

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ



Александар М. Ђорђевић

**АДСОРПЦИЈА ДЕРИВАТА БЕНЗЕНА ИЗ
ВОДЕНИХ РАСТВОРА НА АКТИВНОМ УГЉУ
ДОБИЈЕНОМ ОД КОКОСОВЕ ЉУСКЕ И
ПРАЋЕЊЕ ЗАОСТАЛИХ ДЕРИВАТА
ПРИМЕНОМ НОВОСИНТЕТИСАНИХ
СЕНЗОРА НАНОКОМПОЗИТНОГ ГРАФЕН-
ОКСИДА**

Докторска дисертација

Београд, 2025

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY

Aleksandar M. Đorđević

**ADSORPTION OF BENZENE DERIVATIVES
FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON COCONUT
SHELL-DERIVED ACTIVATED CARBON AND
MONITORING OF RESIDUAL COMPOUNDS
USING NEWLY SYNTHESIZED GRAPHENE
OXIDE NANOCOMPOSITE SENSORS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025

Ментори:**1) Др Дубравка Релић**

Ванредни професор, Универзитет у Београду – Хемијски факултет

2) Др Далибор Станковић

Ванредни професор, Универзитет у Београду – Хемијски факултет

Чланови комисије:

Др Драган Манојловић

Редовни професор, Универзитет у Београду – Хемијски факултет

Др Дубравка Релић

Ванредни професор, Универзитет у Београду – Хемијски факултет

Др Далибор Станковић

Ванредни професор, Универзитет у Београду – Хемијски факултет

Др Милица Марчета Канински

Научни саветник, Институт за општу и физичку хемију ад Београд

Др Јадранка Миликић

Виши научни сарадник, Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

Датум одбране: _____

Захвалница

Наслов докторске дисертације:

Адсорпција деривата бензена из водених раствора на активном угљу добијеном од кокосове љуске и праћење заосталих деривата применом новосинтетисаних сензора нанокмпозитног графен-оксида

Сажетак:

Нитробензен (NB) и 1,3-динитробензен (DNB) су представници нитроароматичних једињења која се масовно користе у хемијској индустрији, пре свега за синтезу боја, експлозива, пестицида и фармацеутских једињења. Као последица индустријских активности, ове супстанце доспевају у животну средину, где, услед своје стабилности и слабе биоразградивости, представљају упорне органске загађиваче са израженим токсичним и потенцијално канцерогеним дејством. У циљу њиховог ефикасног уклањања и детекције, у оквиру ове дисертације испитана је адсорпциона способност активног угља добијеног од кокосове љуске (CSDAC), као и примена новосинтетисаних нанокмпозита CuAg/rGO и CoAg/rGO за електрохемијску детекцију ових једињења. Адсорпциони процеси су праћени кроз кинетичке и термодинамичке параметре, а подаци су обрађени коришћењем више изотермских модела: Лангмирове, Фројндлихове, Темкинове и Дубинин-Радушкевичеве, уз одговарајуће кинетичке моделе. Резултати су показали висок капацитет CSDAC за уклањање NB и DNB, као и термодинамичку погодност процеса. Физичко-хемијска карактеризација материјала извршена је применом SEM, EDX, FTIR, XRD, BET и UV/VIS метода. Електрохемијска карактеризација нанокмпозита обухватила је примену цикличне волтаметрије и електрохемијске импедансне спектроскопије. Развијени електрохемијски сензори показали су добру осетљивост: CoAg/rGO електрода достигла је границу детекције за NB од 6,36 μM , док иста није одређена за CuAg/rGO. За DNB су утврђене следеће границе детекције: 2,21 μM (CuAg/rGO) у опсегу 5–50 μM и 17,32 μM у опсегу 200–600 μM ; док су за CoAg/rGO вредности износиле 2,47 μM (5–50 μM) и 5,25 μM (100–500 μM). Резултати истраживања потврђују да оба испитивана приступа – адсорпциони и електрохемијски – представљају поуздане и применљиве методе за анализу, праћење и уклањање нитроароматичних једињења из воде.

Кључне речи: Нитробензен, 1,3-динитробензен, биоугаљ, адсорпција, кинетички модел, изотермски модел, биметалне наночестице, редуковани графен оксид, електрохемијска детекција, загађење воде

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Хемија животне средине, Аналитичка хемија

Title:

Adsorption of benzene derivatives from aqueous solutions on coconut shell-derived activated carbon and monitoring of residual compounds using newly synthesized graphene oxide nanocomposite sensors

Abstract:

Nitrobenzene (NB) and 1,3-dinitrobenzene (DNB) are representatives of nitroaromatic compounds widely used in the chemical industry, primarily for the synthesis of dyes, explosives, pesticides, and pharmaceutical substances. As a consequence of industrial activities, these substances enter the environment, where they persist due to their stability and low biodegradability, thus representing persistent organic pollutants with pronounced toxic and potentially carcinogenic effects. In order to enable their efficient removal and detection, this dissertation investigated the adsorption capacity of coconut shell-derived activated carbon (CSDAC), as well as the application of newly synthesized CuAg/rGO and CoAg/rGO nanocomposites for the electrochemical detection of these compounds. The adsorption processes were analyzed through kinetic and thermodynamic parameters, and the data were interpreted using several isotherm models: Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin–Radushkevich, along with appropriate kinetic models. The results confirmed the high adsorption capacity of CSDAC for NB and DNB and favorable thermodynamic behavior of the process. Physicochemical characterization of the materials was performed using SEM, EDX, FTIR, XRD, BET, and UV/VIS methods. Electrochemical characterization of the nanocomposites included cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The developed electrochemical sensors exhibited good sensitivity: the CoAg/rGO electrode achieved a detection limit of 6.36 μM for NB, while the corresponding value for CuAg/rGO was not determined. For DNB, the following detection limits were recorded: 2.21 μM (CuAg/rGO) within the 5–50 μM range and 17.32 μM within the 200–600 μM range; for CoAg/rGO, the values were 2.47 μM (5–50 μM) and 5.25 μM (100–500 μM). The research results confirm that both investigated approaches – adsorption and electrochemical – represent reliable and applicable methods for the analysis, monitoring and removal of nitroaromatic compounds from aqueous environments.

Key words: Nitrobenzene, dinitrobenzene, biochar, adsorption, kinetic model, isotherm model, bimetallic nanoparticles, reduced graphene oxide, electrochemical sensing, water pollution

Scientific field: Chemistry

Field of research: Environmental Chemistry, Analytical Chemistry

Садржај

1	ОПШТИ ДЕО	1
1.1	Физичка и хемијска својства нитробензена и 1,3-динитробензена.....	2
1.2	Нитробензен и 1,3-динитробензен у животној средини	3
1.2.1	Порекло и извори загађења	3
1.2.2	Присуство NB и DNB у води	3
1.3	Утицај нитробензена и 1,3-динитробензена на здравље људи.....	4
1.3.1	Ризик по здравље људи.....	5
1.4	Методе уклањања нитроароматичних загађивача.....	6
1.4.1	Адсорпција.....	7
1.4.1.1	Адсорпционе изотерме.....	8
1.4.1.1.1	Лангмирова изотерма.....	8
1.4.1.1.2	Фројндлихова изотерма	8
1.4.1.1.3	Темкинова изотерма	9
1.4.1.1.4	Дубинин-Радушкевичева изотерма	9
1.4.1.1.5	ВЕТ изотерма.....	10
1.4.1.2	Кинетички модели адсорпције	11
1.4.1.3	Модел псеудо-првог реда.....	11
1.4.1.4	Модел псеудо-другог реда.....	11
1.4.1.5	Еловичев модел.....	12
1.4.1.6	Модел међучестичне дифузије.....	12
1.5	Методе карактеризације материјала.....	13
1.5.1	Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектроскопијом	13
1.5.2	Трансмисиони електронски микроскоп	15
1.5.3	Рендгенска дифракциона анализа.....	16
1.5.4	Фотоелектронска спектроскопија X-зрака	17
1.5.5	Раманска спектроскопија.....	18
1.5.6	Инфрацрвена спектроскопија са Фуриеовом трансформацијом	19
1.6	Електрохемијске методе.....	20
1.6.1	Циклична волтаметрија	20

1.6.2	Електрохемијска импедансна спектроскопија	25
1.7	<i>BET анализа</i>	25
2	ЦИЉ РАДА	27
3	ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	29
3.1	<i>Наноконтропозити CoAg/rGO и CuAg/rGO</i>	30
3.1.1	Хемикалије.....	30
3.1.2	Синтеза наноконтропозита CoAg/rGO и CuAg/rGO	30
3.1.3	Карактеризација наноконтропозита CoAg/rGO и CuAg/rGO	31
3.1.4	Електрохемијска мерења	32
3.2	<i>Активни угаљ од кокосове љуске</i>	32
3.2.1	Карактеризација активног угља од кокосове љуске	32
3.2.1.1	Одређивање садржаја влаге	33
3.2.1.2	Одређивање садржаја пепела.....	33
3.2.1.3	Одређивање јодног броја	34
3.2.1.4	Одређивање рН воденог екстракта угља	35
3.2.2	Адсорпција NB и DNB на активном угљу од кокосове љуске	35
3.2.2.1	Кинетика адсорпције на активном угљу.....	36
3.2.2.2	Изотерме	36
3.2.2.3	Термодинамичка студија.....	37
4	РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	38
4.1	<i>Физичко-хемијска карактеризација активног угља добијеног из кокосове љуске</i>	39
4.1.1	Рендгенска дифракциона анализа и Раманска спектроскопија	39
4.1.2	Скенирајућа електронска микроскопија	39
4.1.3	BET анализа	40
4.1.4	Садржај пепела.....	41
4.1.5	Садржај влаге.....	42
4.1.6	Јодни број.....	42
4.1.7	рН.....	42
4.2	<i>Карактеризација наноконтропозита CoAg/rGO и CuAg/rGO</i>	43
4.3	<i>Електрохемијска мерења</i>	47
4.3.1	Импеданса.....	48

4.4	<i>Одређивање нитробензена</i>	49
4.4.1	CoAg/rGO електрода	49
4.4.2	CuAg/rGO електрода	50
4.4.3	Оптимизација услова мерења.....	51
4.4.3.1	Утицај брзине поларизације	51
4.4.3.2	Утицај pH.....	53
4.4.3.3	Одређивање границе детекције нитробензена	54
4.4.3.4	Утицај ометајућих супстанци на одређивање нитробензена.....	56
4.4.4	Адсорпција нитробензена и 1,3-динитробензена на композите	56
4.4.5	Стабилност електрода.....	57
4.4.6	Електрохемијска детекција нитробензена у реалним узорцима.....	58
4.5	<i>Одређивање 1,3-динитробензена</i>	63
4.5.1	CoAg/rGO електрода	63
4.5.2	CuAg/rGO електрода	63
4.5.3	Оптимизација услова мерења.....	64
4.5.3.1	Утицај брзине поларизације	64
4.5.3.2	Утицај pH.....	65
4.5.3.3	Одређивање границе детекције 1,3-динитробензена.....	66
4.5.3.4	Утицај ометајућих супстанци	67
4.5.4	Одређивање 1,3-динитробензена у реалним узорцима	68
4.6	<i>Испитивање адсорпционе способности активног угља добијеног карбонизацијом кокосове љуске</i>	73
4.6.1	Утицај количине адсорбенса.....	73
4.6.2	Утицај pH вредности.....	78
4.6.3	Кинетика адсорпције NB и DNB на активном угљу од кокосове љуске.....	83
4.6.4	Изотерме адсорпције NB и DNB на активном угљу од љуске кокоса	86
4.6.5	Термодинамичка студија.....	91
4.6.6	Адсорпција NB и DNB под динамичким условима и у смеси.....	92
4.7	<i>Процена ризика</i>	94
5	ЗАКЉУЧАК	95
6	ЛИТЕРАТУРА	98

7	БИОГРАФИЈА	107
	Изјава о ауторству.....	109
	Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....	110
	Изјава о коришћењу	111

ЛИСТА СКРАЋЕНИЦА

NB – нитробензен (*енг. Nitrobenzene*).

DNB – 1,3-динитробензен (*енг. 1,3-dinitrobenzene*).

TNT – тринитротолуен

NOAEL — највиша експериментално утврђена доза или концентрација хемикалије при којој није уочен никакав штетни ефекат код испитиваних организама (*енг. No Observed Adverse Effect Level*).

LOAEL — најнижа концентрација или доза при којој је примећен први статистички или биолошки значајан штетан ефекат (*енг. Lowest Observed Adverse Effect Level*).

ROS – реактивне кисеоничне врсте (*енг. Reactive Oxygen Species*)

ДНК – дезоксирибонуклеинска киселина

US EPA – Агенције за заштиту животне средине САД (*енг. United State of Environmental Protection Agency*)

WHO – Светска здравствена организација (*енг. World Health Organisation*)

GO/COFs – композит графен-оксида и ковалентне органске мрежне структуре (*енг. graphene oxide/covalent organic frameworks*).

CSDAC – активни угаљ добијен пиролизом и активацијом љуске кокоса (*енг. Coconut Shell-derived activated carbon*)

BET – Брунер-Емет-Телеров метод (*енг. Brunauer-Emmett-Teller*)

PFO – модел псеудо-првог реда (*енг. pseudo first order*).

PSO – модел псеудо-другог реда (*енг. pseudo second order*).

IPD – модел међучестичне дифузије (*енг. intraparticle diffusion model*).

SEM/EDX – скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектроскопијом (*енг. Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*).

ТЕМ – трансмисиона електронска микроскопија (*енг. Transmission electron microscopy*).

STEM – скенирајући трансмисиони електронски микроскоп (*енг. Scanning Transmission Electron Microscope*)

XRD – рендгенска дифракција (*енг. X-ray Diffraction*).

XPS – фотоелектронска спектроскопија X-зрачења (*енг. X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

FTIR – Инфрацрвена спектроскопија са Фуриеовом трансформацијом (*енг. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*).

ICP-OES – индуктивно спрегнута плазма – оптичка емисиона спектрометрија (*енг. Inductively coupled plasma - Optical Emission Spectrometry*).

CV – Циклична волтаметрија (*енг. Cyclic voltammetry*).

EIS – електрохемијска импедансна спектроскопија (*енг. Electrochemical Impedance Spectroscopy*).

UV/VIS спектроскопија (*енг. Ultraviolet-visible spectroscopy*)

IUPAC – Међународна унија за чисту и примењену хемију (*енг. International Union for Pure and Applied Chemistry, IUPAC*)

LOD – граница детекције (*енг. Limit of detection*)

GCE – електрода од стакластог угљеника (*енг. Glassy Carbon Electrode*)

SCE – zasiћена каломелова електрода (*енг. Saturated Calomel Electrode*)



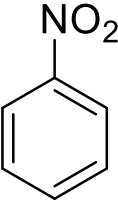
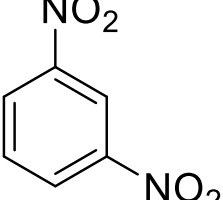
1 ОПШТИ ДЕО

Контаминација воде ароматичним органским једињењима представља један од озбиљних еколошких изазова савременог доба, услед њихове изражене токсичности, постојаности у животној средини и способност да изазову озбиљне здравствене последице. Међу овим једињењима, деривати бензена, попут нитробензена (NB) и 1,3-динитробензена (DNB), имају посебан значај због своје широке примене у хемијској индустрији, али и због свог канцерогеног и мутагеног потенцијала. Њихово присуство у воденим системима захтева развој ефикасних, јефтиних и одрживих метода за уклањање, као и осетљивих алата за њихову детекцију и мониторинг у траговима.

1.1 Физичка и хемијска својства нитробензена и 1,3-динитробензена

Нитробензен и 1,3-динитробензен су ароматична једињења која припадају класи нитроароматичних једињења, познатих по свом широком индустријском значају, али и високој токсичности и постојаности у животној средини. Основна структура оба једињења је језгро бензена са једном или две нитро групе ($-\text{NO}_2$), што им даје карактеристична физичко-хемијска својства (табела 1) која утичу на њихову мобилност, стабилност и токсичност [1].

Табела 1. Својства нитробензена и 1,3-динитробензена [2,3]

	Нитробензен	1,3-Динитробензен
Молекулска формула	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$
Структурна формула		
Моларна маса	123,11 g mol ⁻¹	168,11 g mol ⁻¹
Тачка топљења	5,7 °C	89,6 °C
Тачка кључања	210,9 °C	297 °C
Растворљивост у води	1,9 g L ⁻¹ (25 °C)	0,19 g L ⁻¹ (25 °C)
log K _{ow} (октанол/вода)	1,85	2,35
Парцијални притисак (20 °C)	0,24 mmHg	2,1 × 10 ⁻⁴ mmHg
Густина	1,20 g cm ⁻³	1,56 g cm ⁻³

Присуство једне или више нитро група значајно утиче на реактивност ових једињења:

- Нитро група чини молекул електрофилним, што утиче на његову инертност према оксидацији и склоност ка редукцији, посебно у присуству редукујућих средстава или на електроодним површинама [4,5].
- У воденој средини, NB и DNB могу да учествују у редокс процесима, при чему се формирају реактивни интермедијери као што су нитрозо и хидроксиламин деривати, који даље могу бити токсичнији од почетних једињења [6–11].

Релативно ниска растворљивост ових једињења у води ограничава брзу дисперзију у подземним водама, али њихов афинитет према органској фази, висока стабилност и могућност адсорпције на седиментима чине их постојаним и дуготрајно присутним у медијумима животне средине [11–14]. Такође, висока тачка кључања DNB указује на његову слабу испарљивост, што га чини погодним да заостане у земљишту и седиментима, док је NB, због нешто већег парцијалног притиска, склонији испаравању у ваздух и могућности излагања овоме једињењу путем дисања [15–18].

1.2 Нитробензен и 1,3-динитробензен у животној средини

Нитробензен, једињење које се не јавља у природи, почетком XX века је налазио широку примену у различитим производима, укључујући адитиве у храни (попут есенције бадема), као и растварач у лаковима за ципеле и штампарским мастилима. Посебно је значајно што су се ова мастила користила за обележавање дезинфикованих пелена у породилиштима, што указује на потенцијално висок степен изложености становништва овом једињењу. Данас је употреба нитробензена строго ограничена, при чему се преко 95% произведених количина користи у индустријској синтези анилина [19].

1.2.1 *Порекло и извори загађења*

Нитроароматична једињења, као што су нитробензен и 1,3-динитробензен, представљају значајне хемијске загађујуће супстанце животне средине услед своје раширене примене у индустрији и високог токсиколошког потенцијала. Њихово присуство у ваздуху, земљишту и води је искључиво антропогено, проистекло из процеса производње и употребе боја, експлозива, фармацеутских препарата и пестицида, као и из саобраћаја и сагоревања фосилних горива [20–26].

NB се углавном користи као прекурсор у синтези анилина, азобензена, хинона и три-нитротолуена (TNT), а све ове супстанце налазе широку примену у индустрији гума, боја, лакова, агрохемикалија и органских растварача [17,24,27–29]. DNB се такође користи у производњи боја, експлозива, стабилизатора и одређених полимера [6,16,18,30,31].

Примарни извори загађења вода овим једињењима обухватају испуштање индустријских отпадних вода, изливања у производним погонима, инциденте у транспорту и складиштењу, као и емисије из постројења за сагоревање горива [27,32–36]. Војна активност, посебно употреба и разградња експлозивних супстанци попут TNT и тетрила, такође доприноси ширењу ових једињења у природи [6,37–40].

Осим водених система, NB и DNB могу доспети и у атмосферу као производ непотпуног сагоревања горива, односно испаравања горива, након чега се депонују на земљишта и водене површине [6,29,41]. Овакав начин транспорта често доводи до загађења удаљених региона без директног извора загађења [27,28,42].

Када једном доспеју у животну средину, NB и DNB пролазе кроз хемијске и биолошке трансформације, при чему настају секундарни метаболити попут нитрозо, хидроксиламин и аминок једињења, која су често токсичнија од почетног једињења. Такође, настали деривати често доводе до оксидативног стреса, оштећења ДНК и поремећаја хормоналног баланса како код лабораторијских животиња тако и код људи [6,15,39,43].

1.2.2 *Присуство NB и DNB у води*

Загађење водених система нитробенzenом и 1,3-динитробенzenом представља озбиљан еколошки и здравствени проблем. Њихова хемијска стабилност, умерена растворљивост у води и споро разлагање чине их дуготрајним загађујућим супстанцама са способношћу дуготрајног задржавања у површинским и подземним водама [15,20,23,24,44]. NB се често детектује у рекама у близини индустријских зона, посебно постројења за производњу експлозива, боја и агрохемикалија. У подземним водама NB може опстати недељама и месецима, нарочито у анаеробним условима, где се споро редукује до анилина — продукта који је такође токсичан и мобилан [21,26,29,44–46].

За разлику од NB, DNB показује слабију растворљивост, али има знатно већи афинитет ка адсорпцији на чврстој фази у земљишту и седиментима. Упркос томе, под одређеним хидрогеолошким условима (висока хидрауличка проводљивост, мањи садржај органске

супстанце), DNB може мигрирати у подземне воде, нарочито у близини старих индустријских депонија или војних локација [16,18,40,47]. NB и DNB могу постојати у воденом окружењу у више фаза: растворени у води, адсорбовани на чврсте фазе или у оквиру немешљивих течних фаза. Ова комплексна дистрибуција значајно отежава процену њиховог транспорта и ремедијацију контаминираних локација [29,48,49]. Миграција NB и DNB у води додатно је усложњена променама рН, температуре и присуством растворених органских супстанци, које утичу на њихову растворљивост и реадсорпцију [35,50,51].

Према извештајима Агенције за заштиту животне средине САД (*енг. United States Environmental Protection Agency, US EPA*), NB је идентификован као један од 129 приоритетних загађујућих супстанци, што је довело до строжих захтева за праћење овог једињења у индустријским зонама. Ипак, у бројним случајевима, чак и након третмана, концентрације NB у отпадним водама остају изнад еколошки прихватљивих граница [24,27,35]. Зато су неке земље попут Аустралије и Новог Зеланда у регулативи о квалитету вода прописали контролу присуства нитробензена и његових деривата [52].

Све више истраживања указује на улогу биолошких процеса, нарочито интеракција са микробним заједницама у седиментима, у трансформацији ових једињења. Иако микробиолошка деградација може наступити у анаеробним условима, она је углавном спора и недовољно ефикасна да би се концентрације ових загађивача свеле на безбедан ниво [6,53–57].

Све наведене чињенице потврђују да NB и DNB, због своје хемијске стабилности, растворљивости, склоности редукцији и способности формирања токсичних метаболита, представљају озбиљну претњу по водене ресурсе. То је посебно изражено у контексту квалитета пијаће воде, утицаја на водену фауну и хроничан тоскичан ефекат на екосистем. Стога је неопходно развити прецизне методе праћења и применити ефикасне стратегије за њихово уклањање из животне средине.

1.3 Утицај нитробензена и 1,3-динитробензена на здравље људи

Нитробензен и 1,3-динитробензен представљају високо токсичне органске загађујуће супстанце које могу имати озбиљне последице по здравље људи [14]. Њихова токсичност је документована кроз бројне студије на људима и животињама, а последице изложености могу бити акутне или хроничне, у зависности од дозе, начина уноса и времена трајања излагања [6,58,59].

NB у организму пролази кроз редуктивне метаболичке путеве, при чему се формирају анилин, нитрозобензен, хидроксиламинобензен и други реактивни метаболити. Посебно је значајно што метаболизам NB укључује редокс циклусе у којима долази до стварања реактивних кисеоничних врста (*енг. reactive oxygen species, ROS*), што доводи до оксидативног стреса и оштећења биолошких молекула [6,15,60].

Слично томе, метаболизам DNB укључује редукцију у нитроксил радикал, који такође доводи до формирања ROS. Ови процеси могу резултирати оштећењем ћелијских мембрана, ДНК и протеина, што је основа многих патофизиолошких последица, укључујући канцерогенезу, хепатотоксичност, нефротоксичност и репродуктивне поремећаје [30,31,43,58].

Акутна изложеност NB-у може довести до развоја метхемоглобинемије, стања у којем хемоглобин више не може ефикасно да транспортује кисеоник. Клинички симптоми укључују цијанозу, вртоглавицу, главобољу, мучнину, и у тежим случајевима — губитак свести и смрт [61,62]. Излагање кожи или удисање NB може довести до дерматитиса, иритације дисајних путева и неуролошких сметњи као што су тремор, конфузија и напади [6,59,60].

Дугорочна изложеност ниским концентрацијама NB и DNB има потенцијал да доведе до различитих хроничних стања. Подаци из *in vivo* студија показују да продужена изложеност NB

доводи до оштећења јетре, бубрега, као и до могућих мутација у ДНК ланцу, што га сврстава у потенцијалне канцерогене агенсе [6,30,59,60].

Што се тиче DNB, посебно је изражен његов утицај на репродуктивно здравље. Истраживања на животињама показују да DNB значајно утиче на тестисе, смањује број и покретљивост сперматозоида и доводи до структурних промена у ткиву [6]. Исти ефекти могу се очекивати и код људи при дуготрајном излагању овом једињењу [63].

Посебну забринутост изазива могућност хроничне изложености овим једињењима путем воде за пиће. Чак и концентрације NB и DNB испод прописаних граничних вредности могу довести до кумулативних ефеката код осетљивих категорија становништва — деце, трудница, старијих особа и особа са ослабљеним имунитетом [6,24].

У условима истовремене изложености NB и DNB (или њиховим метаболитима), постоји могућност синергијског дејства, које може повећати укупну токсичност и изазвати непредвиђене ефекте, чак и при излагању појединачно безбедним концентрацијама [29,49].

1.3.1 Ризик по здравље људи

Процена ризика по здравље људи представља један од кључних корака у разумевању утицаја загађујућих супстанци животне средине, попут нитроароматичних једињења, на људску популацију. Ризик се у токсиколошком смислу дефинише као вероватноћа да ће одређена хемикалија, уколико дође до изложености, изазвати штетне ефекте по здравље при датој концентрацији и условима излагања. Процена ризика укључује идентификацију опасности, одређивање дозе-одговора, процену изложености и карактеризацију ризика [64].

Путеви излагања човека токсичним једињењима су:

- **ингестијом** (унетих водом, храном или случајним гутањем),
- **инхалацијом** (удисањем испарења или честица),
- **дермалним контактом** (апсорпција кроз кожу),
- **парентерално** (ређе, путем медицинских процедура или повреда коже).

Након уласка у организам, хемикалије пролазе кроз метаболичку трансформацију и елиминишу се преко неколико органских система:

- **урином** (преко бубрега),
- **жучом и фецесом** (преко јетре и гастроинтестиналног тракта),
- **експирацијом** (издисањем испарења, као што је случај са неким испарљивим органским једињењима),
- **знојем и пљувачком** (у мањем обиму).

Судбина једињења у организму зависи од његове растворљивости, способности биотрансформације, молекулске масе и афинитета ка ткивима. Токсикологија животне средине проучава ефекте хемијских супстанци на живе организме у природним условима, узимајући у обзир све релевантне аспекте изложености (број дана излагања токсичној супстанци у години, концентрацију, дужину трајања, изражену у годинама, као и телесну масу, рецепијента). Нитроароматична једињења, као што је DNB, представљају значајан ризик јер су:

- отпорна на биодеградацију у природној средини,
- биоакумулативна у одређеним условима,
- и имају доказане неуротоксичне и хематотоксичне ефекте, као што је индукција метхемоглобинемije.

Значајно је истаћи да токсиколошка процена ризика укључује идентификацију дозе испод које не постоји очекивани штетни ефекат. У том контексту користе се следећи појмови [64]:

- **NOAEL** (*енг. No Observed Adverse Effect Level*) — највиша експериментално утврђена доза или концентрација хемикалије при којој није уочен никакав штетни ефекат код

испитиваних организама. Представља основу за одређивање допустивог дневног уноса (*енг. allowed daily intake, ADI*) или референтне дозе (*енг. reference dose, RfD*).

- LOAEL (*енг. Lowest Observed Adverse Effect Level*) — најнижа концентрација или доза при којој је примећен први статистички или биолошки значајан штетан ефекат. Често се користи када NOAEL није могуће одредити.

Упоређивањем стварне изложености људи и вредности NOAEL/LOAEL, може се проценити да ли изложеност одређеном загађивачу представља прихватљив или неприхватљив ризик.

Студије [60,65] показују да, након уношења:

- Нитробензен и деривати могу да изазову метхемоглобинемију.
- 1,3-динитробензен изазива хематолошке ефекте (нпр. спленомегалију, анемију) и неуротоксичност код мишева и пацова при одређеним дозама.

Такође, студије [60,65] су показале да се и на ниским концентрацијама могу јавити нежељени ефекти, што захтева посебну пажњу при дефинисању сигурносних граница у води за пиће и радном окружењу.

1.4 Методе уклањања нитроароматичних загађивача

У литератури је описан велики број метода за уклањање нитроароматичних загађивача из воде, као што су хемијска коагулација, електролиза, сепарација коришћењем течних мембрана и друге [66]. Међутим, као најефикаснија и најчешће примењивана техника издваја се адсорпција на различитим адсорптивним материјалима [4,22,67,68]. Адсорпција је такође најчешће коришћена метода за уклањање нитробензена и 1,3-динитробензена из водених раствора, при чему активни угаљ доминира као адсорбент, што је подстакло бројна истраживања различитих угљеничних материјала, посебно оних добијених из биомасе [7,14,24,35,69,70].

Тако су, на пример, Dai и сарадници [70] испитивали адсорпциони капацитет два угљенична материјала (C1 и C2) добијена сагоревањем дрвене биомасе, при чему је C1 прикупљен са дна пећи, а C2 из врећастог филтера. Засићени адсорпциони капацитети за NB износили су 294 mg g^{-1} за C1 и 344 mg g^{-1} за комерцијални активни угаљ [70]. Разлике у адсорпционом понашању приписују се различитим факторима површине — специфичној површини, расподели пора и присутним функционалним групама [70].

За уклањање нитроароматичних једињења као што су *о*-нитрофенол, 1,3-динитробензен и 2,4,6-тринитрофенол из водених раствора коришћен је и композит графен-оксида и ковалентне органске мрежне структуре (*енг. graphene oxide/covalent organic frameworks, GO/COFs*) [71]. Припремљени композит GO/COFs показао је велику запремину пора, порозну структуру, добру термичку стабилност и високу специфичну површину, што га чини потенцијално добрим адсорбентом. Максимални адсорпциони капацитети износили су 317 mg g^{-1} за *о*-нитрофенол, 175 mg g^{-1} за 1,3-динитробензен и 438 mg g^{-1} за 2,4,6-тринитрофенол [71].

Нови адсорбент, кополимер целулозе и стирена (целулоза-St), синтетисан је методом радикалске полимеризације [28]. Yang и сарадници [28] показали су да овај материјал има изражену хидрофобност и способност адсорпције NB, чиме се отвара могућност за његову примену у континуираној сепарацији NB из воде. Пробојна тачка за почетну концентрацију NB од 10 mg L^{-1} достигнута је након $1,275 \text{ L g}^{-1}$ [28]. Материјал је задржао своју хидрофобност и адсорпциону способност чак и у условима јаких киселина, база и органских растварача. Испитано је и поновно коришћење материјала, при чему је након десет циклуса прања етанолом задржан адсорпциони капацитет [28].

Упркос охрабрујућим резултатима добијеним применом различитих адсорбената за уклањање нитробензена и 1,3-динитробензена из водених средина, њихова практична примена често је ограничена бројним факторима. Најзначајније препреке укључују високе трошкове

производње, ограничену могућност регенерације и одсуство примене у већем технолошком обиму.

Са друге стране, активни угаљ добијен пиролизом и активацијом љуске кокоса (*енг. Coconut Shell-derived activated carbon, CSDAC*) представља одрживу и економичну алтернативу конвенционалним активним угљевима. Љуска кокоса се истиче као погодна сировина због своје релативно ниске цене, доступности и обновљивости, што омогућава да се CSDAC користи и у већим индустријским системима за пречишћавање воде [72,73]. Иако се кокос не гаји у Србији, на домаћем тржишту је већ деценијама присутан комерцијално доступан угаљ добијен од кокосове љуске. Један од произвођача овог угља је домаћа компанија *Trayal корпорација*, која га првенствено користи као пунило у филтерима за заштиту дисајних органа. У последњих неколико година, одређене фракције овог материјала почињу да се користе и у системима за пречишћавање воде, чиме је омогућено укључивање CSDAC у истраживања описана у овом раду.

Осим повољних економских и еколошких аспеката, CSDAC испољава и значајна техничка својства која га чине погодним за уклањање хидрофобних органских загађивача. Овај материјал се одликује високом специфичном површином и доминантном ултрамикропорозношћу, што омогућава ефикасну адсорпцију једињења као што су NB и DNB. Све наведене карактеристике — висока ефикасност, могућност вишеструке употребе, економичност и доступност — чине CSDAC веома атрактивним решењем за примену у реалним системима за уклањање токсичних органских загађивача из воде, како у лабораторијским, тако и у индустријским условима [74,75].

1.4.1 Адсорпција

Адсорпција представља процес дифузионог типа, током којег се једна или више компонената из гасне или течне фазе уклањају коришћењем чврстих порозних материјала познатих као адсорбенси. Супстанца која се концентрише на површини адсорбенса назива се адсорбат, док се чврста фаза на коју се адсорпција остварује означава као адсорбенс. Ефикасност адсорпције зависи од својстава адсорбенса, односно његове способности да задржи одређену количину адсорбата по јединици масе или запремине, као и од природе адсорбата, температуре система и почетне концентрације адсорбата у раствору [76].

У зависности од природе интеракција између адсорбенса и адсорбата, разликују се два основна типа адсорпције [76,77]:

- Физичка адсорпција (физисорпција) заснива се на слабом ван дер Валсовим силама и карактерише се ниским степеном специфичности. Адсорбоване честице нису фиксирани на једно место и могу се слободно кретати по површини адсорбенса. Овај тип адсорпције је реверзибилан и одвија се релативно брзо.
- Хемијска адсорпција (хемисорпција) укључује формирање јаким ковалентних или јонских веза између адсорбата и површинских реактивних места адсорбенса. Овај тип адсорпције је специфичан и често неповратан, јер долази до промене хемијског идентитета адсорбованих молекула. Хемисорпција захтева енергију активације, а њена енергија обично износи од 40 до 400 kJ mol⁻¹, за разлику од физисорпције чија енергија ретко прелази 20 kJ mol⁻¹.

Приликом контакта раствора и чврсте супстанце, честице (молекули, јони) растворене супстанце мигрирају ка површини адсорбенса. Одређени број честица се одмах везује за површинска активна места на адсорбенсу, док други, након краткотрајног контакта са адсорбенсом се враћају назад у раствор. Ипак, после извесног времена, концентрација адсорбованих честица на површини адсорбенса расте. Истовремено са процесом адсорпције, одвија се и повратни процес — десорпција, током кога се већ везани молекули могу вратити у растворену фазу. Како се површинска покривеност адсорбенса повећава, интензитет

десорпције такође расте. У неком тренутку систем достиже термодинамичку равнотежу, при чему се брзине адсорпције и десорпције изједначавају [76,78].

1.4.1.1 Адсорпционе изотерме

У систему адсорбенс-адсорбат, количина супстаце која се везује за површину адсорбенса у равнотежи зависи од притиска и температуре. Уколико је притисак система константан, а температура варира, процес се описује адсорпционим изобарама. У случају када је температура система константна, равнотежа се описује адсорпционим изотермама. Изотерме дају важне информације о адсорбенсу, адсорбату као и о самом механизму процеса [79]. Применом изотерми добијају се информације о специфичној површини материјала, запремини пора и њиховој расподели, енталпији адсорпције као и релативне моћи адсорпције одређене гасовите или течне супстанце на адсорбенсу. Најзаступљенији модели адсорпционих изотерми [80] у литератури обухватају Лангмирову (енг. *Langmuir*) [81], Фројндлихову (енг. *Freundlich*) [82] и Темкинову (енг. *Temkin*) [83] које се користе за описивање физичке или хемијске адсорпције, док се BET (енг. *Brunauer-Emmett-Tellerova*, *BET*) [84] и Дубинин-Радушкевич (енг. *Dubinin-Radushkevich*) [85] користе у анализама адсорпције гасова и испарења на порозним угљеничним материјалима.

1.4.1.1.1 Лангмирова изотерма

Ирвин Лангмир је 1918. године предложио један од првих квантитативних модела за описивање адсорпције молекула на површини, при чему је узео у обзир динамичку равнотежу између адсорпције и десорпције на активним местима површине чврсте фазе. Модел је заснован на неколико основних претпоставки:

- адсорбоване честице могу покривати површину све док се не створи потпун мономолекулски слој после чега нема даље адсорпције,
- нема интеракције између адсорбованих молекула,
- површина адсорбенса је хомогена тј. енергија адсорпције свих адсорпционих места је иста те је адсорпција равномерна.

Лангмирова изотерма описана је следећом једначином [86,87]:

$$q_t = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

где је:

- q_t — количина адсорбоване супстанце по јединици масе адсорбенса у равнотежи (mg g^{-1}),
- $q_{\max}$ — максимална адсорпциона способност (mg g^{-1}),
- C_e — равнотежна концентрација адсорбата (mg L^{-1}),
- K_L — Лангмирова константа адсорпције (Lmg^{-1}), која представља афинитет између адсорбата и адсорбенса.

1.4.1.1.2 Фројндлихова изотерма

За разлику од Лангмировог модела, који претпоставља хомогену површину адсорбента и монослојну адсорпцију, Фројндлихова изотерма представља емпиријски модел који описује адсорпцију на енергетски хетерогеним површинама. Полази се од претпоставке да различити адсорпциони центри на површини адсорбента поседују различите енергије везивања, што је

карактеристично за реалне, непотпуно уређене материјале као што су активни угљеви, биоадсорбенти и наноматеријали. Осим тога, овај модел омогућава опис вишеслојне адсорпције.

Фројндлихова изотерма описана је следећом једначином [86]:

$$q_t = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

где је:

- q_t — количина адсорбата по јединици масе адсорбента у равнотежи (mg g^{-1}),
- C_e — равнотежна концентрација адсорбата ($(\text{mg g}^{-1})(\text{dm}^3 \text{g}^{-1})^{1/n}$),
- K_F — Фројндлихова константа која представља капацитет адсорпције ($(\text{mg g}^{-1})(\text{dm}^3 \text{g}^{-1})^{1/n}$),
- $1/n$ — емпиријски параметар који одражава интензитет адсорпције

1.4.1.1.3 Темкинова изотерма

Темкинова изотерма адсорпције представља један од најзначајнијих покушаја корекције Лангмуировог модела у случајевима када експериментални резултати показују значајна одступања. Темкин је указао да основно ограничење Лангмировог модела лежи у претпоставци да је површина адсорбенса енергетски хомогена, односно да свака адсорпциона локација има исту енергију везивања за честице адсорбата. У реалним системима, међутим, ова претпоставка често није испуњена. На основу тога, Темкин је предложио модел у којем се адсорпциона површина састоји од места различите адсорпционе енергије. При томе, за свако појединачно место и даље важе основне претпоставке Лангмирове изотерме (монослојна адсорпција, без интеракције између адсорбованих молекула), али са варијацијом енергије везивања.

Према овом моделу, места са високим енергијама адсорпције се попуњавају већ при веома ниским концентрацијама адсорбата у раствору. Како концентрација расте, долази до попуњавања локација са све мањом енергијом везивања, што условљава карактеристичну зависност количине адсорбоване материје од њене концентрације. Због тога, у Темкиновом моделу су актуелна места адсорпције — она која доминантно утичу на облик изотерме — управо она са нижим енергијама везивања, при чему укупна изотерма представља резултат просечног деловања по свим енергетски различитим локацијама.

Темкинова изотерма описана је следећом једначином:

$$q_t = \frac{RT}{b_T} \ln K_T C_e \quad (3)$$

где је:

- q_t — равнотежна количина адсорбоване супстанце (mg g^{-1}),
- C_e — концентрација адсорбата у равнотежи (mg L),
- R — универзална гасна константа ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),
- T — температура у Келвинима (K),
- K_T — Темкинова изотермска константа равнотеже (L mg^{-1}),
- b_T — Темкинова изотермска константа ($\text{J g mol}^{-1} \text{ mg}^{-1}$),

1.4.1.1.4 Дубинин-Радушкевичева изотерма

Дубинин–Радушкевичев модел адсорпције [88] представља емпиријски приступ који се користи за описивање равнотежних карактеристика адсорпционих система, с посебним

освртом на процену енергије интеракције између адсорбента и адсорбата. Модел је иницијално развијен ради разумевања улоге слободне енергије у адсорпционим процесима и узима у обзир расподелу енергетских места на површинама са различитим нивоом хетерогености [89,90]. У основи модела лежи претпоставка да је процес адсорпције контролисан физичким интеракцијама, превасходно Ван дер Валсовим силама, и да се одвија у више слојева. Дубинин–Радускевичева изотерма се посебно примењује при анализи микропорозних материјала, јер омогућава приближну процену њихове карактеристичне порозности, као и средње слободне енергије адсорпције. Овај модел је најпоузданији у интервалу средњих концентрација адсорбата, док се на екстремно ниским концентрацијама јавља одступање од Хенријевог закона, те није препоручен за опис понашања у том подручју [85,90]. Дубинин–Радускевичева изотерма описана је следећом једначином [86]:

$$q_t = q_{DR} e^{-K_{DR} \varepsilon^2} \quad (4)$$

где је:

- q_t – равнотежни адсорпциони капацитет (mg g^{-1});
- q_{DR} – максимални адсорпциони капацитет (mg g^{-1});
- K_{DR} – Дубинин-Радускевичева константа ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$);
- ε – Поланијев потенцијал [86,91] дат према следећој формули:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (5)$$

где је:

- R – универзална гасна константа ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$),
- T – апсолутна температура (K)
- C_e – равнотежна концентрација сорбата у раствору (g g^{-1})

1.4.1.1.5 BET изотерма

Брунауер, Емет и Телер [84] су 1938. године развили теоријски модел који представља проширење Лангмирове теорије адсорпције, укључујући могућност формирања више адсорпционих слојева. BET модел је један од најзаступљенијих приступа у карактеризацији порозних материјала, нарочито при одређивању специфичне површине и процени запремине и дистрибуције пора код чврстих адсорбенса. Посебно је погодан за анализу адсорпције гасова при ниским релативним притисцима, и често се користи у пракси са азотом као адсорбатом на температури течног азота (77 K).

Ова изотерма претпоставља да се молекули адсорбују у бесконачно много слојева на хомогеној површини, при чему је први слој у интеракцији са површином, док су сви наредни слојеви у равнотежи са суседним молекулима. Претпоставка је такође да је енергија адсорпције у првом слоју већа него у осталима, док су енергије у наредним слојевима приближне енергији кондензације течности. BET изотерма се описује следећом једначином:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (6)$$

где је:

- p – парцијални притисак адсорбата,
- p_0 – засићени парцијални притисак при температури мерења,
- v – количина адсорбованог гаса при притиску p ,
- v_m – количина гаса потребна за формирање монослоја на површини адсорбенса,
- C – константа која зависи од енергије адсорпције.

1.4.1.2 Кинетички модели адсорпције

Кинетички модели адсорпције представљају кључно средство за анализу експерименталних података са циљем разумевања механизма адсорпционог процеса, као и идентификовања корака који ограничава брзину адсорпције. Овај ограничавајући корак може бити хемијска реакција између адсорбата и адсорбенса, унутрашња или спољашња дифузија, или пренос масе преко границе између течне и чврсте фазе. Примена одговарајућег кинетичког модела омогућава боље разумевање природе интеракција и типа адсорпције, као и процену брзине и ефикасности уклањања загађивача у различитим условима. Међу најчешће коришћеним кинетичким моделима су:

- модел псеудо-првог реда (*енг. pseudo first order*, PFO),
- модел псеудо-другог реда (*енг. pseudo second order*, PSO),
- Еловичев модел,
- модел међучестичне дифузије (*енг. intraparticle diffusion model*, IPD).

Ови модели ће бити детаљно описани и примењени у оквиру ове дисертације, у циљу разумевања кинетике адсорпције нитробензена и 1,3-динитробензена на активни угаљ добијен из кокосве љуске.

1.4.1.3 Модел псеудо-првог реда

Лагергрен (*енг. Lagergreen*) је предложио метод који описује адсорпцију растворене супстанце на адсорбенс према механизму првог реда и дат је следећом једначином:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

где је:

- k_1 – константа брзине адсорпције псеудо-првог реда ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$),
- t – време контакта раствора и адсорбенса (min),
- q_e – равнотежно адсорбована количина адсорбата (mg g^{-1}),
- q_t – количина адсорбата (mg g^{-1}) адсорбована у неком времену t (min);

Након интеграљења за граничне услове од $t = 0$ до $t = t$ и $q = 0$ до $q = q_t$ једначина добија облик:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

У анализи кинетичких параметара, једначина се преводи у линеарни облик:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9)$$

Константа k_1 добија се на основу графика зависности $\ln(q_e - q_t)$ од t [92].

1.4.1.4 Модел псеудо-другог реда

Модел псеудо-другог реда претпоставља да је брзина адсорпције растворене супстанце пропорционална доступним местима на адсорбенсу. Брзина реакције зависи од количине растворене супстанце на површини адсорбенса – покретачка сила ($q_e - q_t$) је пропорционална броју активних места доступних на адсорбенсу [86], приказује облик псеудо-другог реда, дат је следећом једначином:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Интеграљењем се добија следећа једначина:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} \cdot k_2 t \quad (11)$$

Након сређивања двојног разломка добија се [86]:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (12)$$

где је:

- q_t – количина адсорбата адсорбована (mg g^{-1}) у времену t .
- q_e – равнотежно адсорбована количина адсорбата (mg g^{-1});
- k_2 – константа брзине адсорпције ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$);

1.4.1.5 Еловичев модел

Елович (*енг. Elovich*) је поставио кинетички модел који је у почетку коришћен за моделовање хемисорпције гасова на чврстим адсорбенсима. Касније је овај модел успешно примењен и на адсорпцију из раствора на чврстом адсорбенсу [93]. Еловичев модел се описује једначином:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (13)$$

Интеграцијом се добија [86,93]

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (14)$$

где је:

- q_t – капацитет адсорпције у тренутку t (mg g^{-1});
- α – почетна брзина адсорпције ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$);
- β – константа десорпције, која изражава опсег покривености површине и активационе енергије хемисорпције (g mg^{-1}).

