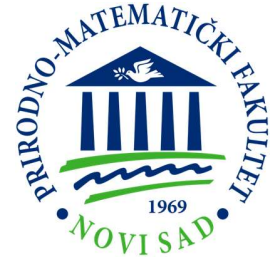




UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU
I ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE



ADSORPCIONO PONAŠANJE ODABRANIH TEŠKIH METALA NA OKSIDOVANIM VIŠESLOJNIM UGLJENIČNIM NANOCEVIMA

- DOKTORSKA DISERTACIJA -

Mentor:
Prof. dr Snežana Maletić

Kandidat:
MSc Marko Šolić

Novi Sad, 2023. godine

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA¹

Vrsta rada:	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora:	Marko Šolić
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje, institucija):	dr Snežana Maletić, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu
Naslov rada:	Adsorpciono ponašanje odabranih teških metala na oksidovanim višeslojnim ugljeničnim nanocevima
Jezik publikacije (pismo):	Srpski (latinica)
Fizički opis rada:	Uneti broj: Stranica - 114 Poglavlja - 6 Referenci - 187 Tabela - 17 Slika - 32 Grafikona - 0 Priloga - 0
Naučna oblast:	Zaštita životne sredine
Uža naučna oblast (naučna disciplina):	Zaštita životne sredine
Ključne reči / predmetna odrednica:	adsorpcija, teški metali, oksidovane višeslojne ugljenične nanocevi, tretman vode, uslovi adsorpcije, adsorpcioni mehanizam
Rezime na jeziku rada:	<p>Svođenje sadržaja teških metala na zakonski propisane nivoe, bez obzira da li je reč o otpadnim ili pak vodama već prisutnim u okolini, a namenjenim ljudskoj upotrebi, zadatak je od prioritnog značaja, kako sa ekološkog, tako i sa stanovišta bezbednosti javnog zdravlja. Premda su za potrebe usklađivanja sa prethodno pomenutim, za očekivati je sve strožijim normama, do danas predlagana brojna rešenja, među kojima po većini relevantnih kriterijuma prednjače ona zasnovana na procesu adsorpcije, nesporno je da prostora za napredak na datom polju još uvek postoji, i to prevashodno kroz razvoj i sagledavanje delotvornosti sofisticiranih materijala, u poređenju sa konvencionalnim konkurentima, potencijalno superiornijih adsorpcionih karakteristika.</p> <p>Oslanjajući se na upravo iznetu konstataciju, ustanovljeni su i ciljevi ove doktorske disertacije, usredsređeni na sledeće: pronalaženje adsorpcione učinkovitosti dva tipa oksidovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi (oxMWCNT), formiranih izvođenjem odgovarajućeg</p>

¹ Autor doktorske disertacije potpisao je i priložio sledeće Obrasce:

5b – Izjava o autorstvu;

5v – Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije i o ličnim podacima;

5g – Izjava o korišćenju.

Ove Izjave se čuvaju na fakultetu u štampanom i elektronskom obliku i ne koriče se sa tezom.

postupka modifikacije tokom 3 (oxMWCNT3h), odnosno 6 h (oxMWCNT6h), pri obradi vodenih medijuma obogaćenih relativno niskim koncentracijama odabranih teških metala (Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ili Cr(VI); $\leq 5 \text{ mg L}^{-1}$), praćenje učesća i mere eventualne uslovljenosti adsorpcione efikasnosti oxMWCNT od trajanja realizovanog koraka oksidacije i predlaganje mehanizama odgovornih za ustanovljeno ponašanje sučeljavanih parova od interesa. U svrhu postizanja triju definisanih zadataka, najpre je pristupljeno određivanju morfoloških, teksturalnih i termalnih osobina, kao i hemijskih svojstava površina oxMWCNT3h i oxMWCNT6h, posredstvom narednih tehnika: SEM-EDS, TEM, FT-IR, TGA-MS, Boehm-ove titracije, pH drift procedure i strukturne analize njihovih pora i specifičnih površina. Ispitivani predstavnici oxMWCNT zatim su primenjivani u okviru različito koncipiranih adsorpcionih eksperimenata, postavljanih zarad identifikacije obrazaca, ali i uzroka evidentiranih odgovora deset posmatranih sistema na promene kontaktnog perioda konfrontiranih faza, početne koncentracije adsorbata, temperature, pH vrednosti i jonske jačine tečnih disperzija.

Podaci proistekli iz implementiranih metoda karakterizacije sagledavanih oxMWCNT ukazuju da je reč o dvama adekvatno prečišćenim, uspešno funkcionalizovanim i generalno veoma sličnim nanomaterijalima, od kojih po ukupnom sadržaju kiselih kiseoničnih grupa ipak donekle prednjače oxMWCNT6h. Adsorpciona ravnoteža u svim obuhvaćenim M(II) slučajevima nastupa izrazito brzo, praktično već po okončanju prvih 5 min, što je u potpunoj suprotnosti sa Cr(VI) izvedbama, odlikovanim pojavom ovakvog stanja tek nakon 72, tj. 96 h, i to u zavisnosti da li ulogu adsorbenta igra oxMWCNT3h ili oxMWCNT6h. Širina upravo istaknutih vremenskih intervala ograničila je mogućnost smislenog modelovanja adsorpcione kinetike isključivo na oxMWCNT/Cr(VI) probe, u datom smislu najprikladnije opisane funkcijom Elovich-evog oblika. Rast početne koncentracije obrađivanih teških metala pozitivno se odražava na ukupne nivoe uklanjanja istih, a odgovarajuće adsorpcione izoterme ispoljavaju visoku saglasnost sa izrazima Freundlich-ovog, Langmuir-ovog, Dubinin-Radushkevich-evog i Temkin-ovog tipa. Adsorpcioni kapaciteti i afiniteti primenjivanih nanocevi ka članovima praćenog M(II) skupa grade sledeće, identične trendove: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)}$ i $\text{oxMWCNT6h} > \text{oxMWCNT3h}$, dok se u odnosu na Cr(VI) pozicioniraju tako da se značajnija razlika opaža samo po pitanju poslednje od prethodno navedenih veličina, i to u korist oxMWCNT6h. Povećanje temperature, ukoliko se zanemari par izuzetaka, ne narušava gore iznete obrasce, unutar kojih adsorpcioni kapaciteti ispitivanih oxMWCNT obično bivaju poboljšani. Pad kiselosti sredine ima za posledicu intenzivizaciju stepena usvajanja M(II) predstavnika, i obrnuto, već pri prekoračenju pH $\sim 3,00$ rezultuje smanjenjem obima izdvajanja Cr(VI). Rast jonske jačine, u slučaju svih analiziranih sistema, nepovoljno utiče na delotvornost upotrebljivanih oxMWCNT. Sudeći na osnovu ovde predočenih, ali i konstatacija izvedenih iz vrednosti parametara pome-

	<p>nutih kinetičkih i ravnotežnih matematičkih modela, posmatrani adsorpcioni procesi mogu se opisati kao favorizabilni, egzotermni i prevashodno indukovani pojavom elektrostatičkog, tj. spoljno-sfernog kompleksiranja, ostvarivanog, uz redukciju Cr(VI)/Cr(III) konverziju, na relaciji kompatibilnih formi adsorbovanih vrsta i kiseoničnih funkcionalnih grupa, smeštenih na energetski heterogenim površinama sagledavanih oxMWCNT. Kako rezultati obuhvaćeni ovom doktorskom disertacijom pokazuju, oxMWCNT3h i oxMWCNT6h poseduju visok potencijal za obradu vodenih medijuma onečišćenih relativno niskim koncentracijama Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ili Cr(VI), a da li će, i eventualno u kojoj meri, isti biti ispunjen sada prvenstveno zavisi od nekih drugih aspekata njihove proizvodnje i primene.</p>
Datum prihvatanja teme od strane nadležnog veća:	28. 11. 2019.
Datum odbrane (popunjava odgovarajuća služba):	
Članovi komisije: (titula, ime, prezime, zvanje, institucija):	<p>Predsednik: dr Srđan Rončević, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>Član: dr Snežana Maletić, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>Član: dr Marijana Kragulj Isakovski, vanredni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>Član: dr Marija Milanović, vanredni profesor, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu</p>
Napomena:	/

KEY WORD DOCUMENTATION²

Document type:	Doctoral dissertation
Author:	Marko Šolić
Supervisor (title, first name, last name, position, institution):	Dr. Snežana Maletić, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad
Thesis title:	Adsorption behavior of selected heavy metals on oxidized multiwalled carbon nanotubes
Language of text (script):	Serbian (Latin)
Physical description:	Number of: Pages - 114 Chapters - 6 References - 187 Tables - 17 Illustrations - 32 Graphs - 0 Appendices - 0
Scientific field:	Environmental protection
Scientific subfield (scientific discipline):	Environmental protection
Subject, Key words:	adsorption, heavy metals, oxidized multiwalled carbon nanotubes, water treatment, adsorption conditions, adsorption mechanism
Abstract in English language:	Reducing the content of heavy metals to legally prescribed levels, re- gardless of whether it is in waste water or water already present in the environment and intended for human use, is a task of priority impor- tance, both from an ecological and public health safety point of view. Although for the purposes of harmonizing with the previously men- tioned, and expected to be increasingly strict norms, numerous solu- tions have been proposed to date, among which, the leading ones according to most relevant criteria, are those based on the adsorption process, it is indisputable that there is still room for progress in this field, primarily through the development and assessment of the effec- tiveness of sophisticated materials, with potentially superior adsorption characteristics, compared to conventional competitors. Relying on the statement just made, the aims of this doctoral disserta- tion were set, focused on the following: investigating the adsorption

² The author of doctoral dissertation has signed the following Statements:

5b – Statement on the authority;

5v – Statement that the printed and e-version of doctoral dissertation are identical and about personal data;

5g – Statement on copyright licenses.

The paper and e-versions of Statements are held at the faculty and are not included into the printed thesis.

efficiency of two types of oxidized multi-walled carbon nanotubes (oxMWCNT), produced by carrying out the appropriate modification procedure during 3 (oxMWCNT3h) or 6 h (oxMWCNT6h), when processing aqueous media enriched with relatively low concentrations of selected heavy metals (Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) or Cr(VI); $\leq 5 \text{ mg L}^{-1}$), examining the existence and magnitude of the possible conditioning of the oxMWCNTs adsorption efficiency by the duration of the realized oxidation step and proposing the mechanisms responsible for the observed behavior of the interfacing adsorption pairs. In order to achieve the three defined tasks, the first step was to determine the morphological, textural and thermal properties, as well as the chemical characteristics of the oxMWCNT3h and oxMWCNT6h surfaces, using the following techniques: SEM-EDS, TEM, FT-IR, TGA-MS, Boehm titration, pH drift procedure and structural analysis of their pores and specific surface areas. The tested oxMWCNTs were then subjected to differently designed adsorption experiments, set up for the purpose of identifying patterns, but also the causes of the recorded responses of the ten considered systems to changes in the contact time of confronted phases, initial adsorbate concentration, temperature, pH value and ionic strength of liquid dispersions.

The data derived from the implemented characterization methods of the analyzed oxMWCNTs indicate that these are two suitably purified, successfully functionalized and generally very similar nanomaterials, of which oxMWCNT6h has a certain advantage in terms of the total acidic oxygen groups content. The adsorption equilibrium in all included M(II) cases develops extremely quickly, almost immediately after the end of the first 5 min, which is in complete contrast to Cr(VI) systems, characterized by the occurrence of the above-specified state only after 72, i.e. 96 h, depending on whether oxMWCNT3h or oxMWCNT6h was used as the adsorbent. The duration of these time intervals restricted the possibility of meaningful application of adsorption kinetics modeling exclusively to oxMWCNT/Cr(VI) variants, in the given sense most appropriately described by the Elovich equation. The increase in the initial concentration of selected heavy metals has a positive influence on their overall removal levels, and the corresponding adsorption isotherms show a high agreement with Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich and Temkin type expressions. The adsorption capacities and affinities of the applied nanotubes towards the tested M(II) set form the following, identical trends: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)}$ and $\text{oxMWCNT6h} > \text{oxMWCNT3h}$, while in relation to Cr(VI) they are positioned in such a way that a more significant difference is observed only in regard to the last of the noted quantities, and that in favor of oxMWCNT6h. The increase in temperature, with only several exceptions, does not interfere with the patterns presented above, within which the adsorption capacities of the examined oxMWCNTs are mostly improved. A decrease in the liquid phase acidity results in an intensification of the M(II) adsorption degree, and vice versa, immediately after exceeding $\text{pH} \sim 3.00$, it causes a weakening of

	<p>Cr(VI) removal. Increasing the ionic strength, in the case of all analyzed systems, adversely affects the effectiveness of the investigated oxMWCNTs. Judging on the basis of the statements presented here, as well as the findings derived from the parameter values of the previously mentioned kinetic and equilibrium mathematical models, the observed adsorption processes can be described as favorable, exothermic and dominantly driven by the occurrence of electrostatic, that is outer-sphere complexation, taking place, along with reductive Cr(VI)/Cr(III) conversion, between compatible forms of selected heavy metals and oxygen-rich functional groups, positioned on the energetically heterogeneous surfaces of the tested oxMWCNTs. As the results included in this doctoral dissertation show, oxMWCNT3h and oxMWCNT6h have a high potential for treating water media polluted with relatively low concentrations of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) or Cr(VI), and whether, and eventually to what extent, it will be fulfilled now primarily depends on some other aspects of their production and application.</p>
Accepted on Scientific Board on:	28.11.2019
Defended (Filled by the faculty service):	
Thesis Defend Board (title, first name, last name, position, institution):	<p>President: Dr. Srđan Rončević, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Member: Dr. Snežana Maletić, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Member: Dr. Marijana Kragulj Isakovski, Associate Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Member: Dr. Marija Milanović, Associate Professor, Faculty of Technology, University of Novi Sad</p>
Note:	/

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija realizovana je u Laboratoriji za zaštitu životne sredine „Docent dr Milena Dalmacija“, na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Istraživanja obuhvaćena predočavanom doktorskom disertacijom, u periodu od 2015. do 2019. godine, sprovedena su kao deo projekta „Unapređenje tehnologija i remedijacije sedimenta u cilju zaštite voda“ (TR37004; funkciju rukovodioca obavljao je prof. dr Srđan Rončević), finansiranog od strane Ministarstva nauke, prosvete i tehnološkog razvoja Republike Srbije, da bi u narednom periodu bila realizovana u okviru programa pod brojem: 451-03-9/2021-14/200125, raspisanog od strane prethodno navedenog ministarstva.

Ovim putem najpre želim da izrazim posebnu zahvalnost mentoru prof. dr Snežani Maletić na poverenju, razumevanju, podršci i savetima koje mi je nesebično pružala kako tokom studija, tako i prilikom svih faza izrade doktorske disertacije.

Krajnje veliku zahvalnost dugujem prof. dr Srđanu Rončeviću, prof. dr Jeleni Tričković, prof. dr Marijani Kragulj Isakovski i prof. dr Mariji Milanović na predanosti, ispravkama, sugestijama i uopšte neizmerno značajnom doprinosu vrednosti samog rada.

Izuzetno veliku zahvalnost na izdvojenom vremenu, odgovorima na brojna pitanja, predlozima, pruženom znanju i uvek neuzdržanoj pomoći želeo bih da uputim prof. dr Malcolm-u Watson-u.

Na angažovanju u okviru karakterizacije dvaju ispitivanih materijala srdačno se zahvaljujem dr Goranu Kitiću, doc. dr Branku Kordiću, prof. dr Berti Barta Holló, prof. dr Đurđi Kerkez, kao i dr Aleksandri Kulić Mandić.

Osnovu za izradu ove doktorske disertacije, što će reći znanje usvojeno tokom sva tri stepena studija, dugujem svim članovima nastavnog osoblja od kojeg sam imao privilegiju da učim i na taj način napredujem.

Duboko se zahvaljujem studentima osnovnih i master akademskih studija na pomoći u okviru sprovođenja eksperimentalnog dela doktorske disertacije.

Veliko hvala na razumevanju, podršci i motivaciji za vreme pređašnjih godina upućujem svim kolegama i prijateljima.

Bežeći od povodljive patetike i hladne formalnosti, upućujem ti jedno, veliko, volim te Aki.

Daleko najveću zahvalnost što su oduvek činili da se sve one neizrecive, najplemenitije stvari koje život čine u mom slučaju podrazumevaju, dugujem majci i ocu, Nataši i Dražanu.

Autor

LISTA SKRAĆENICA

Skraćenica	Naziv na srpskom i engleskom jeziku
a.u.	Proceduralno definisana jedinica (eng. Arbitrary Unit)
ATSDR	Agencija za toksične supstance i registar bolesti (eng. Agency for Toxic Substances and Disease Registry)
BET	Brunauer-Emmett-Teller Model /
BJH	Barrett-Joyner-Halenda Model /
CCVD	Katalitička hemijska depozicija iz parne faze (eng. Catalytic Chemical Vapor Deposition)
c-MWCNT	Višeslojne ugljenične nanocevi koncentrične teksture (eng. Concentric Multi-Walled Carbon Nanotubes)
CNT	Ugljenične nanocevi (eng. Carbon Nanotubes)
D-R	Dubinina-Radushkevich /
DTG	Diferencijalna termogravimetrijska kriva (eng. Differential Thermogravimetric Curve)
FT-IR	Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (eng. Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
h-MWCNT	Višeslojne ugljenične nanocevi teksture riblja kost (eng. Herringbone Multi-Walled Carbon Nanotubes)
HPLC	Tečna hromatografija pod visokim pritiskom (eng. High Performance Liquid Chromatography)
ICP-MS	Masena spektrometrija sa indukovanom kuplovanom plazmom (eng. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
IUPAC	Međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju (eng. International Union of Pure and Applied Chemistry)
MCL	Maksimalni nivo kontaminanta (eng. Maximum Contaminant Level)
MID	Režim višestruke detekcije jona (eng. Multiple Ion Detection Mode)

Skraćenica	Naziv na srpskom i engleskom jeziku
MWCNT	Višeslojne ugljenične nanocevi (eng. Multi-Walled Carbon Nanotubes)
OMWCNT	Originalne višeslojne ugljenične nanocevi (eng. Original Multi-Walled Carbon Nanotubes)
oxMWCNT	Oksidovane višeslojne ugljenične nanocevi (eng. Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes)
pH_{pzc}	Tačka nultog naelektrisanja (eng. Point of Zero Charge)
SEC	Ekskluziona hromatografija (eng. Size Exclusion Chromatography)
SEM-EDS	Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (eng. Scanning Electron Microscopy Coupled with Energy Dispersive Spectroscopy)
SWCNT	Jednoslojne ugljenične nanocevi (eng. Single-Walled Carbon Nanotubes)
TEM	Transmisiona elektronska mikroskopija (eng. Transmission Electron Microscopy)
TGA-MS	Termalna gravimetrijska analiza kuplovana sa masenom spektrometrijom (eng. Thermogravimetric Analysis Coupled with Mass Spectrometry)
UNEP	Program Ujedinjenih nacija za životnu sredinu (eng. United Nations Environment Programme)
US EPA	Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Država (eng. United States Environmental Protection Agency)
WHO	Svetska zdravstvena organizacija (eng. World Health Organization)
WWC	Svetski savet za vode (eng. World Water Council)

SADRŽAJ

REZIME.....	I
ABSTRACT.....	III
1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1. Teški metali.....	4
2.2. Ugljениčne nanocevi	7
2.2.1. Osnovna strukturalna svojstva	7
2.2.2. Postupci sinteze	13
2.2.3. Postupci prečišćavanja	21
2.2.4. Postupci unapređenja disperzibilnosti.....	24
2.3. Adsorpcija.....	32
2.3.1. Adsorpciona kinetika: teorijska osnova i modelovanje.....	36
2.3.2. Ravnotežne adsorpcione izoterme: definicija, značaj i modelovanje	42
2.3.3. Adsorpciona termodinamika: značaj i računski postupci.....	46
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	49
3.1. Metodologija istraživanja	49
3.2. Reagensi i adsorbenti	49
3.3. Karakterizacija adsorbenata.....	50
3.4. Adsorpcioni eksperimenti	52
4. REZULTATI I DISKUSIJA	55
4.1. Karakterizacija adsorbenata - faza I.....	55
4.2. Adsorpcioni eksperimenti - faza II	64
4.2.1. Uticaj kontaktnog vremena - faza IIa.....	64
4.2.2. Uticaj početne koncentracije adsorbata - faza IIb	69
4.2.3. Uticaj temperature - faza IIb	78
4.2.4. Uticaj pH vrednosti - faza IIb.....	85
4.2.5. Uticaj jonske jačine - faza IIb	91
5. ZAKLJUČAK	94
6. LITERATURA.....	97

REZIME

Svođenje sadržaja teških metala na zakonski propisane nivoe, bez obzira da li je reč o otpadnim ili pak vodama već prisutnim u okolini, a namenjenim ljudskoj upotrebi, zadatak je od prioritarnog značaja, kako sa ekološkog, tako i sa stanovišta bezbednosti javnog zdravlja. Premda su za potrebe usklađivanja sa prethodno pomenutim, za očekivati je sve strožijim normama, do danas predlagana brojna rešenja, među kojima po većini relevantnih kriterijuma prednjače ona zasnovana na procesu adsorpcije, nesporno je da prostora za napredak na datom polju još uvek postoji, i to prevashodno kroz razvoj i sagledavanje delotvornosti sofisticiranih materijala, u poređenju sa konvencionalnim konkurentima, potencijalno superiornijih adsorpcionih karakteristika.

Oslanjajući se na upravo iznetu konstataciju, ustanovljeni su i ciljevi ove doktorske disertacije, usredsređeni na sledeće: pronalaženje adsorpcione učinkovitosti dva tipa oksidovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi (oxMWCNT), formiranih izvođenjem odgovarajućeg postupka modifikacije tokom 3 (oxMWCNT3h), odnosno 6 h (oxMWCNT6h), pri obradi vodenih medijuma obogaćenih relativno niskim koncentracijama odabranih teških metala (Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ili Cr(VI); $\leq 5 \text{ mg L}^{-1}$), praćenje učešća i mere eventualne uslovljenosti adsorpcione efikasnosti oxMWCNT od trajanja realizovanog koraka oksidacije i predlaganje mehanizama odgovornih za ustanovljeno ponašanje sučeljavanih parova od interesa. U svrhu postizanja triju definisanih zadataka, najpre je pristupljeno određivanju morfoloških, teksturalnih i termalnih osobina, kao i hemijskih svojstava površina oxMWCNT3h i oxMWCNT6h, posredstvom narednih tehnika: SEM-EDS, TEM, FT-IR, TGA-MS, Boehm-ove titracije, pH drift procedure i strukturne analize njihovih pora i specifičnih površina. Ispitivani predstavnici oxMWCNT zatim su primenjivani u okviru različito koncipiranih adsorpcionih eksperimenata, postavljanih zarad identifikacije obrazaca, ali i uzroka evidentiranih odgovora deset posmatranih sistema na promene kontaktnog perioda konfrontiranih faza, početne koncentracije adsorbata, temperature, pH vrednosti i jonske jačine tečnih disperzija.

Podaci proistekli iz implementiranih metoda karakterizacije sagledavanih oxMWCNT ukazuju da je reč o dvama adekvatno prečišćenim, uspešno funkcionalizovanim i generalno veoma sličnim nanomaterijalima, od kojih po ukupnom sadržaju kiselih kiseoničnih grupa ipak donekle prednjače oxMWCNT6h. Adsorpciona ravnoteža u svim obuhvaćenim M(II) slučajevima nastupa izrazito brzo, praktično već po okončanju prvih 5 min, što je u potpunoj suprotnosti sa Cr(VI) izvedbama, odlikovanim pojavom ovakvog stanja tek nakon 72, tj. 96 h, i to u zavisnosti da li ulogu adsorbenta igra oxMWCNT3h ili oxMWCNT6h. Širina upravo istaknutih vremenskih intervala ograničila je mogućnost smislenog modelovanja adsorpcione kinetike isključivo na oxMWCNT/Cr(VI) probe, u datom smislu najprikladnije opisane funkcijom Elovich-evog oblika. Rast početne koncentracije obrađivanih teških metala pozitivno se odražava na ukupne nivoe uklanjanja istih, a odgovarajuće adsorpcione izoterme ispoljavaju visoku saglasnost sa izrazima Freundlich-ovog, Langmuir-ovog, Dubinin-Radushkevich-evog i Temkin-ovog tipa. Adsorpcioni kapaciteti i afiniteti primenjivanih nanocevi ka članovima praćenog M(II) skupa grade sledeće, identične trendove: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)}$ i $\text{oxMWCNT6h} > \text{oxMWCNT3h}$, dok se u odnosu na Cr(VI) pozicioniraju tako da se značajnija razlika opaža samo po pitanju poslednje od prethodno navedenih veličina, i to u korist oxMWCNT6h. Povećanje temperature, ukoliko se zanemari par izuzetaka, ne narušava gore iznete

obrasce, unutar kojih adsorpcioni kapaciteti ispitivanih oxMWCNT obično bivaju poboljšani. Pad kiselosti sredine ima za posledicu intenzivizaciju stepena usvajanja M(II) predstavnika, i obrnuto, već pri prekoračenju pH $\sim 3,00$ rezultuje smanjenjem obima izdvajanja Cr(VI). Rast jonske jačine, u slučaju svih analiziranih sistema, nepovoljno utiče na delotvornost upotrebljivanih oxMWCNT. Sudeći na osnovu ovde predočenih, ali i konstatacija izvedenih iz vrednosti parametara pomenutih kinetičkih i ravnotežnih matematičkih modela, posmatrani adsorpcioni procesi mogu se opisati kao favorizabilni, egzotermni i prevashodno indukovani pojavom elektrostatičkog, tj. spoljno-sfernog kompleksiranja, ostvarivanog, uz redukciju Cr(VI)/Cr(III) konverziju, na relaciji kompatibilnih formi adsorbovanih vrsta i kiseoničnih funkcionalnih grupa, smeštenih na energetski heterogenim površinama sagledavanih oxMWCNT. Kako rezultati obuhvaćeni ovom doktorskom disertacijom pokazuju, oxMWCNT3h i oxMWCNT6h poseduju visok potencijal za obradu vodenih medijuma onečišćenih relativno niskim koncentracijama Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ili Cr(VI), a da li će, i eventualno u kojoj meri, isti biti ispunjen sada prvenstveno zavisi od nekih drugih aspekata njihove proizvodnje i primene.

ABSTRACT

Reducing the content of heavy metals to legally prescribed levels, regardless of whether it is in waste water or water already present in the environment and intended for human use, is a task of priority importance, both from an ecological and public health safety point of view. Although for the purposes of harmonizing with the previously mentioned, and expected to be increasingly strict norms, numerous solutions have been proposed to date, among which, the leading ones according to most relevant criteria, are those based on the adsorption process, it is indisputable that there is still room for progress in this field, primarily through the development and assessment of the effectiveness of sophisticated materials, with potentially superior adsorption characteristics, compared to conventional competitors.

Relying on the statement just made, the aims of this doctoral dissertation were set, focused on the following: investigating the adsorption efficiency of two types of oxidized multi-walled carbon nanotubes (oxMWCNT), produced by carrying out the appropriate modification procedure during 3 (oxMWCNT3h) or 6 h (oxMWCNT6h), when processing aqueous media enriched with relatively low concentrations of selected heavy metals (Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) or Cr(VI); $\leq 5 \text{ mg L}^{-1}$), examining the existence and magnitude of the possible conditioning of the oxMWCNTs adsorption efficiency by the duration of the realized oxidation step and proposing the mechanisms responsible for the observed behavior of the interfacing adsorption pairs. In order to achieve the three defined tasks, the first step was to determine the morphological, textural and thermal properties, as well as the chemical characteristics of the oxMWCNT3h and oxMWCNT6h surfaces, using the following techniques: SEM-EDS, TEM, FT-IR, TGA-MS, Boehm titration, pH drift procedure and structural analysis of their pores and specific surface areas. The tested oxMWCNTs were then subjected to differently designed adsorption experiments, set up for the purpose of identifying patterns, but also the causes of the recorded responses of the ten considered systems to changes in the contact time of confronted phases, initial adsorbate concentration, temperature, pH value and ionic strength of liquid dispersions.

The data derived from the implemented characterization methods of the analyzed oxMWCNTs indicate that these are two suitably purified, successfully functionalized and generally very similar nanomaterials, of which oxMWCNT6h has a certain advantage in terms of the total acidic oxygen groups content. The adsorption equilibrium in all included M(II) cases develops extremely quickly, almost immediately after the end of the first 5 min, which is in complete contrast to Cr(VI) systems, characterized by the occurrence of the above-specified state only after 72, i.e. 96 h, depending on whether oxMWCNT3h or oxMWCNT6h was used as the adsorbent. The duration of these time intervals restricted the possibility of meaningful application of adsorption kinetics modeling exclusively to oxMWCNT/Cr(VI) variants, in the given sense most appropriately described by the Elovich equation. The increase in the initial concentration of selected heavy metals has a positive influence on their overall removal levels, and the corresponding adsorption isotherms show a high agreement with Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich and Temkin type expressions. The adsorption capacities and affinities of the applied nanotubes towards the tested M(II) set form the following, identical trends: Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Ni(II) and oxMWCNT6h > oxMWCNT3h,

while in relation to Cr(VI) they are positioned in such a way that a more significant difference is observed only in regard to the last of the noted quantities, and that in favor of oxMWCNT6h. The increase in temperature, with only several exceptions, does not interfere with the patterns presented above, within which the adsorption capacities of the examined oxMWCNTs are mostly improved. A decrease in the liquid phase acidity results in an intensification of the M(II) adsorption degree, and vice versa, immediately after exceeding pH ~ 3.00 , it causes a weakening of Cr(VI) removal. Increasing the ionic strength, in the case of all analyzed systems, adversely affects the effectiveness of the investigated oxMWCNTs. Judging on the basis of the statements presented here, as well as the findings derived from the parameter values of the previously mentioned kinetic and equilibrium mathematical models, the observed adsorption processes can be described as favorable, exothermic and dominantly driven by the occurrence of electrostatic, that is outer-sphere complexation, taking place, along with reductive Cr(VI)/Cr(III) conversion, between compatible forms of selected heavy metals and oxygen-rich functional groups, positioned on the energetically heterogeneous surfaces of the tested oxMWCNTs. As the results included in this doctoral dissertation show, oxMWCNT3h and oxMWCNT6h have a high potential for treating water media polluted with relatively low concentrations of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) or Cr(VI), and whether, and eventually to what extent, it will be fulfilled now primarily depends on some other aspects of their production and application.

1. UVOD

Zagađivanje akvatičnih sredina, prvenstveno onih smatranih potencijalnim resursom u sektoru vodosnabdevanja, širokim spektrom polutanata, a otuda i različitim teškim metalima, antropološki je problem od globalnog značaja, sa kojim čovečanstvo i danas ima velikih poteškoća da se izbori. Poznavajući činjenicu da će za narednih četrdeset godina brojnost populacije da se uveća za 40%, kao i da će privrede izvesnih zemalja u razvoju da ostvare rast, a da već sada, po podacima Svetske zdravstvene organizacije (eng. World Health Organization - WHO), okvirno 663 miliona ljudi nema pristup dovoljno bezbednoj vodi za piće, jasno je da urgentnost trenutnog stanja nipošto ne sme da se zanemari. Ukoliko se svemu navedenom doda i projekcija Svetskog saveta za vode (eng. World Water Council - WWC) da će do 2030. 3,9 milijardi stanovnika obitavati u oblastima odlikovanim oskudicom vode, dolazi se do zaključka da je, uz otkrivanje novih, zaštita postojećih slatkovodnih tela jedan od primarnih zadataka za zajednicu u celosti (Pendergast i Hoek, 2011; Xu i sar, 2018).

Kada je konkretno reč o teškim metalima, povišeno prisustvo istih u akvatičnim sistemima, uz inferioran doprinos pojava prirodnog porekla, posledica je rapidne urbanizacije, beskompromisne industrijalizacije (akcenat je na otpadnim vodama postrojenja namenjenih ekskavaciji i naknadnoj obradi ruda, platiranju materijala, proizvodnji baterija, đubriva, papira, pesticida i plastičnih masa, sprovođenju operacija štavljenja itd) i intenzivne poljoprivredne delatnosti. Takođe, ovde je važno naglasiti da kontaminacija vodenih sredina datom grupom polutanata, izuzev uobičajeno isticanog ispuštanja neprečišćenih ili pak nepotpuno tretiranih otpadnih voda u recipijente od interesa, potiče i od distribucije, prevashodno mobilnih oblika, razmatranih vrsta, inicijalno dospelih unutar ostalih medijuma okoline (Fu i Wang, 2011; Akpor i sar, 2014; Ihsanullah i sar, 2016; Zhu i sar, 2019).

Usled nemogućnosti podleganja procesu biodegradacije, teški metali bivaju akumulirani kako u okruženju, tako i u živim bićima (biodostupni oblici), i to na svim nivoima lanca ishrane, što je za čoveka, pozicioniranog na vrhu ove piramide, naročito zabrinjavajuća okolnost. Imajući u vidu činjenicu da većina predstavnika opisivanog skupa elemenata ispoljava veoma visoku biohemijску i fiziološku aktivnost, a da pritom samo mali broj njih, pod ograničenim uslovima, ima esencijalan značaj za funkcionisanje ljudskog organizma, nije iznenađujuće da neprikladna ekspozicija istima po pravilu kulminira manifestacijom različitih nepoželjnih efekata, npr. određenim psihološkim i neurološkim poremećajima, alergijskim reakcijama, autoimunim bolestima, disfunkcijom ćelijskih enzima, hipertenzijom itd. Upravo otuda, aktuelne zakonske regulative, pogotovo one obavezujuće za vodu namenjenu piću, ali i one definisane za otpadne vode, postavljaju zahtev svođenja sadržaja sagledanih polutanata u odgovarajućim sredinama na poprilično niske, tj. zdravstveno i ekološki bezbedne nivoe (Qu i sar, 2013; Kumari i sar, 2019; Vardhan i sar, 2019; Yadav i sar, 2019).

U svrhu sticanja kapaciteta za usklađivanje sa gore pomenutim, važno je naglasiti, sve strožijim propisima, tokom proteklih godina razvijen je niz tehnika za uklanjanje teških metala iz akvatičnih medijuma, među kojima neke od najfrekventnije praktikovanih obuhvataju hemijsku precipitaciju, ekstrakciju rastvaračima, membransku filtraciju, koagulaciju i flokulaciju, jonsku izmenu, procese elektrohemijskog tipa i adsorpciju. Svaka od prethodno istaknutih metoda karakteriše se izvesnim prednostima i nedostacima, uobičajeno procenjivanim spram investicionih i operativnih troškova, produkcije sekundarnog otpada, jednostavnosti implementacije i realizacije, selektivnosti, opsega

funkcionalnosti definisanog relevantnim parametrima obrađivanog matriksa, trajanja, efikasnosti i delotvornosti pri niskim koncentracijama razmatranih vrsta. Pretežno pozitivne, ali i mogućnost prevazilaženja pojedinih negativnih strana (npr. unapređenje selektivnosti ili smanjenje potrošnje primenjivanog adsorbenta kroz izvođenje postupaka funkcionalizacije i regeneracije, redom), čine adsorpciju naročito atraktivnim pristupom za saniranje problema od interesa (Santhosh i sar, 2016; Lu i Astruc, 2018; Vilardi i sar, 2018; Xu i sar, 2018; Al-Ghouti i sar, 2019; Almeida i sar, 2019; Maitlo i sar, 2019; Nasir i sar, 2019; Vareda i sar, 2019).

Budući da je učinkovitost tehnoloških rešenja utemeljenih na upravo navedenom fenomenu u dominantnoj meri određena raspoloživošću i izborom adekvatnog adsorpcionog materijala, veliki broj istih je tokom proteklih godina sintetisan, a potom i ispitan. Pritom, najčešće upotrebljavani, i po pitanju tretmana vodenih medijuma kontaminiranih teškim metalima sada već konvencionalni, podložni su klasifikaciji u sledeće grupe: aktivni ugljevi, zeoliti, minerali gline, čvrsti nusprodukti industrijskih procesa i biosorbenti. Poznavajući činjenicu da u slučaju uklanjanja opisivanih vrsta, prvenstveno ukoliko su ove zastupljene u niskim koncentracionim nivoima, mnogi od predstavnika prethodno sistematizovanih tipova adsorbenata ne ispoljavaju zadovoljavajuće performanse, jasno je da i dalje postoji potreba za pronalaženjem novih čvrstih faza superiornijih svojstava, primarno vrednovanih spram pokazatelja kao što su veličina specifične površine, uređenost pornog prostora, udeo i oblik aktivnih centara, selektivnost itd. (Burakov i sar, 2018; Fiyadh i sar, 2019; Kończyk i sar, 2019).

Progres na datom polju potencijalno je ostvariv kroz odgovarajuće rukovanje sa materijalima nanometarskih dimenzija, tzv. nanomaterijalima, među kojima se, zahvaljujući svojim specifičnim fizičko-hemijskim osobinama, posebno obećavajućim smatraju ugljenične nanocevi (eng. Carbon Nanotubes - CNT). Uzrok visokog interesovanja za tvorevine upravo definisanog uređenja takođe proističe i iz mogućnosti prevazilaženja pojedinih ograničenja vezanih za njihovu primenu unutar razmatrane oblasti (ovde se pre svega misli na nezavidnu disperzibilnost i oskudan afinitet prema teškim metalima), i to putem izlaganja istih nekom od mnogobrojnih postupaka funkcionalizacije, čiji izbor počiva na prirodi uklanjanih polutanata, a u konačnici reguliše učinkovitost realizovanog adsorpcionog procesa. Preciznije govoreći, smisljeno vođena selekcija post-sintetske modifikacije CNT po pravilu rezultuje drastičnim poboljšanjem adsorpcione kinetike i kapaciteta, selektivnosti, separacione efikasnosti i ponovne upotrebljivosti navedenih nanoformacija, čineći ih otuda daleko superiornijim u odnosu na većinu ostalih, konvencionalno eksploatisanih adsorbenata. Kako se ne bi stekao pogrešan utisak, važno je još naglasiti da manifestacija eventualno izuzetne delotvornosti namenski derivatizovanih CNT nije kontrolisana samo svojstvima ciljnih vrsta, već je u značajnoj meri diktirana i uslovima tečne faze, npr. pH vrednošću, jonskom jačinom, temperaturom itd, pod kojima se konkretan tretman realizuje (Ren i sar, 2011; Wepasnick i sar, 2011; Zhang i sar, 2016b; Sarkar i sar, 2018; Fiyadh i sar, 2019; Joseph i sar, 2019).

Vodeći se gore iznetim pitanjem potrebe svođenja sadržaja teških metala u različitim vodenim sredinama na zakonski obavezujuće nivoe, a uzimajući pritom u obzir i niz potencijalno ostvarivih pogodnosti u slučaju primene funkcionalizovanih CNT zarad rešavanja problematike od interesa, postavljeni su i zadaci ove doktorske disertacije, usmereni na sledeće:

1. Određivanje adsorpcione učinkovitosti oksidovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi (eng. Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes - oxMWCNT), formiranih kroz implementaciju adekvatnog postupka modifikacije u vremenskom intervalu od 3 (oxMWCNT3h), odnosno 6 h (oxMWCNT6h), pri obradi vodenih medijuma obogaćenih relativno niskim količinama ($\leq 5 \text{ mg L}^{-1}$) odabranih teških metala (Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ili Cr(VI));
2. Ispitivanje postojanja i stepena eventualne zavisnosti adsorpcione efikasnosti oxMWCNT od trajanja realizovanog procesa oksidacije;
3. Spoznaju mehanizama odgovornih za pojavu zabeleženih obrazaca ponašanja posmatranih adsorpcionih sistema.

U svrhu postizanja upravo navedenih ciljeva, dva tipa praćenih oxMWCNT najpre su podvrgavani odgovarajućim karakterizacionim tehnikama, da bi potom bili upotrebljivani u okviru kinetičkih i različito koncipiranih ravnotežnih adsorpcionih eksperimenata. Najzad, uputno je još konstatovati da su sve prethodno pomenute aktivnosti preduzimate sa namerom da doprinesu postizanju krajnje i centralne zamisli dotične studije, što će reći indirektnom i sveobuhvatnom sagledavanju položaja oxMWCNT3h i oxMWCNT6h na polju tretmana resursa namenjenih pripremi vode za piće, kao i u oblasti završne obrade otpadnih voda pre njihovog ispuštanja u pripadajuće recipijente.

2. TEORIJSKI DEO

Ovaj segment predložene doktorske disertacije započinje sažetim pregledom najznačajnijih saznanja vezanih za problematiku zagađivanja vodenih sredina teškim metalima, potom obuhvata iscrpan opis CNT, konkretno njihovih osnovnih strukturalnih osobina, kao i postupaka namenjenih sintezi, prečišćavanju i poboljšanju disperzibilnosti datog tipa tvorevina, da bi najzad bio okončan definisanjem i tumačenjem različitih, za izvođenu studiju suštinskih, aspekata procesa utemeljenih na fenomenu adsorpcije.

2.1. Teški metali

Uopšteno govoreći, pod pojmom „teški metali“ najčešće se misli na grupu hemijskih elemenata odlikovanih gustinom većom od 5 g cm^{-3} . Imajući u vidu da se upravo navedeno fizičko svojstvo obično ne nalazi u direktnoj relaciji sa hemijskim ili biološkim ponašanjem vrsta od interesa, nije iznenađujuće da stručna literatura, nastojeći da imenovani skup okarakterise na svrsishodniji način, obiluje mnoštvom alternativnih interpretacija istog (primera radi, samo neke od do danas poznatih definicija izvedene su vodeći se osobinama poput atomskog broja, atomske mase, toksičnosti itd). Ukoliko se ipak usvoji gore izneta, najučestalije korišćena formulacija, čak pedeset i tri od ukupno devedeset konstituenata periodnog sistema prirodnog porekla, podložno je klasifikaciji u porodicu teških metala. Pritom, među ovima dobar deo otpada na prelazne metale, dok ostatak kompletiraju odgovarajući lantanoidi i aktinoidi, zatim određeni članovi p-bloka, ali i jedan metaloid, konkretno As. Krajnje širok obim prethodno precizirane liste, pod uslovom da se sud vrši spram potencijalnog uticaja njenih činioca na kvalitet životne sredine u celosti, može biti drastično redukovan, svodeći se u konačnici isključivo na sledeće elemente: Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg i Pb (Roy, 2010; Rahman i Singh, 2019).

Primenjujući takođe i kriterijum vezan za oblik aktivnosti razmatranih vrsta unutar relevantnih bioloških sistema, dolazi se do zaključka da teški metali obrazuju dve velike podgrupe, profilisane učestćem predstavnika esencijalnog ili neesencijalnog principa delovanja. Prvopomenuti, nazivani još i mikronutrijentima, uz imperativ da su zastupljeni u podesnim, tačnije veoma niskim, ali opet ne i deficitarnim koncentracionim nivoima, od krucijalnog su značaja za očuvanje normalnog rasta i razvoja različitih organizama, budući da posreduju inicijalnu biosintezu, a potom i funkcionisanje niza biomolekula, odgovornih za ostvarivanje vitalnih biohemijskih i fizioloških procesa. Od osam gore specifikovanih elemenata, opisivanu ulogu eventualno igraju samo Cr(III), Ni, Cu i Zn (npr. Cu, bivajući sadržan u okviru nekolicine metaloenzima, obezbeđuje nastupanje izvesnih oksidaciono-redukcionih reakcija, direktno uključenih u nastajanje hemoglobina, metabolizam ugljenih hidrata, formiranje kateholamina, unakrsno umrežavanje kolagena, elastina i keratina kose itd). Nasuprot ovima, Cr(VI), As, Cd, Hg i Pb, ne raspoložujući do danas identifikovanim biološkim angažmanom, tretiraju se kao članovi skupa teških metala neesencijalnog karaktera, dodatno kategorisanih spram prisustva ili pak odsustva praga ispoljavanja njima odgovarajućih toksičnih efekata. Imajući u vidu sve navedeno, ne iznenađuje činjenica da oba podtipa činioca sagledavane porodice polutanata po pravilu završavaju na listama tzv. prioritetnih hazardnih materija, donošenim od strane merodavnih

internacionalnih tela, među kojima definitivno prednjače Agencija za toksične supstance i registar bolesti (eng. Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR), Program Ujedinjenih nacija za životnu sredinu (eng. United Nations Environment Programme - UNEP), već potencirana WHO i Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Država (eng. United States Environmental Protection Agency - US EPA) (primera radi, na spisku ATSDR-a, od ukupnih 275, pozicije 1, 2, 3, 7, 17, 57, 74 i 120, redom popunjavaju As, Pb, Hg, Cd, Cr(VI), Ni, Zn i Cu) (Tchounwou i sar, 2012; Ali i sar, 2019a; Rahman i Singh, 2019).

Kada je reč o načinima dospevanja opisivane grupe elemenata do određenih medijuma okoline, veoma je važno razlikovati procese prirodnog od aktivnosti antropogenog porekla. Prvopomenuti obično podrazumevaju fizičko-hemijsku degradaciju stenskog materijala i vulkanske erupcije, ali mogu obuhvatati i šumske požare, izdvajanje morske aerosoli, pojedine biogene pojave, podizanje čestica zemljišta uticajem vetra itd. Ipak, uzrok opšteg disbalansa biogeochemijskog ciklusa teških metala, direktno odgovornog za povišeno prisustvo istih u narušenim segmentima životne sredine, nije utemeljeno pripisivati prethodno navedenom skupu izvora, već ga prevashodno treba tražiti u mnogobrojnim delatnostima čoveka, ugrubo svodljivim na rudarske, industrijske i poljoprivredne. Ukoliko se razmatrana problematika dalje ograniči na akvatične resurse, kojima se, u krajnju ruku, predočavana doktorska disertacija i bavi, nedvosmisleno se nameće zaključak da ključni faktor po pitanju očuvanja njihovog kvaliteta, ocenjivanog na osnovu sadržaja obrađivanog tipa polutanata, čini ispuštanje neprečišćenih ili neadekvatno tretiranih komunalnih i, u prvom redu, industrijskih, odnosno otpadnih voda nastalih od izvesnih rudarskih operacija (Nagajyoti i sar, 2010; Ihsanullah i sar, 2016; Burakov i sar, 2018; Obinna i Ebere, 2019).

Po oslobađanju u vodna tela, teški metali, posedujući prilično izraženu stabilnost, rastvorljivost i migracionu aktivnost, a bivajući ujedno i bionedegradabilni, dakle izuzetno perzistentni, podložni bioakumulaciji i biomagnifikaciji, indukuju razvijanje niza različitih fizičkih, hemijskih i bioloških procesa. Pritom, svi ovi, u zavisnosti da li je posredi odgovor okoline na vrste od interesa ili je pak situacija obrnuta, oformljavaju dve zasebne grupe. Konkretno, u slučaju činioca prve, potencijalno odražavanih na diverzitet, gustinu i sastav određene populacije ili čak celokupne zajednice, priroda i stepen ispoljavanja promena direktno su i pretežno kontrolisani koncentracijom datih elemenata u vodenom stubu i pratećim čvrstim materijama, dok su fizičko-hemijske transformacije, odvijane unutar efluenta i recipijenata, od sekundarnog značaja. Nasuprot, kod preostalih odlučujuću ulogu odigravaju uslovi obuhvatajućeg medijuma, budući da isti diktiraju specijaciju, biodostupnost, a u krajnjoj instanci i toksičnost razmatranog skupa polutanata. Stoga, poimanje sudbine teških metala u individualnim akvatičnim sistemima postavlja zahtev poznavanja mnoštva njima karakterističnih longitudinalnih i vertikalnih varijeteta, među kojima se kao najvažniji uobičajeno izdvajaju sadržaj koloidnih i suspendovanih čestica geohemijskog ili antropogenog porekla, koegzistiranje prirodnih i sintetičkih kompleksirajućih agenasa, redoks profil, nivo mešanja vode i gustina pojedinih oblika živih organizama (npr. stepen razvoja adsorpcije, eventualno upotpunjene pojavom sedimentacije i otuda smanjenjem vremena zadržavanja opisivanih vrsta u tačnoj fazi, pod negativnim je uticajem prisustva organskih liganata i hlorida) (Vardhan i sar, 2019).

Ograničavajući se isključivo na Cd, Cu, Ni, Pb i Cr(VI), obrađivane tokom izrade predočavane doktorske disertacije, više informacija po pitanju prethodno iznetih, donekle uopšteno sagledanih aspekata problematike zagađivanja okoline datom grupom polutanata, sažeto je u okviru tabele 1 (određena fizičko-hemijska svojstva pet upravo navedenih metala, ali i izvesni uslovi pozadinskog matriksa, odražavani na ponašanje istih, čije je razumevanje od prioritnog značaja kada se radi o tumačenju podataka sticanih studijama koncipiranim poput ove, biće opisani unutar poglavlja 4).

Tabela 1. Prikaz najvažnijih antropogenih izvora i potencijalnih humanih toksičnih efekata teških metala od interesa (Ihsanullah i sar, 2016; Rafique i sar, 2022)

Metal	Antropogeni izvori	Potencijalni toksični efekti	Granične vrednosti ⁽¹⁾
Cd	<ul style="list-style-type: none"> • Fotonaponske ćelije • Spaljivanje komunalnog otpada • Boje i pigmenti • Baterije • Plastika • Elektroplatinirani materijali • Sintetička guma • Graviranje • Fotokonduktori 	<ul style="list-style-type: none"> • Nefrotoksičnost • Gubitak telesne mase • Hipertenzija • Karcinom pluća • Limfocitoza • Zamor • Hiperurikemija • Ateroskleroza • Mikrocitna hipohromna anemija • Plućna fibroza • Osteomalacija • Osteoporoza 	<ul style="list-style-type: none"> • P₁⁽²⁾: 0,003 • P₂⁽³⁾: 0,005 - 0,5 • US EPA⁽⁴⁾: 0,005 • WHO⁽⁵⁾: 0,003
Cu	<ul style="list-style-type: none"> • Đubriva • Platiranje elektronike • Izvlačenje žica • Proizvodnja boja • Fotonaponske ćelije • Štavljenje • Poliranje bakra • Sredstva za zaštitu drveta 	<ul style="list-style-type: none"> • Autizam • Dijareja • Reproaktivna i razvojna toksičnost • Cistična fibroza • Vrtoglavica • Dijabetes • Neurotoksičnost 	<ul style="list-style-type: none"> • P₁⁽²⁾: 2,0 • P₂⁽³⁾: 0,01 - 2 • US EPA⁽⁴⁾: 1,3 • WHO⁽⁵⁾: 2
Ni	<ul style="list-style-type: none"> • Rafinerije srebra • Industrija akumulatorskih baterija na bazi cinka • Štamparije 	<ul style="list-style-type: none"> • Karcinom pluća • Bol u grudima • Dermatitis • Mučnina i povraćanje • Miokarditis • Vrtoglavica • Encefalopatija • Glavobolja 	<ul style="list-style-type: none"> • P₁⁽²⁾: 0,02 • P₂⁽³⁾: 0,02 - 2 • US EPA⁽⁴⁾: / • WHO⁽⁵⁾: 0,07
Pb	<ul style="list-style-type: none"> • Elektroplatiniranje • Boje i pigmenti 	<ul style="list-style-type: none"> • Alzheimer-ova bolest • Poremećaj ponašanja 	<ul style="list-style-type: none"> • P₁⁽²⁾: 0,01 • P₂⁽³⁾: 0,05 - 1

Tabela 1. Nastavak

Metal	Antropogeni izvori	Potencijalni toksični efekti	Granične vrednosti ⁽¹⁾
Pb	<ul style="list-style-type: none"> • Sanitarne cevi od polivinil hlorida • Nakit • Proizvodnja baterija • Kutije za prenos hrane • Poljoprivreda 	<ul style="list-style-type: none"> • Senilna demencija • Nefrotoksičnost • Anoreksija • Slabost • Oštećenja cirkulatornog sistema • Hiperiritabilnost • Smanjenje rasta kostiju • Pad inteligencije • Ataksija • Stupor 	<ul style="list-style-type: none"> • US EPA ⁽⁴⁾: 0,015 • WHO ⁽⁵⁾: 0,003
Cr(VI)	<ul style="list-style-type: none"> • Industrija kože • Štavljenje • Industrija konzervi • Proizvodnja čelika • Boje i pigmenti 	<ul style="list-style-type: none"> • Povraćanje • Težak oblik dijareje • Reproaktivna toksičnost • Karcinom pluća • Teratogenost • Mutagenost • Dermatitis • Ulkus 	<ul style="list-style-type: none"> • P₁ ^(2, 6): 0,05 • P₂ ^(3, 6): 0,01 - 1 • US EPA ^(4, 6): 0,1 • WHO ^(5, 6): 0,05

⁽¹⁾ Sve granične vrednosti izražene su u mg L⁻¹.

⁽²⁾ Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće („Sl. list SRJ“, br. 42/98 i 44/99 i „Sl. glasnik RS“, br. 28/2019)

⁽³⁾ Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje („Sl. glasnik RS“, br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016); Prikazanim opsezima sumirane su granične vrednosti propisane za različite industrijske i komunalne delatnosti regulisane datom uredbom (vrednosti izražene na način drugačiji u odnosu na onaj definisan fusnotom ⁽¹⁾ nisu uzete u obzir).

⁽⁴⁾ Maksimalni nivo kontaminanta (eng. Maximum Contaminant Level - MCL)

⁽⁵⁾ Privremena referentna vrednost (eng. Provisional Guideline Value)

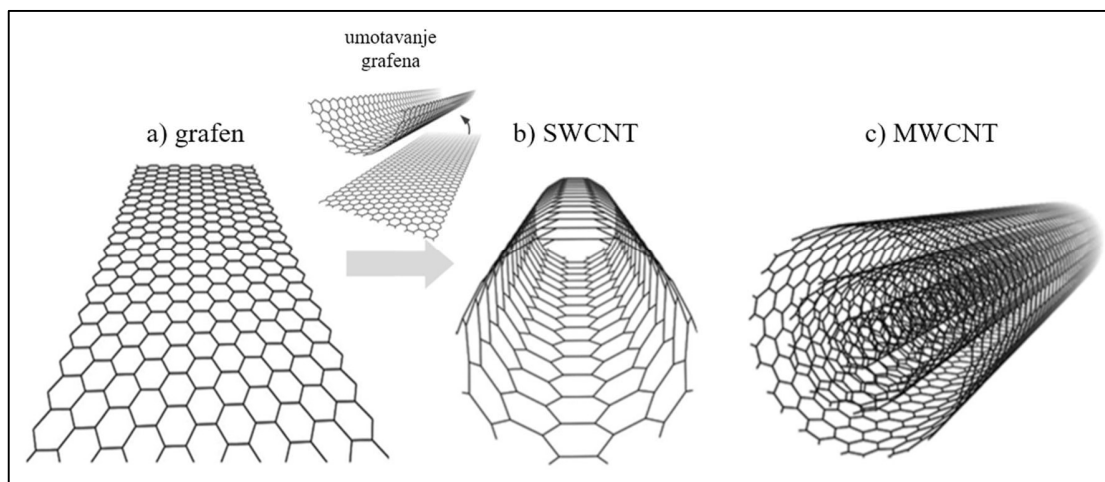
⁽⁶⁾ Granične vrednosti se odnose na ukupan Cr.

2.2. Ugljenične nanocevi

2.2.1. Osnovna strukturalna svojstva

Ugljenične nanocevi, čiji se pronalazak i prodor u svet naučne zajednice najčešće povezuju sa izveštajem japanskog naučnika Sumio Iijima-e iz 1991. godine, strukturalno govoreći, najprostije se mogu vizualizovati, u idealnim okolnostima, kao tubularne, šuplje i gotovo jednodimenzionalne tvorevine, oformljavane putem uvijanja poliaromatičnih monoatomskih slojeva kristalnog grafita, konstituisanih od heksagonalnih karbonskih prstenova benzoidnog oblika, prostorno raspoređenih u vidu saća. Prema broju ili pak načinu umotavanja listova koji ih sačinjavaju, prepoznatljivih pod

nazivom grafen, razlikuju se dva elementarna tipa CNT: jednoslojne (eng. Single-Walled Carbon Nanotubes - SWCNT) i višeslojne (eng. Multi-Walled Carbon Nanotubes - MWCNT) koncepcije (slika 1) (Saifuddin i sar, 2013; Anzar i sar, 2020).



