Removal of herbicide 2,4-dichlorophenoxy acetic acid from water using of ultrahigh-efficient thermochemically activated carbon; *Hemijska Industrija*, 73 (4), 223-237. <https://doi.org/10.2298/HEMIND190411019B>
- 3.7. Radović-Vučić M., Mitrović J., Kostić M., Velinov N., **Najdanović S.**, Bojić D., Bojić A. (2020) Heterogeneous photocatalytic degradation of anthraquinone dye

Reactive Blue 19: optimization, comparison between processes and identification of intermediate products; *Water SA*, 46 (2) 291–299.

<https://doi.org/10.17159/wsa/2020.v46.i2.8245>

3.8. Radović Vučić M., Mitrović J., Kostić M., Velinov N., **Najdanović S.**, Bojić D., Bojić A. (2020) Characterization and application of new efficient nanosorbent Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by a modified low-temperature urea method, *Studia UBB Chemia*, LXV, 2, 171–186. <https://doi.org/10.24193/subbchem.2020.2.14>

#### 4. Rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja (M51)

4.1. \***Najdanović S.**, Mitrović J., Zarubica A., Bojić A. (2017) The effect of operational parameters on decolourisation of textile dyes and comparison efficiencies of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton and photo-Fenton processes: A Review. *Facta universitatis - series: Physics, Chemistry and Technology*, 15 (1), 23–34. <https://doi.org/10.2298/FUPCT1701023Nhttp://casopisi.junis.ni.ac.rs/index.php/FUPhysChemTech/article/view/1274>

4.2. Mitrović J., Radović-Vučić M., Kostić M., Velinov N., **Najdanović S.**, Bojić D., Bojić A. (2019) The effect of anions on decolorization of textile azo dye Reactive Orange 16 with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *Advanced Technologies*, 8 (1), 33–40. <https://doi.org/10.5937/SavTeh1901033M>

#### 5. Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33)

5.1. Kostić M., Radović M., Petrović M., **Najdanović S.**, Velinov N., Bojić D., Bojić A., Sorption of Pb(II) ions from aqueous solutions by chemically modified corn cob, *14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Proceedings 681–684, Belgrade, Serbia, 24–28 September 2018. ISBN 978-86-82475-37-8

5.2. Petrović M., Radović M., Kostić M., Mitrović J., **Najdanović S.**, Velinov N., Bojić A., Effect of electrode potential on morphology and chemical composition of electrosynthesized bismuth (III) oxide, *14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Belgrade, Serbia, Proceedings 593–596, 24–28 September 2018. ISBN 978-86-82475-37-8

5.3. \***Najdanović S.**, Petrović M., Velinov N., Radović-Vučić M., Kostić M., Mitrović J., Bojić A., Synthesis of photocatalyst Bismuth oxo citrate and its application for decolorization of Reactive Blue 19: kinetic study, *6th International Congress on Engineering, Environment and Materials in Processing Industry*, Jahorina, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina, Proceedings 487–495, 11–13 March 2019. ISBN 978-99955-81-28-2, UDK 502.171:677.047, <https://doi.org/10.7251/EEMEN1901487N>.

5.4. Kostić M., Radović-Vučić M., Petrović M., **Najdanović S.**, Velinov N., Bojić D., Bojić A., Organic dye removal from aqueous solutions by ultrasound synthesized layered Mg/Co/Al double hydroxide, *27th International Conference Ecological Truth and Environmental Research – EcoTER'19*, Proceedings 78–83, Bor, Republic of Serbia, 18–21 June 2019. ISBN 978-86-6305-097-6

5.5. Petrović M., **Najdanović S.**, Radović-Vučić M., Kostić M., Mitrović J., Velinov N., Bojić A., Electrochemical oxidative degradation of two synthetic dyes in water by electrosynthesized Ti/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anode, *27th International Conference Ecological Truth and Environmental Research – EcoTER'19*, Proceedings 205–209, Bor, Republic of Serbia, 18–21 June 2019. ISBN 978-86-6305-097-6

5.6. Radović Vučić M, Velinov N., Petrović M., **Najdanović S.**, Mitrović J., Bojić D., Bojić A., Reactive dye contaminated water treated by photo driven advanced oxidation processes, *28th International Conference Ecological Truth and Environmental Research – EcoTER'20*, Proceedings 160–164, Kladovo, Republic of Serbia, 16–19 June 2020. ISBN 978-86-6305-104-1

