



**УНИВЕРЗИТЕТ „СВ. КИРИЛ И МЕТОДИЈ“
ТЕХНОЛОШКО – МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ, СКОПЈЕ**



м-р КАТЕРИНА АТКОВСКА

**ПРИМЕНА НА ПРИРОДНИ СОРБЕНТИ И НАНОМАТЕРИЈАЛИ ЗА
ОТСТРАНУВАЊЕ НА ТЕШКИТЕ МЕТАЛИ ДИСТРИБУИРАНИ ВО
СИСТЕМОТ ПОДЗЕМНИ ВОДИ НА МИКРОЛОКАЛИТЕТОТ ДРИСЛА**

- Докторска дисертација -

Скопје, 2017

Комисија во состав:

Д-р Анита Грозданов, ред. проф., ментор
Технолошко – металуршки факултет, Скопје

Д-р Гордана Русеска, ред. проф., претседател
Технолошко – металуршки факултет, Скопје

Д-р Кирил Лисичков, ред. проф., член
Технолошко – металуршки факултет, Скопје

Д-р Слободан Богоевски, ред. проф., член
Технолошко – металуршки факултет, Скопје

Д-р Александар Димитров, ред. проф., член
Технолошко – металуршки факултет, Скопје

**На мојот татко,
мојот животен ментор**

На почетокот на овој труд, најискрена благодарност би сакала да им изразам на

Мојот ментор Д-р Анита Грозданов, ред. проф., за советите, поддршката, разбирањето и максималната ангажираност и посветеност за целосна реализација на овој докторски труд.

Д-р Кирил Лисичков, ред. проф., за безрезервната помош и поддршка и за корисните дискусии и сугестии кои беа од исклучително значење за успешно заокружување на докторската дисертација.

Д-р Гордана Русеска, ред. проф., Д-р Слободан Богоевски, ред. проф. и Д-р Александар Димитров, ред. проф., за поддршката и ценетите укажувања и насоки.

АПСТРАКТ

Создавањето на исцедок и неговото слободно испуштање во животната средина, претставува еден од главните проблеми на депониите за цврст комунален отпад. Ова важи и за единствената современа депонија за цврст комунален отпад во нашата земја, депонијата Дрисла. За да се спречи поминувањето на тешките метали присутни во исцедокот во системот подземни води, потребно е на дното на депонијата да се постави систем од заштитни слоеви, кој во себе ќе содржи такви материјали кои имаат способност да ги задржат јоните на тешките метали.

За таа цел, во рамките на овој докторски труд, испитани се адсорпционите способности на природни и наносорбенти, поточно на експандиран перлит, луспи од кикирики и графен, во отстранувањето на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јоните од водени системи.

За подобрување на адсорпционите капацитети, беше извршена киселинско - базна активација на природните луспи од кикирики и киселинска активација на графенот.

Кај некои од сорбентите, беше испитано влијанието на неколку фактори врз ефикасноста на отстранување на металните јони, и тоа: влијанието на pH (4-8), количеството сорбент (0,5 - 5,5 g/l), почетната концентрација на металните јони (0,3 - 2,0 mg/l) и времето на контакт (5 - 180 мин.). Со тоа беа определени оптималните услови за постигнување на максимален ефект во отстранување на тешките метали.

Адсорпционата рамнотежа на системите беше анализирана со примена на следните изотерми: Langmuir, Freundlich, Langmuir - Freundlich и Redlich - Peterson. Параметрите на овие изотерми и коефициентите на корелација, беа определени со користење на MATLAB/ Curve Fitting Toolbox софтверскиот програм.

Кинетичките експериментални податоци беа фитувани со користење на линеарните форми на следните кинетички модели: модел на реакција од I и II ред, псевдо I и псевдо II ред и моделот на Elovic.

На крај беше изведена споредбена анализа за ефикасноста на отстранување на металните јони на сите сорбенти, во тро - компонентни системи.

Најдобри резултати за отстранување на Ni(II) и Pb(II) јоните даде експандираниот перлит, додека графенот се покажа како одличен адсорбент за јоните на железо со ефикасност од 100%.

Карактеризација на работните суровини беше извршена со примена на следните техники: SEM, TGA, TEM, Raman спектроскопија.

Клучни зборови: тешки метали, адсорпција, перлит, луспи од кикирики, графен

ABSTRACT

The generation of the leachate and its free release into the environment is one of the main problems of the municipal solid waste landfills. This applies to the single modern landfill for municipal solid waste in our country, the landfill Drisla. In order to prevent the passage of the heavy metals present in the leachate into the groundwater system, a system of protective layers which would include such materials that have the ability to retain heavy metal ions, need to be set up at the bottom of the landfill site.

For this purpose, in the frame of the doctoral work, the adsorption abilities of natural and nanosorbents, particularly of natural peanut husks, expanded perlite and graphene, to remove Ni(II), Pb(II) and Fe(II) ions from water systems, were investigated.

In order to enhance the adsorption properties, acid-base activation of natural peanut husks, and acid activation of graphene, were performed.

The influence of the pH (4-8) of the solution, the amount of adsorbent (0,5 - 5,5 g/l), the initial metal ion concentration (0,3 - 2,0 mg/l) and the contact time (5 - 180 min.) on the efficiency of removal of metal ions, was investigated. Thus, the optimal conditions for achieving maximal effectiveness for heavy metals removal, were determined.

Adsorption equilibrium of the systems was analyzed using the following isotherms: Langmuir, Freundlich, Langmuir - Freundlich and Redlich - Peterson. The parameters of these isotherms and the coefficients of correlation were obtained applying MATLAB/Curve Fitting Toolbox.

The linear forms of the I and II order, pseudo I and pseudo II order and model of Elovic are the kinetic models used to interpret the kinetic experimental data of the adsorption processes.

A comparative analysis for the efficiency of all used sorbents for Ni(II), Pb(II) and Fe(II) ions removal from the three component systems was conducted at the end.

The expanded perlite gave the best results for the removal of Ni(II) and Pb(II) ions, while graphene proved to be excellent adsorbent for Fe(II) ions with an efficiency of 100 %.

The characterization of the sorbents was performed utilizing the following techniques: SEM, TGA, TEM, Raman spectroscopy.

Keywords: heavy metals, adsorption, expanded perlite, peanut husks, graphene

СОДРЖИНА

Вовед	1
Глава 1	4
1. Теоретски дел	4
1.1. Атсорпција на тешки метали	4
1.2. Атсорпциона рамнотежа и изотерми	7
1.3. Атсорпциона кинетика	10
Глава 2	13
2. Типови сорбенти	13
2.1. Графен и негова примена во атсорпција на тешки метали	23
2.2. Перлит и негова примена во атсорпција на тешки метали	31
2.3. Луспи од кикирики и нивна примена во атсорпција на тешки метали	34
Глава 3	37
3. Методи на испитување	37
3.1. Скенирачка електронска микроскопија (SEM)	37
3.2. Трансмисиона електронска микроскопија (TEM)	38
3.3. Raman - ова спектроскопија	40
3.4. Термичка анализа - TGA/DTA	43
3.5. Атомска апсорпциона спектроскопија (AAS)	46
3.6. Точка на нулто наелетризирање (pH _{PZC})	49
3.7. Специфична површина.....	49
Глава 4	50
4. Експериментален дел	50
4.1. Цели и предмет на истражувањето	50
4.2. Шема на истражувањето	51
4.3. Работни суровини и материјали	52
4.4. Работни сорбенти	52
4.4.1. Активација на лушпите од кикирики.....	52
4.4.2. Активација на графенот	53

4.5. Атсорпција на испитуваните метални јони врз применетите сорбенти	53
4.5.1. Влијание на работните параметри врз атсорпциониот процес.....	54
4.5.1.1. Влијание на рН врз атсорпцијата на металните јони	54
4.5.1.2. Влијание на количеството на сорбент врз атсорпцијата на металните јони	55
4.5.1.3. Влијание на почетната концентрација на металните јони врз ефикасноста на атсорпција	55
4.5.1.4. Влијание на времето на атсорпција врз степенот на отстранување на металните јони	55
4.5.1.5. Атсорпциона рамнотежа	56
4.5.1.6. Атсорпциона кинетика	56
4.5.1.7. Определување на pH_{PZC} на сорбентите	56
Глава 5	58
5. Резултати и дискусија – Карактеризација на сорбентите	58
5.1. Карактеризација на природните и активираниите луспи од кикирики	58
5.2. Карактеризација на графенот и активираниот графен	61
5.3. Карактеризација на експандираниот перлит	65
Глава 6	68
6. Резултати и дискусија – Природни и активирани луспи од кикирики како сорбенти	68
6.1. Влијание на рН врз атсорпцијата на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јоните со ПЛК	68
6.2. Влијание на количеството на ПЛК во отстранувањето на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јоните	70
6.3. Влијание на почетната концентрација на металните јони врз ефикасноста на атсорпција на ПЛК и АЛК	73
6.4. Влијание на времето на атсорпција врз степенот на отстранување на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јоните со ПЛК и АЛК	75
6.5. Рамнотежа на атсорпција на системите метални јони - природни и активирани луспи од кикирики	80
6.5.1. Рамнотежа на атсорпција на системите Ni(II) - ПЛК и Ni(II) - АЛК	80

6.5.2. Рамнотежа на адсорпција на системите Pb(II) - ПЛК и Pb(II) - АЛК	83
6.5.3. Рамнотежа на адсорпција на системите Fe(II) - ПЛК и Fe(II) - АЛК	85
6.6. Кинетика на адсорпција на системите метални јони - природни и активирани луспи од кикирики.....	87
6.6.1. Кинетички модели за системите Ni(II) - ПЛК и Ni(II) - АЛК	87
6.6.2. Кинетички модели за системите Pb(II) - ПЛК и Pb(II) - АЛК	90
6.6.3. Кинетички модели за системите Fe(II) - ПЛК и Fe(II) - АЛК	92
Глава 7	95
7. Резултати и дискусија – Експандиран перлит како сорбент.....	95
7.1. Влијание на рН врз адсорпцијата на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јоните со ЕП.....	95
7.2. Влијание на количество на ЕП во отстранувањето на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јоните	97
7.3. Влијание на почетната концентрација на металните јони врз ефикасноста на адсорпцијата на ЕП	99
7.4. Влијание на времето на адсорпција врз степенот на отстранување на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јоните со примена на ЕП	101
7.5. Рамнотежа на адсорпција на системите ЕП - метални јони.....	104
7.5.1. Рамнотежа на адсорпција на системот Ni(II) – ЕП	104
7.5.2. Рамнотежа на адсорпција на системот Pb(II) – ЕП	106
7.5.3. Рамнотежа на адсорпција на системот Fe(II) – ЕП	107
7.6. Кинетика на адсорпција на системите ЕП - метални јони	109
7.6.1. Кинетички модели за системот Ni(II) – ЕП.....	109
7.6.2. Кинетички модели за системот Pb(II) – ЕП.....	110
7.6.3. Кинетички модели за системот Fe(II) – ЕП	112
Глава 8	114
8. Резултати и дискусија – Графен и активиран графен како сорбенти	114
8.1. Влијание на времето на адсорпција врз степенот на отстранување на Ni(II), Fe(II) и Pb(II) јоните со примена на графен и активиран графен	114
8.2. Кинетика на адсорпција на системите графен - метални јони и активиран графен - метални јони	118
8.2.1. Кинетички модели за системите графен - метални јони	119

8.2.2. Кинетички модели за системите активиран графен - метални јони	120
Глава 9	122
9. Резултати и дискусија - Ефикасност на адсорпција на применетите сорбенти во мултикомпонентен систем	122
ЗАКЛУЧОК	125
ПУБЛИКАЦИИ ПРОИЗЛЕЗЕНИ ОД ДОКТОРСКАТА ТЕЗА	129
ЛИТЕРАТУРА	130
Прилог	147

Вовед

Големи количини на цврст комунален отпад кој потекнува од домаќинствата, работните и трговските установи и од други непроизводствени активности, секојдневно се создаваат ширум светот. Во Европа, се создаваат повеќе од 1,6 милијарди тони отпад на годишно ниво (ЕУС 2004) [1]. Повеќе децении, депониите служат како единствено место за одлагање на цврстиот комунален отпад [2]. Депониите за цврст комунален отпад (ДЦКО) и неправилното управување со нив претставуваат голема закана за квалитетот на животната средина (воздух, вода, почва), како во Македонија така и во многу други земји во развој. Засега во Република Македонија, освен депонијата „Дрисла“ во Скопје, не постои друг современ објект за депонирање на цврстиот отпад, ниту пак објекти за негов третман по пат на некоја од современите постапки за термичко-биолошка обработка.

Познато е дека комуналните проблеми растат пропорционално со бројот на населението. Во нашата земја најгусто населен простор претставува регионот на Скопје поради масовната миграција на населението од блиските и подалечните рурални области кон урбаната средина. Како резултат на тоа, можни се усложнувања на состојбите околу комуналните проблеми, а воедно и загрозување на квалитетот на животната средина.

Заради намалување на ова штетно социолошко-економско антропогено влијание врз квалитетот на животната средина, изградена е и интензивно се користи современата-санитарно техничка депонија за цврст отпад „Дрисла“. Депонијата „Дрисла“ започнала со работа во 1996 година. Депонијата е димензионирана да прими приближно 26 милиони тони цврст отпад, што одговара за прифаќање на целокупниот комунален отпад од домаќинствата, работните и трговските установи од територијата на град Скопје и пошироко, за период од најмалку 30 години [3].

Главен проблем на депониите за цврст комунален отпад претставува создавањето на исцедок - високо загадена течност составена главно од дождова вода која поминува низ депонираниот отпад и при тоа врши растварање на растворливите материи, и од вода која се формира во самата депонија носејќи ги суспендираните цврсти честички и различните растворливи отпадоци [4]. Според Christensen и соработниците полутантите во исцедокот можат да се поделат во четири групи: растворени органски материи, изразени како хемиска потрошувачка на кислород (ХПК) или вкупен органски јаглерод (ТОС), CN_4 , испарливи масни киселини; неоргански макрокомпоненти: сулфати, хлориди,

хидроген карбонати, магнезиум, натриум, калиум; тешки метали: Cd, Cr, Pb, Cu, Ni, Zn; и ксенобиотични органски соединенија (ароматични јаглевородороди, феноли) кои потекнуваат од домаќинствата и се присутни во релативно ниски концентрации [5]. Составот на исцедокот значително варира од депонија до депонија и зависи од повеќе фактори како што се: климата, локацијата, дизајнот, староста на депонијата, управувањето и составот на отпадот [6,7,8]. Модерните депонии денес плански се градат и се строго контролирани во однос на локацијата, искористувањето и конструкцијата. Современите депонии се заштитени со глина на страните и на дното на депонијата, и се покриени со земја и глина, како и систем за заштита од исцедокот. Постарите депонии, сепак, немаат ваков систем на заштита. Формираниот исцедок слободно се испушта во животната средина и тоа предизвикува големи еколошки проблеми. Потребно е да се контролира нивото на генерираниот исцедок од депониите, а најчесто изостануваат соодветните биолошки и физичко-хемиски третмани на исцедокот [9,10,11]. Поради тоа исцедокот од депониите претставува голема закана за квалитетот на животната средина и главните потенцијални влијанија врз животната средина поврзани со истекувањата од депониите се загадувањето на подземните и површинските води со придружните штетни влијанија врз водените екосистеми, како и влијанието врз почвата [12-15].

Постојната депонија „Дрисла“ нема проектиран обложен систем, ниту пак инсталирано систем за собирање на исцедокот, притоа атмосферските врнежи слободно влегуваат во отпадот пришто создадениот исцедок излегува на повеќе нивоа, истекува од депонијата и се влева во Маркова Река. Поради тоа, постои опасност од поминување на тешките метали присутни во исцедокот кон системот подземни води.

Некои тешки метали, како Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni и Zn се елементи од суштинско значење за човекот, животните и растенијата. Други елементи, како Cd, Hg и Pb немаат никаква биолошка функција [16]. И двете групи на тешки метали, доколку се присутни во поголеми количини од максималното дозволените, се опасни за живиот свет. Јоните на тешките метали не се биоразградливи и имаат тенденција да се акумулираат како во почвата така и во живите организми, па оттука тие се значајни контаминенти на животната средина [17].

Конзумирањето на храна (овошје, зеленчук) и вода загадени со тешки метали над дозволените вредности, кај луѓето ќе предизвика метаболички проблеми, бидејќи тешките метали се биоакумулираат во организмот и тешко се преработуваат и отстрануваат од него. Типичните здравствени проблеми кои се јавуваат кај човекот при негово краткотрајно или хронично изложување на дејство на некои тешки метали, презентирани се во Табела 1 [18].

Табела 1. Здравствените проблеми кои се јавуваат при изложување на дејство на тешките метали: арсен, олово, никел и железо

ЕЛЕМЕНТ	АКУТНА ИЗЛОЖЕНОСТ	ХРОНИЧНА ИЗЛОЖЕНОСТ
АРСЕН	гадење, повраќање, дијареа, енцефалопатија, болна невропатија	Дијабетес, хипопигментација, рак на: бели дробови, кожа, мочен меур
ОЛОВО	гадење, повраќање, енцефалопатија (главоболка, напади)	енцефалопатија, анемија, абдоминална болка, нефропатија
НИКЕЛ	дерматитис, никел карбонил миокардитис, енцефалопатија	белодробна фибриоза, намалување на број на сперматозоиди, тумори
ЖЕЛЕЗО	повраќање, крварење, срцева депресија	хепатална цироза

Повеќето тешки метали, како, Pb, Cr, As, Cd, Ni, Zn, Fe се токсични неоргански полутанти во почвите, површинските и подземните води и со своите својства имаат негативен ефект врз животот на луѓето и на останатиот жив свет во загадената средина. Затоа отстранувањето или редуцирањето на количините на тешки метали во отпадните води е многу значајно за заштита на јавното здравје.

Во овој докторски труд ќе биде испитано присуството на тешките метали во исцедокот од депонијата „Дрисла“. Врз основа на тоа, ќе бидат изработени симулирани загадени системи на кои преку метод на атсорпција ќе се испита можноста за отстранување на јоните на тешките метали со примена на природни и наносорбенти, поточно со перлит, луспи од кикирики како биосорбенти и графенот како наноматеријал. Атсорбентите ќе бидат користени во нивната природна форма, а ќе се изврши и нивна модификација за подобрување на атсорпционите својства. За карактеризацијата на материјалите ќе се применат повеќе техники.

Глава 1

1. ТЕОРЕТСКИ ДЕЛ

1.1. Атсорпција на тешки метали

Употребата на тврдите материи за отстранување на супстанции од гасови или течни раствори широко се применува многу одамна. Во овој процес, познат како атсорпција, настанува преференцијална распределба на супстанците од гасната или течната фаза на површината на тврдиот супстрат. Уште од примената на коскена пепел за обезбојување на шеќерни раствори и други видови храна, преку употребата на активен јаглен за отстранување на нервните гасови од бојното поле, па се до денешните илјадници апликации, феноменот атсорпција стана корисна алатка за прочистување и сепарација. Феномените на атсорпција се оперативни во повеќето физички, биолошки и хемиски системи и атсорпционите постапки кои вклучуваат користење на тврди материи како активен јаглен, глини и слично, наоѓаат широка примена во индустријата и за прочистување на води и отпадни води.

Во текот на атсорпција, супстанците во меѓуфазната граница ја менуваат својата концентрација во однос на нивната концентрација во основната маса од фазите. Тврдото тело врз чија површина се одвива атсорпцијата претставува атсорбент, а супстанцата која се атсорбира се вика атсорбат. Во зависност од бројот на изградени молекуларни слоеви од атсорбатот на површината на атсорбентот, атсорпцијата може да биде мономолекуларна или монослојна и полимолекуларна или полислојна.

Интеракцијата на молекулите на атсорбатот со површината на атсорбентот може да биде физичка или хемиска во зависност од природата на привлечните сили. Кај физичката атсорпција дејствуваат *van der Waals*-ови сили, додека кај хемиската атсорпција се образува хемиска врска помеѓу атсорбатот и атсорбентот.

Атсорпцијата од разредени раствори на површини од тврди тела има практично значење. Всушност, процесите на боење, чистење на површини на тврди тела, прочистување на течности, хроматографија и други, се одвиваат преку атсорпција од разредени раствори [19]. Отстранувањето на тешките метали од водени раствори со мали концентрации, користејќи соодветни прашкасти супстанции како атсорбенти, што е работено во овој докторски труд, исто така претставува атсорпција од разредени раствори. Во споредба со останатите методи за отстранување на јоните на тешките метали, атсорпцијата се смета за многу ефективна и ефикасна постапка, особено во случаи на

отстранување на компоненти кои, во големи водени системи, се присутни со многу ниска концентрација.

Голям број на фактори влијаат врз степенот на адсорпција односно на количеството на супстанцата (тешкиот метал) што ќе се адсорбира на површината на адсорбентот. Тука спаѓаат карактеристиките на адсорбатот и адсорбентот, како и работните услови под кои се изведува адсорпцијата.

Својствата на адсорбатот кои влијаат врз адсорпцијата се неговата растворливост во даден растворувач, големината на молекулите на адсорбатот и постоењето на јонски форми. Ако растворливоста на адсорбатот е поголема, значи врската меѓу растворената супстанца и растворувачот е појака, а тоа доведува до помал степен на адсорпција. Во обратен случај, степенот на адсорпција ќе биде поголем колку е растворливоста помала, односно колку е послаба врската растворувач - адсорбат. Големината или радиусот на молекулите или јоните на адсорбатот, влијае на степенот на адсорпција врз порозни адсорбенти. Ако транспортот низ порите ја контролира брзината на адсорпцијата, тогаш, за супстанции од ист вид, помалите молекули или јони побрзо ќе се адсорбираат отколку поголемите. На пример, од разгледуваните метални јони на железо, олово, цинк, никел и арсен, со соодветни јонски радиуси 0,645 Å, 1,19 Å, 0,74 Å, 0,69 Å, 0,58 Å поради најмалиот јонски радиус најбрзо ќе се адсорбираат јоните на арсенот. Присуството на повеќе јони во водените раствори, кои меѓу себе се “натпреваруваат“ за адсорпционите места на адсорбатот, може да доведе до намалување на степенот на адсорпција.

Одвивањето на процесот на адсорпција, во голема мера зависи од физичките и хемиските карактеристики на адсорбентот. Степенот на јонизација на површината на адсорбентот, како и типот и бројот на функционалните групи присутни во адсорбентот се од големо значење за адсорпцијата. Специфичната површина на адсорбентот, неговиот адсорпционен капацитет и порозноста се многу значајни својства кои влијаат на адсорпцијата.

Специфичната површина на адсорбентот претставува дел од вкупната површина која е достапна за адсорпција и се изразува како метри квадратни на единица маса од адсорбентот. Постојат повеќе постапки и методи за определување на специфичната површина, а најчесто се применува BET методата. Адсорбентите кои имаат голема специфична површина, генерално, имаат и голем адсорпционен капацитет. Под адсорпционен капацитет се подразбира адсорбираното количество адсорбат потребно за покривање на површината на тврдото тело со мономолекуларен слој и затоа уште се нарекува и мономолекуларен капацитет. Колкав ќе биде адсорпциониот капацитет на еден адсорбент зависи од неговата порозност и од условите под кои се одвива адсорпцијата.

Структурата на порите и големината на честичките на атсорбентот, се поврзани фактори. Кај непорозни атсорбенти специфичната површина се зголемува со намалување на големината на честичките, а со тоа се зголемува и атсорпциониот капацитет. Кога се работи за високо порозни атсорбенти, големо влијание има дистрибуцијата на порите, додека големината на честичките не влијае на атсорпциониот капацитет. Создавањето на голема внатрешна површина (површината на сидовите на порите, капиларите и пукнатините присутни во честичките на тврдиот материјал), доведува до голем број на пори со мали димензии помеѓу атсорпционите површини. Големината на микропорите ја определува пристапноста на молекулите на атсорбатот до внатрешната атсорпциона површина, поради што дистрибуцијата на големината на порите е уште едно важно својство за карактеризација на атсорпционите својства на атсорбентот. Материјали како што се зеолитите или јаглеродни молекуларни сита, можат специјално да бидат произведени со точно определени димензии на микропорите и поради тоа се одликуваат со висок степен на атсорпциона селективност.

Поларноста на површините на атсорбентот доведува до афинитет кон поларните супстанции како водата и алкохолите. Поради тоа поларните атсорбенти се нарекуваат хидрофилни и алумосиликатите како што се зеолитите, порозната алумина, силика гел или силика-алумина, се примери на атсорбенти од овој тип. Од друга страна пак, неполарните атсорбенти, генерално се хидрофобни. Јаглеродните и поларните атсорбенти се типични неполарни атсорбенти и имаат поголем афинитет кон масла и јаглеводороди отколку кон вода [20].

Работните услови под кои се одвива процесот на атсорпција значително влијаат врз степенот на атсорпција и атсорпциониот капацитет на атсорбентот. За таа цел, во овој труд ќе бидат испитани и ќе се определат оптималните услови за атсорпција од аспект на рН на растворот, почетната концентрација на металните јони во растворот, количината на атсорбент и времето на контакт меѓу атсорбентот и атсорбатот. Како сите овие фактори ќе влијаат врз процесот на атсорпција, пред се, зависи од типот на употребениот атсорбент и од типот на металните јони што се атсорбираат.

рН на растворот е важен параметар кој ја контролира атсорпцијата на металните јони на меѓуфазната граница тврдо/течно. Општо е познато дека процесите на атсорпција, во голема мера, зависат од концентрацијата на водородните јони во растворот. При пониски рН вредности, во кисела средина, има висока концентрација на H^+ јоните кои се натпреваруваат за атсорпционите места на атсорбентот со јоните на тешките метали и тоа доведува до намалување на процентот на атсорпција на металните јони. Повеќе литературни податоци, кои го користат бентонитот како атсорбент, укажуваат

на тоа дека најдобри резултати се добиваат при адсорпција на тешки метали при рН вредности меѓу 5 и 7 [21,22].

Почетната концентрација на металните јони во растворот е важен параметар за адсорпцијата, бидејќи одредена количина на адсорбент може да адсорбира определено количество на тешки метали. **Salah** и колегите покажале дека количеството на адсорбирани Cr^{6+} јони на единица маса од адсорбентот, се зголемува со покачување на почетната концентрација на јоните во растворот, додека процентот на адсорпција се намалува [23]. До слични резултати дошле **Melichova** и **Hromada** при испитување на адсорпцијата на Pb^{2+} и Cu^{2+} јоните врз бентонит. При зголемување на почетната концентрација на Pb^{2+} и Cu^{2+} јоните од 50 до 500 mg/dm^3 , адсорпциониот капацитет на сорбентот се зголемува од 8,32 на $29,77 \text{ mg/g}$, а процентот на отстранување на оловните јони се намалил од 83,06% на 31,62%. Исто така и за јоните на бакарот е добиено зголемување на адсорпциониот капацитет од 6,70 до $10,74 \text{ mg/g}$, а намалување на процентот на адсорпција од 74,28% на 21,81% [22].

Со зголемување на количината на адсорбент се зголемува и адсорпцијата поради добивање на поголема површина за адсорпција и зголемување на бројот на функционалните групи кои се достапни на адсорбатот. При адсорпциони испитувања, утврдено е дека процентот на адсорбирани метални јони многу варира во зависност од односот V/m , однос на волуменот на растворот и масата на употребениот адсорбент. Во пракса, од економска гледна точка, многу е важно да се најде соодветен сооднос V/m , кој ќе резултира со основано висок процент на адсорпција.

1.2. Адсорпциона рамнотежа и изотерми

При доволно долго време на контакт на адсорбентот и адсорбатот, се воспоставува рамнотежа помеѓу адсорбираното количество и количеството на адсорбат во растворот, односно се постигнува адсорпциона рамнотежа. Релацијата помеѓу адсорбираното количество од растворената супстанца и рамнотежната концентрација на растворот, при константна температура се нарекува адсорпциона изотерма. Во литературата познат е голем број на равенки на адсорпциони изотерми изведени за различни модели на адсорпција од кои може да се определи адсорбираното количество потребно за покривање на површината на тврдото тело со мономолекуларен слој, односно адсорпциониот капацитет [24]. За да се определи големината на адсорпциониот капацитет потребно е на изотермите да им се даде квантитативна интерпретација. Најчесто користени изотерми при примена на процесот на адсорпција за прочистување на води и отпадни води од присуството на тешки

метали, се изотермите на Langmuir, Freundlich, Langmuir – Freundlich и Redlich – Peterson.

Првата теоретска равенка за мономолекуларна адсорпција на гасови е изведена од Langmuir [25,26]. При изведување на оваа равенка земени се во предвид следните претпоставки:

- молекулите на гасот да се адсорбираат само на одредени адсорпциони места на површината на тврдото тело (услов за локална мономолекуларна адсорпција)
- адсорпцијата да се одвива врз адсорбенти со енергетски хомогена површина
- да се занемари странично (хоризонтално) дејство меѓу адсорбираните молекули

За да може да се применува Langmuir-овата адсорпциона изотерма за адсорпција од течни раствори, покрај спомнатите претпоставки, треба да се земат во предвид и условите:

- адсорбираниот мономолекуларен филм треба да се разгледува како дво-димензионален раствор од растворената супстанца и растворувачот
- секое адсорпционо место на површината од адсорбентот може да биде зафатено со една молекула од растворената супстанца или од растворувачот; а во случај на големи молекули, една молекула од растворената супстанца или од растворувачот да окупираат еднаков број на адсорпциони места. За да биде задоволен вториот услов потребно е молекулите од растворената супстанца и растворувачот да имаат приближно еднакви димензии.

Langmuir-овата равенка на адсорпционата изотерма за мономолекуларна адсорпција од разредени раствори на тешки метали, се изразува со следната релација:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

каде q_e [mg/g] претставува рамнотежно адсорбирано количество на метален јон на единица маса од адсорбентот, q_m [mg/g] е максимален адсорпционен капацитет на адсорбентот за формирање на еден слој или монослоен капацитет, C_e [mg/l] е рамнотежна концентрација на металот и b е рамнотежна константа.

Адсорбираното количество на метален јон, во рамнотежа, на единица маса од адсорбентот, q_e , се пресметува со следната равенка:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

каде C_0 [mg/l] претставува почетна концентрација на металот во растворот, m [g] е количество на адсорбент и V [l] е волумен на растворот.

Првата равенка, од големиот број емпириски равенки е дадена од **Freundlich**, и таа се однесува на адсорпција на гасови врз хетерогени површини. Аналогно на таа равенка, се добива равенката на **Freundlich**, која се применува за адсорпција од течни раствори и го има следниов израз:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

каде K_F [l/g] и n се емпириски константи кои ја покажуваат природата на интеракцијата на адсорбентот со адсорбатот (јоните на тешките метали). K_F претставува индикатор за адсорпциониот капацитет. Колку е поголем максималниот капацитет на адсорбентот, толку вредноста на K_F е поголема. $1/n$ е мерка за интензитетот на адсорпција.

Langmuir – Freundlich-овиот модел или **Sips**-овата изотерма е комбинирана форма од **Langmuir**-овиот и **Freundlich**-овиот израз, изведена за предвидување на хетерогени адсорпциони системи и без ограничувањето на **Freundlich**-овиот модел за зголемување на концентрацијата на адсорбатот. При ниски концентрации на адсорбатот, преминува во **Freundlich**-овата изотерма, додека при високи концентрации се предвидува монослојна адсорпција, што е карактеристика на **Langmuir**-овата изотерма. **Langmuir – Freundlich**-овата изотерма е претставена со равенката 4:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_C \cdot C_e^{1/n}}{1 + K_C \cdot C_e^{1/n}} \quad (4)$$

каде K_C [l/mg] е параметар на **Langmuir- Freundlich**-овата изотерма.

Изотермата на **Redlich – Peterson** претставува емпириски адсорпционен модел со три параметри, кој во себе вклучува елементи и од **Langmuir**-овата и од **Freundlich**-овата изотерма. Оваа изотерма овозможува прикажување на адсорпционата рамнотежа во широк опсег на концентрации и може да се применува и за хомогени и за хетерогени системи. **Redlich – Peterson**-овата изотерма го има следниот израз:

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + A \cdot C_e^\beta} \quad (5)$$

K_{RP} [l/g] е Redlich – Peterson-ова константа која може да се определи по пат на проба и грешка при што треба да даде највисока вредност за коефициентот на корелација, или се определува со примена на соодветен модел за фитовање. A [l/mg] и β се параметри на оваа изотерма.

1.3. Адсорпциона кинетика

Покрај познавањето на адсорпционата рамнотежа, значајно е да се определи механизмот на адсорпција во испитуваниот систем. Со цел да се удврди механизмот на адсорпција и потенцијалниот степен кој ја контролира брзината на адсорпција кој вклучува пренос на маса или хемиска реакција, неопходно е да се изврши определување на кинетиката на адсорпциониот процес. Адсорпционата кинетика зависи од својствата на адсорбентот и на адсорбатот и од експерименталните услови: температура, рН на средината, почетната концентрација на адсорбатот, количеството на адсорбентот, големината на честиците, брзината на мешање. За определување на редот на реакција и константата на брзина на размена на честиците на адсорбатот (јоните на тешките метали) помеѓу растворот и адсорбентот, се применуваат различни кинетички модели: I и II ред, псевдо I и псевдо II ред и кинетичкиот модел на Elovic.

Равенката за кинетика од I ред на реакција за адсорпциониот систем цврсто тело-течноста се изразува како:

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_1 C_t \quad (6)$$

каде C_t [mg/l] е концентрација на металот во растворот во дадено време t [min], а k_1 [min⁻¹] е константа на брзина на реакција од I ред.

Со интегрирање на равенката (6) за гранични услови кога $t = 0$ до $t = t$ и $C_t = C_0$ до $C_t = C_t$, се добива линеарниот облик на равенката:

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_1 t \quad (7)$$

Кинетичкиот модел за реакција од II ред се опишува со следната равенка:

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_2 C_t^2 \quad (8)$$

каде k_2 [l/mg·min] е константа на брзина на реакција од II ред.

Со интегрирање на равенката (8) при истите гранични услови како кај реакцијата од I ред, ќе се добие следниот линеарен облик:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (9)$$

Равенката за кинетичката реакција од псевдо I ред е следната:

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

каде q_t [mg/g] претставува адсорбирано количество на метален јон на единица маса од адсорбентот во дадено време t [min], а k_1 [min⁻¹] е константа на брзината на адсорпција од псевдо I ред.

Со интегрирање на оваа равенка при следниве гранични услови: $t = 0$ до $t = t$ и $q_t = 0$ до $q_t = q_t$, се добива линеарниот облик на равенката (10):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (11)$$

Кинетиката на адсорпција може да се опише и со кинетичкиот модел од псевдо II ред, кој се изразува со следната равенка:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

каде k_2 [g/mg·min] е константа на брзина на реакција од псевдо II ред.