Slika 1. Šematski prikaz strukture monoslojne grafenske nanotrake (a), SWCNT (b) i MWCNT (model „ruske lutke“; eng. Russian Doll) (c) (prilagođeno iz Zhao i sar, 2019)

Jednoslojne ugljenične nanocevi

Predstavnici prvopomenute grupe, kako i njihov naziv nedvosmisleno ukazuje, nastaju savijanjem isključivo jedne grafenske ravni u cilindričnu formu, odlikovanu koherentno smeštenim šestočlanim prstenovima sp^2 hibridizovanih ugljenikovih atoma. Vrhovi nagrađenih struktura potom se zatvaraju dvema „kapama“, od kojih svaka reprezentuje izolovanu hemisferu fulerena prikladnog prečnika (Paradise i Goswami, 2007; Ibrahim, 2013). Iako, posmatrajući iz ugla geometrije, ograničenja po pitanju dijametra SWCNT praktično ne postoje, adekvatni matematički proračuni ipak potvrđuju da ukoliko istaknuta dimenzionalna veličina premaši vrednost od $\sim 2,5$ nm, tubularna morfologija, usled gubitka energetske favorizabilnosti, doživljava kolaps, te prepušta primat obliku nalik pljosnatoj dvoslojnoj traci. Sa druge strane, premda su primeri uspešno sprovedenih sinteza SWCNT veoma malog promera ($\sim 0,4$ nm) do danas dokumentovani, smanjenje radijusa zakrivljenosti činioca razmatranih nanomaterijala doprinosi kako porastu neželjenog mehaničkog napona unutar istih, tako i intenzivizaciji energetskih prohteva primenjivanih produkcionih postupaka. Nužnost donošenja kompromisa, nametnutog prethodno iznetim činjenicama, osnovni je razlog usmerenosti najvećeg broja metoda namenjenih ostvarivanju visokog prinosa SWCNT prema dobijanju proizvoda karakterisanih prečnikom od $\sim 1,4$ nm. Kada je reč o dužini opisivanog tipa nanocevi, koja po eksperimentalnim podacima relevantnih studija potencijalno doseže mikrometerski ili čak milimetarski opseg odgovarajuće skale, gore naznačene restrikcije mogu biti odbačene, a glavna uloga pripisana specifičnosti uslova (npr. temperaturnim gradijentima, rezidencijom vremenu itd) održavanih tokom izvođenja odabrane procedure pripreme. Uzimajući u obzir sve navedeno, jasno je da većinu SWCNT krasi izrazito visok odnos dužine i prečnika, zahvaljujući kojem se i svrstavaju u tzv. kvazi-jednodimenzionalne tvorevine.

Značaj predočenih strukturalnih svojstava SWCNT ogleda se i kroz sledeće, njima uzrokovane posledice:

1. Svi ugljenikovi atomi, izuzev po tačno trideset predstavnika istih (kao rezultat Euler-ovog pravila), smeštenih na samim vrhovima nanocevi u okviru šest petočlanih polu-fulerenskih prstenova (malo je verovatno susedno postavljenih), obrazuju isključivo aromatične heksagone, zadržavajući na taj način poziciju ekvivalentnost. Upravo otuda, hemijska reaktivnost idealnih SWCNT visoko je favorizovana baš na terminalnim segmentima skeleta, tj. na pentagonalnim činiocima zatvarajućih „kapa“;
2. Iako najveći deo ugljenika biva inkorporiran u benzoidnu formu, uglovi C=C veza ne odgovaraju čisto planarnoj geometriji, usled čega atomi datog elementa, pored očekivane sp^2 , delimično ispoljavaju i prirodu tipičnu vrstama podleglim sp^3 hibridizaciji, fenomenu sve izraženijem kako radijus zakrivljenosti opada (efekat identičan onome koji se javlja kod loptastih bukminsterfulerena (C_{60}), veza odlikovanih participacijom sp^3 karaktera od 10%). Iz ovog razloga površina SWCNT pokazuje nešto višu reaktivnost u poređenju sa uobičajenim, potpuno zaravnjenim grafenom, konstituisanim prema istom principu kao i pripadnici razmatrane grupe CNT. Nekonzistentnost preklapanja energetske zone, indukovana tumačenom pojavom, takođe rezultuje unikatnim i raznovrsnim elektronskim osobinama nanomaterijala od interesa.

Uvijanje lista grafena, koje vodi nastajanju SWCNT, ostvarivo je na mnoštvo različitih načina, određujućih po pitanju učešća ili pak odsustva ravni simetrije paralelno i normalno postavljenih naspram ose sintetisanih nanocevi. Opisivanje ishoda istaknutog procesa, što će ujedno reći i celokupne strukture oformljenih produkata, izuzev njihove dužine, u matematičkom kontekstu, postiže se posredstvom vektora i ugla helikoidnosti, veličina obuhvaćenih jednačinama J1 i J4 (Monthioux i sar, 2010).

$$\mathbf{OA} = \mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (J1)$$

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\mathbf{x} + \frac{a}{2}\mathbf{y} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\mathbf{x} - \frac{a}{2}\mathbf{y} \quad a = 2,46 \text{ \AA} \quad (J2 \text{ i } J3)$$

$$\cos\theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (J4)$$

gde su: \mathbf{C}_h - vektor helikoidnosti (spaja dve kristalografski ekvivalente pozicije, prisutne na dvodimenzionalnoj grafenskoj rešetki); n i m - indeksi namenjeni označavanju broja jediničnih vektora \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 , sadržanih u okviru \mathbf{C}_h ; θ - ugao helikoidnosti ($^\circ$).

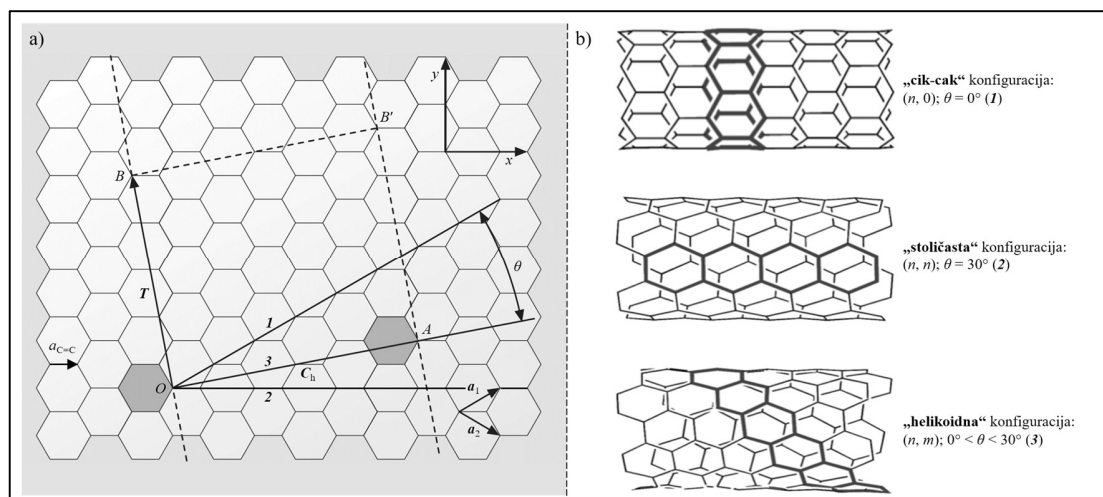
Kako je i predočeno slikom 2, \mathbf{C}_h (= \mathbf{OA}), bivajući okomito postavljen na translacioni vektor \mathbf{T} (= \mathbf{OB}) (pravca odgovarajućeg osi, a magnitude dužini elementarne ćelije ($OAB'B$) posmatranog tipa SWCNT), zaklapa ugao θ sa vektorom helikoidnosti prikladnog nanocevima tzv. „cik-cak“ (eng. Zig-Zag) konfiguracije (videti tekst koji sledi). Odmah ovde treba naglasiti i da je prečnik činioca tumačenog skupa CNT takođe povezan sa \mathbf{C}_h , konkretno putem relacije date izrazom J5.

$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \frac{a_{C=C} \sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}}{\pi} \quad (J5)$$

$$1,41 \text{ \AA} (\text{grafen}) < a_{C=C} < 1,44 \text{ \AA} (\text{C}_{60} \text{ fuleren})$$

gde su: d_t - prečnik nanocevi (nm); $a_{C=C}$ - dužina C=C veza (Å) (usled specifičnosti nivoa strukturalno nametnute zakrivljenosti, SWCNT odlikuje $a_{(C=C)}$ vrednost smeštena između onih utvrđenih za grafen i C₆₀ fuleren).

S obzirom na činjenicu da su sva tri prethodno naznačena parametra (C_h , θ i d_t) izražena u funkciji celobrojnih n i m , njihovom identifikacijom, ostvarivom jednostavnim prebrojavanjem ugljeničnih heksagona objedinjenih ekstremitetima C_h , sledeći najpre a_1 , a zatim, ukoliko za time ima potrebe, i pravac a_2 , precizno definisanje individualnih predstavnika opisivane grupe nanomaterijala postaje moguće (npr. adekvatno naleganje osenčenih benzoidnih centara, inkorporiranih unutar rešetke prikazane slikom 2a, praćeno je nastankom helikoidnih (4, 2) nanocevi). Pridržavajući se sistema nomenklature zasnovanog na dodeljivanju para navedenih indeksa, princip dalje klasifikacije formacija SWCNT tipa, uslovljene orijentacijom lista grafena prilikom sprovođenja procesa umotavanja, svodi se na uvrštavanje istih u tzv. „cik-cak“ ($(n, 0)$; $\theta = 0^\circ$), „stoličastu“ (eng. Armchair) ((n, n) ; $\theta = 30^\circ$) ili pak „helikoidnu“ (eng. Helical; (n, m) ; $0^\circ < \theta < 30^\circ$) potkategoriju (primenjivani pojmovi, izuzev poslednjeg u nizu, upućuju na raspored šestočlanih prstenova duž oboda nanocevi) (slika 2b). Dve prvopomenute konfiguracije, takođe karakterisane normalno, odnosno paralelno postavljenim C_h naspram jednog od triju potencijalnih pravaca C=C veza, manifestuju visok stepen simetrije, fenomena koji u preostalom, posmatrajući iz ugla prakse, najučestalijem slučaju izostaje. Uopšteno govoreći, stepen helikoidnosti SWCNT igra veoma značajnu ulogu u pogledu određivanja mehaničkih, optičkih i elektronskih svojstava činioca date, krajnje specifične i složene porodice nanomaterijala (Dresselhaus i sar, 2004; Belin i Epron, 2005; Komatsu i Wang, 2010; Monthioux i sar, 2010).



Slika 2. Šematski prikaz umotavanja lista grafena duž različitih vektora heksagonalne ugljenične rešetke (a) i posledično nastajanje odgovarajućih konfiguracija SWCNT idealne atomske strukture (b) (prilagođeno iz Monthioux i sar, 2010 i Sisto i sar, 2016)

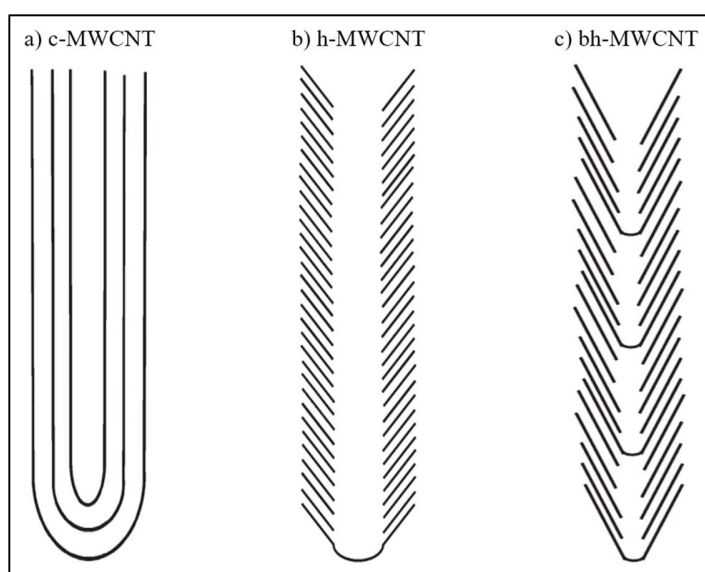
Višeslojne ugljenične nanocevi

Kada je reč o MWCNT, strukturalni i teksturalni aspekt, usled raznovrsnosti ostvarljivih ishoda po pitanju pozicioniranosti i međusobne raspoređenosti grafenskih slojeva inkorporiranih unutar prepoznatljive tubularne morfologije, u poređenju sa prethodno razmotrenim dodatno se usložnjava. Stoga, njihovom tumačenju preporučljivo je pristupiti polazeći od najprostijeg pojavnog oblika istih, tzv. „koncentričnih“ (eng. Concentric) MWCNT (c-MWCNT) (slika 3a), konstituisanih od, ograničavajući se na model „ruske lutke“, koaksijalno postavljenih SWCNT kontinualno rastućeg prečnika (uz upravo pomenuti, drugi učestalo navođeni obrazac oformljavanja MWCNT, poznatiji pod nazivom „pergament“ (eng. Parchment), počiva na sprovođenju višestrukog, spiralnog uvijanja jednog lista grafena oko sopstvene ose, koje za posledicu ima nastanak nanocevi preseka nalik novinskom svitku) (Monthioux i sar, 2010; Eatemadi i sar, 2014). Navedeni podtip MWCNT, izuzev minimuma od svega dva (specifična kategorija tzv. dvoslojnih MWCNT, eng. Double-Walled Carbon Nanotubes - DWCNT), ne pokazuje ograničenja po gornjoj granici potencijalno uključujućih gradivnih zidova, smeštenih na uzajamnoj udaljenosti od $\sim 0,34$ nm (intergrafensko rastojanje u grafitu iznosi 0,335 nm), uobičajenoj za turbostatičke, poliaromatične čvrste faze (neusaglašenost naznačenih vrednosti rezultat je neizbežnog rasta radijusa zakrivljenosti koncentričnih heksagonalnih mreža, evidentiranog idući od unutrašnjih ka spoljašnjim cilindrima, a odgovornog za onemogućavanje ugljenikovih atoma da se pozicioniraju poput onih sadržanih u grafitu, što će reći naspram središnjice ili paralelnog ugljeničnog centra odgovarajućeg šestočlanog prstena susednog grafena). Bez obzira na predočenu konstataciju, c-MWCNT ipak zadržavaju sposobnost delimičnog ili čak potpunog ispoljavanja 3-D kristalne periodičnosti grafita, ostvarive prevazilaženjem određenih, strukturalno prouzrokovanih prepreka. Kao tipičan primer slučaja praćenog učešćem iznetog fenomena nameću se predstavnici odlikovani velikim brojem grafenskih tubula dugačkog radijusa zakrivljenosti, a otuda i relativnim razmeštajem atoma ugljenika prilično uporedivim sa konfiguracijom prikladnoj grafitu. Konkretno, nanocevi ovakve građe poseduju jezgro turbostatičke, a vanjske segmente pretežno grafitne prirode. Identična svojstva krasi i c-MWCNT fasetirane morfologije, sticane prilikom izvođenja njihove sinteze ili pak, izvesnije je, tokom naknadne termičke obrade obrazovanih proizvoda pod visokim temperaturama, npr. na 2500°C. Naime, grafenski listovi pomenutih c-MWCNT slobodni su da, osim na sponama nalegajućih površina, obnove potpuno planaran elementarni raspored i tako oforme međusoban prostorni odnos podudaran onome zastupljenom kod grafita.

Druga, takođe učestala, interno-teksturalna modifikacija MWCNT, poznata kao „riblja kost“ (eng. Herringbone; h-MWCNT), karakterisana je grafenskim sistemima postavljenim naspram ose nanocevi pod određenim uglom, vrednosti, u zavisnosti od uslova upotrebljivanog produkcionog postupka (npr. morfologije katalizatora i sastava održavane atmosfere), smeštene između 0 i 90°. Navedeni, granični slučajevi vode nastanku c-MWCNT, odnosno gubitku tubularne morfologije filamenata, pojave eventualno uzrokovane i sintetski prinuđenim promenama unutrašnjeg prečnika nagrađivanih struktura (tvorevine narušene, nepotpune cevaste anatomije prikladnije je smatrati pripadnicima grupe nanovlakana) (slika 3b). Kada je reč o samom principu oformljavanja članova h-MWCNT potkategorije, prilično dugo je postojala nedoumica po pitanju da li isti počiva na spi-

ralnom uvijanju jedne trake grafena u vidu svitka ili pak uključuje sukcesivno slaganje njegovih individualnih, skraćenih i konusno aranžiranih predstavnika. Naposljetku je ipak definitivno potvrđeno da rast h-MWCNT ne nameće ograničenja u smislu delovanja samo jednog od dvaju istaknutih mehanizama.

Preostali, uobičajeno identifikovani obrazac MWCNT, u skladu sa sopstvenim teksturalnim svojstvima imenovan „bambusnim“ (eng. Bamboo), odlikuje se određenim, ograničenim stepenom grafenskih slojeva normalno pozicioniranih u odnosu na osu nanocevi u čijoj izgradnji učestvuju. Modifikacija datog tipa ne poseduje mogućnost samostalne egzistencije, već se isključivo javlja kao integralni segment c-MWCNT ili h-MWCNT oblika, tada adekvatnije nazivanih bc-MWCNT, tj. bh-MWCNT, redom (slika 3c). S obzirom na činjenicu da opisivani filamenti ne raspolažu kontinuirano šupljom unutrašnošću po celokupnoj dužini, neretko se svrstavaju u grupu nanovlakana.



Slika 3. Šematski prikaz MWCNT „koncentrične“ (a), „riblja kost“ (b) i „bambusne“ (c) teksture (prilagođeno iz Banks i Compton, 2006 i Wildgoose i sar, 2009)

Uopšteno govoreći, u poređenju sa članovima SWCNT porodice, predstavnici MWCNT nanoformacija karakterišu se daleko manjim odnosom dužine i prečnika, smeštenim unutar opsega koji, za razliku od vrhova prvopomenutih, njihove krajeve obično čini vidljivim pod uvećanjima ostvarivim posredstvom tehnike transmisionne elektronske mikroskopije (eng. Transmission Electron Microscopy - TEM). Kako je i za očekivati, osobine pojedinih MWCNT u velikoj meri zavise od stepena idealnosti (nanoteksture), kao i od same orijentacije (teksture) grafenskih listova obuhvaćenih istima. Pritom, zanimljivo je da npr. spiralni uglovi nanocevi uključenih u sastav c-MWCNT po ovom pitanju nisu od naročite važnosti. Ovde treba naglasiti da oba prethodno istaknuta, suštinski značajna svojstva nanomaterijala od interesa predstavljaju funkciju uslova održavanja tokom sprovođenja specificirane produkcionne procedure. Kada je pak reč o postsintetskoj fazi, prvo može biti unapređeno ili eventualno narušeno koristeći se odgovarajućim termičkim tretmanima pod visokim temperaturama ($> 2500^{\circ}\text{C}$) ili adekvatnim, umerenim hemijskim metodama, dok drugo po-

tencijalno biva modifikovano isključivo putem izrazito agresivnih degradacionih postupaka, poput oksidacije (Monthieux i sar, 2010).

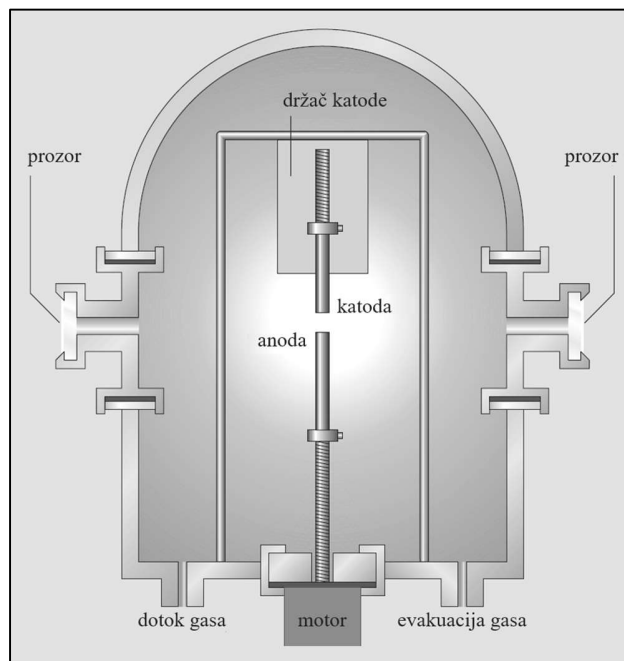
2.2.2. Postupci sinteze

Postizanje napretka po pitanju nivoa razvijenosti naučnih i tehnoloških oblasti fokusiranih na ispitivanje relevantnih aspekata CNT, pronalaženje novih polja implementacije istih i, u perspektivi, sticanje mogućnosti kontinuiranog plasmana uniformnih proizvoda na tržište, postavlja zahtev prevazilaženja niza problema, restriktivnih u pogledu izvodljivosti strogo kontrolisanih sintetskih postupaka, dizajniranih u svrhu dobijanja nanomaterijala od interesa. Uopšteno govoreći, trenutno raspoloživa rešenja karakterišu se nizom nedostataka, sagledivih kroz ograničenost ostvarivosti masovne i selektivne produkcije visokokvalitetnih nanocevi namenski indukovane organizacije. Drugim rečima, i dalje postoji potreba za osmišljavanjem alternativnih ili unapređenjem već dobro poznatih metoda, sa krajnjim ciljem definisanja procedura istovremeno odlikovanih isplativošću, primenjivošću na visokoj skali, kao i potencijalom manipulacije strukturalnim i elektronskim osobinama CNT, odnosno njihovom pozicioniranošću i orijentacijom na upotrebljivanim supstratskim podlogama. Povrh svega navedenog, jedan od ključnih zadataka istraživačke zajednice, uprkos izuzetnim naporima, i dalje ostaje pružanje pouzdanog i preciznog objašnjenja mehanizma odgovornog za rast i nukleaciju predstavnika porodice CNT. Iako se do danas mnoštvo tehnika sinteze kako SWCNT, tako i MWCNT pokazalo izvodljivim, stručna literatura, sudeći spram učešća gore naznačenih, sve zahtevanijih svojstava, gotovo po pravilu izdvaja isključivo sledeće tri: električno lučno pražnjenje (eng. Electric Arc Discharge), lasersku ablaciju (eng. Laser Ablation) i katalitičku hemijsku depoziciju iz parne faze (eng. Catalytic Chemical Vapor Deposition - CCVD) (Joselevich i sar, 2007; Ismail i sar, 2008; Gupta i sar, 2019). Stoga, tekstom koji sledi iznet je kratak presek najznačajnijih informacija vezanih za svaki od upravo istaknutih pristupa.

Električno lučno pražnjenje

Suštinski govoreći, data metoda zasniva se na indukovanju pojave električnog pražnjenja jednosmerne struje, i posledičnom razvoju plazme, između para vodom hlađenih grafitnih, šipkastih elektroda, smeštenih na rastojanju od 1 do 2 mm unutar komore održavane pod subatmosferskim pritiskom (od 50 do 700 mbar) određenog, obično inertnog gasa (npr. He ili Ar) (slika 4). Otpočinjanje razmatranog procesa nameće zahtev uspostavljanja razlike potencijala od 10 do 35 V na relaciji horizontalno ili vertikalno pozicioniranih provodnika, negativne katode i pozitivne anode (prečnika 8 do 12 mm i 6 do 8 mm, redom), rezultujućeg formiranjem električnog polja jačine od 60 do 100 A, odnosno gustine od $\sim 150 \text{ A cm}^{-2}$. Pod dejstvom oformljenog, visokotemperaturnog luka ($> 4000^\circ\text{C}$), a usled transfera energije, anodni materijal sublimira, bivajući potom transportovan na katodu i okolne zidove upotrebljivane aparature. Imajući u vidu da se anoda na ovaj način neminovno troši, njen položaj mora biti postepeno korigovan, i to u korist smanjenja razdaljine u odnosu na katodu, a sve sa krajnjim ciljem održavanja zahtevanog stepena postojanosti električnog lučnog pražnjenja. Samim tim redukuje se i mogućnost nepoželjnog, preuranjenog gubitka stabil-

nosti plazme (sačinjene od ugljenika, retkih gasova i, u slučaju njegove primene, pare određenog katalizatora), inače najvažnijeg faktora po pitanju kreiranja okruženja povoljnog za rast nanocevi.



Slika 4. Šematski prikaz jedne od potencijalnih konfiguracija reaktora namenjenih produkciji CNT posredstvom metode električnog lučnog pražnjenja (prilagođeno iz Monthioux i sar, 2010)

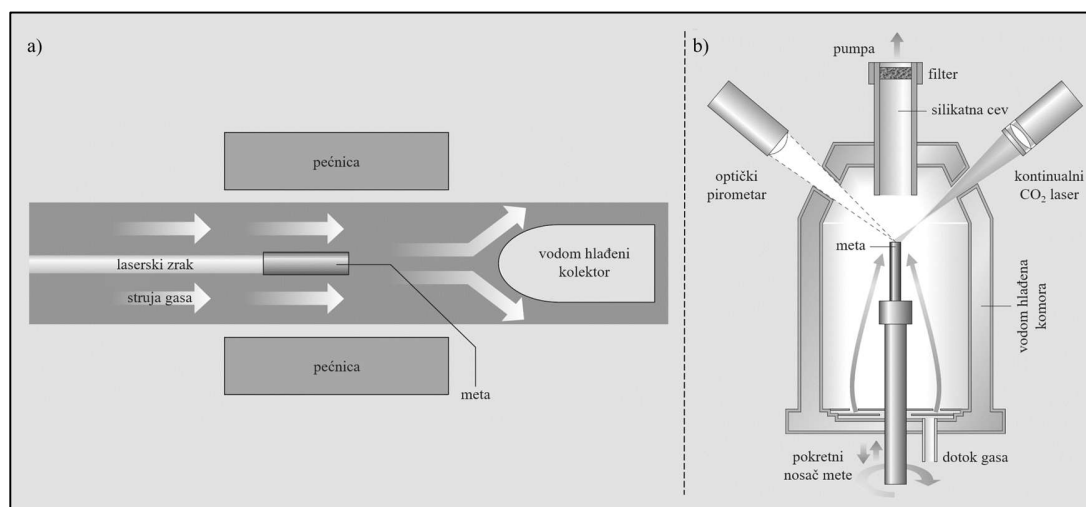
Kako je već donekle napomenuto, najveća količina CNT, otprilike polovina, završava inkorporirana u katodnim depozitima, izgleda i tekture uslovljenih specifičnom geometrijom reaktora, ali i ostalim parametrima sprovedene sintetske procedure. Ukoliko se u svrhu realizacije razmatranog postupka koriste čisto grafitne elektrode, vremenskim odmicanjem odigravanog procesa, na krajnjem segmentu katode dolazi do pojave izdvajanja mekanog, crnog i vlaknastog nanosa, okruženog čvrstim slojem nalik prstenu ili školjci. Unutrašnjost date faze prevashodno čine MWCNT i polikristalne grafitne nanočestice, dok spoljašnji omotač uobičajeno obiluje skupinama nanocevi, nanočesticama i amorfnim tvorevinama ugljeničnog porekla. Sama reakcija može biti podržana uvođenjem odgovarajućeg katalizatora, po pravilu praškastog kompozita konstituisanog od jednog ili više metala (Fe, Co, Ni, Y, B, Gd, Ce, Pt, Pd, Ag itd), unutar tela otparavane anode. Plasiranje navedenog tipa agenasa izvodljivo je na dva načina, postavljanjem u namenski izbušenu šupljinu duž prethodno istaknute elektrode ili pak homogenim dispergovanjem kroz gradivni materijal iste. Danas je dobro poznato da upotreba mono- ili bi-metalnih smeša na bazi Co, Ni, Y i Fe vodi favorizaciji nastajanja SWCNT, sadržanih u okviru formacija odlikovanih kompaktnim jezgrom zaklopnim mekim omotačem, izgleda uporedivog kaišu ili okovratniku. Izuzev toga, utvrđeno je i da najviši prinos predstavnika pomenute grupe CNT (od 70 do 90%) biva obezbeđen primenom Co/Y ili Ni/Y formulacija (ovde treba naglasiti da obrazovanje MWCNT, za razliku od SWCNT, ne zahteva striktno učešće katalizatora).

Uopšteno govoreći, postupci sinteze zasnovani na metodi električnog lučnog pražnjenja karakterišu se prilično velikom brzinom generisanja ciljnih depozita, uobičajeno nagrađivanih pri stopi od 20 do 100 mg min⁻¹ (dokumentovani su i slučajevi u kojima je data vrednost premašivala gornju granicu naznačenog opsega, dostižući nivo od čak 1,2 g min⁻¹). Sa druge strane, mogućnost održavanja opisivanog procesa kontinuiranim veoma je ograničena, te se, usled gubitka stabilnosti luka jednosmerne struje, prouzrokovanog neravnomernošću potrošnje anode i istovremenim nakupljanjem izdvojenog materijala na katodi, svodi na svega 10 do 20 min. Pod ovakvim uslovima, udeo oformljenih naslaga bogatih nanocevima, u ukupnoj količini produkovanih ugljeničnih materija, najčešće iznosi 30 do 50%.

Zarad pronalazjenja što boljeg rešenja, kako po pitanju ostvarivog prinosa CNT, tako i kada je reč o kvalitetu rezultujućeg proizvoda, veliki broj istraživačkih grupa dao je primat ispitivanju uticaja niza relevantnih eksperimentalnih varijabli, poput vrste upotrebljivanih katalitičkih aditiva, njihove koncentracije i principa inkorporiranja unutar elektroda različitog sastava, dimenzija i uzajamne pozicije, zatim tipa, pritiska i protoka korišćenog pozadinskog gasa, kao i jačine uspostavljanog električnog polja, na ishod sprovedenih procedura. Zahvaljujući učinjenom naporu, većina danas aktuelnih tehnika utemeljenih na razmatranom pristupu krasi se izrazito visokom sofisticiranošću, zadovoljavajućom u pogledu izvodljivosti izrade izuzetno ravnih, od strukturalnih defekata pretežno oslobođenih, nanocevi visokog stepena kristalnosti. Imajući u vidu činjenicu da trenutno najnaprednije konfiguracije datog sintetskog postupka ipak ne raspolažu potencijalom direktnog generisanja čistih nanomaterijala od interesa, oslobođenih ostalih formacija ugljeničnog porekla i opciono primenjivanih katalizatora, a da ujedno ispoljavaju i ozbiljnu limitiranost po kriterijumu mogućnosti kontrolisanja helikoidnosti i veličine nagrađivanih CNT (obično ne dužih od 1 mm), jasno je da prostora i potrebe za dalji pomak još uvek ima. Osim toga, treba naglasiti da je vršenje poređenja učinkovitosti pojedinih receptura prema dvema gore navedenim osnovama prilično nezahvalan zadatak, i to usled gotovo standardnog izostajanja dostupnosti kvantitativnih informacija vezanih za izvesne, ispostavilo se važne procesne parametre, kao što su veličina i geometrija reaktora, toplotni gradijenti kreirani dejstvom rashladnih uređaja i nekoliko drugih promenljivih osobnih svakom od individualnih sistema.

Laserska ablacija

Produkcija CNT posredstvom date metode počiva na otparavanju odgovarajuće grafitne mete, delovanjem na površinu iste laserskim zrakom uređaja impulsnog ili pak kontinualnog režima rada (slika 5a). Celokupan proces odvija se u okviru kvarcne cevi održavane pod konstantnim pritiskom (500 Torr) određenog inertnog gasa (obično He ili Ar), najčešće postavljene unutar eksterne, električnim putem zagrevane pećnice na optimalnih 1200°C. Uniformnim bombardovanjem adekvatno pozicioniranog čvrstog materijala energijom fokusiranog snopa svetlosti ostvaruje se mogućnost njegove sublimacije, neposredno zatim praćene transferom oslobođenih ugljeničnih vrsta, nošenih strujom upotrebljivanog protočnog gasa, ka pojedinim oblastima korišćene aparature. Naposletku, obrazovane tvorevine, u formi nalik čađi, bivaju deponovane, konkretno na konusnom bakarnom kolektoru rashlađivanom vodom, zidovima kvarcnog cilindra i poledini izlagane mete.



Slika 5. Šematski prikaz tradicionalne (a) i savremene (b) konfiguracije reaktora namenjenih produkciji CNT posredstvom metode laserske ablacije (prilagođeno iz Monthieux i sar, 2010)

Izuzev uređaja upravo opisane konfiguracije, danas je poznato i nekoliko naprednijih izvedbi, odlikovanih višim stepenom sintetske efikasnosti. Tako npr, jedno od superiornijih rešenja zasniva se na primeni dvaju impulsnih, po frekvenciji različitih lasera, čija sukcesivna aktivnost praktično udvostručuje radni ciklus reaktora, doprinoseći na taj način kompletnijoj i učinkovitijoj iradijaciji ciljnog grafitnog tela. Suštinski govoreći, inkorporacijom sekundarnog izvora zračenja postiže se otparavanje grubih agregata nastalih prilikom primarne ablacije, a otuda i obogaćivanje sirovinske osnove podložne sudelovanju u rastu CNT. Savremeni sistemi ovakvog modula obično raspolažu parom koaksijalno postavljenih kvarcnih cevi, od kojih unutrašnja, blisko pozicionirana u odnosu na lice mete, ima funkciju prostornog ograničavanja laserskim putem indukovane plazme, a sve u svrhu generisanja većih količina sublimiranog ugljenika. Boljitak na planu produkcionog bilansa ostvariv je i kroz implementaciju pokretnog nosača izlaganog materijala, tj. elementa čije obrtanje rezultuje uniformnim skeniranjem celokupne površine eksponiranog objekta. U okviru razlaganog segmenta obrađivane tematike potrebno je osvrnuti se još i na postavku specifičnu po sprovođenju simultanog bombardovanja dveju naspramno smeštenih čvrstih faza, jedne izrađene od čistog grafitnog praha, a druge konstituisane od smeše odgovarajućih elemenata d-bloka. Dati pristup razvijen je sa ciljem prevazilaženja problema neravnog otparavanja grafita i katalitičkih agenasa (po brzini potrošnje prednjači prvopomenuti činioc), zastupljenog u slučaju upotrebe kompozitnih formulacija, a odgovornog za postepeni pad nivoa obrazovanja nanocevi tokom odvijanja procesa od interesa. Kao naročito inovativni predstavnici reaktora interpretirane namene, izdvajaju se oni opremljeni kontinualnim CO₂ laserom ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$), jedinstveni u pogledu oslobođenosti potrebe za učešćem eksterne pećnice (slika 5b). Uređaji koncipirani prema iznetom principu, prateći stanje mete putem integrisanog optičkog pirometra, kontrolišu snagu snabdevanog zračenja (podesivu u rasponu od 100 do 1600 W), održavajući na taj način temperaturu vaporizacije konstantnom. Istovremeno, injektirani inertni gas, bivajući u kontaktu sa otparanim materijalom, apsorbuje deo dostupne toplote, ostvaruje dejstvo lokalnog grejnog tela, proširuje oblast vruće zone i u konačnici, kako je već istaknuto, eliminiše neophodnost prisustva zasebne pećnice. Kolektovanje nagrađenih

depozita, nošenih strujom protočnog gasa, izvodi se posredstvom filterskog medijuma smeštenog unutar posebne silikatne cevi, primenjivane za evakuaciju atmosferskog sadržaja sistema o kojima je reč. Aparature ovakve konfiguracije, uprkos relativnoj jednostavnosti i odlikovanošću visokom stopom produktivnosti, prema zastupljenosti i dalje znatno zaostaju za prvobitno opisanim izvedbama dvopulsnog tipa. Važno je još naglasiti da prethodno predočene proceduralne modifikacije predstavljaju samo delimičnu sliku do danas ispitanih i, u različitoj meri, upotrebljivanih tehničkih rešenja sagledavane sintetske metode.

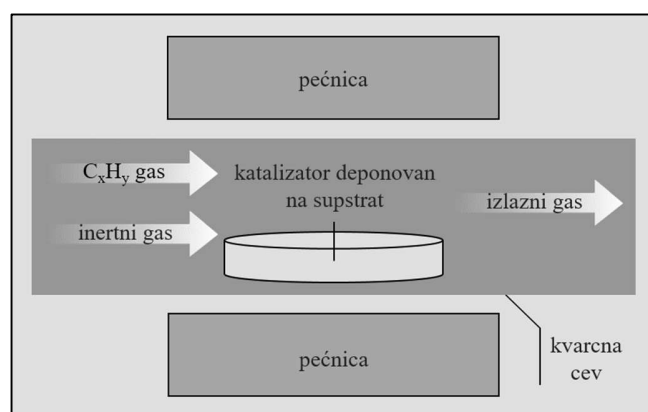
Uopšteno govoreći, odvijanje procesa laserske ablacije vodi simultanom obrazovanju nekoliko vrsta ugljeničnih naslaga nalik čađi, karakteristika uslovljenih geometrijom korišćenog reaktora i položajem njihovog deponovanja. Najveći deo datog materijala, bogatog nanocevima, izdvaja se na konusnom, vodenim putem hlađenom kolektoru i omotaču susedne kvarcne cevi, zauzimajući pritom formu debele, po teksturi gumenaste prevlake. Preostali, kvantitativno daleko inferiorniji depoziti, organizujući se u vidu mreže, pretežno popunjavaju pristupačan prostor između ozračivane mete i zidova odgovarajuće aparature, ili pak, nagrađujući rastresit nanos, okončavaju na dnu cilindričnog segmenta iste. Kompozicija grupe navedenih tvorevina, u smislu preovlađujućeg učesća SWCNT ili MWCNT, predodređena je konstitucijom otparivanog tela, uz napomenu da se rast CNT prvopomenutog tipa, u svrhu čije produkcije se razmatranom postupku najčešće i pribegava, ostvaruje isključivo u slučaju implementacije malih količina adekvatnih katalitičkih agenasa, poput Co, Ni, Y, Fe, Pt, Rh, Pd itd. (naročito efikasna po ovom pitanju pokazala se bi-metalna smeša na bazi Co i Ni). Svojstva ciljnih proizvoda nastalih posredstvom opisivanog sintetskog principa odraz su ne samo strukture i hemijskog sastava izlagane čvrste faze, već i niza ostalih eksperimentalnih varijabli, među kojima posebno mesto zauzimaju ambijentalna temperatura, snaga i talasna dužina korišćenog izvora zračenja, kao i vrsta i pritisak injektiranog inertnog gasa.

Poredeći sa aktuelnim postavkama utemeljenim na električnom lučnom pražnjenju, savremeni pristupi zasnovani na procesu laserske ablacije prednjače kako u pogledu ostvarivog prinosa nanoformacija od interesa (od 60 do 90%), tako i kada je reč o stepenu njihove čistoće (~90%), što će reći oslobođenosti od primenjivanih katalitičkih aditiva i amorfnih ugljeničnih materija. Ovde je važno naglasiti da je poslednji deo upravo iznete konstatacije validan jedino u slučaju procedura dizajniranih vodeći se najpre kvalitetom, a tek zatim kvantitetom željenih produkata. Superiornost date metode manifestuje se i kroz postojanje mogućnosti veoma preciznog kontrolisanja prečnika nagrađivanih CNT, izvodljivog podešavanjem izvesnih operativnih parametara, prevashodno reakcione temperature (primera radi, dijametar ovim putem obrazovanih SWCNT uobičajeno se kreće unutar veoma uskog opsega od 5 do 20 nm). Na stranu nedostataka svakako treba uvrstiti izostanak ekonomske isplativosti, inferiornost po pitanju brzine generisanja ciljnih depozita (u zavisnosti od samog tehničkog rešenja varira između 80 mg dan⁻¹ i 1,5 g h⁻¹), kao i karakterisanost oformljenih nanocevi određenim stepenom razgranatosti, a otuda i neuniformno kontinuiranom zaravnjenošću.

Katalitička hemijska depozicija iz parne faze

Uopšteno i vrlo pojednostavljeno govoreći, CCVD metoda podrazumeva izvođenje pirolitičke dekompozicije ugljenikom bogatih molekula sadržanih u gasnoj/parnoj fazi, njihovim izlaganjem

dejstvu odgovarajućeg katalizatora pri povišenim temperaturama, a zatim i realizaciju konverzije na ovaj način nagrađivanih tvorevina u željeni tip CNT. Uprkos izuzetnoj raznovrsnosti potencijalnih pristupa datom sintetskom postupku, najveći broj varijacija istog ipak može biti svrstan u jednu od dve potkategorije, definisane prisustvom ili izostavljanjem čvrstog, inertnog supstrata. Daleko učestalije praktikovani produkcionni princip od upravo naznačenih, inače oslovljavan heterogenim, najpre postavlja zahtev zasebne pripreme i deponovanja primenjivanog katalitičkog agensa na prikladan noseći medijum. Ovako obrazovani kompozitni materijal potom se prenosi unutar protočne aparature, uobičajeno cilindričnog oblika, održavane pod atmosferskim pritiskom i zagrevane posredstvom programirane pećnice, na, zavisno od konkretnog slučaja, 500 do 1100°C, a sve u svrhu ostvarivanja adekvatnog kontakta sa kontinualno snabdevanom ugljeničnom strujom tokom predviđenog vremenskog perioda (slika 6). Rešenja alternativnog tipa, zajedno nazivana homogenim, obuhvataju ne sukcesivno, već naprotiv, isključivo simultano uvođenje interreagujućih komponenta, inicijalno neaktiviranog katalizatora i odabranog izvora ugljenika, u sistem konfigurativno identičan prethodno opisanom, tako da se celokupan transformacioni ciklus odvija u okviru injektovanog gasa/pare ili pak, kao posledica učešća očekivane pojave samodeponovanja, na zidovima korišćenog reaktora.



Slika 6. Šematski prikaz uobičajene postavke aparatura namenjenih produkciji CNT posredstvom heterogenog CCVD pristupa (prilagođeno iz Gupta i sar, 2019)

Osvrćući se na grupu frekventnije upražnjavanih predstavnika CCVD metode, važno je istaći da su svojstva (struktura i morfologija) njima odgovarajućih proizvoda određena nizom procesnih parametara, u prvom redu uspostavljanim temperaturnim uslovima, dužinom trajanja sprovedenog tretmana, kompozicijom i protokom injektovane gasne/parne faze (najčešće je reč o metanu, etinu, etenu ili benzenu u smeši sa H_2 ili Ar), sastavom, dimenzijama i načinom pripreme upotrebljivanog katalizacionog sredstva (po pravilu izuzetno sitne čestice Fe, Co ili Ni), kao i izborom medijuma namenjenog podržavanju poslednje pomenutog (prevashodno aluminijum(III) oksid, silicijum(IV) oksid, pojedini članovi zeolita, magnezijum aluminat, magnezijum(II) oksid, a nešto ređe i grafit). Poznavajući činjenicu prema kojoj se rast CNT tokom realizacije sintetskih postupaka objedinjenih razmatranom potkategorijom odigrava isključivo u prisustvu metalnih centara nanometarskog reda veličine, dolazi se do zaključka da među gore nabrojanim varijablama primarni značaj ipak treba

pripisati raspoloživosti adekvatno konstituisanog katalizatora. Ostvarivanje datog zahteva najpre iziskuje prevenciju mogućnosti intenzivnijeg razvoja koalescencije činioca navedene vrste agensa, izvodljivu deponovanjem malih količina istih na pogodan supstrat, vodeći se jednim od sledeća dva pristupa: impregnacijom nosača rastvorom soli selektovanog metalnog prekursora ili spravljanjem čvrstog rastvora izgrađenog od oksida primenjivanog katalitičkog materijala distribuiranog kroz hemijski inertan i termički stabilan inkluzivni oksid. Nastali kompozit, nezavisno od principa realizacije prethodno opisanog koraka, neophodno je zatim podvrgnuti dejstvu odgovarajućeg reduktanta (u većini slučajeva H_2), sa krajnjim ciljem kreiranja aktivnih metalnih središta, odgovornih za pojavu dekompozicije ugljeničnog izvora od interesa. Ovde je uputno ukazati i na rešenja osmišljena tako da se sekvenca promene oksidacionog stanja odvija *in situ*, što će reći u prisustvu struje uvedene sa namerom produkcije CNT, čime se broj segmenata CCVD ciklusa svodi na željeni minimum. Plasiranje podesno formulisanog katalizatora unutar upotrebljivane aparature podrazumeva smeštanje datog agensa u zaseban držač, tj. njegovo distribuiranje u vidu finog praha kroz injektovani mobilni medijum, i to samim delovanjem upravo istaknutog. Potonja, tzv. izvedba sa fluidizovanim slojem, usled potrebe za kompenzacijom uticaja gravitacije suspendujućim efektom toka gasa/pare, primorava na implementaciju vertikalno orijentisanih reaktora. Postizanjem odgovarajuće temperature, određene prvenstveno prirodom odabranog katalitičkog sredstva i korišćene, ugljenikom bogate faze, otpočinje proces katalizovane fragmentacije, praćen pojavom masenog transfera sveže oslobođenog ugljenika (putem površinske ili zapreminske difuzije), trajanja limitiranog nastupanjem precipitacije navedenog elementa, čiju inicijaciju označava izjednačavanje granice rastvorljivosti istog. Uzimajući u obzir činjenicu da se izbor u pogledu sastava snabdevanog ugljeničnog izvora svodi na neki od već istaknutih ugljovodonika, ili pak, alternativno pogodnim predstavnicima ove grupe jedinjenja, na ugljen(II) oksid, otvarajući korak prethodno predočenog ciklusa moguće je hemijski okarakterisati kao katalitički pospešeno termičko krekovanje, odnosno po identičnom principu unapređenu disproporcionaciju, fenomene, u dvama razmatranim slučajevima, predočive reakcijama R1 i R2, redom. Sistemi zasnovani na poslednje pomenutom pristupu razvijeni su sa ciljem redukcije stepena inkorporacije amorfno organizovanih nečistoća unutar proizvoda od interesa, a ujedno i zarad regulisanja nivoa trovanja katalizatora, problema potencijalno indukovanih prilikom podleganja ugljovodonika pirolitičkoj dekompoziciji, promovisanij tokom ostvarivanja njihovog kontakta sa dostupnim površinama, i to na temperaturama višim od 600 do 700°C. Sa okončanjem rasta nanocevi, mehanizma kontrolisanog intenzitetom uspostavljenih interakcija na relaciji supstrata i nanošenog katalitičkog agensa (prema trenutno usvojenim modelima, kristalizacija CNT odigrava se tako da metalni centri zaostaju na dnu ili bivaju potisnuti ka samom vrhu obrazovanih tvorevina), potonji je neophodno ukloniti, što je obično i izvodljivo upotrebom prikladnih separacionih metoda.



gde je: C_xH_y - određeni ugljovodonik, sadržan u gasnoj/parnoj fazi distribuiranoj duž primenjivane instrumentalne postavke.

Poput heterogenih, selektivnost homogenih CCVD tehnika, u kontekstu strukture i morfologije sintetisanih produkata, regulisana je nizom procesnih parametara, i to onih identičnih grupi gore navedenih. Specifičnost aparatura namenjenih realizaciji datog tipa rešenja oslikava se isključivo kroz pružanje mogućnosti postizanja temperaturne profilisanosti, tj. kreiranja dvaju sukcesivnih zona, održavanih na $< 700^{\circ}\text{C}$ i 700 do 1100°C , a individualno odgovornih za oslobađanje aktivnih metalnih nanočestica posredstvom termičke dekompozicije plasiranog prekursora (u dominantnom broju pristupa reč je o odgovarajućim metaloorganicima, kao što je npr. gvožđe(0) pentakarbonil, zatim adekvatnim metalocenima, među kojima prednjače ferocen, niklocen i kobaltocen, odnosno solima pojedinih metala, prevashodno kobalt(II) nitratu) i, naknadnim, katalitičkim dejstvom istih, formiranje ciljnih CNT vrsta. Iako se činioći sagledavanog skupa postupaka, zahvaljujući direktnom programu uvođenja katalizatora u gasnu/parnu fazu, potencijalno karakterišu odsustvom izraženije manifestacije efekata deaktivacije upravo pomenutih agenasa, a takođe i višim stepenom operativne kontinualnosti, njihova zastupljenost u praksi nije na zavidnom nivou, i to prvenstveno usled ograničenosti po pitanju ostvarljivosti preporučljivog kvaliteta kontrole veličine izdvajanih metalnih centara. Učešće istaknutog oblika dimenzionalne nedoslednosti negativno se odražava na čistoću izlaznog materijala, budući da doprinosi rastu stope obrazovanja nepoželjnih ugljeničnih tvorevina, primarno amorfnih ili poliaromatično organizovanih faza). Poznavajući činjenicu da je podizanje proizvodnog kapaciteta izvedbi utemeljenih na opisivanom principu sa laboratorijskog do industrijskog stadijuma, pored potrebe za složenom optimizacijom niza ovde izostavljenih procesnih varijabli, uslovljeno i neizbežnim povećanjem kvantiteta implementiranog prekursora, koje se u značajnoj meri suprostavlja težnji ka održavanju čestica katalizatora dovoljno sitnim za razvoj CNT, problematičnost prethodno navedenog nedostatka dodatno dobija na važnosti. Izuzev toga, ne treba zapostaviti ni mogućnost pojave periodičnog zapušavanja reaktora svojstvenih predstavnicima razmatrane grupe rešenja (poželjno je vertikalno orijentisanih, zarad postizanja simetričnog delovanja sile gravitacije na zapreminu protočne struje unutar pećnice), prouzrokovanog depozicijom metalnih nanočestica, a potom i ugljenika na zidovima istih.

Uopšteno govoreći, CCVD metoda u poređenju sa dvama prethodno razmatranim pristupima razvijenim za potrebe dobijanja CNT pronalazi daleko učestaliju upotrebu u praksi i to zahvaljujući nizu pozitivnih strana kojima raspolaže, prevashodno jednostavnosti, isplativosti, izvodljivosti na relativno niskim temperaturama i ambijetalnom pritisku, nadomešćujući na taj način pojedine od gore pomenutih slabosti i čineći sopstveni bilans povoljnim. Doprinos sve dominantnijoj poziciji datog sintetskog principa takođe treba pripisati i njegovoj fleksibilnosti u smislu širine izbora potencijalno primenjivih izvora ugljenika i supstrata katalizatora, prilagodljivosti potrebama ostvarivanja odgovarajućeg šablona rasta nanomaterijala od interesa (primera radi, u praškastom obliku, formi filma, poravnatih ili upletenih CNT itd), razvijenosti po pitanju stepena dostupnosti kontrole nekih od ključnih parametara za nastajanje opisivanih tvorevina, kao i superiornosti u pogledu prinosa i čistoće rezultujućih produkata. Zarad činjenja ovog preseka celovitim, od značaja je istaći i da CNT nagrađivane CCVD postupkom (najčešće je reč o MWCNT, dužine nekoliko desetina do stotina mikrometara), govoreći iz ugla nanoteksture, nisu u stanju da pariraju onima obrazovanim

tehnika električnog lučnog pražnjenja i laserske ablacije (Kingston i Simard, 2003; Monthioux i sar, 2010; Gupta i sar, 2019).

2.2.3. Postupci prečišćavanja

Smislenost, a ujedno i svrsishodnost zasnivanja brojnih aktivnosti na CNT, bez obzira da li se radi o fundamentalnim laboratorijskim istraživanjima ili pak kompleksnim tehnološkim rešenjima, uslovljeni su raspoloživošću materijalima odlikovanim adekvatnim nivoom homogenosti i čistoće. Usled ograničenosti aktuelnih procedura, osmišljenih za potrebe obrazovanja navedenih formacija, na polju neposredne ostvarivosti prethodno iznetog zahteva, tokom proteklih godina pristupljeno je razvoju mnoštva post-sintetskih tehnika, namenjenih kako dimenzionalnom uniformisanju, tako i oslobađanju „sirovih“ produkata od nepoželjnih, proizvodnim putem inkorporiranih tvorevina, uobičajeno amorfno ugljenika, fullerena, nanokristalnog grafita i metalnih čestica poreklom iz katalitičkih agenasa. Shodno principu delovanja na kojem počivaju, sve dokumentovane metode prečišćavanja CNT mogu se kategorizovati kao hemijske ili fizičke.

Hemijski postupci

Uopšteno govoreći, predstavnici prve od dveju upravo pomenutih grupa koncipirani su vodeći se idejom potencijalne izvodljivosti separacije pojedinih konstituenata datog sintetskog depozita, oslanjajući se na različitu reaktivnost istih. Postupci ovakvog tipa, naročito oni preovlađujući u praksi, po pravilu podrazumevaju implementaciju procesa selektivnog oksidativnog nagrizanja, prikladnog razmatranju svrsi zahvaljujući izraženijoj podložnosti sporednih, pratećih ugljeničnih faza oksidativnom napadu, nego što je to slučaj sa ciljnim CNT. Tako npr, materije svodljive pod pojam amorfni ugljenik, posedujući relativno visok udeo nezasićenih, energetski bogatih veza trpe izraženiji stepen oksidativne konverzije u odnosu na nanocevi, čija nestabilnost varira u skladu sa njihovim strukturalnim karakteristikama, a prevashodno biva određena radijusom zakrivljenosti, zastupljenošću neizbežno prisutnih defektnih mesta duž bočnih zidova, kao i učestćem terminalnih pentagonalnih prstenova (činioca zaslužnih za ostvarivost namenskog otvaranja vrhova opisivanih tvorevina). Uzimajući u obzir poslednji segment prethodno iznete konstatacije, jasno je da primena agresivnih metoda datog pristupa, važno je naglasiti veoma pouzdanih i u pogledu odstranjivanja rezidua upotrebljivanih katalizatora, neminovno vodi ka nepoželjnom narušavanju morfoloških svojstava obrazovanih CNT, u krajnjoj liniji bitno redukujući nivo prinosa proizvoda od interesa.

Shodno uslovima pod kojima se realizuju, gotovo svi postupci hemijski vođenog prečišćavanja mogu se svrstati u mokre, zasnovane na dispergovanju procesuiranog nanomaterijala kroz rastvor ili smešu pogodnih agenasa, odnosno suve, oslonjene na oksidativno delovanje odabrane gasne faze u temperaturno kontrolisanoj sredini. Među grupom prvopomenutih, kako se pokazalo visoko efikasnih i jednostavno izvodljivih postsintetskih tretmana, daleko najveću zastupljenost pronalaze oni na bazi refluktivnog izlaganja CNT različitim mineralnim kiselinama, poput HNO₃, H₂SO₄, HCl ili HF. Postizanje punog kapaciteta tehnika utemeljenih na primeni istaknutog tipa sredstava, što će reći učinkovitog uklanjanja interferirajućih komponenata uz pretežno očuvanje integriteta ciljnih produkata, postavlja zahtev preciznog podešavanja niza operativnih parametara, ponajpre

koncentracije korišćene kiseline, a zatim i vremenskog, kao i temperaturnog aspekta nastupajuće reakcije. Od ostalih tečnih reagenasa, učestalije upotrebljivanih u razmatranu svrhu, svakako treba izdvojiti KMnO_4 , H_2O_2 , NaOH , pa i medijume obogaćene metalnim katjonima prikladnog redoks potencijala, uz napomenu da je potentnost istih takođe dominantno regulisana skupom prethodno naznačenih procesnih varijabli. Ovde je još važno naglasiti da praksa opisivanog pristupa, zarad ostvarivanja naprednijih rezultata na polju od interesa, sve intenzivnije stremi ka implementaciji rešenja koja počivaju na singerističkoj aktivnosti konstituenata različitih dvokomponentnih smeša (npr. HNO_3/HCl , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ itd, odgovarajućih zapreminskih odnosa) ili se pak fokusira na razvoj sistema koncipiranih po kriterijumima mikrotalasne digestije. Kada se radi o suvim metodama prečišćavanja CNT, termalna oksidacija vazduhom na umerenim temperaturama predstavlja najčešće usvajani izbor, alternativno svodljiv na procedure odlikovane gasnom fazom komponovanom od O_2 , CO_2 , H_2 ili NH_3 , a održavanom pod uslovima definisanim formom vršenih promena. Najzad, kao zasebno kategorizovani oblik hemijskim putem uzrokovanog, oksidativno selektivnog modifikovanja obrađivanih tvorevina treba navesti i postupak halogenacije. Izvedbe ovakvog tipa pronalaze mogućnost široke primene u datoj oblasti zahvaljujući postojanju efekta preferabilne interkalacije atomskih ili molekulskih slojeva određenih vrsta (obično broma) između visoko defektnih segmenata tretiranog ugljeničnog depozita, preovlađujuće svojstvenih amorfno organizovanim materijama. Izneta pojava ima za posledicu porast reaktivnosti na prikazani način kompleksiranih zona, naknadno odstranjivanih njihovim podvrgavanjem adekvatnim operacijama, npr. sagorevanju u struji vazduha.

Fizički postupci

Nasuprot grupi upravo predočenih metoda, sve fizički utemeljene tehnike osmišljene u svrhu oslobađanja ciljnih proizvoda sinteze od pratećih nečistoća, poput nanokapsula, aglomerisanih ili skupina nekristalnog uređenja, postižu istaknutu funkciju oslanjajući se striktno na dimenzionalnu neuniformnost razdvajanih gradivnih činioca kompozita od interesa. Predstavnicima klase procesa o kojoj je reč, zahvaljujući relativno niskom stepenu agresivnosti ne prouzrokuju teža oštećenja na izolovanim CNT, ali ipak, usled izraženije kompleksnosti i inferiornije efikasnosti u poređenju sa hemijski zasnovanim rešenjima, po pravilu vode dobijanju manje kvalitetnih produkata.