1.4.1.6 Модел међучестичне дифузије

Модел међучестичне дифузије, који су предложили Вебер (*енг. Weber*) и Морис (*енг. Morris*) [94], представља једноставан кинетички приступ који се често примењује ради анализе механизма адсорпције у порозним чврстим материјалима. У овом моделу занемарује се утицај екстерног транспорта масе из водене фазе ка површини адсорбента, под претпоставком да се адсорпција одвија у условима константног и довољно ефикасног мешања раствора. Сама међучестична дифузија описује унутрашњи пренос адсорбоване супстанце кроз поре адсорбента, све до унутрашњих активних места. Модел посматра честице адсорбенса као аморфне, хомогене сфере, при чему се пренос масе третира као дифузија адсорбата кроз чврсти сферни материјал. Овај приступ је заснован на другом Фиковом закону дифузије, уз претпоставку да је ефективни коефицијент дифузије унутар честице константан у свим тачкама. Иако је модел поједностављен и не узима у обзир стварну морфологију честица (нпр. неправилности, присуство макро- и мезопора, хетерогеност структуре), он је веома користан за процену да ли је унутрашња дифузија ограничавајући корак у процесу адсорпције. Једначина која описује овај модел је [86,87]:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (15)$$

где је:

- q_t – количина адсорбата адсорбована (mg g^{-1}) у времену t ;

- k_{id} – константа брзине интрачестичне дифузије ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-0.5}$);
- C – константа која пружа увид у дебљину граничног слоја.

1.5 Методе карактеризације материјала

Како би се добиле детаљне информације о структури, морфологији и хемијском саставу припремљених материјала, у оквиру ове докторске дисертације примењене су различите физичко-хемијске методе карактеризације. За испитивање структурних и површинских својстава нанокомпозита на бази редукваног графен-оксида допираног металима (CuAg/rGO и CoAg/rGO), коришћени су:

- **Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектроскопијом** (енг. *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, SEM/EDX) – ради анализе морфологије и елементарног састава;
- **Трансмисиона електронска микроскопија** (енг. *Transmission electron microscopy*, TEM) – ради анализе морфологије и расподеле честица
- **Рендгенска дифракција** (енг. *X-ray Diffraction*, XRD) – за одређивање кристалне структуре и фазног састава;
- **Фотоелектронска спектроскопија X-зрачења** (енг. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS)
- **Инфрацрвена спектроскопија са Фуриеовом трансформацијом** (енг. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) – у циљу идентификације функционалних група на површини;
- **Раманова спектроскопија** – за потврду степена редукције графен-оксида;
- **Индуктивно спрегнута плазма – оптичка емисиона спектрометрија** (енг. *Inductively coupled plasma mass spectrometry - Optical Emission Spectrometry*, ICP-OES) – за квантификацију садржаја метала у нанокомпозитима.

Поред тога, за испитивање електрохемијске активности развијених материјала и њихове примене у сензорима за детекцију нитробензена и 1,3-динитробензена, коришћене су методе:

- **Циклична волтаметрија** (енг. *Cyclic voltammetry*, CV),
- **Електрохемијска импедансна спектроскопија** (енг. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS).

За карактеризацију активног угља добијеног од кокосове љуске, који је коришћен као адсорбент за деривате бензена, примењене су методе:

- **BET анализа** (енг. *Brunauer–Emmett–Teller*) – ради одређивања специфичне површине и порозности;
- **FTIR спектроскопија** – за анализу површинских функционалних група;
- **SEM/EDX** – за морфолошку и елементарну анализу;
- као и **UV/VIS спектроскопија** (енг. *Ultraviolet–visible spectroscopy*, UV/VIS) – за праћење концентрације заосталих једињења у раствору након адсорпције.

1.5.1 Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектроскопијом

Скенирајућа електронска микроскопија представља савремену аналитичку технику која омогућава добијање детаљних информација о морфологији, топографији и саставу чврстих материјала на микро- и нанометарској скали. Основни принцип рада SEM-а заснива се на преласку уско фокусираног електронског снопа преко површине узорка. Приликом интеракције примарних електрона са атомима узорка долази до емисије различитих секундарних сигнала, као што су секундарни и повратно расејани електрони, али и

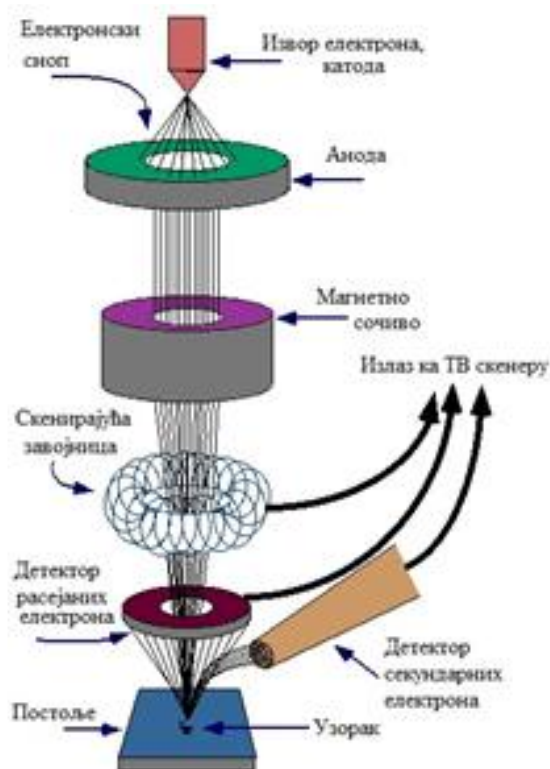
карактеристични X-зраци, који се могу искористити за детаљну анализу морфологије и елементалног састава испитиване површине [95].

Као извор електрона користи се катода направљена од волфрама (W) или легуре W/LaB₄, која се загрева при напонима од неколико киловолти и емитује електроне. Ови електрони се затим убрзавају и фокусирају помоћу система електромагнетних сочива, формирајући примарни електронски сноп пречника од око 1–10 нанометара. Струја снопа мора бити довољна да обезбеди јасан сигнал са површине, при чему моћ разлагања зависи од његовог ефективног пречника и степена расејања на површини узорка [96].

Електрони који напуштају узорак након интеракције могу се класификовати на неколико начина. Повратно расејани електрони настају у дубљим зонама узорка (до 2 μm), имају енергију сличну примарним електронима и пружају контраст у слици заснован на разликама у атомском броју елемената. Насупрот њима, секундарни електрони потичу из врло плитког површинског слоја (до 5 nm) и имају ниже енергије, али дају изузетно верну слику топографије површине. У оба случаја, добијене слике се приказују на екрану у реалном времену, са могућношћу увећања и до неколико десетина хиљада пута.

Поред електронских сигнала, важан облик емисије који настаје при бомбардовању узорка електронским снопом је и карактеристично X-зрачење. Ови X-зраци имају енергије карактеристичне за појединачне елементе и представљају основу за енергетски дисперзивну спектроскопију X-зрака (EDS/EDX). Комбиновањем SEM и EDS техника, могуће је истовремено пратити морфологију и елементни састав површине, као и извршити мапирање елемената анализираних зоне.

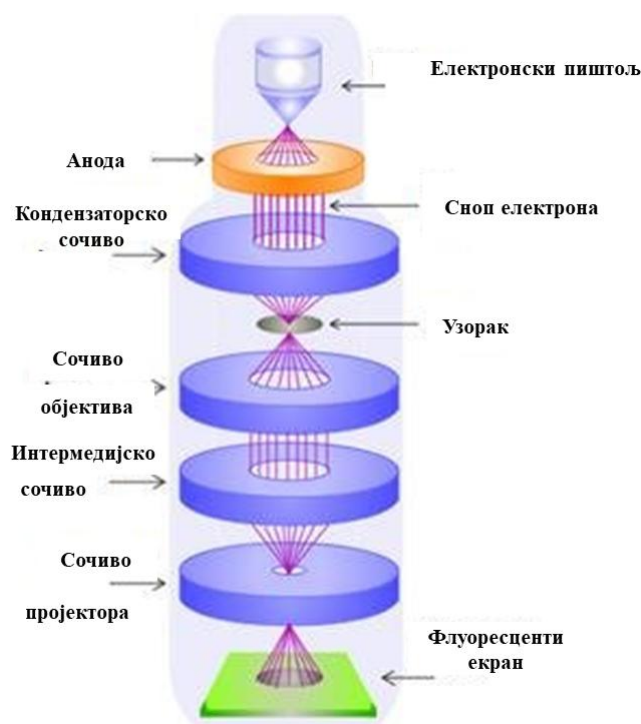
За успешно спровођење SEM анализе, неопходно је да узорак буде стабилан у вакуумским условима и електропроводан. Ако је испитивани материјал електронски непроводан, потребно је нанети танак проводни слој — најчешће од угљеника, злата, платине или других метала — како би се спречило накупљање површинског наелектрисања и обезбедила јасна слика. Упркос високој осетљивости технике, припрема узорака за SEM анализу релативно је једноставна и не захтева деструктивне интервенције на материјалу, што је додатна предност ове методе у поређењу са другим техникама површинске карактеризације. Сваки SEM микроскоп који се користи за одређивање морфологије површине узорка, састоји се од основних комонената које су приказане на слици 1.



Слика 1. Шематски приказ скенирајућег електронског микроскопа [97].

1.5.2 Трансмисиони електронски микроскоп

Трансмисиона електронска микроскопија представља напредну аналитичку технику која омогућава детаљно испитивање унутрашње структуре материјала на нанометарском и субнанометарском нивоу. Принцип рада ТЕМ-а заснива се на пропуштању снопа високоенергетских електрона (типично у опсегу 80–200 kV) кроз ултратанак узорак. Како електрони интерагују са атомима унутар материјала, формирају се различити сигнали (трансмисија, дифракција, расејање) који се користе за формирање увећане слике или дифракционог обрасца [98,99]. Извор електрона емитује сноп који пролази кроз систем електромагнетних сочива — кондензаторско сочиво фокусира сноп на узорак, након чега објектив и интермедијарна сочива генеришу реалну увећану слику. Коначна слика се пројектује на флуоресцентни екран или дигитални детектор, чиме се добија визуелни приказ морфологије и кристалне структуре испитиваног материјала [97–100]. Шематски приказ трансмисионог електронског микроскопа дат је на слици 2.



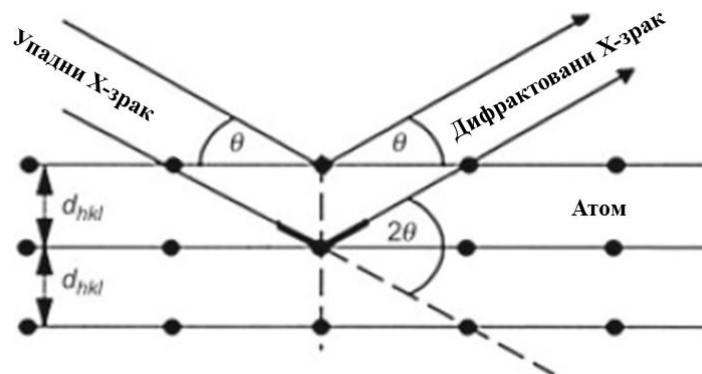
Слика 2. Шематски приказ ТЕМ микроскопа [98]

Захваљујући малој таласној дужини електрона, ТЕМ обезбеђује знатно већу резолуцију од оптичких микроскопа, омогућавајући визуализацију наноструктура и атомских равни. Дубина продора електрона зависи од густине и дебљине узорка, па је неопходна припрема веома танких узорка (дебљине $< 100 \text{ nm}$) за успешну анализу.

Напредна варијанта ТЕМ-а, позната као скенирајући трансмисиони електронски микроскоп (енг. *Scanning Transmission Electron Microscope*, STEM), омогућава прецизно "скенирање" површине узорка електронским снопом у задатој мрежи тачака [101].

1.5.3 Рендгенска дифракциона анализа

Рендгенска дифракциона анализа представља једну од најважнијих метода за структурну карактеризацију чврстих материјала, нарочито поликристалних и наноструктурних супстанци. Ова техника омогућава идентификацију кристалних фаза, одређивање степена кристаличности, процену величине кристалита, као и испитивање структурних дефеката, унутрашњих напона и преференцијалне оријентације зрна у узорку. Основ принципа XRD анализе заснива се на дифракцији рендгенског зрачења при проласку кроз уређену кристалну решетку материјала (слика 3.). Када монохроматски сноп рендгенских зрака падне на узорак под одређеним углом, зраци се расејавају од равни атома унутар кристалне структуре. Ако су испуњени услови конструктивне интерференције, долази до појаве интензивних дифракционих пикова на одређеним угловима који одговарају специфичним међураспоњским размацима у кристалу [102].



Слика 3. Геометријски приказ дифракције X-зрака од равни кристалне решетке Милерових индекса, hkl , на међусобном растојању d_{hkl} према Браговом закону. Ова појава описује се Браговим законом:

$$n\lambda_{hkl} = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (16)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (17)$$

где су:

- n – ред рефлексије ($n=1,2,3\dots$),
- d_{hkl} – растојање између равни,
- θ – угао између равни решетке и упадног зрака,
- a – параметар решетке и
- h,k,l – Милерови индекси.

XRD анализа је неdestructивна метода, што је чини веома погодном за испитивање узорака у свим фазама развоја материјала — од иницијалне синтезе до коначне примене. У оквиру овог рада, XRD техника је примењена за потврду кристалне структуре синтетисаних нанокмполитних материјала CoAg/rGO и CuAg/rGO, као и активног угла добијеног из љуске кокоса. Поред тога, ова анализа је коришћена за испитивање могућих структурних промена након адсорпције нитробензенских једињења, као и после модификације површине наночестицама и оксидима метала.

1.5.4 Фотоелектронска спектроскопија X-зрака

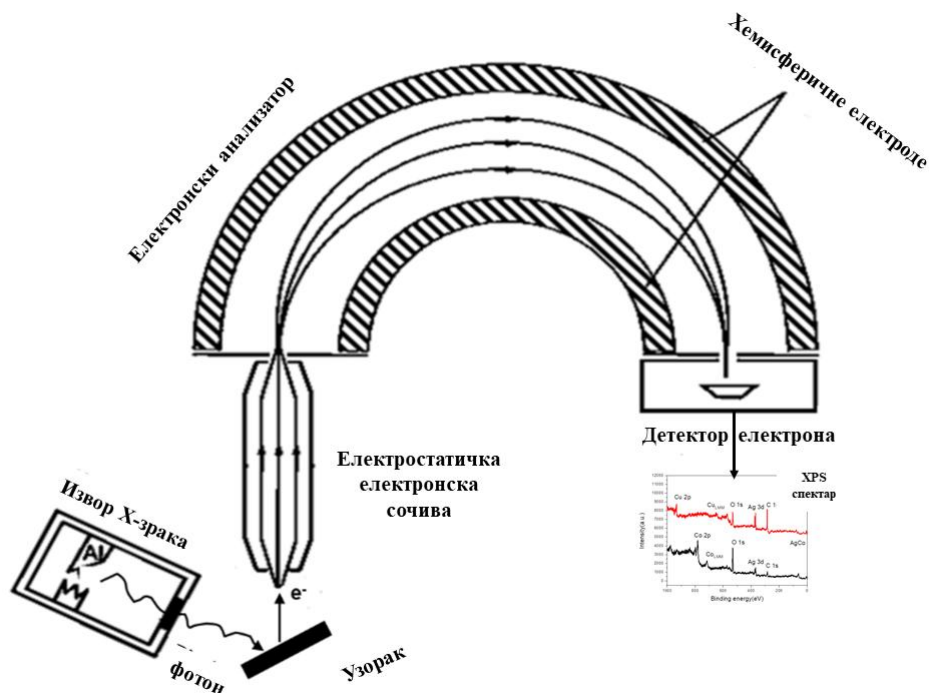
Фотоелектронска спектроскопија X-зрачења представља једну од најзначајнијих површински осетљивих техника за карактеризацију хемијског састава материјала [103,104]. Заснива се на фотоелектричном ефекту, који је први пут експериментално потврдио Хајнрих Херц 1887. године, а теоријски објаснио Алберт Ајнштајн 1905. године, за шта је добио Нобелову награду [105].

У XPS анализи, површина испитиваног узорка се зрачи монохроматским X-зрацима (обично Al K α или Mg K α), при чему фотони довољне енергије јонизују атоме у узорку, изазивајући емисију фотоелектрона. Мерењем кинетичке енергије емитованих електрона (E_k) и познавањем енергије фотона ($h\nu$), одређује се енергија везе електрона (E_b) према једначини:

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi \quad (18)$$

где Φ представља рад извлачења (енг. *work function*) инструмента [100,103,106,107].

Како сваки елемент има карактеристичне вредности енергија везе за своје електронске љуске, XPS омогућава не само квалитативну идентификацију елемената присутних на површини узорка, већ и процену њиховог релативног атомског удела. Поред тога, анализа финог облика пикова у спектру омогућава добијање информација о хемијском окружењу атома, као што су оксидационо стање, тип везивања или присуство функционалних група [100,104,107].



Слика 4. Шематски приказ XPS инструмента [106].

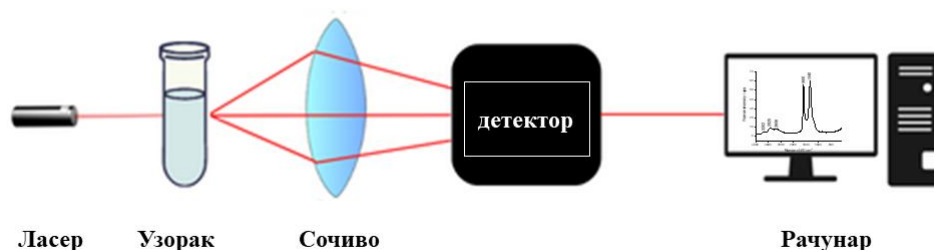
Типичан спектар садржи сигнале електрона из различитих орбитала (1s, 2p, 3d...), при чему се спектралне линије често јављају као дублети због спин-орбиталног спајања. Интензитет ових пикова је пропорционалан концентрацији елемената на површини и користи се у квантитативним анализама [106,107]. XPS техника омогућава анализу до дубине од око 10 nm, што је довољно за испитивање наноматеријала, танких филмова, интерфејса и хетерогених структура [105]. Главне предности XPS анализе су висока површинска осетљивост, могућност добијања хемијских информација, као и релативна недеструктивност. Ипак, треба имати у виду ограничења технике, попут ин-ситу ограничења (анализе се углавном раде у вакууму), ниског флукса монохроматског зрачења и сложености уређаја [100,105,108].

У анализи активних угљева, наноматеријала и композита, XPS је коришћен као кључна техника за доказивање успешне модификације, допинга и интеркалисања, што је од великог значаја за функционализацију сорбената и развој сензора за детекцију загађивача као што су нитробензен и 1,3-динитробензен.

1.5.5 Раманска спектроскопија

Раманска спектроскопија представља недеструктивну технику засновану на интеракцији монохроматског светлосног зрачења (најчешће ласерског) са молекулама узорка, при чему долази до расејавања светлости. Већина фотона се расејава еластично (Рејлијево расејавање), али мали део (око 1 од 10^8 фотона) доживљава нееластично расејавање, познато као Раманово расејавање, при чему фотони губе или добијају енергију услед интеракције са молекуларним вибрацијама [109].

Раманов спектар одражава вибрационе, ротационе и друге нискоенергетске модове молекула, чиме ова техника пружа „молекуларни отисак“ сваке супстанце. Најзначајнија предност у односу на инфрацрвену спектроскопију јесте то што Раманова спектроскопија омогућава анализу водених раствора, с обзиром на то да вода даје слабу Раманову активност [109]. Такође, омогућена је идентификација функционалних група, испитивање симетрије молекула и праћење интеракција међу честицама.



Слика 5. Шематски приказ Рамановог инструмента [110].

У контексту проучавања адсорпционих система и наноматеријала, Раманова спектроскопија се често користи за:

- потврду присуства или промене специфичних функционалних група на површини угљеничних материјала [111],
- испитивање модификације површине адсорбенса [109],
- идентификацију интеракција између адсорбованих молекула и површине наноматеријала [112].

У овом истраживању, Раманска спектроскопија пружила је корисне податке о структуралним карактеристикама синтетисаних наноматеријала и активног угља од кокосове љуске, и потврдила њихову погодност за примену у сензорским и адсорпционим процесима уклањања нитроароматичних једињења из воде.

1.5.6 Инфрацрвена спектроскопија са Фуриеовом трансформацијом

Инфрацрвена спектроскопија са Фуриеовом трансформацијом представља моћну аналитичку технику која омогућава квалитативну и полу-квантитативну анализу присуства функционалних група у органским и неорганским једињењима. FTIR спектар настаје апсорпцијом инфрацрвеног зрачења од стране молекула, што доводи до побуђивања специфичних вибрационих модова, као што су савијање, истезање и торзионе вибрације веза унутар молекула [109]. У оквиру истраживања адсорпционих својстава наноматеријала, FTIR спектроскопија је широко примењивана у циљу:

- идентификације функционалних група на површини адсорбенса пре и након модификације [113],
- праћења промене површинске хемије током адсорпције циљаних загађивача [114],
- потврде успешне редукције или оксидације у случају редукованог графен-оксида (rGO) или сличних угљеничних наноматеријала [115,116].

Код угљеничних адсорбената, као што су активни угаљ или rGO, FTIR анализа може указати на присуство хидроксилних ($-OH$), карбонилних ($C=O$), карбоксилних ($-COOH$), етарских ($C-O-C$) и других функционалних група које играју кључну улогу у адсорпционим процесима. Промене у интензитету или положају ових трака након третмана адсорбатом указују на постојање водоничних веза, $\pi-\pi$ интеракција или електростатских интеракција између површине материјала и адсорбованог молекула. Осим тога, FTIR техника пружа увид

у стабилност адсорбенса након примене, као и у потенцијал за његову поновну употребу, што је посебно значајно у контексту еколошки прихватљивих технологија третмана воде.

1.6 Електрохемијске методе

Електрохемијске методе дају информације о испитиваним хемијским системима на бази међудејства испитиваног система и електричне струје [117–121]. Информације могу бити термодинамичке или кинетичке природе. У информације термодинамичке природе спада равнотежна електромоторна сила која представља разлику равнотежних електродних потенцијала. Информације кинетичке природе односе се на отпор протоку електричне струје кроз границу електрода/електролит. Код обе класе информација јавља се зависност мереног електрохемијског параметра од концентрације и на бази те зависности, електрохемијске методе имају широку примену за квантитативну хемијску анализу [117–121].

Електроаналитичке методе хемијске анализе заснивају се на мерењу величина које зависе од састава и садржаја супстанци у раствору. Карактеристичне величине које се мере су: потенцијал, струја, проводљивост, количина електрицитета и друге [119,121].

1.6.1 Циклична волтаметрија

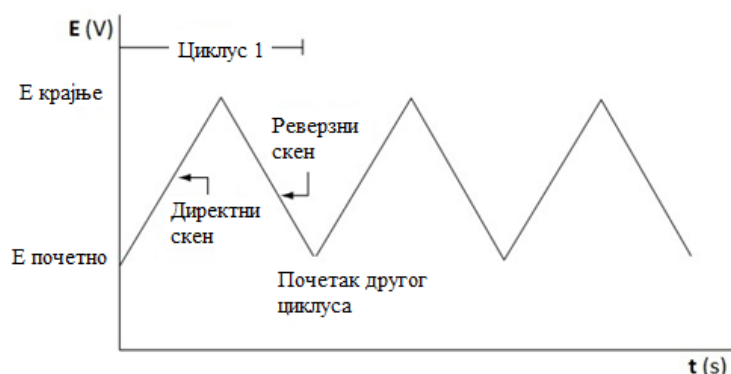
Циклична волтаметрија је електрохемијска метода која се заснива на реверзној промени електродног потенцијала радне електроде од почетне вредности E_1 до вредности E_2 одговарајућом брзином скенирања у времену и мерењу вредности јачине електричне струје настале као последица оксидо–редукционих реакција које се одвијају на радној електроди [119,122–126].

Промена електродног потенцијала радне електроде са временом дата је математичком формулом [119]:

$$E(t) = E_i \pm v \cdot t \quad (19)$$

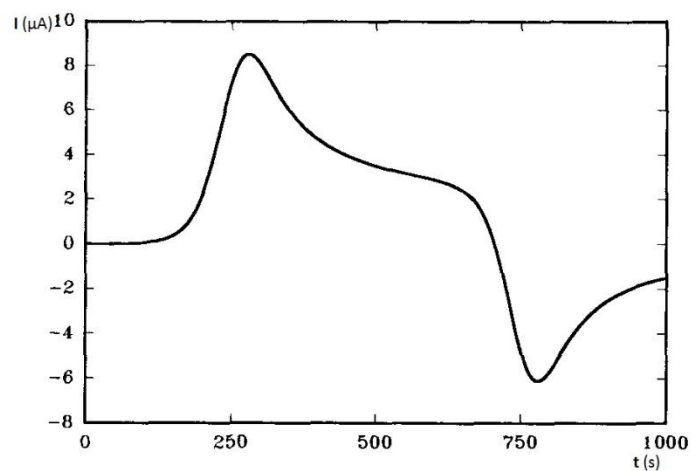
у којој су:

- E_i – почетни потенцијал и
- v – брзина промене потенцијала ($\frac{dE}{dt}$)



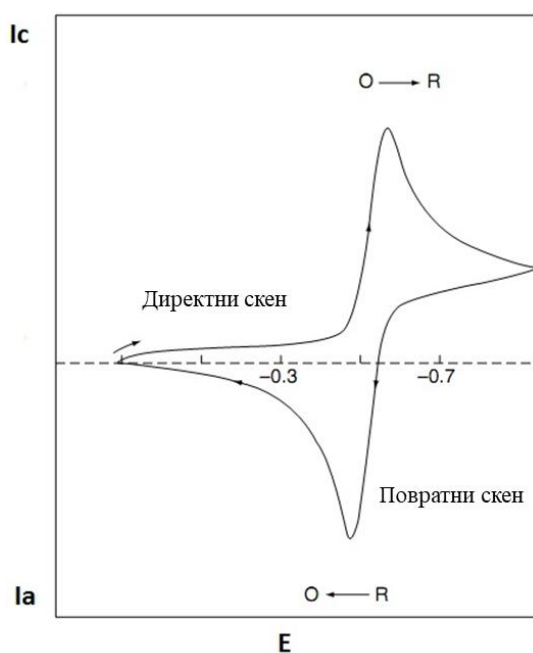
Слика 6. Промена електродног потенцијала радне електроде у функцији промене времена [119].

Током промене електродног потенцијала радне електроде (слика 6) константно се мери вредност дифузионе струје (слика 7).



Слика 7. Профил промене јачине дифузионе струје у функцији промене времена [119]

Добијена резултујућа крива струја – потенцијал (цикловолтамограм) састоји се из почетног катодног и повратно – анодног дела (слика 8) [127].



Слика 8. Циклични волтамограм за реверзибилни редокс процес $O + ne^- \rightarrow R$ [119,128,129]

Редокс процеси на радној електроди одвијају се у танком слоју раствора тзв. Нернстовом дифузионом слоју ($d=0,01-0,001$ cm) уз процес дифузије као јединог начина транспорта масе из целокупне запремине раствора. Дебљина дифузионог слоја зависи од брзине мешања и вискозности раствора.

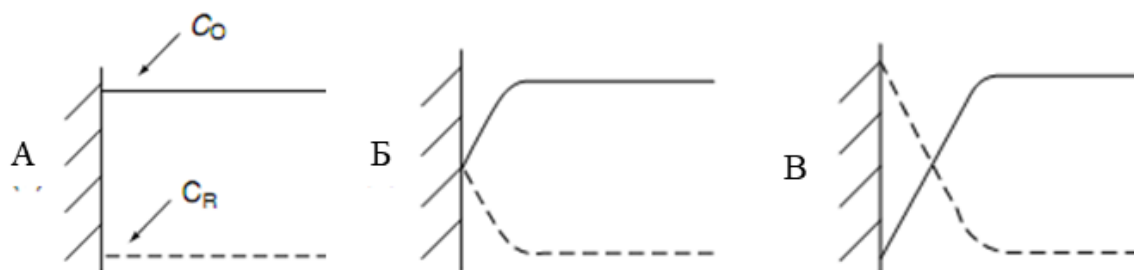
Током редокс процеса који се одвија на радној електроди успоставља се одговарајући временски променљив концентрациони градијент (слика 12), директно пропорционалан вредности јачине струје максимума волтаметријског таласа тзв. граничној дифузионој струји [119]:

$$I_g = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D a \cdot C_0}{\delta} \quad (20)$$

где су :

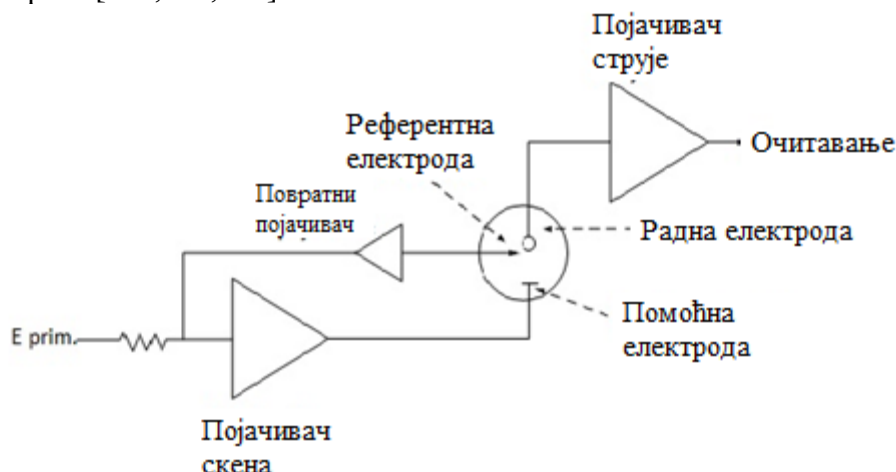
- n – број размењених електрона
- F – Фарадејева константа (96485 C mol^{-1})
- A – површина микроелектроде (cm^2)
- D_a – дифузиони коефицијент електроактивне врсте ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
- δ – дебелина Нернстовог дифузионог слоја (cm)
- C_0 – концентрација електроактивне врсте у раствору (mol cm^{-3})

Током процеса микроелектролизе, електроактивна врста се постепено уклања из Нернстовог дифузионог слоја, нова количина се надомешћује процесом дифузије док се дифузиони слој шири ка унутрашњости раствора (слика 9) што резултује опадањем вредности почетног концентрационог градијента и опадањем дифузионе струје тј. на цикловолтамограму се достиже максимум.

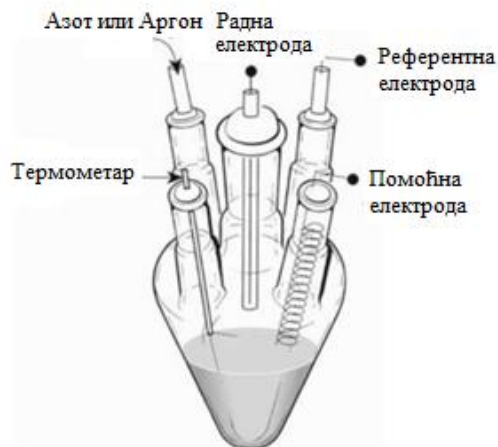


Слика 9. Концентрациони профил оксидоване и редуковане врсте током процеса микроелектролизе [129].

За снимање цикловолтамограма користи се потенциостат са троелектродним системом који се састоји од радне, помоћне и референтне електроде (Слика 10). Ћелија за цикличну волтаметрију (слика 11) опремљена је, поред троелектродног система и наставком за увођење азота или аргона у циљу уклањања кисеоника из система. Уклањањем кисеоника елиминишу се кисеонични волтаметријски таласи који често прекривају волтаметријске таласе испитиване електроактивне врсте [118,119,121].



Слика 10. Шематски приказ троелектродног система [119,130].



Слика 11. Изглед електрохемијске ћелије [129].

Улога помоћне електроде је да омогући ток струје од извора кроз раствор до радне микроелектроде. Као помоћне електроде најчешће се употребљавају електроде племенитих метала (платина). Радне електроде могу бити различитих конструкција направљене од различитих материјала. Најчешће су у употреби диск електроде од злата, сребра, стакластог угљеника, платине, карбонских влакана утопљених у полимерну матрицу и др. Референтна електрода служи за добијање информације о електродном потенцијалу поларизабилне радне електроде. Електрични отпор система радна – референтна електрода је изузетно велики ($> 10^{11} \Omega$) тако да кроз њега не протиче електрична струја. Најчешће коришћене референтне електроде су сребро/сребро – хлоридна и засићена каломелова електрода. Електромоторна сила троелектродног система дата је у једначини:

$$E_{\text{očitano}} = E_r - E_{\text{ref}} - iR \quad (21)$$

у којој су:

- E_r – потенцијал радне електроде
- E_{ref} – потенцијал референтне електроде
- iR – омски пад напона који потиче од отпора волтаметријске ћелије

Велики број електрохемијских мерења врши се у раствору основног, јаког електролита чија је концентрација 50 – 100 пута виша од концентрације анализата. Његова улога је да обезбеди потпуну индиферентност анализата према миграцији као једном од начина транспорта масе и омогући провођење електричне струје кроз раствор смањењем електричног отпора (омског пада напона) у систему који је обрнуто пропорционалан концентрацији електролита. Основни електролит би требало да има што већи опсег потенцијала у ком је електро–неактиван.

Одабир растварача који се користе за припрему раствора зависи од растворљивости основног електролита и анализата, његове поларности, физичких константи растварача и услова при којима се мерење изводи. Поједини растварачи могу да доведу до промене константе стабилности комплекса због компетенције са молекулима лиганда у координовању за централни метални јон [131]. То је изузетно значајно обзиром да се велики број електрохемијских мерења врши у неводеним системима при ниској концентрацији анализата.

У зависности од карактеристичних параметара електродне процесе можемо поделити на:

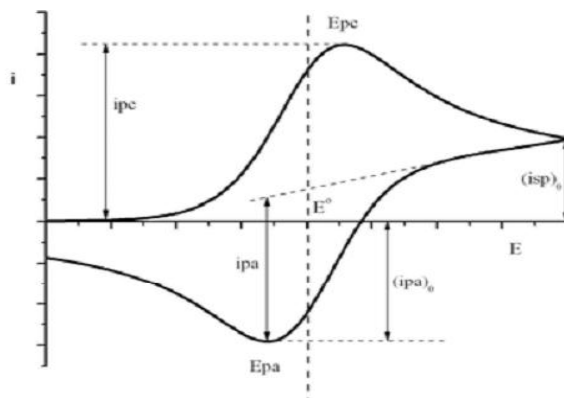
- ❖ Реверзибилне процесе (слика 12) – електродна реакција је бржа у односу на процес дифузије тако да се у сваком тренутку успоставља електрохемијска равнотежа $O + ne^- \rightleftharpoons P$, тако да важи Нернстова једначина. Вредност јачине струје пика I_p код

реверзибилних система дата је Рандлес–Шевчиковом (*енг. Randles–Ševčík*) једначином. На 25 °C једначина има облик:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot C_0 \quad (22)$$

Критеријуми реверзибилности неког система су:

- Однос јачина анодне и коресподентне катодне струје пика износи $I_a/I_c=1$
- Размак између коресподентних пикова износи је $\frac{59}{n} \text{ mV}$
- Ширина волтаметријског таласа $E_p - E_{1/2}$ износи $\frac{56,5}{n} \text{ mV}$
- Струја пика је пропорционална корену брзине промене потенцијала
- Потенцијал пика независан је од брзине промене потенцијала



Слика 12. Цикловолтамограм реверзибилног система [129].

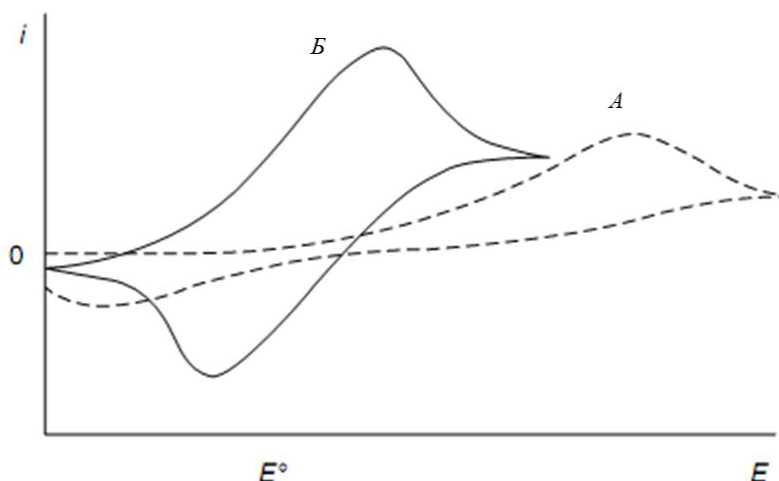
- ❖ Иреверзибилни процеси (слика 13А) су окарактерисани малом брзином електродне реакције у односу на процес дифузије при чему се кинетички параметри саме електродне реакције морају узети у обзир.

Вредност јачине струје тј. пика за иреверзибилан процес на 25°C дата је једначином:

$$I_p = 2,99 \cdot 10^5 \cdot (\alpha n)^{1/2} \cdot A \cdot (D_a \nu)^{1/2} \cdot C_0 \quad (23)$$

где је α коефицијент преноса електрона, $0 < \alpha < 1$.

Потенцијал пика иреверзибилног процеса зависи од константе брзине електродне реакције. За иреверзибилне процесе је карактеристична велика разлика у вредности потенцијала ($\Delta E > \frac{59}{n} \text{ mV}$) који одговарају положају пикова јачине струје, као и изостанак пика струје повратног дела цикловолтамограма.



Слика 13. Цикловолтамограми за иреверзибилни (А) и квазиреверзибилни (Б) процес [119].

Између реверзибилних и иреверзибилних процеса као граничних случајева постоји велики број квазиреверзибилних система. Квазиреверзибилни процеси (слика 13 Б) зависе од брзине дифузије и кинетике електродног процеса. Познати су и као реверзибилни процеси са спорим преносом електрона.

1.6.2 Електрохемијска импедансна спектроскопија

Електрохемијска импедансна спектроскопија представља једну од кључних техника за испитивање електрохемијских својстава наноматеријала и површинских процеса на електродама. У оквиру ове дисертације, EIS анализа је коришћена за испитивање укупног отпора система, као и за процену способности електронског транспорта унутар нанокмполитних материјала CuAg/rGO и CoAg/rGO, односно за карактеризацију интерфејса електрода/електролит.

1.7 BET анализа

BET анализа, названа по својим ауторима (*енг. Brunauer, Emmett u Teller*) представља стандардну и широко примењивану методу за одређивање специфичне површине чврстих материјала на основу адсорпције гасова. Њена примена је посебно значајна у карактеризацији порозних материјала као што су активни угљеви, зеолити, оксиди метала и нанокмполити, који се користе као адсорбенси, катализатори или носачи активних компоненти [132]. У основи методе налази се мерење количине гаса — најчешће азота при температури течног азота (77 K) — који се адсорбује на површини материјала. На основу износа адсорбованог гаса и познавања стехиометрије адсорпције у мономолекулском слоју, примењује се BET израз који омогућава прорачун укупне специфичне површине материјала, изражене у m^2g^{-1} :

$$\frac{1}{V\left(\frac{P_0}{P} - 1\right)} = \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (24)$$

где је:

- P - парцијални притисак адсорбованог гаса,
- P_0 - његов притисак засићења,
- V - запремина адсорбованог гаса,
- V_m - запремина потребна за формирање мономолекулског слоја, а
- C је константа повезана са енергијом адсорпције.

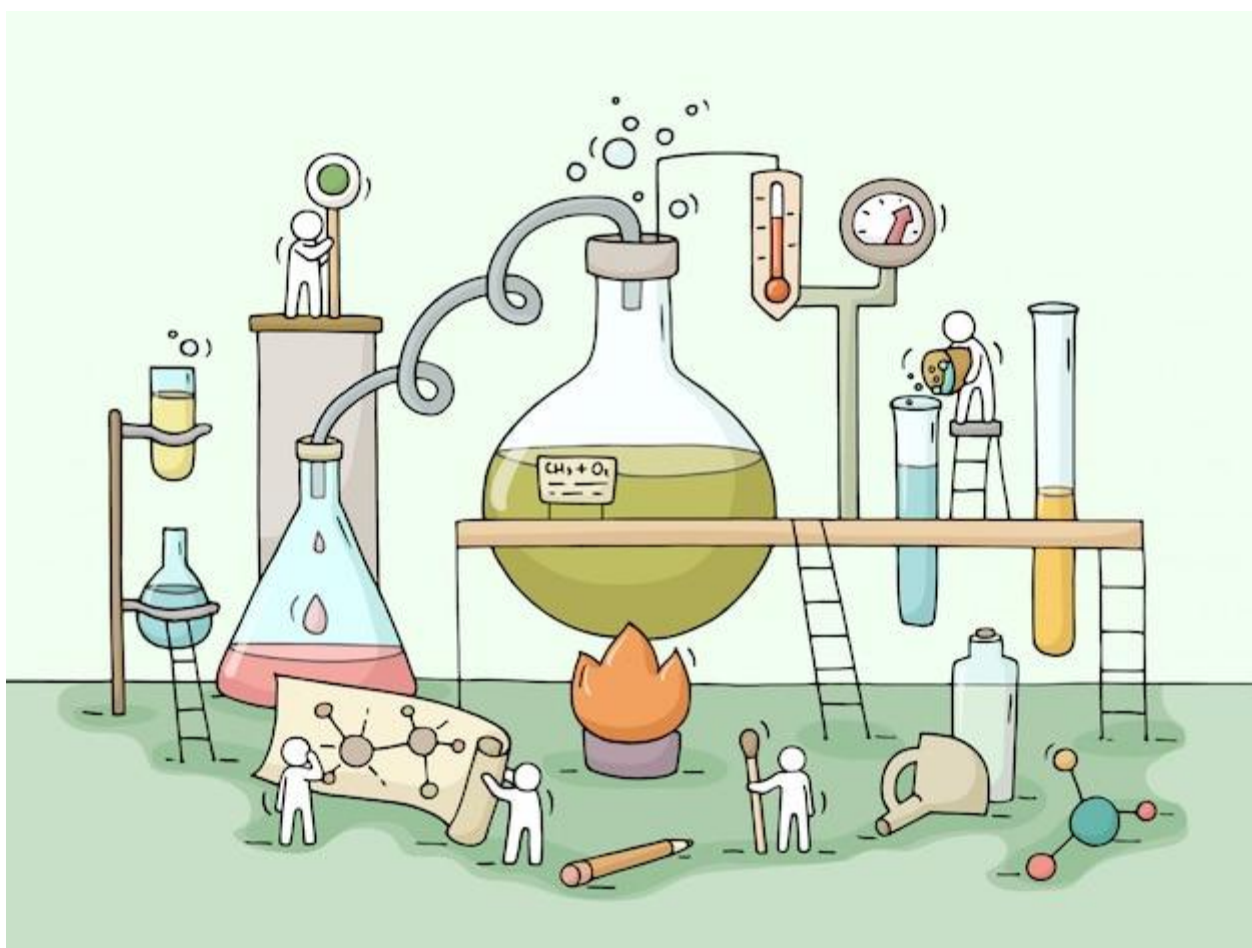
Линеаризација ове једначине омогућава екстраполацију параметара из експерименталних података [132]. Поред одређивања укупне површине, БЕТ анализа се често комбинује са методама као што су ВЈН (*енг. Barrett-Joyner-Halenda*) анализа за процену расподеле величина пора, као и анализа укупног порозног волумена. Подаци добијени овом методом пружају критичне информације о структури материјала и омогућавају корелацију са адсорпционим капацитетом, катализаторском активношћу или електрохемијским понашањем. У контексту истраживања адсорпционих и електрохемијских својстава наноструктурисаних и порозних материјала, као што су активни угљеви добијени из биомасе или редуковани графен оксиди допирани металима, БЕТ анализа представља незаменљиву дијагностичку алатку. Посебно је релевантна за процену ултрамикropорозности, која се показала као кључна за високу ефикасност у уклањању и детекцији органских загађивача попут нитробензена и његових деривата.



2 ЦИЉ РАДА

Све већа забринутост савременог друштва усмерена је на присуство органских загађивача у води за пиће и животној средини, а нарочито на стабилна, токсична и канцерогена једињења као што су деривати бензена, од којих се нитробензен (NB) и 1,3-динитробензен (DNB) издвајају као приоритетни контаминанти. Ова једињења потичу превасходно из индустријске производње пестицида, експлозива, боја и растварача, те се њихова елиминација и детекција у траговима намеће као императив за заштиту здравља људи и очување водених ресурса. У циљу развоја ефикасних и приступачних метода за уклањање и праћење деривата бензена у води, ова докторска дисертација обухвата паралелно истраживање два приступа: адсорпцију помоћу активног угља добијеног од кокосове љуске и електрохемијску детекцију применом нанокомполитних сензора заснованих на редукованом графен оксиду (rGO) и легурама метала. Сходно наведеном, циљ ове докторске дисертације је:

1. **Испитивање електроаналитичких својстава нових нанокомполита CuAg/rGO и CoAg/rGO**, као материјала погодних за конструисање осетљивих и селективних електрохемијских сензора за одређивање NB и DNB у воденим срединама.
2. **Карактеризација CuAg/rGO и CoAg/rGO нанокомполита** применом савремених физичко-хемијских техника: скенирајуће електронске микроскопије, енергетски-дисперзивне спектроскопије, XRD анализе, FTIR и UV/VIS спектроскопије, ради добијања информација о морфологији, фазном саставу, величини честица и присуству металних компоненти.
3. **Припрема и електроаналитичка карактеризација електрода на бази CuAg/rGO и CoAg/rGO**, применом цикличне волтаметрије (CV) и електрохемијске импедансне спектроскопије, са циљем одређивања аналитичких перформанси (граница детекције, понављивост, стабилност, линеарни опсег, селективност).
4. **Примена развијених сензора за одређивање NB и DNB у реалним узорцима воде** прикупљеним са река (Расина, језеро Ћелије, поток у Врњачкој бањи, Дрина, Бегеј) и из бунара на пољопривредним и домаћинским локацијама.
5. **Испитивање адсорпционе способности активног угља добијеног карбонизацијом кокосове љуске за уклањање NB и DNB из водених раствора**, уз оптимизацију параметара процеса: маса адсорбенса, концентрација адсорбата, време, температура, рН, као и испитивање кинетике и изотермијског понашања адсорпције.
6. **Анализа реалних узорака воде** са различитих локација у Србији ради евалуације присуства NB и DNB, њихове адсорпције и могућности електрохемијског одређивања.
7. **Процена ризика по здравље људи**, на основу добијених концентрација деривата бензена и расположивих токсиколошких података, као и идентификација кључних локација које захтевају интервенцију и мониторинг.



3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1 Наноккомпозити CoAg/rGO и CuAg/rGO

3.1.1 Хемикалије

У припреми су коришћене следеће супстанце (*Sigma-Aldrich, Burlington, MA, САД*):

- хидразин-хидрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 78%),
- кобалт(II)-хлорид хексахидрат ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%),
- бакар(II)-хлорид дихидрат ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 97%),
- L-аскорбинска киселина ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 99%),
- натријум-борхидрид (NaBH_4 , 99%),
- сребро-нитрат (AgNO_3 , 99%),
- калијум-перманганат (KMnO_4 , 99%),
- нафион (5%),
- метанол (CH_3OH , 97%),
- етанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99,8%),
- натријум-хидроксид (NaOH , 97%) и
- калијум-хидроксид (KOH , 85%)

Водени раствори су припремљени коришћењем дестиловане воде.