Интегрирајќи ја равенката (12) за граничните услови дадени кај реакцијата од псевдо I ред, се добива линеарниот облик:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (13)$$

Константата на брзина на адсорпција од псевдо II ред се користи за да се пресмета почетната брзина на адсорпција, h [mg/g·min], со примена на равенката:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (14)$$

при што равенката (13) го добива следниот облик:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{h} \quad (15)$$

Кинетичкиот модел на Elovic може да се прикаже на следниот начин:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (16)$$

каде α [mg/g·min] е почетна брзина на адсорпција, а β [g/mg] е десорпциона константа. Равенката (16) се поедноставува за $\alpha\beta \gg t$ и гранични услови $t = 0$ до $t = t$ и $q_t = 0$ до $q_t = q_t$ и го добива следниот облик:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (17)$$

Глава 2

2. ТИПОВИ СОРБЕНТИ

Постојат повеќе методи за отстранување на јоните на тешките метали од водените системи [27]. Најчесто применувани методи се: хемиско таложење, мембрански процеси, електродијализа и адсорпција [28-34]. Повеќето од овие методи се значително скапи или неефективни кога се работи со многу ниски концентрации на тешки метали растворени во голем волумен на раствор. Од сите овие предложени постапки, адсорпцијата е најчесто применувана и се смета за ефективен, ефикасен и економичен метод за прочистување на отпадните води. Процесот на адсорпција овозможува флексибилност во дизајнот и текот на постапката и дава ефлуент, кој после третманот на адсорпција, е со висок квалитет. Бидејќи адсорпцијата може да биде реверзибилна, адсорбентите можат да се регенерираат со соодветни процеси на десорпција и повторно да бидат употребени.

Како адсорбенти за отстранување на тешките метали од водените системи се применуваат повеќе материјали, како што се: глина, zeoliti, активен јаглен, перлит, метални оксиди, отпадни нуз-производи од земјоделската и прехранбената индустрија, биосорбенти и во поново време наноматеријали, како графен и јаглеродни наноцевки.

Глинените минерали имаат типични својства, голема специфична површина, висок капацитет на катјонска измена, хемиска и механичка стабилност и слоевата структура, кои ги прават добри адсорбенти. Тие наоѓаат широка примена за адсорпција на сите видови на полутанти од големи волумени на водени раствори. Постојат многу студии кои се фокусирани на адсорпцијата на јоните на тешките метали врз глина. Hamdy ја испитувал адсорпцијата на Zn и Pb врз природен глинен минерал и го увидел влијанието на pH и на количеството на употребена глина врз адсорпцијата. Најдобро отстранување на јоните на Zn и Pb имало при pH 5 и 8 g глина како адсорбент [35]. Sdiri et al., тестирале природен глинен материјал од Тунис како адсорбент за отстранување на бакар и цинк од водени единечни и бинарни системи. Резултатите покажале дека добри адсорпциони капацитети можат да се достигнат при следниве работни услови: време на контакт 60 мин., pH 6 и концентрација на адсорбент 1g/L на температурата од 25 °C. Глината покажала подбар адсорпционен потенцијал за отстранување на Zn(II) отколку за Cu(II) јоните [36]. До ист заклучок, дека природниот глинен минерал може да се користи како ефективен адсорбент за отстранување на бакарот и цинкот од водени раствори, дошле и Veli и Alyuz [37]. Al-Degs et al., утврдиле дека

природната глина од Јордан која се состои од силикатни и карбонатни минерали е ефективен адсорбент за отстранување на $Zn(II)$, $Pb(II)$ и $Co(II)$ јоните од водени раствори [33]. Покрај испитувањата кои се вршени врз природните минерали, многу истражувања се фокусирани на модифицираните минерали. Постојат повеќе обиди за подобрување на квалитетот и карактеристиките на глинените материјали преку нивна модификација со различни техники. Зголемување на адсорпциониот капацитет и на афинитетот кон металните јони, во споредба со природните минерали, покажале *Unuabonah* и неговите соработници испитувајќи ја адсорпцијата на $Pb(II)$ и $Cd(II)$ врз каолинит модифициран со натриум тетраборат [38], а *Wu et al.*, ги утврдиле подобрените својства на Fe-монтморилонит во однос на нетретираниот монтморилонит при отстранување на кадмиумот од водени раствори [34]. Ефикасноста на природниот и киселинско активиран глинен минерал во отстранувањето на Pb^{2+} јоните, ја испитувале *Mabrouk* и *Mourad*. Тие користеле два природни материјали со ознаки RGC и RRC, на кои извршиле киселинско активирање со 6M H_2SO_4 со механичко мешање за време од 4h, на температура од 75°C (AGC и ARC). По модификацијата, минералите покажале подобрени адсорпциони својства, односно се зголемиле адсорпционите капацитети за Pb^{2+} јоните, кои изнесуваат: 25,44 mg/g и 40,75 mg/g за RGC и неговата модифицирана форма AGC и 17,84 mg/g и 27,15 mg/g за RRC и ARC, соодветно [39].

Бентонитот припаѓа на групата на глиненни минерали. Има типична слоеста силикатна структура која се состои од два силикатни тетраедарски слоеви со централен октаедарски слој. Меѓуслојниот простор е лесно достапен за водата и други поларни течности. Бентонитот има висок капацитет на катјонска измена што се должи на присуството на хидратирани катјони, Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и др, на меѓуслојните површини, и овие катјони лесно можат да бидат заменети со јони на тешки метали.

Постојат многу истражувања кои се однесуваат на употребата на природни или модифицирани бентонити во третманите за прочистување на водени системи од тешки метали. *Melichova* и *Hromada* го користеле природниот бентонит од Леисковац (Словачка) како ефективен адсорбент за адсорпција на Pb^{2+} и Cu^{2+} јоните од водени раствори. Тие утврдиле дека адсорбираното количество на метални јони се зголемува со зголемување на pH вредноста на растворот, со зголемување на почетната концентрација на метални јони и времето на контакт, додека количеството на Pb^{2+} и Cu^{2+} јоните адсорбирани на единица маса од адсорбентот, се намалува во рамнотежните услови со зголемување на количеството на употребен бентонит. Експерименталните податоци подобро се совпаѓале со *Langmuir*-овата отколку со *Freundlich*-овата изотерма. Адсорпциониот капацитет на испитуваниот

природен бентонит е поголем за Pb^{2+} отколку за Cu^{2+} јоните и изнесува 32,7 mg/g и 11,3 mg/g, соодветно [22]. Дека со зголемување на pH вредоста на растворот од 1 до 4 се зголемува и степенот на адсорпција на $Pb(II)$, утврдиле и Inglezakis et al., кои ја испитувале способноста на природниот зеолит - клиноптиолит и на природниот бентонит за отстранување на јоните на олово од водени системи. Нивните резултати покажале дека бентонитот е поефикасен адсорбент за отстранување на $Pb(II)$ отколку зеолитот и дека под истите работни услови степенот на отстранување со бентонитот бил 100%, а со примена на зеолитот само 55% [40]. Истиот заклучок, за поголемата ефикасност на бентонитот во однос на зеолитот при отстранување на јоните на кобалт и никел, го извеле и Al-Dwairi и Al-Rawajfeh [41]. Vega и соработниците ја испитувале адсорпцијата на тешките метали Cu, Co, Ni, и Zn врз два типа на бентонит од Перу, применувајќи еднометални, двометални, триметални и четириметални раствори. Ефектот на конкуретноста на јоните во повеќеметалните раствори, за адсорпционите места на површината на бентонитот, има многу мало значење при ниски концентрации на растворите. Кај 0,001 M раствори процентот на адсорпција е многу висок (дури и кај четириметалните раствори Cu-Co-Ni-Zn) и има вредност над 90% за секој метал. До намалување на степенот на адсорпција дошло при намалување на pH на растворот [42]. Користејќи го природниот бентонит од Мароко како адсорбент за јоните на истите тешки метали (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+}) од водени раствори, Ghormi et al., дошле до истиот заклучок дека при пониски pH вредности се намалува адсорбираното количество на метални јони. При исти, оптимални, услови на адсорпција бил утврден следниов ред на адсорпција на тешките метали врз бентонитот: $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$ со адсорпциони капацитети од 28,88 mg/g, 20,50 mg/g, 17,05 mg/g и 13,85 mg/g, соодветно [21]. Главна цел на Al-Jlil била да се отстранат тешките метали Cu, Co, Zn, Pb, As, Cd и Cr од индустриски отпадни води со адсорпција со примена на природниот локален бентонит од Саудиска Арабија. Минималнта ефикасност на отстранување на металните јони била 97% и со тоа било покажано дека бентонитот има добар потенцијал за прочистување на индустриски отпадни води од тешки метали преку адсорпција [43]. Истиот автор во друга статија, извршил карактеризација на природен бентонит од Саудиска Арабија и му ја испитувал способноста за адсорпција на бакар и никел од отпадна вода на различни температури. Покажал дека адсорпциониот капацитет на бентонитот расте со зголемување на температурата и изнесува 13,22 mg/g за Cu^{2+} и 9,29 mg/g за Ni^{2+} , на температура од 20 °C [44].

Многу често за подобрување на адсорпционите својства на природниот бентонит се врши негова модификација со примена на соодветни хемиски или термички третмани. Кауа и Oren ги испитувале адсорпционите својства на

природен бентонит и на бентонит збогатен со Na, за адсорпција на Zn^{2+} при различни pH вредности и различни почетни концентрации на металниот јон. Бентонитот збогатен со Na покажал многу подобри адсорпциони карактеристики од природниот бентонит [45]. Al-Shahrani ги испитувал адсорпционите карактеристики на киселинско активиран бентонит за отстранување на јоните на никел од отпадни води, при различни оперативни параметри како време на контакт, pH на растворот, количина на адсорбент и почетна концентрација на металот. Активацијата на бентонитот била извршена со 15%-на сулфурна киселина, на мешалка, при температура на вриење, за време од 90 минути. Утврдено е дека со зголемување на pH на растворот од 2 до 9, адсорпцијата на никел се зголемила од 70 до 100 %. Максималниот адсорпционен капацитет на модифицираниот бентонит за адсорпција на Ni^{2+} јоните, пресметан со Langmuir-овата равенка изнесувал 47,62 mg/g [46]. Монослојните адсорпциони капацитети, пресметани со примена на адсорпционата изотерма на Langmuir, при адсорпција на Pb(II) за природен бентонит, киселинско активиран со 2M H_2SO_4 со мешање 3h на 90 °C и бентонит обложен со манган оксид, ги имаат следните вредности: 16,70, 8,92 и 58,88 mg/g, соодветно [47]. Neto et al., користејќи неколку техники: XRF, TG и DTA, XRD, BET и SEM, ги анализирале физичко-хемиските карактеристики на бентонит модифициран со калцинирање, киселинско активиран и третиран со натриум. Покрај останатите промени кои се јавуваат кај активираниот бентонити, третманот со натриум хлорид покажал најдобри резултати во однос на отстранувањето на јоните на никел и бакар [48]. Многу истражувачи во своите трудови покажале дека се подобруваат адсорпционите својства на бентонитот за отстранување на јоните на тешките метали на олово, кадмиум, бакар и хром при вршење на киселинска, термичка и комбинирана киселинско-термичка активација на природниот бентонит [49,50,51].

Зеолитите се микропорозни алумосиликатни минерали. Во својата структура содржат катјони како Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и други кои лесно можат да бидат заменети со други катјони од растворот со кој се во контакт. Високиот јоно-изменувачки капацитет, големата специфична површина како и нивната релативно ниска цена на чинење, ги прават зеолитите атрактивни адсорбенти за отстранување на тешките метали од водени системи. Ghasemi et al., ги испитувале адсорпционите карактеристики на природен зеолит од клиноптиолит тип при тоа користејќи еднометални, двометални и триметални раствори со различни почетни концентрации на јоните на Pb, Cd и Zn. Експерименталните податоци за трите метали покажале значително големо совпаѓање со Freundlich-овата и со Langmuir-овата изотерма. Утврдено било дека испитуваниот зеолит има најголем адсорпционен капацитет и јачина на

сврзување за јонот на оловото, потоа за цинкот, а најмали за јонот на кадмиум [52]. До слични резултати дошол и Sabry со своите соработници кои, исто така, ја испитувале адсорпционата способност на природен зеолит - клиноптиолит. Зеолитот адсорбирал околу 32, 75, 28, 99 и 59% од јоните на тешките метали Cd, Cu, Ni, Pb и Zn, соодветно. Според процентот на адсорпција, селективноста на зеолитот во однос на испитуваните метали е со следноив редослед: Pb > Cu > Zn > Cd > Ni [53]. Ефектот на отстранувањето на тешките метали на Ni(II) и Cr(VI) од водени раствори со примена на природен зеолит при различни оперативни параметри, како што се почетна концентрација на тешките метали, количеството на адсорбент и pH вредноста, е објаснет во статијата на Salunkhe и Raut [54]. При тоа тие покажале дека степенот на адсорпција и за Ni(II) и за Cr(VI) се зголемува со зголемување на количеството на адсорбент (зеолит) како и со зголемување на pH вредноста на растворите, а се намалува со покачување на почетната концентрација на металните јони. Зеолитот покажал подобри адсорпциони резултати за Cr(VI) јони. Silvio и Jorge направиле споредба на адсорпционата моќ на природниот зеолит од Чиле и на активиран зеолит. Модификацијата на зеолитот ја вршеле третирајќи го природниот зеолит со NaCl, NaOH, Na₂CO₃ и NH₄Cl. Резултатите покажале дека активацијата на зеолитот доведува до зголемување на неговата адсорпциона ефикасност и тоа од 0,26 meq Mn⁺²/g за природниот зеолит до 0,67 meq Mn⁺²/g при активација со NH₄Cl, 0,72 meq Mn⁺²/g со Na₂CO₃, 0,76 meq Mn⁺²/g со NaOH до највисоки 0,77 meq Mn⁺²/g кога зеолитот е активиран со NaCl [55].

Активниот јаглен, како адсорбент, наоѓа широка примена во третманите на прочистување на водите и отпадните води од неоргански и органски загадувачи. Поради големите волумени на микропорите и мезопорите, што доведува до голема специфична површина, активните јаглени често се користат за отстранување на јоните на тешките метали. Активниот јаглен може да се добие од лесно достапните материјали, како што се јаглен, дрво, кокосови лушпи и голем број на други отпадоци од земјоделството. Употребувајќи серија на адсорпциони процеси, од страна на Kouakou et al., била испитувана примената на комерцијален активен јаглен од аспект на неговата способност за отстранување на јоните на цинк и железо од моделни раствори и индустриска отпадна вода. Било утврдено дека за адсорпција на цинк и железо врз активниот јаглен, може да се примени Langmuir-овиот модел и резултатите покажале дека степенот на отстранување на овие метали изнесува околу 70% [56]. Bernard и Jimoh во еден труд и Bernard и останатите соработници во друг труд, покажале дека како добар адсорбент за прочистување на отпадните води од јоните на Pb(II), Fe(II), Cu(II) и Zn(II) може да се примени активниот јаглен добиен од кора од портокал и активен јаглен добиен од лушпи од кокос [57, 50].

Додека пак **Kongsuwan** со соработниците покажал дека и активниот јаглен добиен од кора од еукалиптус е добар атсорбент за јоните на бакар и олово [58]. Активниот јаглен добиен од отпадоци од маслената индустрија се покажал како добар атсорбент за отстранување на **Cd(II)** и **Ni(II)** јоните од отпадните води. **Nema** и **Srinivasan** со примена на **Langmuir**-овата изотерма ги пресметале атсорпционите капацитети на овој активен јаглен и ги добиле вредностите **54,95 mg/g** за **Ni(II)** и **23,70 mg/g** за **Cd(II)** при оптимална **pH** вредност **7** и на **30°C** [59]. За подобрување на атсорпцијата и намалување на цената, како ефективни атсорбенти на тешките метали можат да се користат композити на активниот јаглен [60,61].

Металните оксиди кои се користат како атсорбенти за тешките метали се: оксидите на манган, оксидите на железо, **TiO₂**, **γ-Al₂O₃** и др. **O'Reilly** и **Hochella** ја мереле и споредувале атсорпцијата на **Pb(II)** врз природни и синтетички оксиди на **Mn** и **Fe** [62]. За атсорпција на **Ni(II)** јоните од природни и индустриски отпадни води, **Debnath et al.**, како атсорбент применувале хидратиран титаниум оксид со нано структура [63]. **Nano** и **Stathmann** користеле колоидни **TiO₂**, **γ-AlOOH** и **γ-Al₂O₃** како хидратирани оксиди за атсорпција на **Fe(II)** јоните [64]. **Ming** и колегите направиле преглед кој се фокусира на подготовката на метални оксиди со нано димензии и тоа железо оксид, манган оксид, алуминиум оксид, титаниум оксид, магнезиум оксид и цериум оксид, нивните физичко-хемиски карактеристики, атсорпционите карактеристики и механизми и нивната примена во отстранување на јоните на тешките метали [65].

Перлитот е неоргански материјал кој наоѓа широка примена во отстранување на тешки метали и други полутанти од водените системи. Перлитот претставува аморфно вулканско стакло со релативно висока содржина на вода. При загревање на високи температури, перлитот има способност да се експандира со што станува ултра лесен материјал. Специфичните карактеристики и релативно ниската цена на чинење, му овозможуваат на перлитот да има широка комерцијална примена, а исто така го прават и соодветен атсорпционен материјал за отстранување на тешките метали и други контаминенти од водени системи. Во поглавјето 2.2 ќе биде даден поопширен преглед за својствата и примената на перлитот и неговите модифицирани форми како атсорбент на тешки метали.

Биосорпцијата претставува релативно нова постапка за отстранување на контаминентите од водени ефлуенти и нејзините главни предности во споредба со конвенционалните методи се: ниската цена на чинење, висока

ефикасност, минимизирање на хемискиот и биолошкиот отпад, регенерирање на биосорбентите и можноста за повторна употреба (обновување) на металите. Биосорбенти кои се користат за отстранување на тешките метали од водени системи се: бактерии, фунги, алги, индустриски отпад, земјоделски производи, отпадоци и нуспроизводи [66,67]. Генерално, сите видови на биоматеријали покажуваат добри биосорпциони капацитети за сите типови на метални јони [68]. Постојат голем број на испитувања за биосорпција на метали со користење на исушени зелени морски алги како атсорбенти: биосорпција на Cu^{2+} и Zn^{2+} [69], атсорпција на Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} јоните [70], а El-Sikaily et al., ја испитувале биосорпцијата на хром од отпадни води [71]. Постојат и различни видови на фунги кои се применуваат како биосорбенти за тешките метали: *Aspergillus nige*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Rhizopus arrhizus* и др [72, 73, 74]. Guo et al., ја испитувале атсорпцијата на Pb(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) , и Ni(II) јоните врз лигнин изолиран од црна течност, отпаден продукт од индустријата за хартија, и откриле дека афинитетот на лигнинот кон металните јони е по следниот редослед: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)}$ [75]. Во своето истражување Wan и соработниците составиле богата листа од растителни отпадоци како атсорбенти: лушпи од ориз, пилевина, отпад од шеќерна трска, отпадоци од овошје, плевел и др. Дел од овие атсорбенти покажале добри атсорпциони капацитети за Cd , Cu , Pb , Zn и Ni [76]. Chojnacka покажала дека лушпите од јајце поседуваат релативно голем атсорпционен капацитет за Cr(III) јоните. Степенот на атсорпција на лушпите од јајца се зголемувал со зголемување на нивната количина, со зголемување на концентрацијата на јоните на хром и со покачување на температурата [77]. Kumita et al., ја испитувале атсорпцијата на јоните на шестовалентниот хром, Cr(VI) , со примена на искористени листови од црн чај како атсорбент. Утврдиле дека најдобри атсорпциони резултати се постигнуваат при следните работни услови: почетната концентрација на Cr(VI) јоните да биде помала од 150 mg/l ; рН на растворот да се движи од 1,54 до 2,00 и температурата да биде пониска од $50 \text{ }^\circ\text{C}$ [78]. Дека атсорбентите подготвени од остатоци од чај имаат добар потенцијал за отстранување на тешки метали, покажале Shaikh et al., кои добиле 92,5% атсорпција на арсенот при рН 7, Alkrokpodion и соработниците кои ја испитувале атсорпцијата на јоните на никел од водени системи, како и Lokendra и Mukesh чии експериментални резултати покажале максимален процент на атсорпција на јоните на никел од 94%, и 89% и 90% за бакар и цинк, соодветно [79, 80, 81]. И отпадоците од кафе можат да бидат погоден биосорбент за отстранување на тешките метали. При атсорпција на Cu(II) и Cr(VI) јоните, George добил максимални атсорпциони капацитети на отпадокот од кафе од 70 mg/g за Cu(II) и 45 mg/g за Cr(VI) . Овој материјал како атсорбент можел да се реупотребува во десет циклуси на атсорпција-десорпција, што

укажува на голема економска исплатливост [82]. Како и кај другите видови атсорбенти, така и кај биосорбентите, соодветен третман на модификација, може да ги подобри нивните атсорпциони својства. Тешките метали Cr(III), Cu(II) и Zn(II) биле отстранети од отпадни води со користење на отпадоци од морков третирани со HCl. Според Nasernejad и неговите соработници максималните атсорпциони капацитети биле 45,09 mg/g, 32,74 mg/g и 29,61 mg/g за Cr(III), Cu(II) и Zn(II), соодветно [83]. Кај хемиски модифицирани семки од маслинки, при атсорпција на јони на кадмиум, со примена на Langmuir-овиот модел, бил пресметан атсорпционен капацитет од 49,3 mg/g [84]. Атсорпција на двовалентните јони на тешките метали Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, и Pb²⁺, врз кори од банана и портокал третирани со киселина, HNO₃, и база, NaOH, била изведена од страна на Annadurai и колегите. Генерално, атсорпционите капацитети, за двата атсорбента, се намалуваат по следниот редослед Pb²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Cu²⁺ > Co²⁺. Корите од банана покажале повисоки атсорпциони капацитети за сите метални јони отколку корите од портокал и тоа: 7,97 (Pb²⁺), 6,88 (Ni²⁺), 5,80 (Zn²⁺), 4,75 (Cu²⁺) и 2,55 mg/g (Co²⁺) за кора од банана, а со примена на кора од портокал дибиеби се вредностите: 7,75 (Pb²⁺), 6,01 (Ni²⁺), 5,25 (Zn²⁺), 3,65 (Cu²⁺) и 1,82 mg/g (Co²⁺). Подобри атсорпциони капацитети се добиени при киселинска модификација на корите, потоа следува алкалната модификација, а најмали капацитети при отстранување на испитуваните јони на тешки метали покажале корите кои биле третирани само со вода [85].

Освен горенаведените биосорбенти и лушпите од кикирики, како отпадок од замјоделската и прехранбената индустрија, присутни во изобилство, наоѓаат широка примена во процесите на отстранување на тешките метали и други контаминенти од отпадни води. Голем број автори во своите статии ги анализираат атсорпционите способности на лушпите од кикирики или некоја нивна модифицирана форма за отстранување на јоните на тешките метали од различни водени системи, а подетален литературен преглед е даден во делот 2.3.

Покрај досега споменатите конвенционални материјали кои се употребуваат како атсорбенти за отстранување на тешките метали од водени системи, за прочистување на отпадните води, во поново време, се поширока примена наоѓаат наноматеријалите, а особено оние на база на јаглерод, како јаглеродни наноцевки и графен.

За да се применуваат како атсорбенти за отстранување на тешките метали од отпадните води, наноматеријалите треба да ги задоволуваат следните критериуми: 1) не треба да бидат токсични; 2) треба да имаат релативно високи атсорпциони капацитети и селективност при ниски

концентрации на полутантите; 3) атсорбираните полутанти терба лесно да се отстрануваат од површината на нано сорбентите; 4) атсорбентите треба постојано да можат да се рециклираат [86]. Во последните години, развојот на нанотехнологиите и науката за наноматеријали, покажал извонреден потенцијал за санација на проблемите во животната средина [87,88]. Досега, за отстранување на тешките метали од водени системи, проучувани се различни наноматеријали, како јаглеродни наноцевки, композитни материјали на база на јаглерод, графен, нанометали или метални оксиди, полимерни сорбенти, и резултатите покажале дека овие материјали имаат висок атсорпционен капацитет.

Последните децении, наноматеријалите на база на јаглерод, поради нивната нетоксичност и високиот атсорпционен капацитет, наоѓаат широка примена во полето на отстранување на тешките метали [89]. Со развојот на нанотехнологијата, се синтетизираат јаглеродни наноцевки и графен и се користат како наносорбенти.

Јаглеродните наноцевки, (CNTs), откриени од Iijima [90] биле нашироко проучувани, поради своите одлични својства и апликативни можности. Како релативно нови атсорбенти, поради своите уникатни структурни, електронски, полупроводнички, механички, хемиски и физички својства, наоѓаат широка примена за отстранување на тешките метали во третманите на отпадните води. Јаглеродните наноцевки се поделени во две групи, и тоа, еднослојни (SWCNTs) и повеќеслојни (MWCNTs).

Krystyna и Michal ги дале предностите и ограничувањата на атсорпцијата на тешките метали врз активен јаглен, јаглеродни наноцевки и вметнати јаглеродни магнетни наночестички. Атсорпционите испитувања ги базирале на атсорпција на јоните на Co^{2+} и Cu^{2+} . Резултатите покажале дека јаглеродните наноматеријали имаат значително поголема атсорпциона ефикасност за двата метални јони, во споредба со активниот јаглен [91].

За подобрување на атсорпционите капацитети, јаглеродните наноцевки се модифицираат преку оксидација, комбинирајќи ги со други метални јони или метални оксиди и спојување со органски соединенија [92, 93, 94].

Атсорпционите капацитети на нетретираните CNTs, за металните јони, се релативно мали, но значително се зголемуваат после оксидација со HNO_3 , H_2O_2 и KMnO_4 . Li со своите соработници извршил оксидација на CNTs со HNO_3 , H_2O_2 и KMnO_4 и добил зголемување на атсорпционите капацитети за атсорпција на Cd(II) јоните, во споредба со атсорпциониот капацитет на нетретираните јаглеродни наноцевки кој изнесувал 1,1 mg/g. По оксидацијата, атсорпционите капацитети биле 2,6; 5,1 и 11,0 mg/g за H_2O_2 , HNO_3 и KMnO_4 оксидираните CNTs, соодветно [95]. На ист начин, киселинска активација со

HNO_3 , H_2O_2 и KMnO_4 на повеќеслојни јаглеродни наноцевки, извршиле и Akbar и Parviz и ги испитале нивните адсорпциони карактеристики за адсорпција на јони на олово и бакар од водени раствори. Резултатите покажале дека адсорпционите капацитети на оксидираните MWCNTs се значително подобри. Тоа произлегува од зголемувањето на бројот на функционалните групи кои содржат кислород, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ или $-\text{C}=\text{O}$, на површината на CNTs, кои можат да реагираат со Pb^{2+} и Cu^{2+} и да формираат соли или комплекси [96]. Di et al., во своите трудови покажале дека оксидираните јаглеродни наноцевки имаат висок адсорпционен капацитет и голема ефикасност во отстранувањето на Pb(II) , Cd(II) и Cr(VI) јоните од вода [97]. Rao et al., направиле преглед на повеќе публикации кои го испитувале отстранувањето на двовалентните метални јони (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) од водени раствори, користејќи различни видови на јаглеродни наноцевки. Биле испитани и влијанијата на повеќе фактори врз ефикасноста на адсорпцијата: pH на растворот, почетната концентрација на металните јони, количеството на адсорбентот, времето на контакт. Адсорпционите капацитети на металните јони на различните CNTs го имаат следниот редослед: $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Утврдено е дека јаглеродните наноцевки претставуваат адсорбенти кои ветуваат широка примена за заштита на животната средина [98]. Anna и Krystyna ги примениле јаглеродните наноцевки како адсорбенти за отстранување на двовалентните метални јони на Cu, Co, Zn, Mn и Pb. За процесите на адсорпција биле користени нетретирани јаглеродни наноцевки, CNTs потопени во HNO_3 на собна температура за време од 12 часа, и CNTs третирани со HNO_3 на 400K за време од 2 часа. При pH на растворот 9, афинитетот на CNTs кон металните јони е следниот: $\text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Co(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mn(II)}$ [99]. Добри резултати дала статијата на Yan et al., која покажала дека MWCNTs третирани со азотна киселина, успешно ги отстрануваат металните јони и од повеќе-компонентен систем. Максималните адсорпциони капацитети, пресметани со примена на равенката на Langmuir, за адсорпциони изотерми за поедините јони, биле 97,08 mg/g за Pb^{2+} , 24,49 mg/g за Cu^{2+} and 10,86 mg/g за Cd^{2+} . Адсорпционите испитувања за конкурентниот, повеќе-компонентниот систем, покажале дека афинитетот на MWCNTs кон трите метални јони е: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ [100]. Адсорпционите карактеристики на оксидираните повеќеслојни јаглеродни наноцевки, при адсорпција на Pb(II) јоните од водени системи, биле испитувани како функција од времето на контакт, pH на растворот, јонската сила, присуството на други јони и количеството на адсорбентот [101]. Резултатите укажуваат дека адсорпцијата на Pb(II) јоните врз оксидираните MWCNTs е силно зависна од pH вредноста, а не зависи од јонската сила и од типот на присутните јони. Оксидираните повеќеслојни јаглеродни наноцевки, биле, исто така, применети и за адсорпција на Ni(II) јоните од водени раствори.

Добиените резултати на Chen и Wang покажале дека врз адсорпцијата на Ni(II) големо влијание има рН на растворот и количината на употребен адсорбент (оксидираните MWCNTs), а во помала мера влијае јонската сила. Адсорпционата рамнотежа била постигната за 40 минути [102].

Во иднина, јаглеродните нанотевки ќе можат да се произведуваат во големи размери, со примена на соодветни методи кои ќе ја намалат нивната цена на чинење, и со тоа ќе се зголеми нивната примена како адсорбенти, за заштита на животната средина.

Графенот е друг вид на јаглероден наноматеријал кој се применува како адсорбент за отстранување на тешките метали од водени системи. Графенот се состои од еден или неколку атомски слоеви графит и поседува специјална дводимензионална структура и добри механички и термички својства. Повеќе околу својствата и примената на графенот и неговите модифицирани форми како адсорбенти за тешки метали ќе биде дадено во следната секција.

2.1. Графен и негова примена во адсорпција на тешки метали

Првиот материјал кој спаѓа во групата на дводимензионални (2D) кристални материјали, е графенот, едноатомски слој на јаглеродот. Иако научниците знаеле за постоењето на дводимензионален кристал, тенок колку еден атом, никој практично не можел да најде начин да го одвои од графитот. Тоа било така се до 2004 година, кога двајца научници од Универзитетот во Манчестер, а по потекло од Русија (Andre K. Geim и Konstantin S. Novoselov) успеале да го изолираат графенот, да го идентификуваат и да ги откријат неговите карактеристики, за што во 2010 година ја добиле Нобеловата награда за физика [103].

Графенот е тенок слој од чист јаглерод; тој е единечен, густо пакуван слој од јаглеродни атоми кои се меѓусебно поврзани формирајќи хексагонална решетка во облик на саќе. Графенот претставува алотроп на јаглеродот, со структура на рамнина од sp^2 врзани атоми, со должина на молекуларна врска од 0,142 nm. Слоеви од графен, поставени еден врз друг формираат графит со растојание меѓу рамнините од 0,335 nm [104]. Тоа што го прави графенот толку посебен е неговата sp^2 хибридизација и тенкиот меѓурамнински простор. Овие особини се тие кои му овозможуваат на графенот да сруши толку многу рекорди во однос на цврстината, спроводливоста на електрична и топлотна енергија, како и многу други.

Графенот е материјал со уникатни својства. Поради својата 2D структура графенот е единствена форма на јаглеродот (и на било кој цврст материјал) во која секој атом е достапен за реакција од двете страни. Атомите кои се наоѓаат

на краевите на слојот од графен имаат посебна хемиска реактивност. Дефектите кои се јавуваат во рамките на слојот на графенот, ја зголемуваат неговата хемиска реактивност [105]. Графенот согорува на многу ниска температура 350°C [106]. Графенот е најтенкиот материјал на светот, околу 1 милион пати потенок од човечката коса. Графенот е најцврстиот материјал на светот. Тајната на неговата цврстина лежи во стабилноста на ковалентната врска меѓу јаглеродните атоми. За раскинување на таа врска потребна е сила од 42 N/m. Тоа го прави графенот околу 200 пати поцврст од челикот, со внатрешна цврстина на затегање од 130 GPa и Јунгов модул околу 1 TPa [107]. Исто така, тој е и најлесен материјал, и тоа 1 квадратен метар од графенот има тежина од само 0,77 mg [108]. Тоа што го прави ова особено значајно е фактот дека графенот поседува и еластични својства и е способен по истегнувањето да се врати во почетната големина.

Едно од најкорисните својства на графенот е неговата висока електрична спроводливост. Јаглеродните атоми имаат 6 електрони, и тоа 2 во внатрешната и 4 во надворешната обвивка. Кај индивидуален јаглероден атом, четирите електрони од надворешната обвивка, се расположливи за создавање хемиска врска, додека кај графенот, секој атом е поврзан со три други атоми во дводимензионалната рамнина, и оставајќи само еден електрон слободен на располагање за електрична спроводливост [109]. Фактот дека електричната отпорност на графенот изнесува $1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ и е помала од онаа на среброто, елемент со најмала електрична отпорност на собна температура ($1,59 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), покажува дека графенот е материјал со најголема електрична спроводливост на денешницата [110,111].

Друго уникатно својство на графенот е неговата оптичка транспарентност. Невообичаената структура на графенот влијае на неговата интеракција со светлината. Земајќи во предвид дека графенот е тенок колку еден атом, интересен е податокот дека неговата оптичка транспарентност изнесува 97,7%, што значи дека графенот апсорбира 2,3% од светлината. Ова се должи на претходно спомнатите електронски својства, електроните се однесуваат како безтежински носители на полнеж со многу висока подвижност [109].

Транспортот на топлина низ графенот е активно подрачје на испитување кое привлекува големо внимание поради апликативниот потенцијал во областа на управување со топлина. Почетните мерења на термичката спроводливост на графенот дале исклучително висока вредност од околу 5300 W/mK, [112], во споредба со термичката спроводливост на графитот која изнесува околу 2000 W/mK на собна температура и на бакарот со вредност 12 пати пониска, 401 W/mK. Меѓутоа, поновите студии дале широк опсег на вредности за термичката спроводливост на графенот од 1500 до 2500 W/mK [113,114],

поради големата несигурност при мерењата како и промените во квалитетот и условите на производство на графенот.

Сегашните и потенцијалните апликативни можности на графенот се вчудовидувачки и можат да предизвикаат револуција во многу области.

Во медицината и биоинженерингот примената на графенот вклучува развој на биоелектрични сензори со можност за следење на нивото на гликоза, хемоглобин, холестерол и сл. Лековите ќе можат да се доставуваат до специфични целни клетки. Да се произведуваат поефикасни моќни средства за дезинфекција како и поефективна хируршка опрема. Искористувајќи ги спроводливите својства на графенот, ќе може да се произведуваат вештачки импланти кои директно ќе се поврзат со нервниот систем [115].