Iako praksa prečišćavanja razmatranih nanomaterijala ne obiluje primerima primene fizički koncipiranih izvedbi opisivane namene, pojedinima od istih, u cilju pružanja što sveobuhvatnijeg prikaza sagledavane oblasti, treba posvetiti posebnu pažnju. Kao nezaobilazan kandidat pri vršenju datog izbora nedvosmisleno se nameće postupak filtracione separacije, ostvarivan propuštanjem adekvatno pripremljene disperzije obrađivanog depozita kroz seriju sekvencijalno upotrebljivanih membrana (idući od najgrublje prema najfinijoj), ponaosob karakterisanih uskom distribucijom prečnika njima odgovarajućih pora. Služeći se pristupom prethodno formulisanog tipa obezbeđuje se ne samo efekat eliminisanja gore preciziranih interferirajućih komponenata, već se simultano podstiče i pojava dimenzionalnog frakcionisanja CNT, što ukupno vodi ka nagrađivanju proizvoda relativno uniformnih svojstava. Ovde je značajno naglasiti da interpretirani postsintetski tretman prate i određeni nedostaci, na prvom mestu nemogućnost realizacije potpunog uklanjanja amorfni

čestica sadržanih u šupljinama nanopornog sistema, a odmah zatim i nezavidan nivo delotvornosti u slučaju procesuiranja inicijalno niskokvalitetnih ugljeničnih tvorevina, poput onih uobičajeno obrazovanih metodom električnog lučnog pražnjenja. Sudeći spram učinkovitosti, deo prilaganog teksta neophodno je pokloniti i tehnici koja priželjkivanu izolacionu aktivnost postiže izlaganjem „sirovog“ kompozitnog materijala, smeštenog unutar prikladnog rastvarača (npr. dihlormetana ili 1,2-dihlorbenzena), vibracijama indukovanim posredstvom visokoenergetskih ultrazvučnih talasa. Tokom odvijanja na upravo predočeni način osmišljenih rešenja, treba reći veoma destruktivnih i po pitanju samih CNT (najučestalije deformacije obuhvataju savijanje, postepeno odstranjivanje spoljašnjih grafenskih listova i otuda stanjivanje, sečenje, što će reći skraćivanje, kao i otvaranje vrhova istih) molekuli primenjivanog agensa interreaguju sa nanoformacijama od interesa, vodeći intenzivizaciji njihove solubilizacije, podsticajne u smislu pratećeg nastupanja separacije putem stratifikacije ili pak nekog drugog fizički ili hemijski utemeljenog mehanizma. Uzimajući u obzir zabeleženu funkcionalnost na polju prečišćavanja, a naročito dimenzionalnog frakcionisanja CNT, važno je istaći još dva srodna postupka, ekskluzionu (eng. Size Exclusion Chromatography - SEC) i tečnu hromatografiju pod visokim pritiskom (eng. High Performance Liquid Chromatography - HPLC). Efikasnost datih izvedbi, ali i ostalih predstavnika razmatrane grupe procesa, direktno je uslovljena obimom nepoželjnog nastojanja nanocevi prema nagrađivanju aglomerisanih skupina, pojave potencijalno svodljive na prihvatljiv nivo mehaničkom eksfolijacijom, praćenom sternom ili elektrostatičkom individualizacijom navedenih tvorevina, ostvarivom upotrebom odgovarajućih surfaktanata, poput natrijum dodecil sulfata ili natrijum dodecilbenzensulfonata.

Naposletku, bitno je konstatovati da ukoliko odabrani pristup ne pruža mogućnost simultanog oslobađanja ciljnog proizvoda od svih prisutnih vrsta sporednih komponenata, opšte prihvaćena procedura kojoj se pribegava podrazumeva kombinovanje, odnosno sukcesivno implementiranje više različito koncipiranih metoda. Ishodi podvrgavanja opisivanih nanomaterijala pojedinačnim tehnikama obuhvaćenim ovim potpoglavljem sumarno su predstavljani u tabeli 2 (Awasthi i sar, 2005; Ismail i sar, 2008; Aqel i sar, 2012).

Tabela 2. Pregled osnovnih svojstava tipičnih postupaka prečišćavanja CNT (Ismail i sar, 2008)

Metode prečišćavanja	Indukovani efekti
Hemijske metode	
Oksidacija u tečnoj fazi:	
<ul style="list-style-type: none"> • Mineralne kiseline • Ostala oksidaciona sredstva • Mešoviti reagensi • Tretman alkalijama • Mikrotalasna digestija 	<ul style="list-style-type: none"> } Odstranjivanje katalizatora, supstrata i amorfnog ugljenika } Otvaranje vrhova CNT } Uvođenje funkcionalnih grupa Odstranjivanje katalizatora, supstrata i amorfnog ugljenika Otvaranje vrhova CNT Odstranjivanje katalizatora, supstrata i amorfnog ugljenika Otvaranje vrhova CNT Redukcija reakcione temperature i potrošnje primenjivanih kiselina

Tabela 2. Nastavak

Metode prečišćavanja	Indukovani efekti
Hemijske metode	
Oksidacija u gasovitoj fazi:	
<ul style="list-style-type: none"> • Vazduh • Ostali gasovi 	Odstranjivanje katalizatora, supstrata i amorfnog ugljenika Otvaranje vrhova CNT Redukcija strukturalnih oštećenja CNT
Halogenacija	Intenzivizacija oksidabilnosti reaktivnih oblasti CNT
Fizičke metode	
Filtracija	Separacija CNT prema dužini i prečniku Isključivanje potrebe za oksidativnim tretmanom
Ultrazvučni tretman	Ostvarivanje solubilizacije CNT Uvođenje funkcionalnih grupa
Hromatografija	Separacija CNT prema dužini

2.2.4. Postupci unapređenja disperzibilnosti

Iako, načelno govoreći, izvanredna, unikatna i sistematično podesiva fizičko-hemijska svojstva (strukturalna, a u vezi sa njima i mehanička, električna, elektrohemijaska, termička, optička itd), kakvima se CNT odlikuju, čine iste atraktivnim kandidatima za primenu u veoma širokom spektru oblasti iz nauke i inženjerstva (npr. za potrebe izrade elektronskih komponenata, svetlosnih izvora, lakih i pritom iznimno čvrstih polimernih kompozita, nanosondi namenjenih visokorezolucionom snimanju, nanoelektroda, senzora, skladišnih stanica vodonika, elemenata uobičajeno korišćenih u procesima obrade različitih tipova voda, poput adsorbenata, katalizatora, filtera ili membrana i još niza ovde izostavljenih uređaja i materijala), vremenom se ipak pokazalo da je stepen njihove stvarne upotrebljivosti u značajnoj meri uslovljen mogućnošću prevazilaženja jednog suštinski važnog ograničenja (Liu i sar, 2013; Sarkar i sar, 2018). Naime, kako je to danas dobro poznato, ugljenične tvorevine od interesa, usled izražene polarizabilnosti i raspolaganja velikom površinom dugačkih i glatkih bočnih zidova, ispoljavaju snažnu tendenciju prema formiranju grupacija u vidu snopova, pretežno nazivanih užadima, a održavanih na okupu zahvaljujući delovanju kohezivnih i vrlo jakih Van der Waals-ovih sila, čiji potencijal u vakuumu iznosi od 0,5 do 2,0 eV po nanometru cev-cev kontakta. Uzimajući u obzir i činjenicu da prečišćene, ali dodatno nemodifikovane CNT većinski ne poseduju zavidan afinitet ka uspostavljanju intenzivnijih interakcija sa konstituentima medijuma unutar kojeg se implementiraju, pa tako i vodenim rastvorima, sredini relevantnoj kada je reč o polju interesovanja predočavane doktorske disertacije, nedvosmisleno se nameće zaključak da disperzibilnost datih nanoformacija ne ispunjava zadovoljavajuću normu.

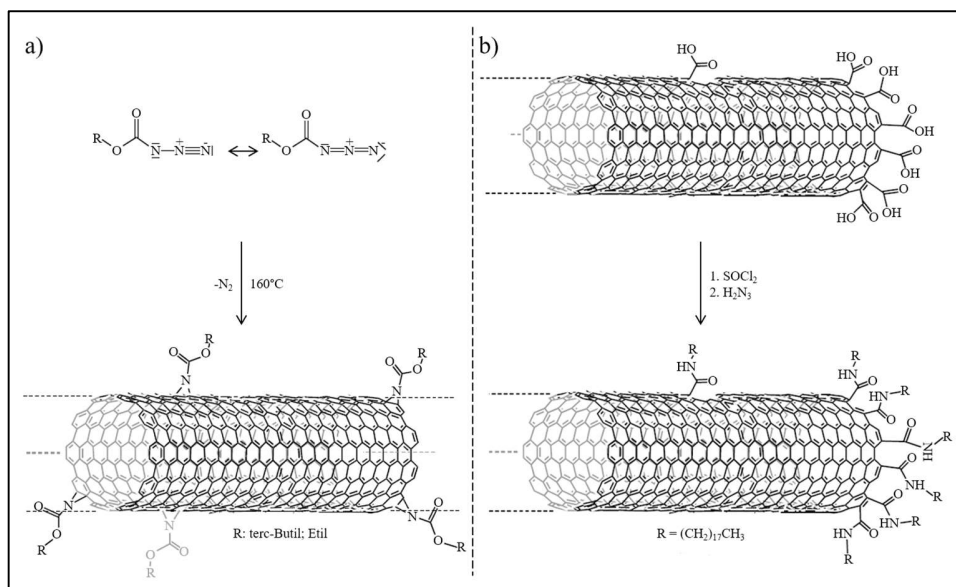
Otuda, tokom proteklih godina, među prioritetima dela istraživačke zajednice orijentisane na obrađivanu temu našao se i zahtev za pronalaženjem prihvatljivih rešenja po pitanju prevazilaženja prethodno istaknutog problema, te su kao rezultat uloženog truda osmišljene brojne metode, spram

sopstvene koncipiranosti podložne kategorizaciji na fizičko-hemijske (kovalentna i nekovalentna funkcionalizacija), fizičke, tj. mehaničke (ultrazvučni tretman, kalendrovanje, kuglično mlevenje, mešanje sa visokim smicanjem, ekstrudiranje itd) i one utemeljene na ozračivanju (prevashodno γ , elektronskim ili izvorima oformljenim pražnjenjem plazme) (Ma i sar, 2010; Kim i sar, 2012). Opsežniji pregled pristupa namenjenih optimizaciji osobina CNT u svrhu postizanja naznačenog cilja, a ujedno i relevantnih za ishod eksperimentalnih postavki obuhvaćenih studijom od interesa, sadržan je u tekstu koji sledi.

Funkcionalizacija

Uopšteno govoreći, svi evidentirani postupci svodljivi pod upravo podvučeni pojam, shodno principu njihovog izvođenja, tačnije epiloga u smislu učešća ili odsustva novonastalih hemijskih veza na relaciji opisivanih tvorevina i uvođenih funkcionalnih grupa i/ili molekula modifikatora, mogu biti svrstani u kovalentne ili nekovalente. Nezavisno od konkretnog mehanizma realizacije, krajnji zadatak im je identičan, sprečavanje nastupanja aglomeracije kroz poboljšanje kvašljivosti ili pak adhezivnih odlika CNT, a u slučaju operacija osmišljenih za potrebe obrade kontaminiranih vodenih medijuma i unapređenje adsorpcionih svojstava datih nanoformacija.

Porodica prvopomenutih rešenja dodatno se grana zahvaljujući pozicionoj raznovrsnosti istih, potencijalno ostvarivih duž skeleta ili na samim vrhovima CNT. Takođe, ovde je važno definisati i razliku između direktne derivatizacije bočnih zidova prilagođavanog materijala, odnosno procesa neminovno praćenih parcijalnom $sp^2 \rightarrow sp^3$ rehibridizacijom gradivnih ugljenikovih atoma i, jasno je, konsekvantnim narušavanjem konjugovanog sistema nanocevi, i grupe metoda zasnovanih na transformisanju inicijalno zastupljenih ili namenski, oksidativnim putem, inkorporiranih defektnih mesta unutar okvira CNT (slika 7).



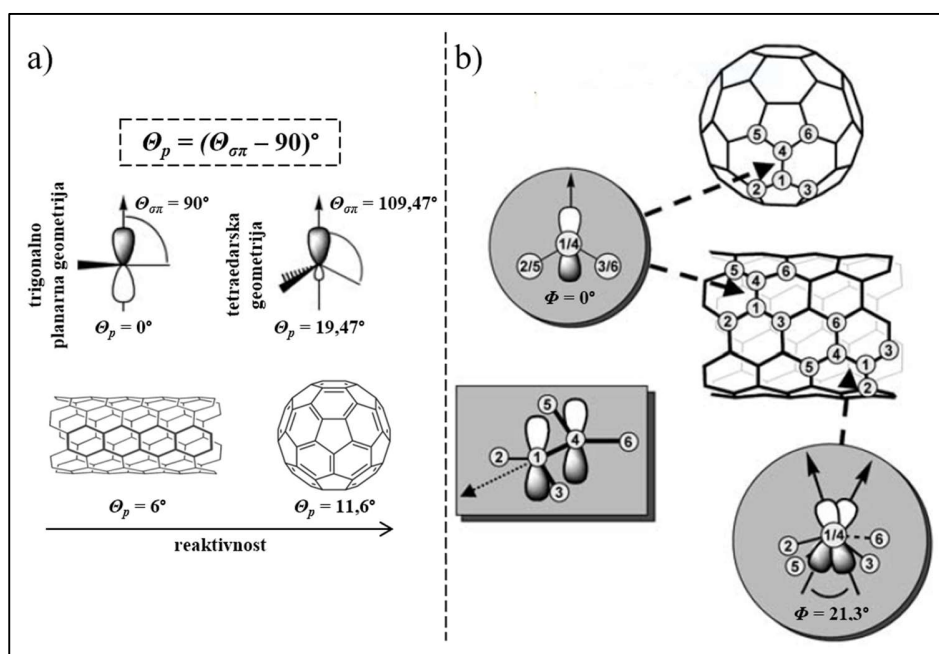
Slika 7. Šematski prikaz direktne (a) i funkcionalizacije zasnovane na transformaciji defektnih mesta (b) CNT, realizovanih primenom alkil azidoformijata i oktadecilamina, redom (prilagođeno iz Hirsch, 2002)

Suštinsko razumevanje razloga karakteristične reaktivnosti i posledične podložnosti površine razmatranih nanoformacija kontrolisanom korigovanju postavlja zahtev poznavanja, u kontekstu obrazlaganih svojstava, dveju ključnih pojava:

1. Zakrivljenjem indukovana piramidalizacija - Iako bivajući sferno organizovani, i u skladu sa time uporedivi, predstavnici CNT i fulerena ipak pripadaju zasebnim klasama tvorevina egzaktne razgraničenih strukturalnih osobina, sagledivih kroz specifičnost njima tipičnog ponašanja. Distinktivnost prethodno navedenih alotropa uzrokovana je principom savijanja istih, odigravanog po jednoj ili dve dimenzije, redom, a opredeljujućeg u domenu stepena distorzije karbonske mreže suprostavljenih vrsta identičnog prečnika. Prednjačeći u datom aspektu, neosporno je da činioci skupa fulerena sopstvenu reaktivnost prevashodno crpe iz oslobađanja energije piramidalizacionog naprežanja ($\sim\theta_p^2$). Kao pogodan primer značaja učešća upravo iznetog koncepta, ispostaviće se vrlo važnog i u slučaju CNT, kandiduje se najmanji stabilni član pomenute zajednice, loptasti C_{60} , odlikovan uzajamno ekvivalentnim ugljenikovim atomima, piramidalizaciog ugla (θ_p) od $11,6^\circ$. S obzirom na činjenicu da θ_p trigonalno planarno organizovanih molekula iznosi 0° , a onih tetraedarskog geometrijskog uređenja $19,5^\circ$, težnja konveksne površine C_{60} ka relaksaciji posredstvom procesa aditivne prirode, dakle $sp^2 \rightarrow sp^3$ rehibridizacije, svakako da nije neočekivana. Neizbežno delovanje tumačenog fenomena, govoreći najzad iz ugla nanomaterijala od interesa, snosi najveći deo odgovornosti za tvorenje hemisfernih vrhova zatvorenih nanocevi daleko nestabilnijim u odnosu na segment njima komplementarnih bočnih zidova (ilustracije radi, ukoliko se izbor svede na (10, 10) SWCNT, θ_p pozicija smeštenih na umotanom listu grafena iznosi $3,0^\circ$, dok na centrima sadržanim u terminalnim polovinama odgovarajućeg fulerena C_{240} doseže maksimum od $9,7^\circ$; otuda, vrednost parametra θ_p^2 praktično je desetostruko puta viša na krajevima nego na bokovima odabranih CNT) (slika 8a);
2. Neusklađenost π orbitala - Specifičnost alotropa razmatranog tipa uslovljena je i stepenom poravnjanja π orbitala istih, faktora od naročite važnosti u pogledu reaktivnosti cilindričnog skeleta opisivanih nanoformacija. Nasuprot fulerenima, karakterisanim gotovo savršenom prostornom usaglašenošću po prethodno iznetoj osnovi, nanocevi na datom planu beleže određeni nivo „neuređenosti“, jasno uočljive na grafički priloženom primeru „stoličastih“ (5, 5) SWCNT ($\theta_p^{max} = 6^\circ$) (slika 8b). Naime, iako uzajamno ekvivalentni, atomi ugljenika obuhvaćeni omotačem CNT obrazuju dve različite grupe veza, u slučaju upravo istaknutih, one paralelno orijentisane ili pak pod prikladnim nagibom postavljene na obod nanocevi, uglova π orbitalne neusklađenosti (Φ) od 0 i $21,3^\circ$, redom. Prisustvo poslednje pomenutih rezultuje izvesnim torzionim naprežanjem tvorevina od interesa, čija težnja ka oslobađanju energije indukovane tumačenom pojavom kontroliše obim njihove podložnosti procesima aditivne prirode, direktno odgovornim za izvodljivost ciljnih postupaka funkcionalizacije.

Kako su prečnik i gore obrazloženi topološki parametri CNT, θ_p i Φ , međusobno zavisni, tačnije obrnuto proporcionalni, nije neobično da je opadanje navedene dimenzionalne veličine po pravilu praćeno neposrednim rastom reaktivnosti nanomaterijala o kojima je reč (poređenja radi, MWCNT spoljašnjeg dijametra smeštenog unutar opsega od 5 do 50 nm ispoljavaju daleko manju sklonost

prema hemijski uzrokovanoj modifikaciji površinskih svojstava, nego kada su u pitanju SWCNT promera distribuiranog kroz raspon od 0,7 do 2 nm). Poznavajući činjenicu da nestabilnost CNT identičnog prečnika, ali različite helikoidnosti, ne može biti opisana isključivo posredstvom dvaju obrađivanih indeksa, javlja se potreba za definisanjem dodatnog pokazatelja, tzv. radijusa lokalne zakrivljenosti, budući da onaj, odgovarajući nanocevi u celosti nije rezultat ničeg više do položaja svakog od pojedinačnih ugljenikovih atoma tubularnog skeleta, te ne oslikava energiju naprezanja individualnih C=C veza objedinjenih predstavnicima nepodudarnih vrednosti ugla θ . Novouvedeni kriterijum stoga pronalazi fundamentalni značaj u valorizovanju stanja relaksiranosti C=C oblasti pozicioniranih normalno ili paralelno spram ose CNT (nivoa generalno nižeg u prvopomenutom slučaju), pružajući pritom i polaznu tačku za razumevanje θ uzrokovane selektivnosti operacija svodljivih pod pojam funkcionalizacije (npr. izraženije osetljivosti na oksidativni napad SWCNT „stoličaste“ konfiguracije u odnosu na njihove „cik-cak“ parnjake, odlikovane čak 4/3 puta većim radijusom lokalne zakrivljenosti).



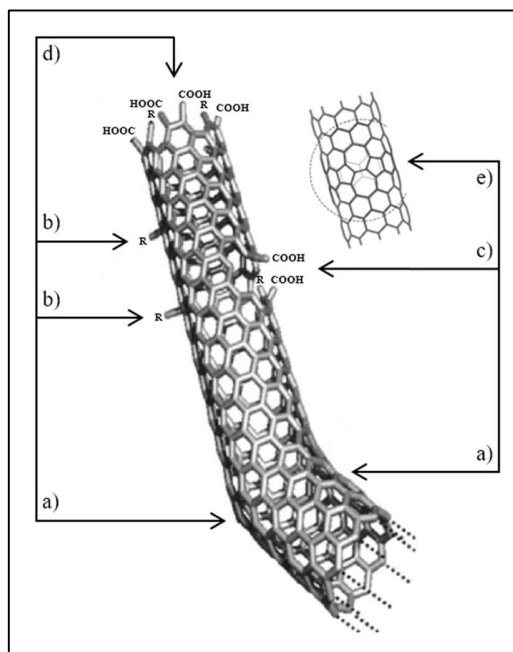
Slika 8. Šematski prikaz koncepta piramidalizacionog ugla (a) i neusklađenosti π orbitala (b) duž C1-C4 veza kod (5, 5) SWCNT i C₆₀ fulerena (prilagođeno iz Hirsch i Vostrowsky, 2005 i Hauke i Hirsch, 2010)

Vraćajući se najzad na niz podela kojim je predočavani segment potpoglavlja 2.2.4. otvoren, nameće se zahtev detaljnijeg razmatranja suštinskih svojstava postupaka modifikacije tvorevina od interesa, shodno principima realizacije istih, klasifikovanih u direktne i metode zasnovane na transformaciji defektnih mesta strukturalno inkorporiranih unutar okvira CNT. Sagledavajući datu tematiku sa aspekta načelno ostvarivog stepena derivatizacije, pristupi utemeljeni na neposrednom napadu bočnih zidova nanocevi u nezanemarljivoj meri prednjače, kako zahvaljujući neuobičajeno visokom odnosu dužine i prečnika, tako i usled preferiranog pozicioniranja prethodno navedenih

lokaliteta na površinski deficitarnim vrhovima opisivane grupe nanomaterijala (pojednostavljeno govoreći, prilikom sprovođenja rešenja indirektnog tipa, CNT dobrim delom ne podležu sekvenci konverzije, ograničavajući na taj način učešće tumačene pojave na relativno nizak nivo). Međutim, iako sa upravo iznetog stajališta povoljniji, predstavnici dotičnog oblika funkcionalizacije praćeni su i određenim nedostacima, konkretno, već konstatovanim, neizostavnim nastupanjem $sp^2 \rightarrow sp^3$ rehibridizacije gradivnih ugljenikovih atoma i sukcesivnim narušavanjem π konjugovanog sistema posmatranih nanoformacija (posledice ovih promena manifestuju se kroz ugrožavanje mehaničkih i elektronskih karakteristika ciljnih proizvoda), kao i kompleksnošću prevazilaženja problematike kontraproduktivne stabilnosti omotača CNT. Stoga, egzaktno definisanje hemijskih mehanizama kompetentnih da rezultuju željenim ishodom, upotpunjeno identifikovanjem prisustva eventualne selektivnosti implementiranih procedura ka nanocevima različitog dijametra ili pak elektronskih osobina, smatraju se pitanjima od vitalnog značaja. Uprkos istaknutim slabostima, procesi direktne modifikacije CNT danas pronalaze široku primenu u praksi, u prilog čemu svedoče i mnogobrojne alternative istih, prvenstveno: fluorinacija spregnuta sa nukleofilnom supstitucijom, hidrogenacija, epoksidacija, reakcije [2+1], 1,3 i [4+2] cikloadicije, redukcija posredovana alkalnim metalima, podržana naknadnom derivatizacijom, dejstvovanje odgovarajućim slobodno radikalskim vrstama, elektrofilna adicija itd.

Uopšteno govoreći, tokom obrazovanja CNT, a u zavisnosti od održanih operativnih uslova, očuvanje teorijski idealne strukture u izvesnoj meri biva onemogućeno, i to usled pojave neizbežne inkorporacije širokog spektra defektnih mesta i dislociranih ugljenikovih atoma unutar njihovog karbonskog okvira, podložnog otuda poslednjem od dvaju prethodno pomenutih oblika kovalentne funkcionalizacije. Date oblasti neuređenosti, iako uobičajeno rasprostranjene i duž bočnih zidova, prevashodno se pozicioniraju na samim vrhovima tvorevina od interesa, tj. u neposrednoj blizini inicijalno integrisanih čestica katalizatora, odgovornih za započinjanje rasta nanocevi i naknadno nastajanje delimično poremećenih fullerenskih hemisfera i nezasićenih hemijskih veza. Učestalost, a ujedno i profil potencijalnih, konstitutivnih deformiteta, dakle pentagonalnih i/ili heptagonalnih prstenova, opredeljujućih u pogledu savijanja i naprezanja CNT, zatim Stone-Wales-ovih 5-7-7-5 asocijacija arena, nagrađivanih rotiranjem C=C segmenata pod uglom od 90° , sp^3 hibridizovanih centara, obogaćenih vodonikom ili pak grupama nekog drugog tipa, šupljina, odlikovanih učešćem nesaturisanih veza, kao i otvorenih krajeva, obloženih karboksilnim, karbonilnim, hidroksilnim ili nitro supstituentima, pa čak i protonima (slika 9), odraz su kako odabranog postupka sinteze, tako i prateće metode prečišćavanja izdvojenog kompozitnog materijala. Navedeni topološki fenomeni, posedujući izraženiju nestabilnost u poređenju sa nenarušenim zonama skeleta CNT, predstavljaju ključne lokalitete za odigravanje indirektnih transformacionih reakcija, započinjanih sekvencom oksidacionog karaktera, veoma važnom i po pitanju predmeta istraživanja predočavane doktorske disertacije. Naime, prilikom odstranjivanja nepoželjnih produkata proizvodnje CNT, posredstvom sredstava prikladnih i za potrebe indukovanja upravo istaknute faze (potpoglavlje 2.2.3), pogotovo ukoliko se ista izvodi pod agresivnijim uslovima (npr. u kombinaciji sa ultrazvučnim tretmanom), strukturalni integritet opisivanih nanoformacija biva ugrožen, što se manifestuje kroz nastupanje tranzicija na Fermi-jevom nivou, sečenje i posledično skraćivanje, otvaranje i sveopšte prožimanje

nanocevi pobrojanim varijetetima defektnih mesta, po pravilu obogaćenih određenim kiseoničnim vrstama. Imajući u vidu da poslednje pomenute, namenski ili eventualno nehotice generisane, čine osnovu za realizovanje opcionog, sekundarnog koraka derivatizacije CNT, ostvarivog primenom procesa amidacije, esterifikacije, tiolacije itd, poznavanje i mogućnost kontrole njihovog sadržaja, tačnije gustine smatraju se faktorima od krucijalnog značaja (Hirsch i Vostrowsky, 2005; Hauke i Hirsch, 2010; Kim i sar, 2012).



Slika 9. Šematski prikaz različitih defekata, obuhvaćenih rešetkom SWCNT: petočlani ili sedmonočlani prstenovi (a), sp^3 hibridizovani ugljenikovi atomi (R: H i/ili OH) (b), šupljine (c), otvoreni krajevi nanocevi, ovičeni -COOH grupama (d) i Stone-Wales-ove 5-7-7-5 skupine (e) (prilagođeno iz Jeon i sar, 2011 i Ohnishi i sar, 2017)

Najzad, kao grupi alternativno koncipiranih rešenja funkcionalizacije tvorevina od interesa, u odnosu na dve prethodno razmotrene strategije srodnog tipa, izvesnu pažnju primereno je posvetiti i metodama nekovalentne, tj. supramolekularne modifikacije, utemeljenim na razvoju hidrofobnih, Van der Waals-ovih ili elektrostatičkih sila između adekvatnih aditiva organskog ili neorganskog porekla i bočnih zidova omotača CNT. Shodno načinu pozicioniranja uvođenih, fizičkim režimom adsorbovanih agenasa, potencijalno stacioniranih van ili pak, u slučaju poštovanja dimenzionalno nametnutih ograničenja, inkorporiranih unutar samih nanocevi, predstavnici interpretiranog skupa postupaka podložni su kategorizaciji na one egzodarskog i endodarskog karaktera. Prvi, daleko zastupljeniji u praksi, odlikuju se izrazitom raznovrsnošću, prouzrokovanom sprovodljivošću istih posredstvom širokog spektra procedura, obično svodljivih na aktivnosti koje uključuju omotavanje polimerima, adsorpciju surfaktanata (vrlo važnu po pitanju stabilizacije individualizovanih CNT u vodenim sredinama) ili malih aromatičnih molekula i uspostavljanje odgovarajućih interakcija na relaciji sa porfirinima ili biomolekulima. Kada je reč o pristupima zasnovanim na pohranjivanju

stranih vrsta u kapilarni prostor CNT, među ograničenijim izborom operacija izdvajaju se sledeće: *in situ* formiranje nanoniti na bazi platine ili zlata, obogaćivanje fulerenima ili metalofulerenima, kao i inkapsuliranje niskomolekularnim proteinima. Nezavisno od odredišta njihovog odigravanja, obrazlagani procesi derivatizacije praćeni su očuvanjem π konjugovanog sistema, a otuda i fizičkih osobina nanocevi, što ih dobrim delom i čini konkurentnim kandidatima gore opisanim tehnikama (Hirsch i Vostrowsky, 2005; Bose i sar, 2010; Herranz i Martín, 2010).

Ultrazvučni tretman

Sudeći spram uobičajeno pripisivanog stepena učinkovitosti, postupci principijelno oslonjeni na upravo podvučeni fizički fenomen, a osmišljeni u svrhu sprovođenja deaglomeracije prethodno oformljenih skupina CNT i opcionog, prikladnim agensima kontrolisanog, sprečavanja ponovnog grupisanja privremeno dezintegriranih klastera nanocevi, kotiraju se poprilično visoko na vertikali strategija namenjenih poboljšanju disperzibilnosti tvorevina od interesa (Premkumar i sar, 2012; Lavagna i sar, 2021).

Govoreći iz ugla standardno konfigurisanih sistema, inicijalno generisanje i predstojeći prenos ultrazvuka unutar eksponirane tečnosti obezbeđuje se putem aktivnosti dvaju uzajamno povezanih i rezonanciono usklađenih elemenata, rezonatora i transduktora. U slučaju postavki laboratorijskog stadijuma izvedbe, dopremanje datog oblika energije do procesuirane faze podrazumeva primenu uređaja tipa kupatila ili sonde, nalik rogu, odlikovanih radnom frekvencijom od 40 do 50 i 25 kHz, redom. Napredujući kroz matriks podvrgavan njihovom delovanju, talasi obrazovani posredstvom aparatura koncipiranih po iznetom osnovu indukuju uspostavljanje kompresiono/dekompresionog fronta, odgovornog za razvoj odgovarajućih interakcija, kako sa gradivnim molekulima, tako i sa malim mehurovima gasa, obuhvaćenim prožimanim medijumom. Nastupajuće fluktuacije pritiska, uzrokovane na ovaj način, promovišu najpre rast, a potom i učešće sekvence kolapsa, tj. akustične kavitacije poslednje pomenutih vrsta, čije nastajanje, srednja veličina i rezultujući efekti implozije predstavljaju složenu funkciju brojnih faktora, prevashodno viskoznosti i gustine tretirane sredine, kao i modaliteta konvertora i frekvencije isporučivanog ultrazvuka. Usled praktično momentalnog urušavanja nagrađivanih, pretežno mikrometarski dimenzionisanih šupljina i pratećeg, drastičnog skoka u pritisku i temperaturi, obrađivani fluid biva suočen sa odigravanjem nekolicine pojava, u prvom redu produkcijom slobodnih radikala, pobuđivanjem sonoluminiscencije i kreiranjem tzv. udarnih talasa, smicajnog efekta po okolnu, trpnu oblast. Ovde je neophodno naglasiti da ukoliko se gustina razmatranog vida energije održava dovoljno niskom, u izlagonoj tečnosti će dominirati talasi stacionarnog tipa, a simultano sa istima i relativno stabilni, dugotrajno oscilujućim mehurovi. U suprotnom, fenomen haotične kavitacije preuzima primat, i to zahvaljujući delimičnom ili čak potpunom izostajanju prethodno navedenih talasa i posledičnom, preovlađujućem formiranju samo kratkoročno egzistirajućih praznina, oslovljavanih prolaznim ili inercijalnim (značaj upravo iznete uslovljenosti biće konkretnije obrazložen tekstom koji sledi). U krajnjoj instanci, ostvarivanje niza sukcesivnih koraka opisivanog ciklusa vodi propagaciji deaglomeracije, tačnije rasplitanja CNT, potencijalno permanentnog karaktera, definisanog nivoom kvašljivosti i raspoloživošću prostora

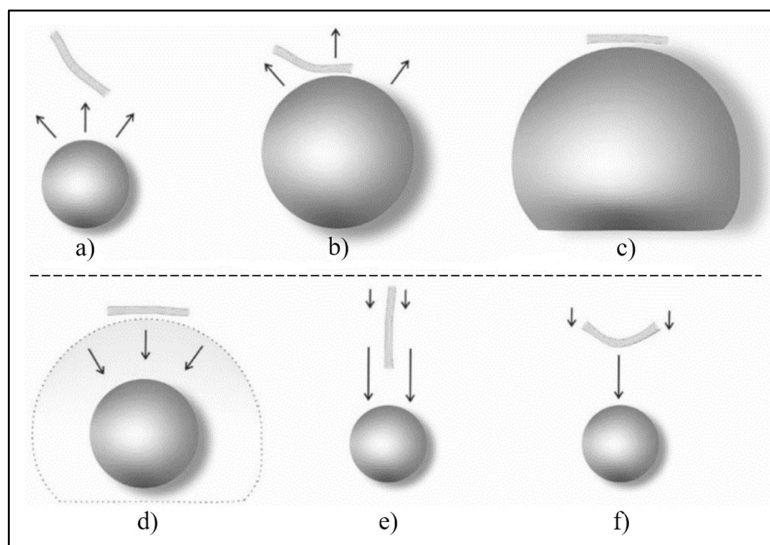
za neometano kretanje trenutačno razdvojenih skupina unutar odabrane kontinualne faze (Hilding i sar, 2003; Rennhofer i Zanghellini, 2021).

Premda primena postupaka zasnovanih na delovanju ultrazvuka kulminira nastupanjem ciljnog procesa separacije klastera tvorevina od interesa, veoma je važno ukazati i na činjenicu da uporedo rezultuje i neminovnom pojavom izvesnih, nepoželjnih oštećenja njihovih gradivnih jedinica, i to u meri određenoj dimenzionalnim i ostalim fizičkim svojstvima nanocevi, osobinama korišćenog disperzionog sredstva, a prevashodno, vremenskim intervalom isporučivanja i snagom (gustinom) datog oblika energije. Naime, kako je to gore već istaknuto, režim kavitacije, što će reći i intenzitet sila ispoljavanja na CNT, neposredno je kontrolisan amplitudom poslednje pomenutog parametra, opredeljujućeg otuda i u pogledu prirode poremećaja indukovanih po obrađivani materijal. Shodno tome, ispostavilo se da oscilovanje stabilnih šupljina pretežno korelira sa degradacijom površine izlaganih nanoformacija, dok kolaps onih prolaznog tipa mahom vodi eksfolijaciji i fragmentaciji istih.

Redukcija dužine CNT najčešće je posledica savijanja i izvijanja, odnosno istezanja i rupture nanocevi, fenomena iniciranih već po samom započinjanju tumačenog ciklusa. Nezavisno koji od upravo razgraničenih slučajeva preovlađuje, naznačena dimenzionalna veličina po pravilu trpi pad sa širenjem perioda sonikacije, sledeći pritom zavisnost podredivu tzv. zakonu potencije, opisivom jednačinom J6. Prema opšte prihvaćenoj pretpostavci, izduženije CNT obično bivaju tangencijalno orijentisane u odnosu na ekspanirajuće i u krajnjoj instanci imploziona dezintegrisane mehurove, za razliku od kraćih predstavnika, karakterisanih izraženijom podložnošću ka rotiranju, a utoliko i mogućnošću radijalnog pozicioniranja prilikom odigravanja dveju navedenih faza. Imajući u vidu da je brzina kretanja tečnosti, podstaknutog kavitacijom odgovarajućih vrsta, veća u neposrednoj blizini njihovih zidova, za očekivati je da tangencijalno razmeštene CNT, usled pojave centralnog povlačenja, najvećim delom snose teret efekta izvijanja (m : 0,20 do 0,25). Neujednačenost protoka unutar lokalizovanih segmenata tretiranog medijuma, uzrokovana na prethodno precizirani način, odražava se i na radijalno raspoređene nanocevi, ali ovoga puta dominantno po principu istezanja istih (m : 0,41 do 0,50), ostvarivanog zahvaljujući opadanju razmatranog parametra sredine krećući se duž CNT u smeru suprotnom od ovojnica parom ispunjenih šupljina. Kako obrazlagani proces, u smislu vremenskog trajanja, napreduje, tvorevine od interesa se kontinualno parčaju i simultano distribuciono uniformišu (sve dok se ne svedu na toliko malu meru da im zatezna čvrstoća više ne popušta pod silama trenja poreklom od strujanja obrađivanog fluida), pri čemu primat u pogledu odgovornosti za nastupanje date aktivnosti izvijanje prepušta istezanju, uz odgovarajuće promene u učestalosti samog sečenja (slika 10). Inicijalna superiornost, kao i kritična dužina pri kojoj dolazi do sukcesije upravo istaknutih fenomena, kontrolisani su dimenzionalnim osobinama (prečnikom, dužinom i debljinom zidova), Young-ovim modulom i krutošću CNT, a takođe i pitanjem da li je reč o formacijama SWCNT ili MWCNT tipa (Rennhofer i Zanghellini, 2021).

$$L \sim t^{-m} \quad (J6)$$

gde su: L - prosečna dužina CNT (nm); t - vremenski period sonikacije (h); m - eksponent zakona potencije.



Slika 10. Šematski prikaz rezultujućih efekata kavitacije po individualizovane nanocevi: rast mehura u blizini CNT (a), potiskivanje i repozicioniranje CNT (b), tangencijalno orijentisanje CNT (c), kolaps obrazovane šupljine i povlačenje okolne tečnosti (d), radijalno postavljanje CNT (e) i centralno savijanje, praćeno naknadnim izvijanjem CNT (f) (strelicama različite dužine predstavljena je neujednačenost protoka unutar lokalizovanih segmenata izlaganog medijuma) (prilagođeno iz Rennhofer i Zanghellini, 2021)

2.3. Adsorpcija

Prema opšte usvojenoj definiciji, pod pojmom adsorpcija podrazumeva se porast koncentracije posmatrane hemijske vrste na graničnom sloju, tačnije interfejsu, obrazovanom između određene kondenzovane i, sa njom u kontakt dovodene, tečne ili gasovite faze. Data pojava, gledajući iz ugla sistema relevantnih za predmet istraživanja predočavane doktorske disertacije, ostvaruje se usled uspostavljanja odgovarajućih interakcija na relaciji aktivnih, energetski bogatih mesta, specifičnog elektronskog i prostornog uređenja, sadržanih na obično heterogenoj površini čvrstog materijala od interesa, i rastvorenih supstanci obuhvaćenih okolnim vodenim medijumom. Upotrebljavajući propisnu terminologiju, svaka komponenta podvrgavana dotičnom procesu naziva se adsorbatom, a tvorevina odgovorna za iniciranje i naknadno održavanje istog adsorbentom. Fenomen oprečan prethodno razloženom, čije nastupanje potencijalno biva uzrokovano variranjem pojedinih uslova sredine oslovljava se izrazom desorpcija (slika 11). Ukoliko je adsorpcija simultano upotpunjena i razvojem adsorpcije, tj. probojem adsorbata unutar interne mase adsorbenta, tako da je činjenje dovoljno jasne distinkcije po pitanju značaja individualnog delovanja istaknutih koraka sprečeno, pribegava se primeni objedinjujućeg koncepta, imenovanog sorpcija.

Govoreći sa stanovišta termodinamike, dobro je poznato da stanje nekog konkretnog sistema može biti ustanovljeno posredstvom tzv. fundamentalnih jednačina termodinamičkih potencijala, među kojima i one vezane za Gibbs-ovu slobodnu energiju. S obzirom na činjenicu da, u slučaju pojava tumačenog tipa, navedena veličina ne predstavlja isključivo funkciju pritiska, temperature

i kompozicije sistema, već i faktora površine, njena promena opisuje se sledećim vidom zavisnosti (jednačina J7):

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma dA \quad (J7)$$

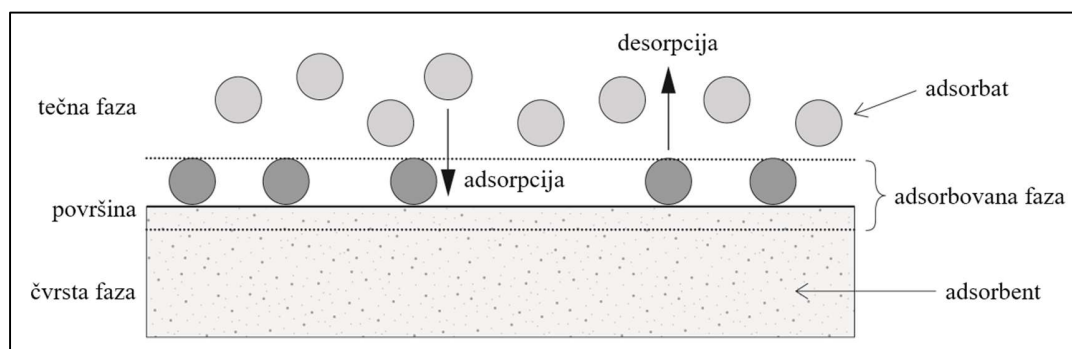
gde su: G - Gibbs-ova slobodna energija (J); S - entropija ($J K^{-1}$); T - temperatura (K); p - pritisak (Pa); μ - hemijski potencijal (J); n - broj mola; σ - površinska slobodna energija, takođe označavana i kao površinski napon, preciznije formulisan jednačinom J8 ($N m^{-1}$); A - površina (m^2).

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n_i} \quad (J8)$$

Prilikom odigravanja razmatranog procesa, parametar σ trpi izvestan pad, i to u meri predodređenoj količinom usvojenog adsorbata (jednačina J9).

$$\sigma_{ws} - \sigma_{as} = \pi > 0 \quad (J9)$$

gde su: σ_{ws} i σ_{as} - površinski naponi na voda-čvrsto i rastvor adsorbata-čvrsto interfejsima, redom ($N m^{-1}$); π - pritisak širenja ($N m^{-1}$).



Slika 11. Šematski prikaz značenja osnovnih pojmova korišćenih u teoriji adsorpcije (prilagođeno iz Worch, 2012)

Što se tiče adsorpcione toplote, izvođenje adekvatnih zaključaka nameće zahtev sagledavanja kako pojedinačnih promena, tako i međusobne povezanosti slobodne energije, entalpije i entropije fenomena od interesa. Ograničavajući se na adsorpcione postavke spontanog karaktera, odlikovane kriterijumom $\Delta G_{ads} < 0$, i pozivajući se na uzajamni odnos triju prethodno istaknutih pokazatelja, dolazi se do izraza narednog formata (jednačina J10):

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} < 0 \quad (J10)$$

gde su: ΔG_{ads} , ΔH_{ads} i ΔS_{ads} - promene slobodne energije ($kJ mol^{-1}$), entalpije ($kJ mol^{-1}$) i entropije ($J mol^{-1} K^{-1}$) podstaknute nastupanjem adsorpcije, redom.

Zanemarujući eventualne izuzetke, obično uzrokovane ostvarivanjem reakcija disocijacije ili pak razvojem tzv. pojave izmeštanja, odgovorne za porast učešća desorpcije, imobilizacija adsorbata

u svim ostalim slučajevima po pravilu rezultuje redukcijom nivoa neuređenosti sistema tumačenog tipa, čineći na taj način ΔS_{ads} manjom od nule. Uzimajući u obzir da prema jednačini J10, a usled upravo precizirane okolnosti, uslov $\Delta G_{ads} < 0$ biva očuvan samo ukoliko je i $\Delta H_{ads} < 0$, utemeljeno je tvrditi da adsorpcija mora ispoljavati egzotermnu prirodu.

Kada se radi o kategorizaciji adsorpcionih procesa, razvrstavanja u one fizičkog ili hemijskog statusa, i imenovanih otuda terminima fizi- ili hemisorpcija, identifikacija vrednosti ΔH_{ads} postaje pitanje od prioritetnog značaja. Naime, poznato je da režimu prvopomenutog karaktera, koji stupa na snagu kao posledica uspostavljanja relativno slabih Van der Waals-ovih sila, tj. elektrostatičkih, indukcionih i disperzionih interakcija, najčešće odgovara $\Delta H_{ads} < 50 \text{ kJ mol}^{-1}$. Nasuprot, postizanje normativa $\Delta H_{ads} > 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ smatra se jasnim odrazom preovlađujućeg delovanja poslednjeg od gore navedenih oblika adsorpcije, realizovanog zahvaljujući prenosu elektrona između specifičnih, površinskih mesta primenjivanog adsorbenta i izdvajanog adsorbata, i utoliko uporedivog sa aktom nagrađivanja hemijske veze. Ovde je takođe neophodno naglasiti da pod povoljnim uslovima, fizi- i hemisorpcija, svojstava detaljnije predstavljenih u tabeli 3, mogu koegzistirati ili se naizmenično smenjivati, što sprovođenje diferencijacije u pogledu dominantnosti istih umnogome komplikuje (Dabrowski, 2001; Inglezakis i Pouloupoulos, 2006; Worch, 2012).

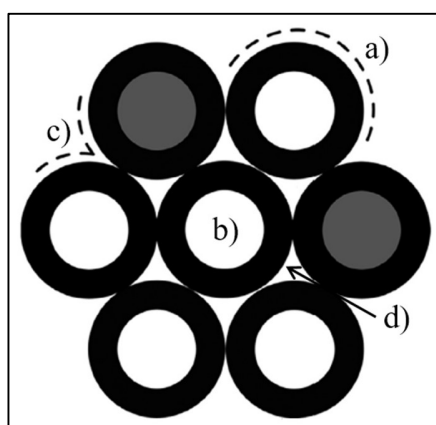
Tabela 3. Najznačajnije odlike procesa fizi- i hemisorpcije (Ruthven, 2006)

Fizisorpcija	Hemisorpcija
Niska toplota adsorpcije, jednaka latentnoj toploti isparavanja, ili do 1,5 puta viša u odnosu na istu	Visoka toplota adsorpcije, najmanje 1,5 puta viša u odnosu na latentnu toplotu isparavanja
Nespecifična	Visoko specifična
Monoslojna ili višeslojna	Isključivo monoslojna
Ne dolazi do disocijacije adsorbovanih vrsta	Može obuhvatati disocijaciju adsorbovanih vrsta
Značajna samo na relativno niskim temperaturama	Ostvariva u širokom temperaturnom opsegu
Brza, neaktivirana, reverzibilna	Aktivirana, potencijalno spora i ireverzibilna
Ne dolazi do transfera elektrona, što ne isključuje mogućnost pojave polarizacije adsorbata	Dolazi do transfera elektrona i obrazovanja hemijske veze na relaciji adsorbata i površine adsorbenta

Posmatrajući iz ugla prakse, konkretno obrade akvatičnih medijuma kontaminiranih različitim predstavnicima teških metala, adsorpcija, u poređenju sa ostalim postupcima primenjivanim u datu svrhu, poput jonske izmene, hemijske precipitacije, membranske filtracije, ekstrakcije prikladnim rastvaračima, elektrodijalize, fotokatalize, koagulacije i flokulacije, flotacije itd, zauzima relativno zavidnu poziciju. Imajući na umu da se rešenja utemeljena na opisivanom procesu odlikuju svega dvema slabostima, niskom selektivnošću i oformljavanjem sekundarnog otpadnog materijala, a da potencijalno uključuju niz pozitivnih strana, kao što su jednostavnost rukovođenja, visok kapacitet uklanjanja gore pomenutog tipa polutanata, upotrebljivost u širokom opsegu pH vrednosti sredine i održivost po pitanju investicionih i operativnih troškova, prethodno izneta konstatacija svakako da nije iznenađujuća. Ipak, ostvarivanje prihvatljivog bilansa pobrojanih pogodnosti i nedostataka ne podrazumeva se samo po sebi, već postavlja zahtev raspolaganja odgovarajućim adsorpcionim sredstvom, čime se i objašnjava izrazita raznovrsnost onih trenutno dostupnih. Uzimajući u obzir

okolnost da mnogi, tzv. konvencionalni adsorbenti, bilo da je reč o aktivnim ugljevima, zeolitima, mineralima gline, industrijskim i poljoprivrednim nusproduktima, polimernim ili tvorevinama na bazi biomase, ne obezbeđuju postizanje zadovoljavajućeg nivoa učinkovitosti, i to pretežno usled manjkavosti na poljima adsorpcione efikasnosti, interakcione specifičnosti ili pak fizičko-hemijske stabilnosti, neosporno je da potreba za sintetisanjem i ispitivanjem novih, naprednijih čvrstih faza razmatrane namene još uvek nije u potpunosti prevaziđenja.

Posedujući šuplju i veoma poroznu strukturu, veliku specifičnu površinu, malu masenu gustinu i grafensku osnovu podložnu kontrolisanoj modifikaciji, CNT jasno ističu kandidaturu za činjenje pomaka unutar obrađivane oblasti. Ograničavajući se na problematiku imobilizacije teških metala, od navedenih, poseban značaj treba pripisati poslednje iznetom svojstvu, zahvaljujući kojem, kroz sprovođenje adekvatnih postupaka funkcionalizacije (videti potpoglavlje 2.2.4), površinski naboj, hidrofilnost i disperzibilnost datih nanoformacija mogu biti radikalno poboljšani u korist jačanja njihove delotvornosti prema preciziranoj grupi polutanata. Budući da CNT najčešće egzistiraju u obliku aglomerisanih skupina povoljnog uređenja, adsorpcija vrsta od interesa, osim na slobodnim, eksternim zidovima i unutrašnjem, upražnjenom prostoru, pristupačnom isključivo kod otvorenih nanocevi deblokiranih krajeva, odigrava se i na žljebovima, kao i u tzv. intersticijalnim kanalima, obrazovanim tokom preferiranog pozicioniranja individualnih činioca formiranih zajednica (kako Bassyouni i sar. (2020) napominju, MWCNT, za razliku od SWCNT, ne nagrađuju tvorevine tipa snopova, tako da i ne raspolažu trećom klasom upravo pobrojanih lokaliteta) (slika 12). Dostupnost i raspodela prethodno raščlanjenih zona odražavaju se ne samo na adsorpcioni kapacitet CNT, već i na kinetički aspekt sistema odlikovanih učešćem istih (generalno, vreme neophodno za dostizanje ravnotežnog stanja kraće je u slučaju spoljašnjih, nezaklonjenih regiona, dok eksploatacije i onih internog karaktera obično vodi porastu stepena izdvajanja ciljnog adsorbata). Naravno, potentnost opisivanih nanomaterijala na polju uklanjanja teških metala, izuzev fizičko-hemijskim osobinama interreagujućih parova, kontrolisana je i uslovima pod kojima se tumačeni proces izvodi, primera radi, kontaktnim periodom i količinskim odnosom adsorbenta i adsorbata, pH vrednošću, jonskom jačinom, temperaturom itd.



Slika 12. Šematski prikaz različitih adsorpcionih mesta na parcijalno otvorenim SWCNT: spoljašnji zidovi (a), unutrašnji cilindri (b), žljebovi (c) i intersticijalni kanali (d) (prilagođeno iz Ihsanullah i sar, 2016)

Ipak, i pored svih navedenih pogodnosti, primena CNT u sektoru obrade akvatičnih medijuma i dalje ostaje na prilično nezavidnom nivou. Razlog ovakvoj situaciji primarno leži u, mada znatno redukovanoj, još uvek neprihvatljivo visokoj ceni nanoformacija od interesa, obrazovanoj spram koeficijenta njihove čistoće, prečnika nanocevi, kao i tipa realizovanog postupka funkcionalizacije (po podacima iz 2017, gram komercijalnih MWCNT kretao se između 0,6 i 25 \$, dok je za jednaku količinu SWCNT bilo potrebno izdvojiti od 25 do čak 300 \$). Takođe, eventualna intenzivizacija eksploatacije CNT, naročito ukoliko se uzme u obzir problematičnost postizanja zadovoljavajuće efikasnosti separacije datih tvorevina iz prečišćavane vodene sredine, povlači pitanje potencijalnog ispoljavanja toksičnih efekata istih na različite grupe organizama, o čemu, u nepoželjnom smislu, pojedine studije već svedoče. U svakom slučaju, upravo iznete slabosti danas su dobro prepoznate, tako da se na ublažavanju i prevazilaženju ovih „uskih grla“ kontinuirano radi, usled čega prostora za optimizam, u pogledu dalje sudbine CNT u okviru opisivane oblasti, definitivno da ne nedostaje (Ren i sar, 2011; Ihsanullah i sar, 2016; Sarkar i sar, 2018; Xu i sar, 2018; Fiyadh i sar, 2019).

2.3.1. Adsorpciona kinetika: teorijska osnova i modelovanje

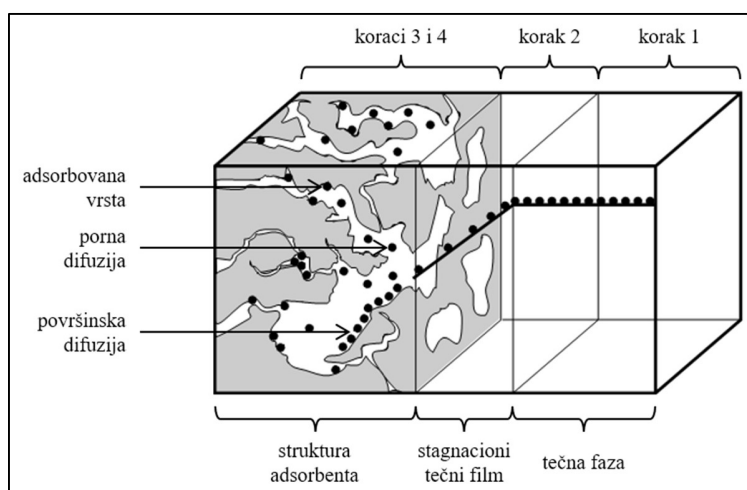
Adsorpciona kinetika, kao jedan od određujućih faktora efikasnosti razmatranog tipa procesa, predstavlja meru brzine transfera i predstojeće akumulacije prvobitno tečnom fazom obuhvaćenog adsorbata ka, tj. na površini primenjivanog adsorbenta. Proučavanjem datog aspekta fenomena od interesa ostvaruje se mogućnost sticanja uvida u potencijalni mehanizam i same reakcione puteve zahvaljujući kojima sagledavana pojava najpre biva indukovana, a potom i održavana. Poznavanje kontaktnog vremena neophodnog da posmatrani sistem dospe u stanje ravnoteže značajno je i po pitanju prakse, budući da pruža podatak o celovitosti eksploatacije kapaciteta nekog, na adsorpciji zasnovanog tretmana, obezbeđujući pritom i polaznu tačku za vršenje procene eventualnog stepena izdvajanja ciljnog polutanta pri operativnim uslovima implementiranog tehnološkog rešenja.

Prema opšte prihvaćenom mišljenju, ostvarivanje adsorpcije, obrasca relevantnog za predmet istraživanja predočavane doktorske disertacije, rezultat je sukcesivnog smenjivanja narednog niza koraka (slika 13):

1. Transporta adsorbata iz tečne faze do hidrodinamičkog, graničnog sloja lokalizovanog oko čestice adsorbenta;
2. Transporta adsorbata kroz granični sloj do spoljašnje površine adsorbenta (eksterna ili film difuzija);
3. Transporta adsorbata u unutrašnjost adsorbenta (unutar-čestična difuzija), prouzrokovanog nastupanjem difuzije kroz pornu tečnost (porna difuzija) i/ili delovanjem one odigravane u adsorbovanom stanju duž internih zidova čvrste faze (površinska difuzija);
4. Uspostavljanja interakcija između adsorbata i pogodnog adsorpcionog mesta.

Ovde je bitno naglasiti da ukupna brzina adsorpcije predstavlja funkciju sume otpora ispoljvanih prilikom savladavanja svake od prethodno navedenih etapa. Pritom, ukoliko se isključivo jedna od njih odlikuje dominantno supresivnim karakterom, tako da preostale tri, u razmatranom kontekstu, nisu od naročite važnosti, tada se ista naziva i smatra individualno ograničavajućom. U slučaju da inicijalna sekvenca preuzima primat u upravo izloženom smislu, adsorpciju treba formulisati kao

transportno, fizički limitiran proces, čija efikasnost nije nužno definisana razvojem interakcija na relaciji sučeljavanih parova (ovakav scenario uobičajen je za sisteme obeležene slabim mešanjem, niskom koncentracijom uklanjane vrste, malim dimenzijama čestica primenjivanog materijala itd). Kada opisivana uloga pripada koraku pod rednim brojem 2, ili pak 3 (potencijalno značajnom pri uslovima oprečnim onima gore pomenutim), kinetički aspekt tumačene pojave najverovatnije biva regulisan odgovarajućim difuzionim fenomenom, što mogućnost pospešivanja delotvornosti čvrste faze od interesa čini veoma oskudnom. Dakle, samo pod imperativom da je poslednja od istaknutih deonica najsporija, utemeljeno je pretpostaviti da je adsorpcija kontrolisana određenim hemijskim režimom, a potentnost korišćenog adsorbenta podložna unapređenju, i to kroz korigovanje faktora odgovornih za formiranje poželjnih, imobilizacionih sila. Najzad, potrebno je još konstatovati da sa napredovanjem akumulacije usvajanog adsorbata nije isključeno da, u zavisnosti od aktualnih okolnosti, npr. stepena saturacije adsorbenta, interpretirani položaj najpre pripadne jednoj, a potom sasvim drugoj etapi.