3.1.2 Синтеза наноккомпозита CoAg/rGO и CuAg/rGO

Синтеза наноккомпозита CoAg/rGO и CuAg/rGO реализована је у више корака, при чему је графен-оксид (GO) најпре добијен модификованом Хамеровом методом [133]. Наиме, 2 g графитног праха је дисперговано у 100 mL концентроване сумпорне киселине (H_2SO_4), након чега је добијени раствор охлађен на 0 °C. Затим је, уз континуирано мешање на 30 °C током једног часа, постепено додато 8 g калијум-перманганата (KMnO_4). Уследило је додавање 300 mL дестиловане воде, уз мешање на 90 °C током 30 минута. Раствору је потом додато још 400 mL дестиловане воде и 6 mL водоник-пероксида (H_2O_2 , 30%), при чему је дошло до карактеристичне промене боје смеше из тамно-смеђе у жуто-зелену. Добијени графен-оксид је одвојен центрифугирањем и осушен у рерни на 80 °C.

Редуковани графен оксид (rGO) је синтетисан у другом кораку, уз примену хидразин-хидрата као редукционог средства. У 100 mL дестиловане воде дисперговано је 100 mg претходно добијеног GO. Раствор је ултразвучно обрађиван у купатилу снаге 150 W све док у њему нису више били видљиве честице тј. до потпуног бистрења. Затим је додат 1 mL раствора $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ концентрације 32,1 M и целокупан систем је загреван на 100 °C током 24 часа, под кондензатором. Добијени црни талог rGO је одвојен цеђењем, након чега је испиран пет пута са 100 mL дестиловане воде и пет пута са 100 mL метанола (CH_3OH), па потом осушен.

Даља синтеза наноккомпозита пратила је методологију описану у раду Кришне и сарадника [134] уз мање модификације [116]. У 11,6 mL дестиловане воде дисперговано је 35 mg rGO, а затим је додато 167 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (за CoAg/rGO) или 172 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (за CuAg/rGO). Смеша је мешана на магнетној мешалици 30 минута на собној температури. Уследило је додавање 117 mg L-аскорбинске киселине, након чега је раствор мешан још 10 минута. Затим је кап по кап додато 5 mL раствора натријум-борхидрида (NaBH_4 , 1 M) у 0,1 M NaOH , све до престанка издвајања гаса.

Настали производ је испиран дестилованом водом и метанолом, а затим поново редиспергован у дестилованој води у ултразвучном купатилу у трајању од једног сата. Добијена суспензија је обогаћена додатком 60 mg сребро-нитрата, уз механичко мешање током

5 минута. На крају, у смешу је додато 17 mg L-аскорбинске киселине и 1 mL 1 M раствора NaBH_4 у 0,1M NaOH, у циљу редукције Ag^+ јона.

Добијени наноконтрозити CuAg/rGO и CoAg/rGO су након синтезе неколико пута испрани дестилованом водом и осушени у сушници на 80 °C током 4 часа. Овако синтетисани материјали коришћени су за даље физичко-хемијске карактеризације и примену у електрохемијској детекцији NB и DNB у воденим срединама.

3.1.3 Карактеризација наноконтрозита CoAg/rGO и CuAg/rGO

У циљу добијања детаљних информација о микроструктури, морфологији, површинском саставу и структури синтетисаних електрокатализатора CuAg/rGO и CoAg/rGO, спроведене су различите инструменталне анализе.

Морфологија и микроструктурне карактеристике испитиваних наноконтрозита анализиране су трансмисионом електронском микроскопијом, коришћењем уређаја HITACHI H-8100 (Hitachi, Tokyo, Japan). За додатну карактеризацију површине и идентификацију елемената, примењена је скенирајућа електронска микроскопија са интегрисаним енергетски дисперзивним X-зраком на уређају Phenom™ ProX Desktop SEM (ThermoFisher Scientific™, Waltham, MA, САД). Површинска морфологија и распоред честица омогућили су увид у дисперзију металних наночестица на графенској подлози, као и у степен агрегације честица.

Кристална структура наноконтрозита испитана је рендгенском дифракционом анализом на уређају Rigaku Ultima IV (Rigaku, Japan) у Брагово-Брентановој геометрији, уз примену никлом филтрираног CuK α зрачења ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Дифрактограми су снимљени у опсегу углова 2θ од 10° до 90°, са кораком од 0,02° и временом експозиције од 2 s по кораку. Присуство карактеристичних дифракционих пикова потврдило је формирање металних нанопазу у структури наноконтрозита, као и задржавање редукваног графен оксида као подлоге.

Функционалне групе на површини редукваног графен оксида (rGO), као и на површини синтетисаних наноконтрозита, анализиране су помоћу инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer, Waltham, MA, САД) и Раманове спектроскопије (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Немачка). FTIR спектри су омогућили идентификацију типичних оксидних и кисеоничних функционалних група на GO и rGO, као и измена у спектру након редукције и депозиције метала. Раманова спектроскопија је, путем D и G пика, омогућила процену степена дефеката и реорганизације карбонске мреже.

Садржај метала (Cu, Co и Ag) у синтетисаним материјалима одређен је методом индуктивно спрегнуте плазме са оптичком емисионом спектроскопијом (ICP-OES), коришћењем инструмента Optima 7000DV (Perkin Elmer, Waltham, MA, САД). На систему SPECS (XP50M X-гау извор, Focus 500 монохроматор, PNOIBOS 100/150 анализатор), са AlK α анодом (1486,74 eV), радним напонем 12,5 kV и струјом 32 mA. Све вредности везних енергија нормализоване су на C 1s пикове (284,8 eV). Вакуум у комори је током мерења био 8×10^{-9} mbar. Снимани су спектри широког опсега и високорезолуцијски спектри Ag 3d, Cu 2p и Co 2p са различитим параметрима пас енергије, временом задржавања и кораком скенирања..

Фотоелектронска спектроскопија X-зрака коришћена је за детаљну анализу хемијских стања елемената на површини наноконтрозита. Анализа је спроведена помоћу система SPECS Systems, који обухвата XP50M извор X-зрака, Focus 500 монохроматор рендгенског зрачења и PNOIBOS 100/150 анализатор. Као извор зрачења коришћена је анода од алуминијум-камина (AlK α , 1486,74 eV), која је радила при напону од 12,5 kV и струји од 32 mA. Прегледни спектри у опсегу енергије везивања од 1000 до 0 eV снимани су при константној пролазној енергији од 40 eV, са кораком од 0,5 eV и временом задржавања од 0,2 секунде у FAT режиму. Високорезолуцијски спектри за Ag 3d, Cu 2p и Co 2p снимани су при пролазној енергији од 20 eV, кораку од 0,1 eV и времену задржавања од 2 секунде. Вакуум у комори током мерења

одржан је на притиску од 8×10^{-9} mbar. Све енергетске вредности су реферисане у односу на C 1s пик на 284,8 eV.

3.1.4 Електрохемијска мерења

Електрохемијски експерименти изведени су на потенциостатима *Ivium V01107* (Ајндховен, Холандија) и *PalmSense EmStat3 Blue*. Волтаметријска испитивања су спроведена у електрохемијској ћелији (25 mL) са троелектродним системом. У том систему, zasiћена каломелова електрода је коришћена као референтна, а платинска жица као контраелектрода док су као радне електроде коришћене модификоване електроде стакластог угљеника са нанокомполитима CoAg/rGO и CuAg/rGO. Електролит је zasiћен пропуштањем азота током 10 минута пре сваког мерења. Сва мерења су спроведена на собној температури.

Електрохемијска карактеризација изведена је методом електрохемијске импедансне спектроскопије (опсег фреквенција од 100 kHz до 0,01 Hz) и цикличном волтаметријом у раствору који садржи 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ у 0,1 M KCl на потенцијалу од +0,4 V.

Цикловолтамограми су најпре снимани у 0.1 M фосфатном пуферу (енг. *Phosphate buffered saline*, PBS), са и без присуства 100 μM NB (односно 100 μM DNB), при брзини скенирања од 10 mV s^{-1} , уз претходну депозицију при потенцијалу од 0,6 V у трајању од 150 s. Ефекат брзине скенирања испитиван је применом различитих брзина (10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 175, 200 и 250 mV s^{-1}) у PBS пуферу са 100 μM NB (као и са 100 μM DNB). Цикловолтаметријска испитивања извршена су и у PBS растворима различитих pH вредности (од 5 до 9), са истом концентрацијом NB или DNB.

Адсорпција NB на CoAg/rGO и CuAg/rGO је испитивана дисперговањем 5 mg нанокомполита у 5 mL PBS пуфера (0,1 M), након чега је додато 100 μM NB. Смеша је мешана на собној температури током 24 h, након чега је адсорбент одвојен од раствора центрифугирањем, осушен и анализиран FTIR спектроскопијом.

Како би се испитала могућност детекције анализата у реалном узорку, коришћени су узорци воде из река Расине (Мајдево, Шавране, Крушевац), Дрине и Бегеја, језера Ћелије (код Крушевца), потока у Врњачкој бањи и бунара из домаћинства у Шаврану (Крушевац).

3.2 Активни угаљ од кокосове љуске

3.2.1 Карактеризација активног угља од кокосове љуске

Активни угаљ добијен из кокосове љуске припремљен је карбонизацијом кокосове љуске као прекурсора, а затим је активиран у статичкој пећи употребом водене паре. Угаљ је коришћен у облику у каквом је примљен од произвођача, без додатне обраде. За све експерименте коришћен је комерцијално доступан угаљ који производи Traual корпорација из Крушевца, под комерцијалним називом К/В прах.

Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном рендгенском спектроскопијом примењена је за испитивање морфологије површине и елементног састава активног угља. Анализе су изведене на уређају *Phenom™ ProX Desktop SEM (Thermo Fisher Scientific™, Waltham, MA, САД)*.

Рендгенска дифракција је коришћена за испитивање кристалне структуре узорака, уз примену Rigaku Ultima IV дифрактометра са Ni-филтрираним CuK α зрачењем, кораком скенирања од 0,05° и брзином аквизиције од 0,5° у минути.

Раманска спектроскопија је спроведена у опсегу таласних бројева од 3600 до 50 cm^{-1} , помоћу DXR Раман микроскопа (*Thermo Scientific, Madison, WI, САД*). Узорак је зрачен ласером таласне дужине 532 nm, са временом експозиције од 10 секунди и 10 акумулација по спектру. Снага ласера је подешена на 2 mW како би се спречила деградација узорка.

Спектрални подаци су прикупљани уз помоћ OMNIC софтвера. Приказани спектар представља просек спектра снимљених на шест насумично одабраних тачака на површини узорка.

FTIR спектри добијени су применом Nicolet iS20 FT-IR спектрофотометра (Thermo Scientific, Madison, WI, САД), методом KBr пилуле, у опсегу таласних бројева од 4000 до 400 cm^{-1} , са 32 скенирања и резолуцијом од 4 cm^{-1} .

Анализа адсорпционе способности азота спроведена је на уређају Micromeritics ASAP 2060 Surface Area Analyzer (MicrotracBEL, Осака, Јапан).

3.2.1.1 Одређивање садржаја воде

Садржај воде у испитиваним узорцима активног угља одређен је у складу са поступком дефинисаним стандардом ASTM D2867-70 i CEFIC (франц. Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique) [135]. Анализа се заснива на гравиметријском праћењу губитка масе узорка током сушења до константне масе.

На почетку, мери се маса празног и претходно осушеног вегеласа са поклопцем (m_1). У посуду се затим додаје око 1 g активног угља (с прецизношћу мерења до 0,1 mg), након чега се утврђује укупна маса посуде са узорком (m_2). Висина насутог узорка не сме прелазити 1/3 висине вегеласа, како би се осигурала равномерна термичка обрада. Узорак се затим суши у сушници на температури од 150 °C у трајању од три сата, са поклопцем постављеним вертикално изнад посуде. По завршетку сушења, вегелас се затвара и преноси у ексикатор ради хлађења на собну температуру. Након тога се мери маса осушеног узорка заједно са посудом (m_3).

Маса изгубљена током сушења представља садржај воде, а изражава се у процентима према следећој формули:

$$\text{Садржај воде, \%} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (25)$$

Овај метод омогућава прецизну квантификацију воде у узорцима активног угља, што је од значаја за каснију интерпретацију његових адсорпционих својстава.

3.2.1.2 Одређивање садржаја пепела

Садржај неорганског остатка (пепела) у активном угљу одређен је у складу са методологијом дефинисаном у стандарду ASTM D 2866 [136], који предвиђа термичку анализу узорака у контролисаним условима. Испитивање је започето претходним жарењем празних керамичких лончића у електричној пећи на температури од 650 °C у трајању од 60 минута, у присуству ваздуха. Након хлађења у ексикатору, лончићи су прецизно измерени на аналитичкој ваги са тачношћу од 0,1 mg. У међувремену је узорак активног угља сушен на 150 ± 5 °C током три часа, све до достизања стабилне масе. Пажљиво је одмерена количина угља тако да се по завршетку остатка имао масу око 0,1 g. Припремљени узорак је потом унет у хлађени и тарирани лончић, па је поново подвргнут жарењу на 650 ± 25 °C, све док маса ижареног остатка није постала константна. По завршетку процеса, узорак је хлађен у ексикатору до собне температуре, а затим поново измерен. Садржај пепела је израчунат по следећем изразу:

$$\text{Садржај пепела, \%} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (26)$$

где су:

- m_1 — маса празног жареног керамичког лончића (g),

- m_2 — маса лончића са узорком пре жарења (g),
- m_3 — маса лончића са остатком након жарења (g).

Овај поступак пружа поуздану процену количине неорганских компоненти у активном угљу, што је значајно за карактеризацију материјала, нарочито у контексту његове примене у адсорпцији органских загађивача из водене средине.

3.2.1.3 Одређивање јодног броја

Јодни број активног угља одређен је у складу са методологијом дефинисаном у стандарду ASTM D 4607 [137], која се заснива на одређивању способности адсорпције јода из воденог раствора. Ова метода подразумева контакт познате масе угља са раствором стандардне концентрације јода, након чега се вишак неадсорбованог јода у филтрату титрује натријум-тиосулфатом.

Јодни број се дефинише као количина јода (у милиграмима) која се адсорбује по граму активног угља када је концентрација јода у резидуалном филтрату 0,02 N. Ова метода омогућава квантификовање адсорпционих својстава активног угља према јоду [135].

Лабораторијски прибор:

- Ерленмајер (250 mL) са брушеним чепом,
- Пипета од 50 mL,
- Аутоматска бирета од 50 mL,
- Филтер папир "плава трака",
- Мензура (градуисана, 100 mL),
- Лабораторијско сито са мрежицом од 325 mesh (0.045 mm),
- Аналитичка вага,
- Грејно тело.

Хемикалије и раствори:

- Разблажени раствор хлороводоничне киселине (5%), који се припрема додавањем 70 mL концентроване хлороводоничне киселине (5N) у 550 mL дестиловане воде.
- Раствор натријум-тиосулфата ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 0,1 N. Овај раствор се припрема растварањем 24,8 g натријум-тиосулфата у дестилованој води и додавањем 0,1 g натријум-карбоната. Раствор треба да одстоји пре стандардизације.
- 0,100 N стандардни раствор јода (I_2/KI)

Поступак рада:

Узорак активног угља је уситњен тако да најмање 90% масе пролази кроз сито од 325 mesh (0,045 mm), затим сушен у сушници на температури од 150 °C у трајању од три сата. Одмерено је 1,00 g сувог и охлађеног узорка и пренето у Ерленмајер запремине 250 mL са брушеним чепом. Додато је 10 mL 5% раствора HCl, након чега је суд стављен на грејну плочу и доведен до кључања. Кључање је трајало 30 секунди, након чега је узорак хлађен до собне температуре. Након хлађења, додато је 100 mL стандардног 0,1 N раствора јода. Ерленмајер је одмах затворен и снажно протресен у трајању од 30 секунди. Садржај је затим филтриран преко пресавијеног филтер папира (тип „плава трака“), при чему је првих 20–30 mL филтрата одбачено. Из остатка филтрата је одмерено 50 mL, који су пребачени у други суви Ерленмајер од 250 mL. Титрација је изведена стандардним раствором 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до светложуте боје,

затим је додато 2 mL раствора скроба као индикатора и титрација је настављена до нестанка плаве боје. Запремине утрошеног раствора натријум-тиосулфата за сваки узорак, као и за слепу пробу, коришћене су за израчунавање јодног броја према стандардној формули:

$$\text{Јодни број} = \frac{A - (2,2 * B * V_{Na_2S_2O_3})}{m_{uzorka}} \quad (27)$$

Где је:

- A — укупна количина јода у раствору ($A = N_2 \cdot 12693.0$ — N_2 је нормалитет раствора јода)
- B — количина јода која одговара утрошку $Na_2S_2O_3$ ($B = N_1 \cdot 126.93$, N_1 је нормалитет раствора натријум-тиосулфата),
- 2,2 — фактор разблажења
- $V_{Na_2S_2O_3}$ — запремина утрошеног раствора натријум-тиосулфата (mL)
- m_{uzorka} — маса узорка активног угља CSDAC (g)

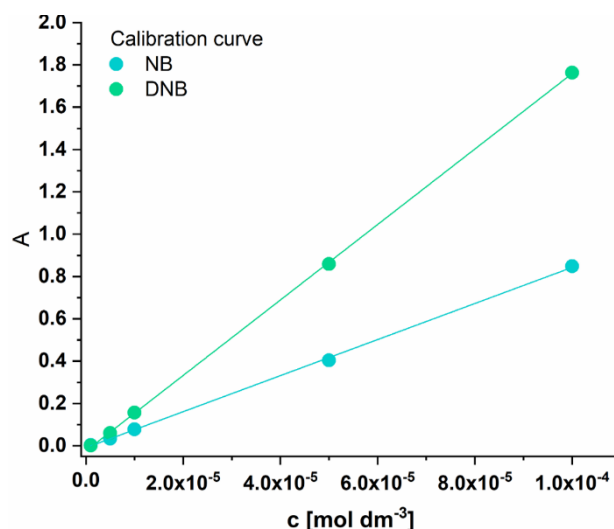
3.2.1.4 Одређивање pH воденог екстракта угља

Одређивање pH вредности активног угља спроведено је у складу са методом препорученом од стране CEFIC [135], која подразумева мерење pH воденог екстракта узорка у контролисаним условима. За анализу је коришћен несушен активни угаљ у праху. Узорак масе 4,0 g одмерен је у ерленмајеру запремине 250 mL, након чега је додато 100 mL дестиловане воде без CO_2 (претходно прокуване ради дегасирања). Суд је поклопљен сахатним стаклом и суспензија је загревана на грејној плочи у трајању од 5 минута. По завршетку загревања, у суспензију је урођен термометар и раствор је остављен да се охлади до 60 °C. Након тога, водени екстракт је издвојен филтрацијом кроз квалитативни филтер папир. Екстракт је затим охлађен до собне температуре, након чега је извршено мерење pH вредности помоћу калибрисаног pH метра.

3.2.2 Адсорпција NB и DNB на активном угљу од кокосове љуске

Ради спровођења кинетичких и термодинамичких испитивања, припремљени су раствори NB и DNB у концентрационом опсегу од 1 до 100 μM , растварањем одговарајуће количине једињења у етанолу чистоће 99,8%. За припрему суспензије адсорбента, измерено је 100 mg активног угља добијеног од љуске кокоса, који је затим ресуспендован у 50 mL етанола, чиме је добијена матична суспензија концентрације 2 mg mL⁻¹. За сваки појединачни експеримент, припремљена је реакциона смеша додавањем 0,5 mL матичне суспензије CSDAC и 0,5 mL матичног раствора NB или DNB, чиме се постиже жељена концентрација адсорбента од 1 mg mL⁻¹ у реакционом медијуму. Припремљене смеше су инкубиране у лабораторијском шејкеру током дефинисаних временских интервала у распону од 0 до 120 минута.

Након инкубације, смеше су филтриране кроз најлонски филтер порозности 0,22 μm како би се уклониле преостале чврсте честице. Концентрације NB и DNB у добијеним филтратима одређене су методом UV/VIS спектрофотометрије, помоћу апарата *Perkin Elmer Lambda 35*. Максимуми апсорпције регистровани су на таласним дужинама од 263 nm за NB и 242 nm за DNB. Сва мерења су изведена у три паралеле, а као резултати узете су средње вредности са стандардном девијацијом као границом грешке. Калибрационе криве за NB и DNB су претходно одређене ради осигурања прецизног квантитативног одређивања концентрација у анализираним узорцима (слика 14).



Слика 14. Калибрациона крива за NB и DNB.

Равнотежна концентрација c_e (mol dm⁻³) у филтратима израчуната је на основу мерења апсорбанце (A), користећи следеће једначине:

$$c_{NB} = \frac{A}{8716} \quad (28)$$

$$c_{DNB} = \frac{A}{17828} \quad (29)$$

Концентрација адсорбоване супстанце добијена је као разлика између почетне концентрације c_0 и концентрације у равнотежи c_e , према изразу:

$$c = c_e - c_0 \quad (30)$$

3.2.2.1 Кинетика адсорпције на активном угљу

Истраживање кинетике адсорпције загађивача на активном угљу CSDAC спроведено је у циљу бољег разумевања механизма и брзине уклањања нитроароматичних једињења из воденог раствора. За испитивања је коришћен активни угаљ у концентрацији од 1 mg mL⁻¹, док је почетна концентрација загађивача (NB и DNB) износила 50 μM. Суспензија је инкубирана на температури од 25 °C током различитих временских интервала у распону од 1 до 120 минута. Након инкубације, равнотежне концентрације загађујућих супстанци у раствору одређиване су UV/VIS спектрофотометријом.

Ради бољег описивања адсорпционих процеса, добијени експериментални подаци су анализирани применом више кинетичких модела: псеудо-први ред, псеудо-други ред, Елович модел и модел међучестичне дифузије. Примена ових нелинеарних модела омогућила је поређење и процену одговарајућих кинетичких параметара. За процену статистичке значајности разлика између експерименталних и теоријских вредности коришћен је Пирсонов χ^2 тест.

3.2.2.2 Изотерме

Ради испитивања изотермског понашања адсорпције нитробензена и 1,3-динитробензена на активном угљу CSDAC, припремљена је суспензија угља у концентрацији од 1 mg mL⁻¹. Узорци су инкубирани по 10 минута са NB и DNB у концентрационом опсегу од

1 μM до 100 μM , при температурама од 25 $^{\circ}\text{C}$, 30 $^{\circ}\text{C}$ и 35 $^{\circ}\text{C}$. Експериментални подаци добијени овим поступком анализирани су применом више нелинеарних изотермских модела Лангмиров, Фројндлихов, Темкинов и Дубинин-Радушкевичев [86]. Циљ примене ових модела био је да се расветли природа интеракција између адсорбента и адсорбованих молекула, као и сам механизам адсорпције.

Сваки од примењених модела даје различит увид у карактер адсорпције. Лангмиров модел претпоставља монослојну адсорпцију на хомогеној површини са ограниченим бројем идентичних места. Фројндлихов модел описује адсорпцију на хетерогеној површини и омогућава мултислојну адсорпцију. Темкинов модел уводи утицај интеракција између адсорбата и адсорбента, при чему се топлота адсорпције линеарно смањује са покривеношћу површине. Са друге стране, Дубинин-Радушкевичев модел омогућава процену да ли се процес адсорпције одвија путем физичких или хемијских механизма, користећи вредности средње слободне енергије адсорпције.

3.2.2.3 Термодинамичка студија

Ради бољег разумевања интеракција између молекула адсорбованих једињења и површине активног угља CSDAC, спроведена је анализа основних термодинамичких параметара: промене енталпије (ΔH^0), ентропије (ΔS^0) и Гибсове слободне енергије (ΔG^0). Ови параметри пружају увид у природу адсорпционог процеса, његову спонтаност и топлотни ефекат. Вредности ΔH^0 и ΔS^0 добијене су на основу праве изведене из *Van 't Hoff*-ове једначине у којој је примењена следећа релација:

$$\ln K_{dist}^0 = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (31)$$

где је

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{dist}^0, \quad (32)$$

а R представља универзалну гасну константу, док је T апсолутна температура у Келвинима. Стандардни коефицијент расподеле (K_{dist}^0) одређен је према једначини:

$$K_{dist}^0 = \frac{q_e}{C_e} \times \frac{C^0}{q^0} \quad (33)$$

где q_e и C_e представљају равнотежни капацитет адсорпције и равнотежну концентрацију адсорбата у раствору. Однос $\frac{q_e}{C_e}$ помножен је са C^0 и q^0 , референтне вредности концентрације у раствору (1 mol L^{-1}) и у адсорбованој фази (1 mol kg^{-1}) редом, чиме се обезбеђује бездимензионалност коефицијента расподеле. Гибсова слободна енергија адсорпције је додатно израчуната применом једначине:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (34)$$

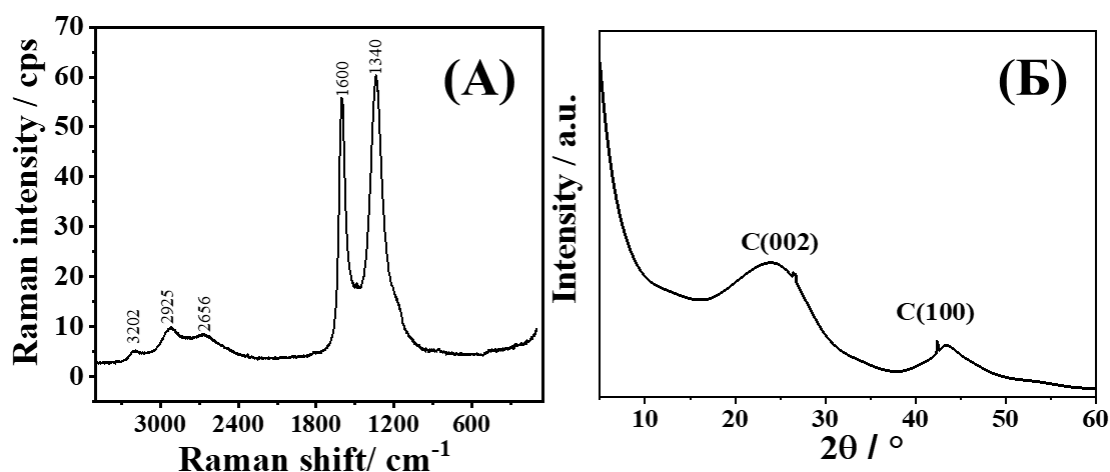


4 РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1 Физичко-хемијска карактеризација активног угља добијеног из кокосове љуске

4.1.1 Рендгенска дифракциона анализа и Раманска спектроскопија

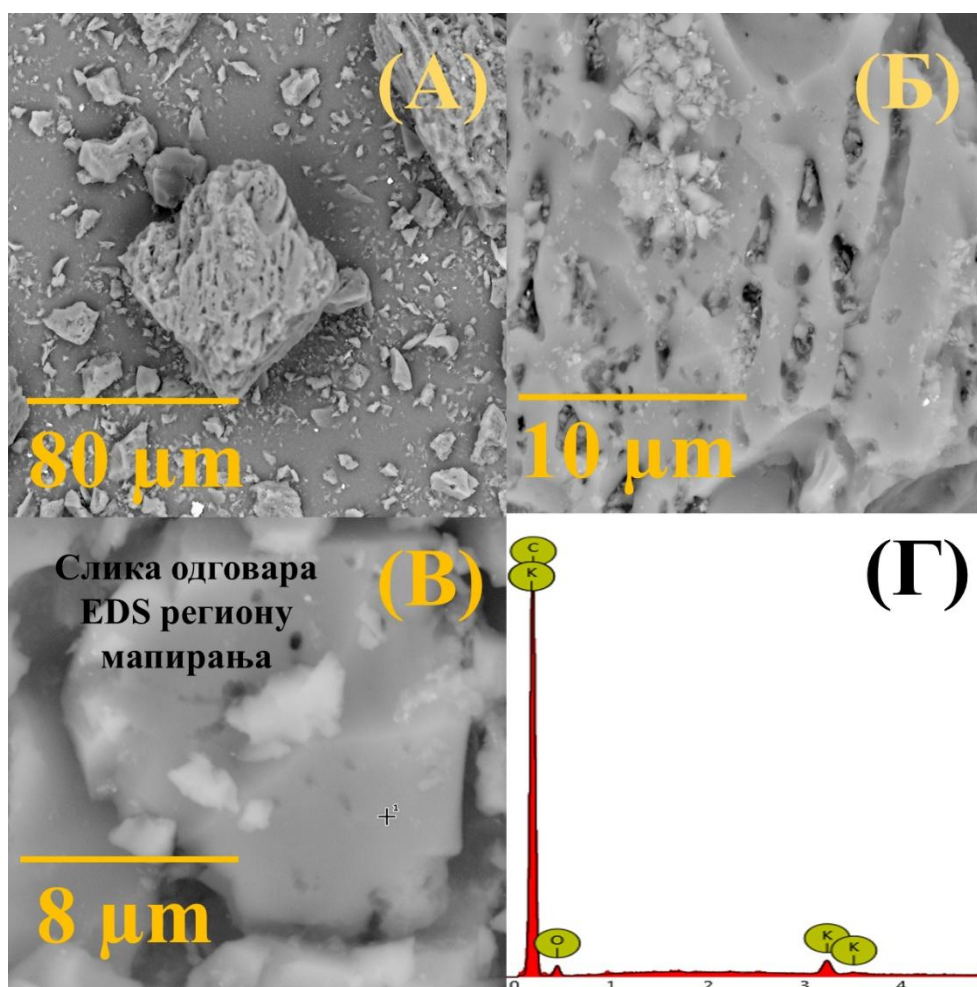
Рендгенска дифракциона анализа активног угља добијеног из љуске кокоса открива присуство два широка пика на 2θ вредностима од $24,1^\circ$ и $43,3^\circ$ (слика 15А), што одговара рефлексијама са (002) и (100) равни угљеника [138–142]. У циљу потврде графитне структуре и неуређене природе добијеног материјала, примењена је Раманова спектроскопија. У спектру су уочене G и D траке на око 1600 cm^{-1} и 1340 cm^{-1} , редом, као и сложена 2D трака која се појављује у интервалу од 2500 до 3300 cm^{-1} (слика 15Б). Добијени спектар је у сагласности са литературним подацима за биолошки добијене активне угљеве [143]. Однос интензитета D и G трака (ID/IG) већи од 1 указује на поремећај у структури и присуство дефеката у угљеничном материјалу. Добијени резултати XRD и Раманове анализе потврђују високу чистоћу и неуређену природу активног угља добијеног из кокосове љуске.



Слика 15. Раманов спектар (А) и XRD дијаграм (Б) CSDAC-а.

4.1.2 Скенирајућа електронска микроскопија

Микрографије добијене методом скенирајуће електронске микроскопије за активни угаљ добијен из кокосове љуске показују неуједначену морфологију површине – углавном глатку, са малим порама и неправилним шупљинама (слика 16А, 16Б), делимично подсећајући на структуру сличну саћу, што је раније уочено код сличних врста активног угља [74,144,145]. На површини CSDAC могу се уочити и ситне честице соли. Енергетско-дисперзивна спектроскопија (слика 16В, 16Г) потврђује присуство угљеника уз малу количину кисеоника и трагова калијума (табела 2.)



Слика 16. SEM слике активног угља CSDAC снимљене при различитим увећањима (A-B), као и EDS спектар снимљен на тачки означеној са + у (B), где пикови одговарају елементима C, K и O.

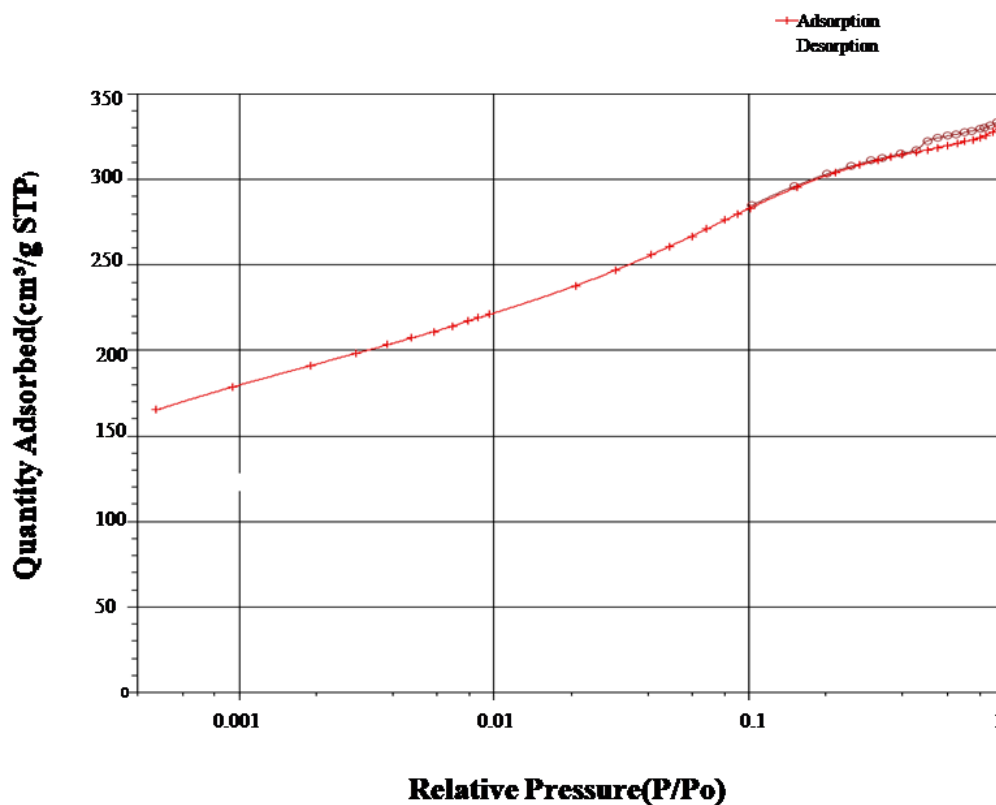
Табела 2. EDS анализа активног угља од кокосове љуске

Елемент	Атомски %	Масени %
Угљеник	91,03	87,96
Кисеоник	8,71	11,21
Калијум	0,26	0,83

4.1.3 BET анализа

Анализа сорпције азота показала је високу специфичну површину активног угља добијеног из љуске кокоса по BET методу, и то $973 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. На слици 17 приказана је адсорпционо десорпциона изотерма азота, која се према IUPAC-у класификује као изотерма типа IV. Просечан пречник пора, одређен методом ВЈН (*Barrett-Joyner-Halenda*), износио је $0,31 \text{ nm}$, док је укупна запремина пора била $0,1118 \text{ cm}^3$. Добијени резултати показују јасну доминацију ултрамикропора, са изузетним капацитетом за адсорпцију веома малих молекула. Ултрамикропоре ($\leq 0,95 \text{ nm}$) чине највећи део порозне структуре, са запремином од $0,43 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, што представља преко 75% укупне запремине пора ($0,569 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ за поре $\leq 44,8 \text{ nm}$). Поре су високо уједначене, са медијаном ширине од $0,82 \text{ nm}$, што се поклапа са максималном запремином пора ($0,457 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) у опсегу од $\sim 0,8$ до $0,9 \text{ nm}$, што указује на јаку

концентрацију пора у домену ултрамикропора. CSDAC показује знатно већу ултрамикропорозност у односу на типичне комерцијално доступне биогене активне угљеве добијене парном активацијом, који обично имају шири спектар микропора (медијана ширине 1,5–2,2 nm).



Слика 17. Адсорпционо десорпциона изотерма азота.

4.1.4 Садржај пепела

Садржај пепела представља један од важних индикатора чистоће активног угља, будући да одражава количину неорганских остатака који остају након комплетног сагоревања органске материје. У овом испитивању (табела 3), утврђено је да узорак CSDAC има садржај пепела од $4,1 \pm 0,1$ %. Ова вредност указује на висок степен чистоће угља, што је пожељна карактеристика код адсорбената намењених третману воде.

Табела 3. Садржај пепела у активном угљу CSDAC.

Узорак	%
I – 1	4,1
I – 2	4,2
I – 3	4,1
Средња вредност	$4,1 \pm 0,1$

4.1.5 Садржај влаге

Утврђено је да је садржај влаге (табела 4) у узорку активног угља CSDAC $8,79 \pm 0,13$ %, што је у складу са очекиваним вредностима за активне угљеве добијене физичком или хемијском активацијом. Иако висока влажност може негативно утицати на адсорпциона својства, вредности испод 10 % указују на добру стабилност угља.

Табела 4. Садржај влаге у активном угљу CSDAC.

Узорак	%
I – 1	8,67
I – 2	8,77
I – 3	8,92
Средња вредност	$8,79 \pm 0,13$

4.1.6 Јодни број

Јодни број представља стандардни индикатор микропорозности и укупне специфичне површине активног угља, јер описује количину јода која се може адсорбовати по јединици масе материјала. У овом случају, добијена средња вредност износи $1270 \pm 25 \text{ mg g}^{-1}$, што указује на изузетно развијену микропорозну структуру. Вредности јодног броја изнад 1000 mg g^{-1} обично се повезују са високим адсорпционим капацитетом, нарочито за мале молекуле као што су аромати и органски загађивачи, што CSDAC чини изузетно погодним за примену у уклањању нитробензенских једињења.

Табела 5. Резултати одређивања јодног броја у активном угљу CSDAC

Узорак	Јодни број (mg g^{-1})
I – 1	1295
I – 2	1245
I – 3	1270
Средња вредност	1270 ± 25

4.1.7 pH

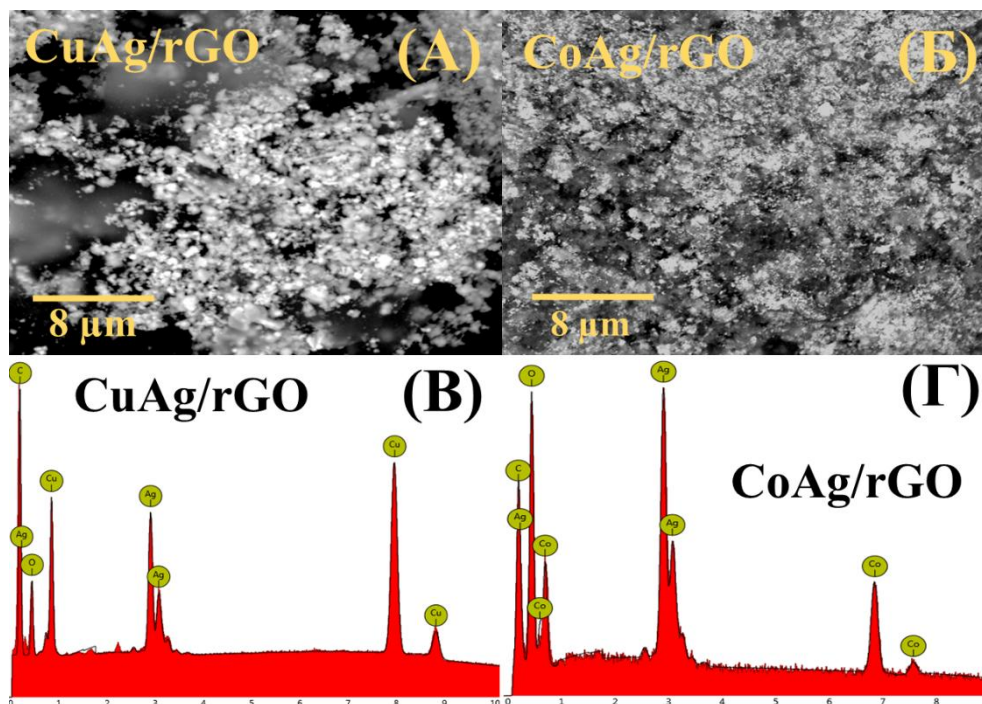
Измерена pH вредност воденог екстракта износила је $9,80 \pm 0,03$, што указује на алкалну природу површине активног угља. Површински pH има велики значај у адсорпцији, јер одређује стање наелектрисања адсорбенса, а тиме и интеракције са различитим типовима загађивача (посебно органских једињења и метала).

Табела 6. pH вредности воденог екстракта активног угља CSDAC.

Узорак	pH вредост
I – 1	9,78
I – 2	9,79
I – 3	9,83
Средња вредност	$9,80 \pm 0,03$

4.2 Карактеризација нанокompозита CoAg/rGO и CuAg/rGO

Морфолошка карактеризација синтетисаних нанокompозита CoAg/rGO и CuAg/rGO извршена је применом скенирајуће електронске микроскопије који је опремљен интегрисаним енергетски дисперзивним рендгенским спектроскопским детектором. SEM микрографије (слика 18А,Б) показују да оба нанокompозита имају релативно хомогену и компактну површину, без присуства изражених порозних структура или агломерата већих размера.

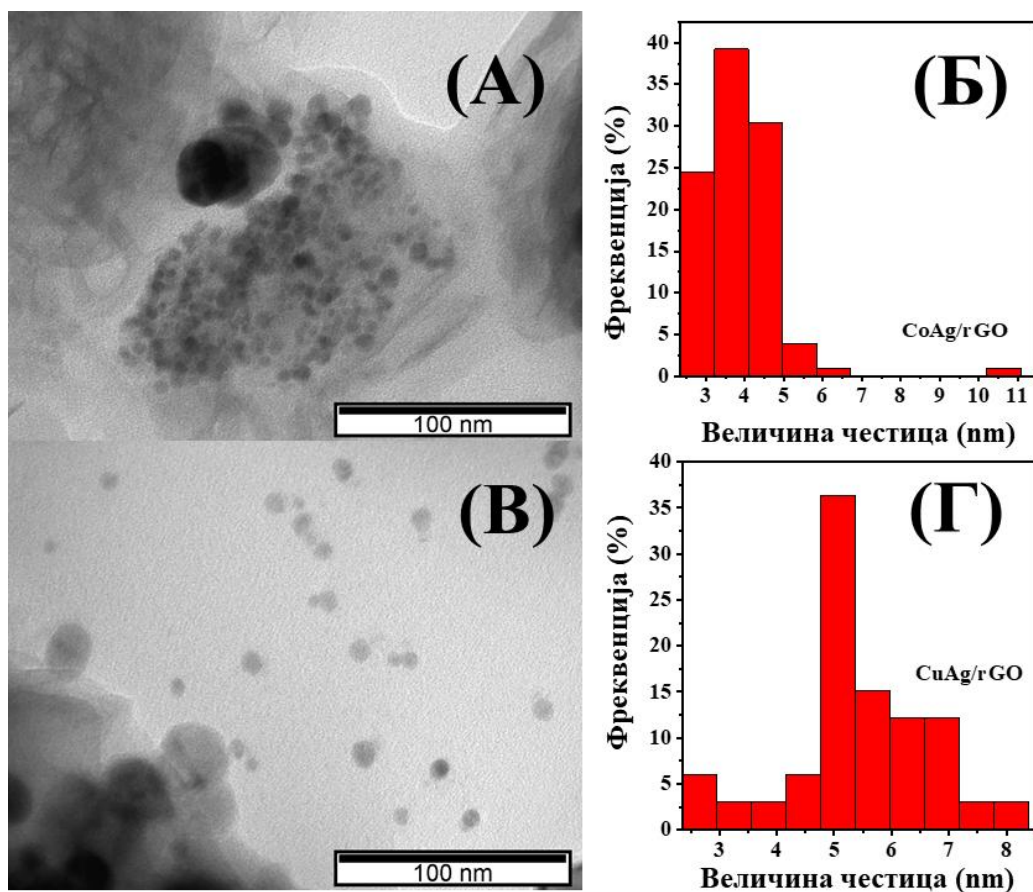


Слика 18. SEM микрографије нанокompозита CuAg/rGO (А) CoAg/rGO (Б) са одговарајућим EDX спектрима (В и Г).

SEM микрографије нанокompозита CuAg/rGO и CoAg/rGO (слика 18А, 18Б) показују равномерну расподелу металних наночестица (светлије области) на површини редукованог графен-оксида (тамније области). Присуство светлих наноструктура указује на успешно наношење металних компоненти на проводну подлогу. EDX анализе и мапирање елемената (слика 18В, 18Г) потврђују присуство сребра, бакра, кобалта, угљеника и кисеоника, што је у складу са очекиваним саставом синтетисаних наноматеријала.

Количине сребра и кобалта у CoAg/rGO наноконпозиту, одређене методом ICP-OES, износе 27,0 и 17,3 масених процената, редом, док су у CuAg/rGO наноконпозиту утврђене количине сребра и бакра од 27,8 и 31,5 масених процената.

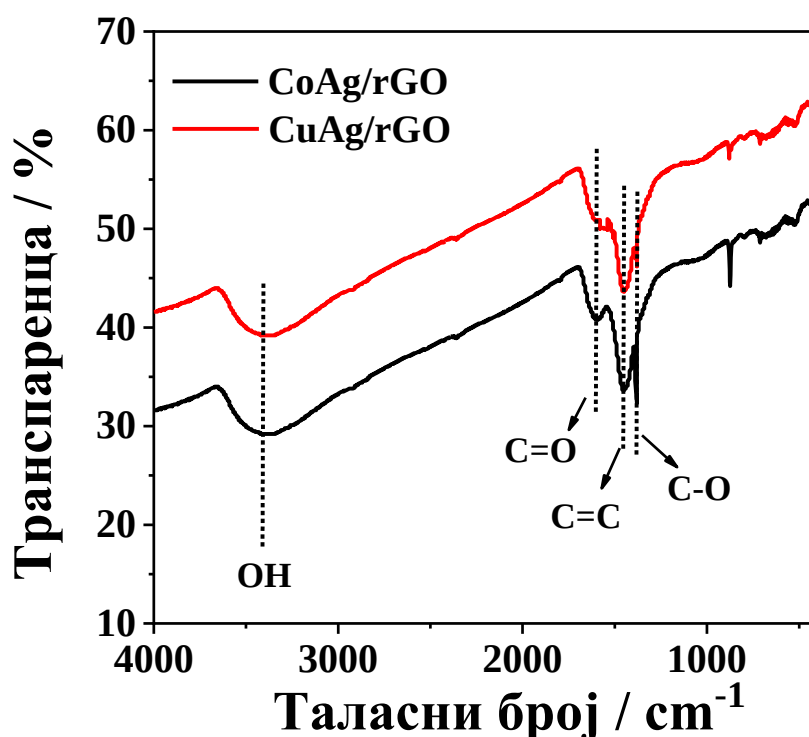
На слици 19. приказане су TEM микрофотографије узорка AgCo/rGO и AgCu/rGO електрокатализатора, заједно са одговарајућом дистрибуцијом величине честица. У случају AgCo/rGO наноконпозита, приближно 90% наночестица има пречнике у опсегу од 2,8 до 4,5 nm (слика 19A). Насупрот томе, код AgCu/rGO уочена је нешто већа просечна величина честица, при чему око 37% и 27% наночестица имају пречнике од 5, односно до 6 nm (слика 19B). Просечан пречник честица износи 3,8 nm за AgCo/rGO, односно 5,4 nm за AgCu/rGO електрокатализатор (слика 19Б и 19Г).