Графенот може да се користи за радикално подобрување на моќта на процесирање на компјутерските чипови. Во иднина ќе се произведуваат компјутери со процесори на база на графен кои ќе бидат повеќекратно помоќни од сегашните и ќе трошат помалку енергија [115].

Транспарентноста и флексибилноста на графенот, без сомнение, ќе донесат промени и во областа на електрониката. Научниците, меѓу останатите апликаци, досега експериментирале со батерии со брзо полнење, слушалки со висок квалитет, флексибилна електроника, фотосензори со подобрени својства, некршливи екрани на допир. Способноста на графенот, исклучително ефикасно да спроведува топлина и електрична енергија, исто така е применето за развој на брзополначки батерии. Прототип на паметен телефон со батерија од графен е во развој на UCLA и целосно може да се наполни за неколку секунди [115].

Графенот може да се вметнува во други материјали, како бои, полимери, метали при што се добиваат нанокмпозитни материјали со подобрени својства и пошироки можности за примена во сите области.

Од интерес на овој докторски труд е примената на графенот или неговите модифицирани форми (графен оксид, редуциран графен оксид, графен-композитни материјали) во третманите за прочистување на отпадни води. Имајќи карактеристично висока специфична површина од околу $2300 \text{ m}^2/\text{g}$, графенот има исклучителен капацитет за адсорпција на многу загадувачки материји, и со тоа може да биде експлоатиран за прочистување на воздухот, почвата и водата [116]. Со модификација на графенот, се добиваат нанокмпозитни материјали кои имаат повисоки адсорпциони капацитети и се поефикасни во отстранувањето на полутантите, вклучувајќи ги и јоните на тешките метали, од загадената животна средина. На пр. графен оксидот е нетоксичен и биоразградлив материјал кој на својата површина има соодветни функционални групи кои стапуваат во интеракција со катјони и анјони. Растворлив е во вода и формира стабилни колоидни суспензии во други

течности. Диспергиран во течност, графен оксидот покажува одлични атсорпциони капацитети и се користи за отстранување на јоните на бакар, кадмиум, кобалт, арсен и други тешки метали [117].

Графенот е дводимензионален јаглероден алотроп и привлекува голем интерес за истражување, поради неговата уникатна структура и физичко-хемиските својства. Извршени се многу испитувања врз наноматеријали базирани на графен, вклучувајќи модифициран графен, оксидиран графен, графен/полупроводнички хибриди, композити графен/метални наночестички и други. Сите овие наноматеријали ги наследуваат уникатните својства на графенот и со зголемувањето на бројот на функционалните групи или композитни наночестички на нивните површини, се подобруваат нивните перформанси.

Графенот има голема теоретска специфична површина, а графен оксидот (GO) има функционални групи, и оттука е нивниот потенцијал за примена во атсорпционите процеси. Во изминатите години, многу истражувања биле фокусирани на апликацијата на графенот и неговите композити во отстранување на полутантите од воздухот и водата. Модификацијата на графенот и графен оксидот со метални оксиди или со органски соединенија, ќе создаде различни нанокмпозитни материјали со подобрен атсорпционен капацитет и ефикасност за одделување на полутантите од загадената животна средина, вклучувајќи ги и јоните на тешките метали, како едни од најопасните загадувачи на водените системи.

Sitko et al., ги испитувале атсорпционите својства на графен оксидот (GO) кон двовалентните метални јони на бакар, цинк, кадмиум и олово. Карактеризацијата на графен оксидот, кој е добиен со оксидација на графитот со калиум бихромат, била извршена со следните техники: SEM, XRD, SPS и FT-IR. Максималните атсорпциони капацитети на јоните Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) врз GO при pH = 5, се 294, 345, 530, 1119 mg/g, соодветно. Експериментите покажале дека афинитетот на графен оксид кон металните јони е со следниот редослед: Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Zn(II) [118].

Неколку слоен оксидиран графен е синтетизиран и извршено е негово тестирање за отстранување на различни метални јони Cd²⁺ и Co²⁺, Pb²⁺ и U(VI) од водени раствори. Тие утврдиле дека функционалните групи кои содржат кислород, на површината на оксидираниот графен (GO), играат значајна улога во сорпцијата на металните јони. Атсорпцијата на Cd²⁺ и Co²⁺ јоните силно зависела од pH на растворот, а слабо од јонската сила. При pH 6 и на 30 °C, максималните атсорпциони капацитети на графен оксидот за Cd²⁺ и Co²⁺ јоните се 106,3 и 68,2 mg/g, соодветно [119]. За јоните на оловото, максималните атсорпциони капацитети на различни температури од 20, 40 и 60 °C, изнесуваат 842, 1150 и 1850 mg/g, соодветно, додека атсорпциониот

капацитет за U(VI) при рН 5 и на 20°C има вредност од 97,5 mg/g [120, 121]. Yang et al., ја испитувале интеракцијата на Cu²⁺ со графен оксид во водени раствори и увиделе дека Cu²⁺ јоните предизвикуваат слоевите на GO да формираат големи агрегати. Атсорпциониот капацитет на GO за Cu²⁺ јоните изнесува 46,6 mg/g и е повисок од атсорпционите капацитети на јаглеродните наноцевки (MWCNTs) и на активниот јаглен, кои имаат вредности 28,5 mg/g и 4-5 mg/g, соодветно [122]. До истиот заклучок дошле и Ren и неговите соработници споредувајќи ги атсорпционите капацитети на трите јаглеродни материјали (графен оксид, повеќеслојни јаглеродни наноцевки и активен јаглен) при атсорпција на Cu(II) јоните [123]. Отстранувањето на јоните на кадмиум од раствори, со примена на графен, експандиран јаглерод и повеќеслојни јаглеродни наноцевки, било испитувано од страна на Dana et al.. Тие се фокусирале на ефектите на атсорпција при пет различни времиња на контакт: 1, 3, 6, 12 и 24 часа. После интеракција од 1 час, било утврдено дека 99% од јоните на кадмиум се атсорбирале од страна на графенот. Ефектот на атсорпција кај наноцевкита бил понизок и после 1 час бил 30%, а после 24 часа време на контакт постигната е атсорпција од 50%. Најмал ефект на отстранување на Cd(II) јоните покажал експандиран јаглерод, 10%, после 24 часовна интеракција [124]. Истите автори во друг труд вршеле споредба на ефикасноста на атсорпцијана четири типови на атсорбенти: редуциран графен оксид (RGO), експандиран јаглерод, повеќеслојни јаглеродни наноцевки и магнетни честички на железо (Fe₂O₃), при атсорпција на Pb(II), Cd(II) и Cu(II). Сите атсорпциони испитувања биле изведени при рН 7, и за време на контакт од 1 мин. до 24 часа. После 24 часа време на интеракција, најдобри резултати покажале редуцираниот графен оксид и Fe₂O₃ кои целосно (100%) ги отстраниле јоните на Pb(II) и Cd(II), а 98% Cu(II) јоните. MWCNTs и експандиран јаглерод имале помала ефикасност на отстранување, и тоа: MWCNTs - 80%, 70% и 98%, а експандиран јаглерод - 78%, 56% и 84%, за Pb(II), Cd(II) и Cu(II), соодветно [125]. Во својата студија, Hou et al., синтетизирале графен оксид со примена на модифициран Hummer-ов метод и го карактеризирале материјалот преку SEM, AFM, XRD и FT-IR. Била испитана атсорпцијата на Zn(II) врз графен оксидот, како функција од рН, количеството на атсорбент, како и времето на контакт и температурата. Резултатите покажале дека погодно рН за атсорпција на Zn(II) е околу 7, а оптималната количина на графен оксид изнесува 2 mg. Максималниот атсорпционен капацитет, добиен со примена на Langmuir-овиот изотермен модел, изнесувал 246 mg/g, на 20°C [126]. Ping и колегите подготвиле мембрани од графен оксид со голем простор меѓу слоевите, и ги користеле како атсорбенти за отстранување на Cu²⁺, Cd²⁺ и Ni²⁺ јоните од водени раствори. Биле испитувани ефектите на рН, јонската сила, времето на контакт и концентрацијата на металните јони. Резултатите

покажале дека адсорпцијата на испитуваните метали врз GO мембраните во голема мера зависи од pH, а слабо од јонската сила. Адсорпциона рамнотежа била постигната за кратко време, а адсорпционите изотерми добро се совпаѓале со Langmuir-овит модел. Максималните адсорпциони капацитети за Cu^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} јоните ги имале вредностите 72,6; 83,8 и 62,3 mg/g, соодветно. Врз основа на испитувањата за циклусите адсорпција/десорпција, било утврдено дека мембраните од графен оксид можат да се регенерираат повеќе од шест пати, со мали загуби на адсорпциониот капацитет [127]. Во статијата на Zhuhong et al., тешките метали Pb(II) и Cu(II) од водени раствори, биле адсорбирани од тенок слој на графен оксид поставен во колона со песок. Со зголемување на протокот на растворот од 1 на 5 ml/min, ефикасноста на отстранување се намалила од 15,3% на 10,3% за бакарот и од 26,7% на 19,0% за оловните јони. Спротивно, зголемувањето на количината на графен оксид во колоната од 10 на 30 mg, резултира со големо покачување на ефикасноста на отстранување, особено за Pb(II) јоните, и тоа од 26,7% на 40,5%. Земајќи во предвид дека мало количество на графен оксид во колоните со песок доведува до значително зголемување на ефикасноста на елиминација на металните јони, авторите го предложиле графен оксидот како ефективен адсорпционен медиум во филтрите за отстранување на Pb(II) јоните од проточните водени системи [128].

Модификацијата на графен оксидот со органски соединенија може да ги промени површинските функционални групи, со што ќе се овозможи подобрување на адсорпцијата на различни типови на метали. Gao et al., го модифицирале графен оксидот со тиолни групи и неговата површина адсорбирала до шест пати поголема количина на Hg^{2+} јоните, во споредба со GO и активниот јаглен [129]. Madadrang et al., за модификација на графен оксидот употребиле EDTA-силан и добиле EDTA-GO, за кој утврдиле дека претставува идеален адсорбент за отстранување на Pb(II) јоните. Адсорпциониот капацитет на EDTA-GO изнесува 479 mg/g при pH = 6,8 на температура од 25°C, а само на GO при истите услови, адсорпциониот капацитет бил 367 mg/g [130]. Слична функционализација на графен оксидот со EDTA била извршена за поефикасна адсорпција на јоните на Pb^{2+} и Cu^{2+} , како и за подобрување на микробните својства во споредба со GO [131]. Била испитувана адсорпцијата на тешките метали при различни концентрации, pH и времиња на контакт. Максималните адсорпциони капацитети на GO-EDTA изнесувале 454,6 mg/g и 108,7 mg/g за Pb^{2+} и Cu^{2+} , соодветно, и овие вредности ги надминуваат капацитетите на конвенционалните адсорбенти, како што е активниот јаглен. Графен оксид-порфирин нанокмпозит бил претставен, од Rahmatollah и неговите соработници како адсорбент за отстранување на токсичните јони на животата од водени раствори. Карактеризацијата на

синтетизиранiot нанокoмпoзит била извршена со користење на FE-SEM, UV-Vis и FT-IR техниките. Според резултатите, графен оксид-порфирин композитот покажува поефикасна атсорпција на Hg(II) јоните, во однос на графен оксидот. Било утврдено дека композитот може брзо да се регенерира со раствор на EDTA и има долг век на траење [132]. Основна цел на студијата на Najafi била да ја објасни и спореди атсорпцијата на Zn(II) јоните од страна на графен оксид и функционализиран графен оксид со глицин. Амино групите на глицинот биле додадени на површината на графен оксидот. Резултатите покажале дека со зголемување на почетната концентрација на јоните на цинк, се зголемува и атсорпциониот капацитет. Атсорпциoна рамнотежа била постигната за 50 минути. Атсорпциoните процеси на Zn(II) со графен оксид и графен оксид-глицин биле изведувани на фиксна температура од 298 K и на pH 6. Со примена на Langmuir- овата атсорпциoна изoтeрма, при $C_0 = 15 \text{ mg/l}$ на Zn(II) јоните, добиени се следните атсорпциoни капацитети на GO и на GO-глицин, соодветно, 88,12 mg/g и 95,41 mg/g [133]. Со примена на модифициран Hummer-ов метод, од природен графит бил подготвен поливинилпиролidon-редуциран графен оксид (PVP-RGO) [134]. SEM и FT-IR техниките биле користени за карактеризација на добиениот материјал, кој е користен како атсорбент за отстранување на Cu(II) јоните од отпадни води. Биле испитани влијанијата на времето на контакт, како и концентрацијата на металниот јон, врз ефектот на атсорпција. Максималниот атсорпциoнен капацитет од 1689 mg/g бил постигнат за време од 10 мин. и при pH на растворот 3,5. Со тоа било заклучено дека PVP-RGO има огромен атсорпциoнен капацитет за јоните на бакарот, и тој е 10 пати повисок од максималните вредности кои до тогаш биле прикажани. Minghan et al., преку редукација на графен оксидот со ацетилацетон, синтетизирале растворлив функционален графен со подобрени својства за атсорпција на тешки метали. Морфологијата на добиениот графен била разгледувана со SEM, TEM и AFM техниките, структурните промени биле карактеризирани со Raman спектар, функционалните групи биле анализирани со FT-IR и UV-vis, а термичката стабилност на графенот била испитувана со TGA. Големата специфична површина на графенот, овозможила максимален атсорпциoнен капацитет за Cd²⁺ јоните од 49,28 mg/g, што е за 4,5 пати повисок од оној на јаглеродните наноцевки, и атсорпциoнен капацитет за отстранување на Co²⁺ јоните, 27,78 mg/g [135].

Графенот и оксидите на графенот, исто така, можат да бидат инкорпорирани со метали односно метални оксиди. Композитите кои се добиваат обично имаат специфични карактеристики и наоѓаат широка примена како ефективни атсорбенти за елиминирање на различни полутанти. Lee и Yang со хидротермална постапка синтетизирале графен оксид - TiO₂ хибрид, кој го примениле за отстранување на јони на тешки метали на цинк,

кадмиум и олово од вода. Атсорпционите капацитети на GO-TiO₂ хибрирот, после 6h и 12h на хидротермичкиот третман на 100 °C и при pH 5,6 биле соодветно, 44,8 и 88,9 mg/g за Zn²⁺, 65,1 и 72,8 mg/g за Cd²⁺ и 45,0 и 65,5 mg/g за Pb²⁺. За споредба, при истите услови на работа, графен оксидот ги имал следните атсорпциони капацитети: 30,1; 14, 9 и 35,6 mg/g за јоните на Zn²⁺, Cd²⁺ и Pb²⁺, соодветно [136]. Во својот труд Sreepred и неговите колеги опишуваат разновидни и едноставни постапки за подготовка на композити на редуциран графен оксид -метал/метален оксид. RGO-MnO₂ и RGO-Ag композитите биле разгледувани како атсорбенти за отстранување на Hg(II) јоните и покажале одлични атсорпциони капацитети и подобрени способности за отстранување на јоните во споредба со основните материјали [137]. Ren et al., синтетизирале графен/ δ -MnO₂ композит за отстранување на јоните на никел. Атсорпциониот капацитет за Ni²⁺ врз G/MnO₂ изнесува 46,6 mg/g на собна температура, и тој е 1,5 пати односно 15 пати повисок во однос на атсорпциониот капацитет на чист δ -MnO₂ односно на чист графен, соодветно. Било утврдено и дека G/MnO₂ композитот може да биде реупотребен 5 пати со висок степен на обновување од 91% [138]. Сличен експеримент извеле и Sangit et al. испитувајќи го G/ δ -MnO₂ нанокмозитот како атсорбент за отстранување на Ni²⁺ јоните. Тие увиделе дека атсорпцијата нагло расте во првите 60 минути на контакт, а дека после 120 минути веќе речиси и да нема промени во степенот на атсорпција. Врз основа на овие резултати тие заклучиле дека време на контакт од 3 часа е доволно за постигнување на атсорпциона рамнотежа. Како и претходните автори и овие потврдиле дека атсорпциониот капацитет на нанокмозитот за отстранување на Ni²⁺ јоните е поголем 1,5 и 15 пати, во споредба со капацитетите на основните материјали [139].

Од неодамна, магнетните атсорбенти привлекуваат голем интерес за примена во третманите на прочистување на води. Вметнувањето на магнетни честички во графенот и графен оксидот би требало да овозможи ефективен пристап за надминување на проблемите на одделување поврзани со графенот. Во исто време, магнетните наночестички ќе ја намалат можноста за агломерација и преуредување на слоевите на графен и како резултат на тоа ќе обезбедат поголема достапна површина и ќе го подобрат атсорпциониот капацитет. Liu et al., го користеле магнетниот Fe₃O₄/GO композит за отстранување на Co²⁺ јоните и ја испитувале атсорпционата кинетика, рамнотежа и термодинамика. Добиената вредност за атсорпциониот капацитет на композитот изнесува 12,98 mg/g и е повисока од вредноста на чист Fe₃O₄ која изнесува 6,2 mg/g [140]. Fe₃O₄/GO композитите нашле широка примена во отстранувањето на Cr(VI) јоните [141] и U(VI) јоните [142], и атсорпциониот капацитет за U(VI) јоните, изнесува 69,49 mg/g и има повисока вредност од капацитетите на повеќето испитувани материјали и наноматеријали. Споредба

на адсорпцијата на Cu(II) , Pb(II) и Cd(II) јоните, врз магнетен графен оксид (MGO), повеќеслојни јаглеродни наноцевки (MWCNTs) и активен јаглен (AC), вршеле Jin et al.,. Вредностите на максималните адсорпциони капацитети на адсорбентите, пресметани со примена на равенката на Langmuir, биле по следниот редослед $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)}$. Адсорпцијата за секој метал била пониска кога се работело со повеќе компонентен систем во споредба со едно-металните системи. Адсорпционите својства на трите употребени адсорбенти се движеле по следниот редослед $\text{MGO} > \text{MWCNTs} > \text{AC}$. За Pb(II) јоните при pH 7, адсорпционите капацитети ги имаат следните вредности: 81,49; 59,08 и 35,15 mg/g при адсорпција врз MGO, MWCNTs и AC, соодветно [143]. За подобрување на својствата, Zhang et al., синтетизирале нанокомпозит полиакрилна киселина (PAA)/GO/ Fe_3O_4 . Поради своите одлични својства, овој нанокомпозит покажал исклучително добри адсорпциони способности за отстранување на Cu(II) , Cd(II) и Pb(II) јоните, со ефикасност на отстранувањето од 85% и после 5 циклуси на употреба [144].

2.2. Перлит и негова примена во адсорпција на тешки метали

Перлитот претставува аморфно вулканско стакло со релативно висока содржина на вода и вообичаено се формира со хидратација на оксидијан (карпа која се формира со брзо ладење на вулканска лава). Перлитот е необновлив извор. Светските резерви на перлит се проценуваат на околу 700 милиони тони. Перлитот главно содржи 70-75% SiO_2 , 12-15% Al_2O_3 и во многу помал процент присутни се оксидите на натриум, калиум, железо, магнезиум и калциум. Перлитот поседува необична карактеристика за експандирање и станува порозен кога се загрева. При експандирањето, неговиот волумен може да се зголеми и до 20 пати [145]. Експанзијата се случува кога вулканската карпа брзо се загрева на високи температури (700-1200 °C) при што молекулите на водата кои се заробени во карпата преминуваат во пареа и предизвикуваат експанзија. Перлитот има густина од околу 1100 kg/m³, додека експандираниот перлит има значително помала густина, 30-150 kg/m³. Пред експанзија, вообичаено има сива боја но може да биде и зелен, кафеав, син или црвен, а по загревањето перлитот има бела боја.

Неговите уникатни карактеристики, лесен, стерилен, изолационен, огноотпорен, со ниска густина и релативно ниска цена на чинење, му овозможуваат на експандираниот перлит да има широка комерцијална примена. Во областа на градежништвото, се користи во лесни малтери, бетон и сидарски малтер, за изолација и плафонски плочи [146]. Во хортикултурата перлитот може да се користи како додаток на почвата при што поради својата висока пропустливост помага во спречување на набивањето на почвата [147].

Перлитот наоѓа широка примена во филтрацијата и се користи како алтернатива на дијатомејската земја. Популарноста на користењето на перлит како филтер медиум се зголемува значително во целиот свет. Филтрите од перлит особено се користат при филтрирање на пиво пред амбалажирање. Мали количини на перлит се користат во леарниците, за ниска изолација и во керамиката како додаток на глината. Перлитот се применува и во индустријата за експлозивни [148]. Како резултат на термичката и механичката стабилност, нетоксичноста и високата отпорност против микробиолошки напади и органски растворувачи, перлитот широко се користи во биотехнолошки апликации. Тој претставува одлична поддршка за имобилизација на биокатализатори како што се ензимите за биоремедијацијата и сензорска примена [149].

Перлитот во својата природна состојба, експандираниот перлит или одредени модифицирани форми на перлитот, можат да се користат како атсорбенти за отстранување на јоните на тешките метали или други полутанти, како што се боите, од водените ресурси [150, 151]. Бројни студии покажале дека перлитот со својата висока порозност и специфична површина, како и ниската цена на чинење во однос на други атсорбенти, има потенцијал за отстранување на тешките метали. Mohammed и неговите соработници ја испитувале ефикасноста на перлитот за отстранување на јоните на олово и кадмиум од индустриски отпадни води. Ги определиле вредностите на рН на средината, количеството на атсорбент и времето на контакт при кои добиле максимално отстранување на јоните на испитуваните тешки метали. При тоа утврдиле дека на рН = 7 ефикасноста на елиминација била речиси 100 % за олово и 97,7 % за кадмиум, со примена на 10 g/l перлит и при време на контакт од 1,5 h [152]. Атсорпционите карактеристики на експандираниот перлит при отстранување на јоните на кадмиум и никел од водени системи биле анализирани од страна на Torab-Mostaedi и неговите колеги. Тие определиле дека оптимална рН вредност за атсорпција на двата метала е 6, при што ефикасноста на отстранување на Cd(II) е 88,8% при користење на 10 g/l експандиран перлит, додека за Ni(II) со 8 g/l експандиран перлит, процентот на отстранување е 93,3. Бил определен и максималниот капацитет на експандираниот перлит, кој изнесува 1,79 mg/g и 2,24 mg/g за Cd(II) и Ni(II), соодветно. Експерименталните податоци за двата метала добро се совпаѓале со Freundlich-овата изотерма, а атсорпционата кинетика одговара на псевдо II ред на реакција [150]. Ahmet et al., користејќи го Langmuir-овиот изотермен модел ги пресметале максималните атсорпциони капацитети на испитуваниот експандиран перлит за отстранување на Cu(II) и Pb(II) јоните и добиле 8,62 mg/g и 13,39 mg/g за двата метала, соодветно. При почетна концентрација на јоните од 10 mg/l, на рН 5, време на контакт од 90 мин., на температура од

20 °C и количество на експандиран перлит од 20 g/l, биле определени максималните проценти на адсорпција, и тоа 95% за Pb(II) и 80% за Cu(II) јоните. Била испитувана и кинетиката на адсорпција и било утврдено дека адсорпциониот процес за двата метала добро ја следи кинетиката од псевдо II ред [153]. Под слични услови биле испитувани адсорпционите карактеристики на експандиран перлит при адсорпција на јоните на кобалт и олово од страна на Hamid и неговите колеги [154]. Адсорпциона рамнотежа била постигната за време од 150 мин. за јоните на кобалт и за 90 мин. за оловото, при што максималниот процент на отстранување бил 46% и 99% за Co(II) и Pb(II), соодветно. Langmuir-овит и Dubinin-Radushkevich-овиот изотермен модел покажале добро совпаѓање со експерименталните вредности за двата метала. Максималниот капацитет на експандираниот перлит бил пресметан со користење на Langmuir-овата равенка и изнесувал 1,05 mg/g за Co(II) и 6,27 mg/g за Pb(II). И во овој случај реакцијата од псевдо втор ред најдобро ја опишува адсорпционата кинетика на процесот за двата метални јони. Елиминацијата на Cu(II) јоните од индустриски отпаден исцедок со користење на експандиран перлит од Турција, ја испитувале Yuksel и соработниците [155]. Тие утврдиле најефикасно отстранување на испитуваните јони од над 90% при рН 7, со користење на 15 mg/l адсорбент, а адсорпционата рамнотежа била постигната за време од 30 мин. Биле применети кинетичките модели од псевдо втор ред, моделот на Elovic и меѓучестична дифузија, а резултатите покажале највисока вредност на коефициентот на корелација за кинетиката од псевдо II ред. Serpil во своите два труда ја испитувала адсорпционата способност на алтернативни композитни наносорбенти базирани на перлит, за отстранување на Cr(VI) јоните. Овие наносорбенти биле добиени со модификација на перлитот со α -MnO₂ (PAM) и γ -Fe₂O₃ (PGI) наночестици. Максималните адсорпциони капацитети за отстранување на шествалентниот хром изнесувале 8,64 mg/g и 7,60 mg/g за PGI и PAM, соодветно и споредбено со адсорпциониот капацитет на чистиот перлит како адсорбент на Cr(VI) овие вредности биле повисоки. Експерименталните податоци за PGI добро ја прателе изотермата на Dubinin-Radushkevich, додека Temkin-овиот изотермен модел покажал најдобро совпаѓање со експерименталните вредности на PAM. Било утврдено дека кинетичкиот модел од псевдо II ред бил соодветен за да се објасни адсорпционата кинетика на двата нанокмпозитни материјали [156, 157]. Адсорпциониот потенцијал на експандираниот перлит (EP) и на модифицираниот експандиран перлит со манган оксид (Mn-MEP) за отстранување на Sb(III) јоните бил истражуван од страна на Ahmet и соработниците. EP и Mn-MEP биле карактеризирани пред и по адсорпциониот процес со примена на FTIR и SEM техниките за анализа. Langmuir-овата равенка била употребена за пресметување на максималните адсорпциони

капацитети на материјалите при отстранување на јоните на антимон и биле добиени следните вредности: 54,4 mg/g и 76,5 mg/g за EP и Mn-MEP, соодветно, со што било потврдено зголемувањето на специфичната површина односно подобрувањето на атсорпционите карактеристики на експандираниот перлит по неговата модификација [158]. Kalyani и колегите добиле нов биосорбент со обложување на перлит со хитосан и ја покажале неговата добра атсорпциона способност за отстранување на бакар и никел од водени системи. Максималните атсорпциони капацитети на овој сорбент биле 196,07 mg/g за Cu(II) и 114,94 mg/g за Ni(II) јоните. Рамнотежните атсорпциони податоци покажале добро совпаѓање со Langmuir-овата и Freundlich-овата изотерма [159].

2.3. Лушпи од кикирики и нивна примена во атсорпција на тешки метали

Лушпите од кикирики, кои се отпад од земјоделската и прехранбената индустрија, со својот карактеристичен хемиски состав, достапноста во изобилство, ниската цена на чинење, можноста за регенерација и високата ефикасност, претставуваат потенцијална алтернатива на вообичаено користените сорбенти, за примена во процесите на отстранување на тешките метали од водени средини. За зголемување на нивната ефикасност и применливост во индустриски размери, лушпите од кикирики можат да бидат соодветно активирани или модифицирани со што се подобрува и можноста за нивна повеќекратна употреба.

Отстранувањето на шестовалентниот хром од водени системи со примена на лушпи од кикирики било испитувано од страна на Ossman и соработниците. Било определено влијанието на времето на контакт, pH на растворот и количеството на атсорбент врз атсорпциониот процес. Експерименталните податоци покажале дека 30 мин. атсорпција при pH 4 се оптимални услови за постигнување на рамнотежа. Langmuir-овата и Freundlich-овата изотерма покажале добро совпаѓање со експерименталните податоци. Кинетичкиот модел го прател псевдо I ред на реакција [160]. Елиминацијата на јоните на олово од водени раствори со примена на лушпи од кикирики и отпад од чај, ја испитувале Sarifah и колегите. Тие го испитувале влијанието на количеството на атсорбент и времето на контакт врз ефикасноста на отстранувањето на оловните јони. Притоа утврдиле дека со користење на 0,5, 1 и 1,5 g лушпи од кикирики на 100 ml раствор, процентот на отстранување на Pb(II) јоните бил 74,36, 74,57 и 74,05%, соодветно. Со зголемување на времето на контакт, двата биосорбенти покажале растечки тренд на процентот на отстранување на испитуваниот метал [161]. Monisha и

соработниците го испитувале потенцијалот на економски исплатливите природни материјали, како што се лушпите од кикирики и од банани, како биосорбенти за отстранување на токсичните јони на тешките метали на Pb, Cu, Zn и Cd. Елиминацијата на тешките метали со лушпи од кикирики се одвива по следниот редослед: $Pb > Zn > Cu > Cd$ [162]. Oliveira et al., вршеле отстранување на Cu(II), Ni(II) и Zn(II) јоните во моно и тро-компонентни системи со примена на лушпи од кикирики како атсорбенти. Извршената хемиска карактеризација на лушпите покажала висока содржина на целулоза (44,8%) и на лигнин (36,1%). Испитувано било и влијанието на рН и било утврдено дека најповолна рН вредност е меѓу 5 и 6, како за моно така и за тро-компонентниот систем. Freundlich-овиот изотермен модел најдобро ги опишувал рамнотежните експериментални податоци за сите системи, а кинетиката на атсорпција одговарала на кинетичкиот модел од псевдо втор ред. Овој труд покажал дека лушпите од кикирики имаат поголем афинитет спрема бакарот отколку кон никелот и цинкот, т.е. поголема ефикасност на отстранување на бакарот како во моно така и во тро-компонентниот систем [163]. Активниот јаглен добиен од лушпи од кикирики бил применет за атсорпција на Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} [164]. Овој материјал покажал најдобар афинитет кон јоните на олово. При исти услови процентот на отстранување на Pb^{2+} бил 98, додека за Zn^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} отстранувањето било 87, 83 и 75%, соодветно. Биле пратени кинетиката и рамнотежата на процесот и било утврдено најдобро совпаѓање на експерименталните вредности со Langmuir-овата изотерма. Исто така, во оваа студија, биле определени хемиските и физичките карактеристики на добиениот јаглен од лушпите од кикирики. Слична цел имале и Kermit и колегите кои добиениот активен јаглен од лушпите од кикирики го примениле во атсорпциониот процес за отстранување на повеќе тешки метали: кадмиум, бакар, олово, никел и цинк. Нивните истражувања покажале дека активниот јаглен од лушпите од кикирики има слични атсорпциони својства со најдобриот комерцијален активен јаглен кој е со многу повисока цена на чинење [165]. Активниот јаглен добиен од лушпи од кикирики се употребувал како материјал за атсорпција на тешки метали од индустриски отпадни води уште во деведесеттите години од минатиот век. Така, овој атсорбент бил употребен за отстранување на Cu(II) јони од страна на Periasamy и Namasivayam [166]. Истовремено авторите извршиле и споредбени анализи со комерцијален активен јаглен. Атсорпциониот капацитет на активниот јаглен добиен од лушпи од кикирики бил 65,6 mg/g и бил околу 18 пати поголем од оној на комерцијалниот активен јаглен. Истите автори една година претходно вршеле споредба на атсорпционата способност на активен јаглен добиен од лушпи од кикирики (PHC) со комерцијален активен јаглен (GAC), за отстранување на никелот од водени системи. При тоа утврдиле дека

атсорпционата рамнотежа се постигнува за време од 90 мин. кај РНС, додека кај ГАС биле потребни 300 мин. Со примена на Langmuir-овата равенка биле определени максималните атсорпциони капацитети, кои изнесувале 53,65 mg/g за РНС и 1,49 mg/g за ГАС, што покажува дека РНС е околу 36 пати поефикасен во отстранувањето на Ni(II) јоните во однос на ГАС [167]. Lucia и нејзините колеги први ја пробале атсорпционата способност на магнетно модифицирани лушпи од кикирики за елиминација на јоните на тешки метали од водени раствори [168, 169]. Во првата студија била следена атсорпција на јоните на кадмиум и цинк. Експерименталните податоци за двата метала покажале подобро совпаѓање со Freundlich-овата изотерма. Специфичната површина на магнетно модифицираните лушпи од кикирики изнесувала 9,45 m²/g. Во другиот труд, овие автори ги користеле модифицираните лушпи од кикирики за отстранување на јоните на олово и кадмиум. Атсорпциониот процес бил анализиран со примена на изотермите на Langmuir, Freundlich, Dubinin - Radushkevich и Temkin, а најдобро совпаѓање експерименталните вредности имале со Langmuir-овата изотерма. Максималните атсорпциони капацитети изнесувале 28,3 и 7,68 mg/g за Pb²⁺ и Cd²⁺, соодветно. Испитувањето на атсорпцијата во дво - метален раствор покажало намалување на атсорпционите капацитети за двата метала. Отстранувањето на јоните на кадмиум со користење на хемиски модифицирани лушпи од кикирики било испитувано од страна на Liang и Zhijun. Со примена на Langmuir-овата равенка, на температура од 25°C, бил пресметан максималниот атсорпционен капацитет на атсорбентот, 105,26 mg/g. Резултатите покажале дека кинетиката на атсорпција го прати кинетичкиот модел од псевдо II ред, а рамнотежните експериментални вредности за трите работни температури (10 °C, 25 °C и 35 °C), покажале подобро совпаѓање со Langmuir-овата отколку со Freundlich-овата изотерма [170]. За подобрување на атсорпционите својства на лушпите од кикирики за елиминација на јоните на Cd, Cu, Ni, Pb и Zn, Srinath со своите соработници извршиле нивна хемиска модификација со примена на фосфорна или лимонска киселина. Притоа, генерално, повисоки атсорпциони капацитети покажале лушпите кои биле активирани со фосфорна киселина. Ова истражување укажува на тоа дека со примена на киселинска активација на лушпите од кикирики кои претставуваат земјоделски отпад со ниска цена на чинење, можат да се добијат атсорпциони материјали со голема ефикасност за отстранување на јоните на тешките метали од водени раствори [171].

Глава 3

3. МЕТОДИ НА ИСПИТУВАЊЕ

За карактеризација на применетите адсорбенти, беа користени повеќе техники и тоа: скенирачка електронска микроскопија (SEM), трансмисиона електронска микроскопија (TEM), Raman спектроскопија, термичка анализа - TGA/DTA, определување на рН на нулто наелектризирање.

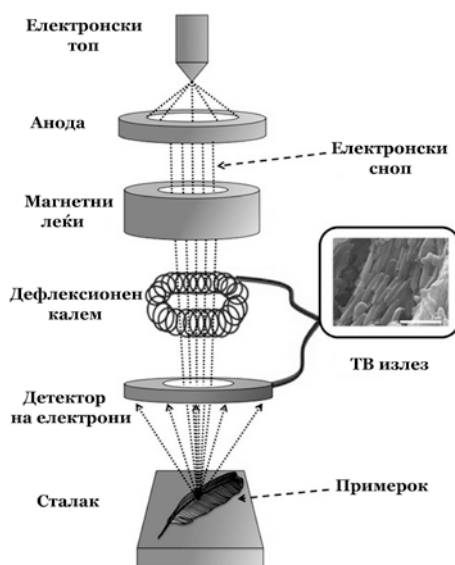
Атомската апсорпциона спектроскопија беше користена за определување на почетните концентрации на тешките метали во растворите, како и концентрациите по изведување на процесот на адсорпција.