Slika 13. Šematski prikaz transportnih procesa, odigranih tokom nastupanja adsorpcije na porozno strukturiranim adsorbentima (prilagođeno iz Zhang i Smoczyński, n.d)

Generalno govoreći, proučavanje brzine nekog hemijskog procesa, zarad boljeg razumevanja aspekata koji na istu utiču, fundamentalna je tema studija proisteklih iz oblasti reakcione kinetike. Istraživanja datog tipa podrazumevaju pažljivo praćenje eksperimentalnih uslova odražanih na vrednost prethodno navedenog parametra, a sve u svrhu identifikovanja kriterijuma kritičnih po pitanju redukovanja vremenskog perioda neophodnog za dostizanje stanja ravnoteže. Kako je već precizirano, izvođenje kinetičkih oglada vodi spoznaji potencijalnog adsorpcionog mehanizma, ali i različitih tranzicionih stadijuma, smenjivanih na putu do nastajanja krajnjeg adsorbent/adsorbat kompleksa, pružajući pritom potporu za razvoj odgovarajućih matematičkih modela, namenjenih predviđanju brzine i principa izdvajanja ciljane vrste, a otuda i predlaganju ograničavajućeg koraka unutar sistema razmatranog obrasca ponašanja. Raspoloživost upravo definisanog skupa podataka, osnova je za vršenje pomaka na polju poimanja izuzetno kompleksne adsorpcione dinamike, kao i postizanja napretka u sferi sintetisanja materijala adekvatnih za primenu na višem, industrijskom nivou (Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011; Worch, 2012; Tan i Hameed, 2017).

Od brojnih jednačina osmišljenih sa namerom činjenja istaknute grupe informacija dostupnom, tekstom koji sledi obuhvaćen je kratak pregled samo onih korišćenih u okviru izrade predočavane doktorske disertacije, što će reći izraza pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, Elovich-evog i Weber-Morris-ovog oblika. Odabrane funkcije predstavljene su i upotrebljavane isključivo u nelinearnom formatu, budući da podvrgavanje istih različitim transformacionim postupcima zarad ostvarivanja linearizacije implicitno rezultuje izmenom strukture njihove greške, a takođe i kršenjem varijanse i pretpostavke normaliteta standardnih najmanjih kvadrata, potencijalno uvodeći nekonzistentnost i netačnost u procenu odgovarajućih parametara (Chowdhury i Saha, 2011; El-Khaiary i Malash, 2011).

Model pseudo-prvog reda

Lagergren-ov model upravo navedenog tipa, vrlo verovatno je jedan od najranije predloženih i najučestalije praktikovanih pristupa, razvijenih sa ciljem opisivanja brzine adsorpcionih procesa, odigranih unutar čvrsto/tečno strukturiranih sistema. U diferencijalno koncipiranoj izvedbi glasi (jednačina J11):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{e1} - q_t) \quad (J11)$$

Integraljenjem relacije J11 primenjujući granični, inicijalni uslov da je $q_t = 0$ ako je $t = 0$, dobija se izraz J12:

$$q_t = q_{e1}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (J12)$$

gde su: q_t i q_{e1} - količine adsorbata usvojene po jedinici mase adsorbenta nakon isticanja određenih vremenskih intervala, t (h), i po ostvarivanju stanja ravnoteže, redom (mg g^{-1}); k_1 - konstanta brzine pseudo-prvog reda (h^{-1}).

Parametar q_t izračunava se posredstvom jednačine J13, dok se veličina q_{e1} procenjuje teorijskim putem (generalno, vrednost q_{e1} trebalo bi da se slaže sa onom utvrđenom po sprovođenju merenja vezanih za konstruisanje ravnotežnih adsorpcionih izoterma).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (J13)$$

gde su: C_0 i C_t - početna i koncentracija adsorbata u pozadinskom rastvoru za definisani kontakti period t (mg L^{-1}); m - masa adsorbenta (g); V - zapremina tečne faze (L).

Kada se radi o konstanti k_1 , pokazatelju brzine uravnoteženja posmatranog sistema (pozitivni pomaci na polju kinetike praćeni su rastom k_1), podaci niza eksperimentalno realizovanih studija potvrđuju da se ista može, ali i ne mora nalaziti pod uticajem nekolicine operativnih faktora. Tako npr, povećanje C_0 najčešće se negativno odražava na k_1 , što je i razumljivo, budući da je prilikom nastupanja ovakvih promena potrebno obezbediti više vremena u svrhu dostizanja gore pomenutog stadijuma. Sa druge strane, razumevanje položaja k_1 spram pH vrednosti i temperature još uvek je veoma limitirano, i to usled same složenosti, ali i uslovljenosti navedene problematike mnoštvom različitih elemenata, varijabilnog značaja u neuniformno koncipiranim postavkama (vršenje grube

aproximacije u pogledu tendencije kretanja k_1 nije utemeljeno obavljati oslanjajući se isključivo na poznavanje zavisnosti adsorpcionih izoterma od odgovarajućih parametara sredine) (Plazinski i sar, 2009; Tan i Hameed, 2017).

Tumačena funkcija dugo je smatrana empirijskom, sve dok Azizian (2004) nije, izvodeći je iz klasičnog Langmuir-ovog kinetičkog modela (jednačina J14), koji pojavu od interesa percipira kao hemijsku reakciju, čija je brzina direktno proporcionalna koncentraciji izdvajanog rastvorka i broju upražnjenih adsorpcionih mesta (govoreći iz ugla desorpcije, kontrolišući faktor po datom pitanju je udeo okupiranih aktivnih centara), pristupio interpretiranju fizičkog značenja iste.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_t (1 - \theta) - k_d \theta \quad (J14)$$

Ukoliko se C_t prikaže kroz zavisnost J15, a ova potom uvrsti u prethodno predočeni izraz, dolazi se do jednačine J16:

$$C_t = C_0 - \beta\theta = C_0 - \frac{mq_m}{V}\theta \quad (J15)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \left(C_0 - \frac{mq_m}{V}\theta \right) (1 - \theta) - k_d \theta \quad (J16)$$

gde su: θ - frakciona zauzetost površine ($0 \leq \theta \leq 1$); k_a - konstanta brzine adsorpcije ($L \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$); k_d - konstanta brzine desorpcije (h^{-1}); β - izvedena varijabla (mg L^{-1}); q_m - maksimalni adsorpcioni kapacitet (mg g^{-1}).

Kako gore navedeni autor zaključuje, jednačina J16, pod uslovom da je $C_0 \gg mq_m\theta/V$, transformiše se u relaciju J17, potencijalno uproštvu do modela pseudo-prvog reda.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_0 (1 - \theta) - k_d \theta \quad (J17)$$

Liu i Shen (2008) takođe ukazuju da ishod sprovođenja konverzije razmatranog tipa biva suštinski određen parametrom C_0 . Dodatno, Zhang (2019) tvrdi da svođenje Langmuir-ove kinetike na oblik opisivane funkcije postavlja zahtev zadovoljavanja najmanje jednog od triju narednih kriterijuma: $C_0/\beta \rightarrow 0$, $C_0/\beta \rightarrow \infty$ ili $k_a\beta/k_d \rightarrow 0$. Nadalje, Guo i Wang (2019) konstatuju da promenljiva β za neki konkretan adsorpcioni proces predstavlja približno konstantnu veličinu, tako da u slučajevima odlikovanim krajnje niskim odnosom popunjenih aktivnih mesta i C_0 , proizvod $\beta\theta$ nije neosnovano zanemariti. Upravo formulisana hipoteza, vezana za ignorisanje člana $\beta\theta$, validna je isključivo pod sledećim okolnostima: vrednost C_0 je izuzetno visoka, adsorpcija se nalazi u početnoj fazi ($\theta \rightarrow 0$) ili se pak odabrani adsorbent krasi malim brojem imobilizacionih, adsorbatu kompatibilnih centara (kada je na snazi poslednje izneta alternativa, ulogu individualno ograničavajućeg koraka igra film ili unutar-čestična difuzija; ovde je važno naglasiti da se u izvesnim situacijama model od interesa pokazuje podesnim i za opisivanje dveju prethodno pomenutih pojava, što izvodljivost pouzdanog identifikovanja mehanizma presudnog za kinetički aspekt praćenog sistema čini prilično upitnim) (Guo i Wang, 2020).

Model pseudo-drugog reda

Nalik gore protumačenoj, funkcija o kojoj će u nastavku biti nešto više reči, obično se povezuje sa procesima čija je ukupna brzina kontrolisana onom razvijanom prilikom odigravanja direktnog adsorpciono/desorpcionog transfera, posmatranog sada kroz vizuru hemijske reakcije drugog reda, i to u odnosu na raspoloživost aktivnih centara obuhvaćenih površinom upotrebljavane čvrste faze. U diferencijalnoj izvedbi, model pseudo-drugog reda glasi (jednačina J18):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{e2} - q_t)^2 \quad (J18)$$

Nakon integraljenja upravo predočenog izraza, koristeći se graničnim, inicijalnim kriterijumom da je $q_t = 0$ ako je i $t = 0$, dolazi se do relacije J19:

$$q_t = \frac{q_{e2}^2 k_2 t}{1 + q_{e2} k_2 t} \quad (J19)$$

gde su: k_2 - konstanta brzine pseudo-drugog reda (g mg h^{-1}); q_{e2} - član identičnog značenja i načina procene kao i q_{e1} (mg g^{-1}).

Početna brzina adsorpcije kod pojava razmatranog tipa (h ; $\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$), dakle kada $t \rightarrow 0$, dobija se posredstvom jednačine J20:

$$h = k_2 q_{e2}^2 \quad (J20)$$

Kako podaci mnogobrojnih eksperimentalnih studija pokazuju, konstanta k_2 ispoljava značajnu zavisnost od niza standardnih operativnih parametara. Naime, data veličina najčešće se nalazi pod snažnim uticajem C_0 , gotovo po pravilu trpeći pad sa rastom iste, odakle i stiče epitet skalirajućeg faktora vremenskog aspekta fenomena od interesa (u prevodu, što je k_2 niže period uravnoteženja je duži, i obrnuto). Takođe, dobro je poznato da k_2 predstavlja funkciju pH vrednosti i temperature, ali i pored toga navedeni oblici uslovljenosti do danas nisu teorijski razjašnjeni, i to iz razloga već istaknutih prilikom interpretiranja prirode ponašanja k_1 . Najzad, ne treba zaboraviti ni na intenzitet mehaničkog mešanja sučeljivanih faza, još jedne varijable odražavane na k_2 , ali, važno je naglasiti, i indikativne po pitanju uloge film difuzije u kontrolisanju kinetike praćenog procesa. Konkretnije govoreći, ukoliko povećanje upravo pomenute promenljive rezultuje krivama evidentno različitog odnosa q_t i t , utemeljeno je sporni korak smatrati potencijalno ograničavajućim, a ovako profilisane obrasce pripisati narednoj pojavi: pri visokim jačinama mešanja, zapremine podpovršinskog sloja svodi se na konstantan minimum, dok brzina transfera adsorbata kroz preciziranu oblast ostvaruje konstantan maksimum, postajući stoga, u razmatranom smislu, praktično zanemarljiva. Povod za prethodno iznetu konstataciju sažima se u sledećem: u slučaju nastupanja predočene transformacije unutar ispitivanog sistema, tumačeni model ne trpi na sposobnosti dobrog koreliranja kvalitativno neuporedivih q_t/t relacija, usled čega se i ne kvalifikuje kao specifičan za izvođenje identifikacije mehanizama isključivo regulisanih hemijskim interakcijama razvijanim između komplementarnih, u kontakt dovođenih vrsta (Plazinski i sar, 2009; Tan i Hameed, 2017).

Kada se radi o fizičkom značenju empirijski postavljene funkcije pseudo-drugog reda, Azizian (2004) saopštava da se ista, pod uslovom da C_0 ne premašuje graničnu vrednost iznad koje je član $m q_m \theta / V$ relacije J16 opravdano ignorisati, može dovesti u vezu sa Langmuir-ovom kinetikom, i to uproštavanjem njoj odgovarajuće, poslednje pomenute zavisnosti. Baveći se teorijskom osnovom datog modela, Liu (2008) dokazuje da se odrednica „drugog reda“ uistinu odnosi na raspoloživost površinskih adsorpcionih mesta, a ne na koncentraciju adsorbata, sadržanog u tečnoj fazi. Dodatno, Marczewski (2010) zaključuje da istaknuti ishod pojednostavljivanja izraza J16 biva ostvariv samo u sledećim okolnostima: $\theta_e \rightarrow 1$ i $C_0/\beta \rightarrow 1$ (θ_e predstavlja veličinu koncipiranu na identičan način poput θ , s tom razlikom što se upravo uvedena striktno odnosi na ravnotežno stanje). Dalje, Zhang (2019), u smislu od interesa, pronalazi naredne, obavezujuće kriterijume: $C_0/\beta \rightarrow 1$ i $k_a\beta/k_d \rightarrow \infty$. Najzad, Guo i Wang (2020) ocenjuju da se opisivana jednačina potencijalno pokazuje prikladnom u trima slučajevima: C_0 se održava na zadovoljavajuće niskom nivou, proces adsorpcije se nalazi u poodmaklom, završnom stadijumu ili se pak odabrani adsorbent karakteriše mnoštvom aktivnih centara.

Elovich-ev model

Iako danas uobičajeno oslovljavana Elovich-evom, empirijska reakciona funkcija, koja počiva na pretpostavkama da su površine stvarnih adsorpcionih materijala izuzetno heterogene, energija aktivacije (E_a) progresivna kako tumačena pojava na vremenskoj skali odmiče, a učesće desorpcije i delovanje interakcija uspostavljenih između već imobilisanih vrsta, ukoliko θ nije isuviše visoko, faktori od zanemarljivog značaja po pitanju kinetike, ipak je najpre predložena od strane autorskog dvojca Roginsky i Zeldovich (1934). Dati model, odlikovan odsustvom jasno definisanog fizičkog značenja, inače, u razmatranom kontekstu, najčešće validan za sisteme kontrolisane odigravanjem hemisorpcije, matematički se formuliše posredstvom relacije J21:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (J21)$$

Integraljenjem upravo predstavljene zavisnosti, služeći se graničnim kriterijumom da je $q_t = 0$ kada je i $t = 0$, dolazi se do izraza J22:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (J22)$$

gde su: α - inicijalna brzina adsorpcije, budući da $dq_t/dt \rightarrow \alpha$ ako $q_t \rightarrow 0$ ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$); β - konstanta desorpcije povezana sa θ i E_a uključene u nastupanje hemisorpcije (mg g^{-1}).

Ovde je neophodno naglasiti da, ignorišući brzinu simultano ostvarivanog procesa desorpcije, jednačina J22, u slučaju dugačkih vremenskih intervala, manifestuje fizički neutemeljen karakter, s obzirom na činjenicu da predviđa beskonačan rast, zapravo ograničene q_t vrednosti ($q_t \rightarrow \infty$ pod uslovom da $t \rightarrow \infty$). Stoga, govoreći sa stanovišta prakse, funkciju obrazlaganog tipa preporučljivo je implementirati isključivo na početni segment praćenog kontaktnog perioda sučeljavanih parova, imajući u vidu da se dati sistem tada vrlo verovatno nalazi relativno daleko od stanja ravnoteže, te da, usled niskog θ , odgovarajućeg ovakvim okolnostima, gore navedena pojava biva zanemarljiva.

Takođe, važno je istaći da, uprkos njihovim, uzajamno različitim matematičkim oblicima, Elovich-ev i model pseudo-drugog reda pokazuju suštinski identično ponašanje pri $\theta < 0,7$, što dovodi do zaključka da se mnoge od trenutno poznatih teorijskih interpretacija poslednje pomenute relacije, u izvesnim instancama, mogu odnositi i na onu, upravo tumačenu (Plazinski i sar, 2009; Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011; Tan i Hameed, 2017; Tran i sar, 2017; Guo i Wang, 2020).

Weber-Morris-ov model

Empirijski postavljena zavisnost Weber-Morris-ovog formata, namenjena određivanju ishoda delovanja unutar-čestične difuzije u pogledu kontrolisanja kinetike procesa odlikovanih učešćem visoko poroznih adsorbenata, opisuje se posredstvom jednačine J23:

$$q_t = k_{id}t^{0,5} + C_i \quad (J23)$$

gde su: k_{id} - konstanta brzine unutar-čestične difuzije ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0,5}$); C_i - konstanta informativna po pitanju debljine hidrodinamičkog, graničnog sloja (mg g^{-1}).

Kako se i iz izraza J23 da uočiti, razmatrani model pretpostavlja da sekvenca masenog transfera od interesa igra ulogu samostalno ograničavajućeg koraka isključivo ako je vrednost C_i jednaka ili pak veoma bliska nuli. U suprotnom, otpor vršen od strane tečnog stagnacionog filma ka prenosu ciljnog adsorbata kroz isti, takođe biva tretiran kao faktor od nezanemarljivog supresivnog značaja, kvantifikovanog očitavanjem veličine prethodno navedenog pokazatelja (Largitte i Pasquier, 2016; Jasper i sar, 2020). Ovde je važno naglasiti da se za razliku od pristupa primenjivanog za potrebe izrade predočavane doktorske disertacije, najveći broj istraživača ipak opredeljuje za metodologiju zasnovanu na višestrukoj, parcijalnoj linearizaciji zabeleženih $q_t/t^{0,5}$ zavisnosti, pripisujući pritom identifikovane odeljke grupisanih tačaka i njima odgovarajuće parametre simultano nastupajućim, po kinetiku potencijalno limitirajućim pojavama ili, alternativno ovakvom principu zaključivanja, difundovanju imobilisanih vrsta unutar pora progresivno opadajućeg prečnika (položaj C_i u odnosu na 0, interpretira se na način identičan gore preciziranom). Najzad, neophodno je još konstatovati da funkcija Weber-Morris-ovog tipa predstavlja prilično uprošten oblik aproksimacije opisivanog aspekta procesa odlikovanih eventualnom aktivnošću unutar-čestične difuzije, budući da ne uzima u obzir dimenzije i geometriju okupiranog pornog prostora (Crini i Badot, 2008; Nandi i sar, 2009; El-Khaiary i Malash, 2011; Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011; Tan i Hameed, 2017; Guo i Wang, 2020).

2.3.2. Ravnotežne adsorpcione izoterme: definicija, značaj i modelovanje

Uopšteno govoreći, ravnotežne adsorpcione izoterme prikazuju odnos između nivoa usvojenog i adsorbata preostalog u posmatranoj sredini, i to isključivo kada ispitivani sistem, pod konstantnim temperaturnim uslovima, stupi u stanje dinamičke ravnoteže, odlikovane izjednačavanjem brzina uporedo odvijanih procesa adsorpcije i desorpcije. Raspoloživost podataka sticanih obrazovanjem, zatim modelovanjem i najzad interpretiranjem datog vida zavisnosti, važno je istaći, kontrolisanog ne samo fizičko-hemijskim karakteristikama interreagujućih parova, već i, svodeći se na kontekst predočavane studije, izvesnim svojstvima tečne faze (npr. pH vrednošću i prisustvom potencijalno

kompetirajućih vrsta), od neprocenjivog je značaja, kako u naučnom, tako i u praktičnom, odnosno tehnološkom smislu. Naime, određivanjem oblika relacija opisivanog tipa, praćenim očitavanjem parametara inkorporiranih u okviru funkcija namenjenih tumačenju istih, ostvaruje se mogućnost identifikovanja maksimalnog adsorpcionog kapaciteta upotrebljivanog adsorbenta, odgovarajućeg različitim eksperimentalnim okolnostima, sagledavanja energetske, sternih i afinitetske aspekata pojave od interesa, rasvetljavanja aktivnog adsorpcionog mehanizma, kao i izračunavanja ključnih termodinamičkih pokazatelja, poput ΔG_{ads} , ΔH_{ads} i ΔS_{ads} . U krajnjoj instanci, dostupnost prethodno pomenutog skupa informacija čini polaznu tačku za razumno manipulisanje performansama nekog konkretnog sistema, a svakako i za pouzdano projektovanje efikasnih, na višoj skali primenjivanih adsorbera.

Upravo otuda i ne iznenađuje činjenica da je tokom proteklih godina, sa ciljem zadovoljavanja gore pobrojanih potreba, osmišljen niz matematičkih jednačina, među kojima su, u okviru narednih odlomaka, detaljnije obrađene isključivo one implementirane pri izradi date doktorske disertacije, po pronalazačima oslovljavane Freundlich-ovom, Langmuir-ovom, Dubinin-Radushkevich-evom i Temkin-ovom. Sve naznačene funkcije, iz razloga već obuhvaćenih sadržajem potpoglavlja 2.3.1, prezentovane su, prodiskutovane i korišćene u nelinearnom formatu. Nasuprot tome, o klasifikaciji ravnotežnih adsorpcionih izoterma spram njihovog oblika, odnosno o saznanjima sticanim služeći se pomenutim postupkom, obično izvođenim pridržavajući se pristupa definisanog od strane Giles i sar. (1960), a utemeljenog na razvrstavanju obrazovanih krivih u pojedine grupe i podgrupe, i to oslanjajući se na konfiguraciju inicijalnih i naknadnih segmenata istih, dalje neće biti reči (ovakva odluka doneta je vodeći se obimom upotrebe precizirane metodologije u svrhu tumačenja podataka dobijenih realizovanjem saopštavanog istraživanja (Limousin i sar, 2007; Crini i Badot, 2008; Foo i Hameed, 2010; Worch, 2012; Saadi i sar, 2015; Piccin i sar, 2017; Al-Ghouti i Da'ana, 2020).

Freundlich-ov model

Empirijski izvedena zavisnost Freundlich-ovog tipa, kao prva od poznatih relacija namenjenih opisivanju neidealne i reverzibilne adsorpcije, prikladna je procesima višeslojnog imobilizacionog režima, odvijanim na adsorbentima heterogeno koncipiranih površina, odlikovanih neuniformnom distribucijom toplote i afiniteta pojave od interesa. Naime, dati model pretpostavlja da adsorpciona energija trpi eksponencijalan pad kako akumulacija ciljnog adsorbata napreduje, što se objašnjava činjenicom da preferirano okupirana, tj. energetski najbogatija mesta, bivajući sve nepristupačnija, prepuštaju primat onima manje izdašnim u upravo naznačenom smislu (topografija zidova čvrste faze tretira se po principu isparcelisanog prostora, tako da se pojedinačnim, uzajamno nezavisnim i međusobno neinterreagujućim segmentima dodeljuju isključivo aktivni centri identičnog sadržaja energije). Ovde je takođe neophodno naglasiti da se obrazlagana funkcija pokazuje validnom samo u slučaju obrađivanja relativno ograničenih opsega koncentracionih podataka, budući da pri niskim nivoima uklanjanih vrsta ne podleže Henry-jevom zakonu, dok pri visokim nije sposobna da isprati neminovno nastupanje stanja zasićenosti ispitivanog materijala.

Služeći se rečnikom matematike, Freundlich-ova izoterma svodi se na formu jednačine J24:

$$q_e = C_e K_F^n \quad (J24)$$

gde su: K_F - Freundlich-ova konstanta, indikativna po pitanju adsorpcionog kapaciteta korišćenog adsorbenta ($(\text{mg g}^{-1})/(\text{mg L}^{-1})^n$); n - Freundlich-ov eksponent, povezan sa intenzitetom tumačenog fenomena, tj. sa energetsom heterogenošću imobilizacionih mesta (bezdimezionalna veličina); q_e i C_e - članovi ekvivalentni sa prethodno definisanim q_t i C_t , ali ovoga puta limitirani isključivo na ravnotežne okolnosti.

Parametri K_F i n uslovljeni su temperaturom, a vrednost poslednje pomenutog informativna je i u pogledu tipa određivanih q_e/C_e zavisnosti, svrstavanih u one ireverzibilnog ($n = 0$), favorizabilnog, tj. konkavnog ($0 < n < 1$), linearnog ($n = 1$) ili pak nefavorizabilnog, odnosno konveksnog ($n > 1$) oblika (izoterma se smatra povoljnom samo ukoliko se već pri niskim koncentracijama adsorbata identifikuje značajno delovanje adsorbenta) (Al-Ghouti i Da'ana, 2020). Takođe, nekolicina autora navodi da $n > 1$ proističe iz prevlađujućeg razvoja hemisorpcije, dok kriterijum $0 < n < 1$ asociraju sa kooperativom aktivnošću dvaju potencijalnih adsorpcionih režima (Foo i Hameed, 2010; Lin i sar, 2017).

Langmuir-ov model

Teorijski utemeljena funkcija Langmuir-ovog tipa formulisana je vodeći se pretpostavkom da je adsorpcija monoslojno ograničen proces, odigravan na nekom konačnom broju jasno izolovanih i energetski uniformnih mesta, odlikovanih odsustvom lateralnih interakcija, kao i sternih smetnji između već usvojenih, pa čak i susedno pozicioniranih vrsta. Drugim rečima, dati model pogoduje homogeno koncipiranim adsorbentima, karakterisanim lokalizovanim aktivnim centrima jednakih ΔH_{ads} i E_a vrednosti, a utoliko i identičnih afiniteta ka izdvajanju ciljnih komponenata, uskraćenih za mogućnost transmigracije unutar površinske ravni čvrste faze od interesa. Grafički posmatrano, tumačena relacija prepoznatljiva je po pojavi tzv. platoa, tačnije oblasti odgovarajućoj nastupanju ravnotežnog zasićenja primenjivanog materijala, čije učešće proističe iz podređenosti obrazlagane zavisnosti načelu da jednom okupirana adsorpciona mesta više nisu u stanju da ispoljavaju željeno dejstvo (takođe, ovde je važno naglasiti da prema zaključcima upravo parafraziranog pronalazača, intenzitet sila uspostavljenih između sučeljavanih parova drastično opada, kako njihova uzajamna udaljenost raste). Iako se pri niskim nivoima C_0 Langmuir-ova izoterma svodi na onu Henry-jevog oblika, a pri visokim pokazuje sposobnom da predvidi postizanje saturacionog bilansa, razmatrana jednačina ipak često nije u poziciji da na adekvatan način opiše eksperimentalno stečene podatke, što je posledica činjenice da ista počiva na osnovama retko ostvarivanim u praksi (konkretno, misli se na kriterijume vezane za monoslojnost i energetska uniformnost). Nasuprot tome, zabeleženi su i slučajevi u okviru kojih se data funkcija, uprkos evidentnom izostajanju gore navedenih, suštinski važnih preduslova, kvalifikovala kao prikladna za reprezentovanje praćenih adsorpcionih sistema, diskreditujući na taj način sopstvenu pouzdanost na polju identifikovanja mehanizma odgovornog za odigravanje pojave od interesa.

Usvajajući grupu prethodno iznetih pretpostavki, sagledavani model, u matematičkom smislu, formuliše se posredstvom relacije J25:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{J25})$$

gde su: q_m - maksimalan adsorpcioni kapacitet, ostvarivan kada su svi imobilizacioni centri unutar monosloja inaktivirani (mg g^{-1}); K_L - Langmuir-ova konstanta, indikativna po pitanju adsorpcione energije, tj. afiniteta adsorbenta prema određenom adsorbentu (L mg^{-1}).

Najzad, neophodno je još konstatovati da se najznačajnija svojstva Langmuir-ove izoterme mogu izraziti i putem bezdimenzionalne konstante R_L , u literaturi oslovljavane ravnotežnim parametrom ili separacionim faktorom, a izračunavane služeći se zavisnošću J26:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{J26})$$

Naime, spram prvobitno utvrđene vrednosti R_L , posmatranom adsorpcionom procesu dodeljuje se prefiks ireverzibilan ($R_L = 0$), favorizabilan ($0 < R_L < 1$), linearan ($R_L = 1$) ili pak nefavorizabilan ($R_L > 0$) (Foo i Hameed, 2010; Rangabhashiyam i sar, 2014; Al-Ghouti i Da'ana, 2020).

Dubinin-Radushkevich-ev model

Semiempirijska jednačina Dubinin-Radushkevich-evog formata, inicijalno razvijena sa ciljem opisivanja adsorpcije subkritičnih para na mikroporoznim materijalima, i to konkretno one, vođene zapreminskim punjenjem pora navedenog tipa tvorevina (pretpostavlja se kroz uspostavljanje Van der Waals-ovih sila, inherentnih fizisorpciji višeslojnog režima), uobičajeno pronalazi primenu za potrebe izražavanja adsorpcionog mehanizma praćenog Gaussian-ovom distribucijom energije na adsorbentima heterogeno koncipiranih površina. Data funkcija, budući da ispoljava neutemeljeno asimptotsko ponašanje, kao i da pri niskim nivoima ciljnih vrsta ne podleže Henry-jevom zakonu, pokazuje se validnom samo u slučaju postavki odlikovanih umerenim koncentracijama adsorbata od interesa.

Ograničavajući se na čvrsto/tečno strukturirane sisteme, tumačeni model, koristeći se rečnikom matematike, zauzima oblik relacije J27:

$$q_e = q_d^{-K_d \varepsilon^2} \quad (\text{J27})$$

gde su: q_d - teorijski identifikovan saturacioni kapacitet (mg g^{-1}); K_d - Dubinin-Radushkevich-eva konstanta ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$), povezana sa srednjom slobodnom energijom adsorpcije (E_d), pod kojom se podrazumeva promena energije indukovana usled transfera jednog mola adsorbata sa beskonačne udaljenosti unutar rastvora do površine ispitivanog adsorbenta (kJ mol^{-1}); ε - Polanyi-jev potencijal (J mol^{-1}). Veličina E_d i član ε izračunavaju se posredstvom jednačina J28 i J29, redom (simbol R , figurativan u okviru izraza J29, predstavlja gasnu konstantu, iznosa od $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$):

$$E_d = \frac{1}{\sqrt{2K_d}} \quad (\text{J28})$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{J29})$$

Poznavajući vrednost pokazatelja E_d stiže se mogućnost poimanja prirode određenog adsorpcionog procesa, i to uz usvajanje pretpostavki da fizisorpcioni režim biva dominantan samo ukoliko dati

indikator ne premašuje razgraničavajućih 8 kJ mol^{-1} , dok onaj utemeljen na obrazovanju hemijskih interakcija preuzima primat pod uslovom da se navedena barijera prekorači. Takođe, ovde je važno osvrnuti se na još jedno specifično svojstvo Dubinin-Radushkevich-eve izoterme, sagledivo kroz temperaturnu invarijantnost tzv. karakteristične ε^2/q_e krive, obezbeđenu zahvaljujući uključenosti upravo naznačenog faktora sredine u građu razmatrane funkcije. Stoga, u slučajevima odlikovanim ispunjenošću kriterijuma vezanog za validnost opisivanog modela, njemu odgovarajući parametri, definisani na zadatoj temperaturi, postaju primenjivi za potrebe predviđanja ravnotežnih podataka, očekivanih za neke druge temperaturne okolnosti adsorpcije (Foo i Hameed, 2010; Worch, 2012; Rangabhashiyam i sar, 2014; Ayawei i sar, 2017; Al-Ghouti i Da'ana, 2020).

Temkin-ov model

Empirijska jednačina Temkin-ovog formata, obeležena učešćem člana koji na eksplicitan način uzima u obzir razvoj adsorbent/adsorbat interakcija, izvedena je vodeći se pretpostavkom da ΔH_{ads} svih vrsta imobilisanih unutar određenog sloja biva redukovana linearno, a ne logaritamski, kako θ raste, kao i načelom da je pojava procesa adsorpcije praćena uniformnom distribucijom energije vezivanja, i to do neke, maksimalne vrednosti iste. Data zavisnost validna je isključivo za sisteme karakterisane umerenim koncentracijama usvajanih komponenata, a i, uopštenije govoreći, daleko učestalije pokazuje se prikladnom za opisivanje saturacionog stanja u gasovitim, nego u drastično složenijim tečnim postavkama, čija kompleksnost prevashodno proizilazi iz činjenice da fiksacija adsorbata ne mora obezbeđeno voditi nastanku kompaktno zbijenih struktura, identično orijentisanih gradivnih jedinica.

U matematičkom smislu, upravo razmatrani model, definiše se posredstvom izraza J30:

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln(K_T C_e) \quad (\text{J30})$$

gde su: b_t - Temkin-ova konstanta, povezana sa ΔH_{ads} , konkretno putem jednačine J31 (kJ mol^{-1}); K_T - Temkin-ova ravnotežna konstanta, upućujuća na maksimalnu energiju vezivanja (L g^{-1}).

$$b_t = -\Delta H_{ads} \quad (\text{J31})$$

Parametar b_t indikativan je i po pitanju dominantnog režima nastupajuće adsorpcije, imajući u vidu da vrednosti istog niže od 8 kJ mol^{-1} odgovaraju pretežnom razvoju fizisorpcije, dok one, više od prethodno navedene predstavljaju rezultat preovlađujuće aktivnosti hemisorpcije (Foo i Hameed, 2010; Shafique i sar, 2012; Rangabhashiyam i sar, 2014; Piccin i sar, 2017; Togue Kamga, 2019; Al-Ghouti i Da'ana, 2020).

2.3.3. Adsorpciona termodinamika: značaj i računski postupci

Ostvarivanje mogućnosti pouzdane procene performansi određenog adsorpcionog procesa pod različitim operativnim okolnostima, zatim rasvetljavanja mehanizma njegovog delovanja, i najzad smislenog vođenja manipulacije, zarad optimizacije izvesnog sistema, nameće zahtev raspolaganja kako podacima proisteklim iz kinetičkih i studija dizajniranih za potrebe konstruisanja saturacionih

izotermi, tako i veličinama svojstvenim termodinamičkom aspektu pojave od interesa. Poznavajući činjenicu da pojedini od pokazatelja upravo naznačenog tipa, misleći ovde prevashodno na ΔG_{ads} , ΔH_{ads} i ΔS_{ads} , sagledavane u okviru predočavane doktorske disertacije, nisu podložni neposrednoj identifikaciji, već iziskuju implementaciju adekvatnih matematičkih procedura, tekstem koji sledi biće iznet sažet pregled računskih postupaka, namenjenih kvantifikaciji triju pobrojanih indikatora (Saha i Chowdhury, 2011; Doke i Khan, 2013; Anastopoulos i Kyzas, 2016).

Sušinski govoreći, postizanje prethodno navedenog cilja svodi se na primenu dveju jednačina, potpoglavljem 2.3. obuhvaćene J10 i ovde uvedene J32, čije međusobno kombinovanje rezultuje obrazovanjem izraza Van't Hoff-ovog tipa (relacija J33):

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K_C \quad (J32)$$

$$\ln K_C = \frac{-\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} \quad (J33)$$

gde je: K_C - bezdimenzionalna konstanta ravnoteže.

Pritom, parametar ΔG_{ads} dobija se direktno, jednostavnim množenjem članova zavisnosti J32, dok se vrednosti ΔH_{ads} i ΔS_{ads} određuju kroz očitavanje nagiba i odsečka funkcije $\ln K_C$ od $1/T$, redom (ovde je još važno naglasiti da se jednačina J10 može koristiti i u svrhu preispitivanja smislenosti na opisivani način sticanih podataka).

Posmatrajući par izraza J32 i J33, jasno se uočava da pouzdanost procene ΔG_{ads} , ΔH_{ads} i ΔS_{ads} , u najvećoj meri biva uslovljena tačnošću metode upotrebljavane za izračunavanje veličine K_C , po pravilu izvođene iz adekvatnih konstanti različitih adsorpcionih izotermi, ili pak iz distribucionog (K_d), odnosno koeficijenta raspodele (K_p). Ono što je zajedničko svakom od upravo iznetih rešenja jeste da očuvanje logičke utemeljenosti istih nameće zahtev zadovoljavanja niza kriterijuma, među kojima najznačajniji podrazumevaju sledeće:

- Koeficijent determinacije odabranog matematičkog modela, primenjivanog, poželjno je u nelinearnom obliku, zarad obrade eksperimentalno postavljenih ravnotežnih izotermi, a u slučaju pristupa zasnovanih na identifikaciji K_d ili K_p , njima podesnih linearnih regresionih analiza, mora biti visok;
- Konstanta K_C mora biti bezdimenzionalna;
- Koeficijent determinacije linearne regresije relacije J33 mora biti visok ($> 0,90$);
- Temperatura mora biti izražena u K, a ne u °C.

S obzirom na činjenicu da određivanje K_C posredstvom K_d ili K_p pogoduje isključivo sistemima odlikovanim krajnje niskim koncentracijama adsorbata od interesa, svojstvenim samo beskonačno razblaženim tečnim fazama, data aktivnost, pri izradi predočavane doktorske disertacije, svedena je na razmatranje potencijalne implementacije alternativa vezanih za konvertovanje parametara K_F i K_L , proisteklih iz funkcija Freundlich-ovog i Langmuir-ovog tipa, redom. Postupci transformacije dveju prethodno pomenutih veličina, namenjeni dobijanju vrednosti oslobođenih od jedinica mere, obuhvaćeni su tekstem koji sledi.

Kada je reč o prevođenju konstante K_F u bezdimenzionalno K_C , jednačina J34 stupa na snagu:

$$K_C = \frac{K_F \rho}{1000} \left(\frac{10^6}{\rho} \right)^{(1-n)} \quad (\text{J34})$$

gde je: ρ - gustina čiste vode ($\sim 1,0 \text{ g ml}^{-1}$); faktor 10^6 - gustina rastvora.

Ipak, ovde je neophodno konstatovati da se metodologija bazirana na tranziciji K_F u K_C karakteriše izostankom jasno definisanog fizičkog i hemijskog značenja ciljnih termodinamičkih pokazatelja, što je direktna posledica empirijskog porekla izraza Freundlich-ovog formata, kao i utemeljenosti istog na pretpostavci da se adsorpcija odigrava na materijalima energetski heterogeno koncipiranih površina (otuda, a naročito ukoliko nedostaje i informacija o načinu preduzimanog usrednjavanja imobilizacionih centara, K_F se, za razliku od K_L , ne može pripisati nekom posebnom adsorpcionom afinitetu). Imajući u vidu sve navedeno, jasno je da tumačenju ΔG_{ads} , ΔH_{ads} i ΔS_{ads} , proizašlim iz K_F treba pristupati sa izvesnom dozom opreza.

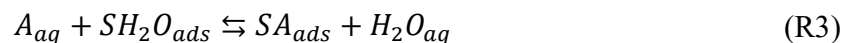
Alternativno upravo opisanoj proceduri, prevazilaženje sagledavane problematike ostvarivo je i kroz konvertovanje K_L u K_C , izvodljivo putem relacije J35 ili J36:

$$K_C = K_L \times 10^6 \quad (\text{J35})$$

$$K_C = K_L \times M_w \times 55,5 \times 1000 \quad (\text{J36})$$

gde su: M_w - molarna masa praćenog adsorbata (g mol^{-1}); faktor 55,5 - molarna koncentracija H_2O unutar čiste vode (mol L^{-1}).

U slučaju da se izbor po pitanju principa određivanja vrednosti K_C , vršen vodeći se gore izloženim kriterijumima, svede na primenu K_L , a samim tim eventualno i na upotrebu jednačine J36, veoma je važno imati na umu činjenicu da data funkcija počiva na načelima tzv. supstitucione adsorpcije, karakterisane nastupanjem scenarija predstavljenog reakcijom R3:



gde su: A_{aq} i SA_{ads} - rastvorene i vrste adsorbata fiksirane na površinskim aktivnim centrima (mmol i mmol m^{-2}); SH_2O_{ads} i H_2O_{aq} - vezani i slobodni molekuli H_2O (mmol m^{-2} i mmol).

Kako prethodno prikazani model dodeljuje vodi ulogu kompetirajućeg adsorbata, pretpostavljajući pritom da čvrsta faza ni u jednom momentu ne raspolaže upražnjenim adsorpcionim mestima (S_v , mmol m^{-2}), smislenost izračunavanja K_C iz K_L , služeći se izrazom J36, u okviru studija usmerenih na ispitivanje materijala visoko hidrofobnih svojstava može se smatrati diskutabilnom (Tran i sar, 2017; Kopinke i sar, 2018).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Metodologija istraživanja

Ciljevi definisani prilaganom doktorskom disertacijom obuhvatali su, u prvom redu, ispitivanje adsorpcione učinkovitosti oxMWCNT3h i oxMWCNT6h po pitanju tretmana vodenih medijuma obogaćenih relativno niskim koncentracijama ($\leq 5 \text{ mg L}^{-1}$) odabranih teških metala (Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ili Cr(VI)), zatim određivanje eventualnog postojanja i mere uslovljenosti aktivnosti istih vremenskim intervalom postupka modifikacije, konkretno oksidacije (3 ili 6 h), i naposljetku sticanje uvida u mehanizme odgovorne za evidentirane obrasce ponašanja adsorpcionih sistema od interesa. U skladu sa prethodno navedenim zadacima, eksperimentalni deo predočavane studije bio je podeljen u sledeće faze:

1. **Karakterizaciju oxMWCNT3h i oxMWCNT6h** - Dati segment istraživanja sastojao se u realizovanju analiza reprezentativnih fizičko-hemijskih odlika dvaju nanomaterijala, čije poznavanje čini jedan od ključnih elemenata dizajniranja ostalih oglada, kao i vrlo značajan aspekt slike obrazovane zarad spoznaje načina ostvarivanja relevantnih adsorbent/adsorbat interakcija;
2. **Izvođenje adsorpcionih eksperimenata**
 - a. Ispitivanje adsorpcione kinetike - U okviru ovog odeljka pristupljeno je identifikovanju kontaktnog vremena neophodnog za uspostavljanje stanja ravnoteže unutar svakog od posmatranih adsorpcionih sistema, a potom i favorizaciji potencijalno prisutnih procesa spram njihove potentnosti za uzrokovanje zabeleženih vidova zavisnosti. Prioritizacija o kojoj je reč, između ostalog, izvršena je i obradom podataka dobijenih posredstvom različitih kinetičkih modela, pod uslovom da ova nije bila obesmišljena trajanjem gore istaknutog faktora;
 - b. Ispitivanje operativnih parametara u ravnotežnim uslovima - Aktivnosti obuhvaćene datom celinom podrazumevale su određivanje efekata promene početne koncentracije adsorbata, temperature, pH vrednosti i jonske jačine tečnih disperzija na rezultujuće nivoe uklanjanja razmatranih teških metala. Otuda proistekle relacije, kao i parametri očitani modelovanjem odgovarajućih podataka, omogućili su bolje razumevanje samih mehanizama delovanja, a isto tako i izračunavanje adsorpcionih afiniteta i kapaciteta oxMWCNT3h i oxMWCNT6h.

3.2. Reagensi i adsorbenti

Reagensi - Svi reagensi primenjivani za potrebe ove studije, proizvođača „Merc Co“, bili su analitičkog ili višeg stepena čistoće i korišćeni su direktno bez dodatnih koraka prečišćavanja. U svrhu sprovođenja operacija poput pripreme odgovarajućih rastvora, razblaživanja uzoraka ili pak pranja laboratorijskog posuđa, upotrebljivana je isključivo ultra-čista dejonizovana voda (opciono zakišeljena sa koncentrovanom HNO₃), otpora ne manjeg od 17,5 MΩ cm na 25°C, obezbeđena posredstvom „Labconco WaterPro RO/PS Station, USA“ uređaja.

Adsorbenti - Oksidovane višeslojne ugljenične nanocevi, kao takve dostavljene i ispitivane u okviru predočavane doktorske disertacije, sintetisane su na Departmanu za primenjenu hemiju i hemiju životne sredine, Univerziteta u Segedinu, služeći se procedurom CCVD koncepcije. Sam postupak izrade adsorbenata od interesa podrazumevao je sledeće: 5 g katalizatora, oformljenog impregnacijom aluminijum(III) oksida sa kobalt(II) acetatom i gvožđe(II) acetatom, vodeći računa da maseni udeo svakog od dva metala iznosi 2,5%, postavljeno je, u tankom sloju (debljine 1 do 2 mm), u kvarcni „čamac“, koji je zatim prenet u prethodno zagrejanu peć. Nakon toga, izvršena je degazacija katalitičkog agensa u protočnoj atmosferi azota (120 mL min^{-1}) na temperaturi od 1000 K i u trajanju od 30 minuta. Po isteku upravo navedenog vremenskog perioda, pored azota ostvaren je i dotok acetilena (25 mL min^{-1}), a CCVD proces, takođe na 1000 K i pod atmosferskim pritiskom, održavan je aktivnim tokom jednog časa.

U narednom koraku sistem je ohlađen u struji azota, a depozit dobijen na prethodno opisani način podvrgnut prečišćavanju, koje je sukcesivno obuhvatalo odstranjivanje nosača katalizatora na bazi aluminijum(III) oksida, zagrevanjem obrazovanog proizvoda u koncentrovanom rastvoru NaOH, uz primenu refleksa, do pojave ključanja, ispiranje čvrste faze dejonizovanom vodom do neutralne pH vrednosti i najzad uklanjanje zaostalih čestica metala i amorfne ugljenične materije delovanjem smešom koncentrovanih HNO_3 i H_2SO_4 . Nagrađeni produkt, oslovljavan terminom originalne MWCNT (eng. Original Multiwalled Carbon Nanotubes - OMWCNT), inače osnovica adsorbenata upotrebljivanih u ovome radu, potom je ponovo ispiran, filtriran i sušen preko noći na 490 K u atmosferi vazduha (Kukovec i sar, 2000; Kanyó i sar, 2004).

Poslednji stepen sinteze imao je za primarni cilj dodatno obogaćivanje OMWCNT kiseoničnim funkcionalnim grupama, tj. u pravom smislu reči njihovu funkcionalizaciju i aktivaciju. Sastojao se u tridesetominutnom, ultrazvučno posredovanom dispergovanju 10 g istaknutog nanomaterijala unutar 1 L koncentrovane HNO_3 , upotpunjenim kontinualnim, magnetnim mešanjem i simultanim zagrevanjem navedenih reaktanata u trajanju od 3, odnosno 6 h, a praćenim filtracijom, ispiranjem izdvojenih kolača dejonizovanom vodom do neutralne pH vrednosti i sušenjem, što je sveukupno rezultovalo nastajanjem željenih oxMWCNT3h i oxMWCNT6h (Kragulj i sar, 2015).

3.3. Karakterizacija adsorbenata

Karakterizacija dvaju oxMWCNT, namenjena određivanju pojedinih morfoloških, teksturalnih i termalnih osobina, kao i hemijskih svojstava površina nanotvorenina od interesa, izvršena je uz asistenciju sledećih fizičko-hemijskih tehnika: skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (eng. Scanning Electron Microscopy Coupled with Energy Dispersive Spectroscopy - SEM-EDS), TEM mikroskopije, infracrvene spektroskopije sa Fourier-ovom transformacijom (eng. Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FT-IR), termalne gravimetrijske analize kuplovane sa masenom spektrometrijom (eng. Thermogravimetric Analysis Coupled with Mass Spectrometry - TGA-MS), Boehm-ove titracije, pH drift postupka sa svrhom utvrđivanja tački nultog naelektrisanja posmatranih čvrstih faza (eng. Point of Zero Charge - pH_{pzc}) i naposljetku strukturne analize njihovih pora i specifičnih površina. Pregled konkretnih razloga za

implementaciju upravo istaknutih procedura, uključujući i sažet opis načina i uslova realizovanja istih, obuhvaćen je tekstom koji sledi.

Morfologija površina i elementarni sastav oxMWCNT3h i oxMWCNT6h ispitani su primenom SEM instrumenta „TM3030, Hitachi High-Technologies, Japan“, spregnutog sa EDS uređajem „Bruker Quantax 70 X-ray detector system, Bruker Nano, GmbH Germany“. Inicijalno, male mase nanomaterijala (1 do 3 mg) nanete su na provodnu, obostrano lepljivu traku, da bi potom usledila evakuacija vazduha iz komore za uzorak. Snimanje je rađeno pri jačini polja od 15 kV.

Jasnija slika po pitanju morfoloških odlika razmatranih adsorbenata stečena je upotrebom TEM aparata modela „CM10, Philips, Netherlands“. Zarad sprovođenja datog tipa mikroskopije najpre je ispunjen zahtev spravljanja adekvatnih disperzija dvaju oxMWCNT u metanolu, nakon čega je pristupljeno njihovom nanošenju na bakarnu rešetku u zapremini od jedne kapi, sušenju i najzad procesuiranju pri ubrzavajućem naponu od 100 kV.

Identifikacija funkcionalnih grupa zastupljenih na eksternim segmentima nanocevi od interesa postignuta je posredstvom FT-IR spektroskopije, tačnije korišćenjem instrumenta „Nicolet Nexus 670, Thermo Fisher Scientific, USA“. Sama priprema uzoraka sastojala se u formiranju tableta na bazi KBr-a, dok je očitavanje spektara vršeno unutar intervala od 4000 do 400 cm^{-1} , pod modom difuzione refleksije i pri rezoluciji od 4 cm^{-1} .

Termalna stabilnost dvaju oxMWCNT, kao i uzroci trendova zabeleženih kada je o navedenoj karakteristici reč, određeni su pomoću termalnog analizatora „SDT Q600, TA Instruments, USA“, povezanog sa „HPR20/QIC, Hiden Analytical, England“ masenim spektrometrom. Dekompozicija odvaga (3 do 4 mg) realizovana je u struji argona (50 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) i pod temperaturnim programom koji je podrazumevao zagrevanje sa sobne na temperaturu od $\sim 800^\circ\text{C}$, pri brzini od $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Odabrani joni, iz opsega m/z vrednosti od 1 do 46, praćeni su u režimu višestruke detekcije jona (eng. Multiple Ion Detection Mode - MID).

U cilju kvantifikacije sadržaja kiselih i baznih kiseoničnih funkcionalnih grupa nanomaterijali od interesa podvrgnuti su postupku Boehm-ove titracije, sprovedene primenom sledeće procedure: u staklene vijale (60 mL) odmereno je po 100 mg oxMWCNT3h ili oxMWCNT6h, a zatim preneto po 50 mL 0,05 M NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH ili HCl. Nakon isteka 24 h kontinualnog mešanja na 180 obrtaja min^{-1} i 25°C („IKA KS 4000 i control, Germany“), obrazovane disperzije propuštene su kroz celulozno acetatne membranske filtere promera 0,22 μm , od dobijenih filtrata uzeti alikvoti zapremine 10 mL, da bi odmah potom, oni izloženi dejstvu navedenih reakcionih baza, u zavisnosti od prirode istih, bili zakišeljani sa adekvatnom količinom 0,05 M HCl (20 mL u slučaju NaHCO_3 i NaOH, odnosno 30 mL kada je u pitanju Na_2CO_3). U narednom koraku pristupljeno je uklanjanju rastvorenog CO_2 prodivavanjem titranada strujom azota (1 mL min^{-1}) u trajanju od 2 h pre, kao i tokom vršenja samih titracija, u kojima je ulogu titranta igrao 0,05 M rastvor NaOH, a indikatora fenolftalein. Zastupljenost svakog od potencijalnih oblika kiseonikom bogatih funkcionalnih grupa izračunata je posredstvom jednačina J37 i J38, oslanjajući se pritom na iduće pretpostavke: NaOH reaguje sa karboksilnim, laktonskim i fenolnim, Na_2CO_3 sa karboksilnim i laktonskim, a NaHCO_3 isključivo sa karboksilnim grupama, dok HCl neutrališe bazne centre (Goertzen i sar, 2010; Oickle i sar, 2010; Schönherr i sar, 2018).

$$\eta_{CSF} = \frac{\frac{n_{HCl}}{n_B} [B]V_B - ([HCl]V_{HCl} - [NaOH]V_{NaOH}) \frac{V_B}{V_a}}{m} \quad (J37)$$

$$\eta_{CSF} = \frac{[A]V_A - [NaOH]V_{NaOH} \frac{V_A}{V_a}}{m} \quad (J38)$$

gde su: η_{CSF} - količina odgovarajućih kiseoničnih funkcionalnih grupa, izražena po jedinici mase adsorbenta (mol g^{-1}); n_{HCl}/n_B - molarni odnos, koji jednačinu J37 čini prilagodljivom reakcijama odlikovanim učešćem baza ili kiselina različitog nivoa protičnosti; $[B]$, $[A]$, V_B i V_A - koncentracija (mol L^{-1}) i zapremina (L) korišćenog reakcionog sredstva; $[HCl]$ i V_{HCl} - koncentracija (mol L^{-1}) i zapremina (L) HCl dodate u V_a ; $[NaOH]$ i V_{NaOH} - koncentracija (mol L^{-1}) i zapremina (L) titranta; V_a - zapremina alikvota (L) uzetog od V_B i V_A .

Karakterizacija dvaju oxMWCNT po pitanju električnog stanja njihovih površina obuhvatala je izvođenje eksperimentalnih postupaka vezanih za identifikaciju pH_{pzc} istih, i to prema sledećoj, adaptiranoj proceduri: najpre je pripremljena serija 0,1 M rastvora NaNO_3 , inicijalnih pH vrednosti (pH_{int}) u opsegu od 2 do 6, sa probama u razmaku od jedne pH jedinice (podešavanje pH izvršeno je primenom prikladnih rastvora NaOH i HNO_3 , a očitavanje putem „WTW - inoLab pH/ION 735, Germany“ pH metra). Navedeni matriksi, u zapreminama od po 30 mL, zatim su preneti u staklene vijale (40 mL), unutar kojih je prethodno odvagano po 5 mg oxMWCNT3h ili pak oxMWCNT6h. U narednom koraku, sudovi sa oformljenim čvrsto/tečno sistemima postavljeni su u ultrazvučno kupatilo (Ultrasonic cleaning bath 1 L, J. P. Selecta, Spain) i tretirani (dispergovani) u trajanju od 30 min, da bi odmah potom bili izloženi kontinualnom mešanju na 180 obrtaja min^{-1} i 25°C tokom 24 h, u cilju postizanja stanja ravnoteže. Po isteku ovog vremenskog perioda, izmerene su finalne (ravnotežne) pH vrednosti (pH_{fin}), a iz zavisnosti ΔpH ($pH_{int} - pH_{fin}$) i pH_{int} ustanovljene pH_{pzc} , kao tačke ukrštanja $\Delta pH/pH_{int}$ krivih sa njima odgovarajućim apscisama (Pashai Gatabi i sar, 2016).

Podaci upućujući na specifične površine i svojstva pora nanomaterijala od interesa dobijeni su obradom adsorpciono/desorpcionih izoterma azota određenih na 77 K, upotrebom instrumenta tipa „Autosorb iQ Surface Area Analyzer, Quantachrome Instruments, USA“. Neposredno pre analize, uzorci su degasirani u vakuumu i na temperaturi od 105°C . Specifične površine kvantifikovane su koristeći se multi-point Brunauer-Emmett-Teller (BET) modelom, dok su zapremine mezo i mikro pora utvrđene primenom Barrett-Joyner-Halenda (BJH) modela, odnosno metode V-t testa, redom. Takođe, pristupljeno je i izračunavanju ukupnih zapremina, kao i srednjih prečnika pora ispitivanih tvorevina (gore pomenuta sredstva namenjena korekciji pH vrednosti, a isto tako i neki od uređaja neophodnih za sprovođenje postupaka opisanih u predočavanom potpoglavlju implementirani su i u okviru pojedinih segmenata ostalih adsorpcionih oglada, te neće biti naknadno isticani).