Слика 19. TEM микрофотографије наноконпозита AgCo/rGO (A) и AgCu/rGO (B), са одговарајућим дистрибуцијама величине честица за AgCo/rGO (Б) и AgCu/rGO (Г).

Добијени резултати трансмисионе електронске микроскопије јасно показују присуство слојева редукованог графен-оксида (светлосиве зоне) у комбинацији са наночестицама метала (тамне сферне структуре), што потврђује успешну синтезу хетерогеног наноконпозита са фино диспергованим металним честицама на проводној подлози.

FTIR спектри катализатора CoAg/rGO и CuAg/rGO (слика 20) показују готово идентичне резултате, при чему су уочене четири карактеристичне траке редукованог графен-оксида [146]. Валенциона трака, која потиче од —OH група, јавља се на 3406 cm^{-1} . Карактеристичне траке се уочавају и то на 1597 cm^{-1} и 1445 cm^{-1} одговарају $\text{C}=\text{C}$ валенционим вибрацијама графена, и последња на 1379 cm^{-1} која потиче од C—OH деформационе вибрације.

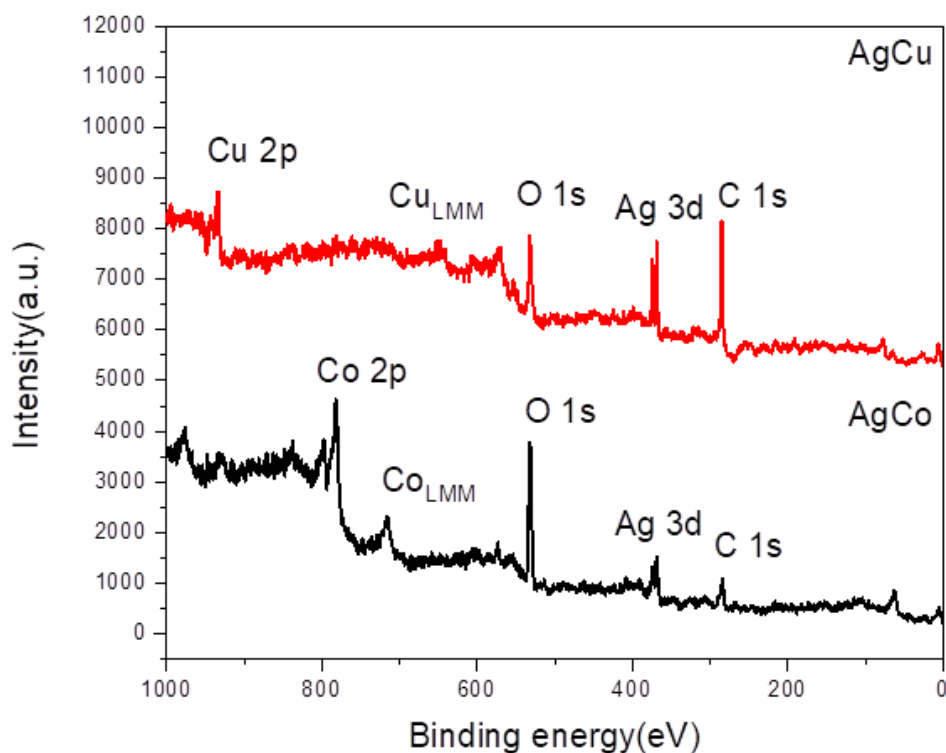


Слика 20. FTIR спектри нанокмполита CoAg/rGO и CuAg/rGO.

XPS анализа узорака AgCu и AgCo пружила је значајне информације о хемијским стањима елемената у сваком узорку, чиме је омогућен увид у површинска својства материјала, као и у потенцијалне интеракције или процесе оксидације. Прегледни XPS спектри (слика 21) потврђују присуство угљеника (C), кисеоника (O), сребра (Ag), бакра (Cu) и кобалта (Co), без детектованих примеса других елемената.

Високорезолуцијски XPS спектри за Ag 3d, Cu 2p и Co 2p приказани су на слици 21. Ag 3d спектар за узорак AgCu (слика 22А) показује два изражена пика на енергијама везивања 374,8 eV и 368,8 eV, који одговарају дублету Ag 3d_{5/2} и Ag 3d_{3/2}. Позиције ових пикова су у складу са присуством металног сребра (Ag⁰). Јасноћа пикова и однос интензитета између њих одговара очекиваном спин-орбиталном цепању за сребро у металном стању [147].

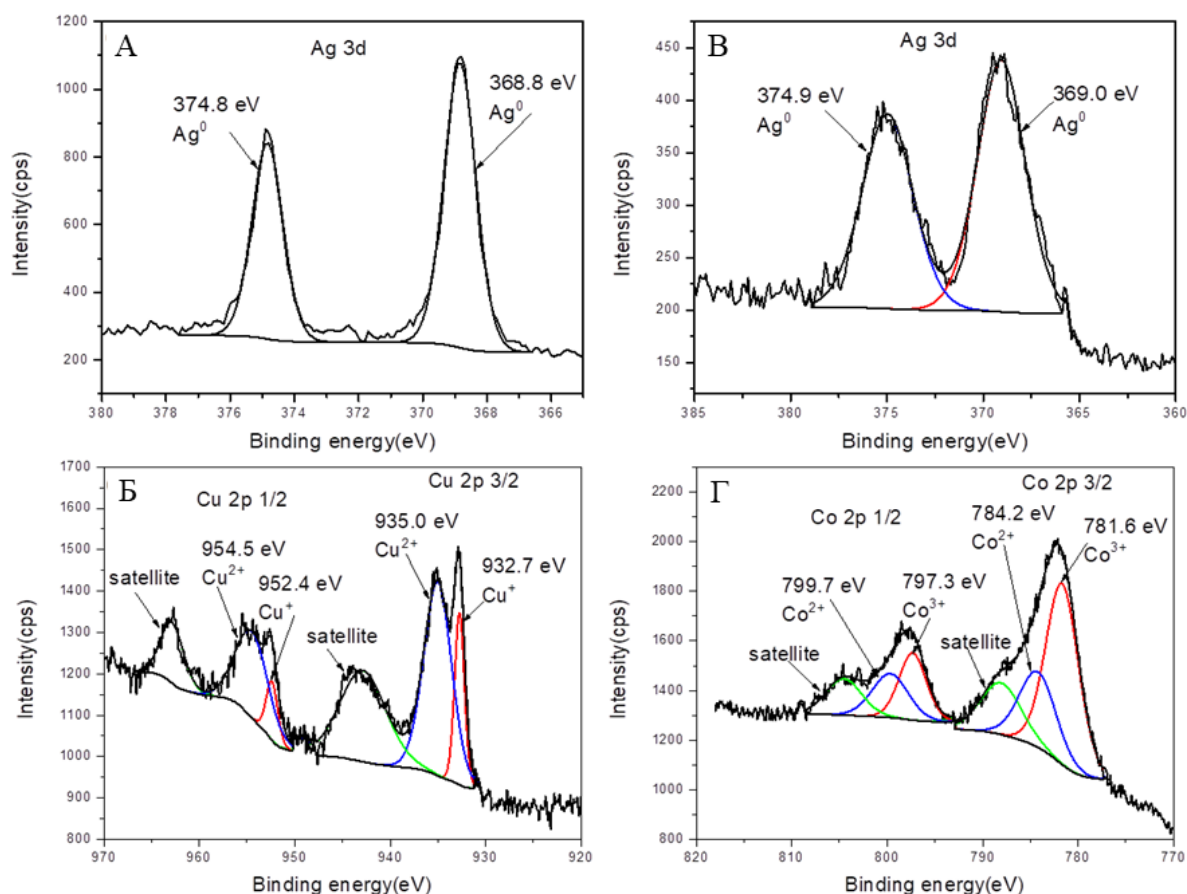
Cu 2p спектар за узорак AgCu (слика 22Б) приказује укупно шест пикова у оквиру двојца Cu 2p_{1/2} и Cu 2p_{3/2}. Два слабија пика на 832,7 eV и 952,4 eV се приписују Cu⁺ оксидационом стању [148], док се израженији пикови на 935,0 eV и 954,4 eV приписују Cu²⁺ оксидационом стању, што указује да је већина бакра у овом облику [149]. Преостала два пика на вишим енергијама везивања су карактеристичне сателитске структуре [93,94].



Слика 21. XPS спектри наноконтрозита CoAg/rGO и CuAg/rGO

Ag 3d спектар за узорак AgCo (слика 22В) је сличан претходном Ag 3d спектру. Два пика на 374,9 eV и 369,0 eV одговарају Ag 3d_{5/2} и Ag 3d_{3/2}, што такође указује на присуство металног сребра (Ag⁰) [147]. Међутим, у овом случају се запажа мало померање пикова за 0,1–0,2 eV ка вишим вредностима, као и ширење профила пика, што указује на делимичну оксидацију Ag, али недовољну да би се раздвојили у засебне компоненте.

Co 2p спектар за узорак AgCo (слика 22Г) садржи шест изражених пикова у оквиру дублета Co 2p_{1/2} и Co 2p_{3/2}. Пикови на 781,6 eV и 797,3 eV приписују се Co³⁺ оксидационом стању, које чини доминантан део присутног кобалта, док се пикови на 784,2 eV и 799,7 eV приписују Co²⁺ оксидационом стању. Преостала два пика представљају сателитске структуре, карактеристичне за Co [150,151].



Слика 22. XPS спектри А) Ag 3d за AgCu/rGO, Б) Ag 3d за AgCo/rGO, В) Cu 2p за AgCu/rGO и Г) Co 2p за AgCo/rGO.

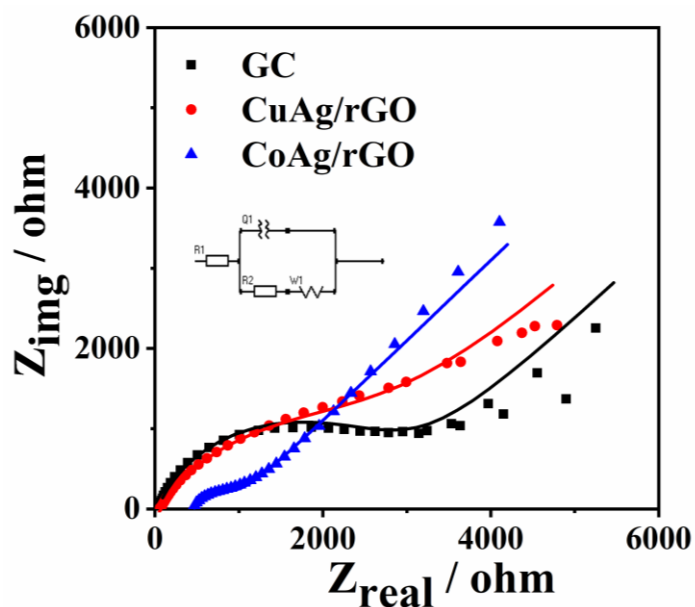
На основу добијених XPS резултата може се закључити да су у синтетисаним нанокомпозитима AgCu/rGO и AgCo/rGO успешно уграђени одговарајући метални и оксидовани облици сребра, бакра и кобалта. Присуство више оксидационих стања за Cu и Co, као и делимична оксидација Ag у узорку AgCo/rGO, указују на хемијску сложеност површинских стања, што може значајно утицати на каталитичка и адсорпциона својства ових наноматеријала. Ови подаци потврђују хемијску стабилност и активност материјала, као и њихову потенцијалну примену у системима за сензорску детекцију или уклањање загађивача.

4.3 Електрохемијска мерења

Композитне CoAg/rGO и CuAg/rGO електроде су припремљене и тестирана је њихова могућност примене за квалитативно одређивање нитробензена у води коришћењем цикличне волтаметрије. Најпре су снимљени контролни цикловолтамограми радних електрода у основном електролиту у опсегу од 0,1 V до -1,1 V при брзини поларизације 10 mVs⁻¹ у неутралној средини (фосфатни пуфер, pH 7) без додатка нитробензена. Затим су снимљени цикловолтамограми радних електрода у растворима нитробензена при истим радним условима.

4.3.1 Импеданса

Импедансна спектроскопија при потенцијалу од 0,4 V коришћена је за испитивање својстава преноса наелектрисања код CoAg/rGO и CuAg/rGO нанокмпозита, као и код немодификоване електроде од стакластог угљеника (*енг. Glassy Carbon Electrode, GCE*). На Никвистовим (*енг. Nyquist*) дијаграмима за све три испитиване електроде уочена је права линија у делу ниских фреквенција, што одговара дифузији јона до површине електроде [124]. Отпор преноса наелектрисања (R_{ct}), који се читава као пречник полукруга на Никвистовим дијаграмима (слика 23), одређен је подешавањем експерименталних EIS података према еквивалентном електричном колу приказаном на уметнутом графику. Најнижа вредност R_{ct} од 494 Ω забележена је за CoAg/rGO, док су знатно више вредности од 2849 Ω и 2934 Ω добијене за GCE и CuAg/rGO, редом (табела 7). Изражена разлика у отпору преноса наелектрисања између два испитивана нанокмпозита може се приписати оксидацији бакара у CuAg/rGO и формирању Cu_2O или CuO (видети ниже). Наиме, иако бакар генерално показује високу електропроводљивост, његова оксидација на површини може довести до смањене ефикасности преноса електрона, што је раније и пријављено за rGO материјале који садрже бакар и његове оксиде [152]. Ови резултати указују да CoAg/rGO омогућава најбржи пренос наелектрисања и, сходно томе, највећу брзину протока ферицијанидних јона ка површини електроде [124]. Поред тога, електрода модификована CoAg/rGO материјалом карактерисана је и највећом електрохемијски активном површином, која износи 0,2479 cm^2 , у поређењу са 0,2081 cm^2 за CuAg/rGO и 0,16695 cm^2 за немодификовану GCE электроду.



Слика 23. Никвистов графикон GCE, CoAg/rGO и CuAg/rGO у 5 mM раствору $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ и 0,1 M KCl на 0,4 V са еквивалентним колом на уметку.

Табела 7. Параметри цикличне волтаметрије и EIS за GCE, CoAg/rGO и CuAg/rGO у 5 mM раствору $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ и 0,1 M KCl на 0,4 V [153].

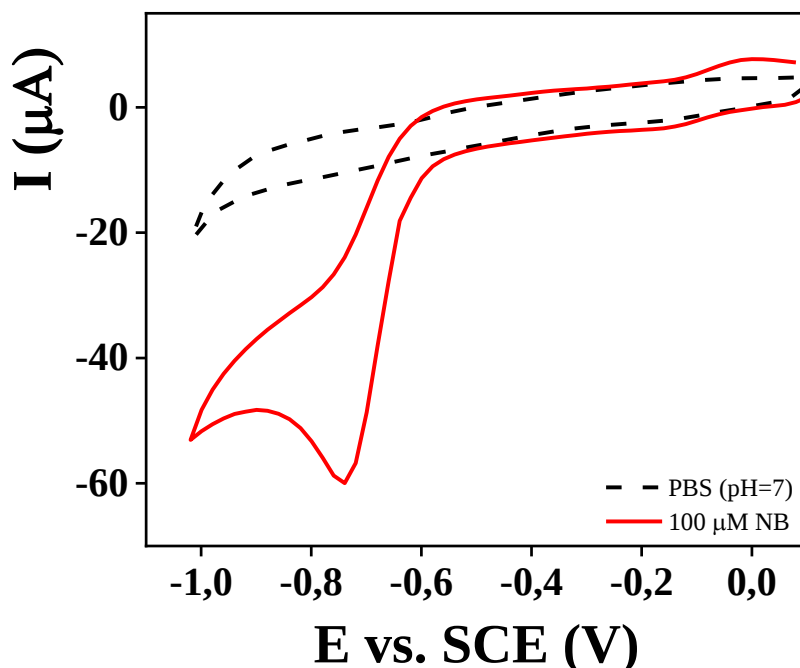
Електрокатализатор	ECSA (cm^2)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	Q_e (mF)	W ($\Omega \text{ s}^{-1/2}$)
GCE	0,16695	29	2849	$4,9 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-4}$
CoAg/rGO	0,2479	464	494	$1,3 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-4}$
CuAg/rGO	0,2081	64	2934	$3,2 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-4}$

Уочено је да материјали са уједначеном дистрибуцијом метала на редукованом графен оксиду, као и са повољном порозношћу, поседују нижу укупну импедансу, што указује на њихову бољу електрокаталитичку активност и проводљивост. На тај начин, EIS анализа је послужила као важна допуна цикличној волтаметрији у процени електрохемијских својстава испитиваних композита.

4.4 Одређивање нитробензена

4.4.1 CoAg/rGO електрода

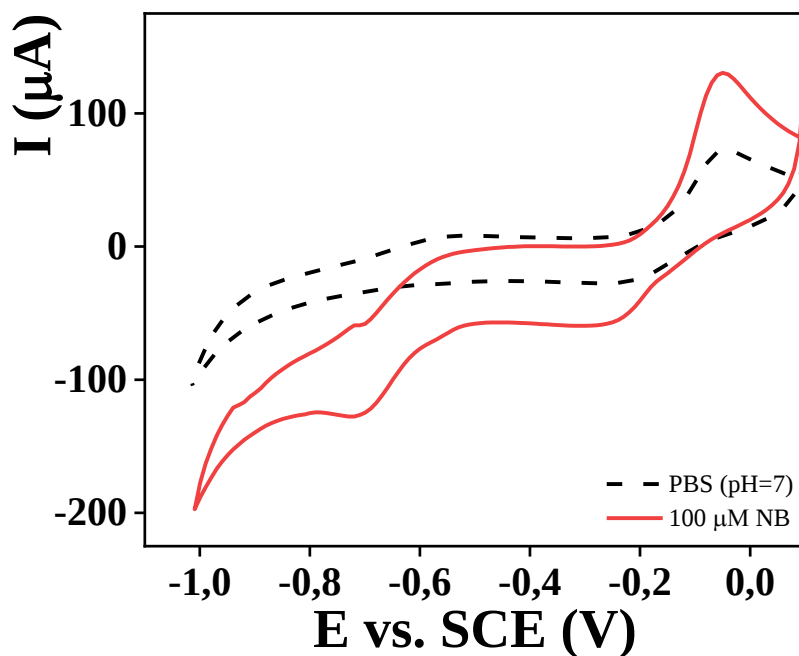
На слици 24 уочава се да се на контролном цикловолтамограму CoAg/rGO композитне електроде снимљеном у основном електролиту не јављају пикови, док се на цикловолтамограму који је снимљен у 100 μM NB у фосфатном пуферу уочава јасно дефинисан редукциони пик нитробензена на потенцијалу од $-0,73 \text{ V}$ што је у складу са подацима који се наводе у литератури [22,154].



Слика 24. Цикловолтамограми CoAg/rGO композитне електроде у фосфатном пуферу и у 100 μM NB добијени при брзини поларизације од 10 mVs^{-1} .

4.4.2 CuAg/rGO електрода

На слици 25 на контролном цикловолтамограму CuAg/rGO композитне електроде снимљеном у основном електролиту уочава се анодни пик на $-0,04$ V и плато на $-0,56$ V који потичу од оксидације површине електроде тј. од оксидације бакра у нанокмползиту. На цикловолтамограму који је снимљен у $100 \mu\text{M}$ NB у фосатном пуферу уочава се редукциони пик нитробензена на потенцијалу $-0,72$ V.

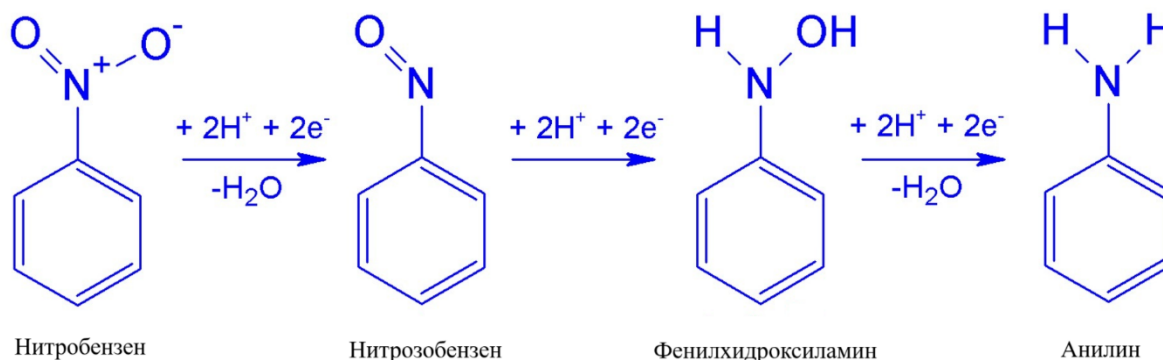


Слика 25. Цикловолтамограми CuAg/rGO композитне електроде у фосфатном пуферу и у $100 \mu\text{M}$ NB добијени при брзини поларизације од 10 mVs^{-1} .

Јасно је показано да су обе електроде активне за детекцију NB у неутралној средини при чему је CuAg/rGO електрода дала нешто већу јачину струје, редукционог пика на око $0,7$ V, ($-128 \mu\text{A}$) реакције редукције NB од CoAg/rGO електроде ($-121 \mu\text{A}$). Сличан одговор детекције NB у неутралној средини су показале наночестице сребра (AgNPs) депоноване на сферама модификованог силицијум-оксида (SiO_2) [154]. Наиме, циклични волтамограми GC/TPDT- SiO_2/Ag (1 mM) NPs и GC/TPDT- SiO_2/Ag (2 mM) NPs електрода снимљени у $100 \mu\text{M}$ NB у фосфатном пуферу (pH 7,2) показују редукциони пик NB на потенцијалу $-0,7$ V [154] што је складу са приказаним резултатима детекције NB на CoAg/rGO и CuAg/rGO електродама.

Присутство редукционог пика на око $-0,7$ V одговара редукцији NB до фенилхидроксиламина, што обухвата процес који обухвата размену од четири електрона описано у литератури [22,155,156]. Поред тога, у опсегу потенцијала од $-0,3$ до $0,1$ V уочен је додатни редокс пар, посебно изражен код CuAg/rGO електроде. Овај редокс систем се приписује реверзибилној трансформацији фенилхидроксиламина у нитрозобензен у реакцији у којој учествују два електрона. Потенцијално, фенилхидроксиламин може бити даље редукован до анилина при потенцијалима негативнијим од $-0,7$ V [44], што је приказано на слици 26. Међутим, одсуство овог додатног пика у испитиваним условима сугерише да се редукција NB зауставља на нивоу формирања фенилхидроксиламина, што указује на његову

стабилност и доминантност тог реакционог пута на испитиваним наноккомпозитима, што је у складу са литературним подацима за сличне системе у неутралној и алкалној средини.

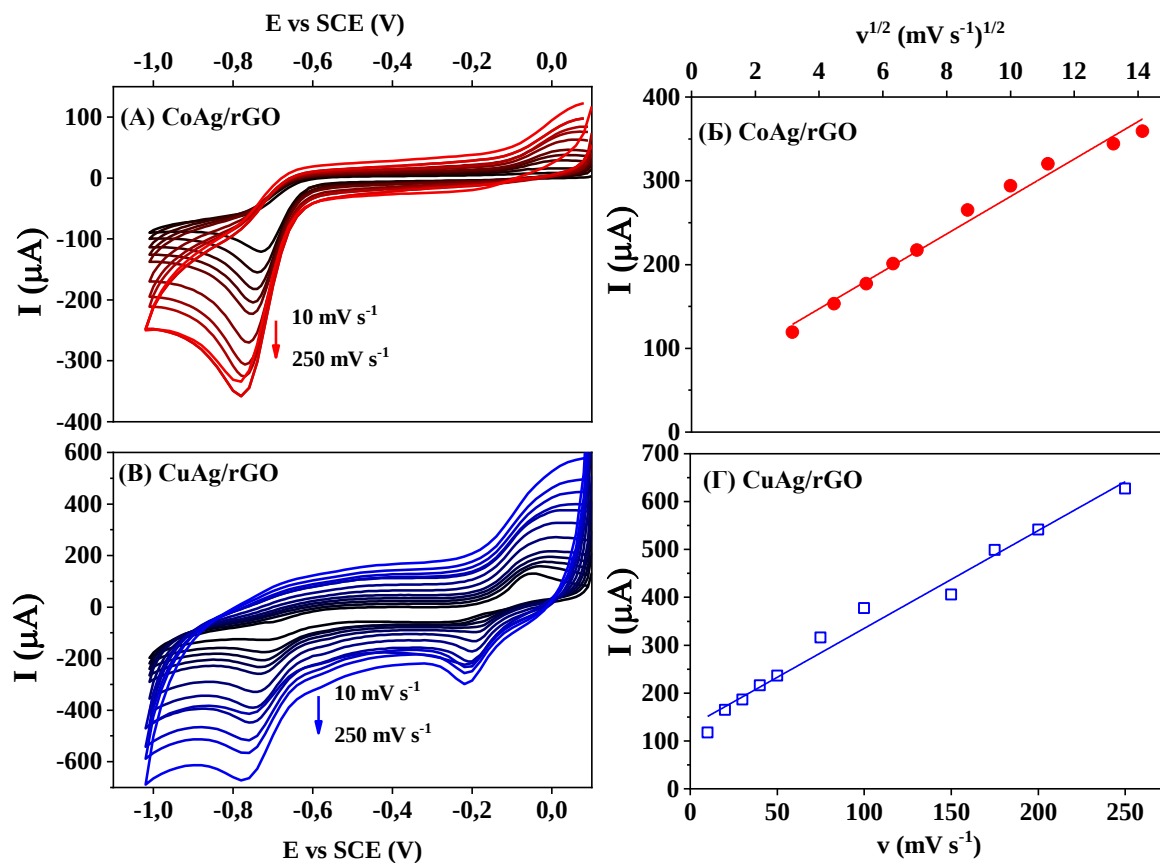


Слика 26. Шематски приказ редукције нитробензена до анилина [11]

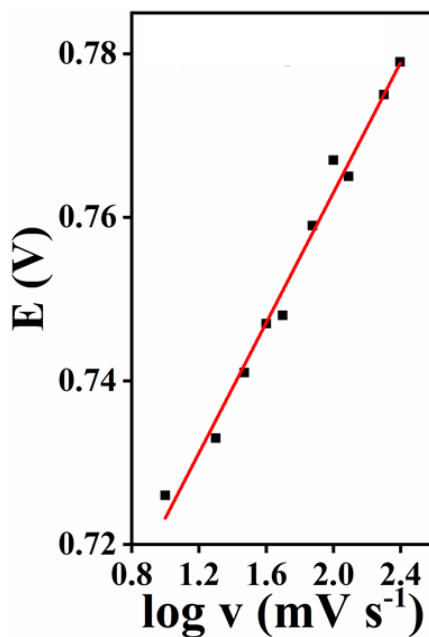
4.4.3 Оптимизација услова мерења

4.4.3.1 Утицај брзине поларизације

Како би се добио додатни увид у механизам редукције нитробензена снимљени су цикловолтамограми за обе електроде користећи различите брзине поларизације у опсегу од 10 до 250 mV s⁻¹. Сlike 27А и 27В показују да је дошло до повећања струје редукционог пика и његовог померања ка негативнијим вредностима код обе електроде. Такође, потенцијал пика показује линеарну зависност од логаритма брзине скенирања (слика 28) За CoAg/rGO уочена је линеарна зависност јачине пика од квадратног корена брзине скенирања, што је карактеристично за процес контролисан дифузијом, слика 27Б. Насупрот томе, за CuAg/rGO је добијена линеарна зависност струје пика од саме брзине скенирања, што указује да у процесу учествују честице адсорбоване на површини електроде, слика 27Г.



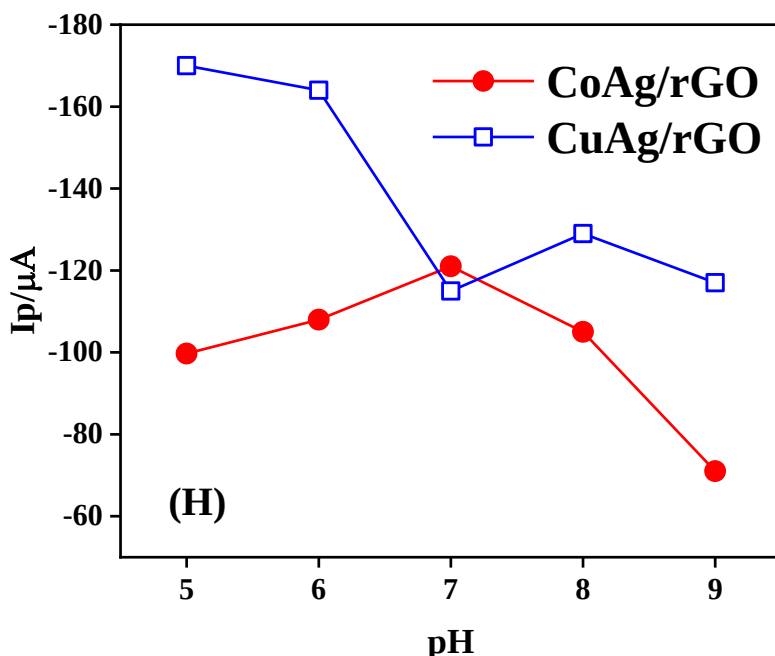
Слика 27. Цикловолтамограми CoAg/rGO (A) и CuAg/rGO (B) у 100 μM NB у фосфатном пуферу при различитим брзинама скенирања са одговарајућим графицима зависности максималне струје CoAg/rGO са квадратним кореном брзине скенирања (Б) и CuAg/rGO са брзином скенирања (Г)



Слика 28. График зависности потенцијала пика који одговара редукцији нитробензена у раствору нитробензена од 100 μM у PBS-у на рН 7 од логаритма брзине скенирања v .

4.4.3.2 Утицај рН

рН вредност игра значајну улогу у електрохемијском одређивању NB, односно у осетљивости CoAg/rGO и CuAg/rGO електрода на трагове NB и његових деривата. Према литератури, оптималан рН за електрохемијски одзив у присуству нитроароматичних једињења налази се у интервалу од 6 до 8 [9,157–161]. Сходно томе, детекција NB помоћу CoAg/rGO и CuAg/rGO наноконтропозита испитивана је у 100 μM NB у фосфатном пуферу у опсегу рН 5–9, слика 29. Овај опсег рН вредности одговара реалним узорцима воде, укључујући отпадне воде које су контаминирале NB. Електрохемијски одзив оба наноконтропозита значајно зависи од рН вредности, будући да концентрација H^+ јона утиче на брзину реакције на електродама.

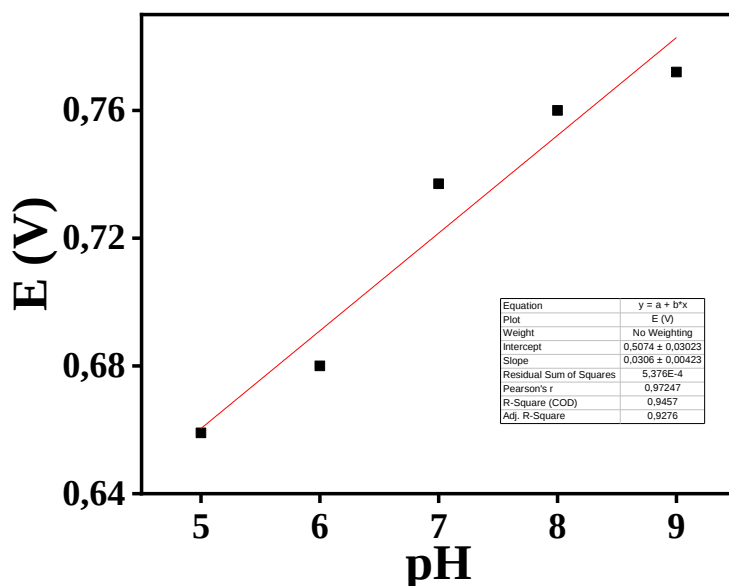


Слика 29. График зависности редукционе струје од рН вредности испитиваног раствора.

Потенцијал пика (E_p) редукције NB на CoAg/rGO електродама се са порастом рН вредности померао ка негативнијим потенцијалима, при чему је уочена линеарна зависност са нагибом од 30,6 mV по рН јединици (слика 30). Узимајући у обзир теоријску вредност од $59,2 \times (m/n)$ mV по рН јединици, где је m број протона, а n број електрона у реакцији, може се закључити да у процесу редукције учествује већи број електрона него протона, односно да електрони играју доминантну улогу. Слично понашање је већ уочено током редукције NB на Ni/Fe слојевитим двоструким хидроксидима [22].

Јачина пика струје редукције (I_p) на CoAg/rGO електродама је у почетку расла са порастом рН, достигавши максимум при рН 7, након чега је уочен пад са даљим порастом рН вредности. Стога је PBS пуфер рН 7 изабран као оптимални медијум за сва даља испитивања осетљивости CoAg/rGO на нитробензен.

Супротно томе, на CuAg/rGO електродама јачина струје редукционог пика опадала је са порастом рН у испитиваном опсегу (рН 5–9). Истовремено, редукциони потенцијал се такође померао ка негативнијим вредностима, што указује на значајну улогу H^+ јона у механизму електрохемијске редукције нитробензена, као што је приказано на слици 29.

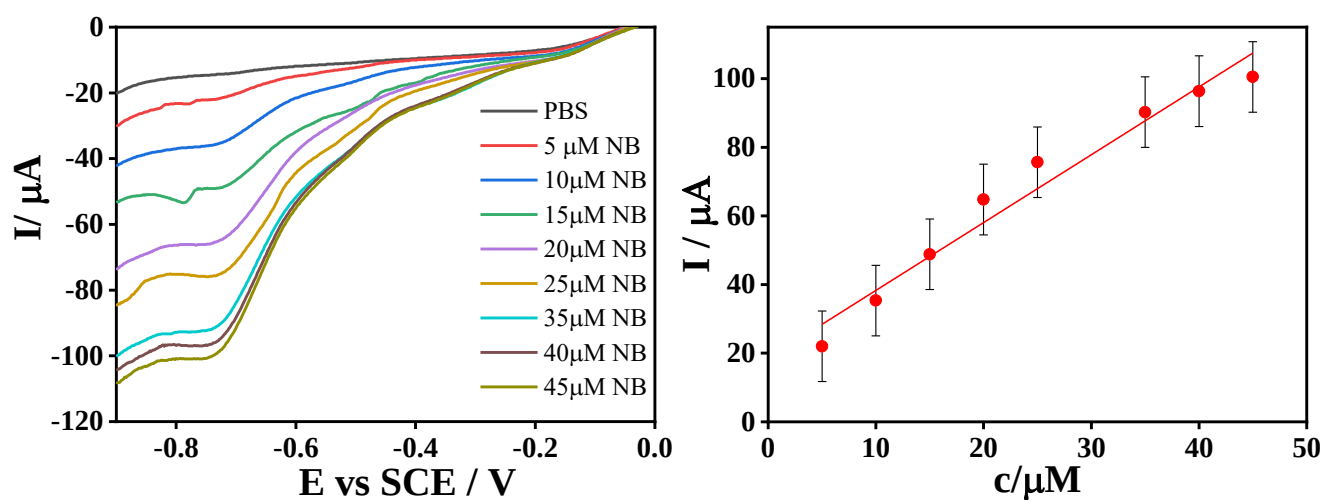


Слика 30. График зависимости потенциала пика од рН вредности.

4.4.3.3 Одређивање границе детекције нитробензена

Како би се утврдила могућност квантитативне анализе нитробензена употребом CoAg/rGO и CuAg/rGO електрода, за обе електроде снимани су цикловолтамограми са повећањем концентрације анализита у основном електролиту, са кораком од 5 μM .

Добијене криве зависности јачине струје од концентрације нитробензена показују да јачина струје расте са порастом концентрације NB. Линеарна зависност остварена је у концентрационом опсегу 5-45 μM . Конструисана је стандардна крива са коефицијентом корелације од 0,9899 (слика 31). Граница детекције (*енг. Limit of detection, LOD*) одређена је методом 3σ и износи 6,36 μM за CoAg/rGO, с напоменом да се ова вредност може додатно смањити применом осетљивијих електрохемијских метода.



Слика 31. Волтамограми CoAg/rGO са растућом концентрацијом NB у 0.1 М PBS пуферу (pH 7.02) снимљени при брзини скенирања од 10 mV s^{-1} (лево) са одговарајућом графиком стандардног додавања (десно).

У табели 8. дата је упоредна анализа постигнутог LOD-а и линеарног опсега концентрација у овом раду са резултатима добијеним за друге електрохемијске сензоре за NB који су наведени у литератури. Међутим, треба имати у виду да су наведени параметри одређивани у различитим експерименталним условима, што отежава директно поређење и доношење јасних закључака.

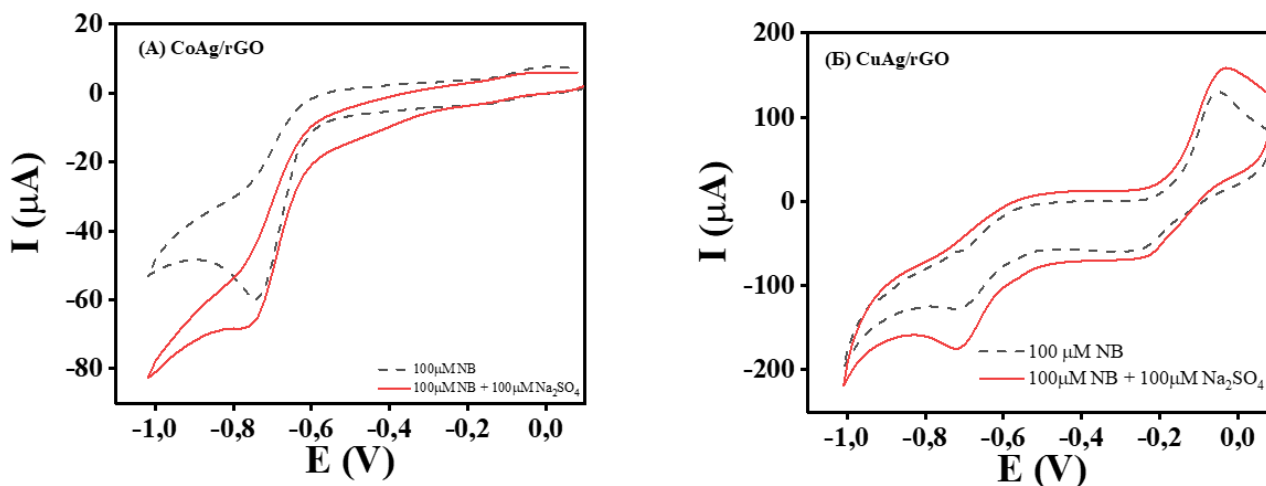
Табела 8. Упоредни приказ литературних података за нитробензен са експериментално одређеним у оквиру овог истраживања.

Електрода	Опсег концентрације (μM)	LOD (μM)	Техника	Литература
GO/MgO/GCE	0,1-38,9 and 58,5 2333,5	0,01	DPV	[32]
GRGO ⁿ /NiTPP ^o				
graphene oxide/nickel tetraphenylporphyrin/GCE	0,5-878	0,14	DPV	[157]
GC/EDAS/(g-C3N4 Ag)NC	5-50	2	SWV	[162]
GC/TPDT-SiO2/AgNPs		0,5	SWV	[154]
Au-MOF-5/GCE	20-500	15,3	CV	[163]
PNMPC/Nafion/GC				[23]
OMC/DDAB/GC	20-2900	10	LSV	[164]
GC/γ-Al2O3	0,5 – 145,5	0,15	DPV	[8]
GC/AuNPs	0,1 – 600	0,016	DPV	[61]
β-CD1,2mg/GO/SPCE	0,5 – 1000	0,184	LSV	[165]
Pt-Pd NPs/CNTs-rGO	1 – 155 ppb	0,42 ppb	DPV	[166]
Mesoporous carbon nitride	0,5 – 1000	0,18	CV	[167]
EAG/SPCE	0,3 – 374,5	0,06	Амперометрија	[156]
TMPP/N-OMC-modified glassy carbon electrode	0,528 – 132	0,38	DPV	[168]
RGO-AgNPs	0,5 – 900	0,26	DPV	[44]
TiO2/GO-2 w	0 – 20 ppb	2,64	CV	[169]
MnFe-Ac/GCE	120 – 600	44	CV	[159]
MnFe-Na/GCE	120 – 300	4	CV	[159]
zinc stannate-graphitic carbon nitride/ GCE	30 – 100	2,2	LSV	[170]
Carbon dots/screen printed carbon electrode	0,1 – 2000	0,013	DPV	[25]
Bismuth/carbon paste electrode	1-100	0,83	SWV	[45]
Ag NPs/ poly(amic) acid polymer matrix	100 – 600	1,68	DPV	[171]
ZnO@c-GO (2:3)/GCE	100 – 3000	0,013	Амперометрија	[172]
CoAg/rGO	5 – 45	6,36	CV	[153]

Супротно томе, у случају CuAg/rGO није било могуће одредити LOD за NB у истом концентрационом опсегу, иако је експериментални протокол био идентичан.

4.4.3.4 Утицај ометајућих супстанци на одређивање нитробензена

Присуство различитих ароматичних једињења, металних јона и анјона може ометати детекцију нитробензена у раствору. Стога је испитиван утицај интерферената на осетљивост електрода CoAg/rGO и CuAg/rGO за NB, мерењем одзива нанокompозита у раствору који садржи 100 μM NB у PBS пуферу (0,1 M), уз додатак Na₂SO₄ у истој концентрацији. Обе електроде показале су јасан и изражен пик на присуство 100 μM NB у присуству 100 μM Na₂SO₄, што је приказано на слици 32.



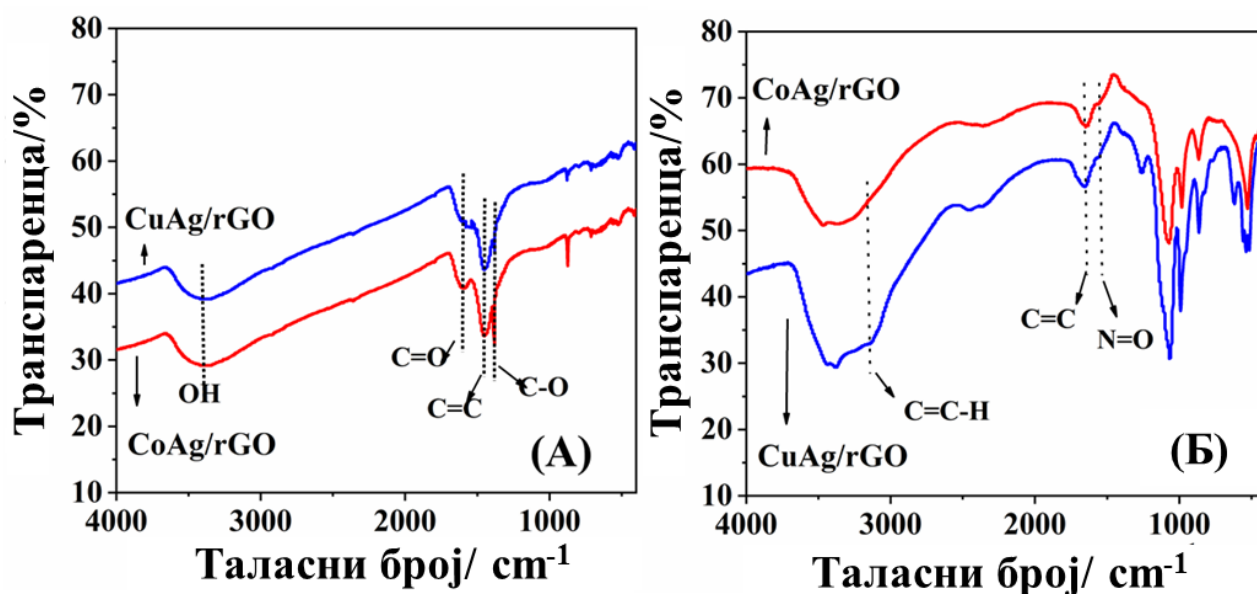
Слика 32. Волтамограми (А) CoAg/rGO и (Б) CuAg/rGO у 100 μM NB у 0,1 M PBS (pH 7,02) у одсуству и присуству Na₂SO₄ при брзини скенирања 10 mV s⁻¹.

Међутим, потенцијални недостаци ових нанокompозита у примени за детекцију NB могу се појавити у случају када се у воденом узорку истовремено налази више нитробензенских једињења или њихових деривата. Иако сензор поуздано указује на присуство нитробензена у узорку, могућност детекције између појединачних деривата NB је ограничена.

4.4.4 Адсорпција нитробензена и 1,3-динитробензена на композите

Обзиром да адсорпција нитробензена на нанокompозите представља предуслов за његово електрохемијско одређивање, овај процес је испитиван помоћу FTIR спектроскопије. Као што је раније наведено, FTIR спектри нанокompозита пре адсорпције нитробензена показују њихову сличну структуру, при чему су уочене четири карактеристичне траке редукованог графен оксида, слика 33А [146]. FTIR спектри CoAg/rGO и CuAg/rGO након њихове дисперзије и мешања у раствору NB током 24 сата откривају карактеристичне траке нитробензена заједно са тракама нанокompозита, што потврђује присуство адсорбованог NB, слика 33Б. Трака која одговара функционалној групи NO₂ нитробензена уочена је на 1540 cm⁻¹ [173,174], док се траке ароматичног C–H и C=C веза NB јављају на 3130 и 1660 cm⁻¹ [22,173,174]. Утврђено је да је интензитет све три наведене траке исти за оба нанокompозита, што указује на аналоган процес адсорпције NB на површини CoAg/rGO и CuAg/rGO. Добра адсорпциона својства ова два наноматеријала приписују се rGO, који је карактерисан структуром једноатомског слоја и великом специфичном површином. Након адсорпције, NB се ефикасно редукује. Добра каталитичка активност у електроредуцији NB резултат је синергије металних наночестица и rGO, при чему rGO доприноси високој електропроводности

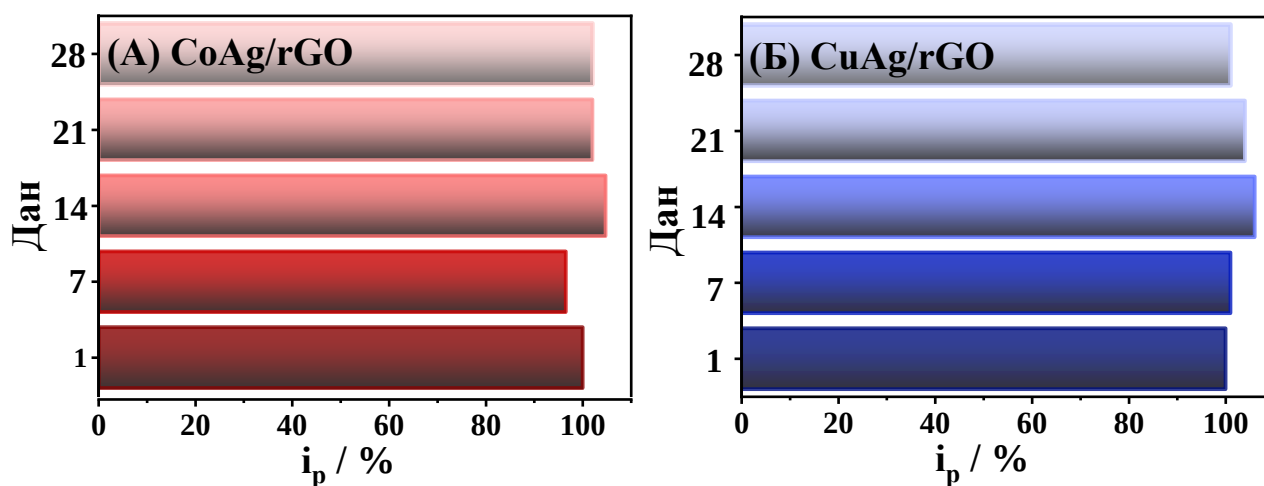
и π - π интеракцијама са NB, док металне честице обезбеђују већу густину активних места на површини.