3.1. Скенирачка електронска микроскопија (SEM)

Скенирачката електронска микроскопија користи електрони наместо светлина и создава слики со висока резолуција и високо зголемување. Електроните емитирани од волфрамова електрода, низ елетромагнетни полиња и леќи се движат кон анодата и зраците се фокусирани надолу кон примерокот во вертикална вакуум комора. Кога зраците ќе удрат во примерокот, избиените електрони се собираат во детектор кој ги конвертира во сигнал. Сигналот потоа се пренесува на екран каде се создава финалната слика [172,173].

Скенирачката електронска микроскопија (SEM) користи фокусиран зрак на високо-енергетски електрони за да генерира различни сигнали на површината на цврстите примероци. Сигналите кои произлегуваат од интеракциите помеѓу електроните и примерокот, даваат информации за примерокот вклучувајќи ги надворешната морфологија (текстура), хемискиот состав и кристалната структура и ориентацијата на материјалите кои се составен дел на примерокот. При повеќето апликации, податоците се собираат над определено, избрано подрачје од површината на примерокот при што се создава дво-димензионална слика која ги прикажува просторните варијации на својствата на примерокот. Основниот принцип на работа на скенинг-електронскиот микроскоп се базира на добивање на различни информации кои секундарните, ретродифузните и трансмитираните електрони ги носат со себе при интеракцијата на примарниот електронски сноп со испитуваната проба. Секундарните електрони се оние електрони кои се избиваат од атомите што се наоѓаат на површината на примерокот од страна на примарните електрони од елетронскиот сноп. При детекција на секундарните електрони се добиваат информации за површинската структура на пробата. Со детекција на

секундарните електрони, може да се постигне површинска резолуција и до 5 nm, што овозможува зголемување на површината на сликата повеќе од 100 000 пати. Ретродифузните електрони се оние електрони од примарниот сноп кои се рефлектираат од пробата, и тие даваат информации за составот, топографијата и кристалната состојба на пробата. Трансмитираните електрони даваат информации за составот и кристалната состојба на пробата. Кај скенирачката електронска микроскопија, контрастот на сликата се добива како резултат на различниот број локално емитирани секундарни електрони од одделни делови на пробата, во зависност од хемискиот состав и топографијата на испитуваниот примерок [174]. Шематски приказ на скенирачки електронски микроскоп е претставен на слика 3.1.



Слика 3.1. Шематски приказ на скенирачки електронски микроскоп

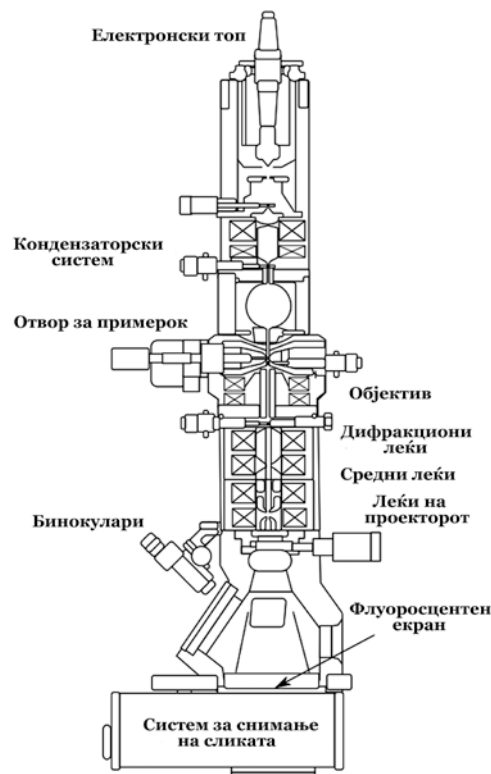
Морфологијата на применетите сорбенти во овој докторски труд, пред и по адсорпција, е анализирана со SEM from TESCAN, VEGA3LMU model, plus ADDITIONAL 10 mm² SDD DETECTOR - X - ACT и со напарувач 150 RES QUORUM.

3.2. Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ)

Трансмисионата електронска микроскопија е микроскопска техника која работи на истите основни принципи како и светлосниот микроскоп, но наместо светлина користи електрони. Поради користењето на електрони како “извор на

светлина“ и нивната многу пониска бранова должина во однос на светлината, трансмисионата електронска микроскопија дава резолуција и илјада пати подобра од светлосниот микроскоп. Тоа овозможува да се испитуваат и многу ситни детали во ќелиите или различни материјали до големина на атомско ниво [175].

Од врвот на микроскопот се емитираат електрони кои патуваат низ вакуум колона. Наместо стаклени леќи, кои во светлосниот микроскоп ја фокусираат светлината, ТЕМ користи електромагнетни леќи за да ги фокусираат електроните во многу тенок зрак. Зракот од електрони потоа се пренесува низ ултра-тенок примерок кој е предмет на испитување, при тоа стапувајќи во интеракција со него. Во зависност од густината на присутниот материјал, некои од електроните се расеани и излегуваат од зракот. На дното на микроскопот, електроните кои не се расеале, удираат во флуоресцентен екран на кој се добива слика од сенки од деловите на испитуваниот примерок кои имаат различна густина. Сликата може директно да се проучува или да се фотографира со камера [175].



Слика 3.2. Шематски приказ на трансмисионен електронски микроскоп

Можноста за давање на слики со високи зголемувања на испитуваните примероци, направила трансмисионата електронска микроскопија да биде една од главните методи на анализа во голем број научни области. Алтернативните начини на употреба на ТЕМ овозможиле таа да се применува за набљудување на модулациите во хемискиот идентитет, кристалните ориентации, електронските структури и индуцираните фазни поместувања во примерокот.

Трансмисионата електронска микроскопија наоѓа примена во истражувањата на ракот, вирусологијата, науката за материјали, нанотехнологиите и слично [172]. На слика 3.2 даден е шематски приказ на уред за ТЕМ.

Во овој докторски труд ТЕМ анализата на графенот е извршена со електронски микроскоп FEI Technai G2 Spirit TWIN.

3.3. Raman- ова спектроскопија

Raman - овата спектроскопија е техника која дава информации за молекуларните вибрации, кои можат да се користат за идентификација на испитуваниот примерок и негова квантификација. Техниката вклучува емитурање на монохроматска светлина (инцидентно електромагнетно зрачење со точно определена фреквенција ν_0) од страна на ласерски извор и тоа во видливото, блиското инфрацрвено или блиското ултравиолетово подрачје. Еден дел од овие зраци ќе бидат апсорбирани од испитуваната проба, а друг дел ќе биде расеан во сите правци во просторот. Поголемиот дел од расеаните зраци (фотони) има иста фреквенција ν_0 како и инцидентниот зрак. Овој ефект на расејувањето на фотони, без промена на фреквенцијата е познат како Rayleigh-ев ефект или еластично расејување. Кај многу мал дел од расеаните фотони доаѓа до промена на фреквенцијата поради интеракциите што настануваат помеѓу инцидентните електромагнетни бранови и вибрационите енергетски нивоа на молекулите во примерокот [176]. Ова е нееластично расејување и при тоа фотоните ќе имаат фреквенција ν , помала или поголема од фреквенцијата на инцидентниот зрак, ν_0 . Ова поместување на фреквенцијата е познато како Raman - ов ефект [177]. Цртањето на интензитетот на овие “поместени“ фотони наспроти фреквенцијата, резултира со добивање на Раманов спектар на примерокот. Генерално, Рамановите спектри се цртаат во однос на фреквенцијата на инцидентниот зрак при што Rayleigh - евата линија лежи на 0 cm^{-1} . На оваа скала, положбата на линиите ќе биде на соодветните фреквенции кои одговараат на вибрационите енергетски нивоа на различните функционални групи присутни во примерокот. Секој елемент или соединение имаат точно определена положба на пиковите во Raman-овиот спектар, со свој интензитет и големина. Со тоа, Рамановиот спектар дава податоци за

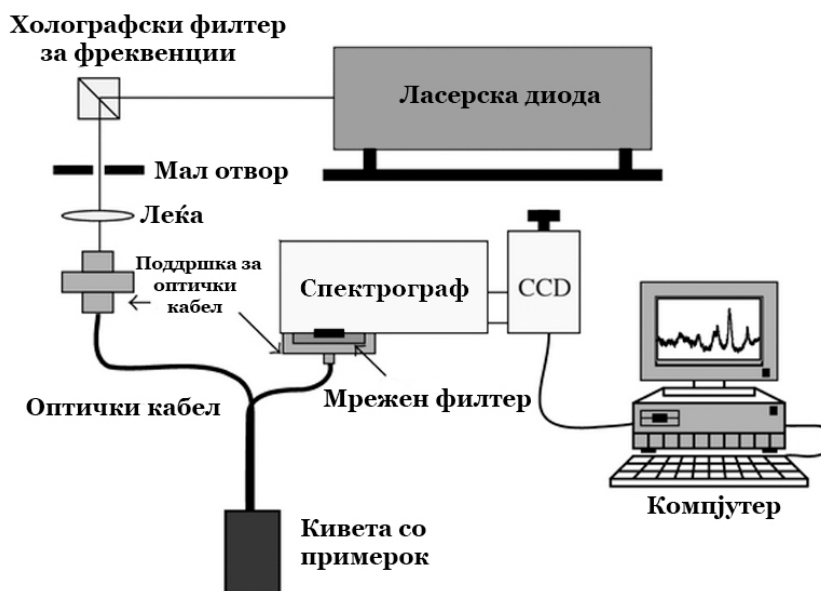
структурата на примерокот, за присутните компоненти во него како и за врските помеѓу нив.

Бидејќи е многу мал бројот на фотоните кај кои се јавува Raman-овиот ефект, и Raman - овиот сигнал е со многу послаб интензитет од Rayleigh-евото расејување, се вршат обиди за подобрување на Рамановите спектроскопски техники. Добиени се неколку варијации на Рамановата спектроскопија, чија основна цел била: да се подобри осетливоста на системот (на пр, Surface-enhanced Raman, SERS), да се подобри резолуцијата (Raman microscopy), да се добијат специфични информации (Resonance Raman) и други техники [172].

Рамановиот систем обично се состои од следните компоненти:

1. Извор на светлина (ласер)
2. Систем за осветлување на примерокот и оптика за насочување на светлината
3. Селектор на брановите должини (филтер или спектрофотометар)
4. Монохроматор
5. Детектор
6. Компјутер

На слика 3.3 даден е шематски приказ на апаратурата за Raman-овата спектроскопија.



Слика 3.3. Апаратура за Raman - ова спектроскопија

Во однос на другите спектроскопски техники, Raman - овата спектроскопија ги има следниве предности [178]:

1. Можат да се анализираат тврди и течни примероци
2. Не е потребна подготовка на примерокот за испитување
3. Raman-овата спектроскопија е недеструктивна метода
4. Водата не го попречува снимањето - не се потребни специјални подготовки за мерење од водни раствори
5. Парите на CO₂ и H₂O исто така не пречат на снимањето - прочистување не е потребно
6. Анализата може да се врши низ стаклени или пластични садови во кои се поставува примерокот
7. Рамановите спектри се снимаат брзо, за неколку секунди
8. Ласерската светлина и рамановите расеани зраци можат да се пренесуваат преку оптички влакна на големи растојанија
9. За добивање на Рамановите спектри можат да се користат многу мали волумени (< 1 μm во дијаметар)
10. Неорганските материјали полесно се анализираат преку Raman-ова отколку со инфрацрвена спектроскопија

Raman-овата спектроскопија може да се примени и за квалитативна и за квантитативна анализа на примероците. Добиените спектри се многу специфични и идентификацијата на компонентите може да се изврши со користење на алгоритми за пребарување од дигитална база на податоци. Како и кај инфрацрвената спектроскопија, големината на областа на пиковите е пропорционална на концентрацијата, што ја прави Рамановата техника погодна за квантитативна анализа. Всушност, бидејќи Рамановите ленти се значително поостри во однос на соодветните кај инфрацрвениот спектар, во Рамановиот спектар честопати се присутни изолирани ленти и со тоа се овозможува појасна квантитативна анализа [176].

Raman-овата спектроскопија има широк опсег на апликации, кои се движат од античката археологија па се до напредната нанотехнологија. Тоа вклучува анализа на различни материјали кои се применуваат во разни области како биотехнологија, минералологија, мониторинг на животна средина, храна и пијалоци, форензички науки, медицинска и клиничка хемија, дијагностика, фармација, наука за материјали, анализа на површини итн. [179]. Raman-овата анализа на испитуваниот графен во овој докторат, изработена е со користење на инструментот Jobin Yvon HR640.

3.4. Термичка анализа - TGA/DTA

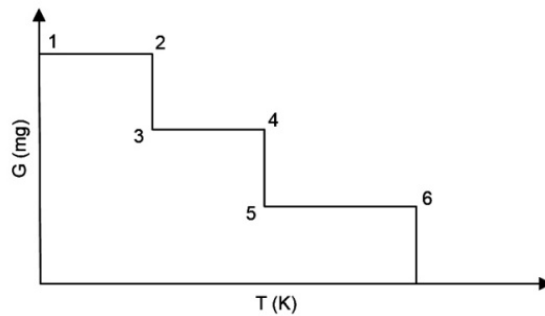
Термометријата опфаќа група методи чија основна цел е анализа на различни топлотни ефекти што се добиваат во текот на загревањето на испитуваната проба. Таа анализа се нарекува термичка анализа и подразбира термодинамичка анализа на било кое физичко или физичко-хемиско својство на пробата во текот на загревањето, при што тоа својство обично се регистрира како динамичка функција од температурата. Регистрираната функција има форма на континуирана крива која всушност претставува еден вид на топлотен спектар на испитуваната проба. Секој систем, независно дали се состои од една, две или повеќе компоненти, има карактеристичен топлотен спектар односно термограм [174]. Термичката анализа може да се групира во четири поголеми групи, диференцијална скенирачка калориметрија-DSC, диференцијална термичка анализа-DTA, динамомеханичка анализа-DMA и термогравиметрија-TG.

Термогравиметриската анализа (TGA) овозможува континуирано следење на масата (тежината) на испитуваната проба за цело време на нејзиното загревање во печка. Кај статичката изотермна термогравиметриска анализа, пробата се држи на некоја константна температурата, а се следи промената на нејзината маса со времето, додека кај динамичката техника се врши линеарна промена на температурата (се зголемува или се намалува), а се регистрира промената на масата на пробата како функција од температурата [172]. TGA техниката дава информации за физичките и хемиските феномени кои ја предизвикуваат промената на масата и тоа, гасна адсорпција, гасна десорпција, фазни премини (испарување и сублимација), како физички феномени и разградба, гасни реакции и хемисорпција, како хемиски феномени [180].

Најчесто термогравиметриската анализа се применува за карактеризација на материјалите преку анализа на карактеристичните дијаграми на разградба, изучување на механизмите на деградација и кинетиката на реакцијата, определување на содржина на органски и неоргански компоненти во испитуваната проба, што е корисно за потврдување на претпоставената структура на материјалот. TGA е аналитичка техника која се користи за определување на термичката стабилност на материјалот како и присуството на испарливите компоненти во него, преку следење на промената на тежината што се јавува при загревање на примерокот [181].

Основните инструментални потреби за изведување на TGA се соодветно поставен сад во кој се става примерокот и печка со можност за програмирање. Печката може да биде програмирана така да обезбедува константна брзина на

загревање или при загревањето да се постигне константна загуба на маса со времето. Мерењата вообичаено се изведуваат во инертна атмосфера (He), или во атмосфера со малку кислород, за да се забави оксидацијата. Во текот на загревањето, се врши континуирано мерење на масата на примерокот. Со покачување на температурата доаѓа до разградба на некои компоненти од примерокот, а тоа се регистрира со промена на масата. Резултатите се прикажуваат на дијаграм, каде на апсцисата се поставува температурата, а на ординатата, масата на примерокот. На слика 3.4 дадена е една типична, идеализирана термогравиметриска крива.



Слика 3.4. Идеализирана термогравиметриска крива

Од сликата се гледа дека во подрачјето од точка 1 до точка 2 само се зголемува температурата, а примерокот не претрпува промени, односно тежината на пробата во ова температурно подрачје останува константна. Термичко разградување на пробата, што резултира со намалување на нејзината маса, се одвива од точка 2 до точка 3. Во овој дел, доколку е присутна кристално врзаната вода, таа брзо се ослободува, а исто така може да дојде и до ослободување на некоја друга компонента која поминува во гасна фаза. Втор процес на термичка декомпозиција на пробата и намалување на нејзината маса има во делот од 4 до 5. Рамните делови од кривата (платоа) како што се подрачјата 3-4 и 5-6 покажуваат термичка стабилност на остатокот од веќе делумно разградената проба [174].

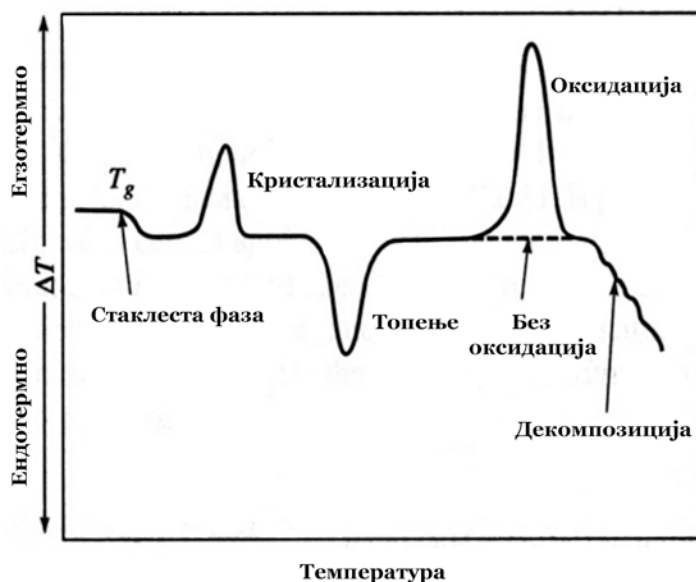
Основа на диференцијалната термичка анализа (DTA) се енергетските промени што настануваат како резултат на различни топлински ефекти при загревање на пробата. Енергетските промени можат да бидат егзотермни или ендотермни, во зависност од типот на трансформациите што се случуваат во пробата [174].

DTA е термоаналитичка техника во која испитуваниот примерок и термички инертен референтен материјал се подложуваат на идентичен термички третман, при што се врши снимање на температурните разлики

помеѓу нив [182]. Оваа температурна разлика се црта на график и тоа во однос на времето или во однос на температурата (DTA крива или термограм), прикажани на слика 3.5. Промените кои настануваат во примерокот, без разлика дали се егзотермни или ендотермни, можат да се детектираат во однос на инертниот референтен материјал. Така, DTA кривата обезбедува податоци за трансформациите кои се случиле, како што се стаклеста промена, кристализација, топење и сублимација. Областа под DTA пикот ја дава промената на енталпијата и таа не зависи од топлинскиот капацитет на примерокот.

DTA наоѓа широка примена во многу индустриски гранки, како керамичката и цементната индустрија, фармацевтската и прехранбената индустрија, индустријата за производство на еластомери, експлозиви, горива, бои, пластични маси, текстилна индустрија. Исто така, DTA може да се користи за минералоски истражувања, за испитување на животната средина, како и за археолошки материјали.

TGA и DTA се комплементарни техники, со што се обезбедуваат информации и за загубата на маса и за термичките промени. Податоците добиени од едната техника може да се докомплетираат со податоците добиени од другата. Меѓутоа бројот на различните феномени кои се мерливи со DTA е многу поголем од оние кои се мерливи со TGA [174].



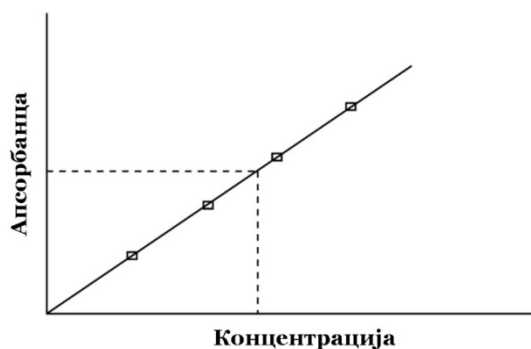
Слика 3.5. DTA дијаграм

TGA/DTA мерењата на анализираните сорбенти во овој докторски труд изработени се со инструментот Perkin Elmer Duamond PE-7, во средина на азот, со брзина на загревање од 20 °C/min.

3.5. Атомска апсорпциона спектроскопија (AAS)

Атомската спектроскопија е техника која се користи за квалитативно и квантитативно определување на хемиски елементи. Границата на детекција за многу од нив се наоѓа и под делови од милион (ppm). Методите на атомската спектроскопија може да се темелат на апсорпција, емисија или флуоресценција. Од овие три техники најширока примена има атомската апсорпциона спектроскопија (AAS).

Атомите од различни елементи апсорбираат карактеристични бранови должини на светлината. Анализирањето на примерокот за да се утврди присуството на некој елемент се врши со користење на специфична лампа од тој елемент. На пример со оловото, лампата која содржи олово емитува светлина од возбудени атоми на олово, кои создаваат вистинска комбинација од бранови должини кои можат да бидат апсорбирани од атомите на оловото присутни во примерокот. Колку е поголем бројот на присутните атоми од испитуваниот елемент во примерокот, толку е поголема количината на апсорбираното зрачење. Калибрациона крива се користи за определување на непознатата концентрација на елементот во пробата. Калибрационата крива се конструира на тој начин што се поставуваат неколку примероци со познати концентрации на бараниот елемент, под исти услови како и примерокот што се испитува. Калибрационата крива ја покажува концентрацијата во однос на количеството на апсорбираното зрачење, слика 3.6. Апсорбираното количество на светлина се споредува со калибрационата крива и на тој начин се овозможува одредување на непознатата концентрација во примерокот [183].

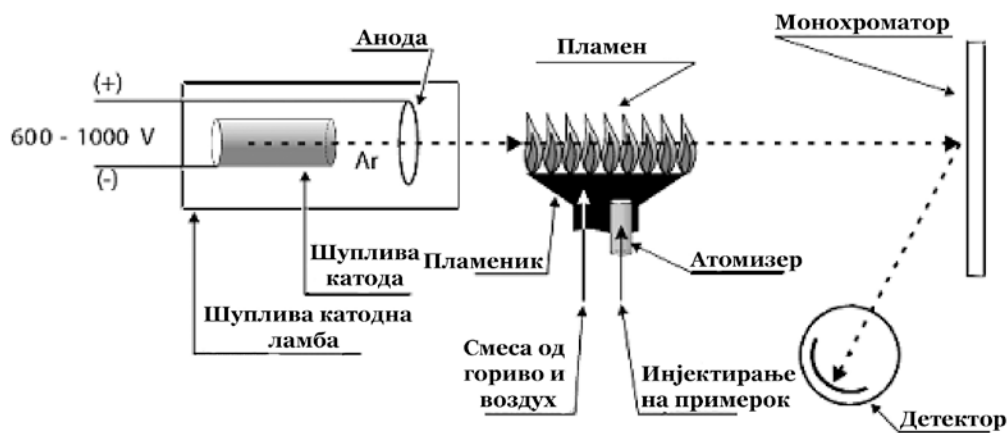


Слика 3.6. Калибрациона крива во AAS

Атомскиот апсорпционен спектрометар ги има следниве елементи: извор на светлина, распрскувач или небулизер, атомизер, монохроматор и детектор, слика 3.7.

Најчесто како извор на светлина во AAS се употребува шуплива катодна лампа. Се состои од волфрамова анода и шуплива цилиндрична катода која е направена од елементот чија концентрација се испитува. Тие се наоѓаат во стаклена цевка исполнета со инертен гас (неон или аргон). Секој елемент има своја специјална лампа која мора да се користи при негова анализа.

Распрскувачот или небулизерот го преведува примерокот во состојба на фина магла. Примерокот се всмукува низ капиларна цевка потопена во растворот и се воведува во спреј-комора низ која струи еден или повеќе согорливи гасови под притисок. При удирањето на капките од примерокот во стаклено топче поставено на излезот од распрскувачот, се формира аеросол во форма на магла. Аеросолта се меша со согорливите гасови во спреј-комората пред да влезе во пламениот атомизер.



Слика 3.7. Шематски приказ на атомски апсорпционен спектрометар со пламен атомизер

Во атомската апсорпциона спектроскопија, како и во сите атомски спектроскопски методи, примерокот мора да се преведе во состојба на слободни атоми. Процесот на преведување на анализот од цврста, течна или од растворена форма, во состојба на гас, составен од слободни атоми, се нарекува атомизација. Генерално, се користат две методи за атомизација на растворени примероци: пламена атомизација и атомизација во печка односно електротермичка атомизација. Кај пламен атомизерите, аеросолта помешана со согорливите гасови од распрскувачот се внесува во брениерот, во кој термичката енергија на пламенот врши десолватација на аеросолта до аеросол

составена од суви, мали честички. Потоа под дејство на термичката енергија, растворувачот од капките брзо испарува, добиените честички од солите испаруваат и се разложуваат до атоми и слободни јони. Термичката енергија за атомизација во пламен се обезбедува со согорување смеса од согорлив гас - оксидационен гас. Најчесто се користи смеса од воздух-ацетилен која на пламенот му дава температура од 2200 – 2400 °С, или ацетилен-азот оксид со температура од 2600 – 2800 °С. Значително зголемување на осетливоста се постигнува со загревање што се темели на електричен отпор, наместо со пламен. Типичен електротермички атомизер, познат и како графитна печка се состои од цилиндрична графитна цевка во која е овозможен континуиран проток на инертен гас кој ги отстранува гасните производи што се создаваат во текот на атомизацијата. Примерокот, во многу мали количества, се инјектира во графитната цевка и неговата атомизација се одвива во три фази со користење на програм за повеќестепено загревање. Во првата фаза примерокот се суши, потоа следува фазата на жареење каде се врши согорување на присутниот органски материјал. Во последната фаза примерокот се атомизира со нагло зголемување на температурата до 2000 – 3000 °С.

Монохроматорот е многу важен дел од атомскиот апсорпционен спектрометар. Тој се користи за селектирање на карактеристичната бранова должина од зрачењето која ја апсорбира примерокот, а ги исклучува останатите бранови должини. Селекцијата на специфичната светлина, го овозможува определувањето на бараниот елемент во присуство и на други елементи. Селектираната светлина од монохроматорот, се насочува кон детекторот чија функција е да го претвори светлосниот сигнал во електричен сигнал пропорционален на интензитетот на светлината. Обработката на електричниот сигнал се изведува со направа за засилување. Сигналот може да се прикаже за отчитување или понатаму се вметнува во станица за податоци од каде се добива излезниот резултат во соодветен формат.

Подготовката на примерокот е многу едноставна и хемиската форма на елементот, обично, не е важна. Тоа е така бидејќи со атомизација примерокот се преведува во форма на слободни атоми, без разлика на неговата почетна состојба. Прво се мери тежината на примерокот, а потоа се раствара до соодветно разредување.

Атомската апсорпциона спектроскопија наоѓа широка примена во различни области на хемијата [183]:

- Клинички анализи: анализа на присуство на метали во биолошки течности, како што се крв и урина
- Анализа на животната средина: следење на количината на различни елементи, а особено на металите, присутни во реките, морињата, водата за пиење, отпадните води, воздухот, почвата

- Фармацијата: понекогаш во финалниот продукт може да се најде многу мала количина на катализатори (најчесто метали), кои се користат во некои фармацевтски производствени процеси. Со примена на AAS се утврдува количината на присутни катализатори во лековите

- Индустијата: се испитуваат суровините, а со AAS се утврдува дали се присутни главните составни елементи и дали количината на токсичните нечистотии е под дозволените вредности

- Рударството: со употреба на AAS се мери количеството на металите во карпите, на пр. може да определи количеството на злато во карпите и со тоа да се утврди дали е исплатливо вадењето на рудата за извлекување на злато.

Во овој докторски труд, определувањето на концентрациите на тешките метали во растворите беше извршено со користење на атомски апсорпционен спектрофотометар Agilend AA55 и со примена на HACH DR/2000 спектрофотометар.

3.6. Точка на нулто наелектризирање (pH_{PZC})

Точката на нулто наелектризирање (pH_{PZC}) претставува онаа pH вредност при која површината на сорбентот е неутрална, односно сумата на негативното наелектризирање е еднаква со сумата на позитивното наелектризирање. Вредноста на pH_{PZC} се определува врз основа на промената на pH на растворот под влијание на сорбентот. Кога материјалот се наоѓа во раствор со пониска pH вредност од pH_{PZC} , настанува протонизација на некои функционални групи и сорбентот се однесува како позитивно наелектризиран матрикс. Покачувањето на pH над вредноста на pH_{PZC} , доведува до депротонизација на функционалните групи и површината на сорбентот е негативна [184]. Заради тоа, се очекува сорбентите да покажуваат подобра ефикасност во отстранувањето на металните катјони во раствори со pH вредности повисоки од pH_{PZC} .

3.7. Специфична површина

Специфичната површина на атсорбентот претставува дел од вкупната површина која е достапена за атсорпција и се изразува како метри квадратни на единица маса од атсорбентот. Постојат повеќе постапки и методи за определување на специфичната површина, а најчесто се применува BET методата. Мерењето на специфичната површина на сорбентите користени во овој труд беше извршено со примена на BET методата на инструментот ASAP 2010, Micromeritics.

Глава 4

4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

4.1. ЦЕЛИ И ПРЕДМЕТ НА ИСТРАЖУВАЊЕТО

Во Република Македонија, засега, единствена современа санитарно - техничка депонија за цврст комунален отпад е депонијата Дрисла, лоцирана во град Скопје. Депонијата нема проектиран обложен систем, ниту пак инсталирано систем за собирање на исцедокот. Поради тоа главен проблем на оваа депонија, како и кај многуте депонии од овиј вид ширум светот, е создавањето на голема количина на исцедок и негово слободно испуштање во животната средина. При тоа постои опасност од поминување на тешките метали присутни во исцедокот кон системот подземни води. Поставувањето на систем од заштитни слоеви на тлото на депонијата е еден од начините количеството на тешките метали присутни во исцедокот да се сведе во граници на дозволено ниво, за испуштање во животната средина.

Примарната цел на овој докторски труд е да се испитаат карактеристиките и можностите за задржување на јоните на тешките метали со примена на природни и наносорбенти, кои би можеле да се употребат како материјали во заштитните слоеви на депониското дно.

Како природни сорбенти користени се лушпите од кикирики и експандираниот перлит.

Лушпите од кикирики претставуваат отпадок од земјоделската и прехранбената индустрија и со својот карактеристичен хемиски состав, достапноста во изобилство и ниската цена на чинење, претставуваат потенцијална алтернативна суровина на вообичаено користените сорбенти за процесите на отстранување на тешките метали од водени средини. За зголемување на адсорпциониот капацитет на лушпите од кикирики, извршена е нивна киселинско - базна модификација.

Експандираниот перлит кој е употребен во испитувањата спаѓа во групата на природни сорбенти. Високата порозност, големата специфична површина како и ниската цена на чинење, го прават перлитот погодна суровина за адсорпција на тешките метали од водени раствори.

Како наносорбенти применет е графенот.

Графенот е наноматеријал добиен врз база на јаглерод. Во овој докторски труд испитана е ефикасноста на графенот добиен во лабораториите на Технолошко - металуршкиот факултет, во третманите на прочистување на

водени системи од јоните на тешките метали. Со цел подобрување на неговите адсорпциони својства, графенот е киселински активиран.

Врз основа на извршените испитувања на исцедокот од депонијата Дрисла, во однос на присуството на тешки метали, како и на примероците земени од соодветни мерни места, беше утврдено дека над максимално дозволените граници беа концентрациите на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јоните. Затоа беа подготвени симулирани системи загадени со јоните на овие тешки метали, на кои преку метод на адсорпција, беше испитана ефикасноста за елиминирање на јоните на никел, олово и железо, на применетите природни и наносорбенти и на нивните активирани форми. Како резултат на тоа, за сите испитувани системи, беше извршено дефинирање и оптимизација на клучните параметри на процесите на отстранување на овие јони од водени раствори.

4.2. ШЕМА НА ИСТРАЖУВАЊЕТО

ЛУШПИ ОД КИКИРИКИ	ЕКСПАНДИРАН ПЕРЛИТ	ГРАФЕН
<p>1. Киселинско-базна активација</p> <p>2. Карактеризација на природните и активираните лушпи од кикирики -SEM, TGA, pH_{PZC}</p> <p>3. Адсорпциони испитувања - влијание на pH -влијание на количество сорбент -влијание на почетна концентрација на тешките метали - влијание на време на адсорпција - рамнотежа - кинетика</p>	<p>1. Карактеризација -SEM, TGA, pH_{PZC}</p> <p>2. Адсорпциони испитувања - влијание на pH -влијание на количество сорбент -влијание на почетна концентрација на тешките метали - влијание на време на адсорпција - рамнотежа - кинетика</p>	<p>1. Киселинска активација</p> <p>2. Карактеризација на графенот и активираниот графен -SEM, TEM, Raman-ова спектроскопија, TGA</p> <p>3. Адсорпциони испитувања - влијание на време на адсорпција - кинетика</p>

4.3. РАБОТНИ СУРОВИНИ И МАТЕРИЈАЛИ

Согласно со поставените цели во оваа докторска дисертација, за реализација на експерименталните истражувања предвидени во овој труд, применети се материјали и хемикалии прикажани во следната табела.

Табела 4.1. Хемикалии и материјали употребени во експерименталните истражувања

Хемикалии и материјали	Основни карактеристики
Графен	Произведен во лабораториите на Технолошко-металуршки факултет, Скопје
Експандиран перлит	Битолско, Р. Македонија
Лушпи од кикирики	Струмица, Р. Македонија
H ₂ SO ₄	95 – 97 %, ρ = 1,83 kg/l, FLUKA
HNO ₃	65 %, ρ = 1,4 kg/l, Алкалоид - Скопје
HCl	37 %, ρ = 1,19 kg/l, MERCK
NaOH	мин. 97 %, Алкалоид - Скопје
Ni(NO ₃) ₂	стандард во HNO ₃ 0,5 mol/l 1000 mg/l Ni(II), ρ = 1,014 kg/l, MERCK
Pb(NO ₃) ₂	стандард во HNO ₃ 0,5 mol/l 1000 mg/l Pb(II), ρ = 1,02 kg/l, MERCK
FeCl ₂	мин. 98 %, Sigma-Aldrich

4.4. РАБОТНИ СОРБЕНТИ

Како работни сировини во овој труд беа применети веќе споменатите сорбенти: лушпи од кикирики, експандиран перлит и графен. За подобрување на адсорпциониот капацитет на материјалите, тие беа соодветно активирани. Беше извршена киселинско – базна активација на лушпите од кикирики и киселинска активација на појдовниот графен, додека експандираниот перлит, претставува една термички модифицирана форма на перлитот.