3.4. Adsorpcioni eksperimenti

Svi adsorpcioni eksperimenti realizovani su u šaržnom režimu i sintetičkim matriksima, prema sledećoj opštoj proceduri: u staklene vijale (40 mL), opremljene čepovima sa silikonskim septama obloženim teflonom, odvagano je po 5 mg oxMWCNT3h, odnosno oxMWCNT6h, a zatim preneto

po 30 mL vodenog (pozadinskog) rastvora NaNO_3 . Oformljeni sistemi u narednom koraku izlagani su aktivnosti ultrazvučnog kupatila u trajanju od 30 min, uz intenzivno mućkanje na svakih 5 min datog intervala, sa ciljem osnivanja stabilnijih disperzija, a potom i kontinualnom mešanju tokom 24 h na 180 obrtaja min^{-1} i 25°C , u svrhu preuravnoteženja dveju faza. Nakon toga, a u zavisnosti od posmatranog metala, uzorcima su dodavane odgovarajuće zapremine radnog rastvora Cd(II) , Cu(II) , Ni(II) , Pb(II) ili Cr(VI) (100 mg L^{-1}), potrebne da C_0 adsorbata od interesa postigne zadate nivoe (izuzev u slučaju Cr(VI) , pripremljenog rastvaranjem čvrstog $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, kao osnovni rastvori ostalih teških metala korišćeni su njihovi jednoelementarni standardi, koncentracije 1000 mg L^{-1}). Zatim je usledilo podešavanje pH_{int} , praćeno drugim u nizu postavljanjem sudova na kontinualno mešanje, ovaj put u vremenu i pod temperaturnim uslovima definisanim ispitivanim adsorpcionim parametrom. Naposljetku, sadržaji vijala propuštani su kroz celulozno acetatne membranske filtere promera $0,45 \mu\text{m}$, sakupljeni filtrati zakišeleni sa jednom kapi koncentrovane HNO_3 i analizirani na prisustvo reziduala odabranih teških metala tehnikom masene spektrometrije sa indukovanom kuplovanom plazmom (eng. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - ICP-MS), pomoću instrumenta „7700 Series ICP-MS, Agilent Technologies, Japan“, a po metodi „US EPA 6020B“.

Specifičnosti eksperimentalnih postupaka, realizovanih zarad određivanja uticaja sagledavanih operativnih faktora na ponašanje tumačenih adsorpcionih sistema, u odnosu na upravo predočenu, opštu proceduru, sastojale su se u sledećem:

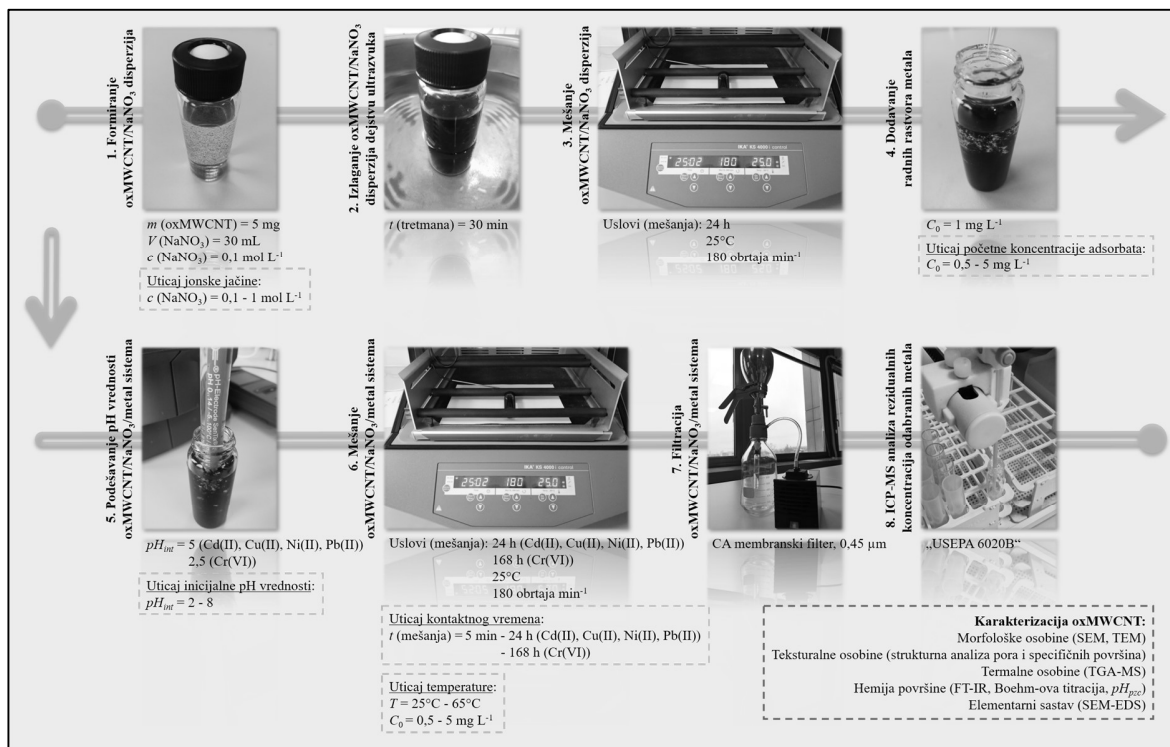
- Uticaj kontaktnog vremena - Nakon dodatka odgovarajućeg metala, uzorci su podvrgavani mešanju u različitim vremenskim periodima, počevši od 5 min pa do 24 h, u slučaju Cd(II) , Cu(II) , Ni(II) i Pb(II) , tj. do 168 h, kada je reč o Cr(VI) ;
- Uticaj početne koncentracije adsorbata - Početne koncentracije svakog od praćenih teških metala varirane su u rasponu od $0,5$ do 5 mg L^{-1} ;
- Uticaj temperature - Kontinualno mešanje adsorpcionih sistema, postavljenih po principu tačke dva, koje je prethodilo koraku filtracije, obavljano je na konstantnim temperaturama od 25°C , 45°C i 65°C ;
- Uticaj inicijalne pH vrednosti - Inicijalne pH vrednosti tečnih faza fiksirane su sa namerom da pokriju segment pH skale od 2 do 8;
- Uticaj jonske jačine - Koncentracije NaNO_3 u pozadinskim rastvorima podešavane su tako da obuhvate opseg od $0,1$ do 1 mol L^{-1} .

Ukoliko nije drugačije istaknuto, operativni parametri, pod kojima su precizirani tipovi ispitivanja sprovedeni, iznosili su: kontaktno vreme - 24 h (Cd(II) , Cu(II) , Ni(II) , Pb(II)) ili 168 h (Cr(VI)); početna koncentracija adsorbata - 1 mg L^{-1} ; temperatura - 25°C ; inicijalna pH vrednost - 5 (Cd(II) , Cu(II) , Ni(II) , Pb(II)) ili 2,5 (Cr(VI)); jonska jačina - $0,1 \text{ M NaNO}_3$ (slika 14).

U cilju eliminacije potencijalnih doprinosa izvesnih procesa zabeleženim nivoima uklanjanja adsorbata od interesa (npr. adsorpcije na zidovima ili čepovima staklenih vijala, precipitacije itd), tačnije identifikacije rezultata proisteklih isključivo usled adsorpcionog delovanja oxMWCNT3h ili oxMWCNT6h , sa svakom serijom analiza postavljan je i odgovarajući broj kontrolnih uzoraka, čija se priprema od ostalih razlikovala samo po izostavljanju dodatka dvaju adsorbenata (u okviru realizovanih proračuna, kao C_0 odabranih teških metala korišćene su one vrednosti procenjene na

osnovu koncentracija utvrđenih u ovim probama). Kada je reč o analitičkoj i mernoj nesigurnosti, prilikom praćenja gore navedenih operativnih faktora po tri tačke rađene su u duplikatu, a relativne standardne devijacije, ustanovljene posredstvom istih, ni u jednom od posmatranih slučajeva nisu premašivale $\pm 5\%$.

Obrada podataka stečenih obuhvaćenim adsorpcionim eksperimentima vršena je kroz upotrebu softverskih programa „Microsoft Office Excel 2007 (Microsoft Corporation, USA)“ i „Origin Pro 9.0 (OriginLab Corporation, USA)“.



Slika 14. Šematski prikaz opšteg postupka izvođenja različitih adsorpcionih eksperimenata, upotpunjen njima odgovarajućim operativnim uslovima

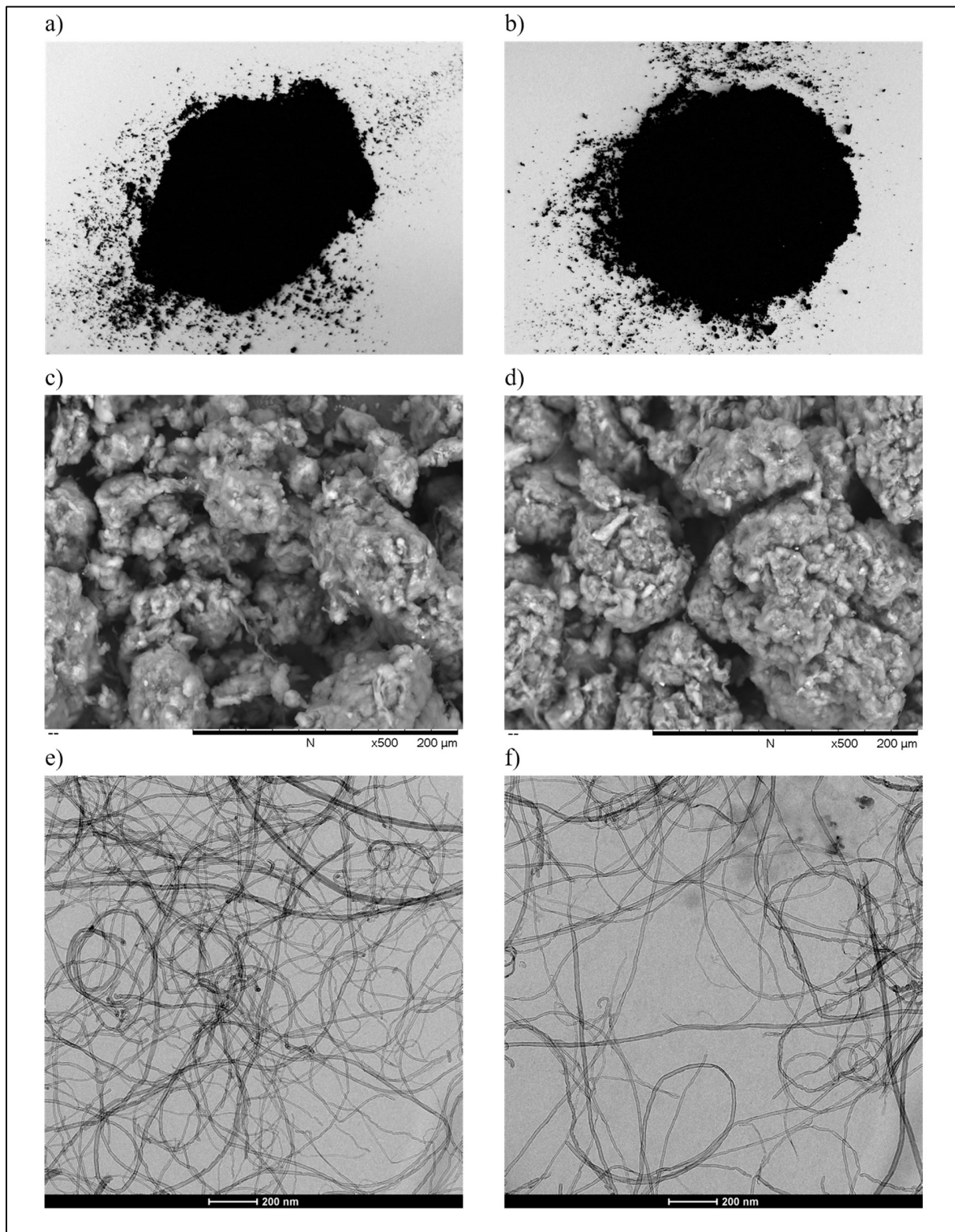
4. REZULTATI I DISKUSIJA

Strukturiranje ovog poglavlja izvršeno je u skladu sa sadržajem dveju faza istraživanja iznetim u okviru eksperimentalnog dela rada, a primenjivani postupci obrade različitih veličina, kao i način diskusije otuda proisteklih pokazatelja stavljeni su u funkciju pružanja što sveobuhvatnijeg odgovora na pitanja postavljena definisanim ciljevima predočavane doktorske disertacije.

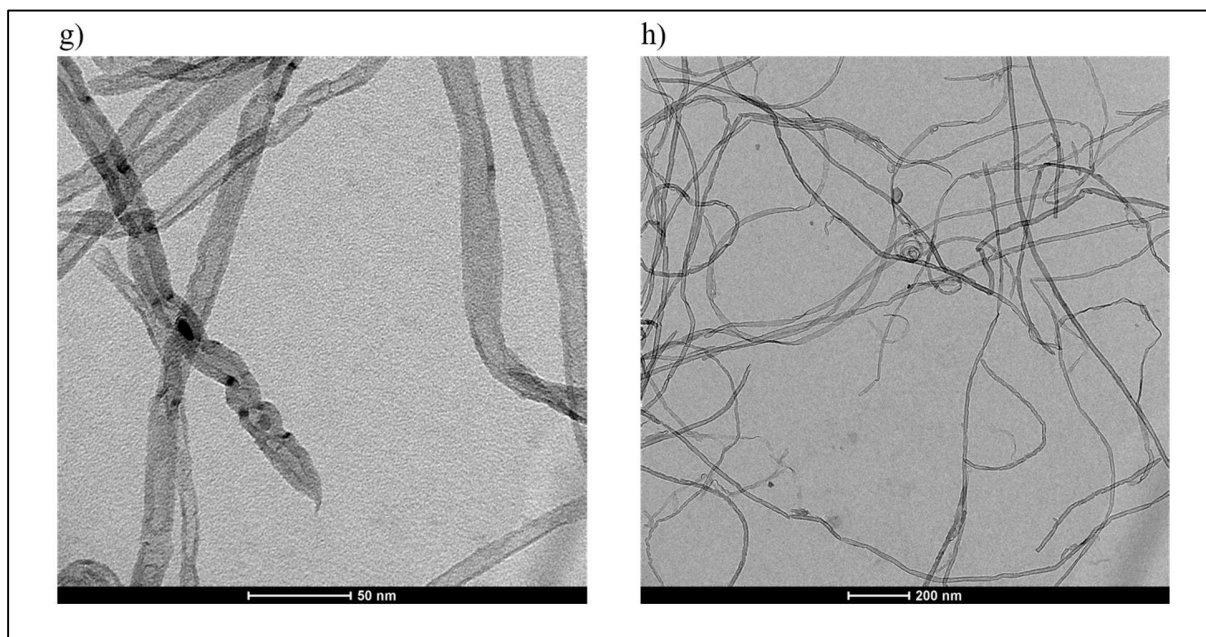
Držeći se takvog pristupa, najpre je sprovedeno tumačenje podataka stečenih posredstvom niza fizičko-hemijskih tehnika namenjenih karakterizaciji oxMWCNT3h i oxMWCNT6h (potpoglavlje 4.1), a potom i, u uzajamnoj vezi sa upravo pomenutima, vrednosti dobijenih određivanjem uticaja kontaktnog vremena, inicijalne koncentracije adsorbata, temperature, pH vrednosti i jonske jačine vodenih disperzija (potpoglavlja 4.2.1. do 4.2.5) na ponašanje deset razmatranih adsorpcionih sistema.

4.1. Karakterizacija adsorbenata - faza I

Ispitivanje izvesnih osobina oxMWCNT3h i oxMWCNT6h, relevantnih kada se radi o procesu adsorpcije, započeto je analiziranjem istih koristeći se SEM i TEM tehnikama, koje su rezultovale mikrografima predstavljenim na slici 15, upotpunjenoj i preglednim fotografijama upotrebljivanih nanomaterijala. Uopšteno govoreći, sva tri para datih snimaka nedvosmisleno ukazuju na izrazitu morfološku sličnost dvaju adsorbenata, pretežno zastupljenih u vidu aglomerata uporedivih oblika i veličina (gotovo sferne skupine, prečnika distribuiranih u širokim, ali istovremeno i podudarnim opsezima), uočljivih na SEM slikama 15c i 15d, čije se formiranje u najvećoj meri može pripisati preovlađujućem delovanju različitih privlačnih međumolekulskih interakcija (npr. π - π efekta konjugovanih grafenskih sistema) na relaciji pojedinačnih nanocevi ili pak njihovih grupacija (Yang i sar, 2009). Povrh toga, a oslanjajući se na predočene TEM mikrografe, utemeljeno je konstatovati i da oxMWCNT3h i oxMWCNT6h čine neuniformno duge i proizvoljno orijentisane, cilindrične, šuplje, zakrivljene i međusobno upletene cevi, čistih površina uglavnom karakterisanih odsustvom amorfnih ugljeničnih materija i čestica katalizatora. Dodatno, moguće je primetiti i prisustvo nekih od uobičajenih posledica za adekvatno realizovane procese prečišćavanja, a pogotovo oksidaciju, konkretno u ovom slučaju skraćivanje, tj. fragmentaciju, i potpuno ili delimično otvaranje vrhova određenih nanocevi, kao i pojavu brojnih deformiteta na njihovim bočnim zidovima i terminalnim segmentima grafenskih mreža (slike 15e do 15h). Po rečima Perez-Aguilar i sar. (2011), prethodno pomenuti strukturalni poremećaji, inače obuhvaćeni slikom 9, usled svoje visoke reaktivnosti, predstavljaju osnovne oblasti obrazovanja kiseoničnih funkcionalnih grupa. Unutrašnji i spoljašnji prečnici opisivanih konstituenata ispitivanih nanomaterijala, takođe ustanovljeni datom tehnikom elektronske mikroskopije, kretali su se u uzajamno veoma približnim i, važno je naglasiti uskim opsezima, upućujući tako na već istaknutu morfološku podudarnost, a ovoga puta i na homogenost finalnih produkata: 7 do 12 nm i 15 do 24 nm (oxMWCNT3h), odnosno 9 do 18 nm i 17 do 32 nm (oxMWCNT6h). Koristeći se računskim pristupom definisanim od strane Chiodarelli i sar. (2012), a zasnovanom na upravo iznetim veličinama, broj cilindričnih slojeva ispitivanih adsorbenata moguće je ograničiti na 13 do 19 i 13 do 22, redom.

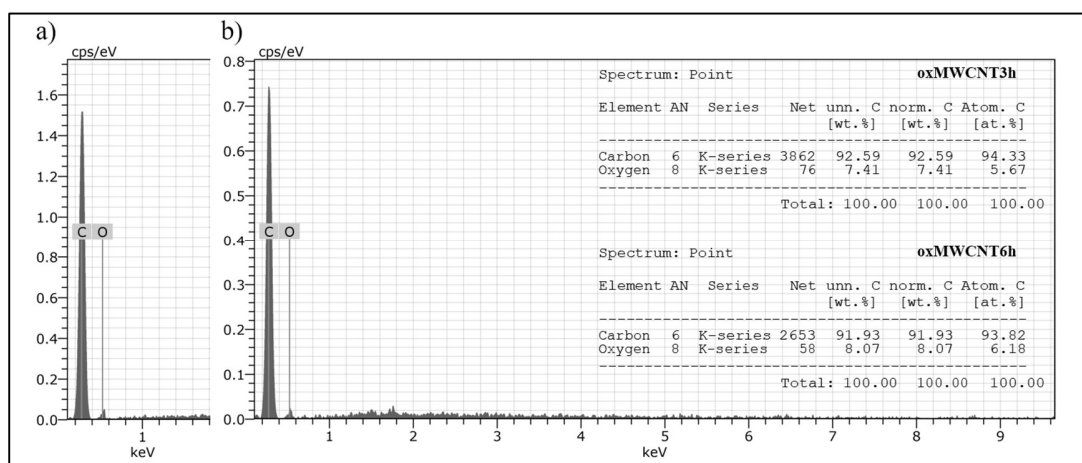


Slika 15. Pregledne fotografije (a i b), SEM (c i d; $\times 500$) i TEM (e i f; $\times 70.000$) mikrografi oxMWCNT3h (leva kolona) i oxMWCNT6h (desna kolona)



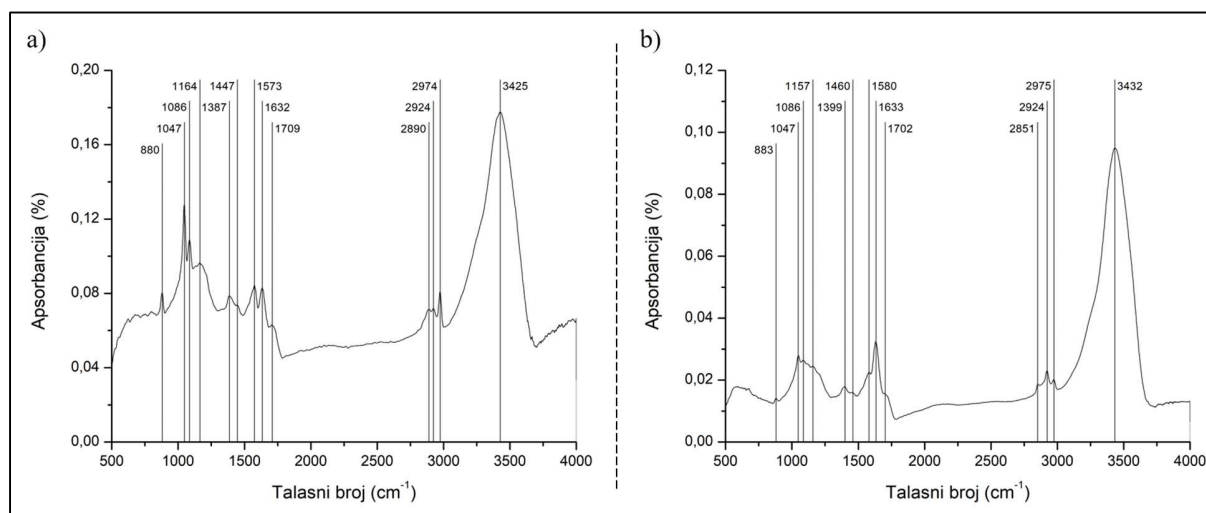
Nastavak slike 15. TEM mikrografi oxMWCNT3h (leva kolona; $\times 480.000$) i oxMWCNT6h (desna kolona; $\times 70.000$)

Kada je u pitanju elementarna kompozicija, rezultati SEM-EDS merenja indikuju da dva tipa oxMWCNT, kao što je to i za očekivati, pretežno počivaju na bazi ugljenika, odlikujući se pritom i značajnim učešćem kiseonika, zastupljenog u uporedivim masenim udelima ($\omega\%$, 7,41 i 8,07%). Prisustvo datog halkogena, prvenstveno inkorporiranog u odgovarajuće funkcionalne grupe, može se pripisati izvođenju postupaka prečišćavanja i naknadne oksidacije adsorbenata od interesa. Nasuprot tome, na prikazanim spektrima nisu zabeleženi odzivi koji se mogu povezati sa aluminijumom, kobaltom ili gvožđem, upotrebljivanim za pripremu katalizatora korišćenog tokom procesa sinteze, što dodatno potvrđuje prethodno istaknutu, visoku čistoću nagrađenih nanocevi (slika 16) (Zeino i sar, 2014).



Slika 16. EDS spektri oxMWCNT3h (a) i oxMWCNT6h (b) sa naznačenim vrednostima masenih udela detektovanih elemenata

Identifikacija funkcionalnih grupa smeštenih na površinama oxMWCNT3h i oxMWCNT6h, u okviru kojih je uveden kiseonik sadržan, kao i onih koje isti ne uključuju, realizovana je snimanjem FT-IR spektara razmatranih nanomaterijala, predstavljenih na slici 17 (vrednosti značajnih talasnih brojeva za oxMWCNT6h date su u zagradama). Kako se može zaključiti, prikazani grafici obuhvataju niz karakterističnih traka (poređenja primenjivanih oxMWCNT radi, važno je podvući veoma blisko pozicioniranih), među kojima brojne proističu iz apsorpcije IR zračenja od strane hemijskih veza koje pomenuti element oformljava. Tako, intenzivni i široki pikovi zabeleženi na 3425 (3432) cm^{-1} mogu se pripisati istežućim O–H vibracijama obrazovanih alkoholnih grupa, ali istovremeno i potencijalno adsorbovanih molekula vode. Dalje, signali evidentirani unutar oblasti od 2974 do 2890 (2975 - 2851) cm^{-1} i na 1447 (1460) cm^{-1} posledica su asimetričnih i simetričnih istežućih i savijajućih C–H vibracija bočnih zidova nanocevi, redom (Sun i sar, 2015). Umereni i oštri pikovi detektovani na 1632 (1633) cm^{-1} verovatno vode poreklo od istežućih C=C vibracija aromatičnih prstenova ispitivanih adsorbenata (Tan i sar, 2008), ali mogu počivati i na istežućim C=O vibracijama hinonskih grupa, odnosno savijajućim O–H vibracijama fizisorbovanih molekula vode ili pak biti rezultat apsorpcije atmosferskog CO₂ (Abdel-Ghani i sar, 2015). Trake zastupljene na 1709 (1702) cm^{-1} proizvod su istežućih C=O vibracija O=C–OH i laktonskih (–C(=O)–O–) grupa (Wang i sar, 2013), dok se one na 1573 (1580) cm^{-1} mogu povezati sa asimetričnim COO[–] istežanjima (Kim i sar, 2007), uz napomenu da je literatura po ovom pitanju takođe neusaglašena, budući da određeni izvori kao razlog apsorpcije na naznačenom talasnom broju označavaju C=C istežujući režim arena sadržanih u okviru zidova odgovarajućih MWCNT (Zhao i sar, 2015). Odzivi registrovani između 1387 i 1047 (1399 - 1047) cm^{-1} posledica su C–O istežanja i O–H savijanja alkoholnih, fenolnih i karboksilnih grupa (Wang i sar, 2013), a ujedno i skeletnih savijajućih C–C vibracija u ravni. Naposljetku, pikovi pozicionirani na 880 (883) cm^{-1} indikator su C–H savijanja izvan ravni u kojima se aromatične strukture sagledavanih oxMWCNT3h i oxMWCNT6h nalaze (Lazzarini i sar, 2016).

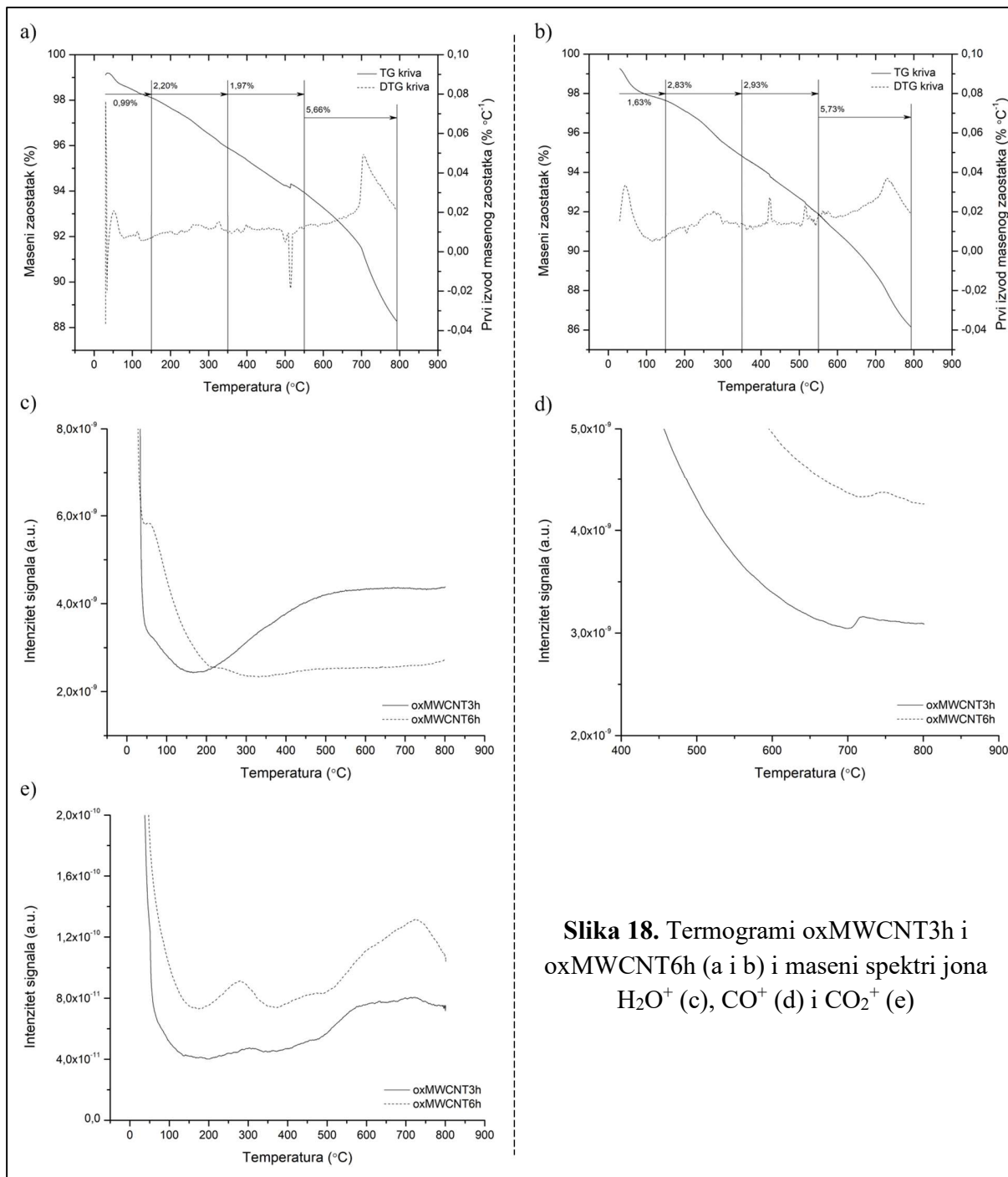


Slika 17. FT-IR spektri oxMWCNT3h (a) i oxMWCNT6h (b) sa obeleženim talasnim brojevima odgovarajućih apsorpcionih traka

Sticanje dodatne potvrde po pitanju prisustva nekih od već navedenih posledica procesa prečišćavanja i naknadne oksidacije tretiranih nanomaterijala, kao i upoznavanje sa okvirnim merama njihove zastupljenosti, osvrćući se ovoga puta prvenstveno na nivo funkcionalizovanosti površina oxMWCNT3h i oxMWCNT6h, ostvareno je sprovođenjem TGA-MS analiza, koje su rezultovale termogramima i masenim spektrima prikazanim na slici 18. Posmatrajući predstavljene termogrametrijske (TG) i diferencijalne TG (DTG) krive (slike 18a i 18b) primećuje se da dva adsorbenta, okružena inertnom atmosferom argona, sa postepenim rastom temperature od 30 do $\sim 800^{\circ}\text{C}$ trpe veoma slične promene, odražavane kroz kontinualan i umeren pad njihovih masa (10,83 i 13,12%), karakterističan za proizvode visoke termalne stabilnosti. Uzimajući u obzir sam kontekst diskusije, daleko korisnije informacije u odnosu na poslednje istaknutu mogu se dobiti dovođenjem u vezu zabeleženih nivoa konverzije sa konkretnim pojavama, tipičnim za određene oblasti TG zavisnosti, kada predmet ispitivanja čine hemijski modifikovani ugljenični materijali. Tako, „gubici“ odvaga očitani u intervalu od 30 do 150°C (0,99 i 1,63%) po pravilu se pripisuju evaporaciji adsorbovanih gasova i u prvom redu vode, dok oni registrovani između 150 i 350°C (2,20 i 2,83%), 350 i 550°C (1,97 i 2,93%) i 550 i 800°C (5,66 i 5,73%) najverovatnije vode poreklo od destabilizacije, a otuda i eliminacije karboksilnih, laktonskih i fenolnih grupa (De La Puente i sar, 1997; Figueiredo i sar, 1999; Bernal i sar, 2018). Ipak, potrebno je napomenuti da navedene procentualne vrednosti koje zahvataju opsege definisane gornjom granicom iznad 500°C potencijalno obuhvataju doprinos dekompozicije amorfnih ugljeničnih materija (grafenska osnovica je stabilna), a ukoliko ovo i jeste slučaj, za pretpostaviti je u malim merama, budući da podaci preostalih postupaka karakterizacije, pogotovo TEM mikrofotografija, ukazuju na njihovo odsustvo. Da su evidentirani padovi masa zaista uzrokovani delovanjem prethodno apostrofiranih procesa moguće je potvrditi na osnovu TGA-MS spektara oxMWCNT3h i oxMWCNT6h (slike 18c do 18e), i to praćenjem ponašanja signala koji odgovaraju jonima sledećih m/z odnosa (Chernyak i sar, 2016; Düngen i sar, 2018):

- 18 (H_2O^+) - Odzivi registrovani do 150°C posledica su uklanjanja adsorbovane vode, dok oni prisutni na višim temperaturama mogu biti rezultat dehidracije sada „odblokiranih“ funkcionalnih grupa (konverzija karboksilnih, hidroksilnih i fenolnih u laktonske, piroonske i anhidridne vrste), samo-acilacije nezasićenih karboksilnih kiselina (formiranje fenolnih segmenata) ili pak oksidacije vodonikovih atoma pozicioniranih na defektnim mestima nanocevi rezidualnim kiseonikom, sadržanim unutar struje argona i komore upotrebljivanog analizatora;
- 28 (CO^+) - Porast signala identifikovan u oblasti od 700 do 800°C vrlo verovatno je ishod destrukcije pirona, fenola i semihinona. Doprinos oslobađanju CO^+ u ostalom delu spektra mogu pružati brojni faktori, npr. dekompozicija ketokiselina, njihovih ili anhidrida karboksilnih kiselina, razgradnja benzaldehida i fragmenata benzofenona;
- 44 (CO_2^+) - Pikovi očitani između 150 i 350°C proizvod su degradacije izolovanih karboksilnih grupa, kao i njihovih jedinica integrisanih u hidroksi i ketokiselinama, ali i u okviru ostalih složenijih formi, sa akceptorskim centrima smeštenim na α i β ugljenicima. Signali zabeleženi iznad 350°C eventualno se mogu pripisati dekompoziciji karboksilnih anhidrida (direktnim putem ili mehanizmom koji inicijalno uključuje reakcije susednog acilovanja) i

fenilacetatnih kiselina, već pomenutom sagorevanju visoko defektnih oblasti dvaju nano-materijala, prevođenju CO u CO₂, odnosno destabilizaciji laktona, za koje je poznato da se u potpunosti uklanjaju tek na temperaturama od 900 do 1000°C, mada postoji i mišljenje da se dati proces okončava već na 550°C.



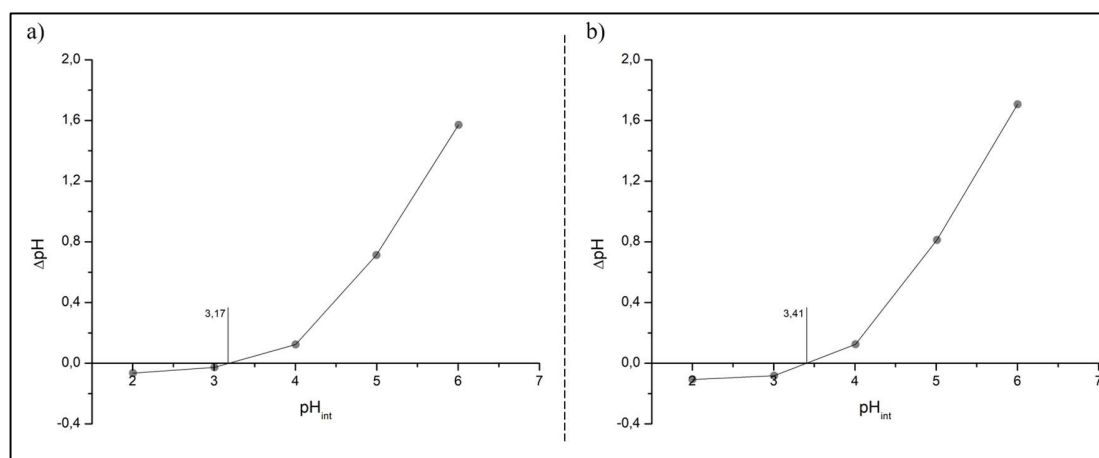
Slika 18. Termogrami oxMWCNT3h i oxMWCNT6h (a i b) i maseni spektri jona H₂O⁺ (c), CO⁺ (d) i CO₂⁺ (e)

Precizna kvantifikacija sadržaja specifičnih kiseoničnih funkcionalnih grupa, zastupljenih na površinama oxMWCNT3h i oxMWCNT6h, izvršena je metodom Boehm-ove titracije, koja je, po izvođenju adekvatnih proračuna, rezultovala vrednostima iznetim u tabeli 4. Kako se može uočiti i ovaj set podataka dosta jasno upućuje na uspešno realizovane postupke prečišćavanja i naknadne modifikacije dva tipa nanocevi, indikujući pritom da po ukupnom količinskom nivou oksidovanih atoma ugljenika ($15,92$ i $20,18$ mmol g^{-1}), usled izraženijeg učešća kiselih laktonskih centara, ipak donekle prednjače oxMWCNT6h (koncentracije fenolnih grupa nisu prikazane, budući da dobijene vrednosti, negativnog predznaka, nisu logički utemeljene; ovde treba naglasiti i da je primenjivani analitički postupak limitiran isključivo na određivanje sadržaja kiselih grupa navedenih u tabeli 4, te ne pruža mogućnost sticanja potpune informacije po razmatranom pitanju). Datom hemijskom analizom potvrđeno je i nisko prisustvo oblasti baznog karaktera, koje zajedno sa prvopomenutima sagledavane predstavnike oxMWCNT čine potencijalno pogodnim kako za uklanjanje katjonskih, tako i za adsorpciju anjonskih vrsta odabranih teških metala (Wang i sar, 2007; Li, 2012). Sumarno govoreći, protumačeni rezultati slažu se sa onima proisteklim iz TGA-MS i SEM-EDS merenja.

Tabela 4. Količine kiselih i baznih funkcionalnih grupa smeštenih na površinama oxMWCNT3h i oxMWCNT6h

Tip funkcionalnih grupa	oxMWCNT3h	oxMWCNT6h
Karboksilne grupe (mmol g^{-1})	5,98	3,73
Laktanske grupe (mmol g^{-1})	9,94	16,45
Fenolne grupe (mmol g^{-1})	/	/
Ukupne kisele grupe (mmol g^{-1})	15,92	20,18
Ukupne bazne grupe (mmol g^{-1})	0,02	0,27

Karakterizacija amfoternih površina oxMWCNT3h i oxMWCNT6h sa stanovišta električnog stanja koje iste zauzimaju pod posmatranim uslovima sredine, dominantno kontrolisanog učešćem najpre identifikovanih, a zatim i kvantifikovanih kiseoničnih funkcionalnih grupa u odgovarajućim kiselinsko-baznim reakcijama, izvedena je na osnovu rezultata predstavljenih na slici 19.



Slika 19. Tačke nultog naelektrisanja oxMWCNT3h (a) i oxMWCNT6h (b)

Njihovim posmatranjem dolazi se do zaključka da krive $\Delta pH/pH_{int}$ seku apscise datih zavisnosti u vrednostima od 3,17 i 3,41, koje redom odgovaraju pH_{pzc} tačkama praćenih adsorbentata. Predočeni podaci na taj način ukazuju i da je po pitanju razmatranog svojstva reč o veoma uporedivim nanomaterijalima, površina odlikovanih dominantno pozitivnim ($pH < pH_{pzc}$), negativnim ($pH > pH_{pzc}$) odnosno uravnoteženim ($pH = pH_{pzc}$) oblikom dva tipa naelektrisanja, pod uslovima analiziranih disperzija naznačenim unutar zagrada. Potrebno je još pomenuti i da, s obzirom na sliku dobijenu sprovođenjem postupka Boehm-ove titracije, ispoljavanje ovakve, vrlo kisele prirode nanocevi od interesa svakako nije neočekivano (Menéndez, 2018).

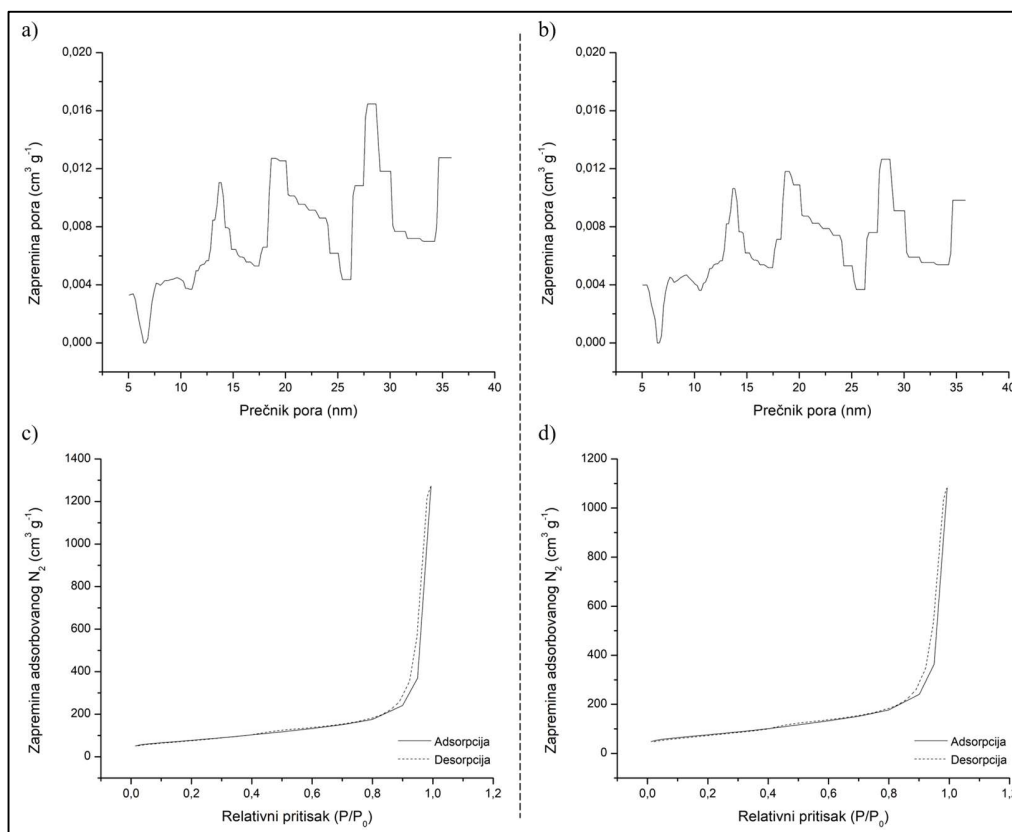
Teksturalna svojstva ispitivanih oxMWCNT opisana su posredstvom vrednosti odgovarajućih parametara, sadržanih u tabeli 5. Na osnovu stečenih podataka jasno je da oba korišćena adsorbenta raspolažu gotovo identičnim, i kada je konkretno reč o članovima MWCNT skupa, izrazito velikim specifičnim površinama ($277,23$ i $273,37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Razlog datoj karakteristici leži u izuzetnoj čistoći obrazovanih produkata, što će reći odsustvu amorfnih ugljeničnih materija i čestica metalnih katalizatora, kao i u namenski indukovanim promenama njihove strukture (ispoljenim kroz otvaranje vrhova i generisanje defekata na bočnim zidovima i krajevima nanocevi), odgovornim za činjenje unutrašnjosti grafenskih listova dostupnim. Imajući u vidu da postojanost poslednjeg dela upravo iznesene tvrdnje postavlja zahtev izostajanja sternog zaklanjanja oformljenih šupljina kiseoničnim funkcionalnim grupama, koje poseduju potencijal da iste blokiraju, nepoželjna uslovljenost jedne osobine drugom može biti odbačena. Doprinos sukcesivnih procesa prečišćavanja i oksidacije predloženoj odlici analiziranih oxMWCNT, uzrokovan je ne samo prethodno navedenim činjenicama, već je i posledica parcijalnog narušavanja konjugacije ugljeničnih sistema cevi, a otuda i redukcije intenziteta π - π interakcija zastupljenih na relaciji elektronskih oblaka istih. Učešće dveju istaknutih pojava rezultuje delimičnim rasplitanjem i opadanjem zbijenosti gradivnih jedinica aglomerisanih skupina. Posmatrajući iz ugla kompenzacije kontraproaktivnog dejstvovanja privlačnih Van der Waals-ovih sila, ulogu od krucijalnog značaja igra i repulzija polarizovanih (dipolnih) segmenata nanotvorenina od interesa, smeštenih u oblastima bogatim inkorporiranim funkcionalnim grupama (treba reći, u određenoj meri podložnih i neželjenom vodoničnom vezivanju). Povrh svega, važno je konstatovati i da velike specifične površine oxMWCNT3h i oxMWCNT6h predstavljaju odraz niskog stepena njihove višeslojnosti, čiji se porast najčešće negativno odražava na vrednost datog teksturalnog parametra (Perez-Aguilar i sar, 2011; Birch i sar, 2013). Kao i po pitanju svih do sad razmotrenih osobina, dva adsorbenta manifestuju visoku sličnost i u pogledu karakteristika pora, na osnovu čijih zapremina i srednjih prečnika (smeštenih unutar opsega od 2 do 50 nm) se, prema sistemu klasifikacije ustanovljenom od strane „Međunarodne unije za čistu i primenjenu hemiju“ (eng. International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC), mogu držati za mezoporozne. Posmatranjem rezultata prikazanih na slikama 20a i 20b uočava se i da analizirani nanomaterijali u mezo oblasti, sa gornjom dimenzionalnom granicom pozicioniranom na 35,85 nm, ispoljavaju izvesnu poru polidisperznost. Usvajajući pretpostavku da pore prečnika 7 do 12 nm i 9 do 18 nm pretežno vode poreklo od unutrašnjosti najzaklonjenijih grafenskih slojeva dostupnih gasu azota, i raspolažući podatkom da njihov doprinos ukupnim specifičnim površinama oxMWCNT redom iznosi 8,24 i 14,75%, utemeljeno je tvrditi da se poslednje pomenuti parametar ipak prevashodno

mora staviti u funkciju pristupačnosti spoljašnjih zidova nanocevi, žljebova koje isti međusobno zaklapaju, kao i intersticijalnih kanala sadržanih u okviru grupisanih ugljeničnih skupina. Takođe, adsorpciono/desorpcione izoterme N₂, svrstane po IUPAC-ovim normama u tip V sa H1 oblikom histerezne petlje, ukazuju i dodatno potvrđuju da je reč o materijalima odlikovanim vrlo razvijenim mezoporama, koje zauzimaju oblik dobro definisanih cilindričnih kanala ili upražnjenog prostora između, odnosno unutar približno uniformnih i sferno organizovanih aglomerata (slike 20c i 20d) (Alothman, 2012; Thommes i sar, 2015; Zhang i sar, 2016a).

Tabela 5. Teksturalne osobine oxMWCNT3h i oxMWCNT6h

Parametar adsorbenta	oxMWCNT3h	oxMWCNT6h
Specifična površina - BET (m ² g ⁻¹)	277,23	273,37
Zapremina mikropora - V-t test (cm ³ g ⁻¹) (%)	0,08 × 10 ⁻¹ (0,41)	0,01 × 10 ⁻¹ (0,06)
Zapremina mezopora - BJH (cm ³ g ⁻¹) (%)	1,95 (99,19)	1,65 (98,68)
Zapremina makropora (cm ³ g ⁻¹) (%) ⁽¹⁾	0,08 × 10 ⁻¹ (0,41)	0,02 (1,26)
Ukupna zapremina pora (cm ³ g ⁻¹)	1,97	1,67
Srednji prečnik pora (nm)	28,39	24,48

⁽¹⁾ Zapremine makropora izračunate su iz razlika ukupnih i zapremina mikro i mezopora.



Slika 20. Zapremine mezopora u funkciji njihove raspodele (a i b) i adsorpciono/desorpcione izoterme N₂ (c i d) za oxMWCNT3h (leva kolona) i oxMWCNT6h (desna kolona)

Sumarno sagledavajući gore opisana fizičko-hemijska svojstva oxMWCNT3h i oxMWCNT6h stiče se opšti utisak da se radi o dva vrlo uporediva nanomaterijala, što u krajnjoj liniji svedoči da prolongiranje procesa oksidacije sa 3 na 6 h, izuzev povećanja sadržaja kiseoničnih funkcionalnih grupa, ne uzrokuje nastupanje primetnijih promena u ostalim karakteristikama analiziranih tipova nanocevi. Pored toga, ukoliko se zanemari neminovna i svakako postsintetskim postupcima znatno umanjena težnja ka aglomeraciji, sve protumačene osobine razmatranih oxMWCNT kandiduju ih kao potencijalno veoma efikasne adsorbente za uklanjanje pet odabranih teških metala, o čemu će biti više reči u potpoglavljima koja slede.

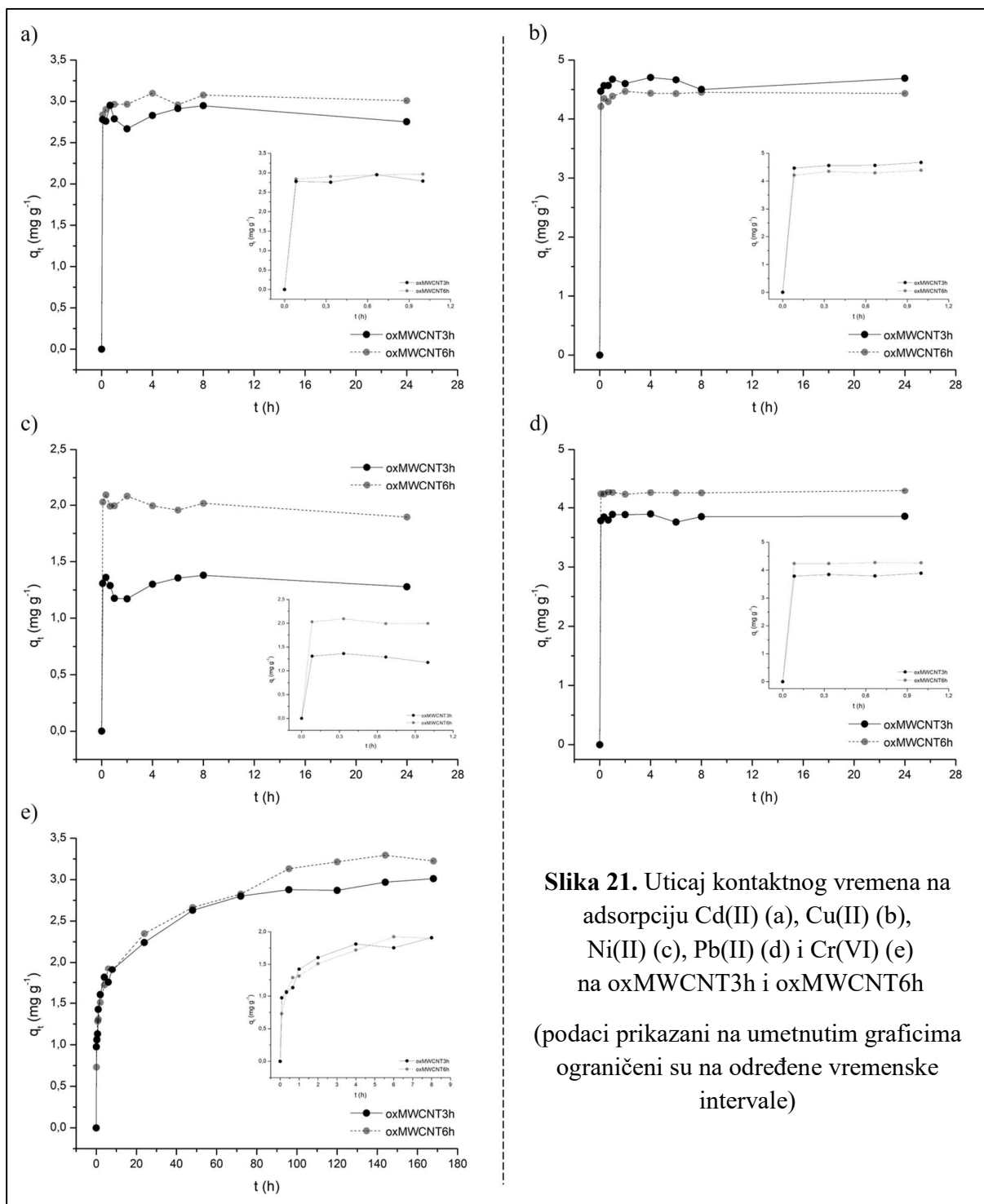
4.2. Adsorpcioni eksperimenti - faza II

4.2.1. Uticaj kontaktnog vremena - faza IIa

Rezultati dobijeni sprovođenjem kinetičkih eksperimenata, primarno namenjeni određivanju vremena neophodnih za dostizanje stanja ravnoteže u svakom od ispitivanih jednodimenzionalnih adsorpcionih sistema, ali istovremeno indikativni i po pitanju odgovornosti pojedinih procesa za evidentiranu aktivnost nanomaterijala od interesa, grafički su predstavljeni na slici 21. Njihovim posmatranjem jasno se uočava da identifikovane q_t/t zavisnosti za M(II) i Cr(VI) sisteme pokazuju izrazitu različitost u pogledu trajanja neravnotežnih perioda, usled čega je dalja interpretacija datog tipa podataka realizovana u dve zasebne faze (odmah ovde je potrebno naglasiti da notacija Cr(VI) u preostalom tekstu isključivo govori o obliku naznačenog elementa unutar odgovarajućeg radnog rastvora, a ne o formi koju ovaj potencijalno zauzima po dospevanju u analizirane disperzije).

Ukoliko se diskusija ograniči na Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II), moguće je uopštiti da se širina kontaktnog intervala praktično ne odražava na stepen njihovog izdvajanja, bez obzira da li je isto posledica delovanja oxMWCNT3h ili oxMWCNT6h. Predočena konstatacija pronalazi pokriće u visokoj stabilnosti, gotovo konstantnih q_t vrednosti, koje, u celovitosti gledano, kroz obuhvaćene eksperimentalne opsege, ne odstupaju više od $\pm \sim 10\%$ u odnosu na one dostignute već nakon prvih 5 min. Zabeležena varijabilnost prethodno istaknutog parametra, po pravilu vrlo niska (standardne devijacije tumačenih populacija podataka niže su od $\pm \sim 0,10 \text{ mg g}^{-1}$), najverovatnije je uzrokovana uobičajenom nemogućnošću ostvarivanja apsolutne uniformnosti pripremanih uzoraka (npr. usled neujednačenosti ishoda ultrazvučno tretiranih disperzija), a ne nekim drugim suštinski značajnim pojavama. Identifikovani obrazac ponašanja, karakterisan dakle izuzetno brzim uspostavljanjem stanja adsorpcione ravnoteže ($\leq 5 \text{ min}$), tipičan je za sisteme prevashodno kontrolisane aktivnošću fizisorpcije (Qiu i sar, 2009; Zhang i sar, 2009). Imajući uporedo u vidu i fizičko-hemijska svojstva vrsta od interesa utemeljeno je pretpostaviti da navedeni proces najvećim delom počiva na razvoju privlačnih elektrostatičkih interakcija na relaciji metalnih akva kompleksa i jonizovanih, odnosno permanentno polarizovanih kiseoničnih grupa smeštenih na dostupnim površinama oxMWCNT3h i oxMWCNT6h (indukcioni i disperzioni oblici Van der Waals-ovih sila mogu se smatrati manje značajnim). Sagledavanjem srednjih RE_t vrednosti, sadržanih u tabeli 6, stiče se i prva informacija po pitanju, pokazaće se ostalim eksperimentima konzistentnog sleda, afiniteta dvaju adsorbenata prema četiri grupisana adsorbata, koja otkriva prisustvo narednog opšteg trenda: Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Ni(II) (parametar q_t , budući da je, nezavisno od tipa oxMWNCT, viši za Cu(II) nego za

Pb(II), odstupa od iznetog pravila, ali isključivo usled nižih C_0 zabeleženih u kontrolnim uzorcima Pb(II) serije). Razlog ovome, poređenje utvrđenih ravnotežnih kapaciteta analiziranih oxMWCNT, kao i iscrpnije razmatranje, tj. preispitivanje ovde iznete hipoteze vezane za prirodu adsorpcionog mehanizma, obuhvaćeni su potpoglavljima koja slede.