5.7. Petrović M., Velinov N., Radović Vučić M., **Najdanović S.**, Kostić M., Mitrović J., Bojić A., A novel stainless steel/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrode for electrochemical degradation of textile dye, *28th International Conference Ecological Truth and Environmental Research – EcoTER'20*, Proceedings 165–170, Kladovo, Republic of Serbia, 16–19 June 2020. ISBN 978-86-6305-104-1

## 6. Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

6.1. Bojic A., Mitrovic J., Radovic M., Bojic D, Velinov N., **Najdanovic S.**, Degradation of metamizole in synthetic wastewater by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes, *44th*

*World Chemistry Congress IUPAC 2013*, Proceedings 574, Istanbul, Turkey, 11–16. August 2013.

6.2. Velinov N., **Najdanović S.**, Radović M., Mitrović J., Kostić M., Bojić D., Bojić A., Removal of cyprodinil from water by *Lagenaria vulgaris* shell- $\text{Al}_2\text{O}_3$  biosorbent, *Green Development, Infrastructure, Technology – GREDIT 2016*, Proceedings 166–167, Skopje, Republic of Macedonia, 31. March – 02. April 2016. ISBN 978-608-4624-22-6

6.3. Velinov N., **Najdanović S.**, Radović M., Mitrović J., Kostić M., Bojić D., Bojić A., Removal of cyprodinil from water by *Lagenaria vulgaris* shell- $\text{Al}_2\text{O}_3$  biosorbent, *GREDIT 2016 – Green Development, Infrastructure, Technology*, Proceedings 166–167, Skopje, Republic of Macedonia, 31. March – 02. April 2016. ISBN 978-608-4624-22-6

6.4. \***Najdanović S.**, Petrović M., Velinov N., Mitrović J., Radović M., Bojić D., Bojić A., Electrochemical synthesis of basic bismuth nitrate highly efficient sorbent for textile dye removal, *GREDIT 2016 - Green development, infrastructure, technology*, Skopje, Macedonia, 31. March - 02. April 2016., 252, ISBN 978-608-4624-22-6.

6.5. Mitrović J., Radović M., Velinov N., **Najdanović S.**, Kostić M., Bojić D., Bojić A., Hydroxyl radicals based degradation of pharmaceutical ranitidine hydrochloride in aqueous medium, *24th Congress of chemists and technologists of Macedonia, 2016, Society of chemists and technologists of Macedonia*, Proceedings 183–183, Ohrid, Republic of Macedonia, 11–14. September 2016. ISBN 978-9989-760-13-6.

6.6. Velinov N., **Najdanović S.**, Radović M., Mitrović J., Kostić M., Bojić D., Bojić A., Kinetic and isotherm studies for DBS biosorption from aqueous solution by LVB- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *24th Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, 2016, Society of Chemists and Technologists of Macedonia*, Proceedings 252–252, Ohrid, Republic of Macedonia, 11–14. September 2016. ISBN 978-9989-760-13-6

6.7. Velinov N., **Najdanović S.**, Radović M., Mitrović J., Kostić M., Bojić D., Bojić A., Biosorption of Chromium(VI) by chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *6<sup>th</sup> International Conference "Protection of Natural Resources and Environmental Management: The Main Tools for Sustainability" - PRONASEM 2016*, Proceedings 87–88, Bucharest, Romania, 11–13. November 2016. ISBN 978-606-8066-53-0

6.8. Velinov N., **Najdanović S.**, Radović M., Mitrović J., Kostić M., Bojić D., Bojić A., Biosorption of Loperamide from water by *Lagenaria vulgaris* shell chemically



modified with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: kinetic and isotherms studies, *European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes-EUROMAT 2017*, Proceedings B6-P-TUE-P1-26, Thessaloniki, Greece, 17–22. September.2017.

6.9. Velinov N., **Najdanović S.**, Radović M., Mitrović J., Kostić M., Bojić D., Bojić A., Optimization of parameters for loperamide biosorption onto lignocellulosic-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid, *GREDIT 2018 – Green Development, Green Infrastructure, Green Technology*, Skopje, Macedonia, Proceedings 222–223, 22–25. March 2018. ISBN 978-608-4624-27-1.