4.4.1. Активација на лушпите од кикирики

20g лушпи од кикирики прво се активираат со 400ml 0,3M HNO₃, со постојано мешање на магнетна мешалка при 200 rpm за време од 24 h. Потоа лушпите се филтрирани низ Бихнерова инка со постојано плакнење со

дестилирана вода, до рН 5-6. Се сушат во сушара околу 2h на 80 °C, а потоа ги третираме со 400 ml 0,1 M NaOH, 2 h на магнетна мешалка при 200 rpm. По активацијата со NaOH, модифицираните луспи од кикирики повторно се филтрираат низ Бихнерова инка и се перат со дестилирана вода до рН ~7. На крај се сушат во сушара на 50 °C до целосно сушење, се собираат и се чуваат во ексикатор.

4.4.2. Активација на графенот

10 g графен се активираат со вкупно 1 L концентрирани H_2SO_4 (96%-на) и HNO_3 (65%-на). Волуменскиот сооднос на киселините е $H_2SO_4 / HNO_3 = 3/1$, што значи употребени се 750 ml H_2SO_4 и 250 ml HNO_3 .

Во чаша од 2L се става смесата од 10 g графен и 1 L киселини и се поставува на магнетна мешалка на температура од 70 °C за време од три часа. Апаратурата е поставена во дигестор. После активацијата, графенот се одделува со центрифугирање, за време од 15 минути на 4000 вртежи во минута. Се промива со плакнење со дестилирана вода и на крај се суши во сушара, на почетокот на 70 °C, а подоцна на 50°C. Исушениот графен се собира во пластичен сад и се чува во ексикатор.

4.5. АТСОРПЦИЈА НА ИСПИТУВАНИТЕ МЕТАЛНИ ЈОНИ ВРЗ ПРИМЕНЕТИТЕ СОРБЕНТИ

Атсорпционите експерименти се изведувани во лабораториски шаржни услови, во стаклен реактор од 2l во која се става растворот со определена почетна концентрација на испитуваниот метален јон и определено количество на соодветниот атсорбент. Стаклениот реактор се поставува на магнетна мешалка и сите експерименти се изведувани со 400 вртежи во минута (rpm), на собна температура. Прво беше извршено испитување на влијанието на рН на растворот, количеството на применет атсорбент, почетната концентрација на металниот јон, како и ефектот од времето на атсорпција врз ефикасноста на отстранувањето на металните јони.

Во одреден временски период од атсорпцијата, земани се аликвоти од растворите и истите се филтрирани. Потоа, со примена на атомски апсорпционен спектрофотометар определена е концентрацијата на металните јони во филтратите.

Процентот на отстранување на металните јони се пресметува со следната равенка:

$$\% \text{ отстранување} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (18)$$

каде C_0 и C_e [mg/l] се почетната, односно рамнотежната концентрација на металните јони.

Атсорбираното количество на металниот јон во дадено време q_t [mg/g], се определува со изразот:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (19)$$

каде C_t [mg/l] е концентрација на металните јони во време t [min], V [l] е волумен на растворот и m [g] е маса на применетиот сорбент.

4.5.1. Влијание на работните параметри врз атсорпциониот процес

4.5.1.1. Влијание на рН врз атсорпцијата на металните јони

рН на средината претставува еден од најважните параметри во процесот на атсорпција на јоните на тешки метали во водени системи. Почетната рН вредност на средината влијае како на состојбата на функционалните групи кои се присутни на површината на атсорбентот, така и на видот на јонските форми во кои можат да се најдат металните јони. Исто така од вредноста на рН зависи и концентрацијата на H^+ јоните во растворот.

Подесувањето на потребната рН вредност на растворите, кај сите испитувани системи, беше извршено со користење раствор од концентрирана HNO_3 и заситен раствор од $NaOH$. Испитано е влијанието на рН врз ефикасноста на отстранување на металните јони кај природните луспи од кикирики и кај перлитот. Влијанието на почетната рН вредност на растворите е испитувано за рН вредности во интервал од 3-8. Работено е со раствори на $Ni(II)$ и $Pb(II)$ јони со почетна концентрација од 0,5 mg/l, а кај растворите на железо почетната концентрација изнесуваше 1,0 mg/l. Волуменот на сите раствори е 400 ml, а количеството на сорбентите 2,5 g/l. Времето на атсорпција при испитување на влијанието на рН изнесуваше 30 мин. Работено е на собн температура во шаржен стаклен реактор, при константен хидродинамички режим.

4.5.1.2. Влијание на количеството на сорбент врз атсорпцијата на металните јони

Количеството на атсорбент кое се користи за атсорпција на јоните на тешките метали е важен параметар кој го определува потенцијалот на сорбентот за отстранување на испитуваните јони при дадена почетна концентрација.

Во нашите истражувања беше анализиран ефектот на количеството на природни луспи од кикирики и перлит (0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5 и 5,5 g/l), врз процентот на отстранување на трите метални јони. Работено е на оние рН вредности кои се покажаа како најдобри при испитувањето на влијанието на рН на растворот. Почетните концентрации на Ni(II) и Pb(II) јоните беа 0,5 mg/l, а на Fe(II) јоните 1,0 mg/l. Волуменот на сите раствори е 400 ml. Времето на атсорпција при испитување на влијанието на количеството на применет атсорбент изнесуваше 15 мин.

4.5.1.3. Влијание на почетната концентрација на металните јони врз ефикасноста на атсорпција

Почетната концентрација на металните јони во растворот игра многу важна улога како движечка сила за пренос на маса низ основната маса на растворот (течната фаза) и надминување на отпорот кој се јавува од граничниот филм помеѓу контактната површина атсорбат – атсорбент.

Анализирано е влијанието на почетните концентрации на Ni(II) и Pb(II) јоните (0,3; 0,5; 0,6 и 0,7 mg/l) и на Fe(II) јоните (0,8; 1,0; 1,5 и 2,0 mg/l), врз ефикасноста на атсорпцијата на природните, активираните луспи од кикирики и перлитот (сите со концентрација 2,5 g/l), во период од 180 мин., при соодветна рН вредност на растворите и волумен од 2 l.

4.5.1.4. Влијание на времето на атсорпција врз степенот на отстранување на металните јони

Кај атсорпционите експерименти кои се одвиваат во шаржни услови, определувањето на оптималното време на атсорпција потребно за да се постигне највисоко отстранување на металните јони е еден од значајните фактори кои се испитуваат. Времето за постигнување рамнотежа претаставува важен параметар при изборот на соодветен систем за третирање на отпадната вода.

Овие експерименти се изведени кај раствори со волумен од 2l, за сите различни почетни концентрации на металните јони, на соодветни рН

вредности, со примена на природни, активирани лушпи од кикирики и перлит, во количина од 2,5 g/l. Во одредени временски интервали (5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 и 180 минути) земани се примероци од растворите, истите се филтрирани и со помош на атомски апсорпционен спектрофотометар, определена е концентрацијата на металните јони во филтратите.

4.5.1.5. Атсорпциона рамнотежа

Рамнотежните атсорпциони испитувања кои овозможуваат определување на капацитетот на атсорбентот и ги даваат рамнотежните релации помеѓу атсорбентот и атсорбатот, се опишуваат со атсорпциони изотерми. Атсорпционите изотерми претставуваат основен извор на податоци за да се разбере, дизајнира и оптимизира атсорпциониот процес.

Рамнотежните анализи на сите системи се изработени во лабораториски шаржни услови. Во 2 l раствор на метал, со различна почетна концентрација, се става 2,5 g/l атсорбент, на собна температура и се поставува на магнетна мешалка, со брзина на вртење од 400 rpm. Рамнотежното атсорбирано количество на метални јони, q_e [mg/g], се пресметува со примена на равенката (2). Експерименталните податоци се обработени со користење на четирите најчесто применувани изотерми: Langmuir, Freundlich, Langmuir – Freundlich и Redlich – Peterson, равенки (1), (3), (4) и (5), соодветно, со апликација на софтверскиот програм MATLAB/ Curve Fitting Toolbox.

4.5.1.6. Атсорпциона кинетика

Целта на кинетичките испитувања е наоѓање на соодветен кинетички модел кој најдобро ги опишува експерименталните кинетички податоци на анализираните системи. Во докторскиот труд применети се кинетичките модели: I и II ред, псевдо I и псевдо II ред и кинетичкиот модел на Elovic, во своите линеарни форми дадени со равенките (7), (9), (11), (13) и (17), соодветно.

Кинетичките експерименти се одвиваат паралелно со испитување на влијанието на времето на контакт, што значи дека важат горе споменатите работни услови.

4.5.1.7. Определување на pH_{PZC} на сорбентите

Точката на нулто наелектризирање, pH_{PZC} , ја претставува pH вредноста над која ќе биде фаворизирано отстранувањето на катјоните на тешките метали. Определувањето на pH_{PZC} на природните и активираните лушпи од

кикирики и на перлитот, беше изведено на следниот начин: по 0,2 g од сорбентот беа извагани и во 9 ерленмаери од 300 ml беа ставени по 0,2 g од сорбентот. Потоа во секој ерленмаер беа додадени по 100 ml дестилирана вода, со претходно подесена почетна рН вредност ($pH_{\text{почетно}}$) од 2-10 (со раствори на HCl или NaOH). Ерленмаерите беа поставени на тресилка, на 140 вибрации во минута, за време од 24 часа и на собна температура. По 24 часа, суспензиите беа филтрирани и беше измерена крајната рН вредност ($pH_{\text{финално}}$) на филтратот.

Глава 5

5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА - КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА СОРБЕНТИ

Во следните поглавја претставени се некои од карактеристиките за употребените сорбенти кои се однесуваат на морфологијата и нивната структура.

5.1. Карактеризација на природни и активирани луспи од кикирики

5.1.1. Хемиски и гранулометриски состав

Резултатите од анализата на хемискиот состав на лушпите од кикирики се дадени во Табела 5.1. Најголемиот процент од околу 60 - 65 % отпаѓа на природните влакна, а потоа следуваат целулозата и лигнинот.

Табела 5.1. Хемиски состав на природните луспи од кикирики

Компоненти	вкупни протеини	лигнин	целулоза	влакна	тотални маснотии	влага
[мас %]	7 – 8 %	30 – 35 %	35 – 40 %	60 – 65 %	1 – 2 %	3 – 5 %

Резултатите добиени од ситовата анализа на природните (ПЛК) и активираните луспи од кикирики (АЛК), презентирани се во Табела 5.2. Од табелата може да се види дека и кај двата биосорбенти најголем удел имаат честичките со димензии во интервал од 0,5 - 1,0 mm и тоа 41,65 мас. % кај ПЛК и 57,80 мас. % кај АЛК.

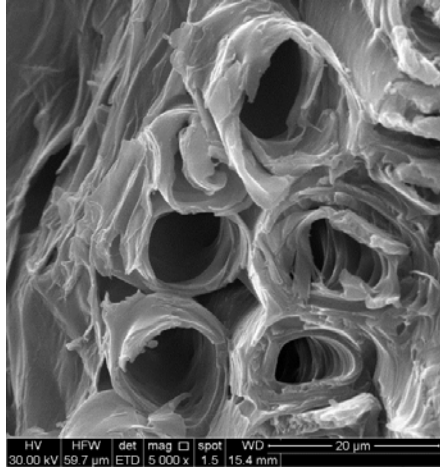
Табела 5.2. Гранулометриски состав на ПЛК и АЛК

Биосорбент	Фракција [mm]					
	> 1,000	0,500-1,000	0,250-0,500	0,125-0,250	0,063-0,125	<0,063
ПЛК [мас. %]	18,95	41,65	21,18	9,45	4,38	4,00
АЛК [мас. %]	17,68	57,80	19,18	4,66	0,70	0,14

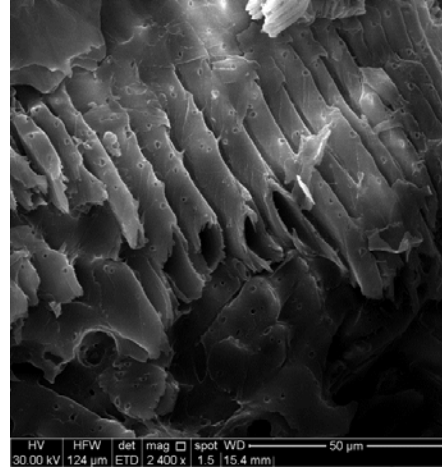
5.1.2. SEM анализа и специфична површина

Со примена на скенирачката електронска микроскопија, направена е морфолошка анализа на природните и активираните луспи од кикирики.

Карактеристичните слики се прикажани на сликите 5.1 и 5.2. При тоа, од сликата 5.1 се гледа дека природните кикирики имаат надолжна фибриларна форма, груба текстура и голем број на пори и шуплини. Сликата 5.2 покажува дека по хемиската активација кај лушпите од кикирики се отвараат голем број на нови пори и шуплини кои ќе придонесат за зголемување на адсорпциониот капацитет.

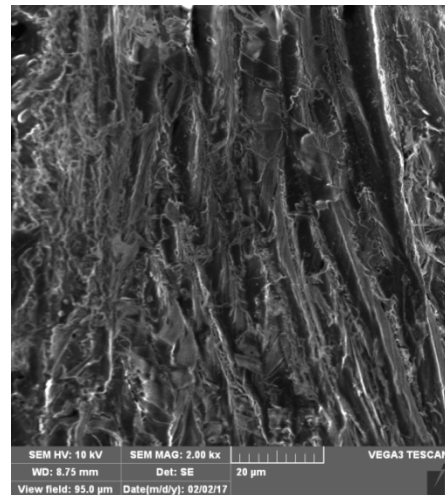
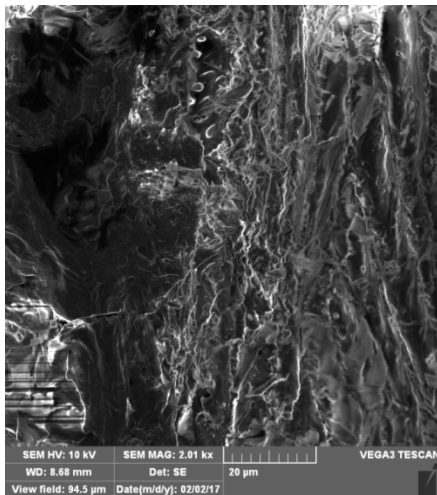


Слика 5.1. SEM на ПЛК



Слика 5.2. SEM на АЛК

На сликата 5.3 е прикажана морфологијата на лушпите од кикирики после изведените експерименти за адсорпција. Може да се забележат зони каде што врз фибрилите од кикириците се нафатиле металните оксиди.

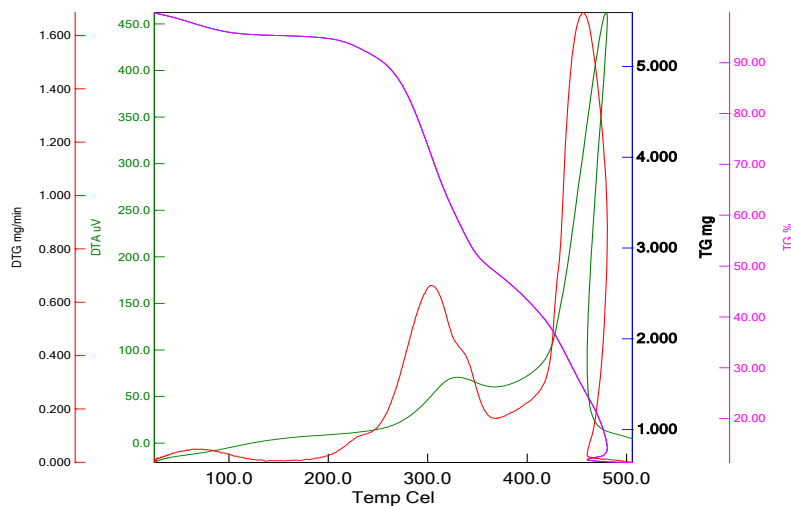


Слика 5.3. SEM-морфологија на лушпи од кикирики после адсорпција

Специфичната површина на сите сорбенти беше определена со примена на ВЕТ методата и за ПЛК и АЛК изнесува 8,95 и 1135 m²/g, соодветно.

5.1.3. Термичка анализа

На сликата 5.4 претставен е карактеристичниот термограм за лушките од кикирики, додека во табелата 5.3 се дадени отчитаните вредности за термичките пај



Слика 5.4. TGA-термограм за лушки од кикирики

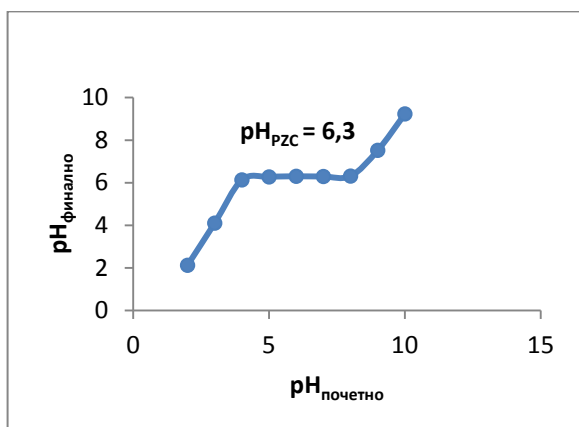
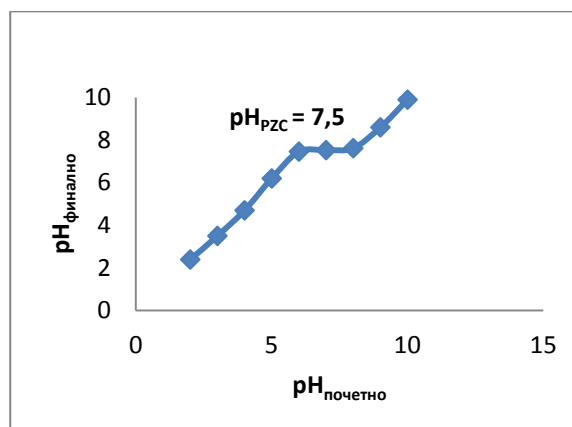
Табела 5.3. Термички параметри отчитани од TGA кривите

Примерок: Лушки од кикирики	<i>I</i> регион (5-70 °C)	<i>II</i> (200-300 °C)	<i>III</i> (350-450 °C)
T_d [°C]	66,5 2,5% влага	261,3 94,6 % остаток	417,1 40,66 % остаток
DTG [°C]	67,5 0,049 mg/min	Мах=302,7 0,662 mg/min Лево раме=230,9 со 0,097 mg/min Десно раме = 336,8 со 0,409 mg/min	456,9 1,686 mg/min
DTA [°C]	/	326,1 70,3 uV	480,1 461 uV

Термограмот на лушките од кикирики ги покажува карактеристичните области за разградување на целулозата.

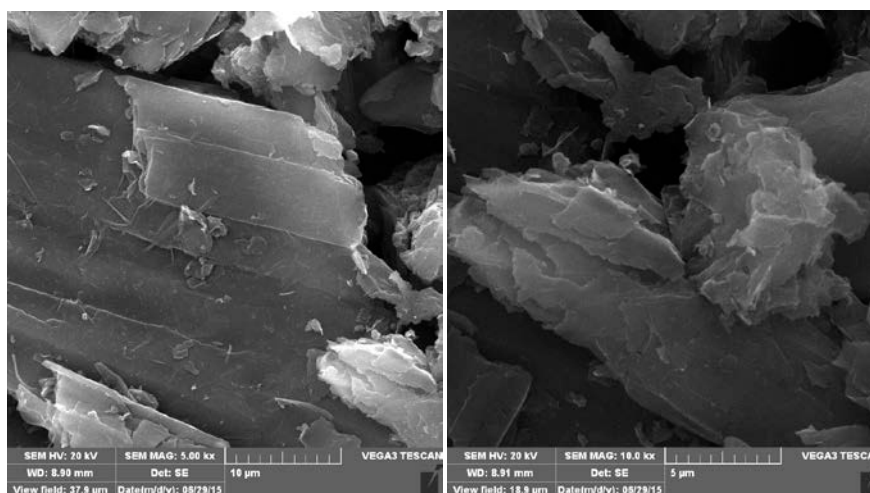
5.1.4. Точка на нулто наелектризирање, pH_{PZC}

Точката на нулто наелектризирање, pH_{PZC} , која ја претставуваа pH вредноста над која ќе биде фаворизирано отстранувањето на катјоните на тешките метали, е определена за природните и активираниите лушпи од кикирики и е прикажана на сликите 5.5 и 5.6. pH_{PZC} е онаа pH вредност на која се јавува плато на графикот на зависност $pH_{\text{финално}} = f(pH_{\text{почетно}})$. Добиени се вредности од pH 6,3 и 7,5 за природни и активирани лушпи од кикирики, соодветно.

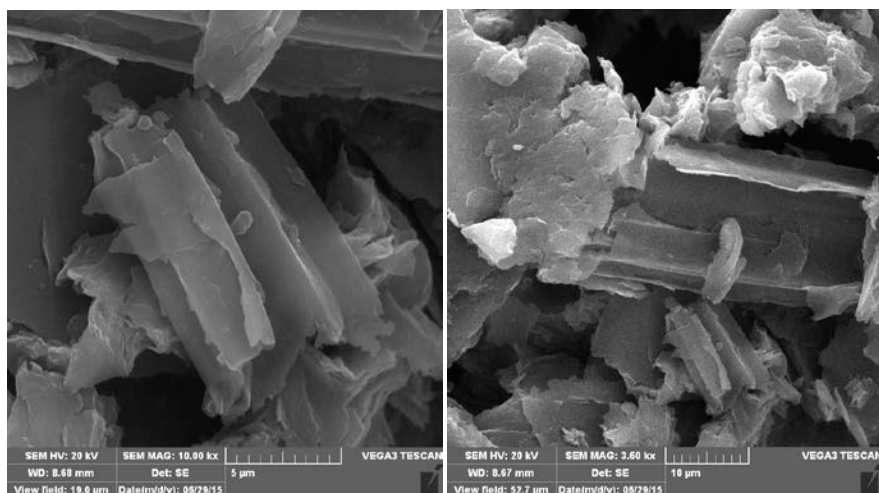
Слика 5.5 pH_{PZC} на ПЛКСлика 5.6. pH_{PZC} на АЛК

5.2. Карактеризација на графенот и активираниот графен

5.2.1. SEM анализа и специфична површина

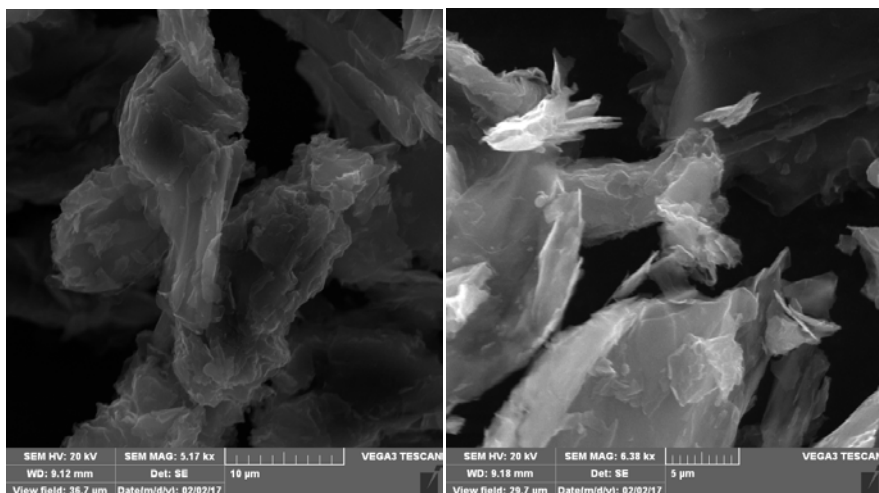


Слика 5.7. Морфологија на графен



Слика 5.8. Морфологија на активиран графен

На SEM сликите е прикажана морфологијата на користениот графен, и тоа на слика 5.7 морфологијата на немодифициран графен, додека на слика 5.8 е претставена морфологијата на модифициран т.е. активиран графен. Јасно може да се видат листовите од графенот добиени т.е. излистани со ексфолијацијата од графитната електрода.

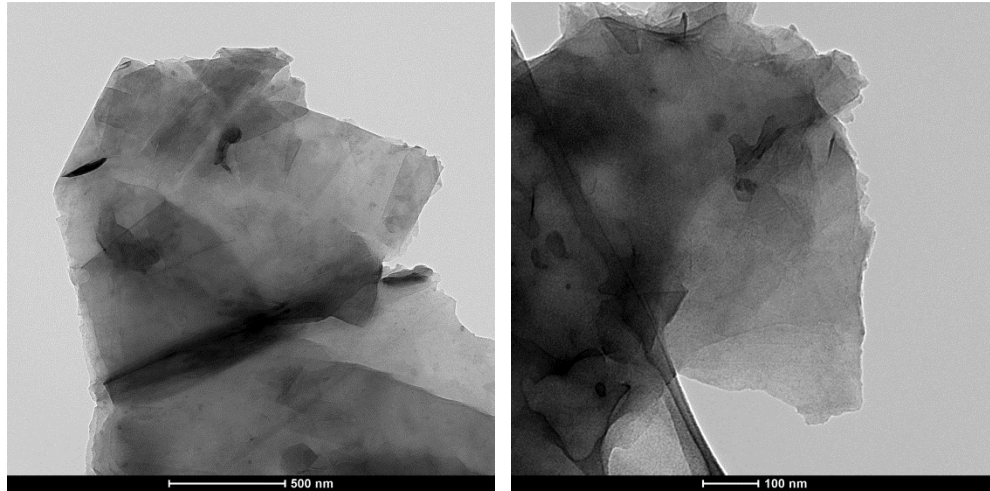


Слика 5.9. Морфологијата на активиран графен после атсорпција

На сликата 5.9 претставена е морфологијата на активираниот графен после изведената атсорпција на јоните од тешките метали. Може да се забележи дека графенските листови се прекриени т.е. слепени како резултат на атсорпцијата на металните јони.

Графенот има специфична површина од $363 \text{ m}^2/\text{g}$, а активираниот графен $2675 \text{ m}^2/\text{g}$.

5.2.2. ТЕМ анализа



Слика 5.10. ТЕМ микрофотографии на графенот

На сликата 5.10 е покажана карактеристичната структура на графенските листови добиени со ексфолијација на графитните електроди во процесот на добивање на графен. Оваа морфологија овозможува графенот лесно да се користи за сорпција на тешки метали од отпадните води.

5.2.3. Raman-ова спектроскопија

На слика 5.11 е прикажан Raman-овиот спектар за графенот и во него се забележуваат 3 карактеристични пикови. Првиот пик е т.н. наречен D пик кој се јавува при вредности на брановиот број од околу 1340 cm^{-1} . Овој пик се јавува како резултат на степенот на среденост на јаглеродните наноструктури и како резултат на нарушување на sp^2 врските и создавање на sp^3 врски, кои пак се резултат на процесот на функционализација кога може да се создадат оксидни, карбоксилни, амински или некој друг вид на групи врз површината. Вообичаено, колку што е поголем интензитет на овој пик, толку е поголем бројот на дефекти.

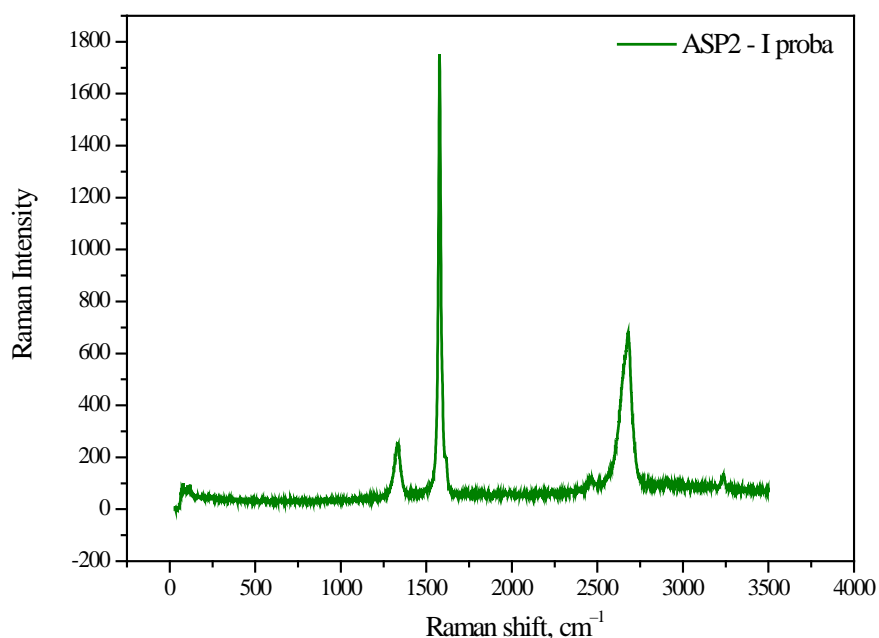
Пикот кој што се јавува при брановиот број од околу 1580 cm^{-1} се нарекува G пик и тој претставува одзив на вибрациите на sp^2 врските во јаглеродните наноструктури. Колку што е поголем интензитетот на овој пик, толку е поголема ориентираноста и кристалноста кај јаглеродните наноструктури.

Од односот на интензитетите на овие два пика може да се оценува за среденоста на структурата на јаглеродните наноматеријали.

Колку што е помал однос I_D/I_G , толку е поголема среденоста на структурата и помало присуството на дефекти.

Пикот на околу 2680 cm^{-1} се нарекува 2D пик. Овој пик се јавува како резултат на вибрациите на кристалната решетка. Преку интензитетот на 2D пикот може да се дава оценка за бројот на графенските слоеви во јаглеродните наноструктури. Колку што е поголем интензитетот на овој пик, толку е помал бројот на слоеви во графенот.

При достигнување на односот на интензитетите $I_{2D}/I_G=2$, станува збор за еднослоен графен.



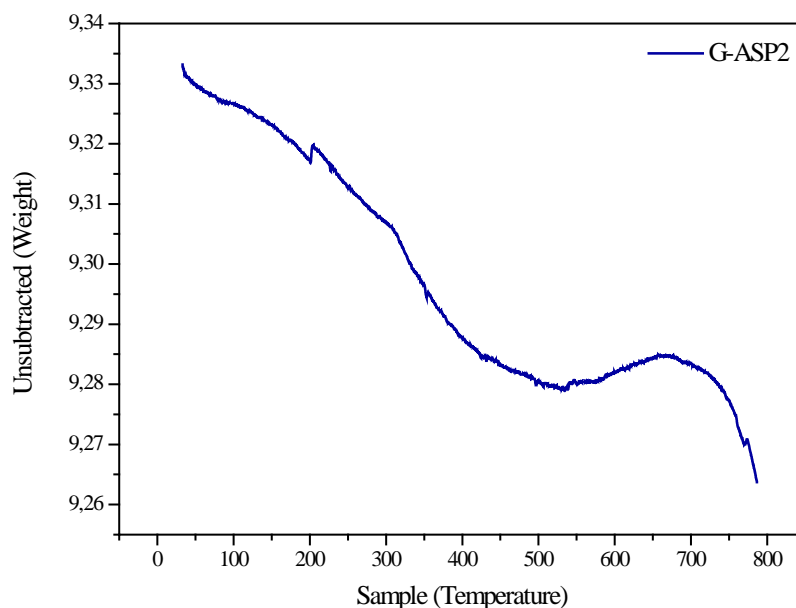
Слика 5.11. Raman-ов спектар на графен

5.2.4. Термичка анализа

На сликата 5.12. е претставен термограмот за користениот графен. Термограмот покажува дека до температура од $200\text{ }^\circ\text{C}$ се ослободува влагата, а графенот е стабилен до околу $680\text{ }^\circ\text{C}$ кога започнува термичката разградба на јаглеродната структура.

Табела 5.4. Термички параметри на графенот

Графен	
T_{d1} [°C]	T_{d2} [°C]
200	680



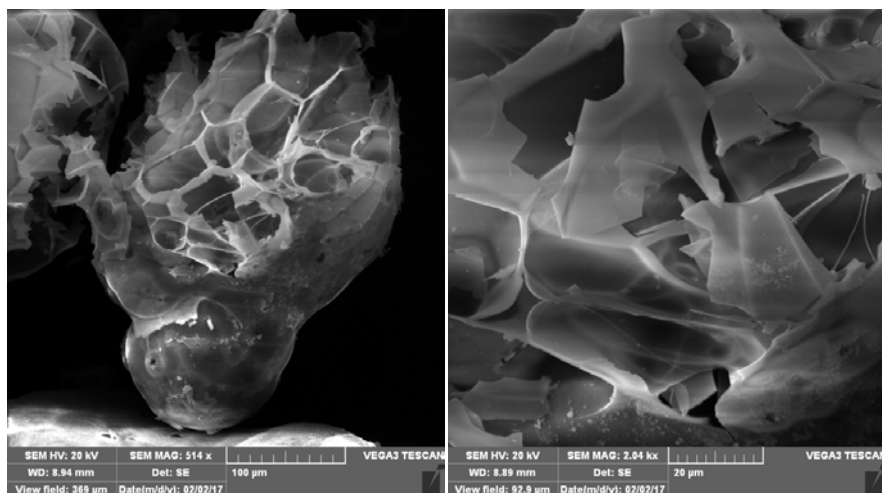
Слика 5.12. TGA на графен

5.3. Карактеризација на експандираниот перлит

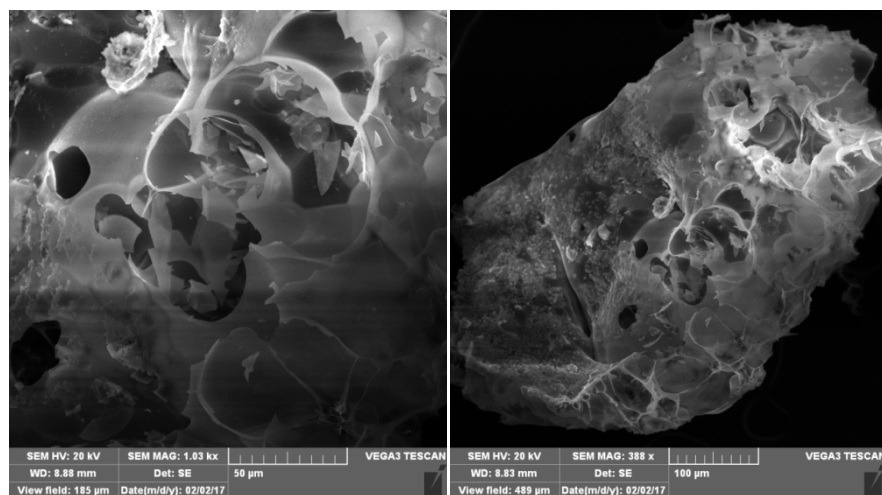
5.3.1. SEM анализа и специфична површина

На SEM сликите е покажана морфологијата на користениот експандиран перлит, и тоа на слика 5.13 морфологијата на појдовниот експандиран перлит, додека на слика 5.14 е претставена морфологијата на перлитот после изведената атсорпција. Јасно може да се види дека пред атсорпција порите на перлитот се отворени, додека после сорпцијата доаѓа до пополнување на порите од пенестата структура на експандираниот перлит.