Слика 33. FTIR спектри CoAg/rGO и CuAg/rGO пре (A) и након (Б) адсорпције NB.

4.4.5 Стабилност електрода

Током истраживања испитивана је стабилност CoAg/rGO и CuAg/rGO електрода и њихов одговор на NB. Електроде су чуване на собној температури и тестиране недељно током једног месеца. Максимална струја пика и након месец дана је и даље била изнад 90% (слика 34), што указује на високу стабилност електроде.



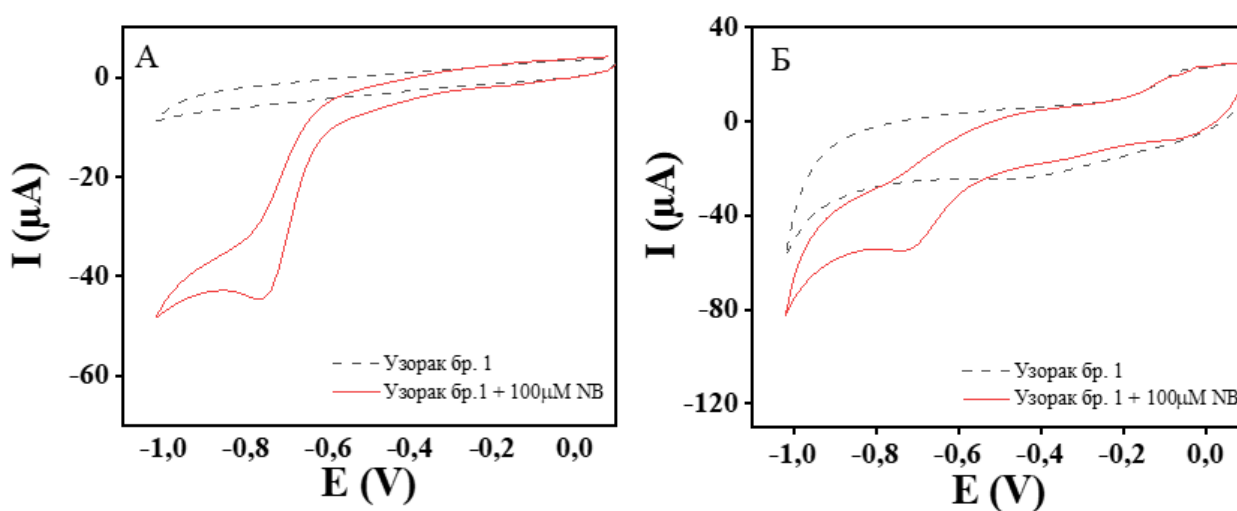
Слика 34. Стабилност (A) CoAg/rGO и (Б) CuAg/rGO електрода по недељама.

4.4.6 Електрохемијска детекција нитробенезна у реалним узорцима

Након успешне примене комозитних електрода у лабораторисјким условима за детекцију присуства нитробенезна у воденим растворима испитивана је могућност примене ових електрода у анализи реалних узорка воде. Укупно девет узорка воде сакупљено је са различитих локација у Србији: из језера Ћелије, више тачака дуж тока реке Расине од језера до Крушевца (Мајдево, Шавране, Бивоље), као и из река Дунав (Београд), Дрина (Лозница) и Бегеј (Зрењанин). Поред тога, узорци су прикупљени из бунара у Шаврану и потока у Врњачкој бањи. Пре мерења сви узорци су разблажени пуферским раствором 0,1M у запреминском односу 1:9, без додатног третмана или филтрације. Волтаметријска мерења нанокомпозита CoAg/rGO и CuAg/rGO у овим узорцима нису показала присуство нитробенезна. Међутим, карактеристични редукциони пик нитробенезна уочен је након додавања узорка нитробенезна ($100\mu\text{M}$) у смешу, што потврђује да ове електроде успешно функционишу и у реалним условима. Катодни пикови редукције били су стабилни што указује на поуздану и репродуктивну детекцију у реалним узорцима воде.

Узорак бр. 1 – поток у Врњачкој бањи

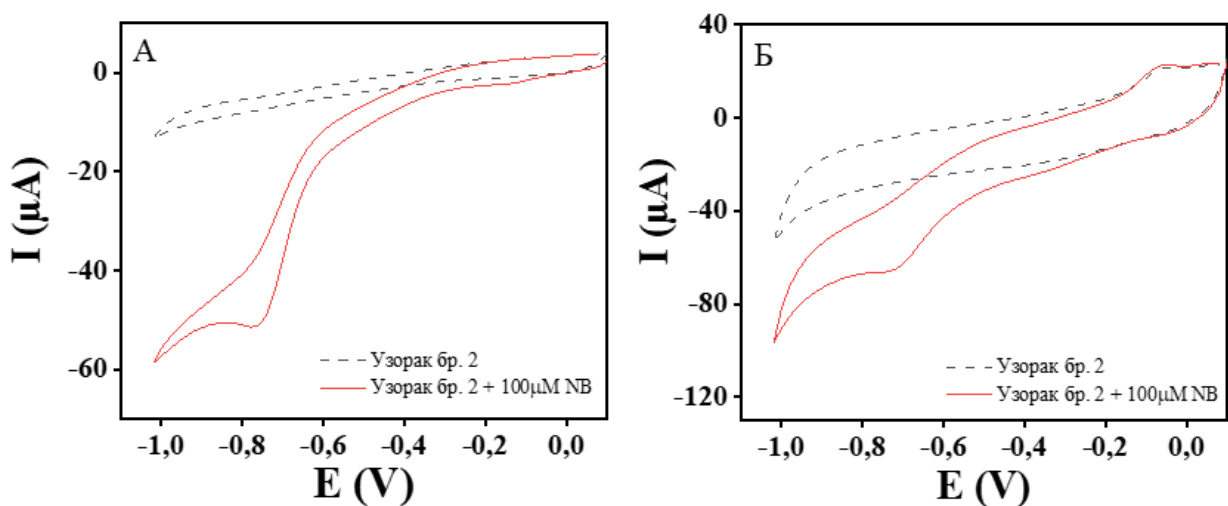
Слика 35, приказије да у узорку површинске воде из потока који пролази дуж шеталишта у Врњачкој Бањи није детектовано присуство нитробенезна. Додавањем познате количине NB, добијен је карактеристичан редукциони пик код обе електроде. Вредност редукционе струје била је већа за CuAg/rGO ($55,1\mu\text{A}$), у односу на CoAg/rGO ($44,2\mu\text{A}$) електроду.



Слика 35. Цикловолтамограми CoAg/rGO (А) и CuAg/rGO (Б) у узорку воде из потока у Врњачкој Бањи, пре и после додавања NB.

Узорак бр. 2 – језеро Ћелије

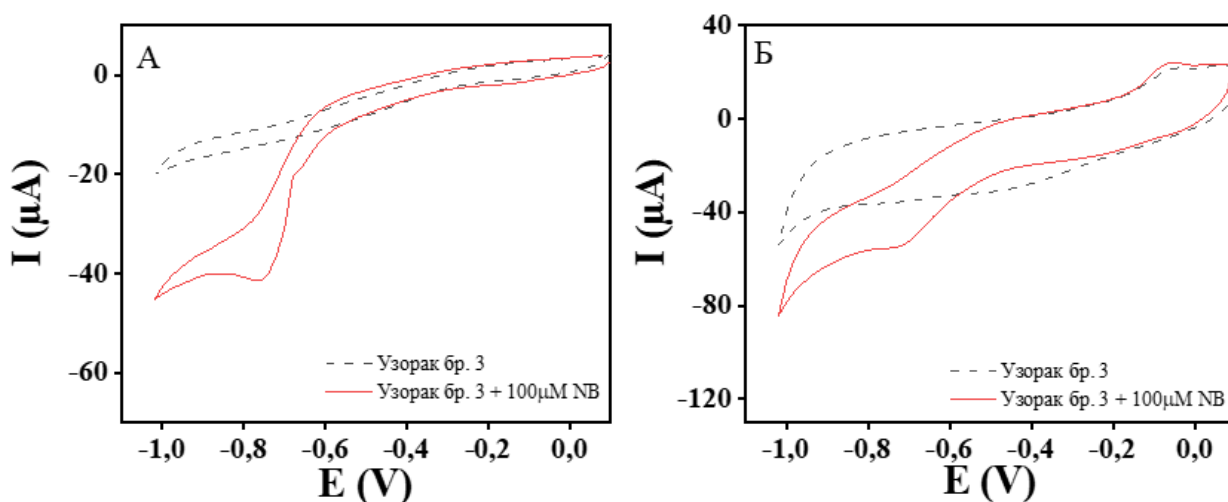
На основу резултата представљених на слици 36, присуство NB није утврђено у узорку воде из језера Ћелије. Након додавања познате концентрације NB, обе електроде су дале одговарајући сигнал редукције, при чему је CuAg/rGO показала вишу струју пика ($66,1\mu\text{A}$), у односу на CoAg/rGO ($51,2\mu\text{A}$).



Слика 36. Волтамограми у узорку воде из језера Телије са CoAg/rGO (А) и CuAg/rGO (Б) електродама.

Узорак бр. 3 – река Расина (Мајдево)

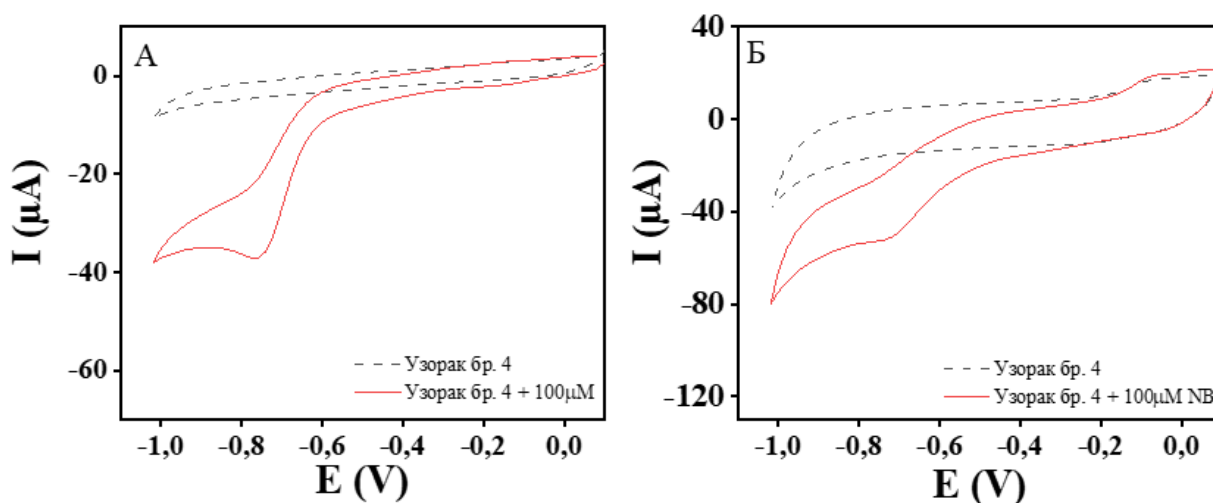
Резултати приказани на слици 37, показују је да у води из Расине код Мајдева нитробензен није био присутан пре додавања. По додавању, добијен је јасан редукциони пик, при чему је CuAg/rGO електрода дала већу струју (55,3 μA) од CoAg/rGO (41,4 μA).



Слика 37. Цикловолтамограми узорка воде из Мајдева: CoAg/rGO (А), CuAg/rGO (Б), пре и после додавања NB.

Узорак бр. 4 – река Расина (Шавране)

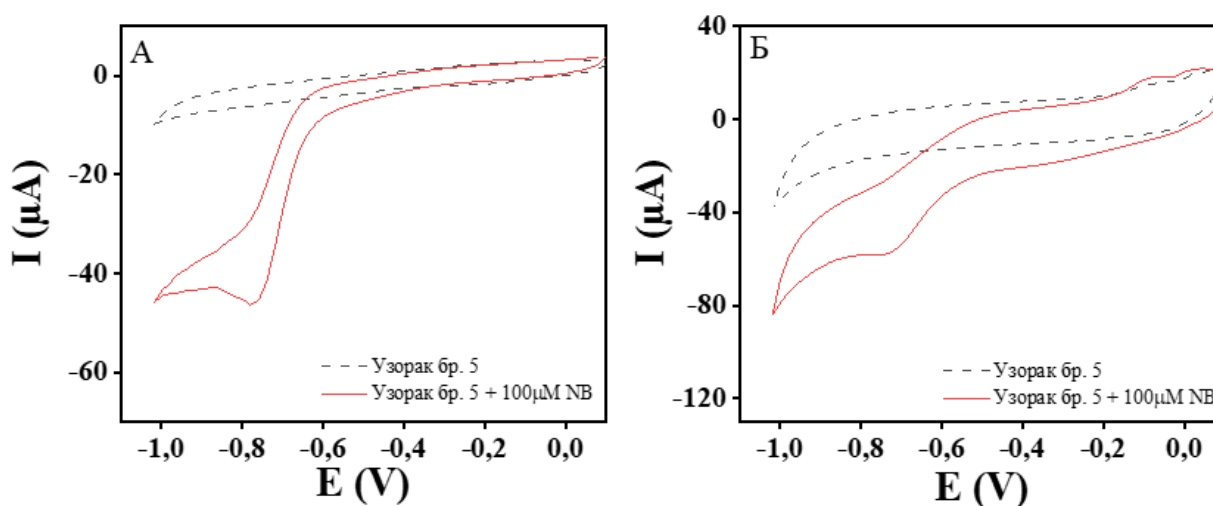
Анализом воде реке Расине из Шаврана утврђено је одсуство NB пре додавања. Након додавања одговарајуће количине раствора NB познате концентрације, уочен је редукциони пик код обе електроде, CuAg/rGO је дала већу струју (52,4 μA) у поређењу са CoAg/rGO (37,3 μA), слика 38.



Слика 38. Цикловолтамограми узорка воде из реке Расине у Шаврану: CoAg/rGO (А), CuAg/rGO (Б).

Узорак бр, 5 – река Расина (Бивоље)

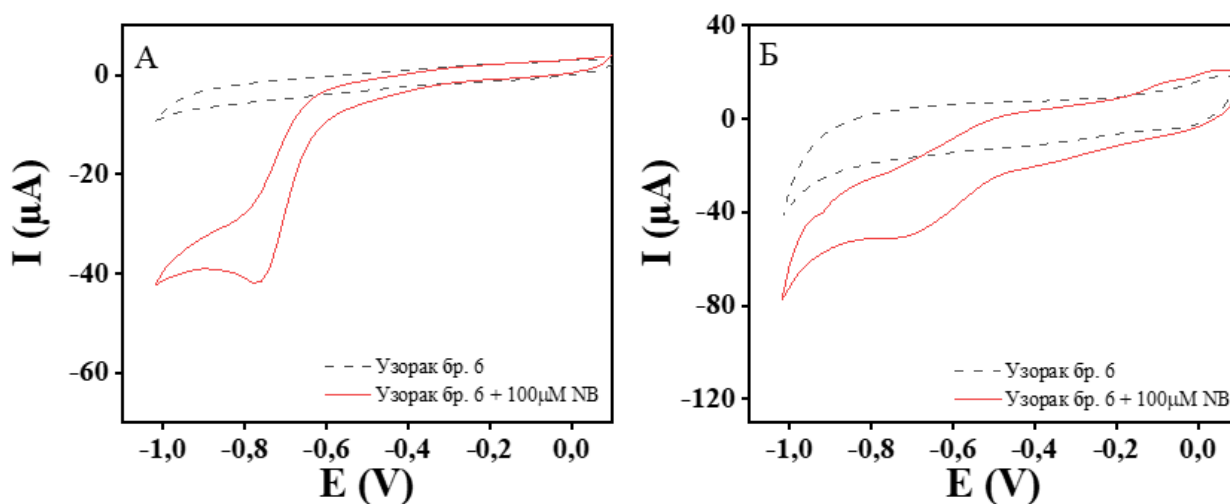
Резултати приказани на слици 39, показују да у узорку воде из реке Расине код Бивоља нитробензен није детектован пре додавања. Након додавања, добијен је изражен редукциони сигнал, при чему је CuAg/rGO електрода дала већу струју (57,8 μA) од CoAg/rGO (46,3 μA).



Слика 39. Резултати цикличне волтаметрије у узорку воде реке Расине из Бивоља, електроде: CoAg/rGO (А), CuAg/rGO (Б).

Узорак бр, 6 – бунар у домаћинству у Шаврану

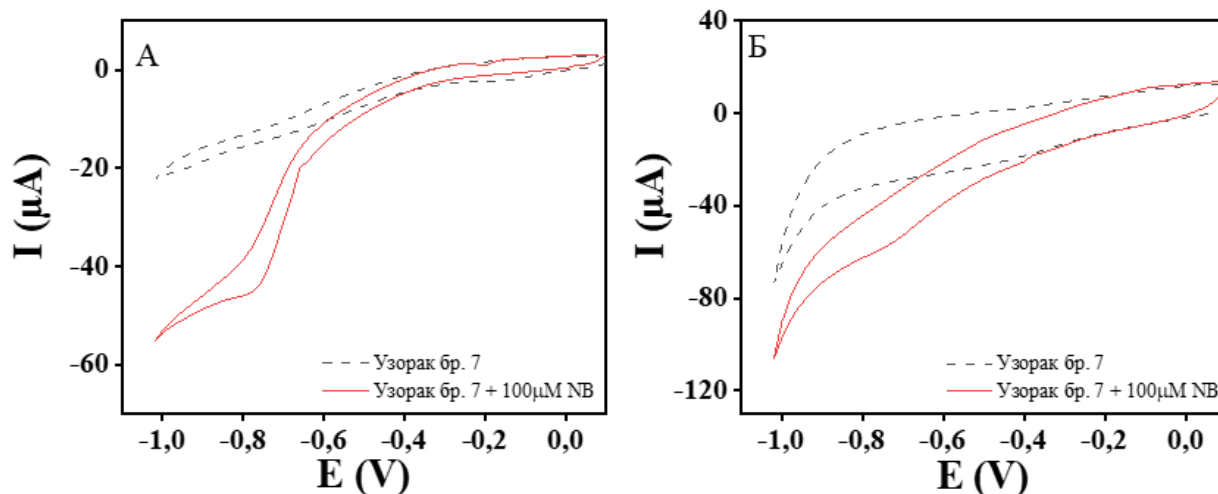
У води из приватног бунара у Шаврану није уочено присуство NB. По додавању стандардне количине NB, добијен је јасан сигнал редукције, са вишом редукционом струјом на CuAg/rGO (51,2 μA), у односу на CoAg/rGO (42,1 μA) электроду, слика 40.



Слика 40. Цикловолтамограми (А) CoAg/rGO и (Б) CuAg/rGO у узорку бунарске воде из Шаврана.

Узорак бр. 7 – река Дунав (Београд)

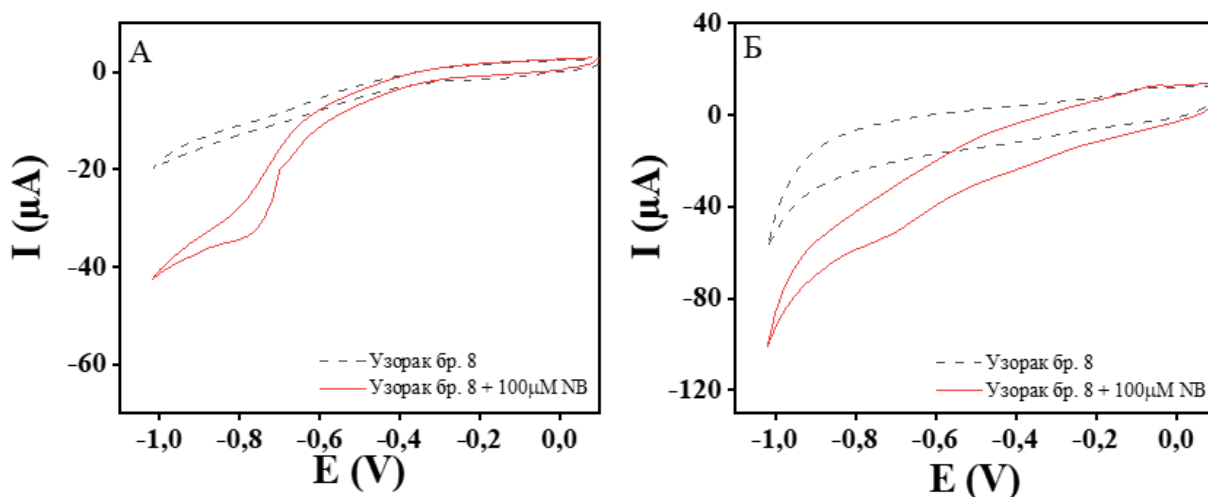
Резултати цикличне волтаметрије у узорку воде из реке Дунав представљени су на слици 41. У узорку воде из Дунава није регистровано присуство NB. По додавању, добијени су редукциони пикови код обе електроде, CuAg/rGO је дала већу струју (57,8 μA) у односу на CoAg/rGO (45,7 μA).



Слика 41. Цикловолтамограми (А) CoAg/rGO и (Б) CuAg/rGO у узорку воде из Дунава пре и после додатка нитробензена.

Узорак бр. 8 – река Дрина (Лозница)

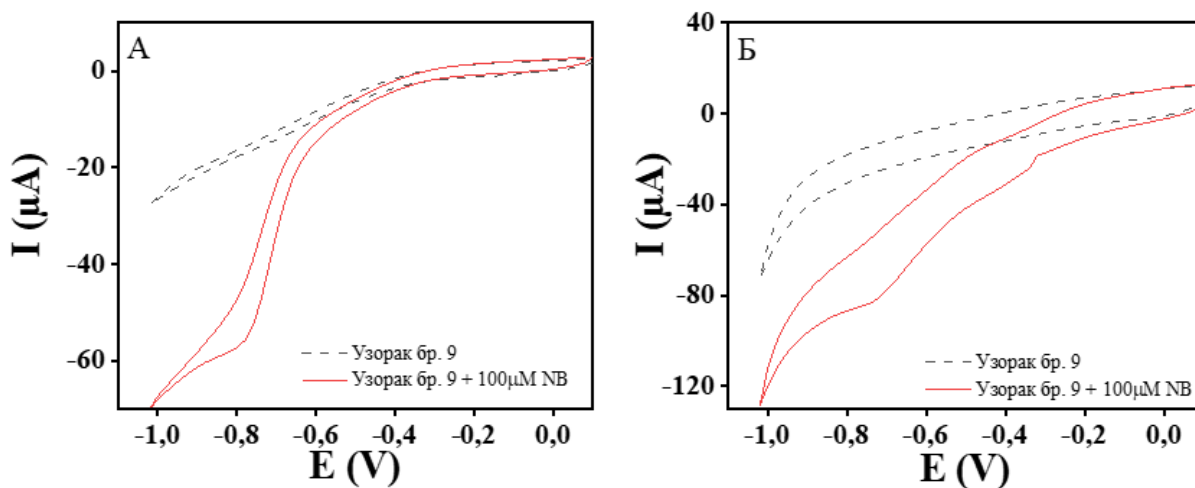
У узорку воде из реке Дрине није детектовано присуство нитробензена, што се јасно види на слици 42. Такође, по додатку познате концентрације NB уочава се карактеристични редукциони пик код испитивања са обе електроде. Као и код претходних узорака и у овом узорку CuAg/rGO, 53,9 μA , даје већу јачину струје редукционог пика од CoAg/rGO електроде, 33,5 μA .



Слика 42. Цикловолтамограми (А) CoAg/rGO и (Б) CuAg/rGO у узорку воде из Дрине пре и после додатка нитробензена.

Узорак бр. 9 – река Бегеј (Зрењанин)

Анализа воде из Бегеја указује на одсуство NB пре додавања. По додавању, уочен је јасан редукциони пик код обе електроде, CuAg/rGO је дала изражено већу редукциону струју (84,3 μA) у поређењу са CoAg/rGO (56,4 μA) електродом, слика 43.



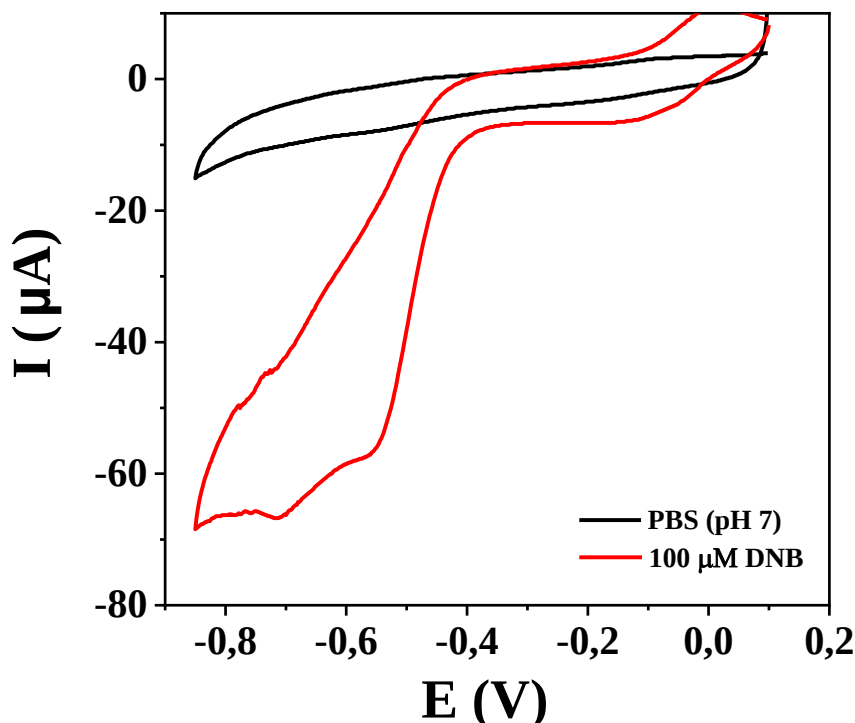
Слика 43. Цикловолтамограми (А) CoAg/rGO и (Б) CuAg/rGO у узорку воде из Бегеја пре и после додатка нитробензена.

Добијени резултати за узорке 1 – 9, указују на потенцијалну применљивост обе електроде за анализу реалних узорка воде.

4.5 Одређивање 1,3-динитробензена

4.5.1 CoAg/rGO електрода

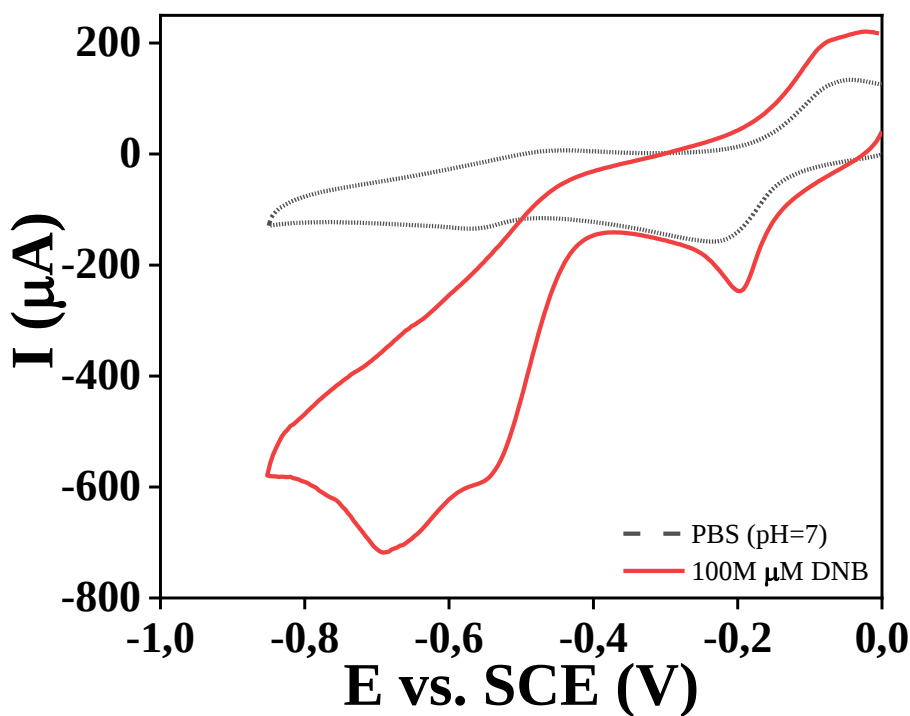
На слици 44, уочава се да се на контролном цикловолтамограму CoAg/rGO композитне електроде снимљеном у основном електролиту не јављају пикови, док се на цикловолтамограму који је снимљен у 100 μM DNB у фосфатном пуферу уочавају два редукциона пика на потенцијалима од $-0,58\text{ V}$ и $-0,76\text{ V}$ што је у приближно подацима који се наводе у литератури [175].



Слика 44. Цикловолтамограми CoAg/rGO композитне електроде у фосфатном пуферу и у 100 μM DNB добијени при брзини поларизације 10 mVs^{-1} .

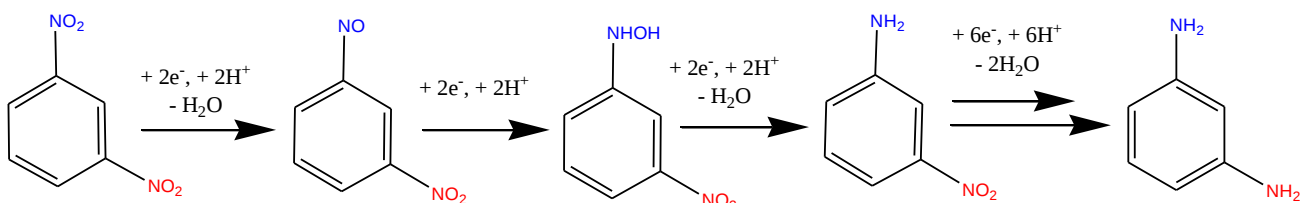
4.5.2 CuAg/rGO електрода

Слика 45, приказује да у основном електролиту електрода не детектује присуство DNB, уочавају се пикови који су карактеристични за оксидацију/редукцију самог нанонкомпозита. Међутим, цикловолтамограм у раствору DNB, концентрације 100 μM јасно показује два редукциона пика 1,3-динитобензена на потенцијалима $-0,55\text{ V}$ и $-0,69\text{ V}$, што је приближно вредностима које се наводе у литератури [175].



Слика 45. Волтамограми CoAg/rGO композитне електроде у фосфатном пуферу и у 100 μM DNB добијени при брзини поларизације од 10 mVs^{-1} .

Након снимања цикловолтамограма, обе елктроде су показале осетљивост за детекцију редукционих пикова 1,3-динитробензена који су описани у литератури. Редукција DNB се одвија према механизму приказаном на слици 46.



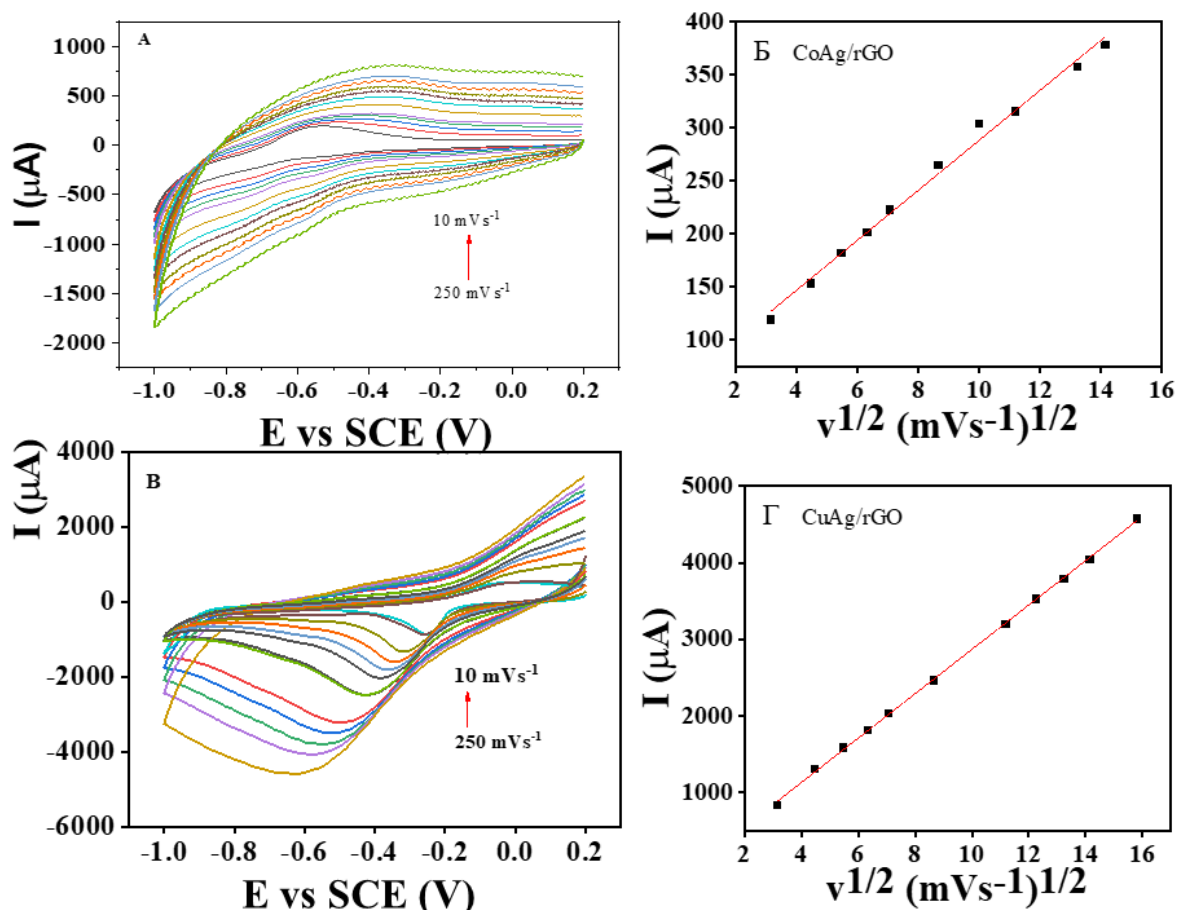
Слика 46. Шематски приказ редукције 1,3-динитробензена [176].

4.5.3 Оптимизација услова мерења

4.5.3.1 Утицај брзине поларизације

Како би се добио додатни увид у механизам редукције 1,3-динитробензена снимљени су цикловолтамограми за обе електроде користећи различите брзине поларизације у опсегу од 10 до 250 mV s^{-1} . Слике 47А и 47В показују да је дошло до повећања струје редукционог пика и његовог померања ка негативнијим вредностима код обе електроде. За обе електроде

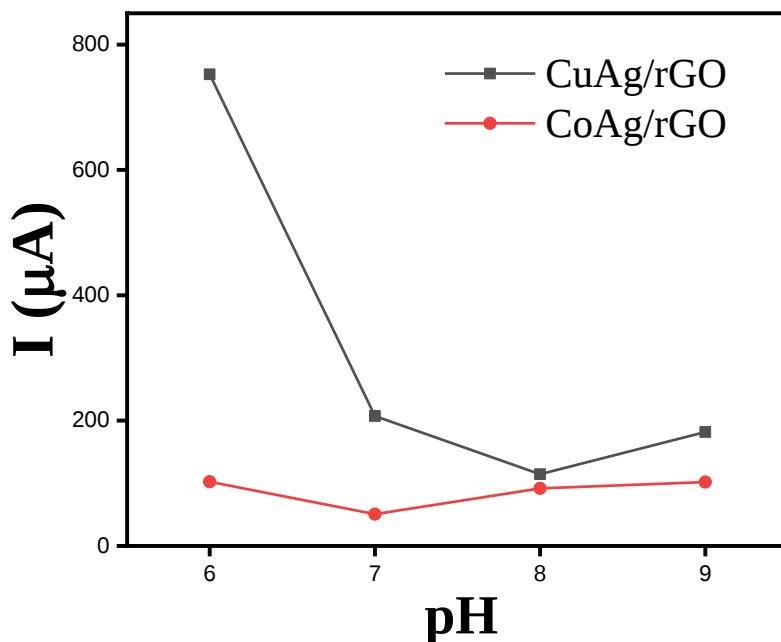
уочена је линеарна зависност јачине пика од квадратног корена брзине скенирања, што је карактеристично за процес контролисан дифузијом, слике 47 Б и 47Г.



Слика 47. Цикловолтамограми CoAg/rGO (А) и CuAg/rGO (Б) у 100 μM NB у фосфатном пуферу при различитим брзинама скенирања са одговарајућим графицима зависности максималне струје са квадратним кореном брзине скенирања CoAg/rGO (Б) и CuAg/rGO (Г).

4.5.3.2 Утицај pH

Иако резултати испитивања (слика 48) показују да је pH 8 најоптималнија вредност за одређивање 1,3-динитробензена сва мерења су вршена при pH 7 како би се спровели исти услови испитивања као за нитробензен. Оба једињења су нитродеривати бензена.



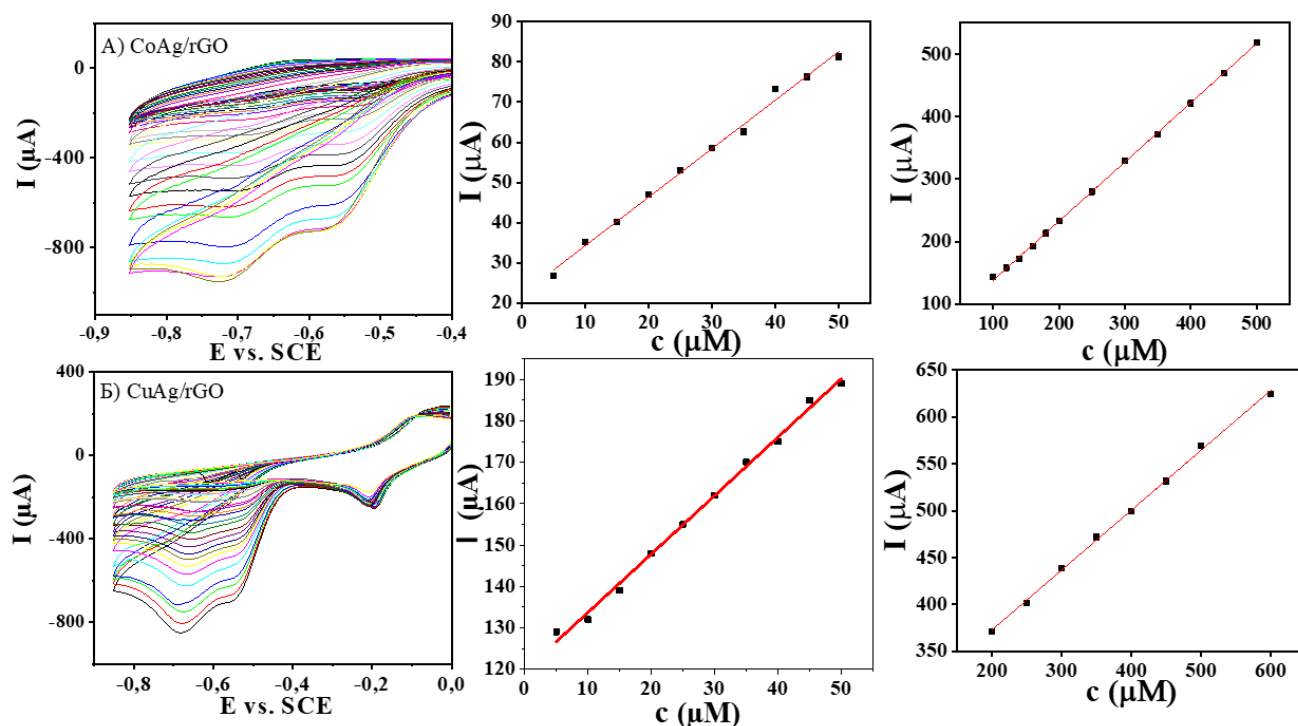
Слика 48. График зависности редукционог пика DNB од рН вредности.

4.5.3.3 Одређивање границе детекције 1,3-динитробензена

Ради испитивања могућности квантитативног одређивања 1,3-динитробензена уз примену електрода CoAg/rGO и CuAg/rGO, снимани су волтамограми у раствору основног електролита, при постепеном повећању концентрације анализата у корацима од 5 μM . Добијени резултати су показали јасну корелацију између пораста концентрације DNB и пораста редукционе струје за обе испитиване електроде. Линеарна зависност је остварена у два концентрациона опсега, у нижем интервалу од 5 до 50 μM , и у вишем интервалу од 100 до 500 μM за CoAg/rGO, односно од 200 до 600 μM за CuAg/rGO. На основу добијених података конструисане су стандардне криве (слика 49), при чему су утврђени високи коефицијенти корелације од 0,9972 и 0,9998 за CoAg/rGO у нижем и вишем интервалу, 0,9977 и 0,9994 за CuAg/rGO у одговарајућим интервалима концентрација. Границе детекције (LOD), при потенцијалу $\sim -0,6\text{ V}$, израчунате методом три стандардне девијације (3σ), износе:

- **2,47 μM** у нижем и **5,25 μM** у вишем интервалу концентрација за CoAg/rGO,
- **2,21 μM** у нижем и **17,54 μM** у вишем интервалу за CuAg/rGO,

Ови резултати указују на добру осетљивост испитиваних композитних електрода за одређивање 1,3-динитробензена, с напоменом да се границе детекције могу даље побољшати применом осетљивијих електрохемијских метода.



Слика 49. Одређивање границе детекције DNB помоћу А) CoAg/rGO и Б) CuAg/rGO електрода.

Табела 9. Упоредни приказ резултата у литератури са експерименталним подацима.

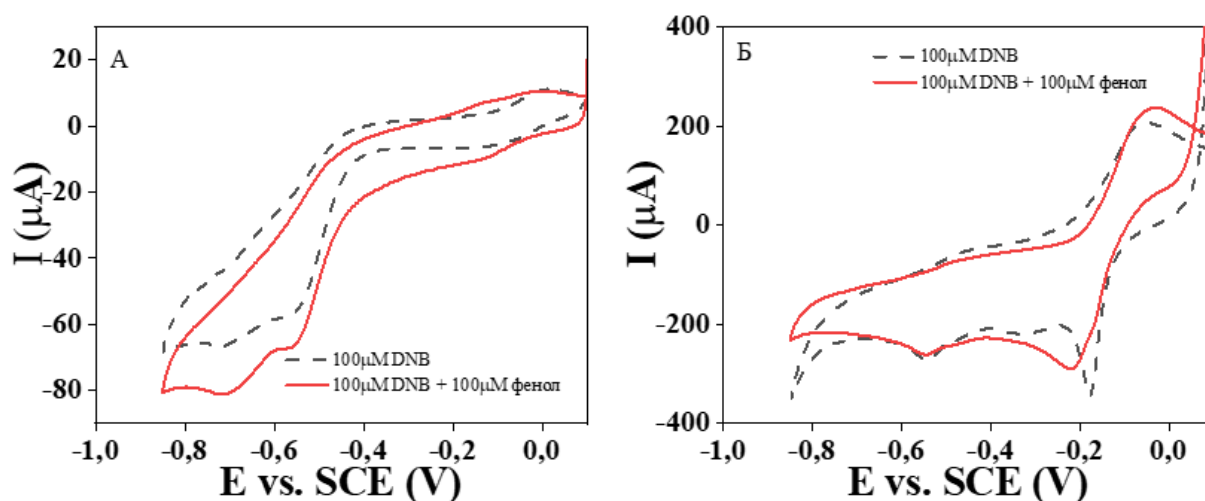
Електрода	Опсег концентрације	LOD (μM)	Техника	Литература
GCE	0,1-10 mM	44	CV	[40]
Si-H	0,1-10 mM	6,8	CV	[40]
Si-H	0,1-10 mM	0,36	EIS	[40]
MIP/MCWNT	$4,5 \cdot 10^{-8}$ – $8,5 \cdot 10^{-6}$ M	$2,5 \cdot 10^{-8}$ – $1,5 \cdot 10^{-8}$	SWV	[177]
CoAg/rGO	5 – 50 μM	2,47	CV	
	100 – 500 μM	5,25	CV	
CuAg/rGO	5 – 50 μM	2,21	CV	
	200 – 600 μM	17,54	CV	

У поређењу са литературом (табела 9) где је коришћена иста техника рада при одређивању границе детекције, можемо да кажемо да су испитивани нанокмполити у овом истраживању показали бољу осетљивост.

4.5.3.4 Утицај ометајућих супстанци

Присуство различитих ароматичних једињења, металних јона и анјона може ометати детекцију 1,3-динитробензена у раствору. Стога је испитиван утицај интерферената на осетљивост електрода CoAg/rGO и CuAg/rGO за DNB, мерењем одзива нанокмполита у раствору који садржи 100 μM DNB у PBS пуферу (0,1 M), уз исте концентрација фенола. Обе електроде показале су јасан и изражен редукциони пик на присуство DNB само су потенцијали

пикова мало померени, али интерференти не ометају одређивање, што је приказано на слици 50.



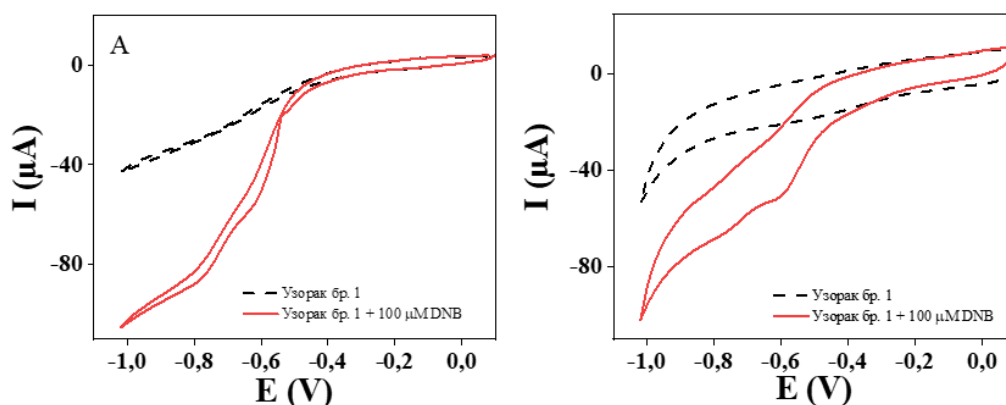
Слика 50. Цикловолтамограми CoAg/rGO (А) и CuAg/rGO (Б) електроде у 100 μM раствору DNB у 0,1M PBS (pH 7,02) у присуству и одсуству фенола при брзини скенирања 10 mV s^{-1} .