6.10. \***Najdanović S.**, Petrović M., Kostić M., Radović M., Bojić D., Bojić A., A New Approach in Synthesis of Highly Efficient Sorbent [Bi<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> · 2H<sub>2</sub>O]: Electrodeposition from Ethanol Solution Followed by Thermal Treatment, *The 69<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Proceedings S14-045, Bologna, Italy, 02–07. September 2018.

6.11. Velinov N., Petrović M., **Najdanović S.**, Mitrović J., Antonijević M., Bojić A., Effect of Current Density on Morphology and Chemical Composition of Electrosynthesized Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coat-based Anode and Its Use for Electrochemical Decolorization of Crystal Violet, *The 69<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Proceedings S14-053, Bologna, Italy, 02–07. September 2018.

6.12. Kostić M., **Najdanović S.**, Velinov N., Radović M., Mitrović J., Bojić D., Bojić A., Removal of textile dye Reactive Blue 19 from water by new mesoporous metal sorbent, *25<sup>th</sup> Congress of chemists and technologists of Macedonia, 2018, Society of chemists and technologists of Macedonia*, Proceedings 93–93, Ohrid, Republic of Macedonia, 19–22. September 2018. ISBN 978-9989-760-16-7. Oral presentations - M. Kostić.

6.13. Velinov N., **Najdanović S.**, Radović M., Mitrović M., Kostić M., Bojić D., Bojić A., Effect of Initial pH on the Removal of Textile Dye RB19 from Water by Lignocellulosic-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Biosorbent, *3<sup>rd</sup> International Congress of Chemists and Chemical Engineers of Bosnia and Herzegovina*, Proceedings 83–83, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, 19–21. October 2018. Print ISSN: 0367-4444, Online ISSN: 2232-7266.

6.14. \*Bojić A., **Najdanović S.**, Petrović M., Kostić M., Bojić D., Mitrović J., Velinov N., Basic Bismuth Nitrate Sorbent Synthesised by Electrochemical Procedure: Characterization and Isothermal Studies of Adsorption of Reactive Orange 16, *70<sup>th</sup>*

*Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Proceedings s10-002, Durban, South Africa, 4-9. August 2019.

6.15. Petrović M., **Najdanović S.**, Kostić M., Radović-Vučić M., Bojić D., Bojić A., One Step Electrochemical Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Mono-phase Molybdenum (IV) Oxide, *70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Proceedings s10-008, Durban, South Africa, 4-9. August 2019.

6.16. Velinov N., Petrović M., **Najdanović S.**, Kostić M., Radović Vučić M., Bojić D., Bojić A., Photocatalytic Activity of Electrochemically Prepared Orthorhombic MoO<sub>3</sub>, *71th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Proceedings s12-085, Belgrade, Serbia, 30. August – 4. September 2020.

6.17. \***Najdanović S.**, Petrović M., Velinov N., Mitrović J., Kostić M., Radović Vučić M., Bojić A., Electrochemical Synthesis of [Bi<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O by Electrodeposition from Water and Ethanol Bi<sup>3+</sup> Solutions and Comparison of their Sorption Performance for Removal of Reactive Blue 19 from Water, *71th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Proceedings s12-076, Belgrade, Serbia, 30. August – 4. September 2020.

6.18. Petrović M., **Najdanović S.**, Velinov N., Mitrović J., Radović Vučić M., Bojić D., Bojić A., One Step Electrochemical Synthesis, Characterization and Plasma Catalytic Activity of Molybdenum Zinc Oxide, *71th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Proceedings s12-082, Belgrade, Serbia, 30. August – 4. September 2020.

## 7. Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (M63)

7.1. Velinov N., **Najdanović S.**, Mitrović J., Radović M., Bojić D., Bojić A., Uticaj nižih karboksilnih kiselina na degradaciju tekstilne boje UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom, *41. godišnja konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda "VODA 2012"*, Proceedings 327–332, Divčibare, Serbia, 5–7. June 2012. ISBN 978-86-904241-9-1.