Специфичната површина на применетиот експандиран перлит изнесува $115 \text{ m}^2/\text{g}$.



Слика 5.13. Морфологија на појдовен експандиран перлит



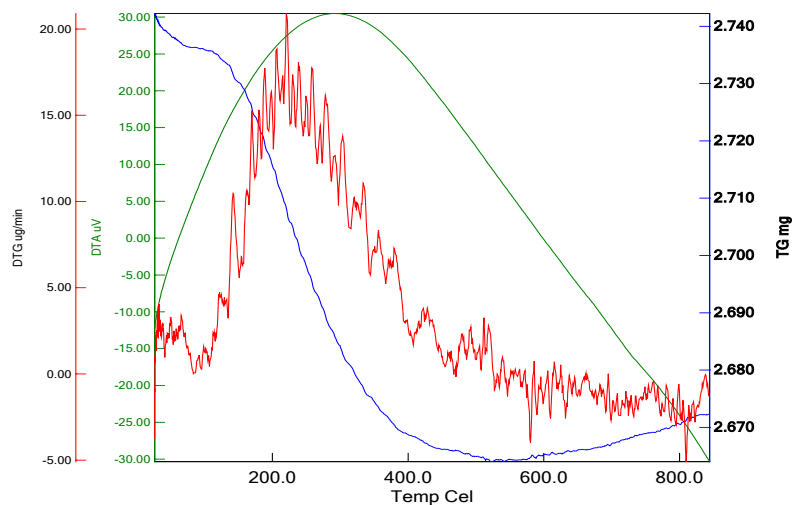
Слика 5.14. Морфологија на експандиран перлит после адсорпција

5.3.2. Термичка анализа

На сликата 5.15 прикажан е карактеристичниот термограм на експандираниот перлит, а Табелата 5.5 ги содржи отчитаните вредности за термичките параметри.

Табела 5.5. Термички параметри отчитани од TGA кривите

Експандиран перлит			
T_{d1} [°C]	DTG ₁ [°C]	DTA ₁ [°C]	DTA ₂ [°C]
143,9	238,7	317,7	828,6

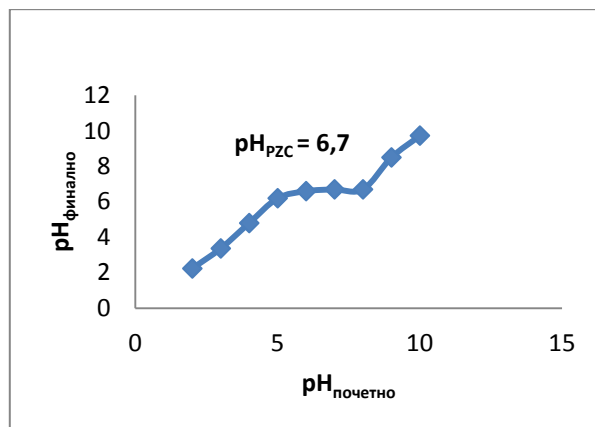


Слика 5.15. TGA-термограм за експандиран перлит

Термичката разградба на експандираниот перлит започнува на 144 °C, додека максималната брзина на термичката деструкција се јавува на 239 °C. ДТА кривата покажува оксидациони трансформации во интервал околу 318 ° и 829 °C.

5.3.3. Точка на нулто наелектризирање, pH_{PZC}

Точката на нулто наелектризирање е определена и за експандираниот перлит и изнесува 6,7, како што може да се види на слика 5.16. Оваа вредност е во согласност со понатамошните испитувања за влијанието на pH вредноста врз ефикасноста на адсорпцијата на металните јони.



Слика 5.16. pH_{PZC} на експандиран перлит

Глава 6

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА – ПРИРОДНИ И АКТИВИРАНИ ЛУШПИ ОД КИКИРИКИ КАКО СОРБЕНТИ

6.1. Влијание на рН врз атсорпцијата на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јоните со ПЛК

Влијанието на рН врз ефикасноста на атсорпција на јоните на Ni(II) и Pb(II) со лушпи од кикирики е испитувано на следните рН вредности: 4,5; 5,5; 6,5 и 7,5. Експериментите беа изведени на собна температура, за време од 30 мин., со почетна концентрација на Ni(II) и Pb(II) јоните од 0,5 mg/l, количество на природни лушпи од кикирики 2,5 g/l, на магнетна мешалка со 400 rpm. Ефектот на рН врз процентот на отстранување на Ni(II) јоните е даден на слика 6.1.

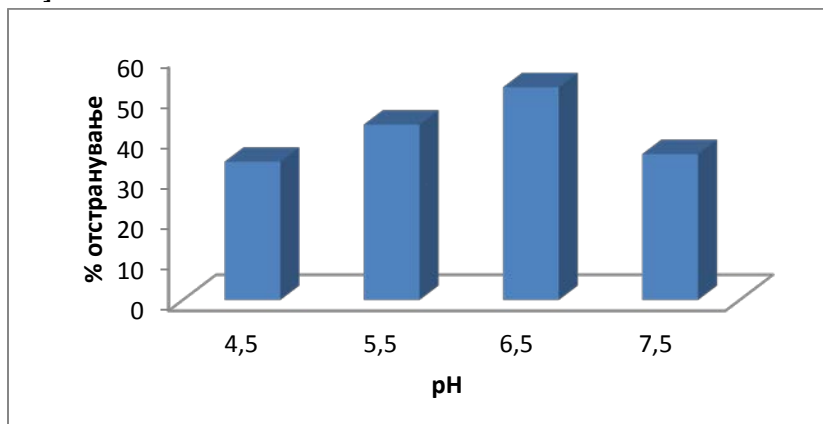
Од добиените резултати може да се види дека процентот на отстранување на јоните расте од 34,1 % на рН 4,5, до 40,3 % на рН 5,5 и достигнува максимална вредност од 52,4 % на рН 6,5. Потоа со зголемување на рН на 7,5 ефикасноста се намалува на 36,0 %.

На слика 6.2 прикажан е ефектот на отстранување на јоните на олово со ПЛК при различни почетни вредности на рН на растворот. Исто како и кај јоните на никел, и во овој случај најдобра ефикасност при отстранувањето на Pb(II) јоните, лушпите од кикирики покажуваат на рН 6,5, и тоа 81 %. Процентот на отстранување се зголемува од 66,4 до 71,6 % при рН 4,5 односно 5,5, потоа се зголемува до 81%, а на крај се намалува на 52,1 % со покачување на рН на растворот на 7,5. Овие резултати, кои покажуваат најголем процент на отстранување на рН 6,5, и кај Ni(II) и кај Pb(II) јоните, се во корелација со вредноста на точката на нулто наелектризирање, која за природни лушпи од кикирики изнесува 6,3.

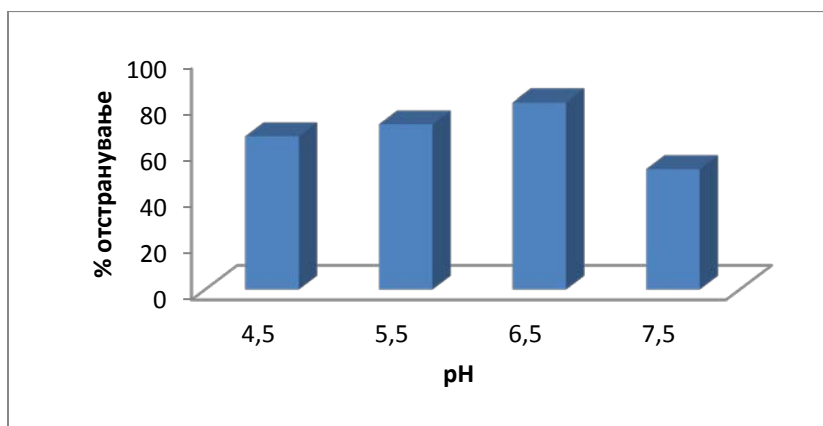
Генерално, во јако кисела средина, катјоните на тешките метали многу слабо се атсорбираат. Ова се јавува како резултат на високата концентрација и големата подвижност на H⁺ јоните, кои првенствено се атсорбираат на активните центри на атсорбентот, во споредба со јоните на металите [185]. На повисоки рН вредности, се намалува бројот на H⁺ јони, со што металните јони стануваат конкурентни за сорпционите центри. Капацитетот на атсорпција на металните јони расте со зголемување на рН вредноста, до одредена граница, бидејќи се зголемува негативното наелектризирање на атсорбентот.

Како што е добиено во нашите испитувања (слики 6.1 и 6.2), ефикасноста на атсорпцијата се намалува со покачување на рН вредноста на 7,5, бидејќи

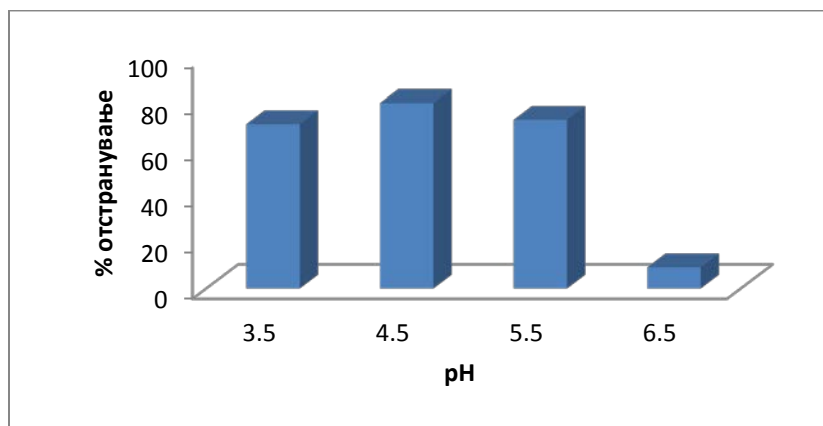
настанува преципитација на металите и градење на растворливи метални хидроксилирани комплекси кои се адсорбираат на активните центри на адсорбентот [186].



Слика 6.1. Влијание на рН на отстранувањето на Ni(II) јоните со природни луспи од кикирики



Слика 6.2. Влијание на рН на отстранувањето на Pb(II) јоните со природни луспи од кикирики



Слика 6.3. Влијание на рН на отстранувањето на Fe(II) јоните со природни луспи од кикирики

Испитувањето на влијанието на рН при отстранување на Fe(II) јоните е изведено на собна температура за време од 30 мин., со почетната концентрација на јоните на железо од 1,0 mg/l, количество на биосорбентот 2,5 g/l, на магнетна мешалка со 400 rpm, на следните рН вредности: 3,5; 4,5; 5,5 и 6,5, (слика 6.3)

Од сликата се гледа дека на рН 6,5 (очекувана вредност за најдобра адсорпција, согласно со pH_{PZC} од 6,3) процентот на елиминација на Fe(II) јоните е значително низок. Под дејство на растворениот кислород, започнува спонтаната оксидација на феро јоните, Fe(II), до фери јони, Fe(III). При оксидација на Fe(II) во Fe(III), растворот добива жолта боја. Образуваниот Fe(OH)₃ почнува да преципитира на ниски рН вредности [187]. Процесот на оксидација е комплексен и вклучува различни мета-стабилни делумно оксидирани интермедиерни форми на железото. На рН ~4-5, доминантни се Fe(II) јоните и нивната оксидација, а на повисоки рН вредности настанува оксидација на присутните FeOH⁺ и Fe(OH)₂ форми [188]. Бидејќи на рН ~4-5 концентрацијата на овие јони е мала во однос на концентрацијата на Fe(II) јоните, при испитуваната рН од 4,5, се добива најголема вредност на процентот на отстранување, 80,3%. Со зголемување на рН, се зголемува концентрацијата на FeOH⁺ и Fe(OH)₂ формите и тие ги завземаат адсорпционите места на лушпите од кикирики. Поради тоа доаѓа до намалување на ефикасноста на отстранување на феро јоните на 73,1 %, односно веќе на 9,2 % при рН 5,5 и 6,5, соодветно.

Постојат различни литературни податоци за оптималните рН вредности за отстранување на јоните на тешките метали со лушпи од кикирики. На пример, едни автори потврдиле дека најсоодветна рН вредност за отстранување на јоните на Ni(II) со лушпи од кикирики е помеѓу 5 и 6, а други пак утврдиле дека рН = 5 е оптимална вредност на водените системи за отстранување на јоните на олово [163, 189].

Со цел да извршиме споредба на адсорпционите својства на ПЛК и АЛК определените оптимални рН вредности за природните лушпи, рН 6,5 за Ni(II) и Pb(II) јоните и на рН 4,5 за Fe(II) јоните, во сите понатамошни адсорпциони испитувања, беа применувани за двата биосорбенти.

6.2. Влијание на количество на ПЛК во отстранувањето на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јоните

Влијанието на количеството на лушпи од кикирики (0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5 и 5,5 g/l) врз отстранувањето на Ni(II) и Pb(II) јоните беше испитано при почетна концентрација на металните јони од 0,5 mg/l и рН 6,5, а кај јоните на железо почетната концентрација беше 1,0 mg/l, при рН 4,5. Останатите работни услови

се исти за трите метални јони: собна температура, време на адсорпција 15 мин. на магнетна мешалка, со 400 rpm.

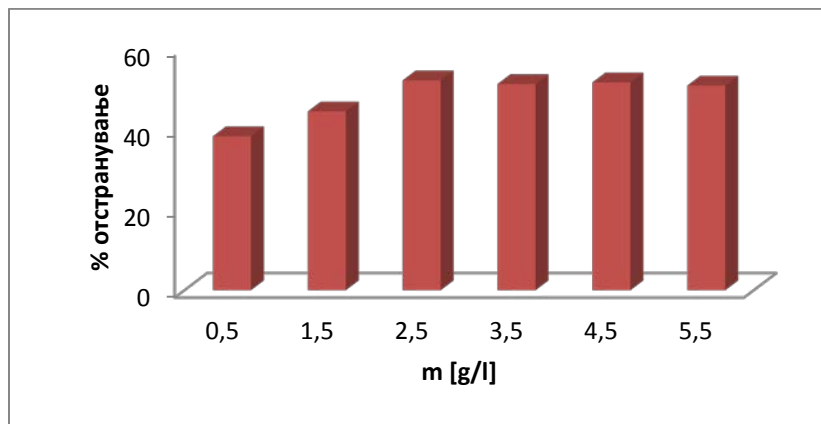
На сликата 6.4 е прикажано влијанието на количеството на употребени ПЛК при адсорпција на јоните на Ni(II). Може да се види дека со зголемување на количеството на биосорбент од 0,5 до 2,5 mg/l, доаѓа до зголемување на процентот на отстранување на јоните од 38,3 на 52,1 %. Со зголемување на количеството на адсорбент на 3,5; 4,5 и 5,5 g/l доаѓа до благо намалување на ефикасноста на отстранување на 51,2; 51,6 и 50,8 %, соодветно.

Следните две слики, 6.5 и 6.6, ја даваат истата промена на ефикасноста со зголемување на количеството на лушките од кикирики за отстранување на Pb(II) и Fe(II) јоните. За оловото промената на процентот на отстранување со промена на количеството на адсорбент од 0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5 и 5,5 g/l е 69,4; 73,2; 80,7; 81,3 %; 82,1 и 82,7 %, соодветно. Додека кај Fe(II) јоните, при истите вредности на количеството на биосорбент, процентот на елиминација на овие јони е следниот: 58,3; 60,4; 75,9; 73,6; 72,4 и 71,1 %.

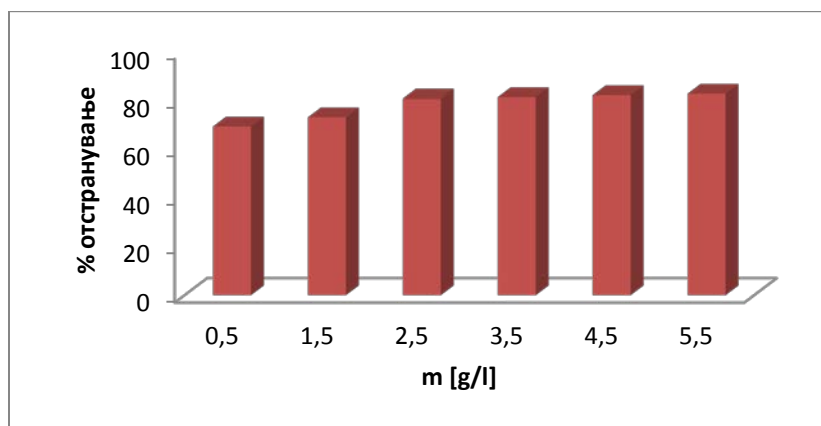
Во литературата се сретнуваат слични резултати при отстранување на Pb(II) јоните со лушпи од кикирики со покачување на количеството на адсорбент. Така со зголемување на лушките од кикирики од 1 до 3 g, ефикасноста на отстранување на оловните јони се зголемува до 97,73 %, а со покачување на дозата до 5 g, нема промена во процентот на елиминација [190]. Други автори пак утврдиле дека со зголемување на количеството на биосорбентот до 1 g, се постигнува максимално отстранување на Pb(II) јоните од 74,57 %, а понатамошното зголемување на количеството на лушпи од кикирики доведува до опаѓање на ефикасноста [161].

При константна почетна концентрација на металниот јон, покачувањето на количината на применет адсорбент овозможува поголема површина и достапност на повеќе активни центри. Тоа води кон подобрување на ефикасноста на отстранувањето на јоните на тешките метали [191]. Од резултатите може да се види дека оптимална количина на ПЛК при која се постигнува најдобро отстранување на трите испитувани метални јони, е 2,5 g/l. По зголемувањето на концентрацијата на адсорбентот над оваа вредност, се забележува занемарливо зголемување или намалување на ефикасноста на елиминација на јоните. Оваа појава може да се јави како резултат на присуството на вишок активни центри на површината на лушките во однос на константната концентрација на јоните на металите. Големата количина на адсорбент, исто така, може да доведе до меѓусебно преклопување и електростатичко одбивање на честиците на сорбентот или до појава на агрегација, што предизвикува намалување на ефективната површина и на бројот на достапни места за врзување на јоните.

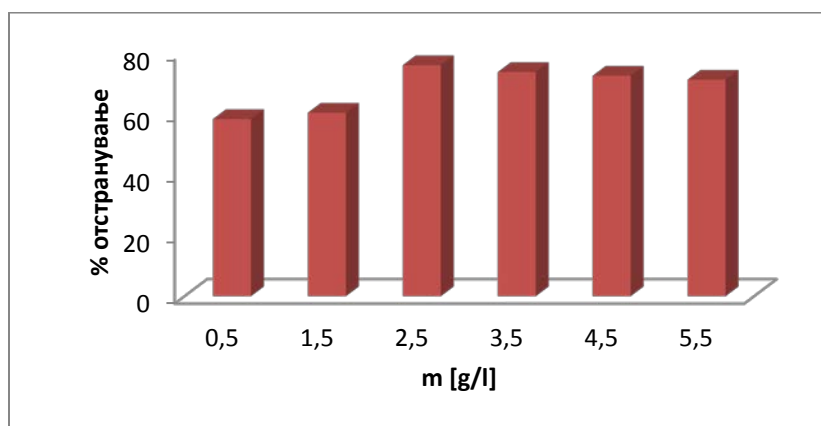
Поради ова, во сите понатамошни адсорпциони испитувања, како оптимално, избрано е количество на луспи од кикирики од 2,5 g/l за трите метални јони.



Слика 6.4. Влијание на количеството на луспи од кикирики во отстранувањето на Ni(II) јоните



Слика 6.5. Влијание на количеството на луспи од кикирики во отстранувањето на Pb(II) јоните



Слика 6.6. Влијание на количеството на луспи од кикирики во отстранувањето на Fe(II) јоните

6.3. Влијание на почетната концентрација на металните јони врз ефикасноста на атсорпција на ПЛК и АЛК

Испитувањето на влијанието на различните почетни концентрации на јоните на никел и олово, (0,3; 0,5; 0,6 и 0,7 mg/l), кај ПЛК и АЛК, беше изведено на следните услови: рН на рстворот 6,5, количество на биосорбент 2,5 g/l, на собна температура, за време од 180 мин., на магнетна мешалка со 400 rpm. Почетните концентрации кај Fe(II) јоните се 0,8; 1,0; 1,5 и 2,0 mg/l, рН 4,5, а останатите услови на работа се исти како и за Ni(II) и Pb(II) јоните.

Влијанието на почетната концентрација на јоните на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) врз процентот на нивно отстранување за ПЛК и АЛК, а во исто време и споредба на ефикасноста на двата биосорбенти, прикажано е на сликите 6.7, 6.8 и 6.9.

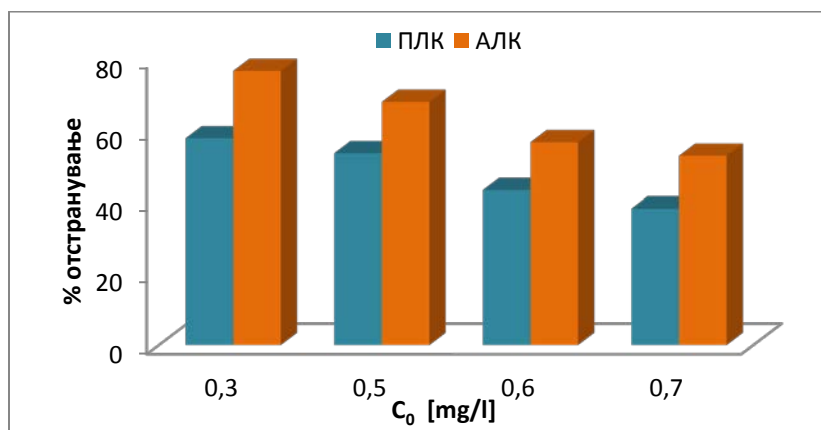
При најниската почетна концентрација од 0,3 mg/l, процентот на отстранување кај ПЛК е најголем и изнесува 57,8 % за Ni(II) и 88,1 % за Pb(II) јоните. Потоа доаѓа до постепено намалување на ефикасноста на елиминација на 53,5; 43,3 и 38,2 % кај никелот и на 82,3; 80,2 и 78,9 % за јоните на олово, со зголемување на почетната концентрација на 0,5; 0,6 и 0,7 mg/l, соодветно. Истото се случува и кај АЛК каде зголемувањето на C_0 на Ni(II) јоните од 0,3; 0,5; 0,6 и 0,7 mg/l доведува до намалување на процентот на отстранување, и тоа, од 76,7 на 68,0, а потоа 56,7 и на крај 52,9 %, соодветно. Кај Pb(II) јоните, со користење на АЛК како сорбент, при истите почетни концентрации, процентот на отстранување се намалува од 92,7 на 85,6; 83,3 и 80,1 %.

На сликата 6.9 дадена е промената на процентот на отстранување на Fe(II) јоните со примена на ПЛК и АЛК со користење на раствори со почетна концентрација на металот од 0,8; 1,0; 1,5 и 2,0 mg/l. Како и кај претходните два метала, и во случајот со Fe(II) јоните, доаѓа до очекувано намалување на ефикасноста на елиминација со покачување на почетната концентрација. Максимално отстранување од 82,5 % кај ПЛК и 85 % кај АЛК има при C_0 од 0,8 mg/l, а најмало 73,5 односно 76,5 % кај ПЛК и АЛК, соодветно, при почетна концентрација од 2,0 mg/l.

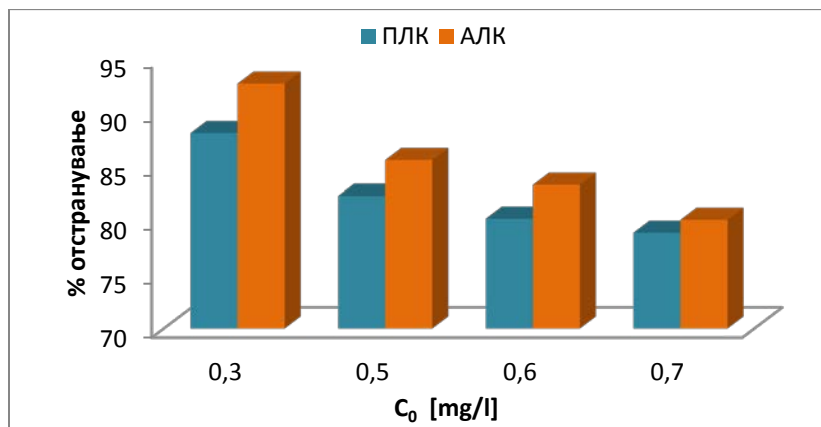
Врз основа на презентираниите резултати, може да се заклучи дека со зголемување на почетната концентрација на јоните на трите испитувани метали, доаѓа до намалување на процентот на отстранување кај двата применети биосорбенти. Ова се јавува поради тоа што при пониска почетна концентрација на металните јони, има доволно достапни активни центри за атсорпција на површината на биосорбентите, додека при повисоки концентрации, повеќе метални јони остануваат неатсорбирани во растворот бидејќи настанува заситување на атсорпционите места. Слични резултати за влијанието на почетната концентрација на металните јони врз ефикасноста на

отстранување, добиле и други автори кои ги користеле лушпите од кикирики како биосорбенти [192, 193].

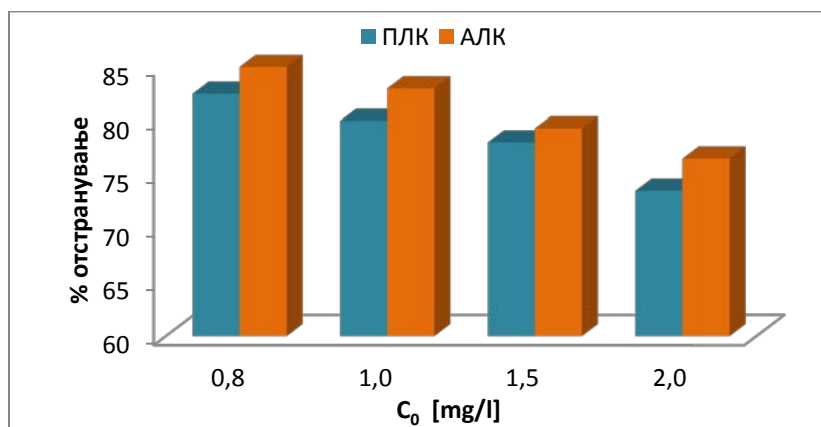
Во исто време, сликите 6.7, 6.8 и 6.9 даваат можност за споредба на ефикасноста на отстранување на природните и активираните лушпи од кикирики. Како што беше очекувано, зголемениот број на пори и шуплини, кои се добиваат како резултат на киселинско-базната активација на лушпите, овозможува, при исти работни услови, активираните лушпи од кикирики да бидат поефикасни во отстранувањето на јоните на тешките метали.



Слика 6.7. Влијание на почетната концентрација врз апсорпцијата на Ni(II) јоните со природни и активирани лушпи од кикирики



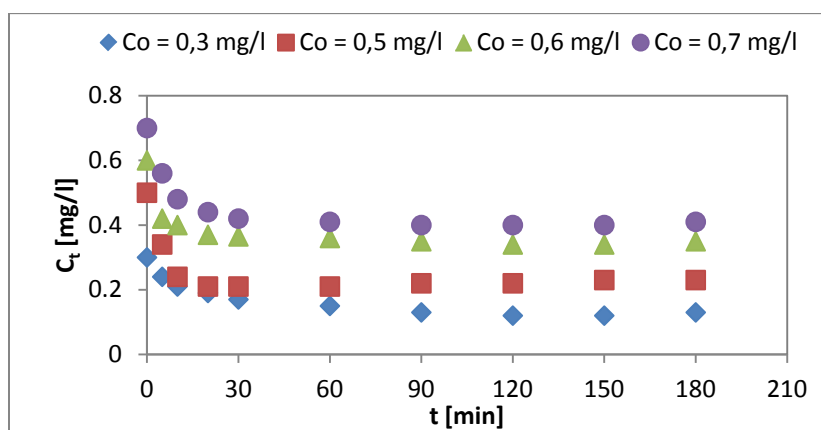
Слика 6.8. Влијание на почетната концентрација врз апсорпцијата на Pb(II) јоните со природни и активирани лушпи од кикирики



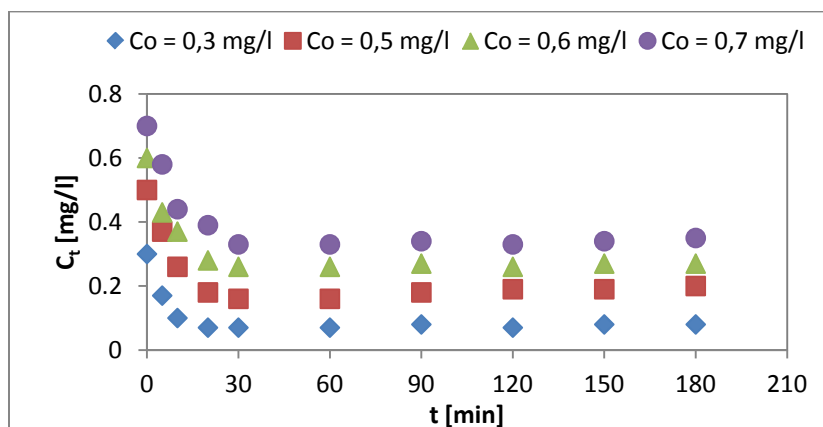
Слика 6.9. Влијание на почетната концентрација врз атсорпцијата на Fe(II) јоните со природни и активирани лушки од кикирики

6.4. Влијание на времето на атсорпција врз степенот на отстранување на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јоните со ПЛК и АЛК

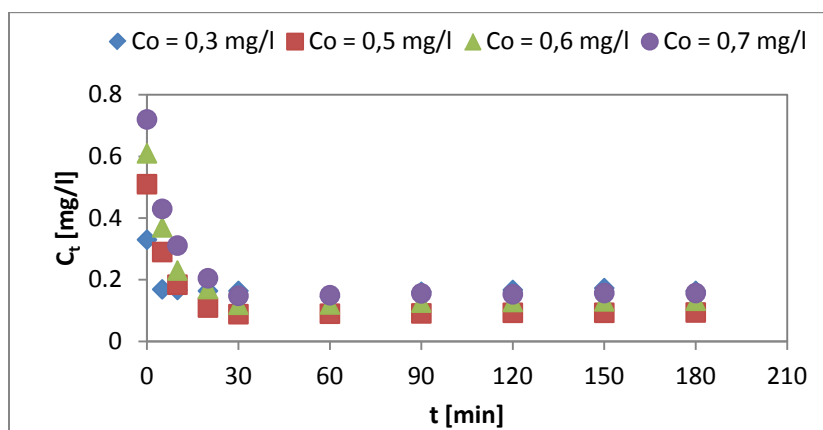
На следните слики дадени се дијаграмите на промената на концентрацијата на Ni(II) и Pb(II) јоните со времето на атсорпција, за различните почетни концентрации, со примена на природни и активирани лушки од кикирики како сорбенти. Експериментите се изведени на рН 6,5 со користење на 2,5 g/l биосорбент, на собна температура, со 400 вртежи во минута.



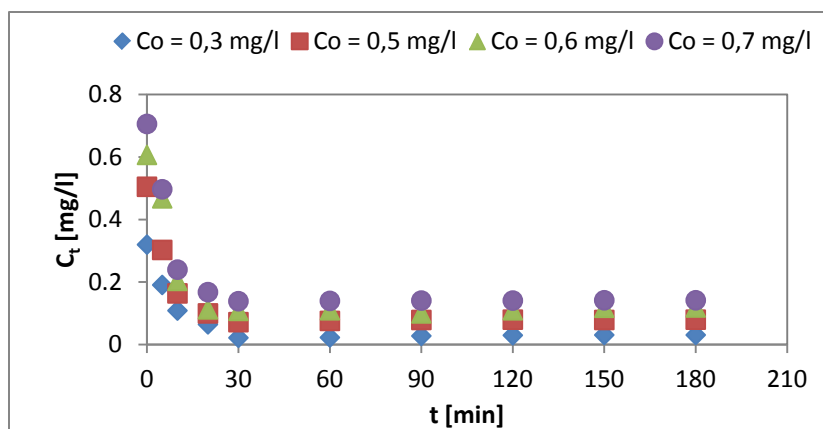
Слика 6.10. Промена на концентрацијата на Ni(II) јоните со времето на атсорпција за системот Ni(II) јони - ПЛК



Слика 6.11. Промена на концентрацијата на Ni(II) јоните со времето на атсорпција за системот Ni(II) јони - АЛК



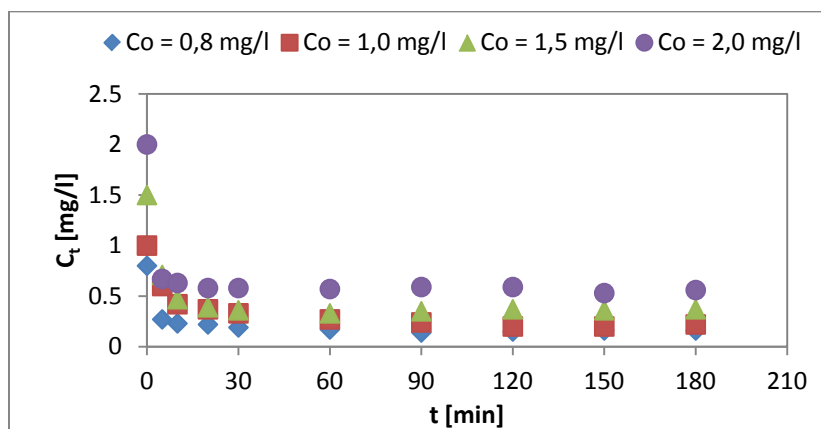
Слика 6.12. Промена на концентрацијата на Pb(II) јоните со времето на атсорпција за системот Pb(II) јони - ПЛК



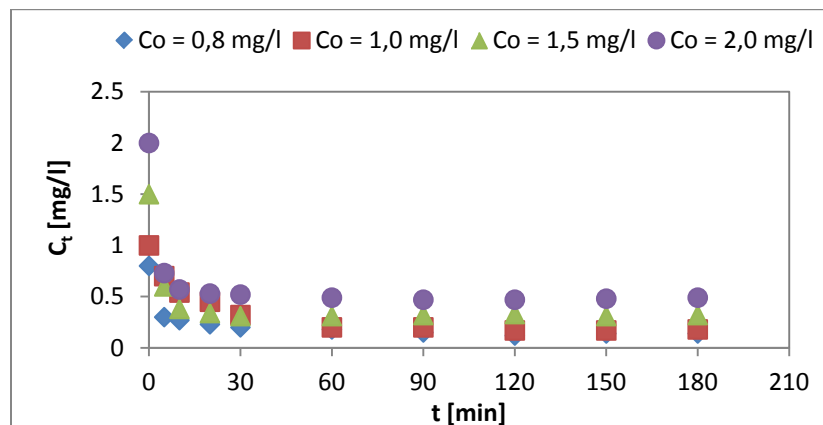
Слика 6.13. Промена на концентрацијата на Pb(II) јоните со времето на атсорпција за системот Pb(II) јони - АЛК

Влијанието на времето на контакт при истите експериментални услови, е изведено и за Fe(II) јоните, со различни почетни концентрации на растворите од 0,8; 1,0; 1,5 и 2,0 mg/l и при рН од 4,5, (слика 6.14 за ПЛК и слика 6.15 за АЛК).