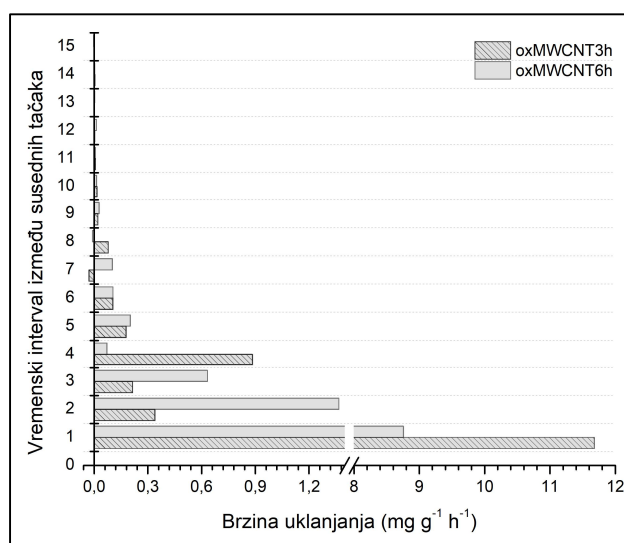
Slika 21. Uticaj kontaktnog vremena na adsorpciju Cd(II) (a), Cu(II) (b), Ni(II) (c), Pb(II) (d) i Cr(VI) (e) na oxMWCNT3h i oxMWCNT6h

(podaci prikazani na umetnutim graficima ograničeni su na određene vremenske intervale)

Tabela 6. Srednje vrednosti parametara q_t i RE_t za analizirane adsorpcione sisteme, izračunate na osnovu podataka uzetih iz opsega koji se mogu smatrati ravnotežnim

Adsorbat	oxMWCNT3h		oxMWCNT6h	
	q_t (mg g ⁻¹)	RE_t (%)	q_t (mg g ⁻¹)	RE_t (%)
Cd(II)	2,82	51,33	2,97	63,14
Cu(II)	4,60	85,11	4,39	93,02
Ni(II)	1,29	25,26	2,01	39,52
Pb(II)	3,84	96,68	4,25	98,29
Cr(VI)	2,93	48,26	3,22	58,51

Nasuprot prethodno iznetom zapažanju, postizanje stanja ravnoteže u slučaju Cr(VI) postavlja zahtev održavanja interreagujućih komponenata posmatranih sistema u kontaktu čak tokom 96 h (kada je u pitanju oxMWCNT3h dovoljnim se vrlo verovatno mogu smatrati i 72 h). U okviru naznačenih perioda brzina izdvajanja datog metala ispoljava izvestan pad, jasno uočljiv već između tačaka pozicioniranih po apscisi na 5 i 20 min (slika 22). Tako npr, da bi se nivoi uklanjanja Cr(VI) zabeleženi nakon prvih 5 min udvostručili potrebno je obezbediti dodatnih 8 h ili pak još 2 h, u zavisnosti od toga da li je reč o oxMWCNT3h ili oxMWCNT6h, što takođe indikuje da stepen adsorpcije unutar pojedinih vremenskih intervala, isključujući one nakon isteka 72 ili 96 h, donekle varira shodno tipu primenjivanih nanocevi.

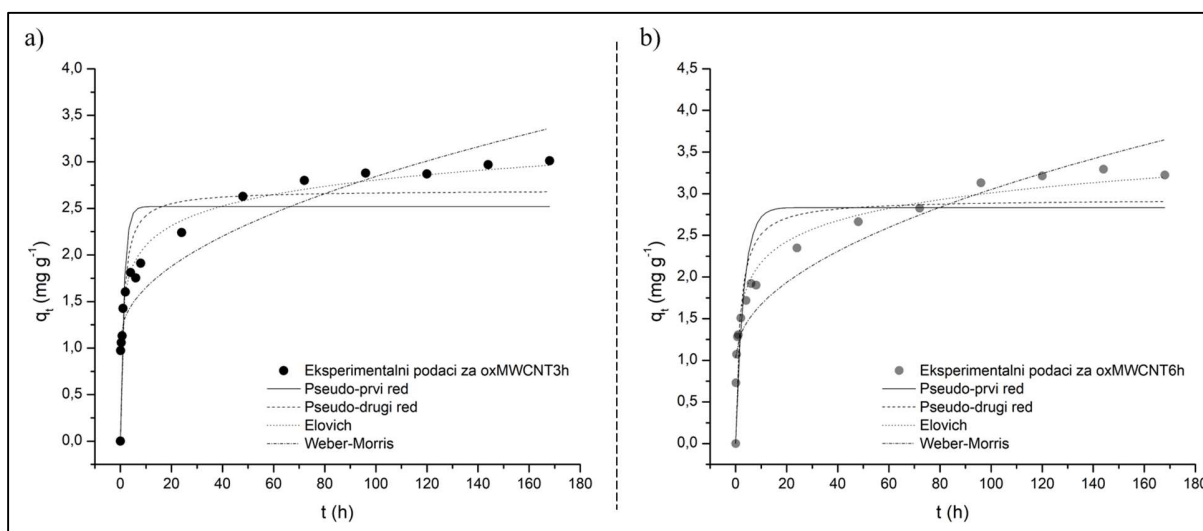
**Slika 22.** Brzina uklanjanja Cr(VI) od strane oxMWCNT3h i oxMWCNT6h u različitim vremenskim intervalima (negativne vrednosti posledica su procesa desorpcije)

Paralelno q_t i RE_t vrednosti za dva adsorbenta postepeno rastu dostižući, u proseku, maksimume prikazane u tabeli 6. Adsorpciona kinetika ovakvog tipa obično je pokazatelj zastupljenosti pojava različitog principa delovanja, konkretno: smanjenja inteziteta pokretačke sile prenosa mase kroz hidrodinamički sloj stacioniran na granici čvrste i tečne faze, odigravanja hemijskih reakcija čije okončavanje iziskuje dugačak period i/ili prisustva spore unutar-čestične difuzije izdvajane vrste.

Potencijalni značaj svakog od navedenih faktora po odvijanje i trajanje posmatranog adsorpcionog procesa moguće je, u određenoj meri, proceniti obradom podataka dobijenih ispitivanjem uticaja kontaktnog vremena posredstvom odgovarajućih matematičkih modela (Hu i sar, 2009; Lima i sar, 2015; Mubarak i sar, 2015). Pre nego što se istom pristupi potrebno je još jednom podvući da se prolongiranje oksidacionog tretmana OMWCNT sa 3 na 6 h ne odražava na brzinu uravnoteženja sistema u kojima dva tipa oxMWCNT učestvuju, uz napomenu da se malo odstupanje od upravo iznete konstatacije javlja samo u slučaju Cr(VI). Takođe, važno je naglasiti da je ispitivanje ostalih operativnih parametara obuhvaćenih ovom doktorskom disertacijom, koji zahtevaju uspostavljanje ravnotežnih uslova, podrazumevalo održavanje sučeljavanih faza u kontaktu tokom 24 ili 168 h, u zavisnosti od toga da li je reč o uzorcima koji prethodno pomenuti metal uključuju ili ne.

Modelovanje adsorpcione kinetike Cr(VI)

Uopšteno govoreći, izvodljivost iole smislenog modelovanja kinetičkih podataka uslovljena je raspoloživošću vrednostima obuhvaćenim neravnotežnim segmentom q_t/t zavisnosti, budući da se isključivo njihovom obradom može delimično preispitati dinamika, odnosno način na koji izvestan adsorpcioni sistem dospeva u stanje ravnoteže. Nasuprot tome, stavljanje u funkciju odgovarajućih jednačina tačke pretežno smeštene neposredno pre obrazovanja platoa krive od interesa, a naročito one sadržane unutar istog, nosi sa sobom vrlo visok rizik od donošenja pogrešnih zaključaka usled gubitka specifičnosti predstavnika date grupe matematičkih postupaka (Simonin, 2016; Revellame i sar, 2020). Iz upravo naznačenih razloga regresionoj analizi, realizovanoj kroz upotrebu modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, tj. onih Elovich-evog i Weber-Morris-ovog oblika, izlagani su samo rezultati proistekli iz određivanja uticaja kontaktnog vremena na nivoe uklanjanja Cr(VI) postignute delovanjem oxMWCNT3h i oxMWCNT6h. Odnosi varijabli q_t i t , oformljeni po ovom principu prikazani su na slici 23, dok su karakteristični parametri, a takođe i pokazatelji namenjeni opisivanju prikladnosti (validnosti) prethodno istaknutih funkcija sadržani u tabeli 7.



Slika 23. Nelinearne regresije primenjenih kinetičkih modela za adsorpciju Cr(VI) na oxMWCNT3h (a) i oxMWCNT6h (b)

Tabela 7. Parametri primenjivanih kinetičkih modela i pokazatelji kvaliteta njima odgovarajućih nelinearnih regresija za adsorpciju Cr(VI) na oxMWCNT3h i oxMWCNT6h u funkciji kontaktnog vremena

Model	Parametar	oxMWCNT3h	oxMWCNT6h
Pseudo-prvi red	k_1 (h^{-1})	0,70	0,32
	q_{e1} (mg g^{-1})	2,52	2,83
	R^2	0,711	0,741
	χ^2	2,045	2,572
Pseudo-drugi red	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	0,33	0,20
	h ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	2,39	1,75
	q_{e2} (mg g^{-1})	2,70	2,94
	R^2	0,833	0,851
	χ^2	1,324	1,487
Elovich	α ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	29,78	14,34
	β (mg g^{-1})	3,27	2,75
	R^2	0,981	0,985
	χ^2	0,157	0,139
Weber-Morris	k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0,5}$)	0,18	0,20
	C_i (mg g^{-1})	1,10	1,03
	R^2	0,812	0,859
	χ^2	0,436	0,529

Uzimajući u obzir izračunate R^2 i χ^2 vrednosti jasno je da primena jednačine Elovich-evog tipa rezultuje daleko najboljim slaganjem eksperimentalno određenih i teorijskim putem procenjenih podataka, i to u slučaju oba ispitivana adsorbenta (R^2 : 0,981 i 0,985; χ^2 : 0,157 i 0,139). Prikadnost ovog empirijskog modela, koji ignoriše simultanu pojavu desorpcije, može se smatrati posledicom energetske heterogenosti površina oxMWCNT3h i oxMWCNT6h na kojima adsorbovane vrste Cr, inicijalno oksidacionog broja +6, uzajamno ne interreaguju. Takođe, zabeležena saglasnost, iako sama po sebi nedovoljna za pouzdano definisanje celokupnog mehanizma odgovornog za aktivnost upotrebljivanih nanomaterijala, indikativna je u pogledu odvijanja specifičnog hemijskog procesa tokom izdvajanja istaknutog metala (doprinos delovanja privlačnih elektrostatičkih sila u ovoj fazi diskusije ne može biti utvrđen). Učešće istog vrlo verovatno treba okarakterisati kao ključni razlog izrazito sporijeg dostizanja stanja ravnoteže kod razmatranih sistema u odnosu na one odlikovane prisustvom Cd(II), Cu(II), Ni(II) ili Pb(II) (Plazinski i sar, 2009; Tan i Hameed, 2017). Pozivajući se pritom i na svojstava interreagujućih komponenata dveju faza moguće je biti nešto konkretniji, a vršeni izbor svesti na nastupanje koraka konverzije Cr(VI) u Cr(III), kontrolisanog odigravanjem redoks reakcija za čije je okončavanje potrebno obezbediti dug vremenski period (Hu i sar, 2009).

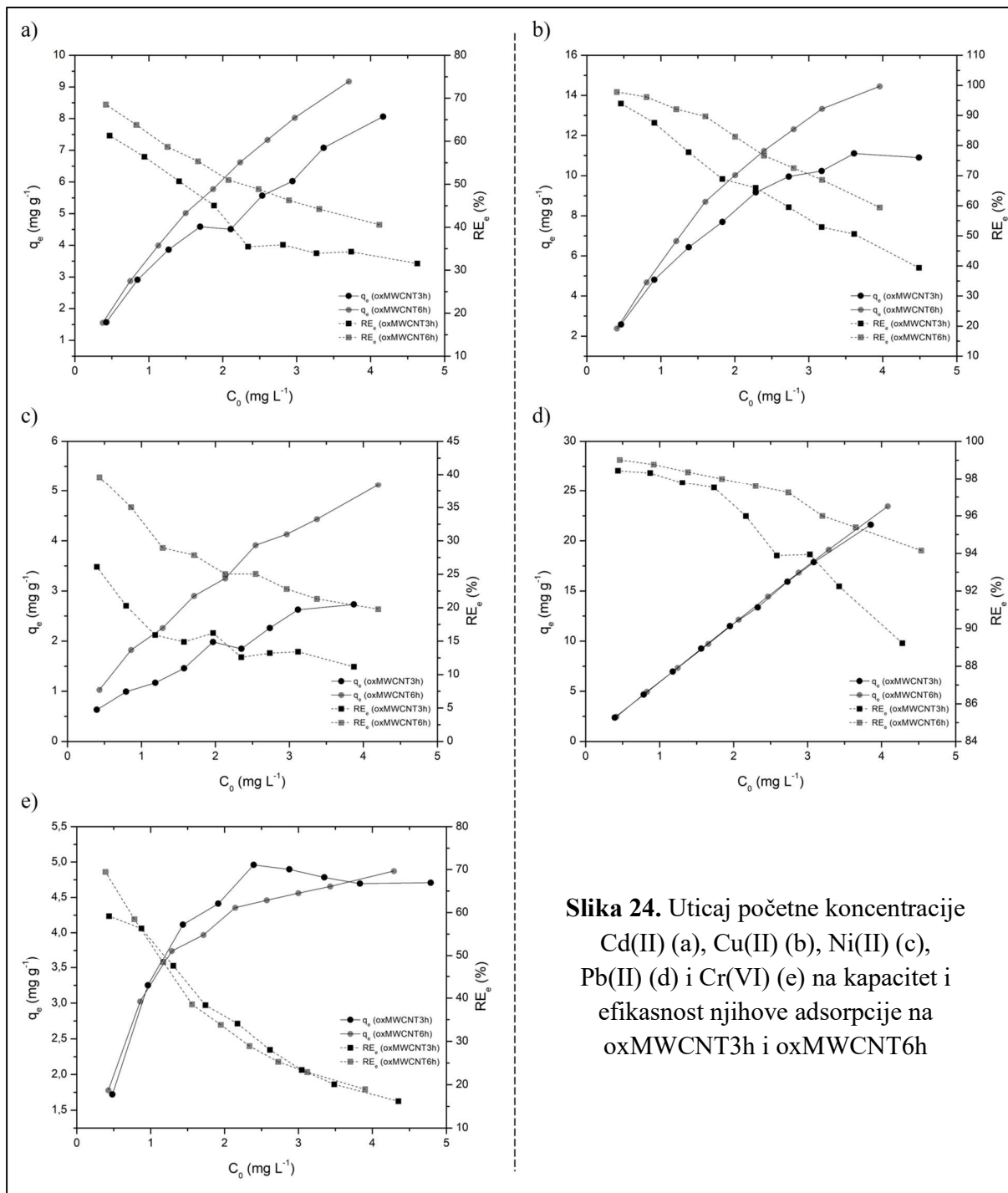
Osim toga, posmatrajući vrednosti parametra α (29,78 i 14,34 mg g⁻¹ h⁻¹), uočava se da je inicijalna brzina adsorpcije Cr(VI) praktično dvostruko viša za oxMWCNT3h, na šta upućuju i tzv. „sirovi“, neobrađivani kinetički podaci. Ovakvo ponašanje objašnjava se različitom početnom dostupnošću pojedinih segmenata strukture oxMWCNT3h i oxMWCNT6h (za pretpostaviti je oblasti izdašnih identifikovanim kiseoničnim funkcionalnim grupama), regulisanom, između ostalog, i srednjom veličinom aglomerata zastupljenih unutar ultrazvučno tretiranih disperzija. Sa druge strane, daleko bolja podudarnost koeficijenta β (3,27 i 2,75 mg g⁻¹) pokazatelj je sličnosti stepena pokrivenosti, tj. uporedivosti energetskih karakteristika (tipa i raspodele aktivnih centara) površina adsorbenata od interesa, koja se indirektno reflektuje i kroz gotovo identičan oblik krivih prikazanih na slici 23 (Largitte i Pasquier, 2016; Villacorta i sar, 2020). Osnovni razlozi iz kojih je značajnija, a naročito dominantna (C_i različito od 0) uloga mehanizma zasnovanog na razvoju unutar-čestične difuzije, po pitanju ograničavanja brzine uklanjanja razmatranog adsorbata, prepuštena prisustvu prethodno istaknutog oksido-redukcionog koraka Cr(VI)/Cr(III) konverzije, podrazumevaju sledeće: slabiju korelaciju eksperimentalno stečenih podataka sa Weber-Morris-ovim modelom (R^2 : 0,812 i 0,859; χ^2 : 0,436 i 0,529) i nemogućnost argumentacije povoda da data pojava tretira Cr(VI) ili Cr(III) na način drastično drugačiji u odnosu na ostale metale obuhvaćene ovom studijom (literaturni izvori mahom oskudevaju u pogledu pronalaženja veze između fizičko-hemijskih karakteristika metalnih jona i brzine njihovog uravnoteženja) (Crini i Badot, 2008; Jasper i sar, 2020). Pretpostavka o potencijalno presudnom uticaju postepenog rasta otpora prenosu mase kroz granični sloj, izazvanog padom koncentracionog gradijenta između tečne faze i eksternih površina ispitivanih oxMWCNT, na evidentiranu vremensku uslovljenost izdvajanja Cr(VI) odbačena je oslanjajući se još jedanput na upravo navedenu neuporedivost ishoda posmatranih kinetičkih oglada, neobjašnjivu različitim ponašanjem film difuzije. Takođe, kako brojni autori konstatuju, pomenuti proces određuje brzinu adsorpcije eventualno samo po iniciranju iste, i to obično u sistemima odlikovanim neadekvatnim hidrodinamičkim uslovima, ostvarivanim, kada je reč o postupcima izvođenim po šaržnom režimu, isključivo pri nezadovoljavajuće niskim intenzitetima mešanja (Ho i sar, 2000; Gerente i sar, 2007; Worch, 2012).

4.2.2. Uticaj početne koncentracije adsorbata - faza IIb

U cilju detaljnijeg opisivanja procesa zahvaljujući čijem delovanju Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) i Cr(VI) podležu uklanjanju od strane oxMWCNT3h i oxMWCNT6h, kao i zarad identifikovanja adsorpcionih afiniteta i kapaciteta upotrebljivanih nanomaterijala ka pet odabranih teških metala, izvedeni su eksperimenti namenjeni ispitivanju uticaja početne koncentracije adsorbata (slika 24 i tabela 8), a podaci stečeni na ovakav način zatim podvrgnuti obradi posredstvom Freundlich-ovog, Langmuir-ovog, Dubinin-Radushkevich-evog i Temkin-ovog modela. Zavisnosti varijabli q_e i C_e , procenjene primenom istaknutih funkcija, prikazane su na slici 25, dok su karakteristični parametri i pokazatelji kvaliteta nelinearnih regresija datih jednačina, za razmatrane oxMWCNT ponaosob, predstavljeni u tabelama 9 i 10.

Sagledavajući sliku 24, jasno se uočava da rast sadržaja analiziranih teških metala unutar tečnih faza, bez obzira o kojem od dva tipa korišćenih adsorbenata je reč, rezultuje skokom q_e , a nasuprot

tome smanjenjem RE_e vrednosti, i to u opsezu obuhvaćenim tabelom 8. Delimično odstupanje od prethodno iznetog zapažanja zabeleženo je isključivo u slučaju određenih C_0 intervala pojedinih sistema, obeleženih stagnacijom ili pak kretanjem q_e i RE_e različitim u poređenju sa gore utvrđenim trendovima.



Slika 24. Uticaj početne koncentracije Cd(II) (a), Cu(II) (b), Ni(II) (c), Pb(II) (d) i Cr(VI) (e) na kapacitet i efikasnost njihove adsorpcije na oxMWCNT3h i oxMWCNT6h

Tabela 8. Opsezi promena kapaciteta i efikasnosti adsorpcije Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) i Cr(VI) na oxMWCNT3h i oxMWCNT6h, zabeleženi kao rezultat rasta početne koncentracije analiziranih teških metala

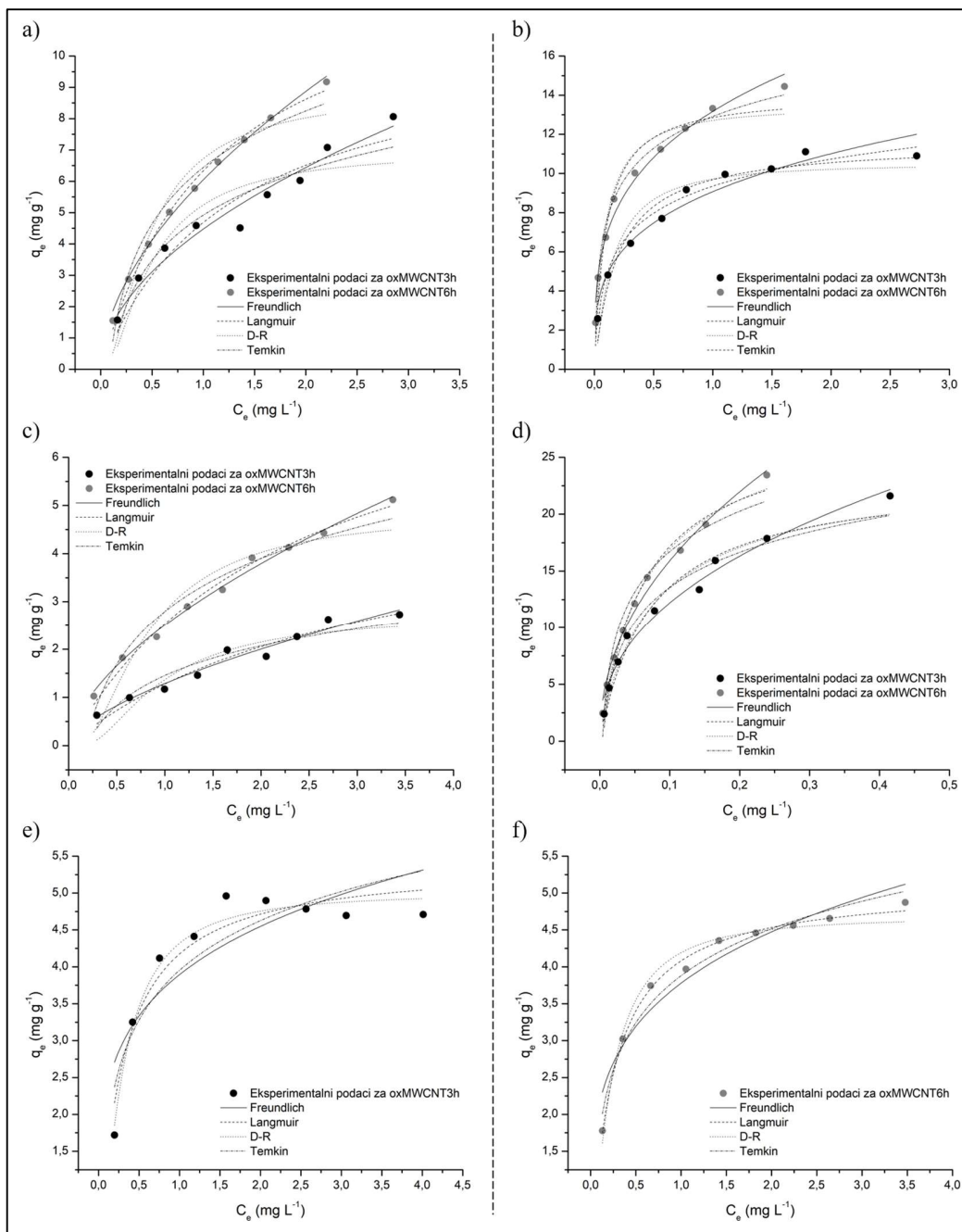
Adsorbat	oxMWCNT3h		oxMWCNT6h	
	q_e (mg g ⁻¹)	RE_e (%)	q_e (mg g ⁻¹)	RE_e (%)
Cd(II)	1,57 - 8,06	61,30 - 31,55	1,55 - 9,18	68,54 - 40,58
Cu(II)	2,59 - 10,90	93,96 - 39,33	2,38 - 14,45	97,82 - 59,43
Ni(II)	0,63 - 2,73	26,10 - 11,16	1,03 - 5,12	39,63 - 19,79
Pb(II)	2,38 - 21,60	98,43 - 89,22	2,47 - 23,45	99,01 - 94,15
Cr(VI)	1,72 - 4,71	59,15 - 16,19	1,78 - 4,87	69,47 - 18,94

Zanemarujući ove sporadične, oprečne segmente, evidentirani obrazac ponašanja zavisne varijable q_e upućuje da povećanje C_0 adsorbata od interesa, kroz princip širenja koncentracionog gradijenta, obezbeđuje dodatnu pokretačku silu, potrebnu za savladavanje otpora prenosu mase na graničnom sloju konfrontiranih faza, vodeći na taj način pomeranju ravnoteže u smeru daljeg ostvarivanja, tj. pospešivanja razmatranih adsorpcionih procesa. Sa druge strane, pretežno inverzan odnos RE_e i C_0 može se smatrati posledicom i pokazateljem postizanja postepenog, očekivanog povećanja nivoa zasićenosti površina oxMWCNT3h i oxMWCNT6h, odlikovanih ograničenim brojem jonizovanih ili polarizovanih centara, čija okupacija neumitno uzrokuje gubitak elektrostatičke kompatibilnosti interreagujućih vrsta. Posmatrajući iz ugla Cr(VI) data pojava, povrhnje indukovanja intenzivizacije prethodno naznačenog fenomena, svakako da otežava i odvijanje vrlo verovatno prisutnog koraka redukcione konverzije (Ouyang i sar, 2019; Lucaci i sar, 2020). Takođe, trend afiniteta ispitivanih adsorbenata prema Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II), predložen u okviru potpoglavlja 4.2.1, u skladu je sa rezultatima proizašlim iz razmatrane serije istraživanja, koji dodatno ukazuju da prolongiranje realizovanog postupka oksidacije OMWCNT sa 3 na 6 h, u manjoj ili većoj meri, doprinosi učinkovitosti funkcionalizovanih nanocevi. U slučaju Pb(II), očiglednost ovog napretka, misleći pritom na sliku 24, umanjena je uskošću ispitivanog C_0 intervala. Direktno poređenje, za oxMWCNT3h i oxMWCNT6h prilično sličnog, nivoa uklanjanja Cr(VI) sa onima ustanovljenim za predstavnike praćenog M(II) skupa izostavljeno je zbog neuniformnosti uslova, konkretno pH vrednosti sredine, pod kojima su obuhvaćene grupe eksperimenata sprovedene (identičan pristup zadržan je kroz ceo preostali sadržaj potpoglavlja 4.2).

Modelovanje adsorpcionih izoterma

Kada je reč o obradi tumačenih podataka, izraženih u formi adsorpcionih izoterma (slika 25), dominantno visoke R^2 ($\geq 0,906$) i istovremeno niske χ^2 vrednosti ($\leq 2,482$), postavljene unutar vrlo uskih opsega (R^2 : 0,906 do 0,996; χ^2 : 0,010 do 2,482) jasno upućuju na svrsishodnost zasnivanja dalje diskusije na karakterističnim parametrima svakog od četiri korišćena matematička modela. Osnovanost upravo iznete konstatacije, posmatrano iz ugla sistema odlikovanih koeficijentima R^2 smeštenim u rasponu od 0,708 do 0,892, moguće je pravdati prihvatljivim χ^2 , u datim slučajevima ne većim od 1,323 (za nivo poverenja 5% i broj stepena slobode 7, prag kritičnosti χ^2 iznosi 14,067)

(tabele 9 i 10). Ovakav ishod nosi sa sobom i jednu nepoželjnu pojavu, manifestovanu kako kroz gubitak mogućnosti preciznog definisanja energetske uniformnosti (homogenosti ili heterogenosti) površina dvaju oxMWCNT, tako i kroz uskraćivanje raspoloživosti činjenja razgraničenja između monoslojnosti ili višeslojnosti adsorpcije analiziranih metala, prostom komparacijom prikladnosti jednačina Freundlich-ovog i Langmuir-ovog tipa.



Slika 25. Nelinearne regresije primenjivanih modela adsorpcionih izoterma za adsorpciju Cd(II) (a), Cu(II) (b), Ni(II) (c), Pb(II) (d) i Cr(VI) (e i f) na oxMWCNT3h i oxMWCNT6h (radi preglednosti, podaci za Cr(VI) prikazani su pojedinačno za dva adsorbenta)

Tabela 9. Parametri implementiranih modela adsorpcionih izoterma i pokazatelji kvaliteta njima odgovarajućih nelinearnih regresionih analiza za adsorpciju odabranih teških metala na oxMWCNT3h, ispitivanu u funkciji početne koncentracije adsorbata

Model	Parametar	oxMWCNT3h (25°C)				
		Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cr(VI)
Freundlich	$K_F^{(1)}$	4,48	9,07	1,29	32,07	3,89
	n	0,53	0,28	0,64	0,42	0,22
	R^2	0,959	0,953	0,958	0,981	0,708
	χ^2	0,263	0,445	0,083	1,144	0,851
Langmuir	K_L (L mg ⁻¹)	0,78	5,08	0,32	13,88	3,36
	q_m (mg g ⁻¹)	10,67	11,59	5,23	23,42	5,41
	R_L	0,75 - 0,23	0,30 - 0,04	0,89 - 0,44	0,16 - 0,02	0,38 - 0,06
	R^2	0,915	0,945	0,949	0,961	0,921
	χ^2	0,557	0,791	0,141	1,072	0,202
D-R	K_d (mol ² kJ ⁻²)	$9,50 \times 10^{-2}$	$2,57 \times 10^{-2}$	$2,32 \times 10^{-1}$	$1,50 \times 10^{-2}$	$4,96 \times 10^{-2}$
	q_d (mg g ⁻¹)	6,94	10,48	2,72	22,97	5,00
	E_d (kJ mol ⁻¹)	2,29	4,41	1	5,77	3,18
	R^2	0,799	0,909	0,818	0,970	0,971
	χ^2	1,323	1,103	0,674	0,662	0,055
Temkin	K_T (L g ⁻¹)	10,69	109,28	5,09	212,15	58,26
	b_t (kJ mol ⁻¹)	1,19	1,24	2,78	0,56	2,55
	R^2	0,906	0,974	0,892	0,968	0,799
	χ^2	0,548	0,226	0,315	1,130	0,497

⁽¹⁾ (mg g⁻¹)/(mg L⁻¹)ⁿ**Tabela 10.** Parametri implementiranih modela adsorpcionih izoterma i pokazatelji kvaliteta njima odgovarajućih nelinearnih regresionih analiza za adsorpciju odabranih teških metala na oxMWCNT6h, ispitivanu u funkciji početne koncentracije adsorbata

Model	Parametar	oxMWCNT6h (25°C)				
		Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cr(VI)
Freundlich	$K_F^{(1)}$	6,05	13,17	2,51	46,44	3,78
	n	0,55	0,29	0,60	0,47	0,24
	R^2	0,996	0,980	0,993	0,989	0,919
	χ^2	0,073	0,582	0,034	0,741	0,220
Langmuir	K_L (L mg ⁻¹)	0,89	10,51	0,43	16,00	4,01
	q_m (mg g ⁻¹)	13,49	14,08	8,47	27,90	5,10

Tabela 10. Nastavak

Model	Parametar	oxMWCNT6h (25°C)				
		Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cr(VI)
Langmuir	R_L	0,75 - 0,23	0,19 - 0,02	0,84 - 0,36	0,13 - 0,02	0,37 - 0,05
	R^2	0,992	0,946	0,988	0,983	0,994
	χ^2	0,100	1,192	0,077	0,662	0,010
D-R	K_d (mol ² kJ ⁻²)	$9,11 \times 10^{-2}$	$1,62 \times 10^{-2}$	$1,86 \times 10^{-1}$	$1,45 \times 10^{-2}$	$3,72 \times 10^{-2}$
	q_d (mg g ⁻¹)	8,80	13,33	4,86	28,29	4,68
	E_d (kJ mol ⁻¹)	2,34	5,56	1,64	5,87	3,67
	R^2	0,918	0,947	0,876	0,989	0,972
	χ^2	1,101	0,913	0,851	0,351	0,054
Temkin	K_T (L g ⁻¹)	11,89	246,62	5,78	263,21	68,41
	b_t (kJ mol ⁻¹)	0,95	1,06	1,56	0,48	2,70
	R^2	0,964	0,988	0,952	0,956	0,973
	χ^2	0,470	0,249	0,283	2,482	0,063

⁽¹⁾ (mg g⁻¹)/(mg L⁻¹)ⁿ

Vodeći se predstavljanim vrednostima eksponenta n ($0,22$ ($0,24$) $\leq n \leq 0,64$ ($0,60$)); podaci za oxMWCNT6h prikazani su u zagradama), uopšteno opisivim intervalom $0 < n < 1$, sagledavane adsorpcione procese utemeljeno je smatrati povoljnim, što će reći veoma aktivnim čak i pri niskim koncentracijama adsorbata od interesa (Tofigh i Mohammadi, 2011). Prema načelima na kojima počiva Freundlich-ov model, konkavan oblik konstruisanih izoterma ($n < 1$), inače, po Giles i sar. (1960), odgovarajući tipu L i podklasama 1 ili 2, indikator je heterogenosti distribucije adsorpcione toplote na površinama oxMWCNT3h i oxMWCNT6h. Takođe, izvesni autori tvrde da ostvarivanje uslova $0 < n < 1$ može poslužiti i kao pokazatelj kooperativnog delovanja fizi- i hemisorpcije, ili čak dominantnog učešća prvopomenute, energetski inferiornije, grupe interakcija (ovakav princip zaključivanja ipak treba uzimati sa velikom dozom rezerve) (Foo i Hameed, 2010; Lin i sar, 2017). Prethodno predočenu konstataciju vezanu za favorizabilnost dodatno potkrepljuju i izračunati R_L faktori ($0,02$ ($0,02$) $\leq R_L \leq 0,89$ ($0,84$); dakle $0 < R_L < 1$), što je potencijalno od naročitog značaja kada je reč o sistemima koji obuhvataju Cr(VI) (formulisanje mehanizma oslanjajući se na nešto višu prikladnost Langmuir-ovog u odnosu na Freundlich-ov model podacima koji se tiču upravo navedenog metala, vodi donošenju zaključka, u pogledu uniformnosti afiniteta površina ispitivanih nanomaterijala, kontradiktornog tezi usvojenoj na temelju visoke validnosti izraza Elovich-evog tipa; nasuprot najvećem broju izvora, Al-Ghouti i Da'ana (2020) ističu da upotreba Langmuir-ove funkcije u svrhu sticanja odgovora na razmatrano pitanje nije adekvatno rešenje, i to usled krajnje nepouzdanosti iste u vršenju datog tipa distinkcije). Trendovi zabeleženi za n i R_L , kao i oni praćeni od strane ostalih parametara primenjivanih modela sadržani su u tabeli 11.

Tabela 11. Trendovi zabeleženi za karakteristične parametre upotrebljivanih modela adsorpcionih izoterma

Model	Parametar	Zabeleženi trendovi	
		Po adsorbentima	Po metalima
Freundlich	K_F ⁽¹⁾	oxMWCNT6h > oxMWCNT3h	Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Ni(II)
	n	oxMWCNT6h > oxMWCNT3h ⁽²⁾	Ni(II) > Cd(II) > Pb(II) > Cu(II)
Langmuir	K_L	oxMWCNT6h > oxMWCNT3h	Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Ni(II)
	q_m	oxMWCNT6h > oxMWCNT3h	Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Ni(II)
	R_L	oxMWCNT3h > oxMWCNT6h ⁽³⁾	Ni(II) > Cd(II) > Cu(II) > Pb(II)
D-R	K_d	oxMWCNT3h > oxMWCNT6h	Ni(II) > Cd(II) > Cu(II) > Pb(II)
	q_d	oxMWCNT6h > oxMWCNT3h	Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Ni(II)
	E_d	oxMWCNT6h > oxMWCNT3h	Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Ni(II)
Temkin	K_T	oxMWCNT6h > oxMWCNT3h	Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Ni(II)
	b_t	oxMWCNT3h > oxMWCNT6h	Ni(II) > Cu(II) > Cd(II) > Pb(II)

⁽¹⁾ Poređenje po K_F , iako je ovde izvedeno, treba izbegavati zbog uslovljenosti jedinica mere date konstante vrednostima n .

⁽²⁾ Za Ni(II): oxMWCNT6h > oxMWCNT3h

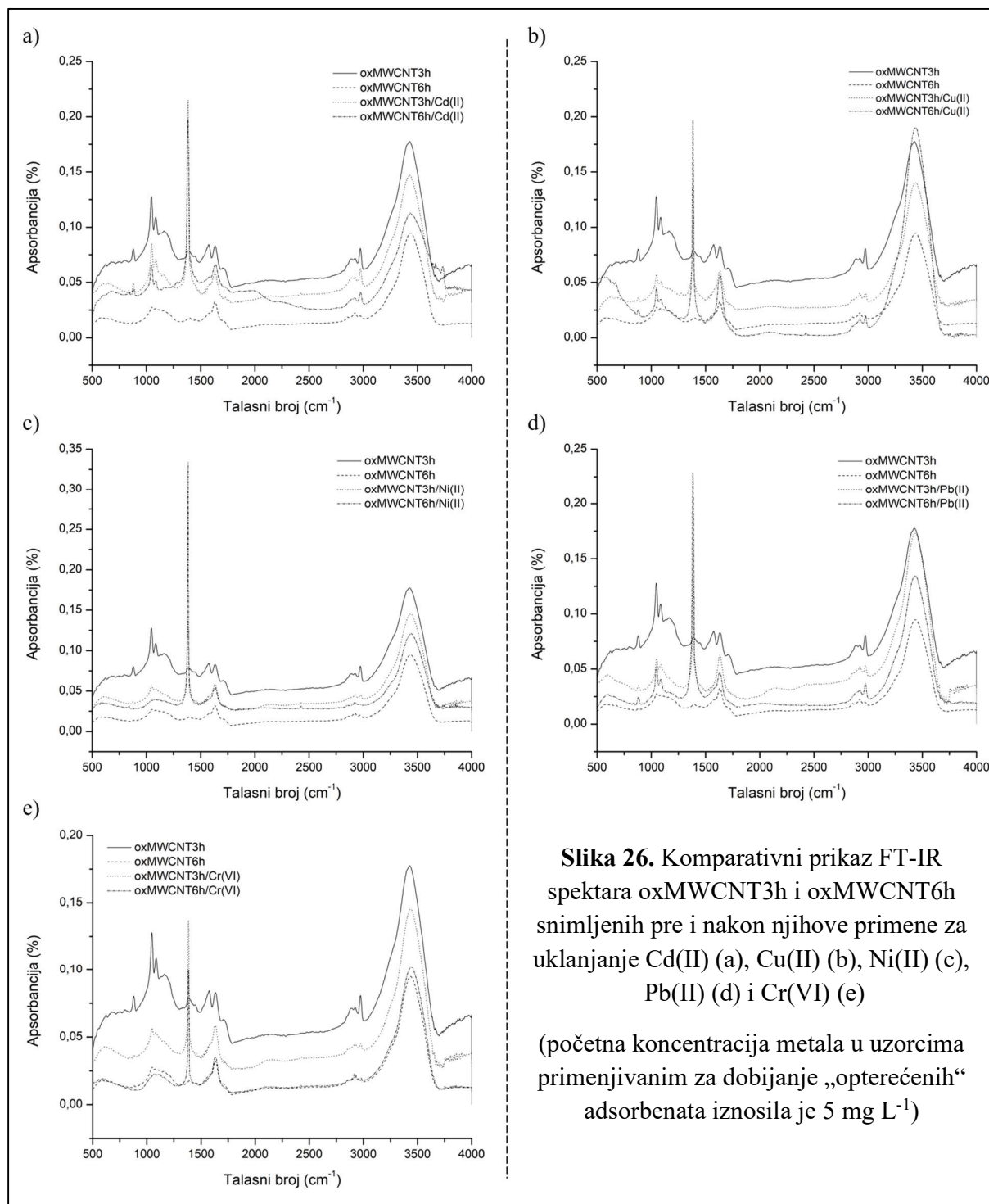
⁽³⁾ Za Cd(II): oxMWCNT3h = oxMWCNT6h

- Kada je reč o Cr(VI) prikazani trendovi po analiziranim oxMWCNT ostaju na snazi samo za n , K_L , R_L , K_d , E_d i K_T , dok u slučaju K_F , q_m , q_d i b_t vladaju odnosi suprotni onima ustanovljenim za četiri preostala metala.

- Pouzdano predlaganje odgovarajućih trendova veoma je nezahvalno, imajući u vidu prilično male razlike koje pojedini parametri ispoljavaju, kako po metalima, tako i po adsorbentima (npr. q_m za Cd(II) i Cu(II), n i R_L za oxMWCNT3h i oxMWCNT6h itd). Stoga, predloženim redosledima treba pristupati sa izvesnom dozom rezerve.

Uzimajući u obzir položaj gornjeg nivoa raspona definisanog putem raspoloživih E_d vrednosti ($1,47 (1,64) \leq E_d \leq 5,77 (5,87)$ kJ mol⁻¹), u odnosu na razgraničavajućih 8 kJ mol⁻¹, utemeljeno je pretpostaviti da je aktivnost oxMWCNT3h i oxMWCNT6h prema Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) i Cr(VI) prevashodno, ali ne i obavezno, rezultat uspostavljanja fizisorpcije, tj. razvoja privlačnih elektrostatičkih sila na relaciji interreagujućih parova (Yu i sar, 2013). U prilog ovome nesumnjivo govori i konstanta b_t ($0,56 (0,48) \leq b_t \leq 2,78 (2,70)$ kJ mol⁻¹), koja pored toga što ni u jednom od prućenih slučajeva ne premašuje 8 kJ mol⁻¹, istovremeno zadržava pozitivan predznak, upućujući na taj način na egzotermnu prirodu ispitivanih procesa (Shafique i sar, 2012). Takođe, budući da se FT-IR spektri dvaju oxMWCNT, zabeleženi pre i nakon njihove upotrebe (slika 26), razlikuju isključivo u pogledu inteziteta određenih pikova, ali ne i u smislu drastičnijeg odstupanja talasnih brojeva upoređivanih karakterističnih traka (< 10 cm⁻¹) ili pak učešća novoidentifikovanih signala (odzivi registrovani na 1385 cm⁻¹ posledica su simetričnih istežućih N–O vibracija, poreklom od NaNO₃ korišćenog za podešavanje jonske jačine rastvora, dok se oni očitani na 2427 cm⁻¹ mogu

pripisati usvajanju atomsferskog CO₂), zapažanje vezano za dominantnosti prethodno istaknutog oblika adsorpcije ostaje na snazi i dodatno dobija na značaju (Blázquez i sar, 2011; Zhu i sar, 2017; Ali i sar, 2019b).



Kada je reč o adsorpcionim kapacitetima nanomaterijala od interesa, osvrćući se na tabelu 11, (videti fusnotu ⁽¹⁾), jasno se uviđa da sva tri parametra koja o datom svojstvu pružaju odgovarajuće informacije (K_F , q_m i K_d), po pitanju četiri analizirana divalentna metala, prate identične trendove (oxMWCNT6h > oxMWCNT3h; Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Ni(II)), osnujući pritom naredne opsege: $1,29 (2,51) \leq K_F \leq 32,07 (46,44) \text{ (mg g}^{-1}\text{)/(mg L}^{-1}\text{)}^n$, $5,23 (8,47) \leq q_m \leq 23,42 (27,90) \text{ mg g}^{-1}$, $2,72 (4,86) \leq q_d \leq 22,97 (28,29) \text{ mg g}^{-1}$ (tabele 9 i 10). Ako je suditi prema raspoloživim rezultatima karakterizacije, pridržavajući se ujedno pretpostavke vezane za preovlađujuće dejstvo fizisorpcije, doprinos prolongiranja procesa oksidacije OMWCNT sa 3 na 6 h eksperimentalnim, a posledično i teorijski identifikovanim stepenima izdvajanja istaknutih adsorbata vrlo verovatno treba tražiti u evidentiranom rastu ukupne količine kiselih kiseoničnih funkcionalnih grupa (tabela 4), presudno odgovornih, kao što je već napomenuto, za dominantan oblik i intenzitet naelektrisanja ispitivanih adsorbenata pod definisanim uslovima sredine. Ispoljavanje različitih, ali generalno, u istom nizu opadajućih, kako kapaciteta, tako i afiniteta primenjivanih oxMWCNT ka Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) ($0,32 (0,43) \leq K_L \leq 13,88 (16,00) \text{ L mg}^{-1}$; $5,09 (5,78) \leq K_T \leq 212,15 (263,21) \text{ L mg}^{-1}$) moguće je eventualno dovesti u vezu sa pojedinim osobinama navedenih metala. Posmatranjem podataka prikazanih u tabeli 12 uočava se da prethodno formulisani trend (Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Ni(II)) odlikuje ipak samo delimična usklađenost sa vrednostima predočenih tipova jonskih poluprečnika i elektronegativnosti odabranih M(II) elemenata. Odnosi koji vladaju unutar serija odgovarajućih ovim veličinama, ponaosob se mogu predstaviti na sledeći način: Pb(II) > Cd(II) > Cu(II) > Ni(II), Pb(II) < Ni(II) < Cu(II) < Cd(II), Pb(II) > Ni(II) > Cu(II) > Cd(II) (ovde je važno još naglasiti da standardni redoks potencijal ne reflektuje čak ni parcijalno slaganje). Zabeležene neusaglašenosti ukazuju da ustanovljeni obrazac ponašanja M(II) nije isključivo određen njihovim osobinama, već je po svoj prilici, u značajnoj meri, kontrolisan i fizičko-hemijskom kompleksnošću prirode dvaju oxMWCNT (npr. distribucijom oblasti čvrste faze po gustini negativnog naelektrisanja), manje ili više kompatibilne za ostvarivanje, a potom i napredovanje procesa adsorpcije u okviru analiziranih sistema (Ricordel i sar, 2001; Bohli i sar, 2013). Kada je reč o Cr(VI), prelaskom sa oxMWCNT3h na oxMWCNT6h, nivo usvajanja datog metala, trpi blago negativnu, u poređenju sa gore, uopšteno prodiskutovanim slučajem primetno slabije izraženu promenu (K_F : $3,89 (3,78) \text{ (mg g}^{-1}\text{)/(mg L}^{-1}\text{)}^n$; q_m : $5,41 (5,10) \text{ mg g}^{-1}$; q_d : $5,00 (4,68) \text{ mg g}^{-1}$). Nasuprot tome, prolongiranje vremenskog trajanja sprovedenog postupka modifikacije pozitivno se manifestuje na parametre K_L i K_T , koji za praćene oxMWCNT redom iznose $3,36 (4,01)$ i $58,26 (68,41) \text{ L g}^{-1}$.

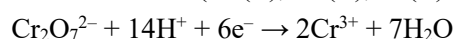
Praksa studija ovakvog tipa obično podrazumeva i vršenje komparacije između sprovedenim istraživanjem stečenih i u literaturnoj bazi dostupnih informacija, i to prvenstveno onih vezanih za opisivanje adsorpcionih kapaciteta srodnih i/ili različito dizajniranih materijala (Renu i sar, 2017; Burakov i sar, 2018; Sarma i sar, 2019). Razlog izostanka tumačenja podataka po upravo iznetom osnovu u okviru predočavane doktorske disertacije počiva u specifičnosti eksperimentalnih uslova pod kojima je ista realizovana, sagledivoj konkretno kroz izrazito nizak m/V odnos, visoku jonsku jačinu pozadinskog rastvora i uzak raspon generalno niskih C_0 vrednosti. Donošenje zaključaka o relativnoj učinkovitosti adsorbenata od interesa vodeći se naznačenim principom, a ne obazirajući

se pritom na učestalo prisutnu neuniformnost koncepcije poređenih istraživanja, kako autor ovog rada smatra, u najmanju ruku veoma je nepouzđano.

Tabela 12. Pregled nekih od, posmatrano iz ugla adsorpcije, najznačajnijih svojstava analiziranih teških metala (Mobasherpour i sar, 2012; Bohli i sar, 2013; Borhade i sar, 2015; Hur i sar, 2015; Jain i sar, 2016)

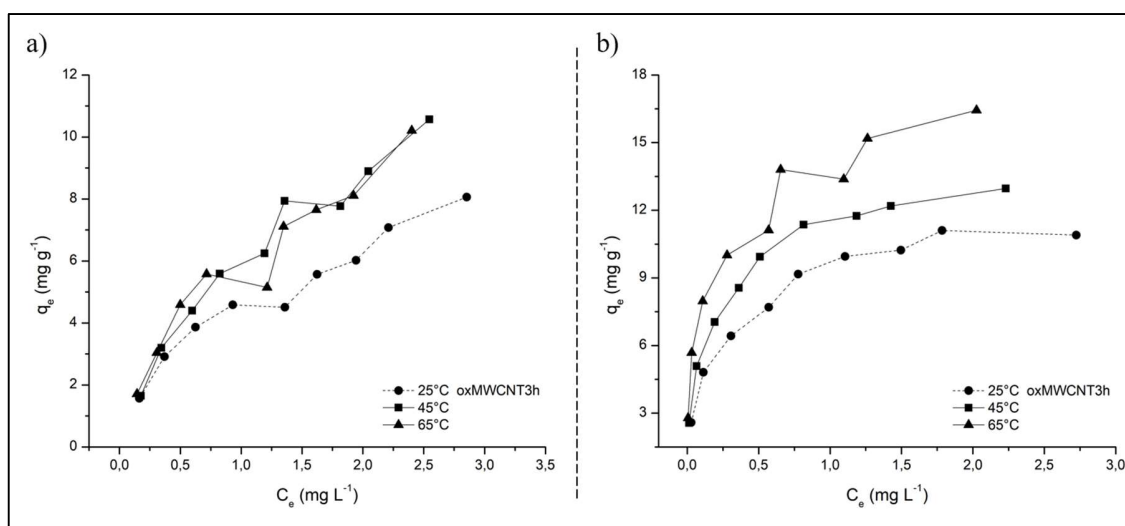
Metal	Jonski poluprečnik (Å)	Poluprečnik hidratisanog jona (Å)	Elektronegativnost (Pauling-ova skala)	Standardni redoks potencijal (V) ⁽¹⁾
Cd(II)	0,97	4,26	1,69	-0.403
Cu(II)	0,72	4,19	1,90	0.159
Ni(II)	0,69	4,04	1,91	-0.257
Pb(II)	1,33	4,01	2,33	-0.126
Cr(VI)	0,52	4,61	1,66	1,36

⁽¹⁾ Standardne katodne polu-reakcije: $M^{2+} + 2e^{-} \rightarrow M$ (Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II))

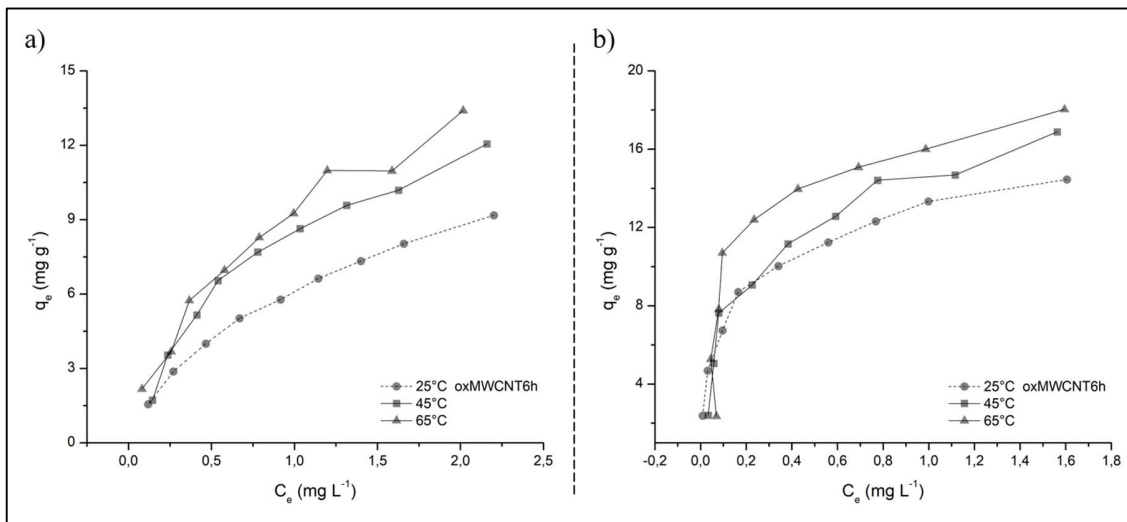
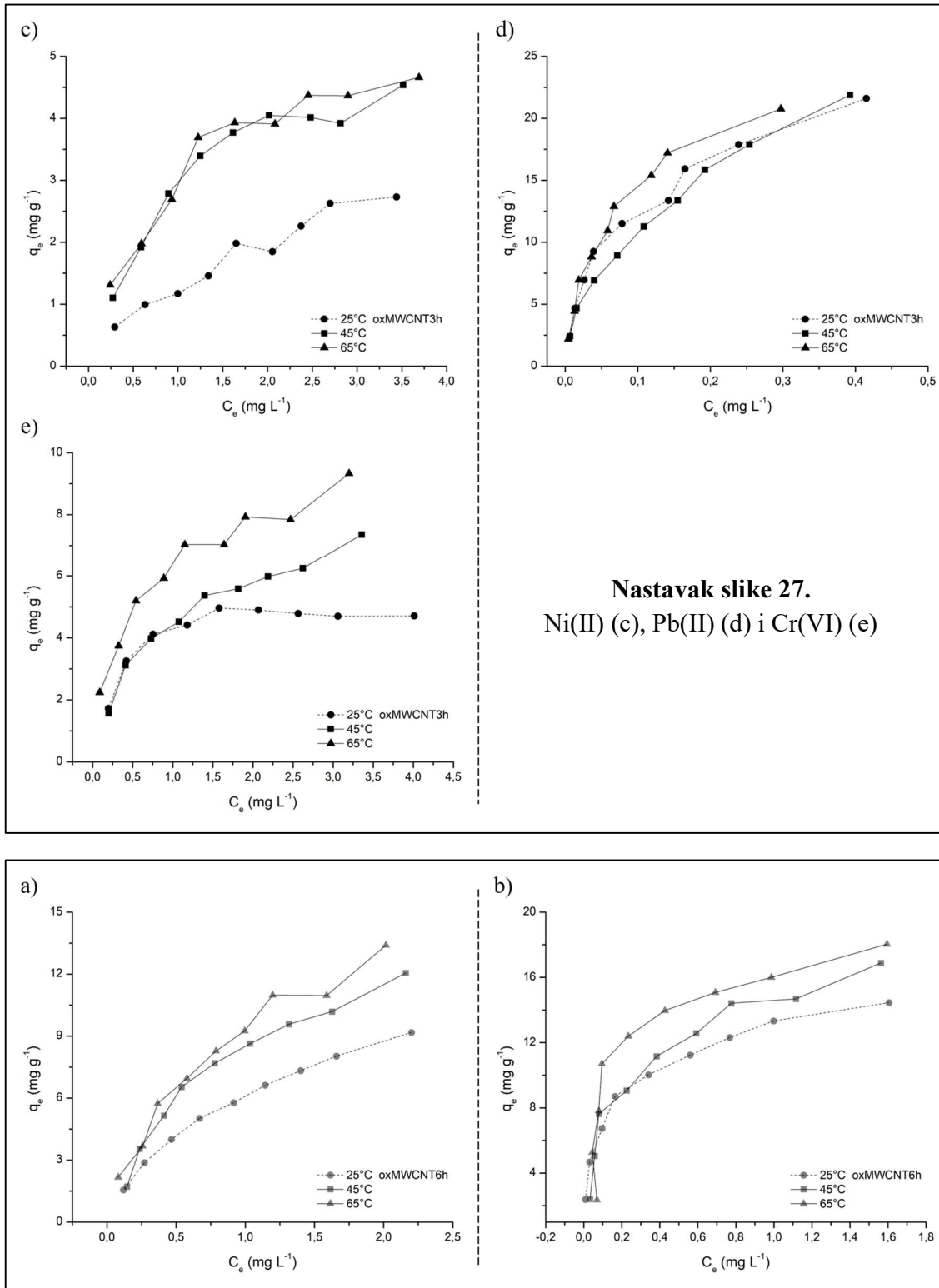


4.2.3. Uticaj temperature - faza IIb

Ispitivanje uticaja temperature na učinkovitost primenjivanih oxMWCNT prema pet odabranih teških metala realizovano je sa namerom određivanja vrednosti odgovarajućih termodinamičkih parametara, budući da njihovo poznavanje otvara mogućnost detaljnijeg sagledavanja energetske promena zastupljenih tokom odvijanja proučavanih procesa. Rezultati stečeni posredstvom analiza navedenog tipa („neobrađeni“ i modelovani), predstavljeni su na slikama 27 i 28, tj. u tabelama 9, 10, 13 i 14.