4.5.4 Одређивање 1,3-динитробензена у реалним узорцима

Након успешне примене композитних електрода у лабораторијским условима за детекцију присуства 1,3-динитробензена у воденим растворима испитивана је могућност примене ових електрода у анализи реалних узорака воде. Укупно девет узорака воде сакупљено је са различитих локација у Србије: из језера Телије, више тачака дуж тока реке Расине од језера до Крушевца (Мајдево, Шавране, Бивоље), као и из река Дунав (Београд), Дрина (Лозница) и Бегеј (Зрењанин). Поред тога, узорци су прикупљени из бунара у Шаврану и потока у Врњачкој бањи. Пре мерења сви узорци су разблажени пуферским раствором 0,1 M у запреминском односу 1:9, без додатног третмана или филтрације. Волтаметријска мерења нанокмполита CoAg/rGO и CuAg/rGO у овим узорцима нису показала присуство 1,3-динитробензена. Међутим, карактеристични редукциони пикови 1,3-динитробензена уочени су након додавања узорка 1,3-динитробензена (100 μM) у смешу, што потврђује да ове електроде успешно функционишу и у реалним условима. Катодни пикови редукције били су стабилни што показује на поуздану и репродуктивну детекцију у реалним узорцима воде.

Узорак 1 – поток у Врњачкој Бањи

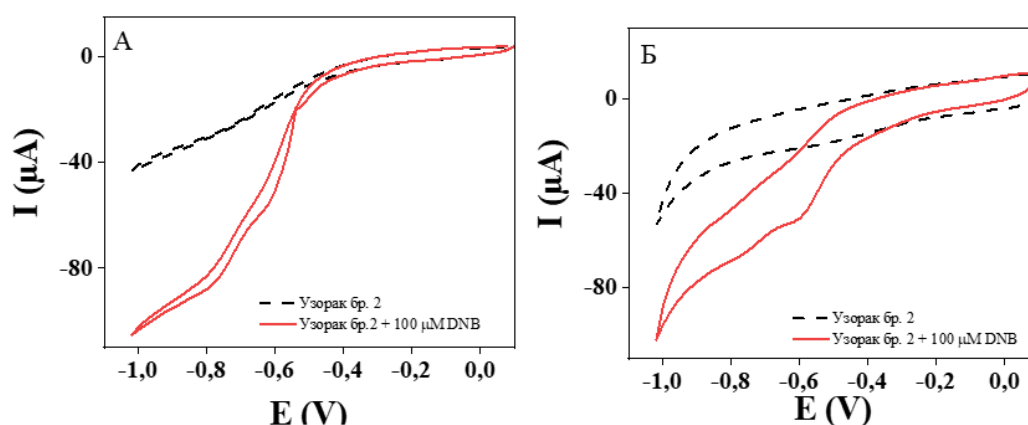
Слика 51, приказије да у узорку површинске воде из потока који пролази дуж шеталишта у Врњачкој Бањи није детектовано присуство 1,3-динитробензена. Додавањем познате количине DNB, добијени су карактеристични редукциони пикови (0,59 V и 0,78 V) код обе електроде. Вредност редукционе струје била је већа за CoAg/rGO (52,2 μA и 86,7 μA), у односу на CuAg/rGO (51,5 μA и 66,5 μA) электроду.



Слика 51. Волтамограми CoAg/rGO (А) и CuAg/rGO (Б) у узорку воде из потока у Врњачкој Бањи, пре и после додавања DNB.

Узорак бр. 2 – језеро Ћелије

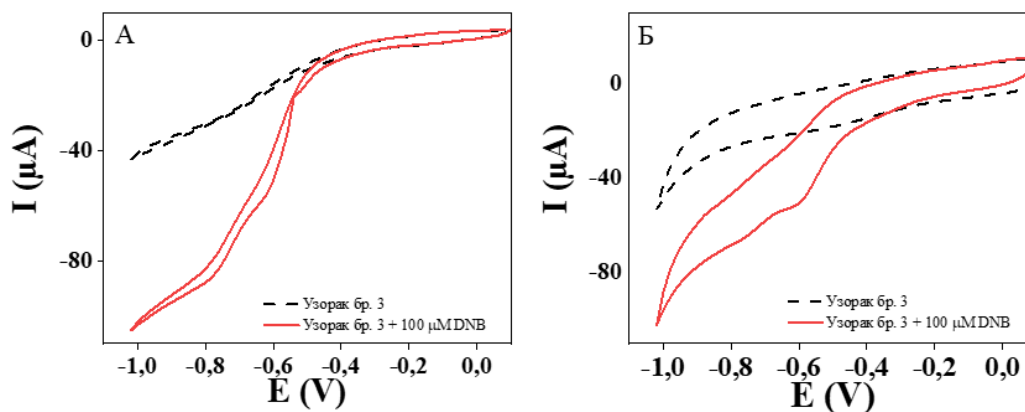
На основу резултата представљених на слици 52, присуство DNB није утврђено у узорку воде из језера Ћелије. Након додавања познате концентрације NDB, обе електроде су дале одговарајуће сигнале редукције, при чему је CoAg/rGO показала вишу струју пика (53,6 μA и 86,6 μA), у односу на CuAg/rGO (51,1 μA и 65,9 μA).



Слика 52. Цикловолтамограми у узорку воде из језера Ћелије са CoAg/rGO (А) и CuAg/rGO (Б) електродама.

Узорак бр. 3 – река Расина (Мајдево)

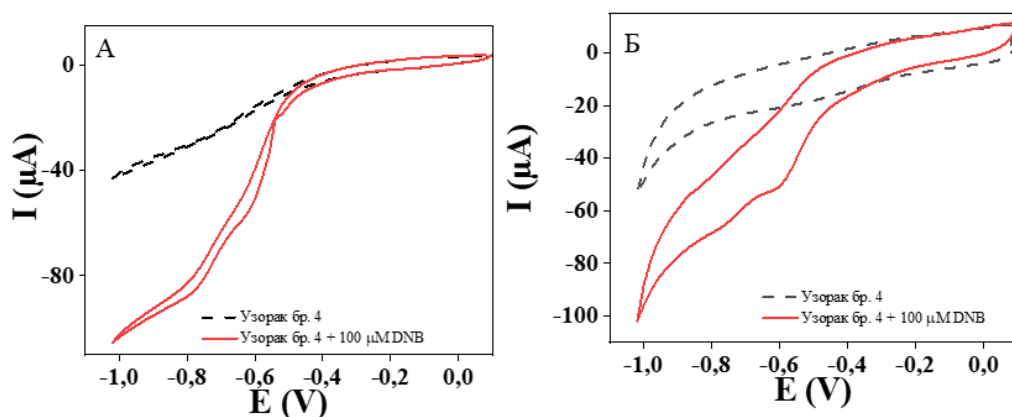
Резултати приказани на слици 53, показују је да у води из Расине код Мајдева 1,3-динитробензен није био присутан пре додавања. По додавању, добијени су јасни редукциони пикови, при чему је CoAg/rGO електрода дала већу струју (54,9 μA и 86,6 μA) од CuAg/rGO (52,1 μA и 66,5 μA).



Слика 53. Цикловолтамограми узорка воде из Мајдева: CoAg/rGO (А), CuAg/rGO (Б), пре и после додавања DNB.

Узорак бр. 4 – река Расина (Шавране)

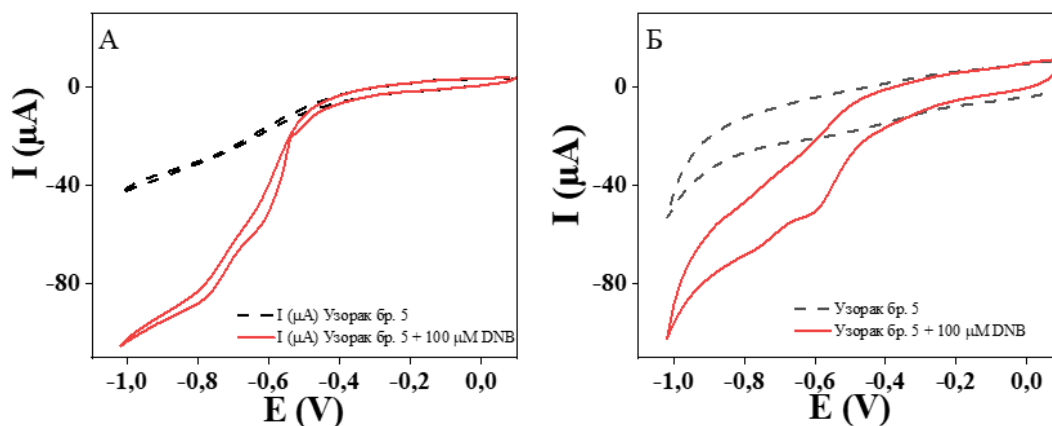
Анализом воде реке Расине из Шаврана утврђено је одсуство DNB пре додавања. Након додавања одговарајуће количине раствора DNB познате концентрације, уочени су редукциони пикови код обе електроде, CoAg/rGO је дала јачу струју (52,7 μA и 86,1 μA) у поређењу са CuAg/rGO (51,1 μA и 67,4 μA), слика 54.



Слика 54. Цикловолтамограми узорка воде из реке Расине у Шаврану: CoAg/rGO (А), CuAg/rGO (Б).

Узорак бр. 5 – река Расина (Бивоље)

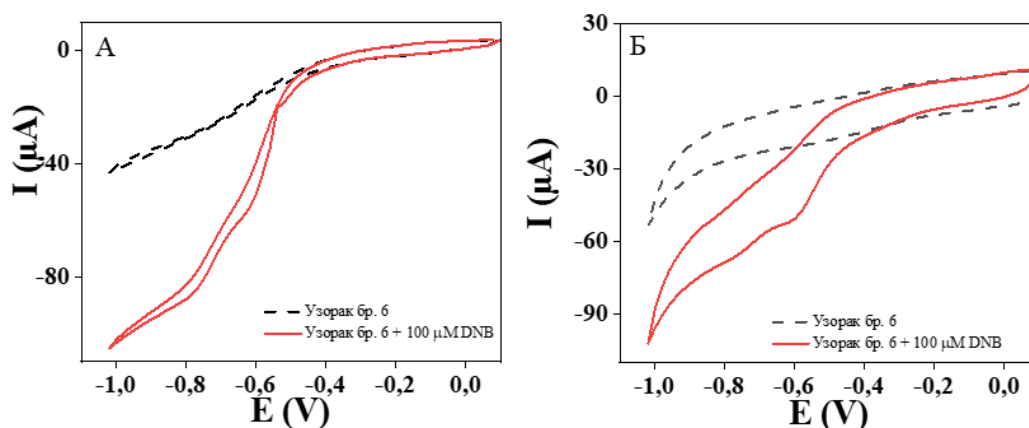
Резултати приказани на слици 55 показују да у узорку воде из реке Расине код Бивоља 1,3-динитробензен није детектован пре додавања. Након додавања, добијени су изражени редукциони сигнали, при чему је CoAg/rGO електрода дала већу струју (54,4 μA и 85,9 μA) од CuAg/rGO (51,6 μA и 66,5 μA).



Слика 55. Резултати цикличне волтаметрије у узорку воде реке Расине из Бивоља, електроде: CoAg/rGO (A), CuAg/rGO (Б).

Узорак бр. 6 – бунар у домаћинству у Шаврану

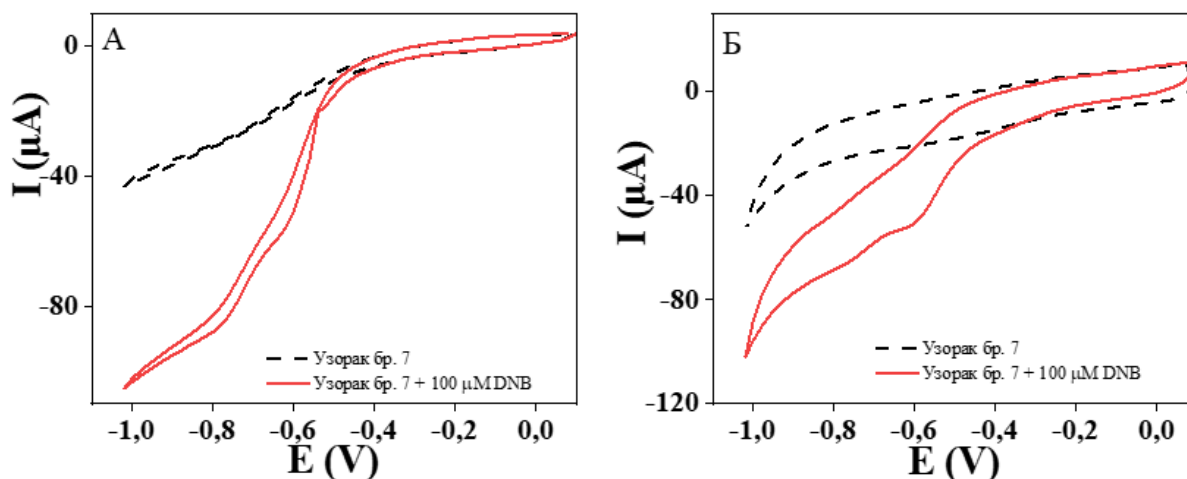
У води из приватног бунара у Шаврану није уочено присуство DNB. По додавању стандардне количине DNB, добијени су јасни сигнали редукције, са вишом редукционом струјом на CoAg/rGO (53,5 μA и 86,4 μA), у односу на CuAg/rGO (50,9 μA и 65,9 μA) электроду, слика 56.



Слика 56. Цикловолтамограми (A) CoAg/rGO и (Б) CuAg/rGO у узорку бунарске воде из Шаврана.

Узорак бр. 7 – река Дунав (Београд)

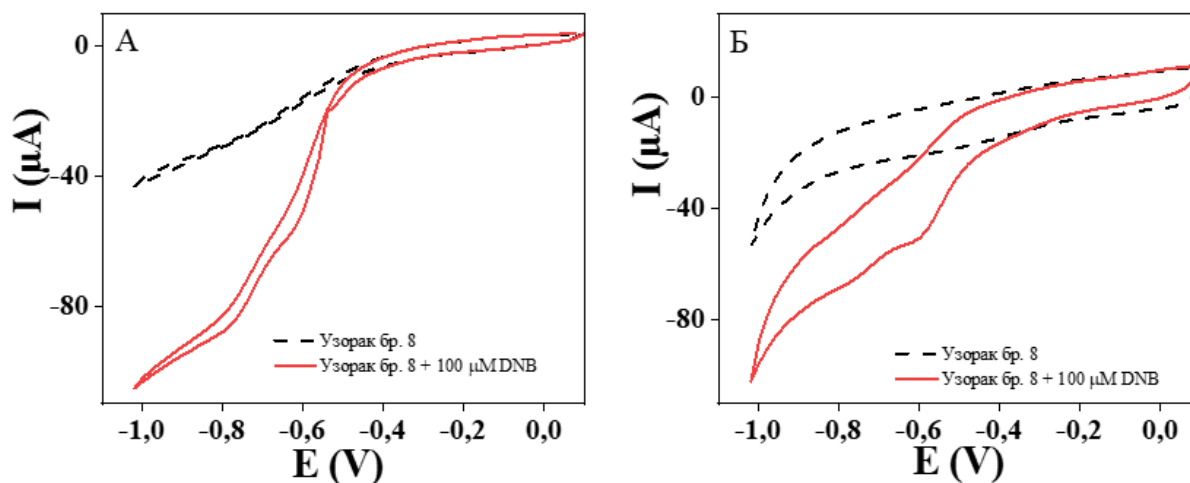
Резултати цикличне волтаметрије у узорку воде из реке Дунав представљени су на слици 57, У узорку воде из Дунава није регистровано присуство DNB. По додавању, добијени су редукциони пикови код обе електроде, CoAg/rGO је дала већу струју (54,5 μA и 87,8 μA) у односу на CuAg/rGO (50,9 μA и 66,9 μA).



Слика 57. Цикловолтамограми (А) CoAg/rGO и (Б) CuAg/rGO у узорку воде из Дунава пре и после додатка 1,3-динитробензена.

Узорак бр. 8 – река Дрина (Лозница)

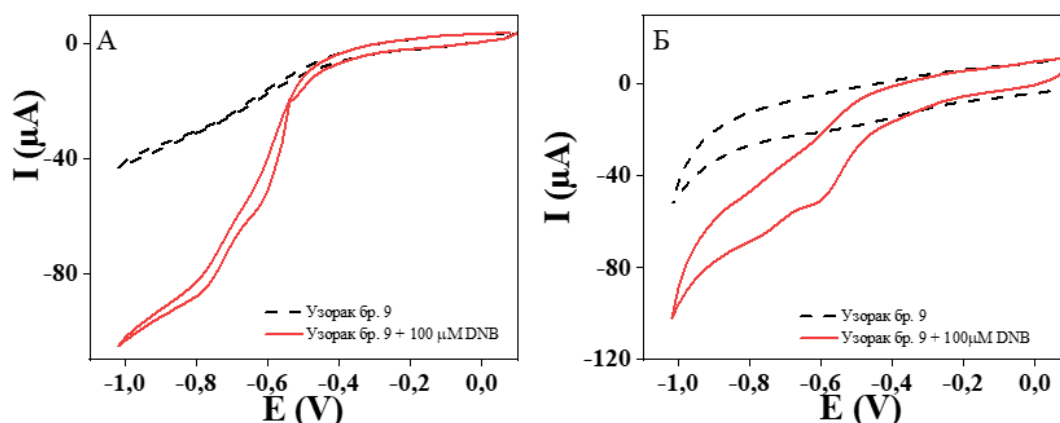
У узорку воде из реке Дрине није детектовано присуство 1,3-динитробензена, што се јасно види на слици 58. Такође, по додатку познате концентрације DNB уочавају се карактеристични редукциони пикови код испитивања са обе електроде. Као и код претходних узорака и у овом узорку CoAg/rGO, 54,4 μA и 87,1 μA , даје већу јачну струје редукционог пика од CuAg/rGO електроде, 54,4 μA и 66,5 μA .



Слика 58. Цикловолтамограми (А) CoAg/rGO и (Б) CuAg/rGO у узорку воде из Дрине пре и после додатка 1,3-динитробензена.

Узорак бр. 9 – река Бегеј (Зрењанин)

Анализа воде из Бегеја указује на одсуство DNB пре додавања. По додавању, уочени су јасни редукциони пикови код обе електроде, CoAg/rGO је дала већу редукциону струју (52,6 μA и 86,7 μA) у поређењу са CuAg/rGO (51,1 μA и 67,3 μA) електродом, слика 59.



Слика 59. Цикловолтамограми (А) CoAg/rGO и (Б) CuAg/rGO у узорку воде из Бегеја пре и после додатка 1,3-динитробензена.

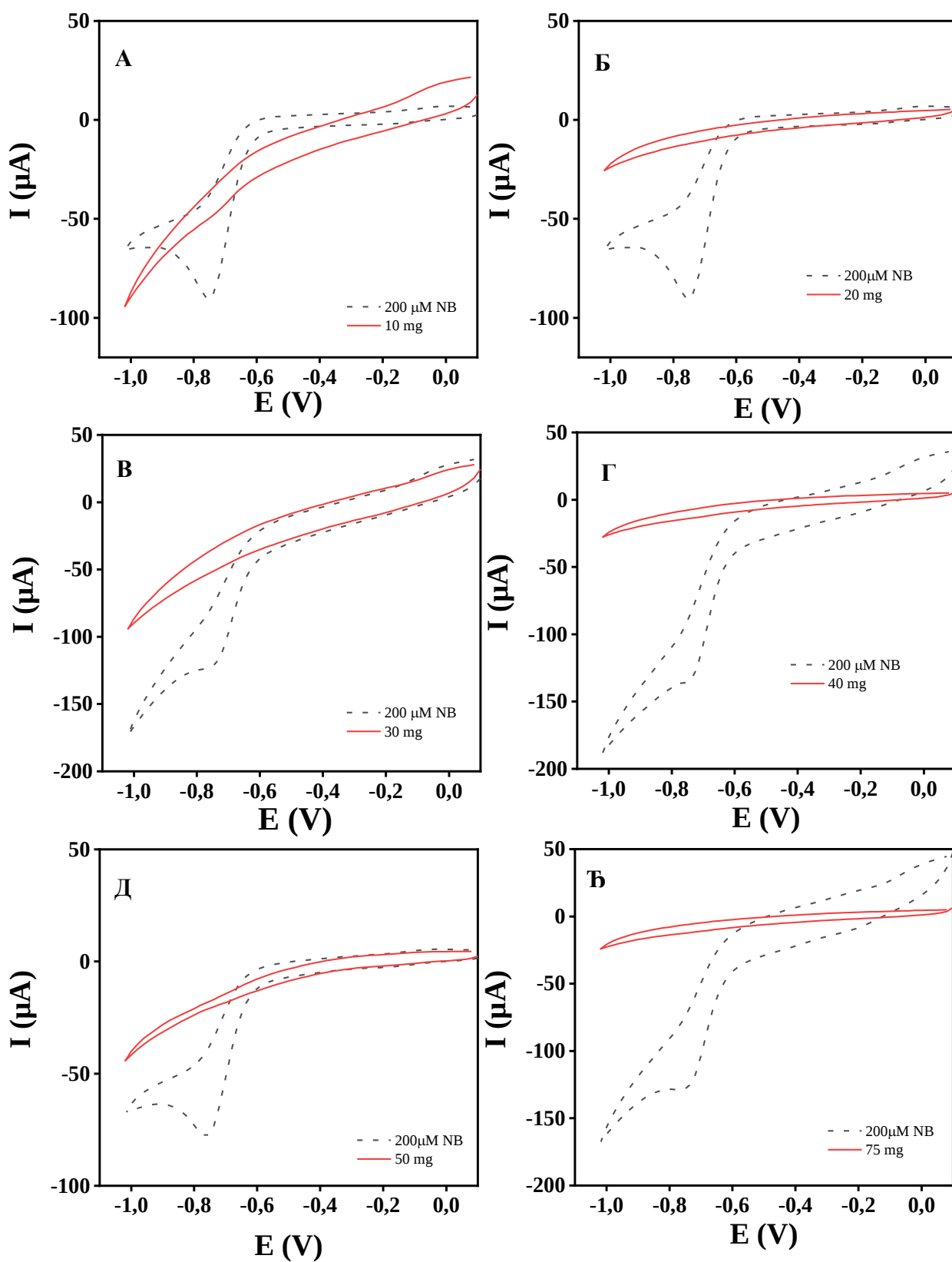
Резултати добијени испитивањем реалних узорака воде (узорци 1–9) указују на способност тестираних композитних електрода да поуздано детектују оба редукциона пика 1,3-динитробензена. Ови налази потврђују потенцијал CoAg/rGO и CuAg/rGO електрода за даљи развој осетљивог и селективног електрохемијског сензора за детекцију DNB као специфичног органског загађивача у води.

4.6 Испитивање адсорпционе способности активног угља добијеног карбонизацијом кокосове љуске

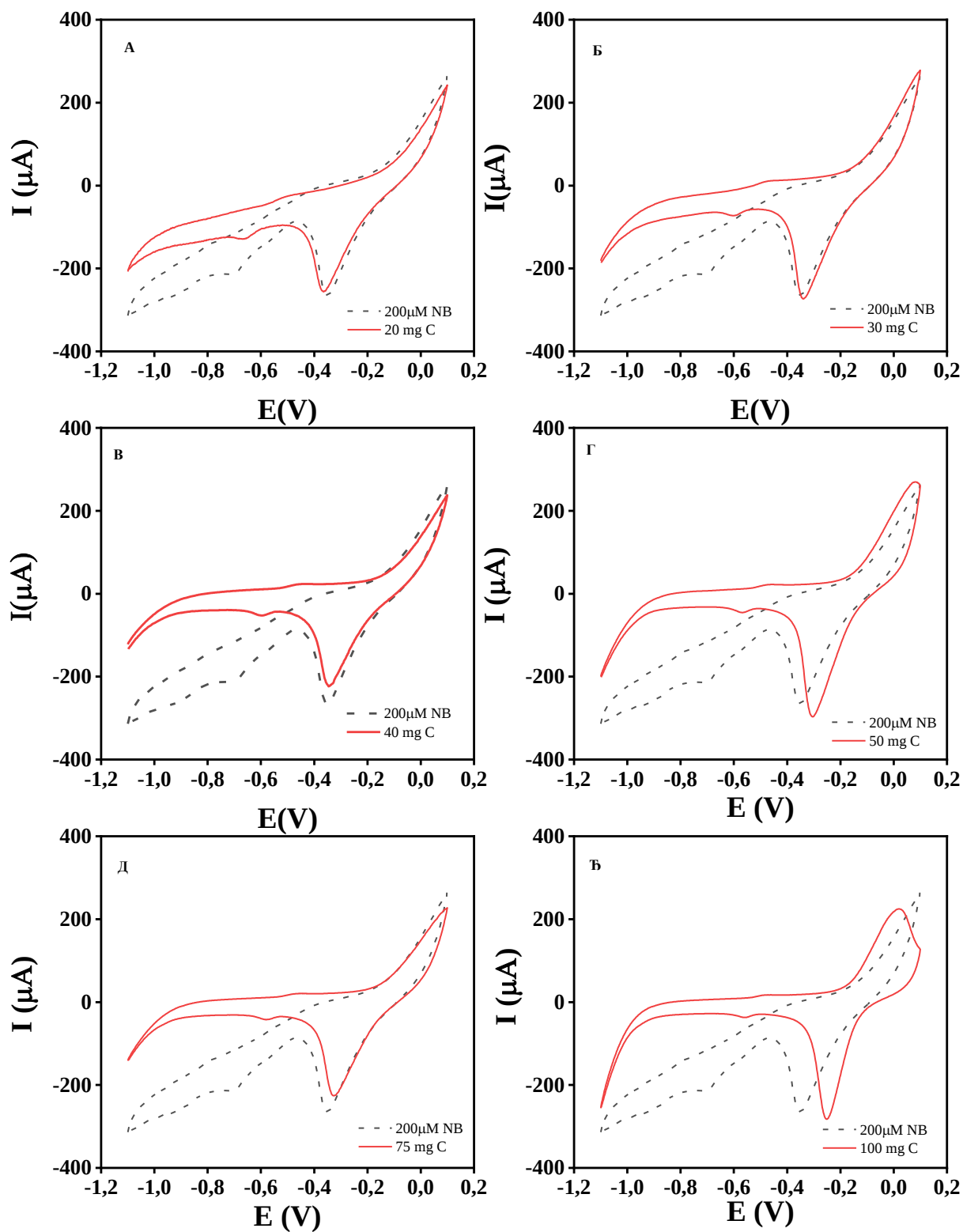
4.6.1 Утицај количине адсорбенса

У циљу утврђивања оптималних експерименталних услова за адсорпцију нитробензенских једињења на активни угаљ добијен из кокосве љуске, нитробензен је одабран као модел-једињење за испитивање кључних параметара адсорпције. Истраживање је започето испитивањем различитих односа адсорбенс/адсорбат; при томе су концентрација и запремина NB раствора били константни (200 μM , 50 mL), док је маса CSDAC варијала у опсегу од 5 до 100 mg.

Присуство нитробензена у раствору пре и након адсорпције праћено је методом цикличне волтаметрије, коришћењем CoAg/rGO и CuAg/rGO композитних електрода. Волтамограми снимљени у растворима пре адсорпције показују јасно дефинисан редукциони пик нитробензена при потенцијалу од око -0,75 V (слике 60 и 61). Након третмана раствора са CSDAC-ом, редукциони пик није уочљив у волтамограмима, што указује на ефикасну адсорпцију и практично потпуно уклањање NB из водене средине. Ови резултати потврђују високу афинитетност CSDAC материјала према нитробензенским једињењима, као и потенцијал за њихово уклањање из реалних узорака воде.

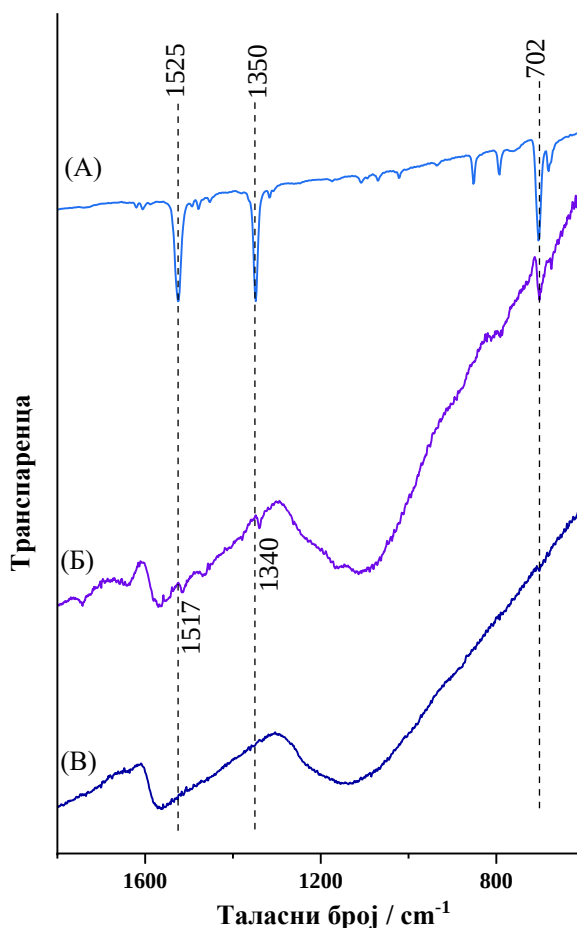


Слика 60. Волтамограми снимљени коришћењем CoAg/rGO електроде у 200 μM NB пре и након мешања са А) 10 mg Б) 20 mg В) 30 mg Г) 40 mg Д) 50 mg и Ђ) 75 mg CSDAC при брзини скенирања 10 mV s^{-1} .



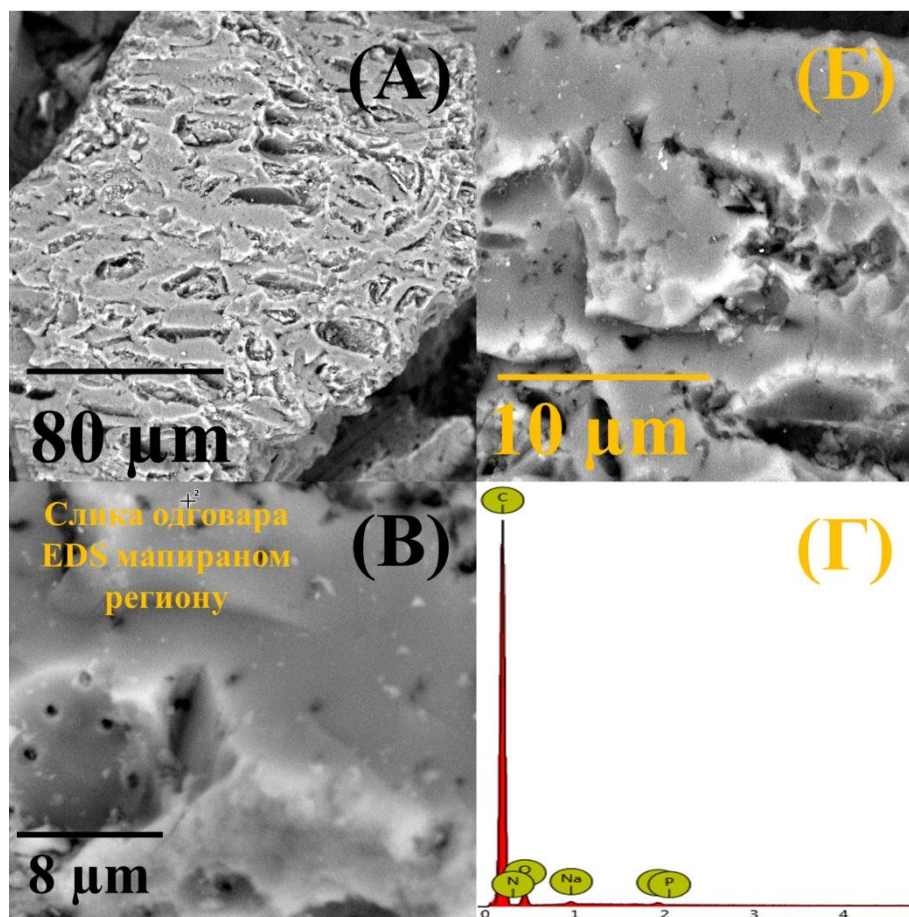
Слика 61. Циклически волтамограми снимљени коришћењем CuAg/rGO електроде у 200 μM NB пре и након мешања са А) 20 mg Б) 30 mg В) 40 mg Г) 50 mg Д) 75 mg и Ђ) 100 mg CSDAC при брзини скенирања 10 mV s^{-1} .

По завршетку волтаметријских мерења, угаљ (талог) добијен након одвајања супернатанта је осушен и анализиран FTIR спектроскопијом. На слици 62 приказани су FTIR спектри чистог нитробензена, као и изабрани спектри CSDAC узорка zasiћених нитробензеном при различитим количинама CSDAC. Апсорпционе траке које потичу од нитробензена уочљиве су у спектру угља само када је маса адсорбента најмања. Инфрацрвени спектар нитробензена показује две изражене траке око 1525 и 1350 cm^{-1} , које одговарају асиметричном и симетричном истезању NO_2 групе у равни молекула ($\nu_{\text{asym}}(\text{NO}_2)$ и $\nu_{\text{sym}}(\text{NO}_2)$), редом. Поред тога, трака средњег интензитета уочена је на 702 cm^{-1} и приписује се деформационом истезању NO_2 групе ван равни ($\delta_{\text{oop}}(\text{NO}_2)$) [178]. Идентичне траке ν_{asym} и ν_{sym} уочене су и у спектрима CSDAC узорка након адсорпције нитробензена (слика 60A), што указује да је нитробензен успешно адсорбован на биоугаљ. Међутим, уочено је померање положаја ових трака — са 1525 на 1517 cm^{-1} и са 1350 на 1340 cm^{-1} у случају нитробензена адсорбованог на CSDAC. Ово црвено померање (ред шифт) указује на слабљење $\text{N}-\text{O}$ веза [179], што сугерише укљученост специфичних интеракција, као што су водоничне везе између нитро групе и функционалних група на површини адсорбента, или $\pi-\pi$ интеракције које доводе до промене у електронској дистрибуцији унутар молекула нитробензена. Претходне студије које су се бавиле биоугљевима указују на улогу кисеоничних функционалних група у адсорпцији нитробензена, при чему групе као што су $\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ служе као активна места за везивање ових молекула [35].



Слика 62. FTIR спектри А) нитробензена и након адсорпције различите количине адсорбенса Б) 5 mg CSDAC В) 100 mg CSDAC.

Након процеса адсорпције нитробензена, морфолошке карактеристике активног угља добијеног из љуске кокоса остале су очуване. Као и пре третмана, на површини материјала и даље су уочљиве бројне ситне поре и шупљине неправилног облика, што је видљиво на SEM снимцима приказаним на слици 63А–В. Структура је и даље слична оној забележеној у иницијалном испитивању (слика 16), што указује на стабилност морфологије CSDAC током процеса адсорпције. Допунска EDS анализа узорака након контакта са нитробензеном потврдила је присуство угљеника и кисеоника, као и појаву нових елемената – азота, натријума и фосфора (слика 63Г и табела 10). Присуство азота након адсорпције представља директан доказ задржавања нитробензена на површини активног угља. Добијени резултати указују да је адсорпција нитробензена на CSDAC успешно извршена. Висока специфична површина овог материјала, у комбинацији са доминантном ултрамикропорозношћу, представља основне факторе који омогућавају ефикасно задржавање и уклањање малих органских молекула као што је нитробензен. Ове карактеристике чине CSDAC погодним адсорбенсом за примену у третману загађених вода.



Слика 63. SEM слика активног угља CSDAC након адсорпције нитробензена на различитим увећањима (А,Б и В) са одговарајућим EDX спектрима (Г).

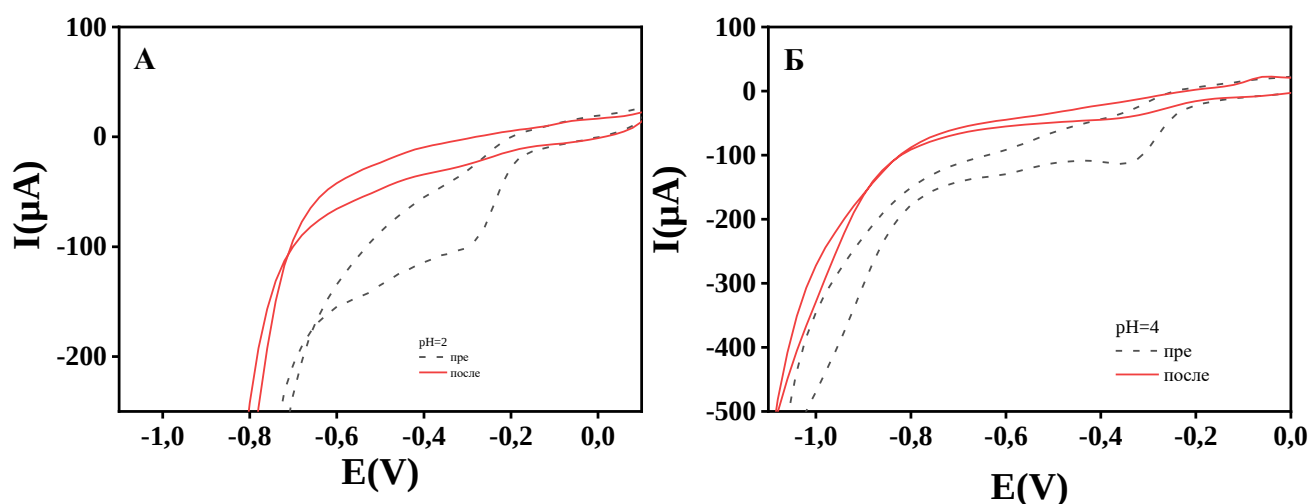
Табела 10. EDS анализа активног угља након адсорпције нитробензена

Елемент	Атомски %	Масени %
Угљеник	91,03	87,96
Кисеоник	8,71	11,21
Азот	2,26	2,54
Натријум	0,19	0,36
Фосфор	0,07	0,18

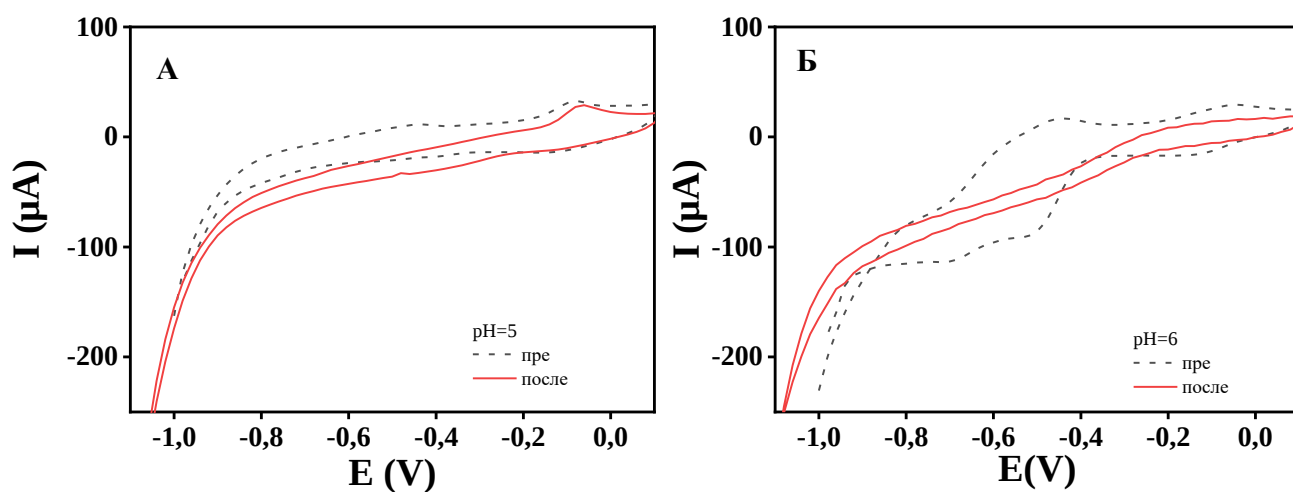
4.6.2 Утицај рН вредности

У циљу утврђивања утицаја рН вредности раствора на процес адсорпције нитробензена (NB) на активном угљу, изведена су испитивања у рН опсегу од 2 до 11. Током испитивања концентрација и запремина раствора NB (200 μM , 50 mL), као и маса адсорбента (50 mg), одржаване су константним. Присуство NB у растворима пре и након контакта са CSDAC праћено је методом цикличне волтаметрије.

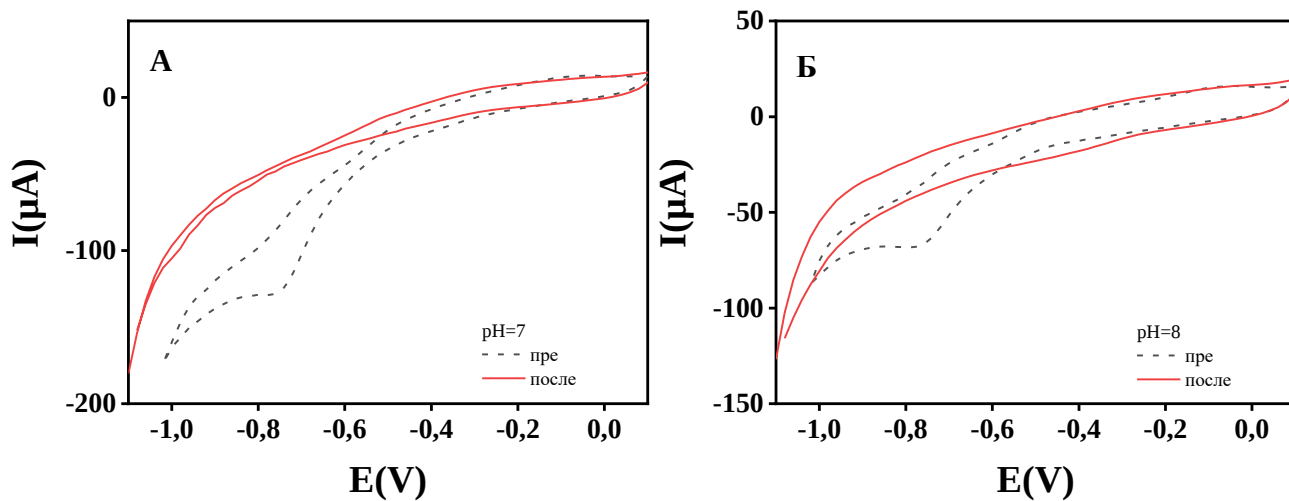
У свим растворима пре адсорпције уочен је јасан редукциони пик NB. Након мешања раствора са CSDAC, овај пик је нестајао, што је потврдило успешно уклањање NB из водених раствора у широком рН опсегу (слике 63 – 72). Међутим, количина адсорбованог NB значајно је зависила од почетне рН вредности раствора, што је детаљније размотрено применом FTIR спектроскопије.



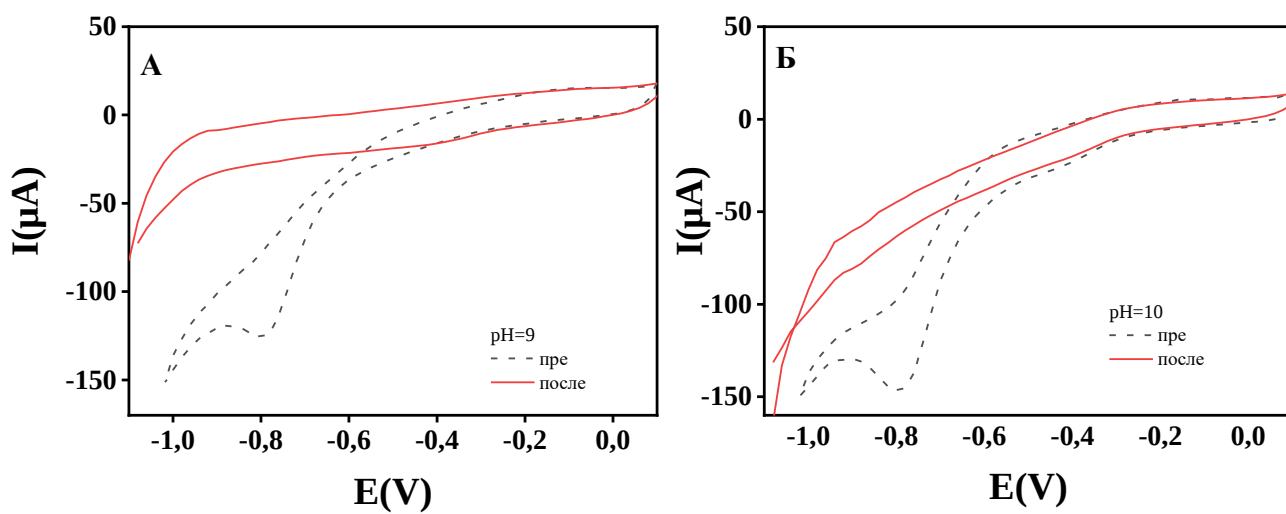
Слика 63. Цикловолтамограми (CoAg/rGO) пре и након адсорпције на активном угљу CSDAC при (А) рН 2 и (Б) рН 4.



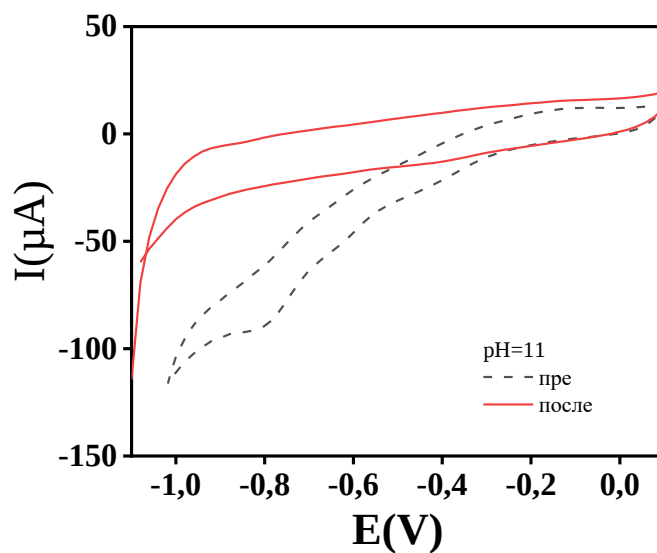
Слика 64. Волтамограми (CoAg/rGO) у раствору 200 μM NB пре и након адсорпције на активном угљу CSDAC при (А) рН 5 и (Б) рН 6.