Промената на концентрацијата на јоните на трите испитувани метали со текот на времето, покажува висока ефикасност на двата биосорбенти. Кај сите слики може да се види дека процесот на отстранување на јоните во функција од времето, се одвива во две фази. Првата фаза е брза фаза, во период од 20-30 мин. адсорпција, во која е постигната најголема ефикасност во отстранувањето на јоните на металите. Тоа е доволно време за постигнување на адсорпциона рамнотежа за сите три метали кај двата биосорбента. Слични резултати се презентирани и во литературата, каде со примена на луспи од кикирики, за време од 30 мин. се постигнува брзо отстранување на дури 80 % од јоните на никел [163]. После тоа следува бавна фаза на процесот и до крајот на третманот (180 мин.) нема позначајна промена на концентрацијата на металните јони во растворите. Ваквиот начин на одвивање на процесот на адсорпција со времето се јавува како резултат на фактот дека во почетокот на третманот концентрацијата на металите во растворот е голема, а исто така голем е и бројот на слободни активни центри на површината на сорбентите. Тоа поволно влијае на брзината на процесот, кој претежно се одвива под контрола на дифузијата на јоните. Намалувањето на концентрацијата на јоните на металите, доведува до опаѓање на движечката сила на адсорпциониот процес, чија брзина, меѓу другото, зависи од дифузијата на јоните низ порите на сорбентот. Исто така, со заситување на активните центри на површината на биосорбентите со времето, се намалува веројатноста за врзување на металните јони, а со тоа и вкупната брзина на процесот [194].



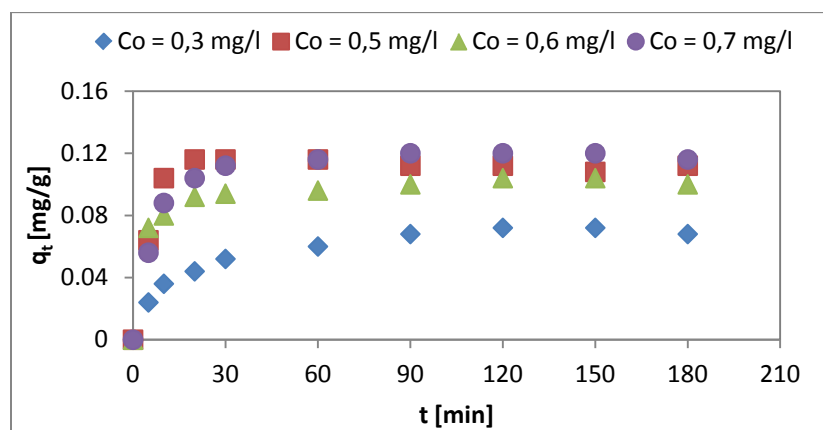
Слика 6.14. Промена на концентрацијата на Fe(II) јоните со времето на адсорпција за системот Fe(II) јони - ПЛК



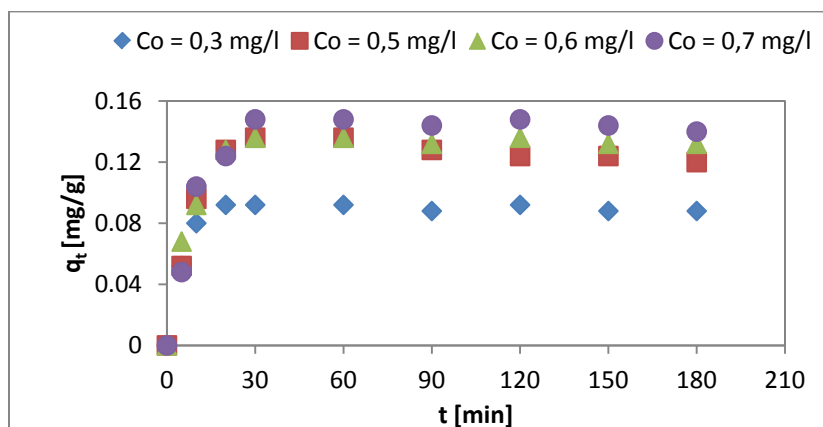
Слика 6.15. Промена на концентрацијата на Fe(II) јоните со времето на атсорпција за системот Fe(II) јони - АЛК

Влијанието на времето на контакт врз атсорбираното количество на трите метални јони за сите почетни концентрации, за двата биосорбенти прикажано е на сликите од 6.16 до 6.20.

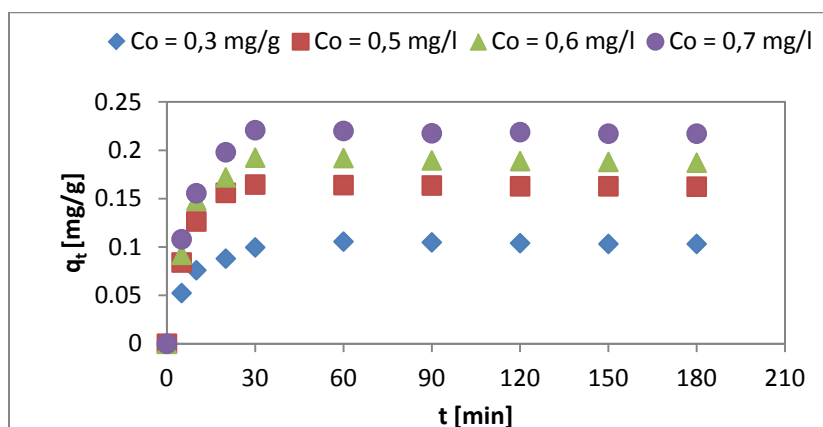
Промената на атсорбираното количество на металните јони со времето, е слична како и промената на концентрацијата на јоните, кај сите разгледувани системи. Од дијаграмите може да се види дека забележливо зголемување на атсорбираното количество има во првите 20-30 мин. од процесот, по што системите влегуваат во атсорпциона рамнотежа.



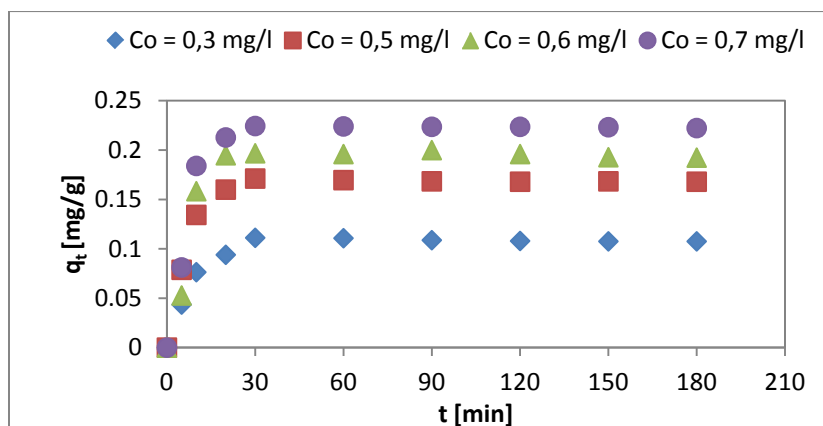
Слика 6.16. Зависност на атсорбираното количество на Ni(II) јоните од времето на атсорпција за системот Ni(II) јони - ПЛК



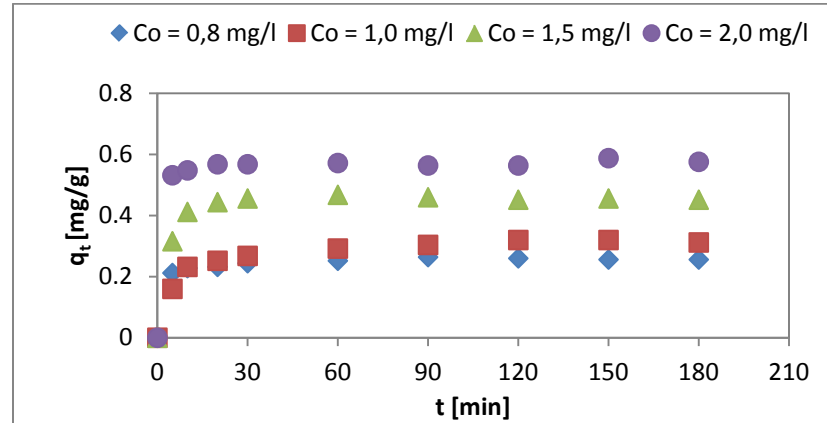
Слика 6.17. Зависност на адсорбираното количество на Ni(II) јоните од времето на адсорпција за системот Ni(II) јони - АЛК



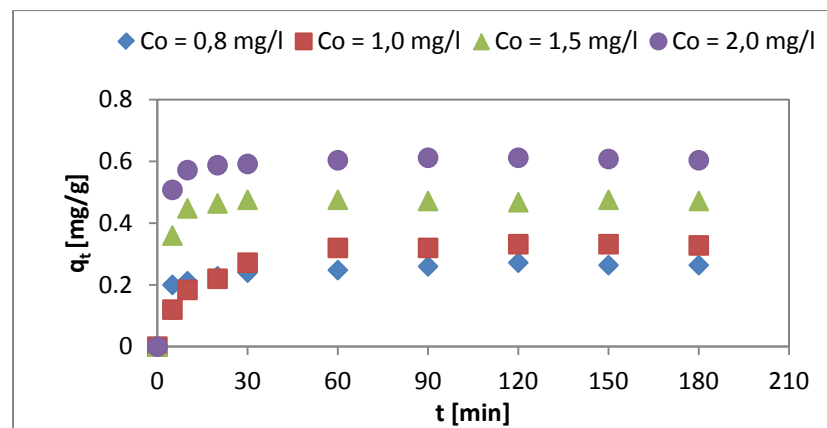
Слика 6.18. Зависност на адсорбираното количество на Pb(II) јоните од времето на адсорпција за системот Pb(II) јони - ПЛК



Слика 6.19. Зависност на адсорбираното количество на Pb(II) јоните од времето на адсорпција за системот Pb(II) јони - АЛК



Слика 6.20. Зависност на атсорбираното количество на Fe(II) јоните од времето на атсорпција за системот Fe(II) јони - ПЛК



Слика 6.21. Зависност на атсорбираното количество на Fe(II) јоните од времето на атсорпција за системот Fe(II) јони - АЛК

6.5. Рамнотежа на атсорпција на системите метални јони – природни и активирани луспи од кикирики

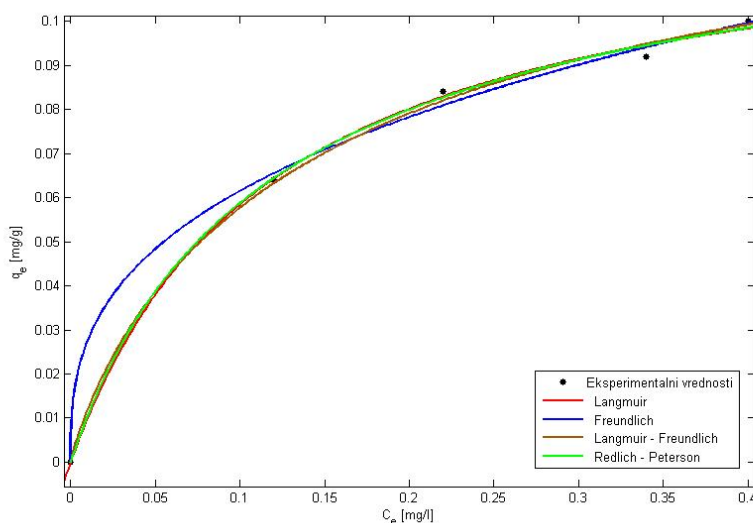
6.5.1. Рамнотежа на атсорпција на системите Ni(II) - ПЛК и Ni(II) - АЛК

Споредбата на добиените рамнотежни експериментални податоци со фитуваните податоци за атсорпционите изотерми: Langmuir, Freundlich, Langmuir – Freundlich и Redlich – Peterson, за системите Ni(II) - природни

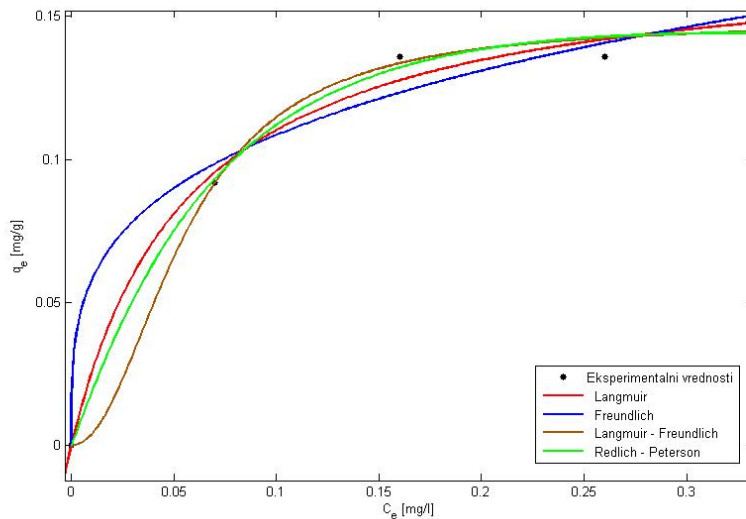
лушки од кикирики и Ni(II) - активирани лушки од кикирики, се дадени на сликите 6.22 и 6.23.

Во Табела 6.1 дадени се податоците на моделните параметри на применетите адсорпциони изотерми, како и вредностите на коефициентите на корелација, R^2 , за адсорпцијата на јоните на никел со природни и активирани лушки од кикирики.

Резултатите за максимален адсорпционен капацитет, q_m , добиени од Langmuir-овата изотерма, 0,1273 mg/g за ПЛК и 0,1729 mg/g за АЛК, и вредностите на K_F , од Freundlich - овата изотерма, 0,1369 и 0,2026 l/g за ПЛК и АЛК, соодветно, покажуваат дека активираните лушки од кикирики имаат поголем адсорпционен капацитет за Ni(II) јоните отколку природните. Со ова се потврдува претходно донесениот заклучок за подобрата ефикасност на АЛК, кои покажаа поголем процент на отстранување на јоните на никел во однос на ПЛК, при исти експериментални услови. Добиените вредности за параметрите на Langmuir - овата и Freundlich - овата изотерма, можат да бидат споредени со резултатите од други автори. Така, адсорпциониот капацитет од 0,127 mg/g како и вредноста на Freundlich-овата константа од 0,1369 l/g, се нешто пониски но споредливи со истите големини добиени при адсорпција на никел со лушки од кикирики кои изнесуваат 0,28 mg/g и 0,23 l/g, како и со вредноста за адсорпциониот капацитет добиен од други автори кои користеле активен јаглен добиен од лушки од кикирики, кој е поголем и изнесува 0,449 mg/g [164, 165].



Слика 6.22. Моделирање на експерименталните рамнотежни податоци за системот Ni(II) - ПЛК



Слика 6.23. Моделирање на експерименталните рамнотежни податоци за системот Ni(II) - АЛК

Табела 6.1. Параметри и коефициенти на корелација за рамнотежните изотермни модели за адсорпција на Ni(II) јоните со ПЛК и АЛК

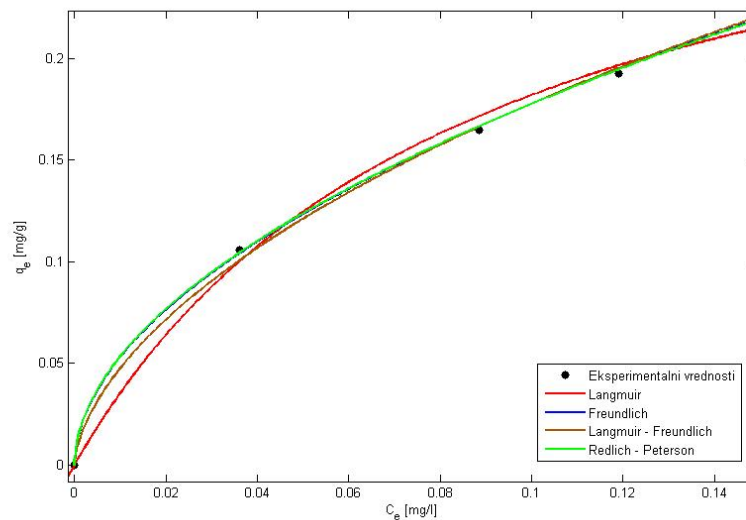
Изотерма	Параметри и коефициенти на корелација	Биосорбент	
		ПЛК	АЛК
Langmuir	q_m [mg/g]	0,127	0,173
	K_L [l/mg]	8,483	17,58
	R^2	0,9984	0,9921
Freundlich	K_F [l/g]	0,1369	0,2026
	n	2,88	3,69
	R^2	0,9974	0,9846
Langmuir-Freundlich	q_m [mg/g]	0,1287	0,1473
	K_C [l/mg]	7,954	519,5
	n	1,02	0,46
	R^2	0,9984	0,9961
Redlich-Peterson	K_{RP} [l/g]	1,161	1,970
	A [l/mg]	8,982	14,540
	β	0,9635	1,282
	R^2	0,9984	0,9947

Изборот на изотерма која најдобро се совпаѓа со експерименталните податоци, се врши врз основа на вредноста на коефициентот на корелација. Од табелата

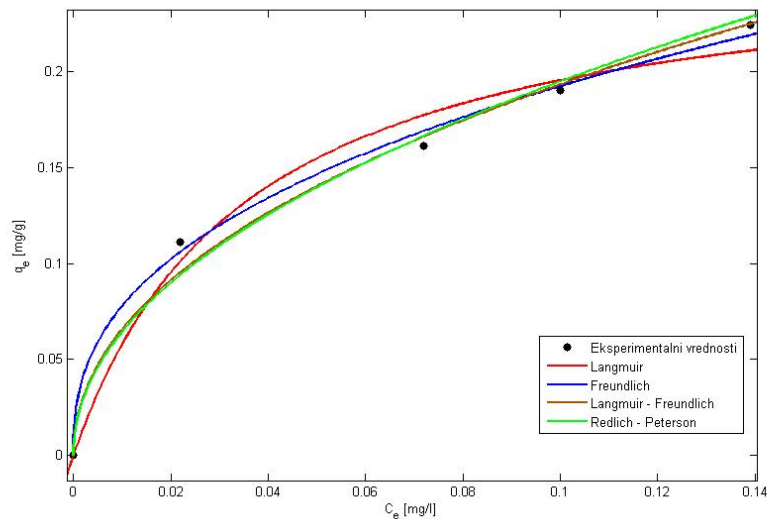
може да се види дека за системот Ni(II) - ПЛК, вредноста на коефициентот на корелација за сите изотерми е висока ($R^2 > 0,99$), додека за системот Ni(II) - АЛК, ваква вредност $R^2 > 0,99$ имаат сите изотерми, освен Freundlich - овата, која покажува помало совпаѓање со експерименталните резултати, со коефициент на корелација од 0,9846.

6.5.2. Рамнотежа на адсорпција на системите Pb(II) - ПЛК и Pb(II) - АЛК

Моделирањето на експерименталните рамнотежни податоци за системите Pb(II) - ПЛК и Pb(II) - АЛК, е дадено на сликите 6.24 и 6.25. Добиените вредности на параметрите и коефициентите на корелација на разгледуваните изотерми, за двата система, се презентирани во Табела 6.2.



Слика 6.24. Моделирање на експерименталните рамнотежни податоци за системот Pb(II) - ПЛК



Слика 6.25. Моделирање на експерименталните рамнотежни податоци за системот Pb(II) - АЛК

Табела 6.2. Параметри и коефициенти на корелација за рамнотежните изотермни модели за адсорпција на Pb(II) јоните со ПЛК и АЛК

Изотерма	Параметри и коефициенти на корелација	Биосорбент	
		ПЛК	АЛК
Langmuir	q_m [mg/g]	0,265	0,339
	K_L [l/mg]	11,62	28,05
	R^2	0,9953	0,9813
Freundlich	K_F [l/g]	0,4755	0,5954
	n	1,903	2,543
	R^2	0,9994	0,9960
Langmuir-Freundlich	q_m [mg/g]	1,582	4,039
	K_C [l/mg]	0,5184	0,1528
	n	1,633	2,07
	R^2	0,9987	0,9907
Redlich-Peterson	K_{RP} [l/g]	845,1	1543
	A [l/mg]	1380	2616
	β	0,479	0,5194
	R^2	0,9994	0,9881

Споредувајќи ги вредностите за адсорпционите капацитети на ПЛК, 0,2649 mg/g и на АЛК, 0,3386 mg/g, добиени од Langmuir - овата изотерма, се

потврдуваат резултатите добиени од испитувањето на ефикасноста на отстранување на $Pb(II)$ јоните со двата биосорбенти.

Нашите резултати за адсорпционен капацитет добиен од *Langmuir* - овата изотерма и за K_F како индикатор на адсорпциониот капацитет од *Freundlich* - овата изотерма, ќе ги споредиме со литературни податоци каде за адсорпционен капацитет на лушките од кикирики за отстранување на $Pb(II)$ јоните е добиена повисока вредност, $0,55 \text{ mg/g}$, а *Freundlich* - овата константа исто така има поголема вредност и изнесува $0,70 \text{ l/g}$ [164].

Кај природните лушки од кикирики, согласно вредностите на коефициентите на корелација, може да се заклучи дека сите изотерми добро се совпаѓаат со експерименталните податоци, а најдобро *Freundlich*-овата и *Redlich – Peterson* - овата изотерма, што укажува на повеќеслојна адсорпција врз хетерогена површина. За системот $Pb(II)$ - АЛК опишувањето на рамнотежата може да се врши со примена на *Freundlich* - овата и *Langmuir - Freundlich* - овата изотерма, додека останатите две изотерми, со пониски коефициенти на корелација, покажуваат помало совпаѓање со експерименталните податоци.

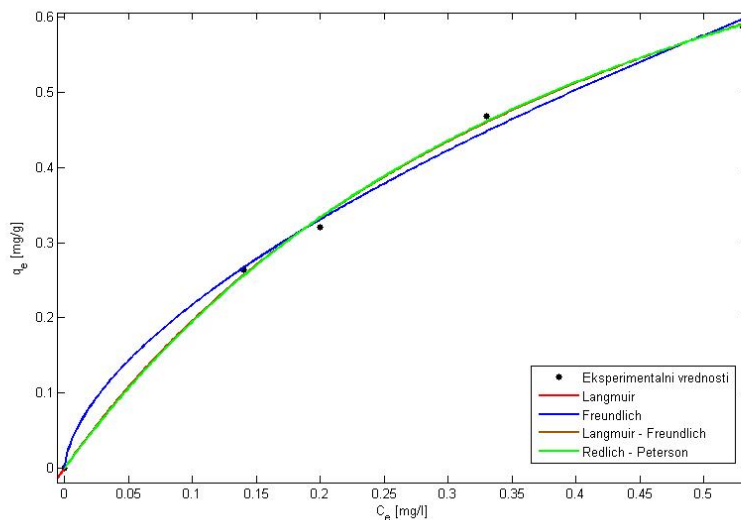
6.5.3. Рамнотежа на адсорпција на системите $Fe(II)$ - ПЛК и $Fe(II)$ - АЛК

Дијаграмите на фитирањето на експерименталните податоци со користење на четирите изотерми, *Langmuir*, *Freundlich*, *Langmuir – Freundlich* и *Redlich – Peterson*, за системите $Fe(II)$ - ПЛК и $Fe(II)$ - АЛК, се прикажани на сликите 6.26 и 6.27. Табелата 6.3 ги прикажува вредностите на параметрите за сите изотерми како и коефициентите на корелација, за двата разгледувани системи.

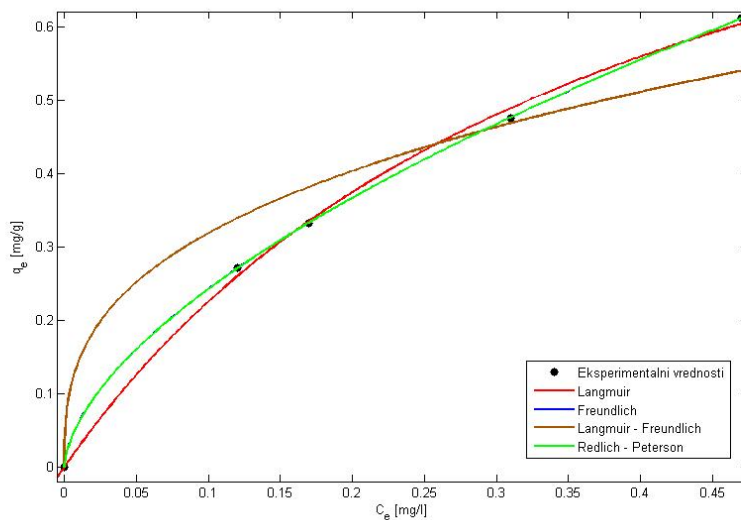
Адсорпционите капацитети на ПЛК и АЛК за $Fe(II)$ јоните, добиени од *Langmuir*-овата изотерма изнесуваат $1,108$ и $1,207 \text{ mg/g}$, соодветно. Вредностите на K_F од *Freundlich* - овата изотерма се $0,8755$ за ПЛК и $0,9597 \text{ l/g}$ за АЛК. Овие резултати се совпаѓаат со резултатите добиени од испитувањето на процентот на отстранување на јоните на железо, кои укажуваат на подобра ефикасност на активираните лушки во однос на природните.

Од вредностите за коефициентите на корелација дадени во Табела 6.3 може да се заклучи дека експерименталните податоци за природните лушки од кикирики добро кореспондираат со сите изотерми, бидејќи кај сите $R^2 > 0,99$. За активираните лушки од кикирики, рамнотежните експериментални вредности, најдобро се опишуваат со емпириските модели, односно со *Freundlich*-овата и *Redlich - Peterson* - овата изотерма, каде има идеално совпаѓање, односно коефициентите на корелација имаат вредност 1. Во овој

случај, R^2 кај Langmuir - Freundlich - овата изотерма има пониска вредност, 0,9424, и затоа оваа изотерма нема да се користи за фитување на експерименталните податоци за разгледуваниот систем.



Слика 6.26. Моделирање на експерименталните рамнотежни податоци за системот Fe(II) - ПЛК



Слика 6.27. Моделирање на експерименталните рамнотежни податоци за системот Fe(II) - АЛК

Во литературата нема податоци за отстранување на Fe(II) јоните со луспи од кикирики, но слични резултати за адсорпциона рамнотежа се објавени при користење на други биосорбенти за адсорпција на јоните на железо [195, 196].

Табела 6.3. Параметри и коефициенти на корелација за рамнотежните изотермни модели за адсорпција на Fe(II) јоните со ПЛК и АЛК

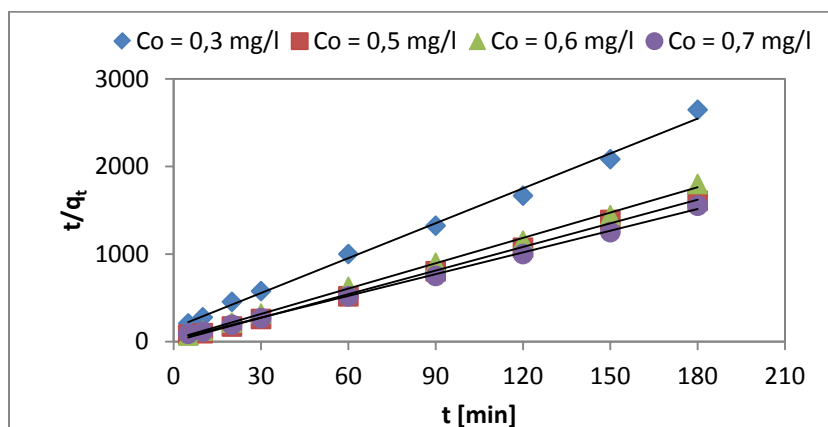
Изотерма	Параметри и коефициенти на корелација	Биосорбент	
		ПЛК	АЛК
Langmuir	q_m [mg/g]	1,108	1,207
	K_L [l/mg]	2,152	2,559
	R^2	0,9985	0,9981
Freundlich	K_F [l/g]	0,8755	0,9597
	n	1,653	1,675
	R^2	0,9970	1,000
Langmuir-Freundlich	q_m [mg/g]	1,119	217,6
	K_C [l/mg]	2,096	0,0032
	n	1,007	2,931
	R^2	0,9985	0,9424
Redlich-Peterson	K_{RP} [l/g]	2,297	1226
	A [l/mg]	2,09	1276
	β	1,062	0,4034
	R^2	0,9985	1,000

6.6. Кинетика на адсорпција на системите метални јони – природни и активирани луспи од кикирики

6.6.1. Кинетички модели за системите Ni(II) - ПЛК и Ni(II) – АЛК

За да се утврди која моделна равенка го опишува кинетичкиот процес на разгледуваните системи, се користат кинетички модели од I ред, II ред, псевдо I - ред, псевдо - II ред и моделот на Elovic. Параметрите на равенките на применетите кинетички модели се добиваат како вредности на нагибот на кривата и отсечката на ординатната оска, од линеарно фитуваните графици. Параметрите и коефициентите на корелација добиени од сите применети кинетички модели за системите Ni(II) - ПЛК и Ni(II) - АЛК, се презентирани во Табелите 6.4 и 6.5. Разгледувајќи ги вредностите дадени во табелите, може да се заклучи дека коефициентите на корелација се највисоки ($R^2 > 0,99$) за реакциите од псевдо II ред, за сите концентрации на Ni(II) јоните. Истовремено, експерименталните q_e вредности одлично се совпаѓаат со пресметаните вредности со примена на овој кинетички модел. Ова покажува дека кинетичката реакција за разгледуваните системи се одвива по овој

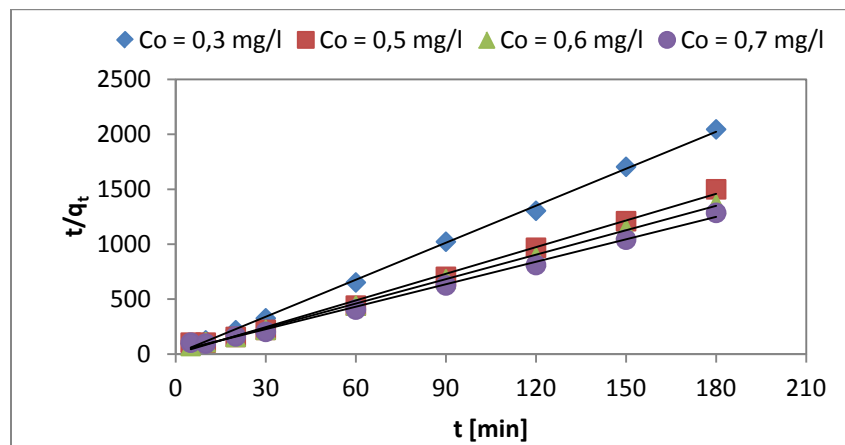
механизам. Оттука, хемисорпцијата претставува лимитирачки степен за брзината на процесот, кој вклучува валентни сили преку споделување и размена на електрони помеѓу јоните на металот и функционалните групи од сорбентот. На сликите 6.28 и 6.29, прикажани се графициите на линеарната зависност t/q_t во однос на t , од кинетичкиот модел за реакција од псевдо II ред, за системите Ni(II) - ПЛК и Ni(II) - АЛК. Моделот од псевдо II - ред карактеристичен е за опишување на кинетиката на сорпција на Ni(II) јоните со примена на различни биосорбенти [197 -199].



Слика 6.28. Кинетичка адсорпција од псевдо II-ред за системот Ni(II) – ПЛК

Табела 6.4. Параметри и коефициенти на корелација од кинетичките модели за адсорпција на Ni(II) јоните со ПЛК

Кинетички модел	Параметри	Метален јон Ni(II)			
	C_0 , екс. [mg/l]	0,3	0,5	0,6	0,7
	q_e , екс. [mg/g]	0,072	0,116	0,104	0,120
I - ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,004	0,001	0,001	0,001
	C_0 [mg/l]	0,222	0,284	0,428	0,515
	R^2	0,742	0,197	0,392	0,450
II - ред на реакција	k_2 [l/mg·min]	0,024	0,006	0,004	0,004
	C_0 [mg/l]	0,219	0,269	0,422	0,507
	R^2	0,802	0,184	0,451	0,494
Псевдо I-ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,016	0,014	0,014	0,015
	q_e [mg/g]	0,041	0,038	0,027	0,034
	R^2	0,806	0,632	0,601	0,520
Псевдо II-ред на реакција	k_2 [g/mg·min]	1,12	46,50	3,59	2,64
	q_e [mg/g]	0,075	0,111	0,104	0,121
	R^2	0,995	0,998	0,998	0,998
Elovic	α [mg/g·min]	0,018	94,319	18,573	0,368
	β [mg/g]	76,92	125,00	125,00	66,67
	R^2	0,971	0,411	0,912	0,797



Слика 6.29. Кинетичка адсорпција од псевдо II-ред за системот Ni(II) – АЛК

Табела 6.5. Параметри и коефициенти на корелација од кинетичките модели за адсорпција на Ni(II) јоните со АЛК

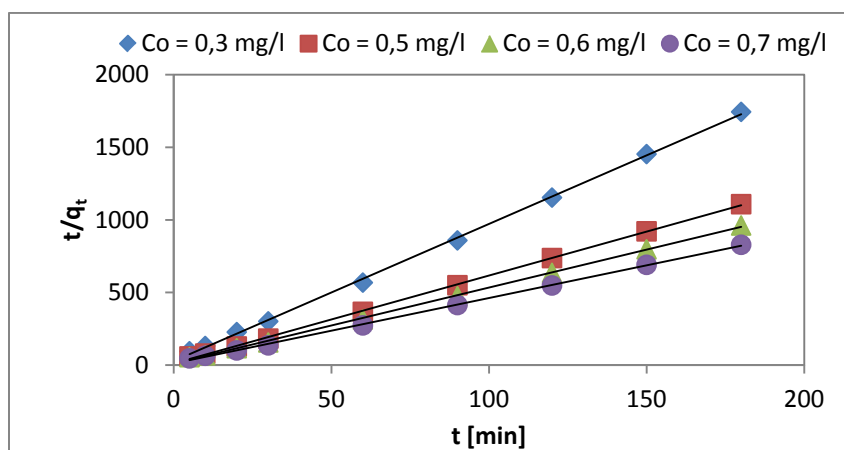
Кинетички модел	Параметри	Метален јон Ni(II)			
	C_0 , екс. [mg/l]	0,3	0,5	0,6	0,7
	q_e , екс. [mg/g]	0,092	0,136	0,136	0,148
I - ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,003	0,002	0,002	0,002
	C_0 [mg/l]	0,122	0,268	0,375	0,474
	R^2	0,248	0,236	0,368	0,398
II - ред на реакција	k_2 [l/mg·min]	0,028	0,009	0,007	0,005
	C_0 [mg/l]	0,105	0,243	0,358	0,456
	R^2	0,232	0,194	0,389	0,416
Псевдо I-ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,014	0,009	0,016	0,016
	q_e [mg/g]	0,034	0,044	0,045	0,062
	R^2	0,699	0,365	0,668	0,699
Псевдо II-ред на реакција	k_2 [g/mg·min]	39,76	51,11	35,84	2,03
	q_e [mg/g]	0,089	0,123	0,135	0,147
	R^2	0,998	0,996	0,998	0,998
Elovic	α [mg/g·min]	27,767	0,670	0,878	0,178
	β [mg/g]	142,86	66,67	66,67	47,62
	R^2	0,475	0,492	0,684	0,688

Другите дијаграми кои ги прикажуваат линеарно фитираните експериментални податоци за системите Ni(II) - ПЛК и Ni(II) - АЛК, за сите кинетички модели, кои не покажаа добро совпаѓање, дадени се во прилогот, на крај на докторскиот труд.