Slika 27. Adsorpcione izoterme Cd(II) (a) i Cu(II) (b) na oxMWCNT3h, oformljene izvođenjem adekvatnih eksperimentalnih postupaka pod različitim temperaturnim uslovima (isprekidanim linijama predstavljeni su podaci obrađeni potpoglavljem 4.2.2)



Slika 28. Adsorpcione izoterme Cd(II) (a) i Cu(II) (b) na oxMWCNT6h, oformljene izvođenjem adekvatnih eksperimentalnih postupaka pod različitim temperaturnim uslovima (isprekidanim linijama predstavljeni su podaci obrađeni potpoglavljem 4.2.2)

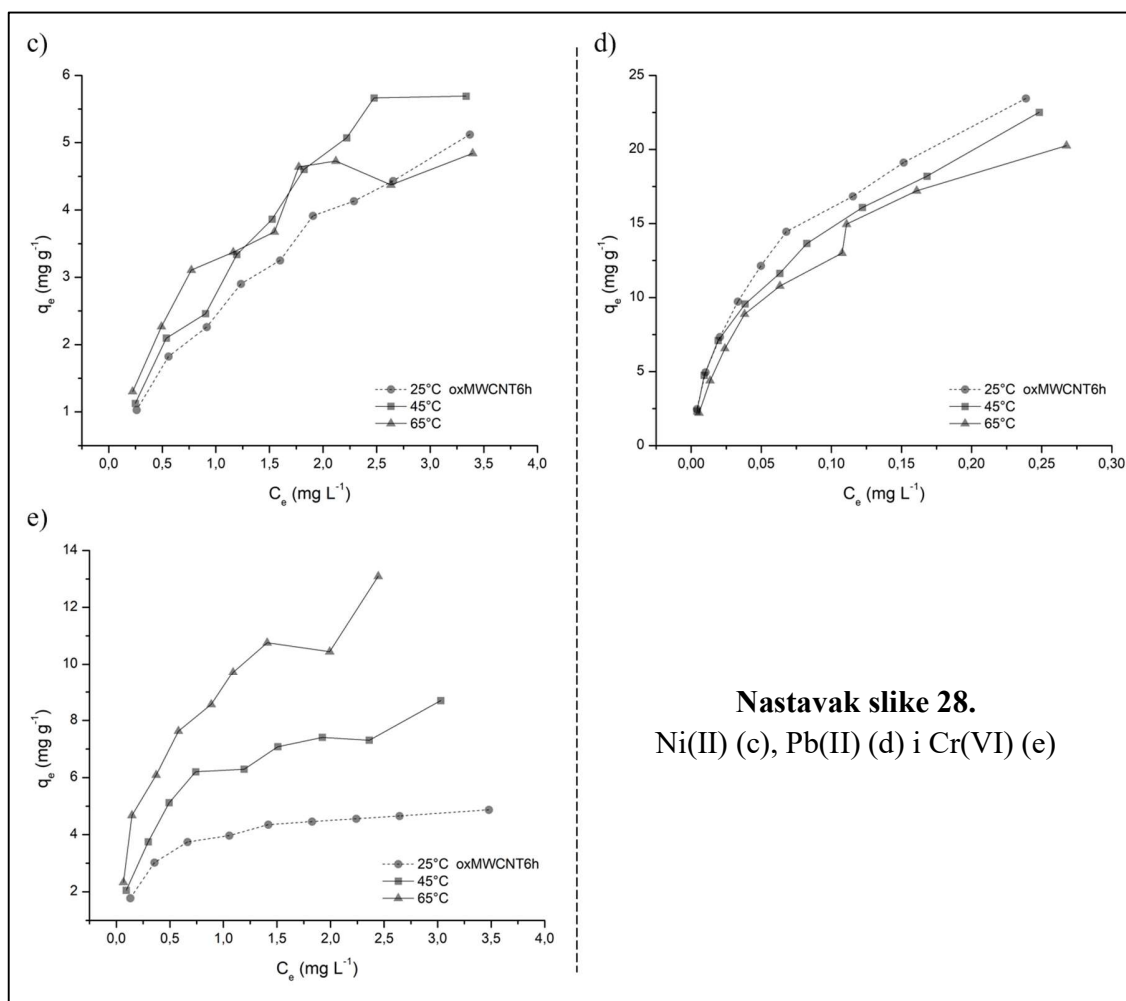


Tabela 13. Parametri implementiranih modela adsorpcionih izoterma i pokazatelji kvaliteta njima odgovarajućih nelinearnih regresionih analiza za adsorpciju odabranih teških metala na oxMWCNT3h, ispitivanu u funkciji početne koncentracije adsorbata

Model	Parametar	oxMWCNT3h (45 i 65°C)				
		Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cr(VI)
Freundlich	$K_F^{(1)}$	5,92	11,13	2,75	35,63	4,31
		5,88	13,86	2,89	37,15	6,09
	n	0,60	0,27	0,43	0,51	0,43
		0,56	0,27	0,42	0,43	0,36
	R^2	0,971	0,969	0,901	0,997	0,970
		0,930	0,969	0,916	0,967	0,966
	χ^2	0,312	0,479	0,399	0,130	0,279
		0,650	0,535	0,279	1,567	0,211

Tabela 13. Nastavak

Model	Parametar	oxMWCNT3h (45 i 65°C)				
		Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cr(VI)
Langmuir	K_L (L mg ⁻¹)	0,61	7,01	1,01	6,25	1,13
		0,81	10,97	1,02	16,23	1,94
	q_m (mg g ⁻¹)	16,37	13,19	5,74	29,47	8,64
		13,81	15,24	5,97	24,46	9,95
	R_L	0,79 - 0,28	0,24 - 0,03	0,68 - 0,19	0,29 - 0,04	0,66 - 0,16
		0,75 - 0,23	0,16 - 0,02	0,68 - 0,18	0,14 - 0,02	0,52 - 0,10
	R^2	0,966	0,949	0,966	0,966	0,973
		0,899	0,876	0,963	0,985	0,947
	χ^2	0,275	1,148	0,106	1,896	0,115
		0,890	2,668	0,125	0,556	0,431
D-R	K_d (mol ² kJ ⁻²)	$1,07 \times 10^{-1}$	$1,80 \times 10^{-2}$	$1,06 \times 10^{-1}$	$1,83 \times 10^{-2}$	$7,92 \times 10^{-2}$
		$6,94 \times 10^{-2}$	$1,14 \times 10^{-2}$	$9,19 \times 10^{-2}$	$1,12 \times 10^{-2}$	$4,60 \times 10^{-2}$
	q_d (mg g ⁻¹)	9,79	12,16	4,44	24,72	6,55
		8,79	14,41	4,61	24,77	8,23
	E_d (kJ mol ⁻¹)	2,16	5,27	2,17	5,23	2,51
		2,68	6,63	2,33	6,70	3,30
	R^2	0,890	0,930	0,962	0,953	0,905
		0,813	0,880	0,913	0,990	0,860
	χ^2	1,771	1,256	0,177	2,254	0,460
		1,712	2,000	0,464	0,320	1,262
Temkin	K_T (L g ⁻¹)	7,98	190,82	8,53	162,52	11,32
		10,83	378,63	9,85	254,32	28,40
	b_t (kJ mol ⁻¹)	0,84	1,23	1,97	0,58	1,39
		1,05	1,21	2,12	0,62	1,46
	R^2	0,943	0,983	0,960	0,907	0,983
		0,886	0,954	0,951	0,964	0,959
	χ^2	0,596	0,280	0,109	3,685	0,066
		0,990	0,716	0,174	2,083	0,292

- Vrednosti dobijene modelovanjem izoterma postavljenih na 45 i 65°C prikazane su jedne ispod drugih.

⁽¹⁾ (mg g⁻¹)/(mg L⁻¹)ⁿ

Tabela 14. Parametri implementiranih modela adsorpcionih izoterma i pokazatelji kvaliteta njima odgovarajućih nelinearnih regresionih analiza za adsorpciju odabranih teških metala na oxMWCNT6h, ispitivanu u funkciji početne koncentracije adsorbata

Model	Parametar	oxMWCNT6h (45 i 65°C)					
		Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cr(VI)	
Freundlich	$K_F^{(1)}$	8,17	14,82	3,00	43,28	5,98	
		9,20	16,47	3,19	39,79	9,00	
	n	0,53	0,35	0,61	0,47	0,33	
		0,54	0,31	0,40	0,48	0,38	
	R^2	0,967	0,946	0,958	0,995	0,940	
		0,976	0,798	0,895	0,981	0,960	
	χ^2	0,981	2,358	0,193	0,871	0,433	
		0,336	11,333	0,353	0,401	0,559	
	Langmuir	K_L (L mg ⁻¹)	1,08	6,30	0,42	14,00	2,59
			1,04	7,67	1,25	12,94	2,37
q_m (mg g ⁻¹)		16,66	17,06	10,28	26,86	8,99	
		18,90	18,66	6,06	25,18	13,73	
R_L		0,69 - 0,19	0,26 - 0,04	0,84 - 0,36	0,015 - 0,02	0,46 - 0,08	
		0,69 - 0,19	0,22 - 0,03	0,65 - 0,16	0,17 - 0,02	0,48 - 0,08	
R^2		0,989	0,944	0,971	0,964	0,960	
		0,975	0,858	0,945	0,980	0,935	
χ^2		0,233	1,031	0,160	1,499	0,195	
		0,431	8,152	0,135	0,562	0,705	
D-R	K_d (mol ² kJ ⁻²)	$7,25 \times 10^{-2}$	$2,03 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-1}$	$1,29 \times 10^{-2}$	$4,27 \times 10^{-2}$	
		$6,61 \times 10^{-2}$	$1,71 \times 10^{-2}$	$7,25 \times 10^{-2}$	$1,23 \times 10^{-2}$	$3,33 \times 10^{-2}$	
	q_d (mg g ⁻¹)	11,61	15,58	5,95	26,21	7,77	
		12,93	17,58	4,77	24,74	11,21	
	E_d (kJ mol ⁻¹)	2,63	4,96	1,67	5,83	3,42	
		2,75	5,41	2,63	6,37	3,88	
	R^2	0,962	0,933	0,885	0,973	0,915	
		0,917	0,856	0,909	0,984	0,868	
	χ^2	0,439	1,112	1,165	0,889	0,562	
		1,929	7,990	0,320	0,389	1,404	

Tabela 14. Nastavak

Model	Parametar	oxMWCNT6h (45 i 65°C)				
		Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cr(VI)
Temkin	K_T (L g ⁻¹)	10,70	74,56	5,62	278,83	32,36
		15,50	85,34	11,69	199,46	32,64
	b_t (kJ mol ⁻¹)	0,72	0,77	1,37	0,57	1,47
		0,80	0,75	2,07	0,60	1,04
	R ²	0,993	0,973	0,932	0,942	0,969
		0,929	0,847	0,939	0,958	0,955
	χ^2	0,071	0,636	0,521	2,217	0,144
		1,559	8,840	0,147	1,869	0,396

- Vrednosti dobijene modelovanjem izoterme postavljanih na 45 i 65°C prikazane su jedne ispod drugih.

⁽¹⁾ (mg g⁻¹)/(mg L⁻¹)ⁿ

Kako grafički priloženi podaci indikuju, a K_F , q_m i q_d dodatno potvrđuju (pogledati fusnotu ⁽¹⁾ tabele 11), porast temperature sa 25 na 45°C, izuzimajući oxMWCNT6h/Pb(II) par, pozitivno se odražava, u manjoj ili većoj meri, na adsorpcionu aktivnost dvaju upotrebljivanih nanomaterijala. Doslednost iznetog zapažanja, prelaskom sa 45 na 65°C, biva delimično narušena, i to zahvaljujući oxMWCNT3h/Cd(II), -/Pb(II) i oxMWCNT6h/Ni(II) sistemima, koji najmanje po jednom od gore naznačenih parametara sada pokazuju izvestan pad. Pozivajući se na konstatacije određenih autora, identifikovani obrasci ponašanja nivoa izdvajanja posmatranih teških metala unutar obuhvaćenog temperaturnog intervala (idući od 25 ka 65°C) najverovatnije se mogu pripisati individualnom ili simultanom delovanju narednih fenomena: povećanju mobilnosti praćenih adsorbata, snabdevanju njihovih jonskih vrsta potrebnom količinom kinetičke energije za uspostavljanje ili pak raskidanje potencijalno oformljavanih interakcija sa površinskim centrima primenjivanih adsorbata, kao i podsticanju ispoljavanja tzv. efekta „oticanja“ (širenja) interne strukture nanocevi, odgovornog za činjenje unutrašnjosti istih dostupnijim za napredovanje procesa od interesa (Horsfall i Spiff, 2005; Mobasherpour i sar, 2014). Pored toga, treba istaći i da trendovi oxMWCNT6h > oxMWCNT3h, tj. Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Ni(II), evidentirani poređenjem adsorpcionih kapaciteta zabeleženih na 25°C, u najvećem broju slučajeva ostaju na snazi, bez obzira na stepen promene uslova sredine o kojima je reč (odstupanja od iznetih poredaka uočavaju se, prema učinkovitosti oxMWCNT, za Pb(II), a po uzajamnoj sledbenosti članova ispitivanog M(II) skupa, za deo relacije Cu(II) > Cd(II); pogledati q_m i/ili q_d). Takođe, vrednosti n , R_L , E_d i b_t ne napuštaju opsege definisane potpoglavljem 4.2.2, karakteristične za sisteme odlikovane pretežnim učešćem povoljnog, energetski heterogenog fizički vođenog i egzotermnog oblika adsorpcije.

Kao što je u okviru teorijskog dela predočavane doktorske disertacije već napomenuto, sticanje mogućnosti pouzdanog kvantifikovanja, za studije razmatranog tipa, uobičajenih termodinamičkih parametara postavlja zahtev ostvarivanja sledeća dva uslova: konstanta K_C , nezavisno od postupka njenog izračunavanja (u svrhu ovog rada korišćen je, s obzirom na prikladnost koja ga prati, princip

zasnovan na konverziji K_L u K_C), mora biti bezdimenzionalna, a koeficijent R^2 linearne regresije van't Hoff-ove jednačine ne sme biti nizak (kako pojedini autori naglašavaju, preporučljiva granica prihvatljivosti eksperimentalnih podataka za realizaciju procedure u pitanju, izražena posredstvom navedenog pokazatelja, iznosi 0,900) (Tran i sar, 2017; Lima i sar, 2019). Imajući u vidu činjenicu da je sprovedenim istraživanjem istaknuti kriterijum vezan za R^2 , i to isključivo ako se isti spusti na $\sim 0,800$, ispunjen samo za parove sadržane u tabeli 15 (u ostalim slučajevima R^2 , kao posledica nekonzistentnosti smeru ili stepena, generalno uskih promena $\ln K_C$, ne premašuje nivo od 0,574), daljoj diskusiji pristupljeno je u značajno suženom obimu. Usvajajući dato ograničenje i vodeći se priloženim ΔG_{ads} vrednostima, koje kroz ceo temperaturni raspon od interesa za sva tri adsorpciona sistema podložna interpretiranju zadržavaju negativan predznak, ne napuštajući pritom interval od -20 do -80 kJ mol⁻¹ ($-52,91 \leq \Delta G_{ads} \leq -40,32$ kJ mol⁻¹), nameće se zaključak da je tumačene procese utemeljeno smatrati spontanim, a u pogledu učesća fizi- i/ili hemisorpcije obostrano uključujućim. Istovremeno, moguće je uvideti i da ΔG_{ads} , idući od 25 ka 65°C, bez izuzetka ispoljava opadajući trend, indikujući otuda da porast ispitivanog parametra sredine, potencijalno usled intenzivizacije desolvatacije metalnih jona, doprinosi favorizabilnosti nagrađivanja povoljnih adsorbent/adsorbat interakcija unutar izdvojene grupe analiziranih disperzija (upravo izneto zapaženje nije skladno sa zabeleženim nivoima uklanjanja Pb(II), ostvarenim delovanjem oxMWCNT6h na 25, 45 i 65°C). Kada se radi o ΔH_{ads} ($-4,47 \times 10^{-3} \leq \Delta H_{ads} \leq 1,61 \times 10^{-2}$ kJ mol⁻¹), veličini koja upućuje da se na relaciji oxMWCNT3h/Cu(II) odvija endotermna (razlog ovome eventualno treba tražiti u visokim energetskim prohtevima sekvence dehidratacije Cu(II)), a između oxMWCNT6h/Pb(II) i -/Cr(VI) egzotermna adsorpcija, logička povezanost sa ustanovljenim kapacitetima, konkretno zahvaljujući neusaglašenosti uzrokovanom poslednjim od tri navedena sistema, i ovoga puta samo je delimična. Osim toga, $|\Delta H_{ads}|$, bivajući u svim razmatranim slučajevima daleko niže od kritičnih 40 kJ mol⁻¹, ukazuje na preovlađujuću aktivnost fizisorpcije, dovodeći stoga u pitanje pouzdanost uporedivog segmenta konstatacije oformljene oslanjajući se na ΔG_{ads} . Ovde je važno još naglasiti da vrednosti ΔS_{ads} ($97,39 \leq \Delta S_{ads} \leq 192,49$ J mol⁻¹ K⁻¹), s obzirom na pozitivan karakter istih, predočavaju da napredovanje tumačenih procesa rezultuje porastom stepena neuređenosti unutar graničnih oblasti sučeljavanih faza (Sheng i sar, 2010; Yu i sar, 2013; Li i sar, 2015). Imajući u vidu nemogućnost poimanja suštinskog porekla prisustva već istaknute limitiranosti u smislu izvodljivosti adekvatne obrade velike grupe podataka stečenih ispitivanjem uticaja temperature, kao i postojanje pojedinih nekonzistentnosti utvrđenih po gore naznačenim osnovama, jasno je da izložene, termodinamički utemeljene pretpostavke ipak treba uzimati sa izvesnom dozom rezerve.

Tabela 15. Termodinamički parametri za sisteme čije adsorpciono ponašanje čini kvantifikaciju prvopomenutih, pod modifikovanim uslovima, ostvarivom

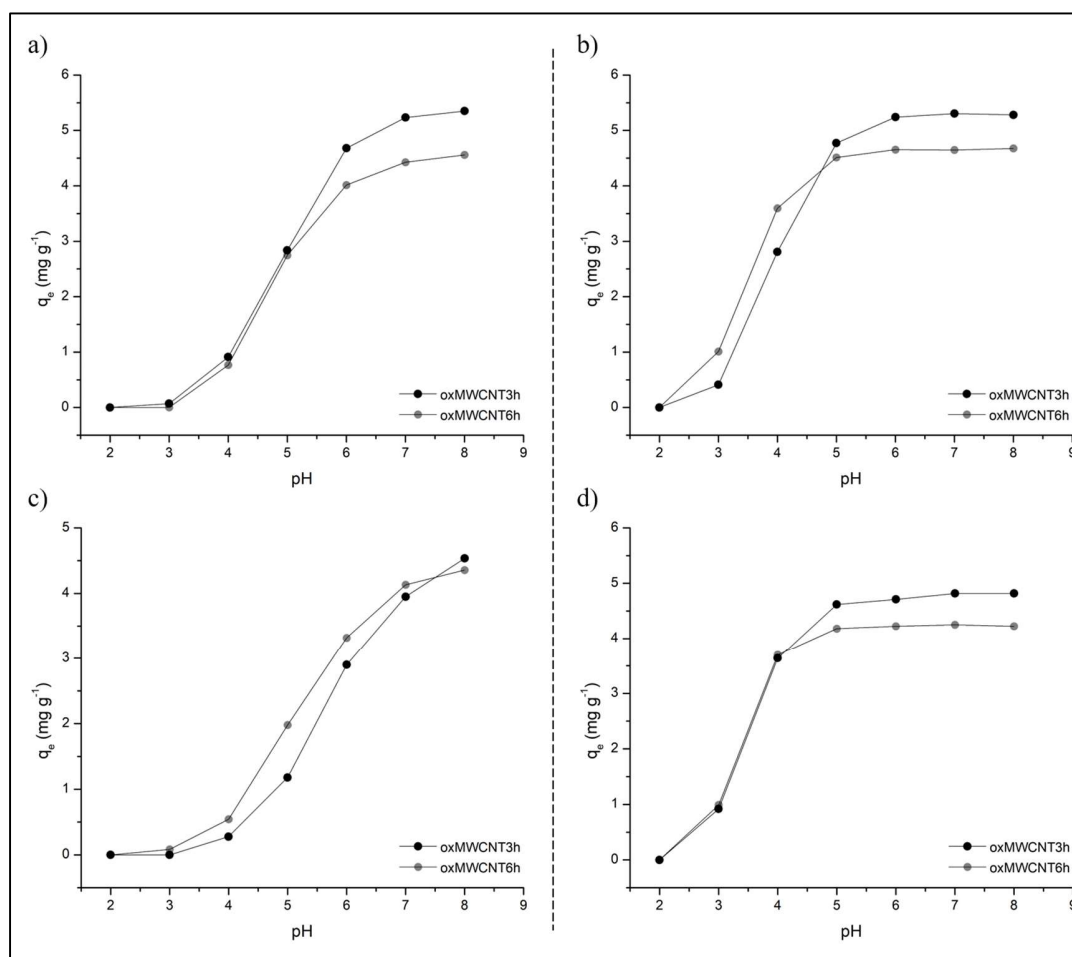
Parametar	T (K)	oxMWCNT3h	oxMWCNT6h	
		Cu(II)	Pb(II)	Cr(VI)
ΔG_{ads} (kJ mol ⁻¹)	298,15	-41,40	-47,18	-40,32
	318,15	-45,03	-49,99	-41,87
	338,15	-49,12	-52,91	-44,25

Tabela 15. Nastavak

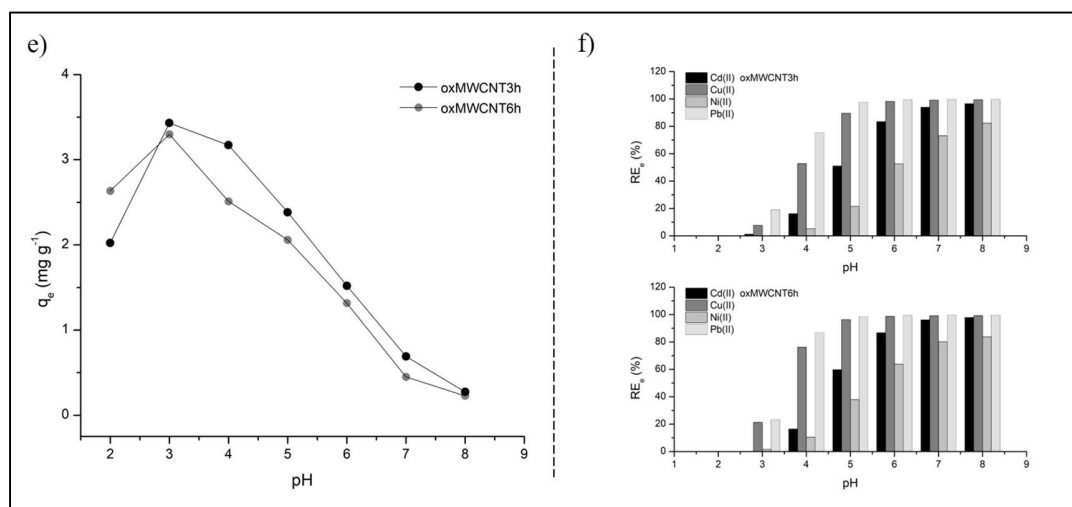
Parametar	T (K)	oxMWCNT3h	oxMWCNT6h	
		Cu(II)	Pb(II)	Cr(VI)
ΔH_{ads} (kJ mol ⁻¹)		$1,61 \times 10^{-2}$	$-4,47 \times 10^{-3}$	$-1,12 \times 10^{-2}$
ΔS_{ads} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)		192,49	143,19	97,39
R ²		0,966	0,975	0,791

4.2.4. Uticaj pH vrednosti - faza IIb

Poznavanje uticaja pH vrednosti rastvora na ponašanje adsorpcionih sistema od interesa, kao i razumevanje pozadine zabeleženih zapažanja, čine neizostavan deo sticanja potpunije informacije kako o učinkovitosti korišćenih oxMWCNT, tako i o principima na kojima ista počiva. Uzimajući u obzir upravo iznete razloge, ovom doktorskom disertacijom obuhvaćeno je određivanje razmera, tj. porekla posledica prouzrokovanih promenom navedenog parametra sredine, a dobijeni rezultati, u grafičkoj i numeričkoj formi, prikazani su na slici 29 i u tabeli 16.



Slika 29. Uticaj pH vrednosti na adsorpciju Cd(II) (a), Cu(II) (b), Ni(II) (c) i Pb(II) (d) na oxMWCNT3h i oxMWCNT6h



Nastavak slike 29. Uticaj pH vrednosti na adsorpciju Cr(VI) na oxMWCNT3h i oxMWCNT6h (e) i poređenje dobijenih RE_e vrednosti za četiri grupisana dvovalentna metala (f)

Tabela 16. Opsezi evidentiranih kapaciteta i efikasnosti adsorpcije Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) i Cr(VI) na oxMWCNT3h i oxMWCNT6h, obrazovani kao rezultat rasta pH vrednosti pozadinskog rastvora

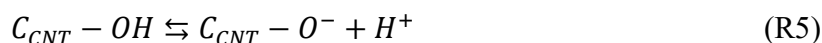
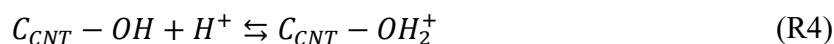
Adsorbat	oxMWCNT3h		oxMWCNT6h	
	q_e (mg g ⁻¹)	RE_e (%)	q_e (mg g ⁻¹)	RE_e (%)
Cd(II)	0,00 - 5,35	0,00 - 96,53	0,00 - 4,56	0,00 - 97,93
Cu(II)	0,00 - 5,28	0,00 - 99,40	0,00 - 4,68	0,00 - 99,31
Ni(II)	0,00 - 4,53	0,00 - 82,24	0,00 - 4,36	0,00 - 83,84
Pb(II)	0,00 - 4,82	0,00 - 99,70	0,00 - 4,22	0,00 - 99,68
Cr(VI)	0,27 - 3,43	4,77 - 59,92	0,23 - 3,30	4,45 - 64,11

- Kod pojedinih proba (na pH ~2,00 ili čak pH ~3,00) eksperimentalno određene C_e vrednosti bile su više u odnosu na njima odgovarajuće, a posredstvom kontrolnih uzoraka, preračunate C_0 nivoe. Otuda, kada je reč o Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) opsezi parametara q_e i RE_e započinju sa 0,00.

Posmatranjem predočenih zavisnosti, jasno se uočava da aktivnost oba oxMWCNT, bez obzira o kojem od adsorbata je reč, manifestuje visoku uslovljenost pH vrednošću tečne faze. Ukoliko se pritom diskusija ograniči na predstavnike ispitivanog M(II) skupa, tumačenje podataka moguće je donekle uopštiti i na taj način zaključiti da se smanjenje kiselosti analiziranih disperzija po pravilu pozitivno odražava na nivoe izdvajanja četiri metala, smeštene unutar opsega iznetih u tabeli 16. Preciznije govoreći, rast parametara q_e i RE_e kontinualan je samo u slučaju Cd(II) i Ni(II), dok se, gledajući iz ugla Cu(II) i Pb(II), okončava već na pH ~6,00 (za oxMWCNT3h pH ~5,00), odnosno pH ~5,00, da bi potom, usled postizanja praktično celokupnog uklanjanja dostupnih količina istih, bio praćen stagnacionim segmentima odgovarajućih q_e /pH krivih. Trend afiniteta oxMWCNT3h i oxMWCNT6h kroz datu grupu adsorbata, ustanovljen i postojan u okviru pređašnjih potpoglavlja, potvrđuje se i ovom serijom istraživanja, što se nedvosmisleno može videti iz slike 29f (poređenje

je realizovano putem RE_e vrednosti iz razloga identičnog onome opisanom u potpoglavlju 4.2.1). Kada je u pitanju Cr(VI), krećući se apscisom sleva na desno, isprva se beleži skok i istovremeno postizanje najvišeg stepena adsorpcije (pH \sim 3,00), nakon čega korišćeni nanomaterijali postepeno gube na efikasnosti.

Suštinsko poimanje evidentiranih obrazaca ponašanja ispitivanih sistema neminovno postavlja zahtev detaljnog razmatranja uticaja pH vrednosti na svojstva interreagujućih parova (Jahangiri i sar, 2015). Polazeći tom prilikom od dvaju adsorbenata, osnovano je tvrditi da istaknuti parametar igra ključnu ulogu u pogledu regulisanja oblika i intenziteta električnog naboja njihovih površina, i to prvenstveno zahvaljujući podložnosti izvesnih kiseoničnih funkcionalnih grupa, na čije učešće ukazuju podaci nekoliko izvedenih postupaka karakterizacije, procesima protonovanja (pH $<$ pK_a) ili deprotonovanja (pH $>$ pK_a) pod eksperimentalno obuhvaćenim uslovima sredine (reakcije R4 i R5). Budući da je utvrđeno da pH_{pzc} oxMWCNT3h i oxMWCNT6h redom iznose 3,17 i 3,41, za očekivati je da unutar različitih segmenata pokrivenog pH intervala, čvrste faze od interesa ispolje sva tri potencijalna stanja, predominantno pozitivno (pH $<$ pH_{pzc}), potom neutralno (pH = pH_{pzc}) i naposljetku preovlađujuće negativno (pH $>$ pH_{pzc}) (Ihsanullah i sar, 2016).



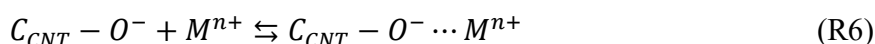
gde su: $C_{CNT}-OH$, $C_{CNT}-OH_2^+$ i $C_{CNT}-O^-$ - neutralna, protonovana i deprotonovana površinska adsorpciona mesta (C_{CNT} reprezentuje ugljenični skelet nanocevi, dok $-OH$ ilustruje sve kiseonične grupe koje mogu trpeti prikazani vid promena).

Sposobnost, kao i tendencija sudelovanja pet odabranih teških metala u razvoju odgovarajućih interakcija, najverovatnije prevashodno onih elektrostatičkog tipa, sa jonizovanim ili permanentno polarizovanim aktivnim centrima upotrebljivanih oxMWCNT, presudnih za pojavu i napredovanje proučavanih procesa, kontrolisani su ne samo prethodno opisanom varijabilnošću prirode praćenih adsorbenata, već i formama koje svaki od ciljnih adsorbata zauzima pod gore definisanim uslovima analiziranih disperzija (Xu i sar, 2018). Iz upravo navedenog razloga, primenom programa Visual MINTEQ (verzija 3.1) izračunate su koncentracije svih vrsta Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cr(VI) i Cr(III), potencijalno zastupljenih duž celog opsega pH skale (Sun i sar, 2014). Rezultati dobijeni na takav način, izraženi kao procentualne raspodele, predstavljeni su na slici 30 (vrste čiji relativni udeo ne premašuje 5% nisu prikazane, a izostavljene su i iz daljeg toka diskusije).

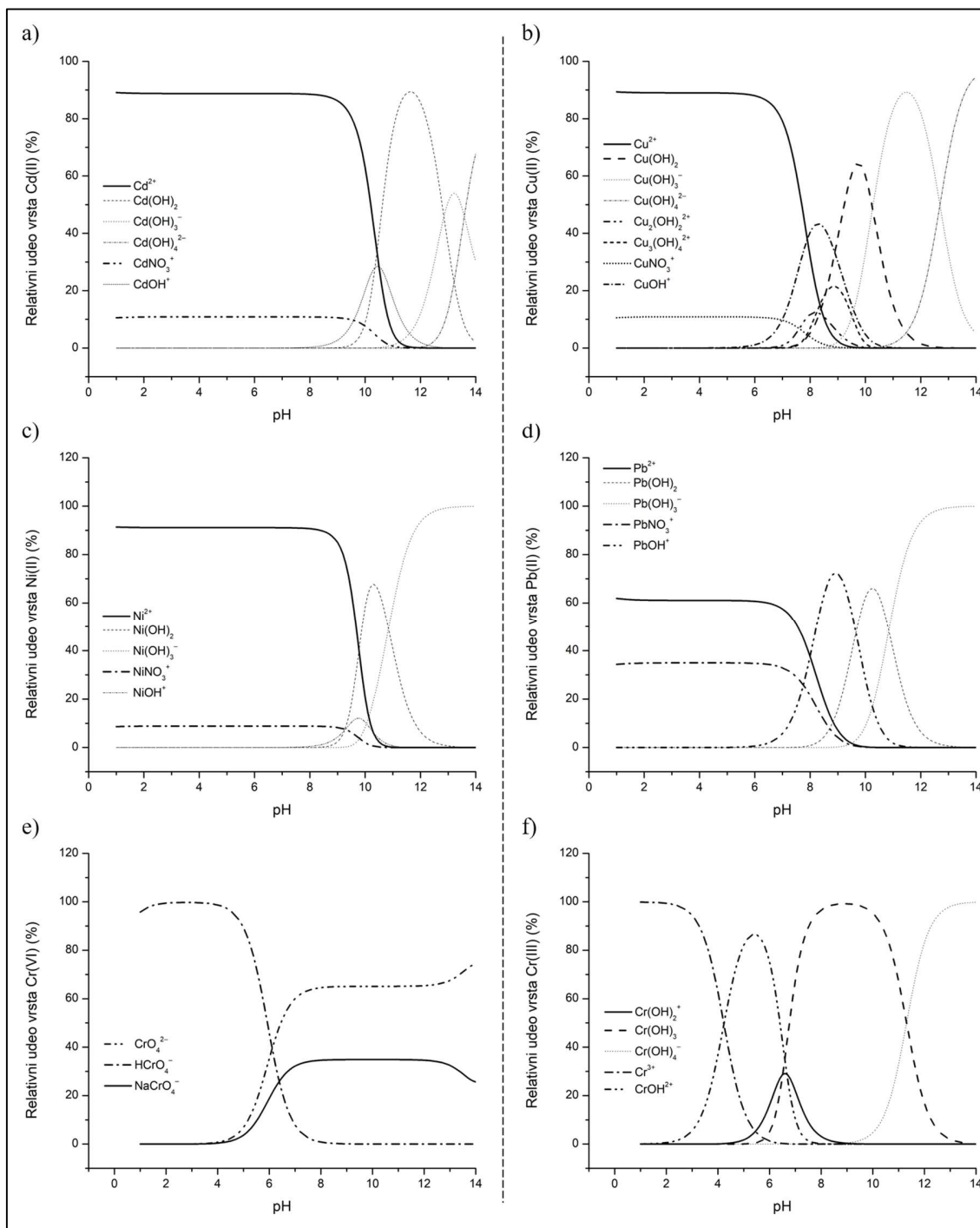
Pozivajući se na grafički prezentovane podatke dolazi se do zaključka da, u zavisnosti od pH vrednosti pozadinskog rastvora, četiri posmatrana dvovalentna elementa ponaosob zauzimaju, u određenim međusobnim odnosima, sledeće oblike: Cd(II) - Cd^{2+} i $CdNO_3^+$, Cu(II) - Cu^{2+} , $CuNO_3^+$, $CuOH^+$, $Cu_2(OH)_2^{2+}$ i $Cu_3(OH)_4^{2+}$, Ni(II) - Ni^{2+} i $NiNO_3^+$, Pb(II) - Pb^{2+} , $PbNO_3^+$ i $PbOH^+$. Takođe, iz priloženog se uviđa da pod izrazito kiselim uslovima (pH \leq 3,00) istaknuti adsorbati dominantno egzistiraju kao M^{2+} ($[(M(H_2O)_6]^{2+}$), i u manjoj meri MNO_3^+ , koji usled neposedovanja mogućnosti preovlađivanja u neizbežnoj kompeticiji sa visoko mobilnim i daleko prisutnijim H^+ jonima za ista adsorpciona mesta znatno ograničavaju stepen uklanjanja pomenutih metala iz tečnih faza ovakvih osobina (za Cd(II) i Ni(II), uopšteno govoreći, RE_e je \leq 1,58%, dok u slučaju Cu(II) i Pb(II) redom

iznosi 7,72 i 21,39%, tj. 19,01 i 23,22%). Rezultat date pojave manifestuje se okupacijom većine nukleofilnih centara oxMWCNT „interferirajućim“ protonima (direktna reakcija R4), odgovornim otuda za činjenje površina primenjivanih nanomaterijala nedostupnim, a ujedno i nekompatibilnim (repulzivnim; $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$) za izraženije ostvarivanje interakcija pogodnih napredovanju adsorpcije navedenih, ciljnih katjonskih formi. Intenzivna akumulacija nepoželjnog pozitivnog naelektrisanja adsorbenata pri $\text{pH} \leq 3,00$ potvrđuje se i gore iznetim pH_{pzc} vrednostima istih (Kosa i sar, 2012). Uzrok slabog, ali ipak u većini ispitivanih sistema, a prvenstveno onih odlikovanih učešćem Cu(II) i Pb(II), zabeleženog delovanja oxMWCNT3h i oxMWCNT6h na $\text{pH} \sim 3,00$ vrlo verovatno treba pripisati činjenici da i unutar ovako karakterisanih disperzija pojedine kiseonične grupe podležu procesu deprotonovanja (npr. pK_a kiselih karboksilnih grupa kreće se između 1,7 i 4,7) (direktna reakcija R5), ispunjavajući na taj način potencijal razvoja privlačnih elektrostatičkih sila na relaciji sa M^{2+} i MNO_3^+ (Tran i sar, 2017). Zasnovanost tumačenog mehanizma na dominantnom prisustvu fizisorpcije podržana je parametrima E_d i b_t (potpoglavlje 4.2.2), na osnovu kojih je pretpostavka o eventualno presudnom značaju ostvarivanja katjonske izmene ili kompleksiranja (koordinacije i/ili helacije) odbačena. Iako su ravnotežne pH vrednosti, čije je merenje inače sprovedeno ali ne i prikazano u okviru ove doktorske disertacije, gotovo identične inicijalnim, donošenje zaključaka vodeći se tim principom nije opravdano, s obzirom na relativno niske C_0 obuhvaćenih adsorbata, koje zapravo uskraćuju mogućnost detektovanja dovoljno vidljivih promena po pitanju datog parametra.

Padom kiselosti pozadinskog rastvora ($3,00 \leq \text{pH} \leq 8,00$) jonizacija i polarizacija (bitna npr. ukoliko je reč o hidroksilnim grupama; pK_a : 9,5 - 13) aktivnih centara biva sve intenzivnija, gustina negativnog naelektrisanja na površinama korišćenih nanocevi otuda postepeno raste, premašujući kritični prag pri $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, a kompeticija još uvek pretežno katjonskih oblika Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) sa H^+ progresivno gubi na važnosti (Wang i sar, 2013; Sun i sar, 2014; Ben-Ali i sar, 2017). Paralelno odvijanju upravo opisanih promena, odnosno kreiranju novih, ispostaviće se adekvatnih adsorpcionih uslova, nivoi uklanjanja četiri metala pokazuju veoma visok skok (RE_e na $\text{pH} \sim 7,00$ za Ni(II) iznosi 73,11 i 80,25%, dok u slučaju ostalih predstavnika datog skupa adsorbata najnižu vrednost ispoljava kod oxMWCNT3h/Cd(II) para), potvrđujući tako još jedanput da je ponašanje analiziranih sistema suštinski kontrolisano dominantnošću obrazovanja odbojnih ili pak privlačnih elektrostatičkih interakcija (reakcija R6). Budući da razmatrani elementi, kada je $2,00 \leq \text{pH} \leq 8,00$, daleko najvećim delom egzistiraju kao stabilni, dakle rastvoreni joni, pojava precipitacije može se praktično u potpunosti isključiti (pragovi pH na kojima započinje izdvajanje $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ i $\text{Pb}(\text{OH})_2$ redom iznose 9,45, 6,74, 8,75 i 6,74; do $\text{pH} = 8,00$ relativni udeo $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ne premašuje niskih 5,16 i 0,83%; uklanjanje kompletno dostupne količine kako Cu(II), tako i Pb(II) u predočavanoj studiji okončava se već na $\text{pH} \sim 7,00$).



gde su: M^{n+} - sve katjonske vrste Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Pb(II) potencijalno zastupljene u segmentu pH skale od 2 do 8; simbol (\cdots) - pokazatelj oformljavanja privlačnih elektrostatičkih interakcija na relaciji sučeljavanih parova.

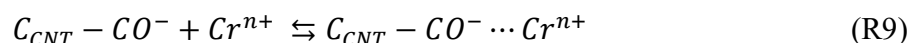
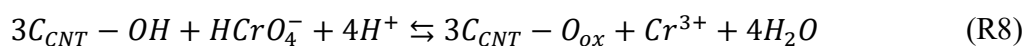
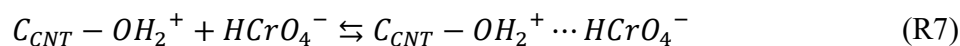


Slika 30. Relativni udeli vrsta Cd(II) (a), Cu(II) (b), Ni(II) (c), Pb(II) (d), Cr(VI) (e) i Cr(III) (f) izraženi u funkciji pH vrednosti pozadinskog rastvora (oblici relevantni za pH opseg pokriven ovom studijom predstavljani su podebljanim linijama)

Obrazac usvajanja Cr(VI) od strane ispitivanih oxMWCNT, izražen u funkciji pH analiziranih disperzija, značajno se razlikuje u odnosu na prethodno, uopšteno opisani tok odigravanja procesa od interesa, što se objašnjava na sledeći način. Dati metal pri $\text{pH} \leq 3,00$, pod uslovom da se izuzme

vrlo verovatno prisustvo redukcionog puta konverzije, praktično u celosti zauzima oblik HCrO_4^- oksianjona (slika 30e), lako podložnih fizisorpciji na protonovanim i elektrofilnim centrima (poput npr. laktonskih i hinonskih grupa, ili čak izvesnih oblasti delokalizovanih π elektrona samih skeleta nanocevi) smeštenim na, kao što je već napomenuto, u ovakvim okolnostima pretežno pozitivno naelektrisanim površinama oxMWCNT3h i oxMWCNT6h (direktna reakcija R7) (Dehghani i sar, 2015; Menéndez, 2018). Vodeći se konstatacijama brojnih autora i istovremeno uzimajući u obzir indikacije podataka stečenih posredstvom modelovanja adsorpcione kinetike (potpoglavlje 4.2.1), a raspoložujući sada i činjenicom da se pad kiselosti sredine sa $\text{pH} \sim 2,00$ (RE_e : 35,57 i 51,63%) na $\text{pH} \sim 3,00$ (RE_e : 59,92 i 64,11%) pozitivno odražava na izdvajanje razmatranog metala, utemeljeno je pretpostaviti da, unutar disperzija naznačenih karakteristika, ono nije izolovana posledica gore interpretiranog principa adsorpcije, već ipak delimično počiva i na aktivnosti njime uslovljenog, tzv. „indirektnog“ mehanizma, sačinjenog od tri naredne, sukcesivne faze (Di Natale i sar, 2007; Jung i sar, 2013; Parlayici i sar, 2015):

- Redukcije HCrO_4^- do Cr(III) - Ostvaruje se na račun oksidacije elektron donorskih grupa smeštenih na pozicijama susednim prvobitno „fiksiranim“ HCrO_4^- oksianjonima (direktna reakcija R8). Održivost ovog koraka, kako Hu i sar. (2009) navode odgovornog po pitanju nužnosti obezbeđivanja dugačkog vremenskog perioda za uravnoteženje sistema o kojima je reč (pad stope konverzije rezultat je postepenog smanjenja, sa jedne strane, koncentracije HCrO_4^- , a sa druge, broja mesta sposobnih da istoj doprinose (Park i sar, 2008)), može se pripisati postojanosti adsorpcije, na $\text{pH} \leq 3,00$, termodinamički nestabilnog HCrO_4^- oblika;
- Oslobađanja novoformljenih Cr^{3+} ($[(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+})$ i $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ vrsta u pozadinski rastvor (slika 30f) - Javlja se usled neusklađenosti naboja datih katjonskih formi sa protonovanim centrima dvaju oxMWCNT ;
- Akumulacije Cr^{3+} i $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ na površinama praćenih adsorbenata - Odvija se zahvaljujući uspostavljanju privlačnih elektrostatičkih interakcija na relaciji Cr(III) i određenih kiselih funkcionalnih grupa ili pak pojedinih segmenata konjugovanih grafenskih mreža nanocevi od interesa (direktna reakcija R9). Skok stepena usvajanja Cr(VI), zabeležen pri prelasku sa $\text{pH} \sim 2,00$ na $\text{pH} \sim 3,00$ obrazlaže se uporedim slabljenjem negativnog dejstva Cr(III)/ H^+ kompeticije za njima adekvatne, aktivne položaje.



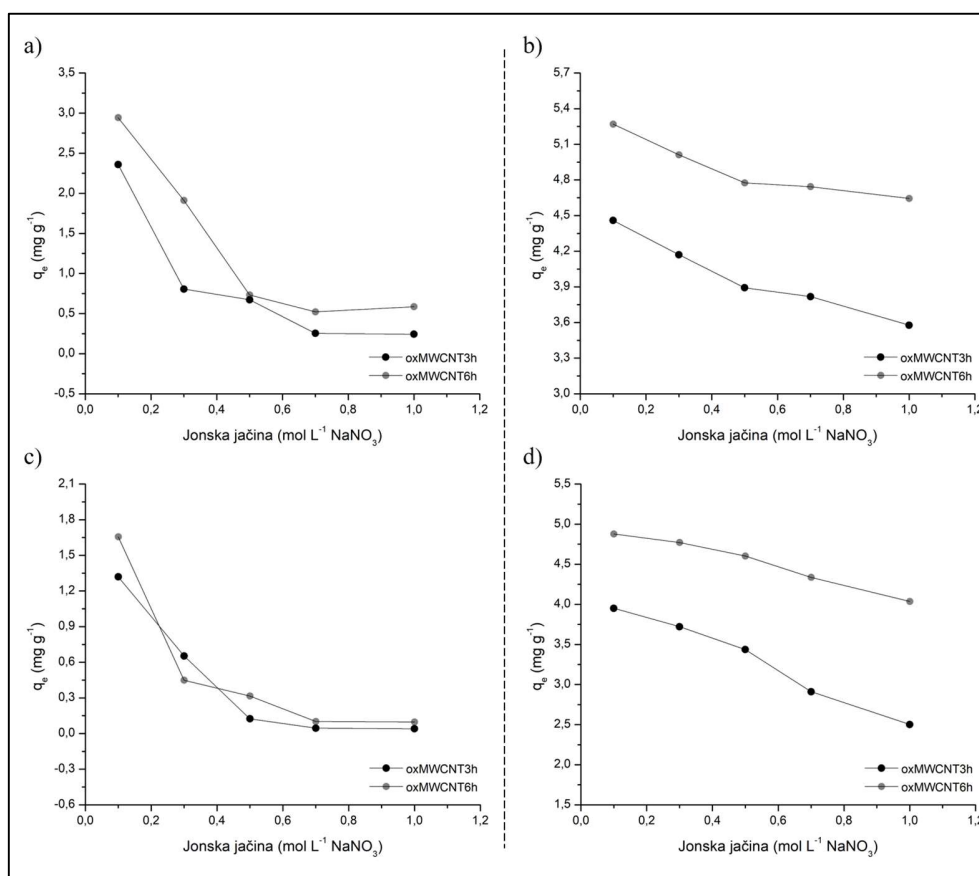
gde su: Cr^{n+} - dominantne katjonske vrste Cr(III) kada je $\text{pH} \leq 3,00$; $C_{CNT}-\text{O}_{ox}$ - oksidovane forme različitih adsorpcionih mesta uključenih u Cr(VI)/Cr(III) konverziju.

Dalji pad kiselosti sredine ($3,00 \leq \text{pH} \leq 8,00$) doprinosi intenzivizaciji procesa deprotonizacije i polarizacije (direktna reakcija R5), prouzrokujući na taj način postepeni rast gustine negativnog naelektrisanja na eksternim omotačima oxMWCNT3h i oxMWCNT6h , sada daleko nepovoljnijih električnih svojstava za neometani nastavak uklanjanja HCrO_4^- , kao i sve zastupljenijih NaCrO_4^-

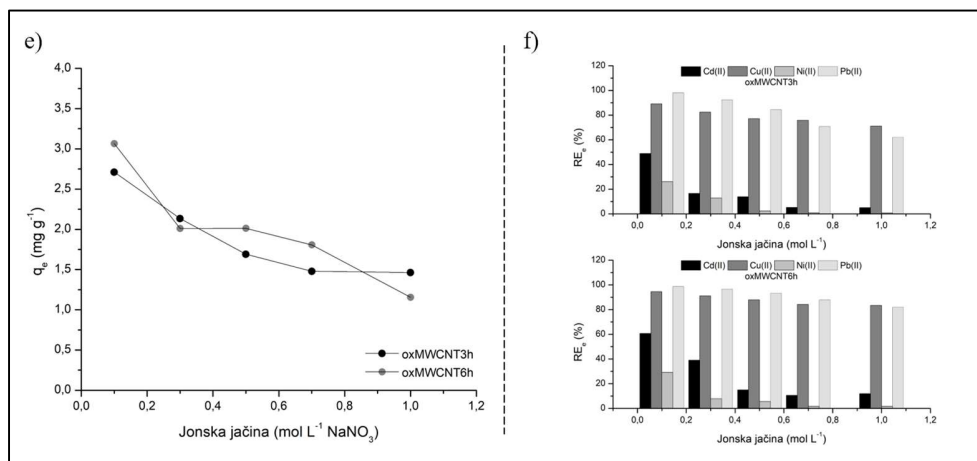
i, u odnosu na njih po naboju još nekompatibilnijih, CrO_4^{2-} anjona. Budući da se paralelno ovome i koncentracija protona unutar pozadinskih rastvora progresivno smanjuje, odigravanje prethodno opisanog „indirektnog“ mehanizma takođe biva onemogućeno. Ovde svakako ne treba zaboraviti ni na neminovnu pojavu nepoželjne kompeticije između triju istaknutih vrsta i sve prisutnijih OH^- jona (Kratochvil i sar, 1998; Ahmadvour i sar, 2014; Bayazit i Kerkez, 2014). Posledice navedenih promena jasno se vide kroz izračunate RE_e vrednosti, koje na $\text{pH} \sim 8,00$ iznose svega 4,77 i 4,45%.

4.2.5. Uticaj jonske jačine - faza IIb

Poput pH vrednosti, koncentracija elektrolita u pozadinskom rastvoru oformljavanih disperzija faktor je koji, u zavisnosti od ostalih svojstava matriksa, odnosno osobina interreagujućih parova, potencijalno igra vrlo važnu ulogu po pitanju kontrolisanja aktivnosti nanomaterijala od interesa. Identifikacijom odsustva ili pak, u slučaju njegovog prisustva, tumačenjem obrasca manifestacije ovakvog vida uslovljenosti otvara se mogućnost dodatnog rasvetljavanja mehanizma odgovornog za zabeleženo ponašanje ispitivanih adsorpcionih sistema. Vodeći se upravo iznetim činjenicama, predočavanom studijom obuhvaćeno je i određivanje obima, kao i uzroka evidentiranih posledica variranja jonske jačine tečnih faza na nivoe uklanjanja odabranih teških metala, a rezultati dobijeni sprovođenjem ove serije istraživanja prikazani su na slici 31 i u tabeli 17.



Slika 31. Uticaj jonske jačine na adsorpciju Cd(II) (a), Cu(II) (b), Ni(II) (c) i Pb(II) (d) na oxMWCNT3h i oxMWCNT6h



Nastavak slike 31. Uticaj jonske jačine na adsorpciju Cr(VI) na oxMWCNT3h i oxMWCNT6h (e) i poređenje dobijenih RE_e vrednosti za četiri grupisana dvovalentna metala (f)

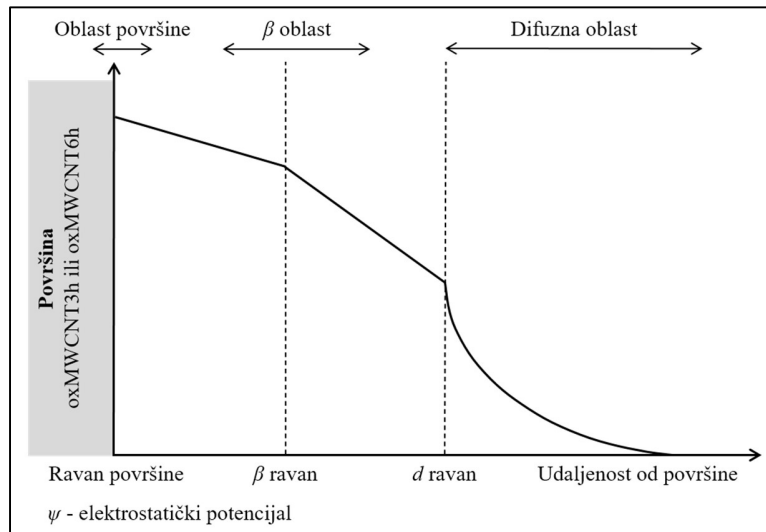
Tabela 17. Opsezi evidentiranih kapaciteta i efikasnosti adsorpcije Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) i Cr(VI) na oxMWCNT3h i oxMWCNT6h, obrazovani kao rezultat rasta jonske jačine pozadinskog rastvora

Adsorbat	oxMWCNT3h		oxMWCNT6h	
	q_e (mg g^{-1})	RE_e (%)	q_e (mg g^{-1})	RE_e (%)
Cd(II)	2,36 - 0,24	48,91 - 5,09	2,94 - 0,59	60,75 - 12,02
Cu(II)	4,46 - 3,58	89,18 - 71,13	5,27 - 4,66	94,51 - 83,51
Ni(II)	1,32 - 0,04	26,12 - 0,82	1,66 - 0,10	29,22 - 1,70
Pb(II)	3,95 - 2,50	98,06 - 62,10	4,88 - 4,04	98,62 - 82,00
Cr(VI)	2,71 - 1,46	50,66 - 27,35	3,07 - 1,15	51,07 - 19,28

Na osnovu grafički i broјčano priloženih podataka nedvosmisleno se uočava da je porast datog parametra sredine kroz sagledavane intervale, izuzimajući pojedine stagnacione segmente, praćen naglim ili umerenim padom stepena izdvajanja Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) i Cr(VI), i to bez obzira da li je u funkciji adsorbenta primenjivan oxMWCNT3h ili oxMWCNT6h (poredak RE_e vrednosti za skup navedenih elemenata, osim odstupanja na relaciji Cu(II) i Pb(II), i to isključivo u tačkama od 0,70 i/ili 1,00 $\text{mol L}^{-1} \text{NaNO}_3$, identičan je onima ustanovljenim ostalim tipovima realizovanih eksperimenata). Oslanjajući se na navode relevantnih literaturnih izvora i istovremeno imajući na umu indikacije veličina obrađenih pređašnjim potpoglavlјima, zabeleženi „gubitak“ učinkovitosti analiziranih nanomaterijala, preciznije opisan putem opsega sadržanih u tabeli 17, najverovatnije treba tražiti u pojavama protumačenim tekstem koji sledi.

Naime, izlaganjem razmatranih oxMWCNT, eksternih grafenskih zidova odlikovanih nabojem kontrolisanim pH vrednošću ispitivanih disperzija ($\text{pH} \neq \text{pH}_{\text{pzc}}$), medijumu kakav je vodeni rastvor NaNO_3 , na zajedničkoj granici interreagujućih faza obrazuju se dva sloja naelektrisanja suprotnog polariteta, po profilu strukturirana (krećući se od tela nanocevi) površinskom i na nju nalegajućom β oblašću (slika 32). Usled rasta koncentracije $\text{Na}^+/\text{NO}_3^-$ jona, pozicioniranih unutar β i, na većem

rastojanju smeštenog, difuznog regiona, elektrostatički potencijal u tački odgovarajućoj adsorpciji članova M(II) skupa i Cr(VI) biva redukovan (dolazi do ispoljavanja efekta zaklanjanja), a nivoi usvajanja istih otuda umanjani (López-Ramón i sar, 2003; Jiang i sar, 2010; Xu i Catalano, 2018). Osetljivost sistema od interesa na promene jonske jačine, takođe izazvana i kompeticijom između ispitivanih adsorbata i, govoreći iz ugla oxMWCNT, kontrajona istaknute soli ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$: NO_3^- ; $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$: Na^+), ukazuje da odabrani teški metali, ne gubeći nužno sopstvenu hidratacionu sferu, sa oxMWCNT3h i oxMWCNT6h pretežno grade tzv. spoljno-sferne komplekse, karakteristične za fizisorbovane vrste locirane na β ravni gore naznačenog dvosloja (Wu, 2007; Sheng i sar, 2010; Salam i sar, 2012). Povećanje učešća elektrolita negativno se odražava i na koeficijente aktiviteta Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) i Cr(VI), ograničavajući na taj način njihov transfer prema regionu u kojem je uspostavljanje privlačnih elektrostatičkih interakcija ostvarivo (Chen i Wang, 2006; Chen i sar, 2009). S obzirom na činjenicu da se, kada je reč o adsorpciji, proces aglomeracije uobičajeno smatra nepoželjnim, neophodno je još naglasiti da porast koncentracije NaNO_3 unutar pozadinskog rastvora pogoduje razvoju pomenutog, kontraproduktivnog fenomena, i to zahvaljujući kompresiji električnog dvosloja, odnosno postepenom povlačenju repulzivne elektrostatičke barijere naspram pojedinačnih ili pak već oformljenih grupacija nanocevi, tako da u izvesnom momentu stabilnost dispergovanih oxMWCNT postaje prvenstveno određena kinetičkom energijom gradivnih jedinica dvaju čvrstih faza (Metin i sar, 2011). Naposljetku, potrebno je konstatovati da prethodno izvedeni zaključci ne protivreče, već naprotiv dopunjuju i potkrepljuju one donete potpoglavljima 4.2.1. do 4.2.4.