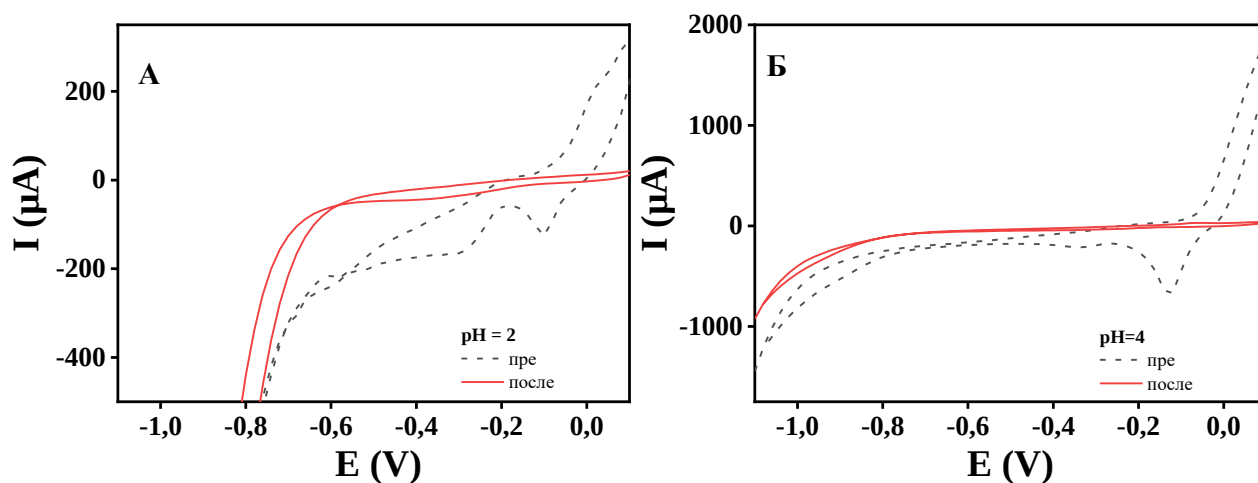
Слика 65. Циклични волтамограми (CoAg/rGO) пре и после адсорпције на активном угљу CSDAC на pH 7 (А) и pH 8 (Б).



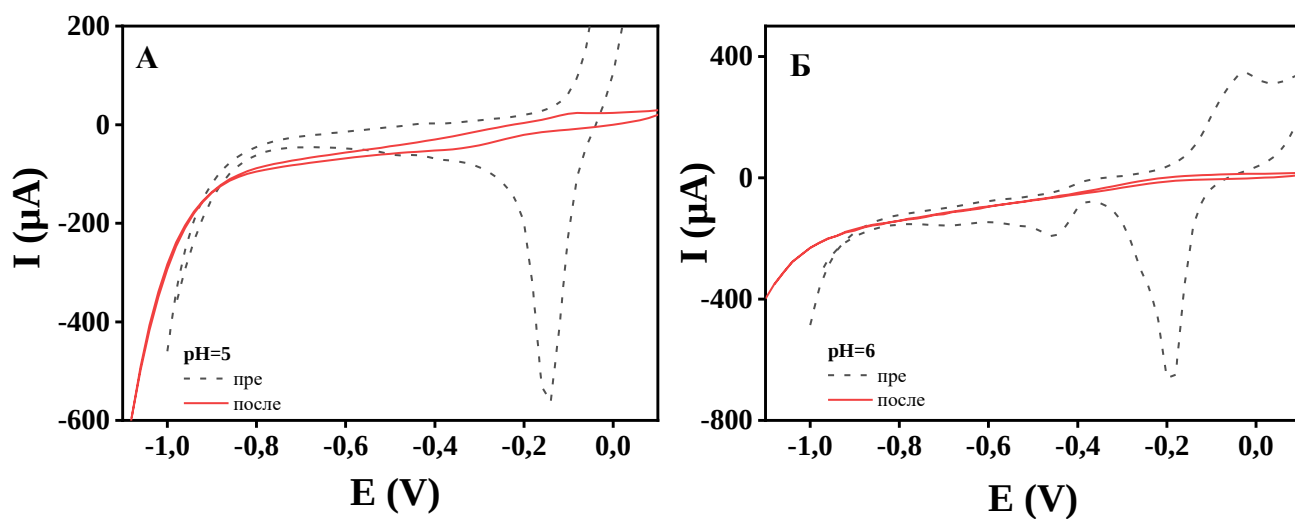
Слика 66. Цикловолтамограми (CoAg/rGO) пре и након мешања са CSDAC при (А) pH 9 и (Б) pH 10.



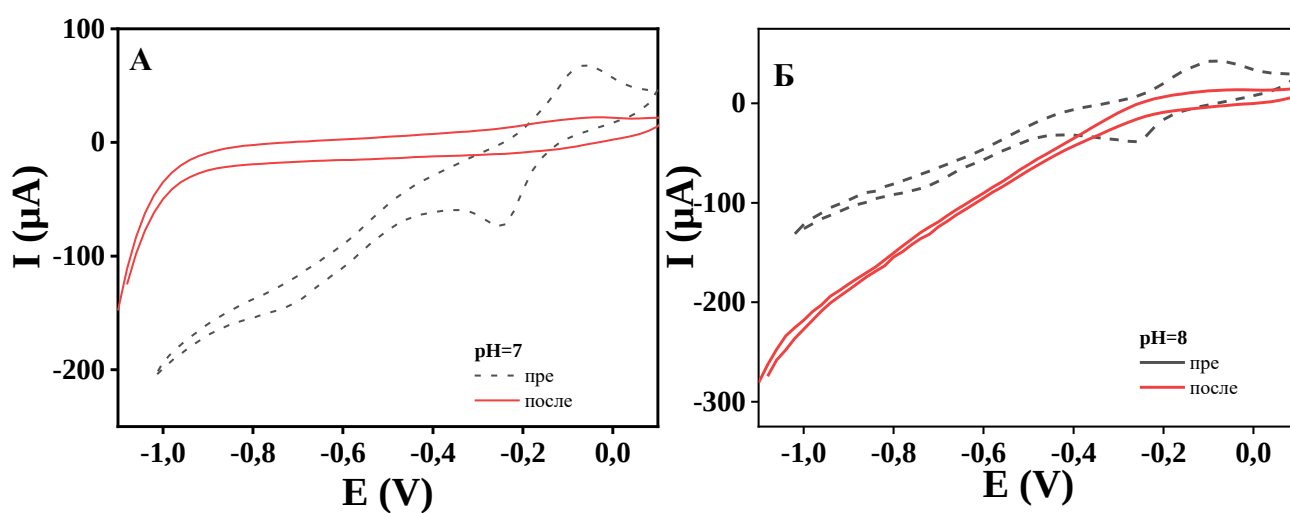
Слика 67. Циклични волтамограми снимљени коришћењем CoAg/rGO електроде у 200 μM нитробензена при pH 11 пре и након мешања са CSDAC.



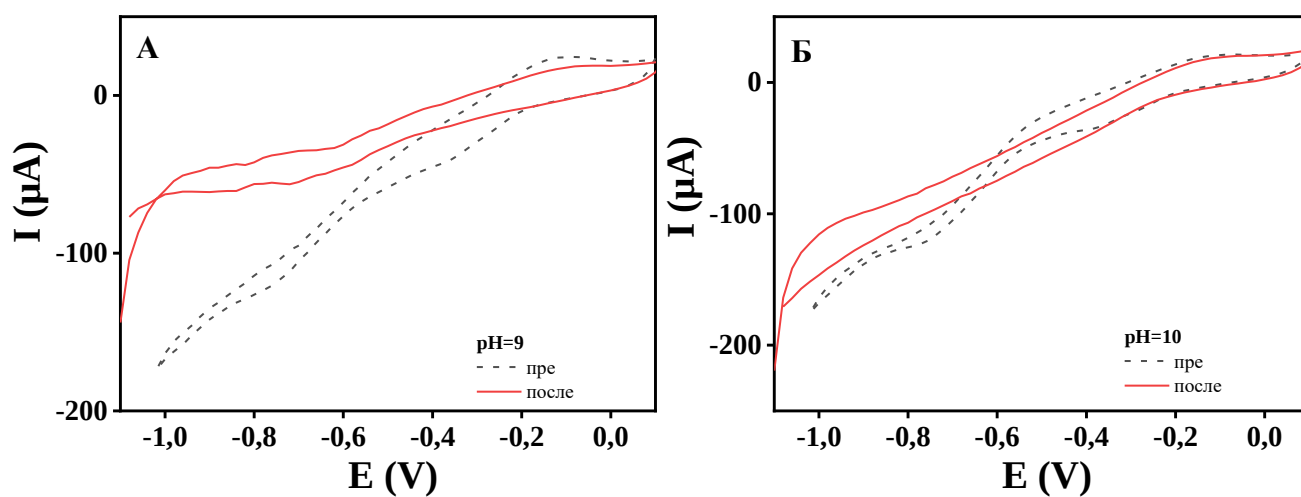
Слика 68. Циклични волтамограми снимљени коришћењем CuAg/rGO електроде у 200 μM нитробензена при pH 2 (А) и pH 4 (Б) пре и након мешања са CSDAC (50 mg).



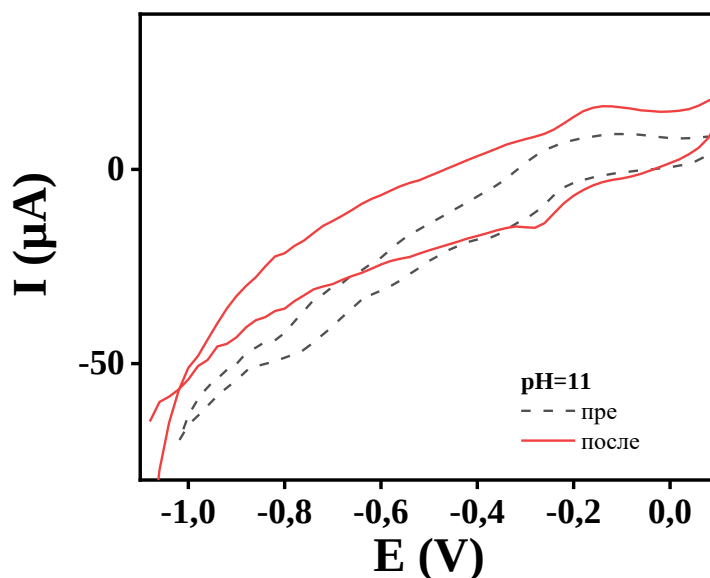
Слика 69. Волтамограми (CuAg/rGO) при рН 5 (А) и рН 6 (Б) пре и након мешања са CSDAC.



Слика 70. Цикловолтамограми (CuAg/rGO) при рН 7 (А) и рН 8 (Б) пре и после мешања са CSDAC.



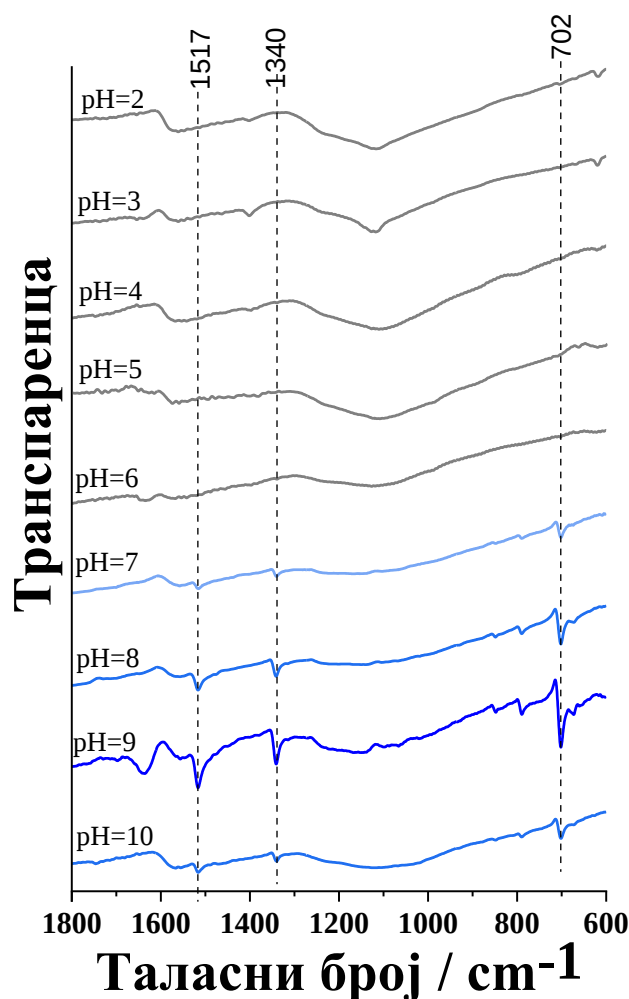
Слика 71. Цикловолтамограми (CuAg/rGO) при рН 9 (А) и рН 10 (Б) пре и после мешања са активним угљем CSDAC.



Слика 72. Циклични волтамограми снимљени коришћењем CuAg/rGO електроде у 200 μM нитробензена на рН 11 пре и након мешања са CSDAC (50 mg).

Снимљени FTIR спектри активног угља након адсорпције из раствора различитог рН (слика 73) указују на различит степен присуства NB на површини CSDAC. У киселој средини карактеристичне траке NB нису уочљиве, што указује да је количина адсорбованог једињења испод границе детекције методе. Појава траке код рН 7 указује на пораст адсорпције, док су у алкалној средини (нарочито при рН 9) траке NB најинтензивније. Даљи пораст рН вредности доводи до благог опадања интензитета ових трака. Ови резултати сугеришу да је рН 9 оптималан услов за адсорпцију NB на CSDAC.

У свим случајевима где су уочене карактеристичне траке NB (око 1525 и 1350 cm^{-1} за асиметрично и симетрично истезање NO_2 групе), примећено је њихово померање ка нижим таласним бројевима (1517 и 1340 cm^{-1} , редом), што указује на слабљење N–O везе. Ова појава се може објаснити специфичним интеракцијама између NB и површинских функционалних група CSDAC, укључујући водоничне везе и π – π интеракције које ремете електронску густину у молекулу нитробензена. Оваква интерпретација у складу је са претходним истраживањима која указују да функционалне групе као што су C=O, –OH, –COOH и C–O–C представљају активне центре за адсорпцију ароматичних нитро једињења на биоугљевима.



Слика 73. FTIR спектри адсорбента након адсорпције NB при различитим почетним pH вредностима.

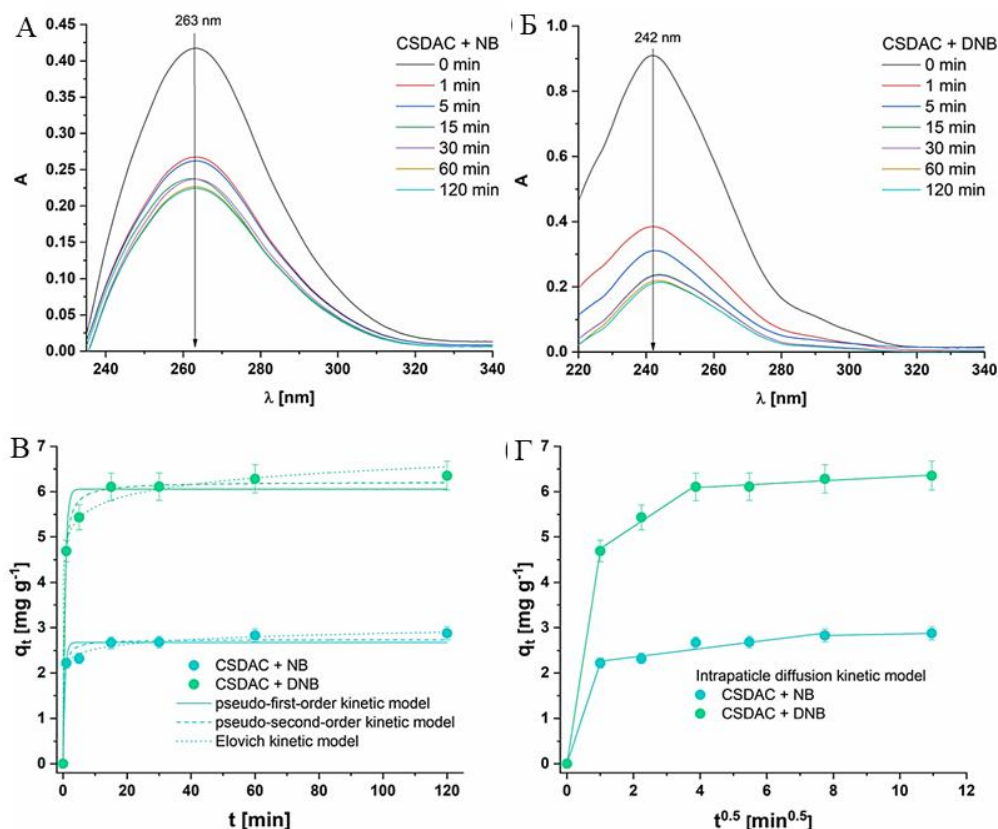
С обзиром на то да су почетна испитивања указала на висок потенцијал активног угља за адсорпцију нитробензена, даље истраживање било је усмерено на проучавање кинетике и термодинамике овог процеса. Поред чистог нитробензена, исти сет експеримената спроведен је и за 1,3-динитробензен — као и за њихову смешу, имајући у виду да реални узорци воде често садрже комбинацију ових загађивача. Овај приступ омогућио је детаљнију евалуацију понашања адсорбента у сложенијим, практично релевантним системима.

4.6.3 Кинетика адсорпције NB и DNB на активном угљу од кокосове љуске

У циљу детаљнијег испитивања механизма адсорпције, кинетика уклањања нитробензена, 1,3-динитробензена, као и њихове смеше, проучавана је применом активног угља добијеног из љуске кокоса. Испитивање је спроведено тако што је CSDAC у концентрацији 1 mg mL^{-1} инкубиран са раствором загађивача у концентрацији од $50 \text{ }\mu\text{M}$ у различитим временским интервалима, од 1 до 120 минута, на температури од $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Равнотежне концентрације одређене су UV/VIS спектрофотометријом. На основу UV/VIS спектра (слика 74А, 74Б) уочава се да адсорпција DNB тече брже и ефикасније него у случају NB, што указује на потенцијално јаче интеракције између DNB и површине адсорбента или већу афинитетност CSDAC према DNB. Конкретно, у спектрима DNB приметан је бржи и интензивнији пад апсорбанце у односу на NB, што указује на његово ефикасније уклањање.

Кинетика адсорпције проучавана је применом нелинеарних форми следећих модела: псеудо-првог реда, псеудо-другог реда, Еловичевог модела и модела међучестичне дифузије [86].

Графички прикази прилагођавања експерименталних података (вредност адсорбоване количине загађивача q_t [mg g^{-1}] у функцији времена t [min]) приказани су на слици 74В и 74Г, док су добијени параметри, укључујући коефицијент детерминације (R^2) и вредности χ^2 , приказани у табели 8. *Pearson*-ов χ^2 тест примењен је ради процене статистичке значајности разлике између теоријских и експериментално добијених вредности. На основу резултата приказаних на слици 74, утврђено је да се адсорпциона равнотежа између активног угља добијеног из љуске кокоса и испитиваних загађивача постиже у року од 10 минута, те је ово време узето као време потребно за постизање равнотежног стања у свим даљим испитивањима.



Слика 74, UV/VIS спектри (А) NB и (Б) DNB након инкубације са CSDAC током одређеног времена, Графички приказ (В) PFO, PSO и Еловичевих кинетичких модела и (Г) IPD кинетичких модела који уклапају експерименталне податке,

Модел псеудо-првог реда дао је равнотежне капацитете адсорпције (q_e) од $2,67 \text{ mg g}^{-1}$ за NB и $6,06 \text{ mg g}^{-1}$ за DNB, са константама брзине k_1 од $1,77 \text{ min}^{-1}$ и $1,48 \text{ min}^{-1}$, редом. Одговарајуће вредности коефицијента детерминације (R^2) биле су релативно високе (0,963 за NB и 0,980 за DNB), што указује на добро слагање модела са експерименталним подацима.

Међутим, модел псеудо-другог реда пружио је нешто боље уклапање, са већим вредностима R^2 (0,978 за NB и 0,993 за DNB) и нижим вредностима χ^2 . Равнотежни капацитети добијени применом PSO модела били су нешто већи од оних из PFO модела и износили су $2,74 \text{ mg g}^{-1}$ за NB и $6,21 \text{ mg g}^{-1}$ за DNB, што додатно потврђује бољу применљивост PSO модела.

Еловичев модел такође је показао одлично слагање са експерименталним подацима, са вредностима R^2 већим од 0,99 за оба загађивача, што указује на сложен механизам адсорпције. Почетна стопа адсорпције (α) била је нешто већа за NB него за DNB, док је коефицијент

десорпције (β) био значајно већи за NB него за DNB, што имплицира снажније интеракције DNB са адсорбенсом.

Модел међучестичне дифузије указао је на процес који се одвија у више корака, при чему је прва фаза означена брзом адсорпцијом на спољашњој површини адсорбенса, о чему сведочи висока вредност k_{id} и одсуство утицаја граничног слоја. У наредним фазама, ниже вредности k_{id} и растуће вредности C указују на спорију међучестичну дифузију и постепено достизање адсорпционе равнотеже.

Адсорпција 1,3-динитробензена на активни угаљ CSDAC показала се ефикаснијом у односу на нитробензен, што је потврђено већим равнотежним капацитетима у оквиру оба примењена кинетичка модела — псеудо-првог и псеудо-другог реда. Истовремено, ниже вредности кинетичких константи k_1 и k_2 (табела 11) за DNB указују на спорију стопу адсорпције у односу на NB, што се може приписати стеричкој препреци или ефектима солватације [180].

Резултати Елович кинетичког модела показују да, иако је NB имао нешто већу почетну стопу адсорпције (α), нижа вредност коефицијента десорпције (β) код DNB указује на јаче и стабилније везивање овог једињења за површину адсорбенса.

Анализа међучестичне дифузије додатно потврђује уочено понашање, показујући да DNB у каснијим фазама процеса адсорпције испољава израженији утицај граничног слоја, што је показатељ повећаног отпора преносу масе и снажнијих интеракција између адсорбенса и загађивача. Конкретно, пораст пресека C у првој, другој и трећој фази IPD анализе указује на све већи допринос граничног слоја како адсорпција напредује. Виша вредност параметра C указује на већи отпор преносу масе на спољашњој површини адсорбенса, што се обично повезује са акумулацијом адсорбата на површинским активним местима пре него што дифузија у унутрашње поре постане ограничавајући корак. Ово је у сагласности са преласком од иницијалне брзе адсорпције (прва фаза) ка споријој унутарчестичној дифузији и коначној равнотежи (трећа фаза), при чему површинско засићење и стеричке препреке постају доминантне. Уочено смањење константе дифузије k_{id} од прве ка трећој фази сугерише да се стопа дифузије у унутрашње поре смањује током времена. У почетку доминирају лако доступна спољашња активна места и макропоре, што омогућава брзу дифузију. Како се та места попуњавају, дифузија прелази на мање поре са ограниченим приступом, што доводи до смањења константе дифузије у каснијим фазама.

Више вредности C и k_{id} за DNB у односу на NB могу се приписати његовој молекулској структури и јачим интеракцијама са површином адсорбенса, DNB, који садржи две нитро групе, испољава већу поларност и способност за учешће у π - π интеракцијама и водоничним везама са кисеоничним функционалним групама присутним на површини адсорбенса. То резултира бржим иницијалним захватањем (виша вредност k_{id}) и израженијим ефектом граничног слоја (виша вредност C) у поређењу са NB, који има само једну нитро групу и, према томе, мањи афинитет према адсорбенту. Ови резултати указују на то да се NB брже адсорбује, али DNB показује већи адсорпциони капацитет и снажније везивање за површину CSDAC-а [181].

Табела 11. Кинетички параметри адсорпције NB и DNB (50 μM) на CSDAC (1 mg mL⁻¹).

Загађивач→	NB	DNB
Модел псеудо-првог реда		
$q_e[\text{mg g}^{-1}]$	2,67	6,06
$k_1[\text{min}^{-1}]$	1,77	1,48
χ^2	0,038	0,105
R^2	0,963	0,980
Модел псеудо-другог реда		
$q_e[\text{mg g}^{-1}]$	2,74	6,21
$k_2[\text{mg min}^{-1} \text{g}^{-1}]$	1,31	0,452
χ^2	0,023	0,037
R^2	0,978	0,993
Елович модел		
$\alpha \times 10^{-5}[\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}]$	3,32	2,94
$\beta[\text{g mg}^{-1}]$	6,68	2,81
χ^2	0,004	0,031
R^2	0,996	0,994
Модел међучестичне дифузије		
I фаза		
$C_1[\text{mg g}^{-1}]$	0,000	0,000
$k_{id1}[\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}]$	2,222	4,693
R^2	--	--
II фаза		
$C_2[\text{mg g}^{-1}]$	2,169	4,256
$k_{id2}[\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}]$	0,092	0,487
R^2	0,861	0,976
III фаза		
$C_3[\text{mg g}^{-1}]$	2,712	5,941
$k_{id3}[\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}]$	0,015	0,039
R^2	--	0,879

4.6.4 Изотерме адсорпције NB и DNB на активном угљу од љуске кокоса

У циљу добијања експерименталних података за извођење адсорпционих изотерми за нитробензен и 1,3-динитробензен на активном угљу добијеном из љуске кокоса, материјал у концентрацији 1 mg mL⁻¹ инкубиран је 10 минута са раствором адсорбата у концентрационом опсегу од 1 до 100 μM , на температурама од 25 °C, 30 °C и 35 °C. Експериментални подаци о адсорпцији анализирани су применом више нелинеарних изотермских модела: Фројндлиховог, Лангмировог, Темкиновог и Дубинин–Радускевичевог [86], како би се добио дубљи увид у природу интеракција између адсорбенса и адсорбата, као и у механизам адсорпције.

Сваки од наведених модела пружа специфичне информације: Лангмиров модел полази од претпоставке да се адсорпција одвија у монослоју на површини са коначним бројем једнаких активних места, док Фројндлихов модел узима у обзир вишеслојну адсорпцију на енергетски хетерогеним површинама. Темкинова изотерма укључује ефекте индиректних интеракција адсорбата и адсорбенса, при чему претпоставља да топлота адсорпције опада

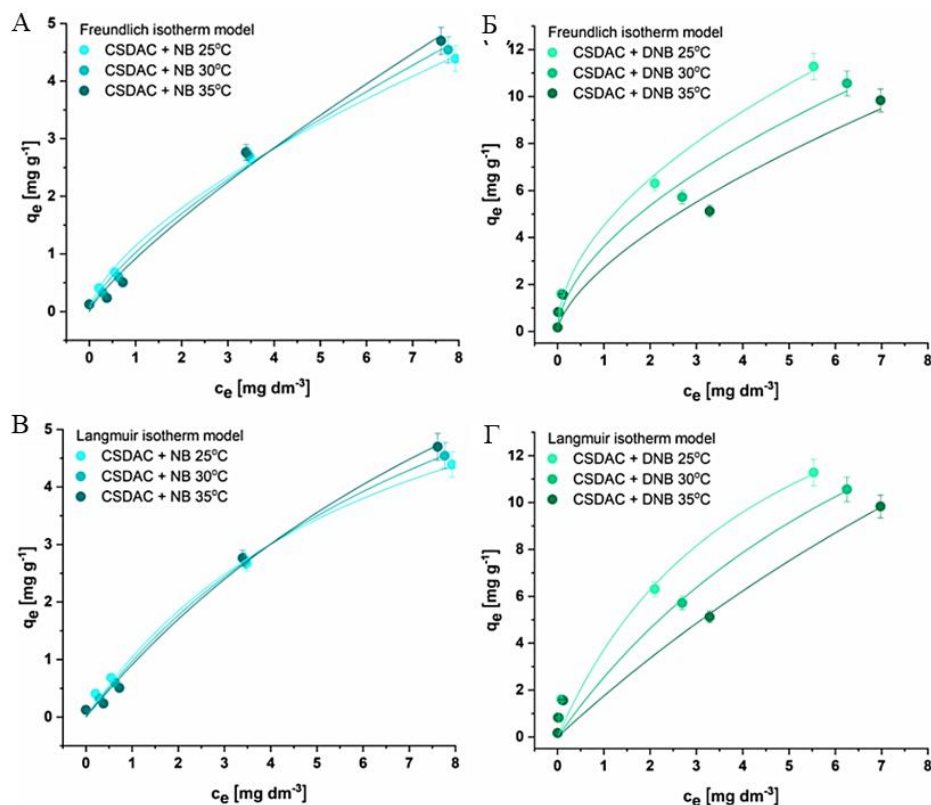
линеарно са повећањем покривености површине. Дубинин–Радушкевичев модел се користи за процену природе адсорпционог процеса — физичке или хемијске адсорпције — на основу средње слободне енергије адсорпције.

На слици 75, приказана је зависност равнотежног капацитета адсорпције q_e (mg g^{-1}) од равнотежне концентрације C_e (mg dm^{-3}) за NB и DNB на CSDAC-у, са приказом подударања експерименталних података са кривама добијеним применом ових модела.

Фројндлихов модел је показао високу корелацију са експерименталним подацима, уз високе вредности коефицијента детерминације R^2 за оба загађивача на свим испитиваним температурама (табела 12). Вредности параметра n за NB и DNB кретале су се у опсегу од 1,2 до 1,9, што указује на повољне услове адсорпције. Пораст Фројндлихове константе са температуром сугерише побољшање капацитета адсорпције при вишим температурама.

Међутим, Лангмиров модел је дао нешто боље резултате за DNB при 25 °C и 30 °C, што је потврђено високим вредностима R^2 (0,995 и 0,998), уз значајно повећање максималне количине адсорбованог загађивача q_{max} са температуром, која је достигла 42,75 mg g^{-1} на 35 °C. За NB је такође уочен пораст q_{max} са температуром, али је он остао нижи у односу на DNB, са максималном вредношћу од 12,88 mg g^{-1} на 35 °C.

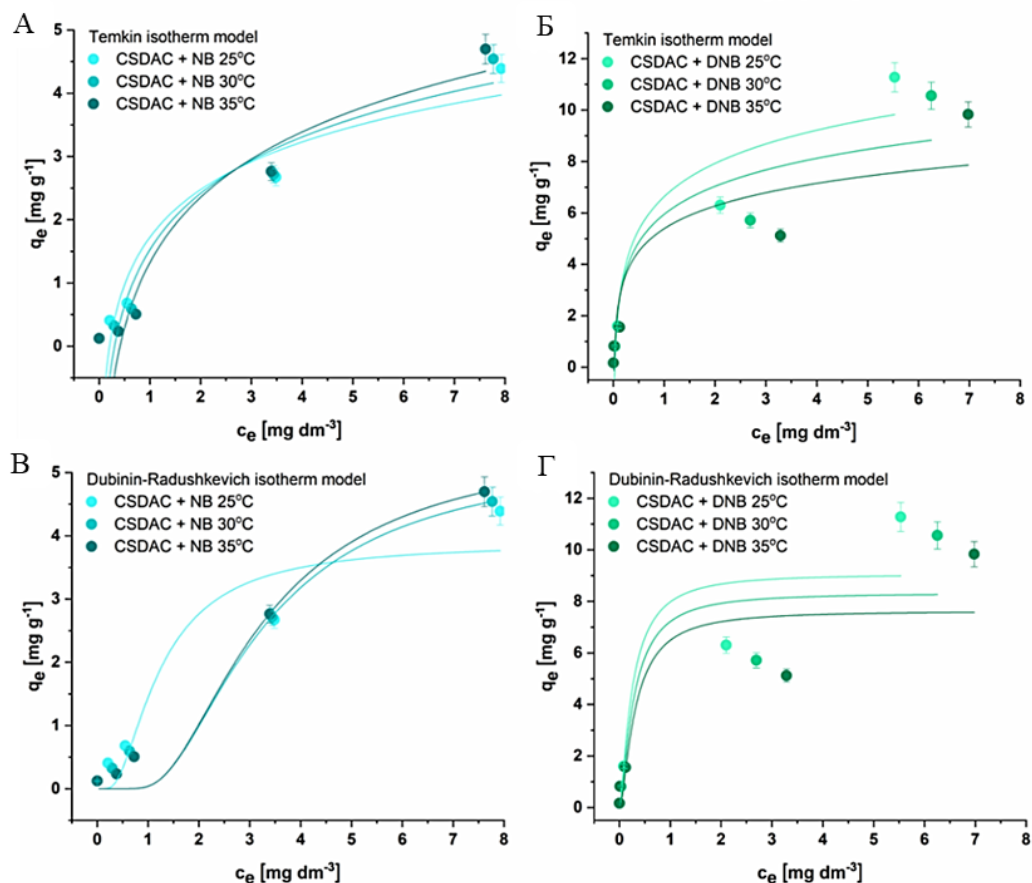
Ови резултати указују на то да је капацитет адсорпције DNB осетљивији на промене температуре у поређењу са NB, што указује на различиту природу интеракција ових загађивача са адсорбентом.



Слика 75. Графички приказ Фројндлихове (А,Б) и Лангмирове изотерме (В,Г) адсорпције NB и DNB на CSDAC на различитим температурама.

Темкинов модел изотерме (слика 76А, 76Б), који узима у обзир интеракције између адсорбата и адсорбенса, показао је умерено добро слагање са експерименталним подацима за оба једињења, при чему је за DNB добијена нешто већа вредност константе равнотежног везивања K_d , што указује на јаче интеракције при повишеним температурама. Дубинин–Радушкевичев модел (слика 76В, 76Г) открио је веће вредности средње слободне енергије

адсорпције E за DNB (у опсегу од 3081 до 3471 J mol⁻¹), у поређењу са NB (у опсегу од 557 до 1244 J mol⁻¹), што сугерише да је у случају DNB присутна израженија физичка адсорпција.



Слика 76. Темкин (А,Б) и Дубинин- Радушкевичев (В,Г) модел изотерми адсорпције NB и DNB на активном угљу CSDAC.

Пораст температуре довео је до опадања вредности E за NB, што указује на слабије интеракције на вишим температурама. Насупрот томе, код DNB је средња енергија адсорпције остала висока чак и при повишеним температурама, што указује на то да до јачег везивања долази управо у тим условима [182]. Ова разлика додатно потврђује претходно изнесене закључке да је адсорпција DNB у већој мери зависна од температуре и укључује јаче интеракције, док је адсорпција NB релативно слабија и мање осетљива на температурне промене. Ипак, параметри добијени применом Дубинин–Радушкевичевог модела треба тумачити уз одређени опрез, будући да су вредности коефицијента детерминације R^2 испод 0,9.

На основу резултата карактеризације и анализе адсорпционих изотерми, може се закључити да се NB и DNB адсорбују на CSDAC путем физичке адсорпције, која је вођена електростатичким интеракцијама, slabим Ван дер Валсовим силама и π - π интеракцијама. У случају DNB, присуство две нитро групе у положајима 1 и 3 на бененовом прстену повећава његову поларност у односу на NB. Повећана поларност доводи до интензивнијих дипол–дипол интеракција, што омогућава јаче везивање са адсорбентом. Поред тога, DNB остварује повољније електростатичке и Ван дер Валсове интеракције захваљујући већем диполном моменту. Ова комбинација интеракција доприноси ефикаснијој адсорпцији DNB на површини активног угља у поређењу са NB [50,183].

Табела 12. Параметри модела изотерми адсорпције NB и NB на угљу од кокосове љуске CSDAC (1 mg mL^{-1}) на 25, 30 и 35 ° C.

Загађивач	NB			DNB		
Температура [°C]	25	30	35	25	30	35
Фројндлихов модел изотерме						
K_F [$(\text{Lmg}^{-1})^{1/n}$]	1,140	1,020	0,919	4,508	3,611	2,716
n	1,53	1,359	1,229	1,896	1,759	1,556
χ^2	0,011	0,027	0,058	0,119	0,347	0,613
R ²	0,997	0,992	0,985	0,995	0,982	0,962
Лангмиров модел изотерме						
K_L [Lmg^{-1}]	0,147	0,108	0,076	0,226	0,108	0,043
$q_{\max}$ [mg g^{-1}]	8,10	9,99	12,88	20,20	26,12	42,75
χ^2	0,018	0,006	0,024	0,682	0,770	0,828
R ²	0,995	0,998	0,994	0,969	0,960	0,949
Темкинов модел изотерме						
K_T [Lmg^{-1}]	4,875	3,276	2,427	35,174	44,237	69,252
b_T [$\text{J g mol}^{-1} \text{ mg}^{-1}$]	2318	1960	1691	1352	1605	1982
χ^2	0,218	0,192	0,174	1,860	2,508	3,110
R ²	0,935	0,948	0,957	0,916	0,869	0,808
Дубинин – Радускевич модел изотерме						
q_{DR} [mg g^{-1}]	3,875	5,269	5,483	9,056	8,319	7,620
$K_{DR} \times 10^7$ [$\text{mol}^2 \text{ J}^{-2}$]	3,23	16,0	16,1	0,415	0,466	0,527
E [J mol^{-1}]	1244	560	557	3471	3274	3081
χ^2	0,385	0,157	0,109	3,737	3,790	3,729
R ²	0,885	0,957	0,973	0,832	0,801	0,770

Поређење адсорпције нитробензена и m-динитробензена у овој студији са релевантним извештајима из литературе је приказано у табели 13 ради увида у ефикасност CSDAC-а, Капацитет адсорпције (Q_m) је коришћен као параметар поређења.

Табела 13. Упоредни приказ адсорпционих капацитета NB и DNB добијених током истраживања са резултатима наведеним у литератури.

Адсорбент	Адсорбат	Лангмиров адсорпциони капацитет q_m (mg g ⁻¹)	Референца
CSDAC	Нитробензен	12,88	[184]
BC (Biochar)	Нитробензен	193,0	[7]
MBC (Magnetic biochar)	Нитробензен	178,2	
SCB (Carbonized sugarcane bagasse)	Нитробензен	38,3	[35]
AC1 (Activated carbon)	Нитробензен	233,8	
AC2	Нитробензен	249,8	[185]
AC2a	Нитробензен	237,5	
AC2b	Нитробензен	332,3	
Wood-based activated carbon	Нитробензен	263	[70]
G (Graphene)	Нитробензен	101,1	
GO (Graphene oxide)	Нитробензен	92,8	[186]
RGO (Reduced grapheme oxide)	Нитробензен	260,9	
PAC (phosphoric acid activation-activated carbon)	Нитробензен	476,2	
ZAC (zinc chloride activation-activated carbon)	Нитробензен	490,2	[24]
P300 (Biochar Samples)	Нитробензен	51,1	
P500 (Biochar Samples)	Нитробензен	96,6	
P600 (Biochar Samples)	Нитробензен	91,99	
P700 (Biochar Samples)	Нитробензен	181,2	[187]
AC (commercial activated carbon)	Нитробензен	3,028	
CSDAC	1,3 – динитробензен	42,75	[184]
G (Graphene)	1,3 – динитробензен	101,1	
GO (Graphene oxide)	1,3 – динитробензен	92,8	[186]
RGO (Reduced grapheme oxide)	1,3 – динитробензен	260,9	
P300 (Biochar Samples)	1,3 – динитробензен	17,09	
P500 (Biochar Samples)	1,3 – динитробензен	55,2	
P600 (Biochar Samples)	1,3 – динитробензен	35,8	[187]
P700 (Biochar Samples)	1,3 – динитробензен	208	
AC (commercial activated carbon)	1,3 – динитробензен	424,5	

4.6.5 Термодинамичка студија

Термодинамички параметри, укључујући промену енталпије (ΔH), ентропије (ΔS) и Гибсове слободне енергије (ΔG), процењени су ради бољег разумевања интеракција између молекула загађивача и површине материјала. Вредности стандардне енталпије (ΔH^0) и стандардне ентропије (ΔS^0) одређене су на основу одсечка и нагиба праве добијене применом Вант Хофове једначине (једначина 36), при чему је стандардна Гибсова енергија дефинисана као:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{dist}}^0 \quad (35)$$

Стандардни коефицијент расподеле (K_{dist}^0) одређен је применом једначине (37),

$$\ln K_{\text{dist}}^0 = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (36)$$

$$K_{\text{dist}}^0 = \frac{q_e}{C_e} * \frac{C^0}{q^0} \quad (37)$$

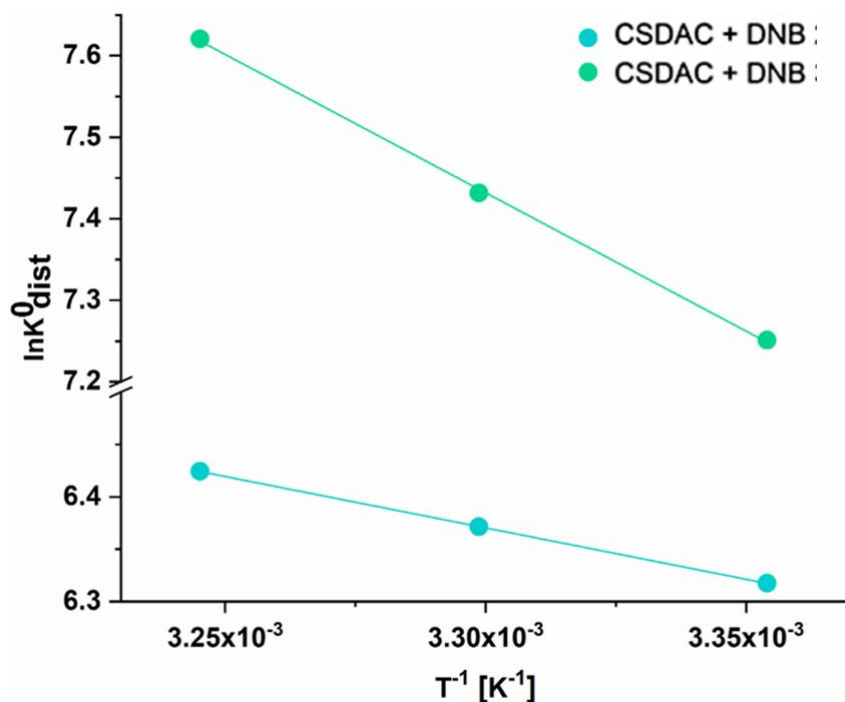
Да би се добила бездимензиона вредност, однос q_e/C_e је помножен са C_0 и q_0 , који представљају стандардна стања загађивача у раствору (1 mol L^{-1}) и у адсорбованој фази (1 mol kg^{-1}), редом.

Гибсова слободна енергија (ΔG^0) накнадно је израчуната применом једначине (34):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Вант Хофови графици за адсорпцију NB и DNB на CSDAC при температурама од 25, 30 и 35 °C приказани су на слици 77, док су одговарајући термодинамички параметри сумирани у табели 14. Негативне вредности ΔG^0 за све температуре потврђују да је адсорпција оба загађивача спонтан процес. Такође, растућа негативност ΔG^0 са повећањем температуре указује на то да повишене температуре погодују спонтаности процеса. Поред тога, повишена температура може довести до благог ширења структуре угљеничне матрице, чиме се повећава приступ претходно недоступним адсорпционим местима. Додатна термална енергија такође олакшава савладавање енергетских баријера активирања повезаних са специфичним интеракцијама, као што су π - π стекинг или водоничне везе. Такође, на повишеним температурама долази до десолвације молекула адсорбата у воденој средини, чиме се смањује утицај хидратационих омотача и омогућавају јаче интеракције са површином адсорбенса. Комбиновани ефекти ових појава доводе до повећаног капацитета адсорпције, што се огледа у растућим вредностима q_{max} при вишим температурама.

Позитивне вредности енталпије ($\Delta H^0 = 8,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ за NB и $28,23 \text{ kJ mol}^{-1}$ за DNB) указују на то да је адсорпција ендотермна, односно да апсорпција топлоте погодује процесу. Позитивне вредности ентропије ($\Delta S^0 = 79,86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ за NB и $154,94 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ за DNB) указују на повећање не reda на интерфејсу чврста–течна фаза током адсорпције, што се највероватније може приписати десолвацији молекула загађивача и њиховим динамичним интеракцијама са адсорбентом. Ове позитивне вредности ΔS^0 одражавају растућу спонтаност на вишим температурама и карактеристичне су за ентропијски погођене процесе, чак и када је неопходан улаз енергије. Узимајући у обзир Гибс–Хелмхолцову једначину, може се закључити да су посматрани процеси адсорпције термодинамички ентропијски вођени [188].



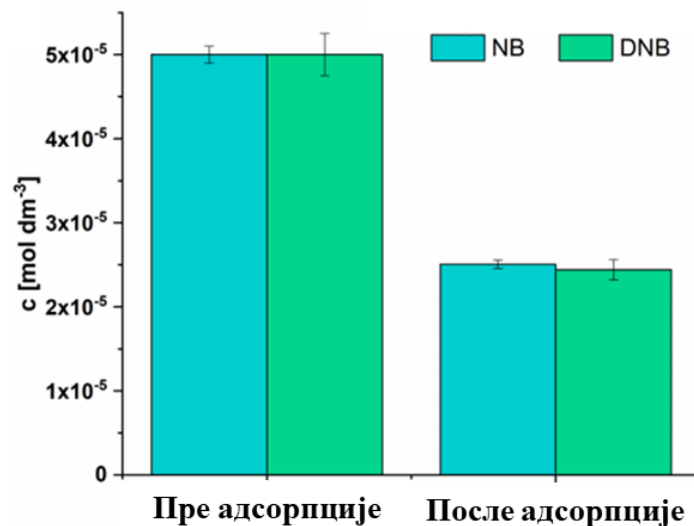
Слика 77. Вант Хофов график адсорпције NB и DNB на угљу на температурама од 25, 30 и 35 °C.

Табела 14. Термодинамички параметри адсорпције NB и DNB на активном угљу (1 mg mL⁻¹).

T [°C]	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)			R ²
			25	30	35	
NB	8,15	79,86	-15,42	-16,06	-16,46	0,99997
DNB	28,23	154,94	-17,50	-18,74	-19,52	0,99897

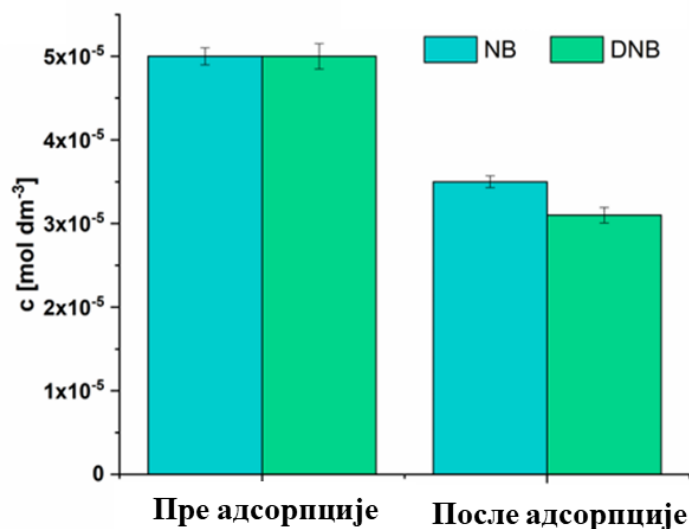
4.6.6 Адсорпција NB и DNB под динамичким условима и у смеси

Ради испитивања адсорпције NB и DNB у динамичким условима, најлонски филтер порозности 0,22 μm био је испуњен са 1 mg CSDAC материјала, након чега је убризгано 1 mL раствора загађивача у концентрацији од 50 μM . Количина адсорбованих загађивача одређена је према претходно описаној методологији, а резултати су приказани на слици 78. Уочено је да, у динамичким условима, материјал неселективно адсорбује приближно једнаке количине оба испитивана загађивача, и то око 50%.