7.2. Velinov N., Petrović M., **Najdanović S.**, Mitrović J., Radović M., Bojić D., Bojić A., Removal of Cr(VI) from water by *Lagenaria vulgaris* shell-ZrO<sub>2</sub> biosorbent, *51st Meeting of Serbian Chemical Society*, Proceedings 63–66, Niš, Serbia, 5–7 June 2014. ISBN 978-86-7132-055-9.

**8. Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M64)**

- 8.1. **Najdanović S.**, Ranić Đ., Dabić P., Arsović M., Schwarzbauer J., Non-target screening of organic pollutants in the Danube and Sava rivers, *6<sup>th</sup> Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem 2013*, Proceedings 314-315, Vršac, Serbia, 21–24. May 2013. ISBN 978-86-7132-052-8.
- 8.2. Velinov N., **Najdanović S.**, Mitrović J., Radović M., Kostić M., Bojić D., Bojić A., Effect of initial pH on the removal of DBS from water by *Lagenaria vulgaris* shell- $\text{Al}_2\text{O}_3$  biosorbent, *7<sup>th</sup> Symposium Chemistry and Environmental Protection "EnviroChem"*, Proceedings 381–382, Palić, Serbia, 09–12. June 2015. ISBN 978-86-7132-058-0
- 8.3. \***Najdanović S.**, Velinov N., Mitrović J., Radović M., Petrović M., Bojić D., Bojić A., Synthesis of photocatalyst bismuth-citrate with sol-gel process for photocatalytic decolorization of textile dye RB19, *7<sup>th</sup> Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem 2015*, Proceedings 389–390, Palić, Serbia, 09–12. June 2015. ISBN 978-86-7132-058-0.
- 8.4. Kostić M., Radović M., Mitrović J., Velinov N., **Najdanović S.**, Bojić D., Bojić A., Biosorption of Cd(II) ions by Plum kernel (*Prunus domestica*), *12<sup>th</sup> Symposium "Novel technologies and economic development"*, Proceedings 139–139, Leskovac, Serbia, 20–21. October 2017. ISBN 978-86-89429-22-0
- 8.5. Velinov N., **Najdanović S.**, Radović M., Mitrović J., Kostić M., Bojić D., Bojić A., Kinetic and isotherm studies for cyprodinil biosorption from aqueous solution by LVB- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *12<sup>th</sup> Symposium "Novel technologies and economic development"*, Proceedings 138–138, Leskovac, Serbia, 20–21. October 2017. ISBN 978-86-89429-22-0
- 8.6. Mitrović J., Radović M., **Najdanović S.**, Velinov N., Bojić D., Bojić A., Photochemical degradation of textile dye C.I. Reactive Blue 19 in a continuous photoreactor by means of sulfate radicals, *8<sup>th</sup> Symposium Chemistry and Environmental Protection - EnviroChem*, Proceedings 49–50, Kruševac, Serbia, 30. May – 1. June 2018. ISBN 978-86-7132-068-9.
- 8.7. Mitrović J., Radović Vučić M., Kostić M., Velinov N., **Najdanović S.**, Bojić D., Bojić A., Degradation of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by UV-activated

persulfate, *13th Symposium “Novel technologies and economic development”*, Proceedings 149–149, Leskovac, Serbia, 18–19. October 2019. ISBN 978-86-89429-35-0.

## **9 Izjave autora**

## **ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ**

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

**Електрохемијска и хемијска синтеза и карактеризација катализатора и сорбената на бази једињења бизмута и њихова примена у третману воде**

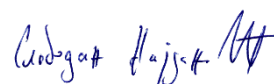
која је одбрањена на Природно-математичком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио ауторска права, нити злоупотребио интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 18.01.2021. год.

Потпис аутора дисертације:



---

Слободан М. Најдановић

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ЕЛЕКТРОНСКОГ И ШТАМПАНОГ ОБЛИКА  
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Наслов дисертације:

**Електрохемијска и хемијска синтеза и карактеризација катализатора и сорбената на  
бази једињења бизмута и њихова примена у третману воде**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, који сам предао за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 18.01.2021. год.

Потпис аутора дисертације:



---

Слободан М. Најдановић

### ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

**Електрохемијска и хемијска синтеза и карактеризација катализатора и сорбената на бази једињења бизмута и њихова примена у третману воде**

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучо.

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

У Нишу, 18.01.2021. год.

Потпис аутора дисертације:



Слободан М. Најдановић