Slika 32. Promena elektrostatičkog potencijala površina oxMWCNT3h i oxMWCNT6h izražena u funkciji udaljenosti od istih, a po pretpostavci koja odgovara tzv. modelu tri sloja (eng. Triple Layer Model) (prilagođeno iz Worch, 2012)

5. ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja date doktorske disertacije obuhvatao je ispitivanje adsorpcione aktivnosti oxMWCNT3h i oxMWCNT6h prilikom obrade jednokomponentnih vodenih sistema obogaćenih relativno niskim koncentracijama odabranih teških metala (Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ili Cr(VI); $C_0 \leq 5 \text{ mg L}^{-1}$), identifikaciju učešća i stepena eventualne uslovljenosti delotvornosti razmatranog tipa nanomaterijala vremenskim trajanjem realizovanog postupka modifikacije (3 ili 6 h), i najzad, individualnom ili uzajamnom interpretacijom različitih grupa raspoloživih podataka, formulisanje mehanizama odgovornih za evidentirano ponašanje interreagujućih parova od interesa. Postizanje postavljenih, upravo navedenih zadataka, ostvareno je kroz izvođenje prikladnih eksperimentalnih postupaka, i to najpre onih namenjenih sagledavanju relevantnih fizičko-hemijskih svojstava dvaju primenjivanih adsorbenata, a zatim i procedura osmišljenih za potrebe određivanja uticaja praćenih operativnih parametara na nivoe i obrasce izdvajanja ciljnih vrsta. Pozivajući se na sadržaj iznet u okviru poglavlja 4, oformljeni su zaključci predočavane studije, svodljivi na sledeće konstatacije:

- Upotrebljavani nanomaterijali predominantno egzistiraju u vidu dimenzionalno uporedivih i približno sfernih skupina, konstituisanih od neuniformno dugih, proizvoljno orijentisanih, cilindričnih, šupljih, zakrivljenih, međusobno upletenih, niskoslojnih i po prečnicima vrlo komparativnih nanocevi;
- Analizirani predstavnici oxMWCNT spadaju u mezoporozne i u datoj oblasti polidisperzne tvorevine, karakterisane, za standarde MWCNT, izrazito velikim specifičnim površinama, oslobođenim od uobičajeno zaostajalih nečistoća, a ujedno prožetim brojnim oštećenjima, pretežno upotpunjenim kiselim, kiseoničnim funkcionalnim grupama;
- Proučavane čvrste faze, sudeći na osnovu morfologije, elementarne kompozicije, termalne stabilnosti, profila i obima derivatizovanosti, električnog stanja, kao i teksturalnih osobina, mogu se držati za adekvatno prečišćene, uspešno funkcionalizovane i uopšte dosta slične, uz napomenu da se produženje trajanja koraka oksidacije sa 3 na 6 h ipak donekle pozitivno odražava na ukupan sadržaj kiseonikom bogatih mesta;
- Ravnotežni periodi unutar M(II) sistema, nezavisno o kojem od sučeljavanih parova je reč, nastupaju veoma brzo, već po isteku prvih 5 min, što indikuje da je za izdvajanje odabranih dvovalentnih metala prevashodno zaduženo delovanje fizisorpcije;
- Kinetički posmatrano, oxMWCNT3h i oxMWCNT6h daleko su neučinkovitiji kada ulogu uklanjanje vrste igra Cr(VI), budući da za okončavanje neravnotežnog stanja u navedenim okolnostima iziskuju čak 72, odnosno 96 h. Brzina adsorpcije tokom istaknutih vremenskih intervala trpi izvestan pad, upućujući na taj način da aktivnost dvaju oxMWCNT ka Cr(VI), izuzev uspostavljanja interakcija fizičkog porekla, uključuje i učešće još neke pojave;
- Adsorpcionu kinetiku Cr(VI) na ispitivanim adsorbentima najprikladnije opisuje jednačina Elovich-evog tipa, ukazujući da se na energetske heterogenim površinama oxMWCNT3h i oxMWCNT6h odigrava i određeni hemijski fenomen, nadležan za odgađanje stabilizacije procesa od interesa. Izvođenje smislenog modelovanja q/t zavisnosti u svim ostalim, M(II), slučajevima sprečeno je svedenošću zabeleženih krivih isključivo na ravnotežne oblasti;

- Rast C_0 odabranih teških metala gotovo po pravilu vodi skoku q_e i smanjenju RE_e vrednosti, i to zahvaljujući redukciji otpora transportu mase duž graničnog sloja konfrontiranih faza, odgovornoj za povećanje stepena zasićenosti, a otuda i slabljenje efikasnosti primenjenih oxMWCNT;
- Adsorpcione izoterme deset analiziranih sistema nalaze se u visokoj saglasnosti sa izrazima Freundlich-ovog, Langmuir-ovog, Dubinin-Radushkevich-evog i Temkin-ovog karaktera. Parametri datih funkcija obuhvaćeni su opsezima podesnim favorizabilnoj, elektrostatički podstaknutoj i egzotermnoj adsorpciji, odvijanoj na materijalima heterogeno koncipiranih površina;
- Adsorpcioni kapaciteti i afiniteti oxMWCNT prema članovima sagledavanog M(II) skupa formiraju naredne, identične trendove: $Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Ni(II)$ i $oxMWCNT6h > oxMWCNT3h$. Kada je reč o Cr(VI), prolongiranje realizovanog postupka modifikacije sa 3 na 6 h reflektuje se u značajnoj meri samo na poslednju od prethodno pomenutih veličina, konkretno po principu: $oxMWCNT6h > oxMWCNT3h$;
- Promena temperature, ukoliko se zanemari svega nekoliko izuzetka, ne remeti gore iznete obrasce, niti uzrokuje, ni u jednoj od razmatranih alternativa, tranziciju već ustanovljenih svojstava procesa od interesa. Idući od 25 ka 65°C, adsorpcioni kapaciteti oxMWCNT3h i oxMWCNT6h, u preovlađujućem broju varijeteta, bivaju unapređeni;
- Pouzdano identifikovanje relevantnih termodinamičkih pokazatelja onemogućeno je usled neprihvatljivo niskih R^2 faktora linearnih regresija, utvrđenih za konstruisane relacije van't Hoff-ovog tipa. Čineći izvestan kompromis po upravo navedenom pitanju, tri sistema ipak su podvrgnuta tumačenju, ali kako je i ovoga puta evidentiran niz neusaglašenosti prilikom poređenja eksperimentalno stečenih i teorijski obrađenih podataka, zaključcima baziranim na ΔG_{ads} , ΔH_{ads} i ΔS_{ads} treba pristupati sa visokom dozom opreza;
- Kiselost sredine, u slučaju svih praćenih metala, preuzima izuzetno veliku odgovornost za ispoljavanu aktivnost oxMWCNT3h i oxMWCNT6h. Naime, rast pH vrednosti, kroz čitav analizirani opseg dotične skale, pod uslovom da njihovo odsustvo to ne sprečava, pozitivno se manifestuje na stepene izdvajanja elemenata iz M(II) kategorije. Sa druge strane, nivoi uklanjanja Cr(VI) pokazuju istaknuti oblik ponašanja isključivo do pH ~3,00, nakon čega svedoče u prilog kontinualnog pada obima adsorpcije;
- Zabeleženi profili q_e/pH zavisnosti ispitivanih M(II) postavki saglasni su sa konstatacijom da se usvajanje datih vrsta primarno odigrava usled dejstva fizisorpcije, indikujući pritom i da je nastupanje iste prevashodno posledica razvoja privlačnih elektrostatičkih interakcija između kompatibilnih formi ciljnih adsorbata i jonizovanih ili permanentno polarizovanih kiseoničnih funkcionalnih grupa, zastupljenih na površinama oxMWCNT;
- Govoreći iz ugla Cr(VI) sistema, očitani q_e/pH odnosi upućuju na učešće nešto složenijeg adsorpcionog mehanizma, odlikovanog ne samo prisustvom neposrednog, fizički vođenog „vezivanja“ $HCrO_4^-$ oksianjona na protonovanim i elektrofilnim mestima oxMWCNT3h i oxMWCNT6h, već karakterisanog i pojavom veoma sporog koraka redukcione konverzije,

okonačavanog akumulacijom novonastalih Cr(III) jona na kiselim, reaktivnim centrima, kao i na pojedinim segmentima konjugovanih grafenskih mreža nanocevi od interesa;

- Povećanje jonske jačine pozadinskog rastvora, bez obzira na koji od razmatranih metala se deluje, negativno se odražava na učinkovitost primenjivanih oxMWCNT. Ovakav odgovor analiziranih materijala na skok navedenog faktora sredine, prouzrokovan intenzivizacijom uspostavljanja nekolicine nepoželjnih procesa, dodatno daje na snazi gore iznetoj tvrdnji o dominantnosti fizisorpcije, prvenstveno ostvarivane, sudeći na osnovu upravo rezimiranih i podataka stečenih prilikom određivanja uticaja pH vrednosti, po principu spoljno-sfernog kompleksiranja.

Naposletku, moguće je izvesti uopšten zaključak da oxMWCNT3h i oxMWCNT6h poseduju visok potencijal za prečišćavanje vodenih medijuma opterećenih relativno niskim koncentracijama Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ili Cr(VI), uslovljen, a samim tim i unaprediv odgovarajućim izborom vremenskog trajanja sprovedenog postupka oksidacije. Takođe, ovde je još važno konstatovati da ustanovljeni obrasci ponašanja dvaju oxMWCNT pod različitim, opravdano je reći vrlo značajnim i u smislu obuhvaćenih odnosa i opsega veoma retko obrađivanim, a opet relevantnim operativnim parametrima, upotpunjeni identifikovanim adsorpcionim mehanizmima, pružaju inicijalni orijentir za postepeno podizanje upotrebe sagledavanih tvorevina na nivo približniji industrijskom, ali i za modifikovanje metoda njihove sinteze u smeru dobijanja čvrstih faza superiornijih svojstava. Ipak, ne treba smetnuti sa uma da je postizanje pomaka na prvopomenutom polju, izuzev raspoloživošću saznanja predočenih datom doktorskom disertacijom, usko povezano i sa isplativošću proizvodnje, efikasnošću separacije, kao i učinkovitošću oxMWCNT u slučaju tretmana realnih, kompleksnijih vodenih matriksa, dakle trima oblastima u okviru kojih je i dalje neophodno ulagati mnogo truda.

6. LITERATURA

1. Abdel-Ghani, N. T., El-Chaghaby, G. A., & Helal, F. S. (2015). Individual and competitive adsorption of phenol and nickel onto multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Advanced Research*, 6(3), 405–415. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2014.06.001>;
2. Ahmadpour, A., Eftekhari, N., & Ayati, A. (2014). Performance of MWCNTs and a low-cost adsorbent for Chromium(VI) ion removal. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 4, 171–178. <https://doi.org/10.1007/s40097-014-0119-9>;
3. Akpor, O. B., Ohiobor, G. O., & Olaolu, T. D. (2014). Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation. *Advances in Bioscience and Bioengineering*, 2(4), 37–43. <https://doi.org/10.11648/j.abb.20140204.11>;
4. Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>;
5. Al-Ghouti, M. A., Al-Kaabi, M. A., Ashfaq, M. Y., & Da'ana, D. A. (2019). Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 28, 222–239. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.001>;
6. Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019a). Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019, 6730305. <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>;
7. Ali, I., Peng, C., Lin, D., Saroj, D. P., Naz, I., Khan, Z. M., Sultan, M., & Ali, M. (2019b). Encapsulated green magnetic nanoparticles for the removal of toxic Pb²⁺ and Cd²⁺ from water: Development, characterization and application. *Journal of Environmental Management*, 234, 273–289. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.112>;
8. Almeida, J. C., Cardoso, C. E. D., Tavares, D. S., Freitas, R., Trindade, T., Vale, C., & Pereira, E. (2019). Chromium removal from contaminated waters using nanomaterials – A review. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 118, 277–291. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.005>;
9. Alothman, Z. A. (2012). A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 5(12), 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>;
10. Anastopoulos, I., & Kyzas, G. Z. (2016). Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? *Journal of Molecular Liquids*, 218, 174–185. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.059>;
11. Anzar, N., Hasan, R., Tyagi, M., Yadav, N., & Narang, J. (2020). Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science. *Sensors International*, 1, 100003. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2020.100003>;

12. Aqel, A., El-Nour, K. M. M. A., Ammar, R. A. A., & Al-Warthan, A. (2012). Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(1), 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.022>;
13. Awasthi, K., Srivastava, A., & Srivastava, O. N. (2005). Synthesis of Carbon Nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(10), 1616–1636. <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.407>;
14. Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, 3039817. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>;
15. Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>;
16. Banks, C. E., & Compton, R. G. (2006). New electrodes for old: from carbon nanotubes to edge plane pyrolytic graphite. *Analyst*, 131(1), 15–21. <https://doi.org/10.1039/b512688f>;
17. Bassyouni, M., Mansi, A. E., Elgabry, A., Ibrahim, B. A., Kassem, O. A., & Alhebeshy, R. (2020). Utilization of carbon nanotubes in removal of heavy metals from wastewater: a review of the CNTs' potential and current challenges. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 126(1), 38. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3211-7>;
18. Bayazit, Ş. S., & Kerkez, Ö. (2014). Hexavalent chromium adsorption on superparamagnetic multi-wall carbon nanotubes and activated carbon composites. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(11), 2725–2733. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.02.007>;
19. Belin, T., & Epron, F. (2005). Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering: B*, 119(2), 105–118. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.046>;
20. Ben-Ali, S., Souissi-Najar, S., & Ouederni, A. (2017). Comments on “Comments on ‘Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal.’” *Journal of Cleaner Production*, 154, 269–275. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.170>;
21. Bernal, V., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. (2018). Physicochemical Properties of Activated Carbon: Their Effect on the Adsorption of Pharmaceutical Compounds and Adsorbate–Adsorbent Interactions. *C – Journal of Carbon Research*, 4(4), 62. <https://doi.org/10.3390/c4040062>;
22. Birch, M. E., Ruda-Eberenz, T. A., Chai, M., Andrews, R., & Hatfield, R. L. (2013). Properties that Influence the Specific Surface Areas of Carbon Nanotubes and Nanofibers. *Annals of Occupational Hygiene*, 57(9), 1148–1166. <https://doi.org/10.1093/annhyg/met042>;

23. Blázquez, G., Martín-Lara, M. A., Tenorio, G., & Calero, M. (2011). Batch biosorption of lead(II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, *168*(1), 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.059>;
24. Bohli, T., Villaescusa, I., & Ouederni, A. (2013). Comparative Study of Bivalent Cationic Metals Adsorption Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) on Olive Stones Chemically Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, *4*(4), 1000158. <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000158>;
25. Borhade, A. V., Kshirsagar, T. A., Dholi, A. G., & Agashe, J. A. (2015). Removal of Heavy Metals Cd²⁺, Pb²⁺, and Ni²⁺ From Aqueous Solutions Using Synthesized Azide Cancrinite, Na₈[AlSiO₄]₆(N₃)_{2.4}(H₂O)_{4.6}. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *60*(3), 586–593. <https://doi.org/10.1021/je500698x>;
26. Bose, S., Khare, R. A., & Moldenaers, P. (2010). Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: A critical review. *Polymer*, *51*(5), 975–993. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.01.044>;
27. Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucherova, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., & Gupta, V. K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *148*, 702–712. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>;
28. Chen, C., & Wang, X. (2006). Adsorption of Ni(II) from Aqueous Solution Using Oxidized Multiwall Carbon Nanotubes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *45*(26), 9144–9149. <https://doi.org/10.1021/ie060791z>;
29. Chen, C., Hu, J., Shao, D., Li, J., & Wang, X. (2009). Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni(II) and Sr(II). *Journal of Hazardous Materials*, *164*(2–3), 923–928. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.089>;
30. Chernyak, S. A., Ivanov, A. S., Strokova, N. E., Maslakov, K. I., Saviolov, S. V., & Lunin, V. V. (2016). Mechanism of Thermal Defunctionalization of Oxidized Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C*, *120*(31), 17465–17474. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05178>;
31. Chiodarelli, N., Richard, O., Bender, H., Heyns, M., De Gendt, S., Groeseneken, G., & Vereecken, P. M. (2012). Correlation between number of walls and diameter in multiwall carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition. *Carbon*, *50*(5), 1748–1752. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.020>;
32. Chowdhury, S., & Saha, P. (2011). Adsorption Kinetic Modeling of Safranin onto Rice Husk Biomatrix Using Pseudo-first- and Pseudo-second-order Kinetic Models:

- Comparison of Linear and Non-linear Methods. *Clean – Soil, Air, Water*, 39(3), 274–282. <https://doi.org/10.1002/clen.201000170>;
33. Crini, G., & Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33(4), 399–447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>;
 34. Dabrowski, A. (2001). Adsorption – from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1–3), 135–224. [https://doi.org/10.1016/s0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(00)00082-8);
 35. De La Puente, G., Pis, J. J., Menéndez, J. A., & Grange, P. (1997). Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 43(2), 125–138. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00060-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00060-0);
 36. Dehghani, M. H., Taher, M. M., Bajpai, A. K., Heibati, B., Tyagi, I., Asif, M., Agarwal, S., & Gupta, V. K. (2015). Removal of noxious Cr (VI) ions using single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 279, 344–352. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.151>;
 37. Di Natale, F., Lancia, A., Molino, A., & Musmarra, D. (2007). Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char. *Journal of Hazardous Materials*, 145(3), 381–390. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.028>;
 38. Doke, K. M., & Khan, E. M. (2013). Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 12, 25–44. <https://doi.org/10.1007/s11157-012-9273-z>;
 39. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Jorio, A. (2004). Unusual Properties and Structure of Carbon Nanotubes. *Annual Review of Materials Research*, 34, 247–278. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.34.040203.114607>;
 40. Dungen, P., Schlögl, R., & Heumann, S. (2018). Non-linear thermogravimetric mass spectrometry of carbon materials providing direct speciation separation of oxygen functional groups. *Carbon*, 130, 614–622. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.047>;
 41. Eatemadi, A., Daraee, H., Karimkhanloo, H., Kouhi, M., Zarghami, N., Akbarzadeh, A., Abasi, M., Hanifehpour, Y., & Joo, S. W. (2014). Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 393. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-393>;
 42. El-Khaiary, M. I., & Malash, G. F. (2011). Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy*, 105(3–4), 314–320. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.005>;
 43. Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., & Órfão, J. J. M. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37(9), 1379–1389. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9);

44. Fiyadh, S. S., AlSaadi, M. A., Jaafar, W. Z., AlOmar, M. K., Fayaed, S. S., Mohd, N. S., Hin, L. S., & El-Shafie, A. (2019). Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. *Journal of Cleaner Production*, 230, 783–793. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.154>;
45. Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>;
46. Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>;
47. Gerente, C., Lee, V. K. C., Le Cloirec, P., & McKay, G. (2007). Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption—Mechanisms and Models Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(1), 41–127. <https://doi.org/10.1080/10643380600729089>;
48. Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *Journal of the Chemical Society*, 32, 3973–3993. <https://doi.org/10.1039/jr9600003973>;
49. Goertzen, S. L., Thériault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C., & Andreas, H. A. (2010). Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48(4), 1252–1261. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.050>;
50. Guo, X., & Wang, J. (2019). A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 288, 111100. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111100>;
51. Gupta, N., Gupta, S. M., & Sharma, S. K. (2019). Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications. *Carbon Letters*, 29, 419–447. <https://doi.org/10.1007/s42823-019-00068-2>;
52. Hauke, F., & Hirsch, A. (2010). Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes. U D. M. Guldi & N. Martín (Eds.), *Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications* (1st ed., pp. 135–198). WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. <https://doi.org/10.1002/9783527629930.ch6>;
53. Herranz, M. Á., & Martín, N. (2010). Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes. U D. M. Guldi & N. Martín (Eds.), *Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications* (1st ed., pp. 103–134). WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. <https://doi.org/10.1002/9783527629930.ch5>;

54. Hilding, J., Grulke, E. A., Zhang, Z. G., & Lockwood, F. (2003). Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 24(1), 1–41. <https://doi.org/10.1081/DIS-120017941>;
55. Hirsch, A. (2002). Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *A Journal of the German Chemical Society*, 41(11), 1853–1859. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020603\)41:11<1853::AID-ANIE1853>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020603)41:11<1853::AID-ANIE1853>3.0.CO;2-N);
56. Hirsch, A., & Vostrowsky, O. (2005). Functionalization of Carbon Nanotubes. U A. D. Schlüter (Ed.), *Functional Molecular Nanostructures. Topics in Current Chemistry* (1st ed., pp. 193–237). Springer, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/b98169>;
57. Ho, Y. S., Ng, J. C. Y., & McKay, G. (2000). KINETICS OF POLLUTANT SORPTION BY BIOSORBENTS: REVIEW. *Separation and Purification Methods*, 29(2), 189–232. <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>;
58. Horsfall, M., & Spiff, A. I. (2005). Effects of temperature on the sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass. *Electronic Journal of Biotechnology*, 8(2), 162–169. <https://doi.org/10.2225/vol8-issue2-fulltext-4>;
59. Hu, J., Chen, C., Zhu, X., & Wang, X. (2009). Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 1542–1550. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.058>;
60. Hur, J., Shin, J., Yoo, J., & Seo, Y. S. (2015). Competitive Adsorption of Metals onto Magnetic Graphene Oxide: Comparison with Other Carbonaceous Adsorbents. *Scientific World Journal*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/836287>;
61. Ibrahim, K. S. (2013). Carbon nanotubes—properties and applications: a review. *Carbon Letters*, 14(3), 131–144. <https://doi.org/10.5714/CL.2013.14.3.131>;
62. Ihsanullah, I., Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, M. J., Nasser, M. S., Khraisheh, M., & Atieh, M. A. (2016). Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*, 157, 141–161. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.039>;
63. Inglezakis, V. J., & Pouloupoulos, S. G. (2006). 2 – Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis. U V. J. Inglezakis & S. G. Pouloupoulos (Eds.), *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications* (1st ed., pp. 31–56). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044452783-7/50002-1>;
64. Ismail, A. F., Goh, P. S., Tee, J. C., Sanip, S. M., & Aziz, M. (2008). A REVIEW OF PURIFICATION TECHNIQUES FOR CARBON NANOTUBES. *Nano*, 3(3), 127–143. <https://doi.org/10.1142/S1793292008000927>;
65. Jahangiri, M., Kiani, F., Tahermansouri, H., & Rajabalinezhad, A. (2015). The removal of lead ions from aqueous solutions by modified multi-walled carbon nanotubes with 1-isatin-3-thiosemicarbazone. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.010>;

66. Jain, M., Garg, V. K., Kadirvelu, K., & Sillanpää, M. (2016). Adsorption of heavy metals from multi-metal aqueous solution by sunflower plant biomass-based carbons. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(2), 493–500. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0855-5>;
67. Jasper, E. E., Ajibola, V. O., & Onwuka, J. C. (2020). Nonlinear regression analysis of the sorption of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions onto an agro-waste derived activated carbon. *Applied Water Science*, 10(6), 132. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01218-y>;
68. Jeon, I.-Y., Chang, D. W., Kumar, N. A., & Baek, J.-B. (2011). Functionalization of Carbon Nanotubes. U S. Yellampalli (Ed.), *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites* (pp. 91–110). London: IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/18396>;
69. Jiang, J., Xu, R. K., & Li, S. Z. (2010). Effect of Ionic Strength and Mechanism of Cu(II) Adsorption by Goethite and γ -Al₂O₃. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(12), 5547–5552. <https://doi.org/10.1021/jc100271u>;
70. Joselevich, E., Dai, H., Liu, J., Hata, K., & Windle, A. H. (2007). Carbon Nanotube Synthesis and Organization. U A. Jorio, G. Dresselhaus, & M. S. Dresselhaus (Eds.), *Carbon Nanotubes. Topics in Applied Physics* (Vol. 111, pp. 101–165). Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-72865-8_4;
71. Joseph, L., Jun, B. M., Jang, M., Park, C. M., Muñoz-Senmache, J. C., Hernández-Maldonado, A. J., Heyden, A., Yu, M., & Yoon, Y. (2019). Removal of contaminants of emerging concern by metal-organic framework nanoadsorbents: A review. *Chemical Engineering Journal*, 369, 928–946. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.173>;
72. Jung, C., Heo, J., Han, J., Her, N., Lee, S. J., Oh, J., Ryu, J., & Yoon, Y. (2013). Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 106, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.12.028>;
73. Kanyó, T., Kónya, Z., Kukovecz, Á., Berger, F., Dékány, I., & Kiricsi, I. (2004). Quantitative Characterization of Hydrophilic–Hydrophobic Properties of MWNTs Surfaces. *Langmuir*, 20(5), 1656–1661. <https://doi.org/10.1021/la035702r>;
74. Kim, S. D., Kim, J. W., Im, J. S., Kim, Y. H., & Lee, Y. S. (2007). A comparative study on properties of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) modified with acids and oxyfluorination. *Journal of Fluorine Chemistry*, 128(1), 60–64. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2006.10.010>;
75. Kim, S. W., Kim, T., Kim, Y. S., Choi, H. S., Lim, H. J., Yang, S. J., & Park, C. R. (2012). Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. *Carbon*, 50(1), 3–33. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.011>;
76. Kingston, C. T., & Simard, B. (2003). Fabrication of Carbon Nanotubes. *Analytical Letters*, 36(15), 3119–3145. <https://doi.org/10.1081/AL-120026564>;

77. Komatsu, N., & Wang, F. (2010). A Comprehensive Review on Separation Methods and Techniques for Single-Walled Carbon Nanotubes. *Materials*, 3(7), 3818–3844. <https://doi.org/10.3390/ma3073818>;
78. Kończyk, J., Źarska, S., & Ciesielski, W. (2019). Adsorptive removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes functionalised by selenophosphoryl groups: Kinetic, mechanism, and thermodynamic studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 575, 271–282. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.058>;
79. Kopinke, F. D., Georgi, A., & Goss, K. U. (2018). Comment on “Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solution: A critical review, published by Tran et al. [Water Research 120, 2017, 88–116].” *Water Research*, 129, 520–521. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.055>;
80. Kosa, S. A., Al-Zhrani, G., & Abdel Salam, M. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.044>;
81. Kragulj, M., Tričković, J., Kukovecz, Á., Jović, B., Molnar, J., Rončević, S., Kónya, Z., & Dalmacija, B. (2015). Adsorption of chlorinated phenols on multiwalled carbon nanotubes. *RSC Advances*, 5(32), 24920–24929. <https://doi.org/10.1039/c5ra03395k>;
82. Kratochvil, D., Pimentel, P., & Volesky, B. (1998). Removal of Trivalent and Hexavalent Chromium by Seaweed Biosorbent. *Environmental Science and Technology*, 32(18), 2693–2698. <https://doi.org/10.1021/es971073u>;
83. Kukovecz, Á., Kónya, Z., Nagaraju, N., Willems, I., Tamási, A., Fonseca, A., Nagy, J. B., & Kiricsi, I. (2000). Catalytic synthesis of carbon nanotubes over Co, Fe and Ni containing conventional and sol–gel silica–aluminas. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(13), 3071–3076. <https://doi.org/10.1039/b002331k>;
84. Kumari, P., Alam, M., & Siddiqi, W. A. (2019). Usage of nanoparticles as adsorbents for waste water treatment: An emerging trend. *Sustainable Materials and Technologies*, 22, e00128. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00128>;
85. Largette, L., & Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>;
86. Lavagna, L., Nisticò, R., Musso, S., & Pavese, M. (2021). Functionalization as a way to enhance dispersion of carbon nanotubes in matrices: a review. *Materials Today Chemistry*, 20, 100477. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100477>;
87. Lazzarini, A., Piovano, A., Pellegrini, R., Agostini, G., Rudić, S., Lamberti, C., & Groppo, E. (2016). Graphitization of activated carbons: a molecular-level investigation by INS,

- DRIFT, XRD and Raman techniques. *Physics Procedia*, 85, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.076>;
88. Li, B. (2012). Characterization of Pore Structure and Surface Chemistry of Activated Carbons – A Review. *Fourier Transform - Materials Analysis*. <https://doi.org/10.5772/37460>;
89. Li, Q., Yu, J., Zhou, F., & Jiang, X. (2015). Synthesis and characterization of dithiocarbamate carbon nanotubes for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 482, 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.06.034>;
90. Lima, É. C., Adebayo, M. A., & Machado, F. M. (2015). Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. U C. P. Bergmann & F. M. Machado (Eds.), *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications. Carbon Nanostructures* (1st ed., pp. 33–69). Springer, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1>;
91. Lima, E. C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J. C., & Anastopoulos, I. (2019). A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 273, 425–434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>;
92. Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>;
93. Lin, L., Qiu, W., Wang, D., Huang, Q., Song, Z., & Chau, H. W. (2017). Arsenic removal in aqueous solution by a novel Fe-Mn modified biochar composite: Characterization and mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 144, 514–521. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.063>;
94. Liu, X., Wang, M., Zhang, S., & Pan, B. (2013). Application potential of carbon nanotubes in water treatment: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 25(7), 1263–1280. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60161-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60161-2);
95. Liu, Y. (2008). New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 320(1–3), 275–278. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.01.032>;
96. Liu, Y., & Shen, L. (2008). From Langmuir Kinetics to First- and Second-Order Rate Equations for Adsorption. *Langmuir*, 24(20), 11625–11630. <https://doi.org/10.1021/la801839b>;
97. López-Ramón, V., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., & Radovic, L. R. (2003). Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbons. *Carbon*, 41(10), 2020–2022. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00184-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00184-2);

98. Lu, F., & Astruc, D. (2018). Nanomaterials for removal of toxic elements from water. *Coordination Chemistry Reviews*, 356, 147–164. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.003>;
99. Lucaci, A. R., Bulgariu, D., Popescu, M. C., & Bulgariu, L. (2020). Adsorption of Cu(II) Ions on Adsorbent Materials Obtained from Marine Red Algae *Callithamnion corymbosum* sp. *Water*, 12(2). <https://doi.org/10.3390/w12020372>;
100. Ma, P. C., Siddiqui, N. A., Marom, G., & Kim, J. K. (2010). Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(10), 1345–1367. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>;
101. Maitlo, H. A., Kim, K. H., Kumar, V., Kim, S., & Park, J. W. (2019). Nanomaterials-based treatment options for chromium in aqueous environments. *Environment International*, 130, 104748. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.020>;
102. Marczewski, A. W. (2010). Analysis of Kinetic Langmuir Model. Part I: Integrated Kinetic Langmuir Equation (IKL): A New Complete Analytical Solution of the Langmuir Rate Equation. *Langmuir*, 26(19), 15229–15238. <https://doi.org/10.1021/la1010049>;
103. Menéndez, J. A. (2018). Electrical Charge Distribution on Carbon Surfaces as a Function of the pH and Point of Zero Charge. An Approximate Solution. *Research & Development in Material Science*, 8(5), 8–11. <https://doi.org/10.31031/rdms.2018.08.000697>;
104. Metin, C. O., Lake, L. W., Miranda, C. R., & Nguyen, Q. P. (2011). Stability of aqueous silica nanoparticle dispersions. *Journal of Nanoparticle Research*, 13, 839–850. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0085-1>;
105. Mobasherpour, I., Salahi, E., & Ebrahimi, M. (2014). Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(6), 792–801. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.09.006>;
106. Mobasherpour, I., Salahi, E., & Pazouki, M. (2012). Comparative of the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(4), 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.12.022>;
107. Monthieux, M., Serp, P., Flahaut, E., Razafinimanan, M., Laurent, C., Peigney, A., Bacsá, W., & Broto, J.-M. (2010). Introduction to Carbon Nanotubes. U B. Bhushan (Ed.), *Springer Handbook of Nanotechnology* (3rd ed., pp. 47–101). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-02525-9>;
108. Mubarak, N. M., Sahu, J. N., Abdullah, E. C., Jayakumar, N. S., & Ganesan, P. (2015). Microwave assisted multiwall carbon nanotubes enhancing Cd(II) adsorption capacity in aqueous media. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.005>;

109. Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., & Sreekanth, T. V. M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 8, 199–216. <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>;
110. Nandi, B. K., Goswami, A., & Purkait, M. K. (2009). Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 387–395. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.110>;
111. Nasir, A. M., Goh, P. S., Abdullah, M. S., Ng, B. C., & Ismail, A. F. (2019). Adsorptive nanocomposite membranes for heavy metal remediation: Recent progresses and challenges. *Chemosphere*, 232, 96–112. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.174>;
112. Obinna, I. B., & Ebere, E. C. (2019). A Review: Water pollution by heavy metal and organic pollutants: Brief review of sources, effects and progress on remediation with aquatic plants. *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*, 2(3), 5–38. <https://doi.org/10.24200/amecj.v2.i03.66>;
113. Ohnishi, M., Shiga, T., & Shiomi, J. (2017). Effects of defects on thermoelectric properties of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 95, 155405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.155405>;
114. Oickle, A. M., Goertzen, S. L., Hopper, K. R., Abdalla, Y. O., & Andreas, H. A. (2010). Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon*, 48(12), 3313–3322. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.004>;
115. Ouyang, D., Zhuo, Y., Hu, L., Zeng, Q., Hu, Y., & He, Z. (2019). Research on the Adsorption Behavior of Heavy Metal Ions by Porous Material Prepared with Silicate Tailings. *Minerals*, 9(5), 291. <https://doi.org/10.3390/min9050291>;
116. Paradise, M., & Goswami, T. (2007). Carbon nanotubes – Production and industrial applications. *Materials and Design*, 28(5), 1477–1489. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.03.008>;
117. Park, D., Yun, Y. S., Kim, J. Y., & Park, J. M. (2008). How to study Cr(VI) biosorption: Use of fermentation waste for detoxifying Cr(VI) in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 136(2–3), 173–179. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.039>;
118. Parlayici, S., Eskizeybek, V., Avci, A., & Pehlivan, E. (2015). Removal of chromium (VI) using activated carbon-supported-functionalized carbon nanotubes. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 5, 255–263. <https://doi.org/10.1007/s40097-015-0156-z>;
119. Pashai Gatabi, M., Milani Moghaddam, H., & Ghorbani, M. (2016). Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.087>;

120. Pendergast, M. M., & Hoek, E. M. V. (2011). A review of water treatment membrane nanotechnologies. *Energy and Environmental Science*, 4(6), 1946–1971. <https://doi.org/10.1039/c0ee00541j>;
121. Perez-Aguilar, N. V., Diaz-Flores, P. E., & Rangel-Mendez, J. R. (2011). The adsorption kinetics of cadmium by three different types of carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 364(2), 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.024>;
122. Piccin, J. S., Cadaval, T. R. S., de Pinto, L. A. A., & Dotto, G. L. (2017). Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. U A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, & H. E. Reynel-Ávila (Eds.), *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification* (1st ed., pp. 19–51). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_2;
123. Plazinski, W., Rudzinski, W., & Plazinska, A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1–2), 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>;
124. Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće („Sl. list SRJ“, br. 42/98 i 44/99 i „Sl. glasnik RS“, br. 28/2019);
125. Premkumar, T., Mezzenga, R., & Geckeler, K. E. (2012). Carbon Nanotubes in the Liquid Phase: Addressing the Issue of Dispersion. *Small*, 8(9), 1299–1313. <https://doi.org/10.1002/smll.201101786>;
126. Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 10(5), 716–724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>;
127. Qu, X., Alvarez, P. J. J., & Li, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*, 47(12), 3931–3946. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.058>;
128. Rafique, M., Hajra, S., Tahir, M. B., Gillani, S. S. A., & Irshad, M. (2022). A review on sources of heavy metals, their toxicity and removal technique using physico-chemical processes from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(11), 16772–16781. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18638-9>;
129. Rahman, Z., & Singh, V. P. (2019). The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(419). <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7528-7>;
130. Rangabhashiyam, S., Anu, N., Giri Nandagopal, M. S., & Selvaraju, N. (2014). Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 398–414. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.014>;

131. Ren, X., Chen, C., Nagatsu, M., & Wang, X. (2011). Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. *Chemical Engineering Journal*, 170, 395–410. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.045>;
132. Rennhofer, H., & Zanghellini, B. (2021). Dispersion State and Damage of Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers by Ultrasonic Dispersion: A review. *Nanomaterials*, 11(6), 1469. <https://doi.org/10.3390/nano11061469>;
133. Renu, Agarwal, M., & Singh, K. (2017). Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7(4), 387–419. <https://doi.org/10.2166/wrd.2016.104>;
134. Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., & Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>;
135. Ricordel, S., Taha, S., Cisse, I., & Dorange, G. (2001). Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling. *Separation and Purification Technology*, 24(3), 389–401. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00139-3](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00139-3);
136. Roginsky, S., & Zeldovich, Y. B. (1934). The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 1, 554;
137. Roy, S. P. (2010). OVERVIEW OF HEAVY METALS AND AQUATIC ENVIRONMENT WITH NOTES ON THEIR RECOVERY. *The Ecoscan*, 4, 235–240;
138. Ruthven, D. M. (2006). Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids. U H. G. Karge (Ed.), *Adsorption and Diffusion. Molecular Sieves* (1st ed., Vol. 7, pp. 1–43). Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3829_007;
139. Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., & Fard, N. E. (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32, 787–799. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7>;
140. Saha, P., & Chowdhury, S. (2011). Insight Into Adsorption Thermodynamics. U M. Tadashi (Ed.), *Thermodynamics* (1st ed., pp. 349–365). InTech. <https://doi.org/10.5772/13474>;
141. Saifuddin, N., Raziah, A. Z., & Junizah, A. R. (2013). Carbon Nanotube: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *Journal of Chemistry*, 2013, 676815. <https://doi.org/10.1155/2013/676815>;
142. Salam, M. A., Al-Zhrani, G., & Kosa, S. A. (2012). Simultaneous removal of copper(II), lead(II), zinc(II) and cadmium(II) from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes. *Comptes Rendus Chimie*, 15, 398–408. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.01.013>;

143. Santhosh, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Jeong, S. K., Grace, A. N., & Bhatnagar, A. (2016). Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, *306*, 1116–1137. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.053>;
144. Sarkar, B., Mandal, S., Tsang, Y. F., Kumar, P., Kim, K.-H., & Ok, Y. S. (2018). Designer carbon nanotubes for contaminant removal in water and wastewater: A critical review. *Science of the Total Environment*, *612*, 561–581. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.132>;
145. Sarma, G. K., Gupta, S. Sen, & Bhattacharyya, K. G. (2019). Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, *26*, 6245–6278. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-04093-y>;
146. Schönherr, J., Buchheim, J. R., Scholz, P., & Adelhelm, P. (2018). Boehm Titration Revisited (Part I): Practical Aspects for Achieving a High Precision in Quantifying Oxygen-Containing Surface Groups on Carbon Materials. *C – Journal of Carbon Research*, *4*(2), 21. <https://doi.org/10.3390/c4020021>;
147. Sen Gupta, S., & Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, *162*(1–2), 39–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004>;
148. Shafique, U., Ijaz, A., Salman, M., Zaman, W., Jamil, N., Rehman, R., & Javaid, A. (2012). Removal of arsenic from water using pine leaves. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *43*(2), 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.10.006>;
149. Sheng, G., Li, J., Shao, D., Hu, J., Chen, C., Chen, Y., & Wang, X. (2010). Adsorption of copper(II) on multiwalled carbon nanotubes in the absence and presence of humic or fulvic acids. *Journal of Hazardous Materials*, *178*(1–3), 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.084>;
150. Simonin, J. P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, *300*, 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>;
151. Sisto, T. J., Zakharov, L. N., White, B. M., & Jasti, R. (2016). Towards pi-extended cycloparaphenylenes as seeds for CNT growth: investigating strain relieving ring-openings and rearrangements. *Chemical Science*, *7*, 3681–3688. <https://doi.org/10.1039/c5sc04218f>;
152. Sun, W.-L., Xia, J., & Shan, Y.-C. (2014). Comparison kinetics studies of Cu(II) adsorption by multi-walled carbon nanotubes in homo and heterogeneous systems: Effect of nano-SiO₂. *Chemical Engineering Journal*, *250*, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.094>;
153. Sun, X., Liu, X., Yang, B., Xu, L., & Yu, S. (2015). Functionalized chrysotile nanotubes with mercapto groups and their Pb(II) and Cd(II) adsorption properties in aqueous

- solution. *Journal of Molecular Liquids*, 208, 347–355. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.04.060>;
154. Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>;
155. Tan, X., Fang, M., Chen, C., Yu, S., & Wang, X. (2008). Counterion effects of nickel and sodium dodecylbenzene sulfonate adsorption to multiwalled carbon nanotubes in aqueous solution. *Carbon*, 46(13), 1741–1750. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.07.023>;
156. Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy Metals Toxicity and the Environment. *Experientia Supplementum*, 101, 133–164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6;
157. 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 and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>;
158. Tofigh, M. A., & Mohammadi, T. (2011). Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.008>;
159. Togue Kanga, F. (2019). Modeling adsorption mechanism of paraquat onto Ayous (*Triplochiton scleroxylon*) wood sawdust. *Applied Water Science*, 9(1). <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0879-3>;
160. Tran, H. N., You, S.-J., Hosseini-Bandegharaei, A., & Chao, H.-P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>;
161. Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje („Sl. glasnik RS“, br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016);
162. Vardhan, K. H., Kumar, P. S., & Panda, R. C. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>;
163. Vareda, J. P., Valente, A. J. M., & Durães, L. (2019). Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *Journal of Environmental Management*, 246, 101–118. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126>;
164. Vilardi, G., Mpouras, T., Dermatas, D., Verdone, N., Polydera, A., & Di Palma, L. (2018). Nanomaterials application for heavy metals recovery from polluted water: The combination of nano zero-valent iron and carbon nanotubes. Competitive adsorption non-linear modeling. *Chemosphere*, 201, 716–729. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.032>;

165. Villacorta, V., Barrero, C. A., Turrión, M. B., Lafuente, F., Greneche, J. M., & García, K. E. (2020). Removal of As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , and Hg^{2+} ions from aqueous solutions by pure and co-precipitated akaganeite nanoparticles: adsorption kinetics studies. *RSC Advances*, *10*(70), 42688–42698. <https://doi.org/10.1039/d0ra08075f>;
166. Wang, H., Zhou, A., Peng, F., Yu, H., & Yang, J. (2007). Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II). *Journal of Colloid and Interface Science*, *316*(2), 277–283. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.075>;
167. Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, *390*, 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>;
168. Wang, J., Li, Z., Li, S., Qi, W., Liu, P., Liu, F., Ye, Y., Wu, L., Wang, L., & Wu, W. (2013). Adsorption of Cu(II) on Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes in the Presence of Hydroxylated and Carboxylated Fullerenes. *PLoS One*, *8*(8), 0072475. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0072475>;
169. Wepasnick, K. A., Smith, B. A., Schrote, K. E., Wilson, H. K., Diegelmann, S. R., & Fairbrother, D. H. (2011). Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon*, *49*(1), 24–36. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.034>;
170. Wildgoose, G. G., Abiman, P., & Compton, R. G. (2009). Characterising chemical functionality on carbon surfaces. *Journal of Materials Chemistry*, *19*(28), 4875–4886. <https://doi.org/10.1039/b821027f>;
171. Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. Berlin, Boston: De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110240238>;
172. Wu, C.-H. (2007). Studies of the equilibrium and thermodynamics of the adsorption of Cu^{2+} onto as-produced and modified carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, *311*(2), 338–346. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.077>;
173. Xu, J., Cao, Z., Zhang, Y., Yuan, Z., Lou, Z., Xu, X., & Wang, X. (2018). A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. *Chemosphere*, *195*, 351–364. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.061>;
174. Xu, T., & Catalano, J. G. (2018). Effects of Ionic Strength on Arsenate Adsorption at Aluminum Hydroxide–Water Interfaces. *Soil Systems*, *2*(1), 2010001. <https://doi.org/10.3390/soils2010001>;
175. Yadav, V. B., Gadi, R., & Kalra, S. (2019). Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review. *Journal of Environmental Management*, *232*, 803–817. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.120>;

176. Yang, S., Li, J., Shao, D., Hu, J., & Wang, X. (2009). Adsorption of Ni(II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.003>;
177. Yu, F., Wu, Y., Ma, J., & Zhang, C. (2013). Adsorption of lead on multi-walled carbon nanotubes with different outer diameters and oxygen contents: Kinetics, isotherms and thermodynamics. *Journal of Environmental Sciences*, 25(1), 195–203. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60023-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60023-0);
178. Zeino, A., Abulkibash, A., Khaled, M., & Atieh, M. (2014). Bromate Removal from Water Using Doped Iron Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotubes (CNTS). *Journal of Nanomaterials*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/561920>;
179. Zhang, G., Liu, H., Liu, R., & Qu, J. (2009). Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe–Mn binary oxide/water interface. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2–3), 820–825. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.137>;
180. Zhang, J. (2019). Physical insights into kinetic models of adsorption. *Separation and Purification Technology*, 229, 115832. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115832>;
181. Zhang, Y., Shao, D., Yan, J., Jia, X., Li, Y., Yu, P., & Zhang, T. (2016a). The pore size distribution and its relationship with shale gas capacity in organic-rich mudstone of Wufeng-Longmaxi Formations, Sichuan Basin, China. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 1(3), 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2016.08.002>;
182. Zhang, Y., Wu, B., Xu, H., Liu, H., Wang, M., He, Y., & Pan, B. (2016b). Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment. *NanoImpact*, 3–4, 22–39. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2016.09.004>;
183. Zhang, Z., & Smoczynski, L. (n.d.). Water Supply Lesson 8 - Adsorption. Water Harmony Erasmus+. Dostupno na: <https://www.coursehero.com/file/114483844/Water-Supply-Lesson-8-Adsorptionpdf/>. Pristupljeno: 16. 3. 2023;
184. Zhao, W. S., Fu, K., Wang, D. W., Li, M., Wang, G., & Yin, W. Y. (2019). Mini-review: Modeling and Performance Analysis of Nanocarbon Interconnects. *Applied Sciences*, 9(11), 2174. <https://doi.org/10.3390/app9112174>;
185. Zhao, X.-H., Jiao, F.-P., Yu, J.-G., Xi, Y., Jiang, X.-Y., & Chen, X.-Q. (2015). Removal of Cu(II) from aqueous solutions by tartaric acid modified multi-walled carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 476, 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.03.016>;
186. Zhu, M., Zhu, L., Wang, J., Yue, T., Li, R., & Li, Z. (2017). Adsorption of Cd(II) and Pb(II) by *in situ* oxidized Fe₃O₄ membrane grafted on 316L porous stainless steel filter tube and its potential application for drinking water treatment. *Journal of Environmental Management*, 196, 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.073>;

187. Zhu, Y., Fan, W., Zhou, T., & Li, X. (2019). Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms. *Science of the Total Environment*, 678, 253–266. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.416>.

BIOGRAFIJA

Marko Šolić rođen je 30. 8. 1990. u Šibeniku (Republika Hrvatska). Osnovnu školu Jovan Jovanović Zmaj završio je u Sremskoj Kamenici, da bi zatim pohađao Prirodno-matematički smer gimnazije Isidora Sekulić u Novom Sadu. Studije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, upisao je 2009. godine, a zvanje Diplomirani analitičar zaštite životne sredine stekao 2013. Iste godine upisuje master akademske studije, a nakon odbrane master rada pod nazivom „Uticaj pH vrednosti na adsorpciju odabranih metala na amino funkcionalizovanom višeslojnom ugljeničnom nanomaterijalu“ stiče zvanje Master analitičar zaštite životne sredine.



Doktorske akademske studije zaštite životne sredine, pod mentorstvom prof. dr Snežane Matetić, započeo je 2014. godine, da bi od 2015, kao stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, bio uključen u naučno-istraživački rad. U zvanje istraživača pripravnika izabran je 2017, a potom u istraživača saradnika 2020. godine. Autor je i koautor sedam radova publikovanih u časopisima od međunarodnog značaja, kao i četrnaest radova i saopštenja objavljenih na nacionalnim i međunarodnim konferencijama. Pored istraživačkog rada, tokom doktorskih studija bio je uključen i u realizovanje vežbi iz predmeta Opasan otpad, Čvrst otpad, Hemijska tehnologija, Degradacija zemljišta i Projektovanje procesa tretmana vode za piće.

Ovaj Obrazac čini sastavni deo doktorske disertacije, odnosno dokorskog umetničkog projekta koji se brani na Univerzitetu u Novom Sadu. Popunjen Obrazac ukoristi iz teksta doktorske disertacije, odnosno dokorskog umetničkog projekta.

Plan tretmana podataka

Naziv projekta/istraživanja
Adsorpciono ponašanje odabranih teških metala na oksidovanim višeslojnim ugljeničnim nanocevima
Naziv institucije/institucija u okviru kojih se sprovodi istraživanje
Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu
Naziv programa u okviru kog se realizuje istraživanje
Doktorske akademske studije zaštite životne sredine Istraživanja obuhvaćena ovom doktorskom disertacijom, u periodu od 2015. do 2019. godine, sprovedena su kao deo projekta „Unapređenje tehnologija i remedijacije sedimenta u cilju zaštite voda“ (TR37004), finansiranog od strane Ministarstva nauke, prosvete i tehnološkog razvoja Republike Srbije, da bi od 2019. bila realizovana u okviru programa pod brojem: 451-03-9/2021-14/200125, raspisanog od strane prethodno navedenog ministarstva.
1. Opis podataka
1.1. Vrsta studije <i>Ukratko opisati tip studije u okviru koje se podaci prikupljaju</i> <u>Doktorska disertacija, eksperimentalna studija</u>
1.2. Vrste podataka <input checked="" type="radio"/> a) kvantitativni <input checked="" type="radio"/> b) kvalitativni
1.3. Način prikupljanja podataka a) ankete, upitnici, testovi b) kliničke procene, medicinski zapisi, elektronski zdravstveni zapisi v) genotipovi: navesti vrstu _____ g) administrativni podaci: navesti vrstu _____ d) uzorci tkiva: navesti vrstu _____ <input checked="" type="radio"/> đ) snimci, fotografije: navesti vrstu - <u>pregledne fotografije i mikrografski snimci ispitivanih nanomaterijala</u>

Ⓔ) tekst: navesti vrstu - pregled naučne literature

ž) mapa: navesti vrstu _____

Ⓕ) ostalo: opisati - laboratorijski eksperimenti i instrumentalne analize

1.4. Format podataka, upotrebljene skale, količina podataka

1.4.1. Upotrebljeni softver i format datoteke:

Ⓐ) Excel fajl, datoteka .xlsx, .csv

b) SPSS fajl, datoteka _____

Ⓥ) PDF fajl, datoteka .pdf

g) Tekst fajl, datoteka _____

Ⓓ) JPG fajl, datoteka .jpg, .png

Ⓓ) Ostalo, datoteka .opj

1.4.2. Broj zapisa (kod kvantitativnih podataka)

a) broj varijabli 12

b) broj merenja (ispitanika, procena, snimaka i sl.) 1000-1050

1.4.3. Ponovljena merenja

Ⓐ) da

b) ne

Ukoliko je odgovor da, odgovoriti na sledeća pitanja:

a) vremenski razmak između ponovljenih mera je definisan primenjenom metodom

b) varijable koje se više puta mere odnose se na koncentracije teških metala zaostale u tečnoj fazi

v) nove verzije fajlova koji sadrže ponovljena merenja su imenovane kao inkorporirane u postojeće fajlove

Napomene: _____

Da li formati i softver omogućavaju deljenje i dugoročnu validnost podataka?

Ⓐ) Da

b) Ne

Ako je odgovor ne, obrazložiti _____

2. Prikupljanje podataka

2.1. Metodologija za prikupljanje/generisanje podataka

2.1.1. U okviru kog istraživačkog nacrta su podaci prikupljeni?

Ⓐ) eksperiment, navesti tip - šaržni laboratorijski eksperimenti namenjeni ispitivanju uticaja različitih operativnih parametara na adsorpcionu učinkovitost oxMWCNT3h i oxMWCNT6h prema Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ili Cr(VI), tj. identifikovanju mehanizama odgovornih za nastupanje i odigravanje procesa od interesa

b) korelaciono istraživanje, navesti tip - modelovanje adsorpcione kinetike i ravnotežnih adsorpcionih izoterma, kao i linearne regresione analize relacija Van't Hoff-ovog tipa

v) analiza teksta, navesti tip - prikupljanje literaturnih podataka

g) ostalo, navesti šta _____

2.1.2. Navesti vrste mernih instrumenata ili standarde podataka specifičnih za određenu naučnu disciplinu (ako postoje).

analitička vaga, ultrazvučno kupatilo, mešalica sa termostatom, pH-metar, skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM-EDS), transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (FT-IR), termalna gravimetrijska analiza kuplovanana sa masenom spektrometrijom (TGA-MS), analizator specifične površine (BET), masena spektrometrija sa indukovanom kuplovanom plazmom (ICP-MS)

2.2. Kvalitet podataka i standardi

2.2.1. Tretman nedostajućih podataka

a) Da li matrica sadrži nedostajuće podatke? Da Ne

Ako je odgovor da, odgovoriti na sledeća pitanja:

a) Koliki je broj nedostajućih podataka? _____

b) Da li se korisniku matrice preporučuje zamena nedostajućih podataka? Da Ne

v) Ako je odgovor da, navesti sugestije za tretman zamene nedostajućih podataka

2.2.2. Na koji način je kontrolisan kvalitet podataka? Opisati

Kvalitet podataka je kontrolisan i evaluiran na osnovu statističke analize i procene dobijenih rezultata, odbacivanjem ekstremnih rezultata merenja i upoređivanjem eksperimentalno dobijenih rezultata i teorijskih podataka

2.2.3. Na koji način je izvršena kontrola unosa podataka u matricu?

Kontrola unosa podataka u matricu je realizovana putem statističke kontrole izvedenog rezultata

3. Tretman podataka i prateća dokumentacija

3.1. Tretman i čuvanje podataka

3.1.1. Podaci će biti deponovani u Repozitorijum doktorskih disertacija na Univerzitetu u Novom Sadu

3.1.2. URL adresa <https://cris.uns.ac.rs/searchDissertations.jsf>

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Da li će podaci biti u otvorenom pristupu?

a) Da

b) Da, ali posle embarga koji će trajati do _____

v) Ne

Ako je odgovor ne, navesti razlog _____

3.1.5. Podaci neće biti deponovani u repozitorijum, ali će biti čuvani.

Obrazloženje

3.2. Metapodaci i dokumentacija podataka

3.2.1. Koji standard za metapodatke će biti primenjen _____

3.2.1. Navesti metapodatke na osnovu kojih su podaci deponovani u repozitorijum.

Ako je potrebno, navesti metode koje se koriste za preuzimanje podataka, analitičke i proceduralne informacije, njihovo kodiranje, detaljne opise varijabli, zapisa itd.

3.3. Strategija i standardi za čuvanje podataka

3.3.1. Do kog perioda će podaci biti čuvani u repozitorijumu? _____

3.3.2. Da li će podaci biti deponovani pod šifrom? Da Ne

3.3.3. Da li će šifra biti dostupna određenom krugu istraživača? Da Ne

3.3.4. Da li se podaci moraju ukloniti iz otvorenog pristupa posle izvesnog vremena? Da Ne

Obrazložiti

4. Bezbednost podataka i zaštita poverljivih informacija

Ovaj odeljak MORA biti popunjen ako vaši podaci uključuju lične podatke koji se odnose na učesnike u istraživanju. Za druga istraživanja treba takođe razmotriti zaštitu i sigurnost podataka.

4.1. Formalni standardi za sigurnost informacija/podataka

Istraživači koji sprovode ispitivanja s ljudima moraju da se pridržavaju Zakona o zaštiti podataka o ličnosti (https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html) i odgovarajućeg institucionalnog kodeksa o akademskom integritetu.

4.1.1. Da li je istraživanje odobreno od strane etičke komisije? Da Ne

Ako je odgovor Da, navesti datum i naziv etičke komisije koja je odobrila istraživanje

4.1.2. Da li podaci uključuju lične podatke učesnika u istraživanju? Da Ne

Ako je odgovor da, navedite na koji način ste osigurali poverljivost i sigurnost informacija vezanih za ispitanike:

- a) Podaci nisu u otvorenom pristupu
- b) Podaci su anonimizirani
- v) Ostalo, navesti šta

5. Dostupnost podataka

5.1. Podaci će biti

- a) javno dostupni
- b) dostupni samo uskom krugu istraživača u određenoj naučnoj oblasti
- v) zatvoreni

Ako su podaci dostupni samo uskom krugu istraživača, navesti pod kojim uslovima mogu da ih koriste:

Uz prethodnu komunikaciju i pismeno odobrenje vlasnika podataka _____

Ako su podaci dostupni samo uskom krugu istraživača, navesti na koji način mogu pristupiti podacima:

Dobijanjem šifre od vlasnika podataka za pristup podacima koji su pohranjeni na Re-
pozitorijumu Univerziteta u Novom Sadu _____

5.2. Navesti licencu pod kojom će prikupljeni podaci biti arhivirani.

Autorstvo-nekomercijalno _____

6. Uloge i odgovornost

6.1. Navesti ime i prezime i mejl adresu vlasnika (autora) podataka

Marko Šolić; e-mail: marko.solic@dh.uns.ac.rs _____

6.2. Navesti ime i prezime i mejl adresu osobe koja održava matricu s podacima

Marko Šolić; e-mail: marko.solic@dh.uns.ac.rs _____

6.3. Navesti ime i prezime i mejl adresu osobe koja omogućuje pristup podacima drugim istraživačima

Marko Šolić; e-mail: marko.solic@dh.uns.ac.rs _____