Слика 78. Адсорпција на активном угљу у динамичким условима.

Ради испитивања селективности материјала, припремљена је смеша која је садржала 1 mg mL^{-1} адсорбента и по $50 \text{ }\mu\text{M}$ оба загађивача (NB и DNB). Ова смеша је инкубирана 10 минута, након чега је анализирана UV/VIS спектрофотометријом. Добијени резултати показују да CSDAC испољава већи афинитет према DNB у односу на NB (слика 79), што је било очекивано имајући у виду претходно добијене вредности q_{max} из Лангмировог модела изотерме.



Слика 79. Адсорпција смеше NB/DNB на CSDAC.

С обзиром на то да материјал адсорбује мању количину загађивача из двокомпонентне смеше него у експериментима са појединачним загађивачима, може се закључити да се обе супстанце адсорбују углавном на истим адсорпционим местима. Иако материјал показује благу склоност ка DNB, не може се сматрати специфичним, јер добро адсорбује обе компоненте.

4.7 Процена ризика

Обзиром да реалним узорцима воде који су испитивани током истраживања за ову докторску дисертацију није детектовано присуство нитробензена и 1,3-динитробензена, процена ризика није рачуната.

5 ЗАКЉУЧАК

Нитроароматична једињења, као што су нитробензен и 1,3-динитробензен, представљају озбиљне загађујуће супстанце вода због своје високе токсичности, хемијске стабилности и отпорности на биоразградњу. Њихово присуство се најчешће региструје у индустријским отпадним водама које потичу из производње боја, експлозива, пестицида и фармацеутских производа. Због изражених ризика по животну средину и здравље људи, нарочито услед канцерогеног потенцијала ових супстанци, неопходно је развити поуздане, ефикасне и приступачне методе за њихову идентификацију, праћење и уклањање.

Ова докторска дисертација обједињује два истраживачка приступа у циљу решавања проблема контаминације вода NB и DNB: адсорпциони третман на бази биоактивног угља и развој напредних електрохемијских сензора заснованих на наноструктурираним биметалним материјалима. Као адсорбент је коришћен активни угаљ добијен карбонизацијом и активацијом љуске кокоса (CSDAC), док су као сензорски материјали коришћени нови нанокомпозити CuAg/rGO и CoAg/rGO.

Физичко-хемијска карактеризација CSDAC обухватила је одређивање садржаја влаге, пепела, pH вредности и специфичне површине, уз помоћ BET анализе, чиме је потврђен микропорозан карактер адсорбента са израженом афинитетом ка органским загађивачима. Јодни број од преко 1200 mg g⁻¹ указује на висок степен активације материјала, односно на добро развијену микропорозну структуру и значајну специфичну површину, што омогућава ефикасну адсорпцију малих органских молекула, попут јода и нитроароматичних једињења. pH екстракта указивао је на благо алкални карактер, што погодује уклањању ароматичних једињења.

Испитивања кинетике показала су да се процес адсорпције одвија брзо, са достигнућем равнотеже у року од 10 минута, при чему се најбоље описује моделом псеудо-другог реда, што указује на важност интрамолекулских интеракција у механизму везивања. Термодинамички параметри ($\Delta H^0 > 0$, $\Delta G^0 < 0$, $\Delta S^0 > 0$) указују да је процес адсорпције спонтан и ендотермни, при чему више температуре повећавају ефикасност уклањања. Изотермска анализа је показала да и Лангмиров и Фројндлихов модел добро описују експерименталне податке, а добијене вредности q_{max} су значајно више за DNB (42,75 mg g⁻¹) него за NB (12,88 mg g⁻¹), што указује на већи афинитет CSDAC ка више нитрованим молекулима. Иако материјал има вишеструке предности – ниску цену, комерцијалну доступност и лаку примену без додатне модификације – даља истраживања би требало да се фокусирају на његову регенерацију и селективност у комплексним системима.

Са друге стране, нови нанокомпозити CuAg/rGO и CoAg/rGO окарактерисани су применом SEM, TEM, EDX, XRD, FTIR, UV/VIS и BET анализа, чиме је потврђена успешна дисперзија металних наночестица у структури редукованог графен-оксида, са високом специфичном површином и потенцијално активним електроодним местима. Електрохемијска карактеризација спроведена је применом цикличне волтаметрије и електрохемијске импедансне спектроскопије, чиме је утврђено да CoAg/rGO електрода има најнижу вредност отпора преноса наелектрисања (R_{ct}), што је резултовало већом осетљивошћу и бољом електрокаталитичком активношћу у односу на CuAg/rGO. Успешна електрохемијска детекција NB и DNB остварена је у различитим концентрационим опсезима. Постигнуте границе детекције износиле су 6,36 μM за CoAg/rGO за NB, док за CuAg/rGO електроду за NB није добијена, Граница детекције за DNB је успешно одређена за обе електроде и износи 2,21 μM за CuAg/rGO у линеарним опсезима 5–50 μM и 17,54 μM у опсегу 200–600 μM , док за CoAg/rGO износи 2,47 μM у опсегу 5–50 μM и 5,25 μM у опсегу 100–500 μM . Обе електроде показале су добру поновљивост сигнала (стандардна девијација испод 5%), стабилност (варијација сигнала испод 10% у периоду од месец дана) и отпорност на сметње, укључујући присуство SO_4^{2-} јона и фенола. Применљивост је потврђена и у реалним узорцима воде, где су NB и DNB успешно детектовани након додавања познатих количина раствора загађујућих супстанци и статистички потврђена добром поновљивошћу.

Упоредна анализа показала је да адсорпција на CSDAC представља ефикасну и економичну методу за уклањање нитроароматичних загађивача, посебно у условима већих концентрација и запремина воде. Супротно томе, електрохемијски сензори базирани на нанокондитимима пружају осетљиву, брзу и прецизну методу погодну за мониторинг трагова NB и DNB у реалним условима. Комбинацијом ова два приступа — где би се адсорпција користила за уклањање, а електрохемијска анализа за мониторинг и контролу — добија се оптимално решење за управљање овим загађивачима.

Добијени резултати указују на велики потенцијал примене биоугља и биметалних нанокондитима у савременим системима за заштиту животне средине. Поред значајног научног доприноса у разумевању механизма адсорпције и електрохемијске реактивности NB и DNB, ова дисертација поставља темељ за развој комбинованих технологија третмана и праћења органских загађивача, као и за примену ових материјала у индустријским и теренским условима.

Сумирано, резултати истраживања представљају значајан корак ка развоју комбинованих метода за заштиту и контролу квалитета воде. Примењени материјали и методе усклађени су са принципима зелене хемије, одрживог развоја и циркуларне економије. Ово истраживање може послужити као основа за унапређење филтрационих система, развој преносивих уређаја за теренску детекцију и интеграцију у системе за аутоматски надзор загађења воде. Такође, оно отвара могућности за проширење испитивања на друге класе органских и неорганских загађивача, као и за примену добијених сензора у биомедицинским и индустријским анализама.

6 ЛИТЕРАТУРА

- [1] P. Vollhardt, N. Schore, *ORGANSKA HEMIJA struktura i funkcija*, IV izdanje, Data status, 2004.
- [2] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Nitrobenzene>. (25.07.2025)
- [3] DNB, (n.d.). https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_3-Dinitrobenzene. (25.07.2025)
- [4] H. Ouachtak, A. El Guerdaoui, R. Haounati, S. Akhouairi, R. El Haouti, N. Hafid, A. Ait Addi, B. Šljukić, D.M.F. Santos, M.L. Taha, *Journal of Molecular Liquids* 335 (2021) 116560. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116560>.
- [5] G. Kokkinidis, A. Kelaidopoulou, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 414 (1996) 197–208. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(96\)04682-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(96)04682-7).
- [6] P. Kovacic, R. Somanathan, *Journal of Applied Toxicology* 34 (2014) 810–824. <https://doi.org/10.1002/jat.2980>.
- [7] N. Bombuwala Dewage, A.S. Liyanage, Q. Smith, C.U. Pittman, F. Perez, E.B. Hassan, D. Mohan, T. Mlsna, *Chemosphere* 225 (2019) 943–953. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.050>.
- [8] B. Thirumalraj, S. Palanisamy, S.-M. Chen, K. Thangavelu, P. Periakaruppan, X.-H. Liu, *Journal of Colloid and Interface Science* 475 (2016) 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.04.042>.
- [9] M.C.F. Oliveira, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1829–1835. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00248-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00248-2).
- [10] B. Wouters, X. Sheng, A. Boschini, T. Breugelmans, E. Ahlberg, I.F.J. Vankelecom, P.P. Pescarmona, A. Hubin, *Electrochimica Acta* 111 (2013) 405–410. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.210>.
- [11] Y. Mu, R.A. Rozendal, K. Rabaey, J. Keller, *Environmental Science & Technology* 43 (2009) 8690–8695. <https://doi.org/10.1021/es9020266>.
- [12] S. Mushtaq, Z. Aslam, R. Ali, U. Aslam, S. Naseem, M. Ashraf, M.M. Bello, *Water Science and Technology* 86 (2022) 1969–1980. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.324>.
- [13] C.-C. Leng, N.G. Pinto, *Carbon* 35 (1997) 1375–1385. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00091-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00091-2).
- [14] H. Parham, S. Saeed, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 1003–1009. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.035>.
- [15] D. Wang, W. Zhang, R. Zhang, N. Tao, L. Si, C. Guo, *Plant Physiology and Biochemistry* 204 (2023) 108096. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2023.108096>.
- [16] H. Wu, Q. Yu, H. Li, Z. Chen, W. Zhu, S. Li, Z. Dai, Q. Xi, J. Wei, T. Li, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 12 (2024) 114743. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114743>.
- [17] M. Trapido, Y. Veressina, R. Munter, J. Kallas, *Ozone: Science & Engineering* 27 (2005) 359–363. <https://doi.org/10.1080/01919510500250630>.
- [18] L. Zhang, L. Luo, S. Zhang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 377 (2011) 278–283. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.01.017>.
- [19] J. Davies, W.H. Organization, IPCS, Nitrobenzene, World Health Organization, Geneva, 2003.
- [20] R.G.S. Nair, A.K.N. Nair, S. Sun, B. Yan, *Computational and Theoretical Chemistry* 1248 (2025) 115187. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2025.115187>.
- [21] S. Zhao, K. Li, S. Zhu, Q. Guo, G. Song, K. Zhao, Q. Gong, R. Liu, *Journal of Water Process Engineering* 70 (2025) 106953. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.106953>.
- [22] S.-S. Li, J.-H. Fang, L. Li, M. Zhu, F. Zhang, B.-Y. Zhang, T.-J. Jiang, Y.-X. Zhang, *Talanta* 225 (2021) 122087. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122087>.

- [23] Y. Zhang, L. Zeng, X. Bo, H. Wang, L. Guo, Electrochemical study of nitrobenzene reduction using novel Pt nanoparticles/macroporous carbon hybrid nanocomposites, *Analytica Chimica Acta* 752 (2012) 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.09.040>.
- [24] Z. Kecira, O. Benturki, A. Benturki, M. Daoud, P. Girods, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 39 (2020) e13463. <https://doi.org/10.1002/ep.13463>.
- [25] V. Bressi, I. Chiarotto, A. Ferlazzo, C. Celesti, C. Michenzi, T. Len, D. Iannazzo, G. Neri, C. Espro, *ChemElectroChem* 10 (2023) e202300004. <https://doi.org/10.1002/celec.202300004>.
- [26] C. Michenzi, A. Proietti, M. Rossi, C. Espro, V. Bressi, F. Vetica, B. Simonis, I. Chiarotto, *RSC Sustainability* 2 (2024) 933–942. <https://doi.org/10.1039/D3SU00469D>.
- [27] H. Parham, S. Saeed, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 1117–1123. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.028>.
- [28] G. Yang, N. Lin, Y. Li, X. Ye, Y. Liu, Y. Lv, C. Lin, M. Liu, *Polymers* 13 (2021) 609. <https://doi.org/10.3390/polym13040609>.
- [29] J. Fu, F. Liu, Y. Dai, H. Wang, L. Chen, L. Yin, *Environmental Pollution* 369 (2025) 125854. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2025.125854>.
- [30] V. Bulakhova, S.D. Ray, 1,3-Dinitrobenzene, in: *Encyclopedia of Toxicology*, Elsevier, 2024: pp. 817–823. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824315-2.00304-3>.
- [31] S.J. Klein, 1,3-Dinitrobenzene, in: *Encyclopedia of Toxicology*, Elsevier, 2014: pp. 175–176. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.01220-3>.
- [32] T. Kokulnathan, A.I. Jothi, S.-M. Chen, G. Almutairi, F. Ahmed, N. Arshi, B. AlOtaibi, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 106310. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106310>.
- [33] A. Kumer, B. Ahmed, M. Sharif, A. Al-Mamun, *Asian Journal of Physical and Chemical Sciences* 4 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.9734/AJOPACS/2017/38092>.
- [34] Q. Qin, J. Ma, K. Liu, *Journal of Colloid and Interface Science* 315 (2007) 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.060>.
- [35] D. Wang, H. Shan, X. Sun, H. Zhang, Y. Wu, *Adsorption Science & Technology* 36 (2018) 1366–1385. <https://doi.org/10.1177/0263617418771823>.
- [36] M.S. Rauthula, V.C. Srivastava, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.026>.
- [37] J. Šarlauskas, A. Nemeikaite-Čėniene, Ž. Anusevičius, L. Misevičienė, M.M. Julvez, M. Medina, C. Gomez-Moreno, N. Čėnas, *Archives of Biochemistry and Biophysics* 425 (2004) 184–192. <https://doi.org/10.1016/j.abb.2004.02.043>.
- [38] R. Blue, Z. Vobecka, P.J. Skabara, D. Uttamchandani, *Sensors and Actuators B: Chemical* 176 (2013) 534–542. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.088>.
- [39] S. Homma-Takeda, Y. Hiraku, Y. Ohkuma, S. Oikawa, M. Murata, K. Ogawa, T. Iwamuro, S. Li, G.F. Sun, Y. Kumagai, N. Shimojo, S. Kawanishi, *Free Radical Research* 36 (2002) 555–566. <https://doi.org/10.1080/10715760290025933>.
- [40] E.M. Dief, N. Hoffmann, N. Darwish, *Surfaces* 5 (2022) 218–227. <https://doi.org/10.3390/surfaces5010015>.
- [41] H. Gu, R. Bao, Y. Yuan, X. Zhang, Y. Luo, C. Kong, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 467 (2020) 012169. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/467/1/012169>.
- [42] A. Wang, C. Hu, J. Qu, M. Yang, H. Liu, J. Ru, R. Qi, J. Sun, *Journal of Environmental Sciences* 20 (2008) 787–795. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62127-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62127-0).
- [43] I. Romero, T. Lister, H.K. Richards, M.P. Seville, S.P. Wylie, D.E. Ray, *Free Radical Biology & Medicine* 18 (1995) 311–319. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(94\)e0143-7](https://doi.org/10.1016/0891-5849(94)e0143-7).
- [44] C. Karupiah, K. Muthupandi, S.-M. Chen, M.A. Ali, S. Palanisamy, A. Rajan, P. Prakash, F.M.A. Al-Hemaid, B.-S. Lou, *RSC Advances* 5 (2015) 31139–31146. <https://doi.org/10.1039/C5RA00992H>.

- [45] L. Luo, X. Wang, Y. Ding, Q. Li, J. Jia, D. Deng, *Analytical Methods* 2 (2010) 1095. <https://doi.org/10.1039/c0ay00150c>.
- [46] Y. Song, H. Li, Y. Gu, Z. Shen, Y. Zhou, *Journal of Environmental Management* 373 (2025) 123971. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123971>.
- [47] J. Tiwari, P. Tarale, S. Sivanesan, A. Bafana, *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2019) 28650–28667. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06043-8>.
- [48] H. Leng, Z. Lv, H. Tan, Y. Jia, H. You, *Process Safety and Environmental Protection* 169 (2023) 34–47. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.10.075>.
- [49] V. Márquez, M. Fereidooni, J.S. Santos, S. Praserthdam, P. Praserthdam, *Electrochimica Acta* 428 (2022) 140975. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140975>.
- [50] S. Peng, M. Shen, X. Li, Y.-J. Tong, J. Guo, W. Lin, Y.-X. Ye, J. Xu, N. Zhou, F. Zhu, G. Ouyang, *Journal of Hazardous Materials* 441 (2023) 129971. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129971>.
- [51] J. Yu, Z. Zhu, W. Hu, Y. Deng, C. Feng, N. Chen, *Chemosphere* 338 (2023) 139408. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139408>.
- [52] Water quality Australia, <https://www.waterquality.gov.au/anz-guidelines/guideline-values/default/water-quality-toxicants/toxicants/nitrobenzenes-2000>. (25.07.2025)
- [53] P.K. Arora, H. Bae, *Journal of Chemistry* 2014 (2014) 1–12. <https://doi.org/10.1155/2014/265140>.
- [54] R. Rathore, A. Waghmare, S. Rai, V. Chandra, *Inorganic Chemistry Communications* 153 (2023) 110848. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110848>.
- [55] F.K. Higson, *Microbial Degradation of Nitroaromatic Compounds*, in: *Advances in Applied Microbiology*, Elsevier, 1992: pp. 1–19. [https://doi.org/10.1016/S0065-2164\(08\)70250-8](https://doi.org/10.1016/S0065-2164(08)70250-8).
- [56] H.J. Amezcua-Garcia, E. Razo-Flores, F.J. Cervantes, J.R. Rangel-Mendez, *Carbon* 55 (2013) 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.062>.
- [57] A. Esteve-Núñez, A. Caballero, J.L. Ramos, *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 65 (2001) 335–352. <https://doi.org/10.1128/mmbr.65.3.335-352.2001>.
- [58] Gunda Reddy, Chapter 8 - Wildlife Toxicity Assessment for 1,3-Dinitrobenzene in: *Wildlife Toxicity Assessments for Chemicals of Military Concern*, Elsevier, 2015: pp. 161–182. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-800020-5.00008-9>.
- [59] A.R. Katritzky, P. Oliferenko, A. Oliferenko, A. Lomaka, M. Karelson, Nitrobenzene toxicity: QSAR correlations and mechanistic interpretations, *Journal of Physical Organic Chemistry* 16 (2003) 811–817. <https://doi.org/10.1002/poc.643>.
- [60] Toxicological Profile for Nitrobenzene, <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp140.pdf>. (25.07.2025)
- [61] R. Emmanuel, C. Karupiah, S.-M. Chen, S. Palanisamy, S. Padmavathy, P. Prakash, *Journal of Hazardous Materials* 279 (2014) 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.066>.
- [62] A. Bharadiya, A. Lakhotia, A. Patange, J. Jaju, K. Choraria, Muller *Journal of Medical Sciences and Research* 5 (2014) 185. <https://doi.org/10.4103/0975-9727.135774>.
- [63] M. Ouabane, K. Zaki, K. Tabti, M. Alaqrbeh, A. Sbair, C. Sekkate, M. Bouachrine, T. Lakhliifi, *Computers in Biology and Medicine* 169 (2024) 107880. <https://doi.org/10.1016/j.combiomed.2023.107880>.
- [64] W.H. Hallenbeck, M. Gochfeld, *TOXICOLOGY AND RISK ASSESSMENT*, Butterworth Heinemann, 2000, pp. 83-137
- [65] Provisional Peer Reviewed Toxicity Values for 1,2-Dinitrobenzene (o-Dinitrobenzene) (CASRN 528-29-0), <https://www.epa.gov/>. (25.07.2025)
- [66] A. Nematollahzadeh, A. Babapoor, S.M. Mousavi, A. Nuri, *Materials Chemistry and Physics* 262 (2021) 124266. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124266>.
- [67] M. Vasić, B. Šljukić, G.G. Wildgoose, R.G. Compton, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 10027. <https://doi.org/10.1039/c2cp41030c>.

- [68] J. Stojanović, M. Milojević-Rakić, D. Bajuk-Bogdanović, D. Randelović, M. Sokić, B. Otašević, A. Malenović, A.J. Ležaić, A. Protić, *Heliyon* 10 (2024) e34841. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34841>.
- [69] Y. Dai, D. Zhang, K. Zhang, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 68 (2016) 232–238. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.08.042>.
- [70] Y. Dai, Y. Mihara, S. Tanaka, K. Watanabe, N. Terui, *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 776–781. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.119>.
- [71] L. Liang, J. Chen, J. Xiao, H. Qiu, *Journal of Chromatography A* 1730 (2024) 465066. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.465066>.
- [72] S.K. Shukla, N.R.S. Al Mushaiqri, H.M. Al Subhi, K. Yoo, H. Al Sadeq, *Applied Water Science* 10 (2020). <https://doi.org/10.1007/s13201-020-1145-z>.
- [73] N.A. Basha, T. Rathinavel, H. Sridharan, *Applied Science and Engineering Progress* (2022). <https://doi.org/10.14416/j.asep.2022.07.001>.
- [74] N.A. Anuwa-Amarh, M. Dizbay-Onat, K. Venkiteshwaran, S. Wu, *Materials* 17 (2024) 5428. <https://doi.org/10.3390/ma17225428>.
- [75] O.S. Okwundu, E.U. Aniekwe, C.E. Nwanno, *Metallurgical and Materials Engineering* 24 (2018) 145–171. <https://doi.org/10.30544/388>.
- [76] M. Alaqarbeh, *RHAZES: Green and Applied Chemistry* (2021) 43–51 Pages. <https://doi.org/10.48419/IMIST.PRSM/RHAZES-V13.28283>.
- [77] Gaspard, J.P., *Physisorption and Chemisorption*, in: *Interfacial Aspects of Phase Transformations*, Springer Netherlands, https://doi.org/10.1007/978-94-009-7870-6_4.
- [78] Vassilis J. Inglezakis, Stavros G. Pouloupoulos, *Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis*, in: *Adsorption, Exchange and Catalysis*, <https://doi.org/10.1016/b978-044452783-7/50002-1>.
- [79] M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana, *Journal of Hazardous Materials* 393 (2020) 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- [80] J. Wang, X. Guo, *Chemosphere* 258 (2020) 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.
- [81] I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society* 40 (1918) 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- [82] H.M.F. Freundlich, *The Journal of Physical Chemistry*, 57 (1906) 385–471.
- [83] M.J. Temkin, V. Pyzhiev, *ACTA PHYSICO-CHIMICA SINICA* 12 (1940) 217–222.
- [84] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- [85] M.M. Dubinin, *Chemical Reviews* 60 (1960) 235–241. <https://doi.org/10.1021/cr60204a006>.
- [86] G.L. Kyriakopoulos, K. Tsimnadis, I. Sebos, Y. Charabi, *Crystals* 14 (2024) 742. <https://doi.org/10.3390/cryst14080742>.
- [87] T.M. Elmorsi, *Journal of Environmental Protection* 02 (2011) 817–827. <https://doi.org/10.4236/jep.2011.26093>.
- [88] M. Dubinin, L. Radushkevich, *Doklady Akademii Nauk SSSR* (1947) 331–334.
- [89] W. Nigussie, F. Zewge, B.S. Chandravanshi, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 954–963. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.126>.
- [90] M.M. Dubinin, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* 39 (1965) 1305–1317.
- [91] M. Geszke-Moritz, M. Moritz, *Applied Surface Science* 368 (2016) 348–359. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.004>.
- [92] Y. Bulut, H. Aydın, *Desalination* 194 (2006) 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.032>.
- [93] S.H. Chien, W.R. Clayton, *Soil Science Society of America Journal* 44 (1980) 265–268. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x>.
- [94] W.J. Weber, J.C. Morris, *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89 (1963) 31–59. <https://doi.org/10.1061/jsedai.0000430>.

- [95] W. Zhou, R.P. Apkarian, Z.L. Wang, D. Joy, Fundamentals of Scanning Electron Microscopy, (2006). Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In: Zhou, W., Wang, Z.L. (eds) Scanning Microscopy for Nanotechnology. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1
- [96] A. Mohammed, A. Abdullah, (2018) Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics-HERVEX, Baile Govora, Romania, 7-9 November 2018, 1-9.
- [97] T. Geremew, Journal of 3D Printing and Applications 1 (2022) 1–24. <https://doi.org/10.14302/issn.2831-8846.j3dpa-22-4066>.
- [98] C.F. Escalante, C. Fabian, E. Sierra, Fundamentals of transmission electron microscopy, the technique with the best resolution in the world, Screen. 9 (2019) 10. https://www.researchgate.net/publication/330999184_Fundamentals_of_transmission_electron_microscopy_the_technique_with_the_best_resolution_in_the_world/citations
- [99] C.Y. Tang, Z. Yang, Transmission Electron Microscopy (TEM), in: Membrane Characterization, Elsevier, 2017: pp. 145–159. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5>.
- [100] S. Mentus, L. Damjanović, Fizičko-hemijska analiza, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, 2015.
- [101] Ž. Ponikvar, M. Finšgar, in S. Gyergyek, (2021) Vakuumist (2021) let. 41, št. 1/2, str. 27–35.
- [102] M. Ghasempour-Mouziraji, J. Lagarinhos, D. Afonso, R. Alves De Sousa, Optics & Laser Technology 170 (2024) 110226. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.110226>.
- [103] D. Surman, C. Moffitt, A.J. Roberts, S.J. Coultas, J.D.P. Counsell, C.J. Blomfield, Microscopy and Microanalysis 22 (2016) 380–381. <https://doi.org/10.1017/S1431927616002750>.
- [104] S. Oswald, X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Analysis of Surfaces, in: R.A. Meyers (Ed.), Encyclopedia of Analytical Chemistry, 1st ed., Wiley, 2000. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2517>.
- [105] V. Jokanović, Fotoelektronska spektroskopija rendgenskih zraka, in: Instrum. Metod. Ključ Za Razumevanje Nanotehnologije i Nanomedicine, Inženjerska akademija Srbije i Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd, 2014.
- [106] M. Anwar, M.A. Shaikh Abdul, U.M. Khan, M. Hassan, A.H. Khoja, A. Muchtar, Materials 15 (2022) 2540. <https://doi.org/10.3390/ma15072540>.
- [107] F.A. Stevie, C.L. Donley, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 38 (2020) 063204. <https://doi.org/10.1116/6.0000412>.
- [108] J.D. Andrade, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), in: Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers, Springer US, Boston, MA, 1985: pp. 105–195. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8610-0_5..
- [109] G. Socrates, G. Socrates, Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts, 3rd ed, Wiley, Chichester ; New York, 2001.
- [110] <https://www.sciencedozer.com/2022/10/raman-spectroscopy-principle.html>. (25.07.2025)
- [111] A.C. Ferrari, J. Robertson, Physical Review B 61 (2000) 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14095>.
- [112] Y. Qi, D. Hu, Y. Jiang, Z. Wu, M. Zheng, E.X. Chen, Y. Liang, M.A. Sadi, K. Zhang, Y.P. Chen, Advanced Optical Materials 11 (2023). <https://doi.org/10.1002/adom.202203104>.
- [113] S. Pasieczna-Patkowska, M. Cichy, J. Flieger, Molecules 30 (2025) 684. <https://doi.org/10.3390/molecules30030684>.
- [114] M. Moyo, G. Nyamhere, E. Sebata, U. Guyo, Desalination and Water Treatment 57 (2016) 765–775. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.968217>.
- [115] Z. Çiplak, N. Yildiz, A. Çalimli, Investigation of Graphene/Ag Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 23 (2015) 361–370. <https://doi.org/10.1080/1536383x.2014.894025>.

- [116] J. Milikić, S. Knežević, S. Stojadinović, M. Alsaiari, F.A. Harraz, D.M.F. Santos, B. Šljukić, *Nanomaterials* 12 (2022) 2657. <https://doi.org/10.3390/nano12152657>.
- [117] J. Heyrovský, *Transactions of the Faraday Society* 19 (1924) 785–788. <https://doi.org/10.1039/tf9241900785>.
- [118] С. Ментус, Електрохемија, Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију, Београд, 2008.
- [119] Д. Манојловић, Ј. Мутић, Д. Шеган, *Основе електроаналитичке хемије*, II издање, Хемијски факултет, 2011.
- [120] А. Despić, *Elektrohemijske tehnike i tehnologije*, Srpska akademija nauka i umetnosti, 2005.
- [121] D. Minić, *Primenjena elektrohemija*, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, 2010.
- [122] P. Mahbub, P.N. Nesterenko, *RSC Advances* 6 (2016) 77603–77621. <https://doi.org/10.1039/C6RA12565D>.
- [123] D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6775–6781. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.091>.
- [124] T. Mutic, V. Stankovic, J. Milikic, D. Bajuk-Bogdanovic, K. Kalcher, A. Ortner, D. Manojlovic, D. Stankovic, *Journal of Serbian Chemical Society* 89 (2024) 1571–1585. <https://doi.org/10.2298/JSC240913102M>.
- [125] S. Francis, E.P. Koshy, B. Mathew, *Electroanalytical techniques*, in: *Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials*, Elsevier, 2022: pp. 163–175. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820558-7.00004-2>.
- [126] P.S. Joshi, D.S. Sutrave, *International Journal of ChemTech Research* 1 11 (2018) 77–88. <https://doi.org/10.20902/IJCTR.2018.110911>.
- [127] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, *Cyclic voltammetry*, *Journal of Chemical Education* 60 (1983) 702–706.
- [128] O. Kurtz, J. Barthelmes, R. Rütther, F. Lagorce-Broc, M. Ruge, C. Donner, *Testing of Corrosion Resistance Mechanisms by means of Cyclic Voltammetry*, https://www.researchgate.net/publication/297863317_Study_of_corrosion_protection_mechanisms_with_the_help_of_cyclic_voltammetry#fullTextFileContent
- [129] J. Wang, *Analytical Electrochemistry (Second Edition)*, 2nd ed, Wiley-VCH, 2000.
- [130] *Electrochemical Carbon Dioxide Detection*, in: *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, Elsevier, 2023: pp. 119–148. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-99429-3.00030-8>.
- [131] M. Rahimi-Nasrabadi, M.R. Ganjali, M.B. Gholivand, F. Ahmadi, P. Norouzi, M. Salavati-Niasari, *Journal of Molecular Structure* 885 (2008) 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2007.10.007>.
- [132] D. Dollimore, P. Spooner, A. Turner, *Surface Technology* 4 (1976) 121–160. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(76\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0376-4583(76)90024-8).
- [133] L. Sun, L. Wang, C. Tian, T. Tan, Y. Xie, K. Shi, M. Li, H. Fu, *RSC Advances* 2 (2012) 4498. <https://doi.org/10.1039/c2ra01367c>.
- [134] R. Krishna, D.M. Fernandes, C. Dias, J. Ventura, E. Venkata Ramana, C. Freire, E. Titus, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 4996–5005. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.045>.
- [135] CEFIC & EDFDLCECOCMF (European Council of Chemical Manufacturers Federation/European Chemical Industry Council) (1986). *Test Methods for Activated Carbon* (pp. 9-43)
- [136] ASTM, D28 Committee, *Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon*, <https://doi.org/10.1520/d2866-11>.
- [137] ASTM, D28 Committee, *Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon*, <https://doi.org/10.1520/D4607-14R21>.

- [138] A. Chakrabarti, J. Lu, J.C. Skrabutenas, T. Xu, Z. Xiao, J.A. Maguire, N.S. Hosmane, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 9491. <https://doi.org/10.1039/c1jm11227a>.
- [139] T. Rao Penki, B. Kishore;N. Munichandraiah, D. Shanmughasundaram, *Advanced Materials Letters* 5 (2014) 184–190. <https://doi.org/10.5185/amlett.2013.8530>.
- [140] X.-Y. Liu; M. Huang; H.-L. Ma; Z.-Q. Zhang; J.-M. Gao; Y.-L. Zhu; X.-J. Han; X.-Y. Guo, *Molecules* (2010), 15, 7188–7196. <https://doi.org/10.3390/molecules15107188>
- [141] N.K. Kalagatur, K. Karthick, J.A. Allen, O.S. Nirmal Ghosh, S. Chandranayaka, V.K. Gupta, K. Krishna, V. Mudili, *Frontiers in Pharmacology* 8 (2017) 760. <https://doi.org/10.3389/fphar.2017.00760>.
- [142] X. Rao, Y. Lou, J. Chen, H. Lu, B. Cheng, W. Wang, H. Fang, H. Li, S. Zhong, *Frontiers in Energy Research* 8 (2020) 3. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00003>.
- [143] I.P. Vali, B.S. Anusha, M. Pruthvija, S. Savitha, S. Ravindra, M. Nagaveni, P.S. Poojitha, N. Swathi, *Materials Chemistry and Physics* 318 (2024) 129240. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129240>.
- [144] S.M. Anisuzzaman, C.G. Joseph, Y.H. Taufiq-Yap, D. Krishnaiah, V.V. Tay, *Journal of King Saud University - Science* 27 (2015) 318–330. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2015.01.002>.
- [145] F. Deniz, F. Dogan, *Biomass Conversion and Biorefinery* (2022). <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01995-9>.
- [146] M. Strankowski, D. Włodarczyk, Ł. Piszczyk, J. Strankowska, *Journal of Spectroscopy* 2016 (2016) 1–6. <https://doi.org/10.1155/2016/7520741>.
- [147] N. Nikolić, J. Spasojević, A. Radosavljević, M. Milošević, T. Barudžija, L. Rakočević, Z. Kačarević-Popović, *Radiation Physics and Chemistry* 202 (2023) 110564. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110564>.
- [148] J. Milikić, A. Nastasić, S. Knežević, L. Rakočević, S. Stojadinović, D. Stanković, B. Šljukić, *International Journal of Hydrogen Energy* 97 (2025) 247–258. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.11.406>.
- [149] A. Paul, F. Gusmão, A.G. Mahmoud, S. Hazra, L. Rakočević, B. Šljukić, R.A. Khan, M.F.C. Guedes Da Silva, A.J.L. Pombeiro, *CrystEngComm* 26 (2024) 2755–2764. <https://doi.org/10.1039/D4CE00179F>.
- [150] A. Paul, P. Liu, A. G. Mahmoud, L. Rakočević, E. C.B.A. Alegria, R.A. Khan, M.F. C. Guedes Da Silva, Z. Wang, A. J. L. Pombeiro, *Chemosphere* 364 (2024) 143001. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.143001>.
- [151] J. Milikić, S. Knežević, M. Ognjanović, D. Stanković, L. Rakočević, B. Šljukić, *International Journal of Hydrogen Energy* 48 (2023) 27568–27581. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.433>.
- [152] F. Iskandar, O.B. Abdillah, E. Stavila, A.H. Aimon, *New Journal of Chemistry* 42 (2018) 16362–16371. <https://doi.org/10.1039/C8NJ03614D>.
- [153] A.M. Đorđević, J. Milikić, S. Knežević, A. Jovanović, D. Relić, D. Stanković, B. Šljukić, *Microchemical Journal* 213 (2025) 113826. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.113826>.
- [154] P. Rameshkumar, R. Ramaraj, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 731 (2014) 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.08.010>.
- [155] A. Cyr, P. Huot, J.-F. Marcoux, G. Belot, E. Laviron, J. Lessard, *Electrochimica Acta* 34 (1989) 439–445. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(89\)87023-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)87023-9).
- [156] B. Thirumalraj, S. Palanisamy, S.-M. Chen, *International Journal of Electrochemical Science* 10 (2015) 4173–4182. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)06613-0](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)06613-0).
- [157] S. Kubendhiran, S. Sakthinathan, S.-M. Chen, P. Tamizhdurai, K. Shanthi, C. Karuppiah, *Journal of Colloid and Interface Science* 497 (2017) 207–216. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.003>.
- [158] H. Li, C. Huang, Y. Li, W. Yang, F. Liu, *RSC Advances* 9 (2019) 22523–22530. <https://doi.org/10.1039/C9RA02932J>.

- [159] Y. Sang, Y. Cui, Z. Li, W. Ye, H. Li, X.S. Zhao, P. Guo, *Sensors and Actuators B: Chemical* 234 (2016) 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.154>.
- [160] Y. Li, Y. Yang, Y. Sun, X. Gao, L. Chen, W. Zhang, S. Chen, *International Journal of Electrochemical Science* 11 (2016) 3502–3511. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)17415-3](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)17415-3).
- [161] C. Liu, A.-Y. Zhang, D.-N. Pei, H.-Q. Yu, *Environmental Science & Technology* 50 (2016) 5234–5242. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00730>.
- [162] P. C. Pandiyarajan, R. Perumal, M. S. S. M., (2021) PREPRINT (Version 1) available at Research Square. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-167924/v1>.
- [163] D.K. Yadav, V. Ganesan, P.K. Sonkar, R. Gupta, P.K. Rastogi, *Electrochimica Acta* 200 (2016) 276–282. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.092>.
- [164] B. Qi, F. Lin, J. Bai, L. Liu, L. Guo, *Materials Letters* 62 (2008) 3670–3672. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.04.027>.
- [165] M. Velmurugan, N. Karikalan, S.-M. Chen, Z.-C. Dai, *Journal of Colloid and Interface Science* 490 (2017) 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.036>.
- [166] C.-X. Yuan, Y.-R. Fan, Tao-Zhang, H.-X. Guo, J.-X. Zhang, Y.-L. Wang, D.-L. Shan, X.-Q. Lu, *Biosensors and Bioelectronics* 58 (2014) 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.01.041>.
- [167] Y. Zhang, X. Bo, A. Nsabimana, C. Luhana, G. Wang, H. Wang, M. Li, L. Guo, *Biosensors and Bioelectronics* 53 (2014) 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.10.001>.
- [168] Z. Xue, H. Lian, C. Hu, Y. Feng, F. Zhang, X. Liu, X. Lu, *Australian Journal of Chemistry* 67 (2014) 796. <https://doi.org/10.1071/CH13607>.
- [169] M.M. Ruiz-Ramirez, C. Silva-Carrillo, J.J. Hinostroza-Mojarro, Y.Y. Rivera-Lugo, P. Valle-Trujillo, B. Trujillo-Navarrete, *Fuel* 283 (2021) 119326. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119326>.
- [170] S. Vinoth, P. Mary Rajaitha, A. Pandikumar, *Composites Science and Technology* 195 (2020) 108192. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108192>.
- [171] V.M. Kariuki, S.A. Fasih-Ahmad, F.J. Osonga, O.A. Sadik, *Analyst* 141 (2016) 2259–2269. <https://doi.org/10.1039/C6AN00029K>.
- [172] Q. Dong, X. Sun, *International Journal of Electrochemical Science* 18 (2023) 100344. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100344>.
- [173] S. Meijers, V. Poncet, *Journal of Catalysis* 160 (1996) 1–9. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0117>.
- [174] P.R. Jadhav, P.B. Undre, S.A. Yaseen, F.A. Yehya, A.S. Alameen, S.S. Patil, P.W. Khirade, FTIR and dielectric studies of molecular interaction between ethoxyethanol and nitrobenzene, in: Mangalore, India, 2020: p. 050009. <https://doi.org/10.1063/5.0009069>.
- [175] S. Pan, L. Wang, X. Chen, Y. Tang, Y. Chen, Y. Sun, X. Yang, P. Wan, *Electrochimica Acta* 203 (2016) 301–308. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.050>.
- [176] Y. Liu, Z. Wei, S. Deng, J. Zhang, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 84 (2009) 1381–1389. <https://doi.org/10.1002/jctb.2193>.
- [177] Y. Qu, Y. Liu, T. Zhou, G. Shi, L. Jin, *Chinese Journal of Chemistry* 27 (2009) 2043–2048. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200990343>.
- [178] A.M. McCullagh, E.K. Gibson, S.F. Parker, K. Refson, D. Lennon, *Physical Chemistry Chemical Physics* 25 (2023) 25993–26005. <https://doi.org/10.1039/D3CP03028H>.
- [179] H.-Q. Zhao, Q. Liu, Y.-X. Wang, Z.-Y. Han, Z.-G. Chen, Y. Mu, *Chemical Engineering Journal* 351 (2018) 912–921. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.154>.
- [180] V. Milanković, T. Tasić, S. Brković, N. Potkonjak, C. Unterweger, D. Bajuk-Bogdanović, I. Pašti, T. Lazarević-Pašti, *Journal of Water Process Engineering* 63 (2024) 105507. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105507>.

- [181] V. Milanković, T. Tasić, S. Brković, N. Potkonjak, C. Unterweger, I. Pašti, T. Lazarević-Pašti, *Journal of Hazardous Materials* 480 (2024) 135940.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.135940>.
- [182] V. Puccia, M.J. Avena, *Colloid and Interface Science Communications* 41 (2021) 100376.
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100376>.
- [183] D. Li, Y. Wu, L. Feng, L. Zhang, *Bioresource Technology* 113 (2012) 121–126.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.130>.
- [184] A.M. Đorđević, J. Milikić, V. Milanković, D.B. Bogdanović, K. Radinović, M.M. Kaninski, D. Relić, D. Stanković, B. Šljukić, *Processes* 13 (2025) 2072.
<https://doi.org/10.3390/pr13072072>.
- [185] F. Villacañas, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, *Journal of Colloid and Interface Science* 293 (2006) 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.06.032>.
- [186] X. Chen, B. Chen, *Environmental Science & Technology* 49 (2015) 6181–6189.
<https://doi.org/10.1021/es5054946>.
- [187] B. Chen, D. Zhou, L. Zhu, *Environmental Science & Technology* 42 (2008) 5137–5143.
<https://doi.org/10.1021/es8002684>.
- [188] X. Song, L. Wang, X. Ma, Y. Zeng, *Applied Surface Science* 396 (2017) 870–878.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.050>.

7 БИОГРАФИЈА

Александар Ђорђевић је рођен 1987. године у Крушевцу, где је завршио основну и средњу школу. Основне студије хемије завршио је 2013. године на Хемијском факултету Универзитета у Београду, где је стекао звање дипломираног хемичара. Годину дана касније завршио је мастер академске студије у области наставе хемије, а 2015. године и мастер студије из физичке хемије животне средине на Факултету за физичку хемију. Од 2014. године је студент докторских студија на Хемијском факултету Универзитета у Београду.

Професионално искуство стицао је као наставник хемије у више београдских школа, као индустријски хемичар у Traual корпорацији и као сарадник у Заводу за унапређивање и вредновање образовања. Од 2019. године запослен је на Институту за општу и физичку хемију, где је тренутно у звању истраживача-сарадника. У својим истраживањима бави се хемијом животне средине, електрохемијом, синтезом и карактеризацијом наноматеријала, као и применом активних угљева и нанокompозита за уклањање и детекцију загађивача у води. Такође се истраживачки бави наставом хемије и историјом хемије.

Добитник је медаље Српског хемијског друштва за изузетан допринос настави хемије (2017). У новембру 2024. године, у Новом Саду, награђен је признањем „Витез толеранције“ за допринос вредностима толеранције и инклузије кроз научно-образовне активности, које додељује удружење „Витезови осмеха“.

Оснивач је и координатор Отворених лабораторија Хемијског факултета, у оквиру којих је реализовао више научнопопуларних и образовних пројеката. Од 2011. године активно сарађује са компанијом BASF на едукативним програмима за децу и младе – Kids' Lab „Молекул је кул“ и „Chemgeneration Zerowaste“. Аутор је више научних радова објављених у домаћим и међународним часописима. Такође је аутор два стручна семинара за наставнике хемије, који су акредитовани од стране Завода за унапређивање образовања и васпитања.

ОБЈАВЉЕНИ НАУЧНИ РАДОВИ И САОПШТЕЊА КОЈА ЧИНЕ ДЕО ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

M21a – Рад у међународном часопису изузетних вредности

- 1) **Đorđević, A.M.**, Milikić, J., Knežević, S., Jovanović, A., Relić, D., Stanković, D., Šljukić, B., (2025), Synthesis, characterization and application of bimetallic XAg/rGO (X = Co, Cu) nanocomposites for electrochemical detection of nitrobenzene, Microchemical Journal, 213, 113826, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.113826>.

M22 – Рад у истакнутом међународном часопису

1. Đorđević, A. M., Milikić, J., Milanković, V., Bogdanović, D. B., Radinović, K., Kaninski, M. M., Relić, D., Stanković, D., & Šljukić, B. (2025), Efficient Removal of Nitrobenzene and Its Compounds by Coconut Shell-Derived Activated Carbon, Processes, 13(7), 2072. <https://doi.org/10.3390/pr13072072>

M33 – Саопштења са међународних скупова штампана у целини

- 1) **Đorđević, A.M.**, Milikić, J., Knežević, S., Relić, D., Šljukić Paunković, B. (2021) Određivanje nitrobenzena pomoću kompozitnih CuAg/rGOiCoAg/rGO elektroda, Zbornik radova sa 50. konferencije o aktuelnim temama korišćenja i zaštite voda VODA 2021, 269-274, ISBN 978-86-916753-8-7

M34 – Саопштења са међународних скупова штампана у изводу:

- 1) **Đorđević, A.M.**, Milikić, J., Balčiūnaitė, A. and Šljukić, B. (2023) Carbon from coconut shells for efficient removal of nitrobenzene from aqueous solution, 66th International Conference for students of Physics and Natural Sciences, <https://doi.org/10.15388/IOR2023>
- 2) **Đorđević, A.M.**, Milikić, J., Šljukić, B. (2022) Toward cobalt silver electrochemical nanosensor for m dinitrobenzene, The 2nd Online ACE Seminar on Chemistry and the Environment led by Early-Career Scientists (Chem2Change – Environmental Chemistry towards Global Change), Book of abstracts, 25, ISBN 978-80-7560-406-4
- 3) **Đorđević, A.M.**, Milikić, J., Šljukić, B. (2022) Detection of nitrobenzene derivatives using silver copper electrode on reduced graphene oxide in neutral media, 65th International Conference for students of Physics and Natural Sciences, "Open Readings 2022", Book of abstracts, ISBN 978-609-07-0722-7

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора **Александар М. Ђорђевић**

Број индекса **ДХ 17/2014**

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Адсорпција деривата бензена из водених раствора на активном угљу добијеном од кокосове љуске и праћење заосталих деривата применом новосинтетисаних сензора нанокмпозитног графен-оксида

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Александар М. Ђорђевић

Број индекса: ДХ17/2014

Студијски програм: Хемија

Наслов рада: **Адсорпција деривата бензена из водених раствора на активном угљу добијеном од кокосове љуске и праћење заосталих деривата применом новосинтетисаних сензора нанокompозитног графен-оксида**

Ментор:

др Дубравка Релић, ванредни професор Универзитета у Београду – Хемијског факултета и

др Далибор Станковић, ванредни професор Универзитета у Београду – Хемијског факултета

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

Адсорпција деривата бензена из водених раствора на активном угљу добијеном од кокосове љуске и праћење заосталих деривата применом новосинтетисаних сензора нанокмпозитног графен-оксида

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.