6.6.2. Кинетички модели за системите Pb(II) - ПЛК и Pb(II) – АЛК

Претходно споменатите кинетички модели се користат за опишување на кинетиката на процесот на биосорпција и на јоните на олово. Вредностите на параметрите на сите кинетички равенки, кои се пресметуваат од графици на линеарните зависимости, како и добиените коефициенти на корелација, за системите Pb(II) - ПЛК и Pb(II) - АЛК, се дадени во табелите 6.6 и 6.7.

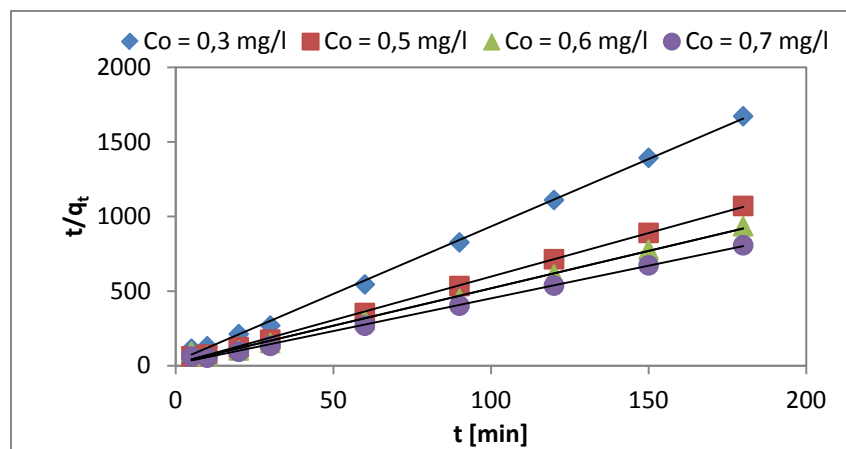
Од резултатите во табелата може да се види дека коефициентите на корелација добиени од графици на линеарната зависност t/q_t во однос на t , од кинетичкиот модел за реакција од псевдо II ред, имаат највисоки вредности, поголеми од 0,99, за двата система и за сите испитувани концентрации (слика 6.30 и слика 6.31). Тероретските вредности за q_e кои се добиваат од моделот на псевдо II - ред на реакција, се блиски до експерименталните податоци. Ова укажува на тоа дека сорпцијата на Pb(II) јоните на природните и активираните луспи од кикирики, се одвива по механизмот на реакцијата од псевдо II - ред и по карактер одговара на хемисорпција. И други автори утврдиле дека моделот од псевдо II-ред најдобро ја опишува кинетиката на биосорпција на Pb(II) јоните со примена на луспи од кикирики како сорбент или со користење на друг биосорбент, како отпад од чај, каде коефициентите на корелација имаат вредност 0,999 и експерименталните податоци добро се совпаѓаат со пресметаните [189, 200].



Слика 6.30. Кинетичка адсорпција од псевдо II-ред за системот Pb(II) – ПЛК

Табела 6.6. Параметри и коефициенти на корелација од кинетичките модели за адсорпција на Pb(II) јоните со ПЛК

Кинетички модел	Параметри	Метален јон Pb(II)			
	C_0 , екс. [mg/l]	0,3	0,5	0,6	0,7
	q_e , екс. [mg/g]	0,106	0,165	0,192	0,221
I - ред на реакција	k_1 [min^{-1}]	0,008	0,005	0,005	0,003
	C_0 [mg/l]	0,118	0,198	0,259	0,239
	R^2	0,520	0,397	0,401	0,165
II - ред на реакција	k_2 [l/mg·min]	0,106	0,036	0,024	0,010
	C_0 [mg/l]	0,094	0,163	0,220	0,196
	R^2	0,574	0,443	0,435	0,097
Псевдо I-ред на реакција	k_1 [min^{-1}]	0,019	0,022	0,018	0,022
	q_e [mg/g]	0,032	0,033	0,044	0,055
	R^2	0,689	0,575	0,501	0,605
Псевдо II-ред на реакција	k_2 [g/mg·min]	3,171	3,027	2,514	1,711
	q_e [mg/g]	0,106	0,165	0,191	0,222
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999
Elovic	α [mg/g·min]	0,471	14,049	1,532	1,041
	β [mg/g]	83,33	58,82	47,62	38,46
	R^2	0,809	0,676	0,684	0,735



Слика 6.31. Кинетичка адсорпција од псевдо II-ред за системот Pb(II) – АЛК

Табела 6.7. Параметри и коефициенти на корелација од кинетичките модели за атсорпција на Pb(II) јоните со АЛК

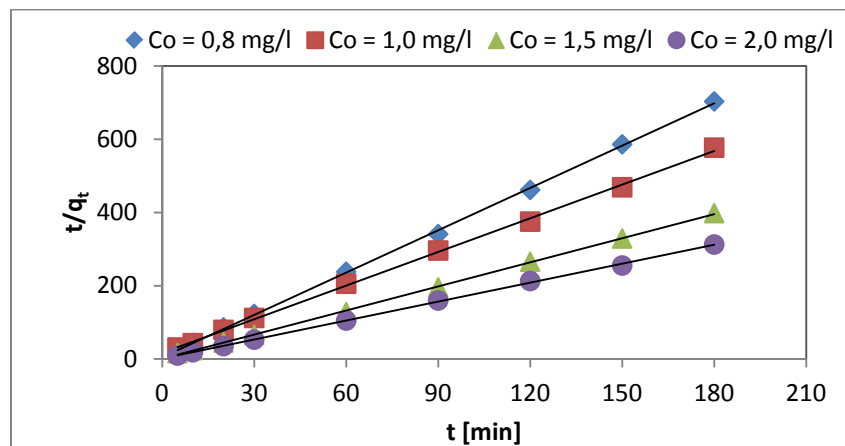
Кинетички модел	Параметри	Метален јон Pb(II)			
	C_0 , екс. [mg/l]	0,3	0,5	0,6	0,7
	q_e , екс. [mg/g]	0,111	0,171	0,200	0,224
I - ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,009	0,006	0,005	0,005
	C_0 [mg/l]	0,101	0,184	0,239	0,296
	R^2	0,426	0,397	0,337	0,393
II - ред на реакција	k_2 [l/mg·min]	0,138	0,044	0,027	0,023
	C_0 [mg/l]	0,063	0,145	0,187	0,247
	R^2	0,342	0,432	0,336	0,449
Псевдо I-ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,017	0,019	0,012	0,026
	q_e [mg/g]	0,033	0,039	0,031	0,046
	R^2	0,548	0,587	0,277	0,652
Псевдо II-ред на реакција	k_2 [g/mg·min]	2,774	2,652	1,415	1,437
	q_e [mg/g]	0,111	0,171	0,199	0,228
	R^2	0,998	0,999	0,995	0,998
Elovic	α [mg/g·min]	0,202	1,345	0,341	0,774
	β [mg/g]	66,67	52,63	35,71	35,71
	R^2	0,717	0,647	0,551	0,603

На сликите 6.30 и 6.31 дадени се фитуваните експериментални податоци за реакцијата од псевдо II-ред за системите Pb(II) - ПЛК и Pb(II) - АЛК, соодветно. Во прилогот се дадени сите графици за останатите кинетички модели за овие два системи.

6.6.3. Кинетички модели за системите Fe(II) - ПЛК и Fe(II) - АЛК

Како и во претходните случаи, анализирањето на експерименталните податоци за да се утврди по кој механизам се одвива атсорпцијата за системите Fe(II) - ПЛК и Fe(II) - АЛК, се врши со примена на веќе опишаните кинетички модели. Разгледувајќи ги вредностите на коефициентите на корелација, кои заедно со параметрите од кинетичките равенки се прикажани во Табелите 6.8 и 6.9, и за овие два процеси на биосорпција се добива истата слика, односно $R^2 > 0,99$ за моделот од псевдо II - ред. Дијаграмите на кинетичката атсорпција од псевдо II ред за системите Fe(II) - ПЛК и Fe(II) - АЛК се презентирани на сликите 6.32 и 6.33. Од податоците дадени во табелите, каде се гледа дека коефициентите на корелација за сите концентрации на Fe(II) јоните за двата биосорбенти, имаат вредност речиси 1, како и од линеарноста на графиците, може да се заклучи дека атсорпцијата се одвива по механизам на реакцијата од

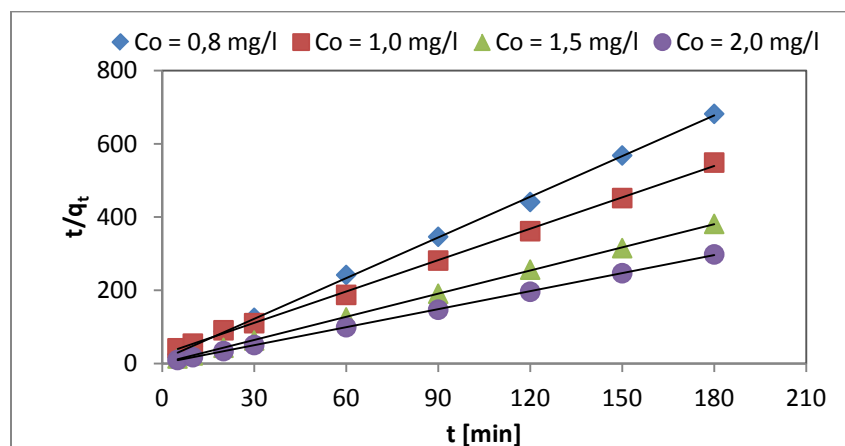
псевдо II - ред. Ова дополнително се потврдува со споредба на експерименталните податоци за рамнотежното адсорбирано количество на јоните на железо со оние добиени од овој кинетички модел, кои се многу блиски.



Слика 6.32. Кинетичка адсорпција од псевдо II-ред за системот Fe(II) – ПЛК

Табела 6.8. Параметри и коефициенти на корелација од кинетичките модели за адсорпција на Fe(II) јоните со ПЛК

Кинетички модел	Параметри	Метален јон Fe(II)			
	C_0 , екс. [mg/l]	0,8	1,0	1,5	2,0
	q_e , екс. [mg/g]	0,264	0,320	0,468	0,588
I - ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,004	0,006	0,003	0,002
	C_0 [mg/l]	0,295	0,517	0,593	0,799
	R^2	0,394	0,665	0,294	0,211
II - ред на реакција	k_2 [l/mg·min]	0,019	0,019	0,006	0,003
	C_0 [mg/l]	0,262	0,490	0,522	0,728
	R^2	0,545	0,809	0,340	0,274
Псевдо I-ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,014	0,018	0,012	0,010
	q_e [mg/g]	0,054	0,127	0,074	0,062
	R^2	0,630	0,823	0,418	0,321
Псевдо II-ред на реакција	k_2 [g/mg·min]	2,958	0,563	4,263	2,160
	q_e [mg/g]	0,260	0,326	0,465	0,580
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999
Elovic	α [mg/g·min]	42500	0,845	2142	$6 \cdot 10^{20}$
	β [mg/g]	76,92	25,00	34,48	100,00
	R^2	0,903	0,927	0,604	0,705



Слика 6.33. Кинетичка адсорпција од псевдо II-ред за системот Fe(II) – АЛК

Табела 6.9. Параметри и коефициенти на корелација од кинетичките модели за адсорпција на Fe(II) јоните со АЛК

Кинетички модел	Параметри	Метален јон Fe(II)			
	C_0 , екс. [mg/l]	0,8	1,0	1,5	2,0
	q_e , екс. [mg/g]	0,272	0,332	0,476	0,612
I - ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,006	0,008	0,004	0,003
	C_0 [mg/l]	0,326	0,568	0,528	0,727
	R^2	0,564	0,732	0,271	0,233
II - ред на реакција	k_2 [l/mg·min]	0,028	0,027	0,007	0,004
	C_0 [mg/l]	0,299	0,533	0,458	0,651
	R^2	0,747	0,823	0,332	0,320
Псевдо I-ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,015	0,024	0,019	0,016
	q_e [mg/g]	0,080	0,166	0,072	0,062
	R^2	0,777	0,849	0,583	0,516
Псевдо II-ред на реакција	k_2 [g/mg·min]	1,198	0,323	3,589	2,714
	q_e [mg/g]	0,270	0,350	0,475	0,610
	R^2	0,999	0,998	0,999	0,999
Elovic	α [mg/g·min]	138,57	0,126	$5,1 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^{16}$
	β [mg/g]	52,63	16,95	45,45	76,92
	R^2	0,966	0,940	0,561	0,906

Кинетичкиот модел од псевдо II - ред е карактеристичен за опишување на кинетиката на адсорпција на Fe(II) јоните на различни биосорбенти [195, 201]. Дијаграмите за останатите кинетички модели кои беа обработени, но не дадоа задоволително совпаѓање со експерименталните вредности, се дадени во прилогот на крај од докторскиот труд.

Глава 7

7. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА – ЕКСПАНДИРАН ПЕРЛИТ КАКО СОРБЕНТ

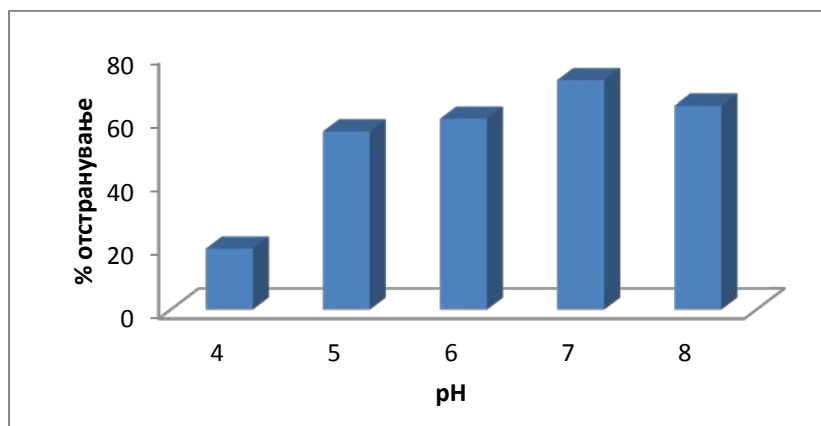
7.1. Влијание на рН врз атсорпцијата на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јоните со ЕП

Испитувањето на ефектот на рН вредноста врз ефикасноста на атсорпција на јоните на никел и олово со примена на експандираниот перлит (ЕП) како сорбент е изведено на рН 4; 5; 6; 7 и 8. Почетната концентрација на металните јони е 0,5 mg/l, количеството на перлит е 2,5 g/l. Растворот со атсорбентот беше поставен на магнетна мешалка со 400 rpm, за време од 30 мин., на собна температура. На сликите 7.1 и 7.2 прикажано е влијанието на почетната рН вредност на растворот врз процентот на отстранување на Ni(II) и Pb(II) јоните. На двете слики може да се забележи ист растечки тренд на ефикасноста на отстранување на Ni(II) и Pb(II) јоните со покачување на рН од 4 до 7. На рН 7 се добива максимално отстранување од 72,0 % за јоните на никел и 91,6 % за оловните јони. Овие резултати се во согласност со вредноста на точката на нулто наелектризирање на применетиот ЕП која изнесува 6,7. Слични резултати за влијанието на рН врз процесот на атсорпција на јоните на никел и олово се дадени во литературата. Така, едни автори утврдиле дека рН=6 е оптимална рН на средината при која се постигнува максимална ефикасност на отстранувањето на Ni(II) јоните со експандиран перлит [150], а други автори определувајќи ги најдобрите услови за атсорпција на Pb(II) јоните, покажале дека максимално отстранување перлитот дава при рН на средината од 6,5 [154], односно при рН 7 [152]. Намалениот атсорпционен капацитет на ниските рН вредности, се добива како резултат на повисоката концентрација на H⁺ јоните и завземањето на сорпционите места од нивна страна, а на повисоки рН вредности настанува формирање на метални хидроксида и преципитација на металните јони [154].

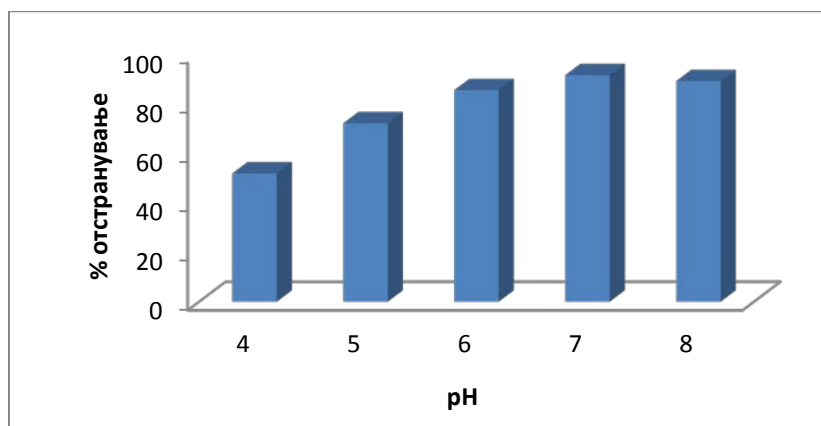
Влијанието на почетната рН од 3 до 8 во отстранувањето на Fe(II) јоните од раствор со почетна концентрација од 1,0 mg/l беше изведено на собна температура, за 30 минутна атсорпција на магнетна мешалка со 400 rpm, со користење на 2,5 g/l ЕП (слика 7.3).

Исто како и кај лушките од кикирики, и во овој случај максимално отстранување на Fe(II) јоните се јавува на пониска рН вредност од очекуваната, согласно рН_{PZC} за ЕП, односно настанува на рН 5 и изнесува 73,1 %. Ова е

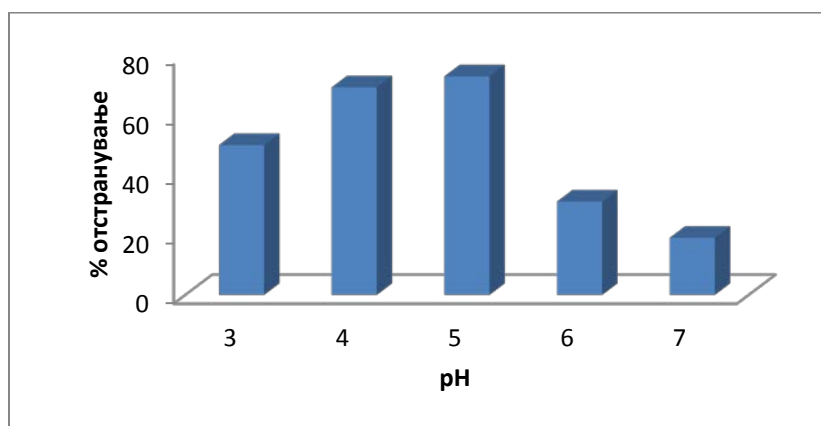
резултат на оксидацијата на Fe(II) во Fe(III) и зголемувањето на концентрацијата на FeOH⁺ и Fe(OH)₂ формите на повисоки рН вредности.



Слика 7.1. Влијание на рН на отстранувањето на Ni(II) јоните со експандиран перлит



Слика 7.2. Влијание на рН на отстранувањето на Pb(II) јоните со експандиран перлит



Слика 7.3. Влијание на рН на отстранувањето на Fe(II) јоните со експандиран перлит

Процентот на отстранување на рН 3 и 4 е 50,2 и 69,4 %, соодветно, а по достигнување на максималната елиминација на рН 5, на повисоки рН вредности 6 и 7, се намалува и ефикасноста на отстранувањето на Fe(II) јоните со ЕП и тоа на 31,2 и 19 %, соодветно. Адсорпционите испитувања за отстранување на Fe(II), Cu(II) и Mn(II) јоните исто така е вршено на рН 5, поточно 5,1 и од страна на други автори [202].

Врз основа на добиените резултати, како оптимални рН вредности за понатамошните адсорпциони испитувања со користење на експандираниот перлит како сорбент, избрани се рН 7 за Ni(II) и Pb(II) јоните и рН 5 за Fe(II) јоните.

7.2. Влијание на количество на ЕП во отстранувањето на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јоните

Испитувано е влијанието на количеството на експандиран перлит (0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5 и 5,5 g/l) врз ефикасноста на отстранување на Ni(II) и Pb(II) јоните од раствори со почетна концентрација од 0,5 mg/l на рН 7, на собна температура, при магнетно мешање на 400 rpm за време од 15 мин. При испитувањето на јоните на железо, се разликува почетната концентрација на растворот, 1,0 mg/l и е работено на претходно определената оптимална рН вредност, 5, а останатите услови при кои е изведен експериментот се исти како и за јоните на никел и олово.

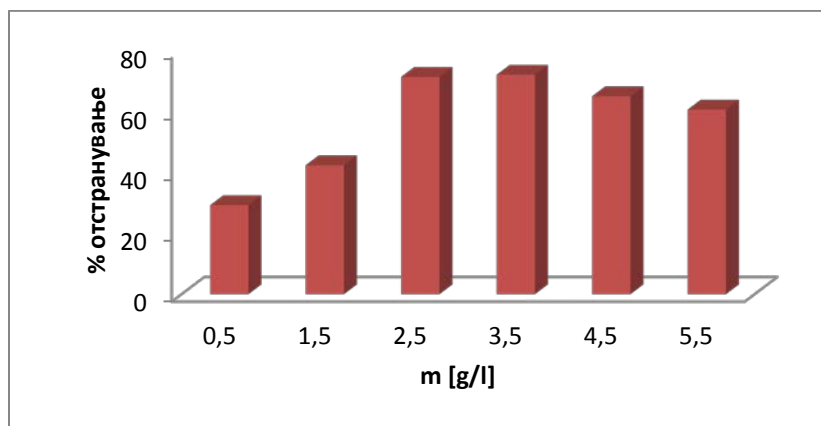
На следните три слики е прикажано влијанието на количеството на ЕП врз процентот на отстранување на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јоните.

Процентот на отстранување на Ni(II) јоните се зголемува со зголемување на концентрацијата на ЕП од 0,5; 1,5; 2,5; и 3,5 g/l и изнесува 29,2; 42,4; 71,4 и 72,1 % соодветно, а потоа со зголемување на количеството на сорбент на 4,5 односно 5,5 g/l, а ефикасноста опаѓа на 65,0 и 60,8 %.

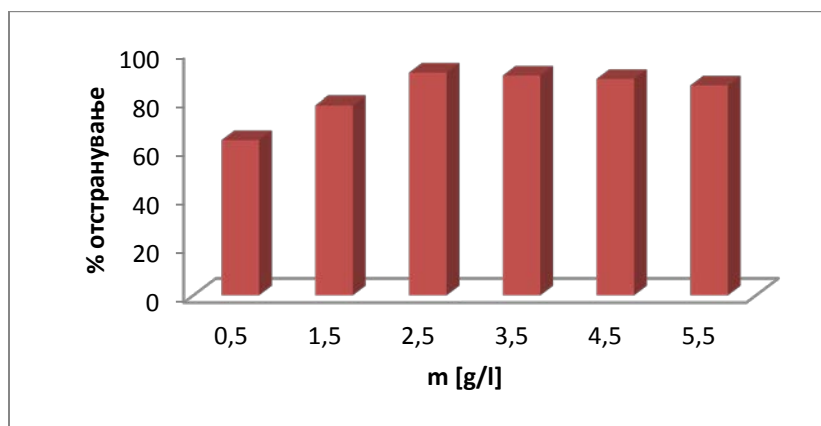
Од сликата 7.5 се гледа дека најголемо отстранување на Pb(II) јоните, од 91,3 %, се постигнува со примена на 2,5 g/l ЕП по што следува слабо намалување на ефикасноста со зголемување на количеството на сорбент. Кај јоните на железо пак, (слика 7.6) процентот на отстранување при 3,5 g/l ЕП изнесува 75,8 и е незначително поголем од оној добиен со 2,5 g/l, кој изнесува 74,5 %.

Испитувајќи го влијанието на количеството на перлит при отстранување на металните јони, се забележува сличен тренд на однесување како и кај лушките од кикирики. Подобрувањето на ефикасноста на отстранување со зголемување на количеството на употребен перлит се јавува како резултат на зголемената површина, а со тоа и зголемување на бројот на активните центри, додека намалувањето на процентот на отстранување на металите најчесто се јавува како резултат на агрегирање на честичите на адсорбентот што доведува до

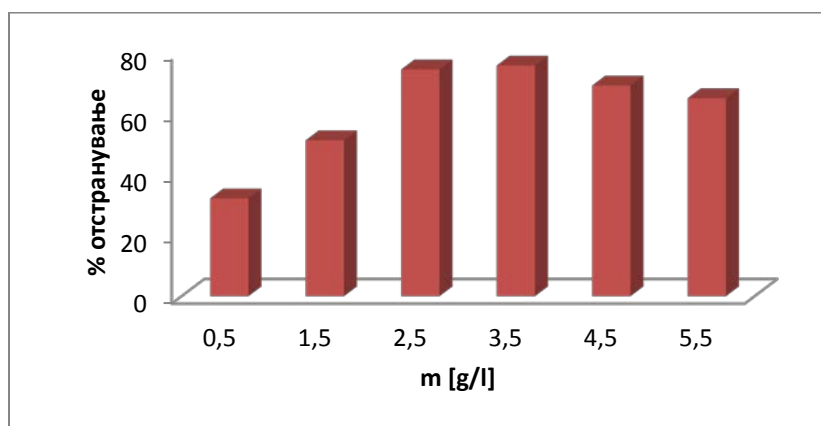
редуцирање на ефективната површина, односно на бројот на центри за врзување на јоните на тешките метали [155].



Слика 7.4. Влијание на количеството на експандиран перлит во отстранувањето на Ni(II) јоните



Слика 7.5. Влијание на количеството на експандиран перлит во отстранувањето на Pb(II) јоните



Слика 7.6. Влијание на количеството на експандиран перлит во отстранувањето на Fe(II) јоните

Во литературата е забележано зголемување на процентот на отстранување на Ni(II) јоните со покачување на количеството на перлит од 1 g/l до 8 g/l, по што понатамошното зголемување на количината до 10 g/l не доведува до промена во отстранувањето на јоните [150]. Истото го утврдиле и други автори кои го испитувале отстранувањето на јоните на олово, при што со зголемување на концентрацијата на перлит се зголемувала и ефикасноста на отстранувањето, односно максимално отстранување било добиено со користење на 10 g/l на сорбент [152, 154]. Зголемувањето на количеството на перлит доведува и до намалување на преостанатите јони на железо во испитуваните системи [202].

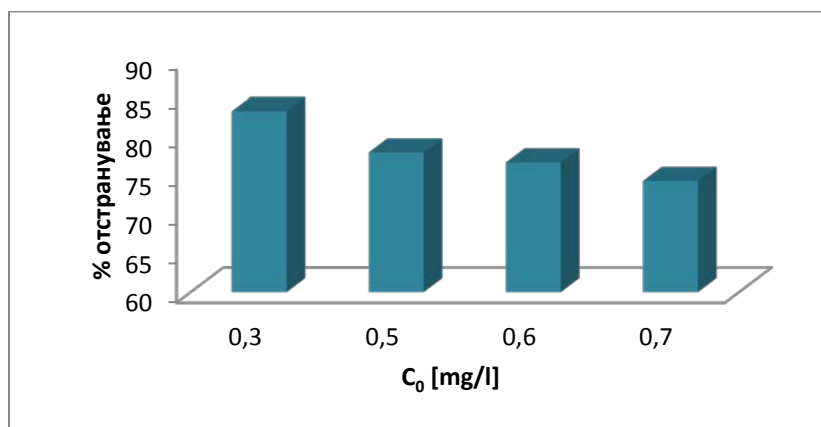
Кај јоните на Ni(II) и Fe(II) најголема атсорпција беше постигната со користење на 3,5 g/l ЕП. Меѓутоа, земајќи ја во предвид минималната разлика во однос на процентот на отстранување постигнат со 2,5 g/l, од економски аспект, како оптимална количина на експандиран перлит за понатамошните испитувања, беше земена вредноста од 2,5 g/l, како и за Pb(II) јоните.

7.3. Влијание на почетната концентрација на металните јони врз ефикасноста на атсорпцијата на ЕП

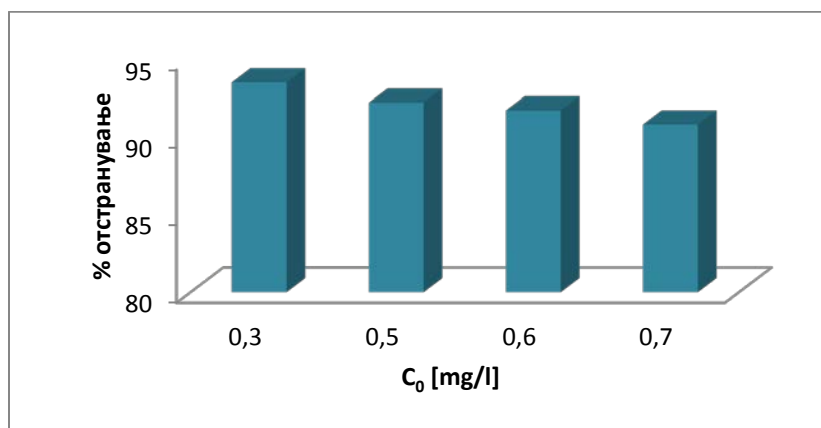
Применувајќи го експандираниот перлит како атсорбент, испитувањето на влијанието на почетната концентрација на Ni(II) и Pb(II) јоните (0,3; 0,5; 0,6 и 0,7 mg/l), беше изведено на собна температура, за време на атсорпција од 180 мин., на магнетна мешалка, со 400 вртежи во минута. Почетната рН на сите раствори изнесуваше 7, а количеството на применет перлит беше 2,5 g/l. Овие услови на работа се добиени врз основа на претходно изведените испитувања. Сликите 7.7 и 7.8 ја прикажуваат промената на процентот на отстранување на Ni(II) и Pb(II) јоните, која настанува при промена на почетната концентрација на јоните.

Најдобра ефикасност, со отстранување од 83,3 %, ЕП покажува при најмалата почетна концентрација од 0,3 mg/l, а со зголемување на C_0 , како резултат на исполнување на активните центри на сорбентот поголем број јони од металот остануваат во растворот, што резултира со постепено намалување на процентот на отстранување до 74,3 % при највисоката почетна концентрација на јоните на никел.

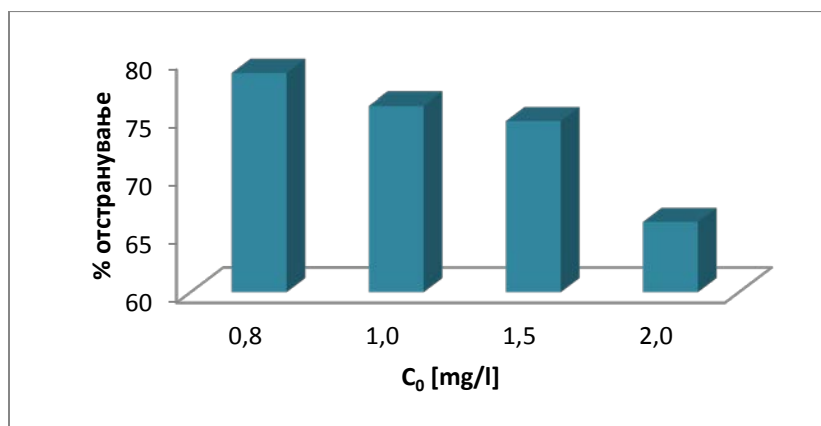
Промената на процентот на отстранување на Pb(II) јоните, со промена на C_0 од пониски кон повисоки вредности, го има истиот тек како и во случајот со јоните на никел. При промена на почетната концентрација од 0,3; 0,5; 0,6 и 0,7 mg/l доаѓа до мало опаѓање на ефикасноста на ЕП во отстранување на Pb(II) јоните од 93,5; 92,2; 91,7 на 90,8%, соодветно.



Слика 7.7. Влијание на почетната концентрација врз апсорпцијата на Ni(II) јоните со експандиран перлит



Слика 7.8. Влијание на почетната концентрација врз апсорпцијата на Pb(II) јоните со експандиран перлит



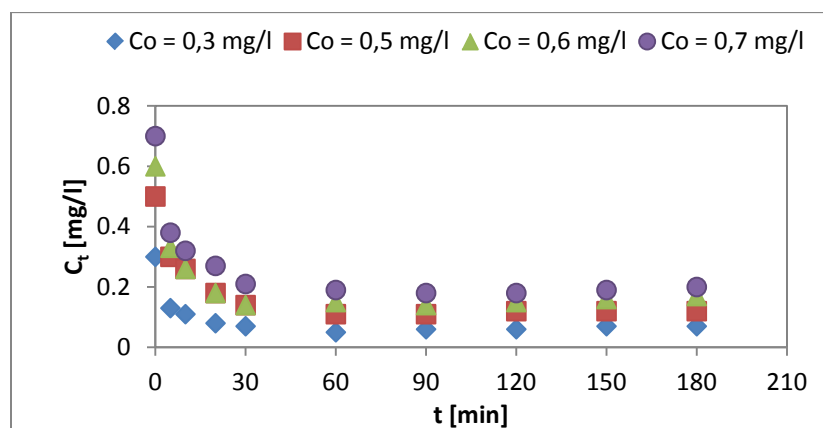
Слика 7.9. Влијание на почетната концентрација врз апсорпцијата на Fe(II) јоните со експандиран перлит

На слика 7.9 прикажана е промената на процентот на отстранување на Fe(II) јоните при почетни концентрации од 0,8; 1,0; 1,5 и 2,0 mg/l. Анализата е изведена при следните работни услови: рН 5, 2,5 g/l ЕП, време на атсорпција од 180 мин., на собна температура со магнетно мешање од 400 rpm, Претходно презентираниите податоци за јоните на Ni(II) и Pb(II), важат и за Fe(II) јоните, односно се јавува намалување на процентот на отстранување од 78,8 % за $C_0 = 0,8$ mg/l, до 76,0; 74,7 и 66,0 % со покачување на почетната концентрација на растворот на 1; 1,5 и 2,0 mg/l, соодветно.

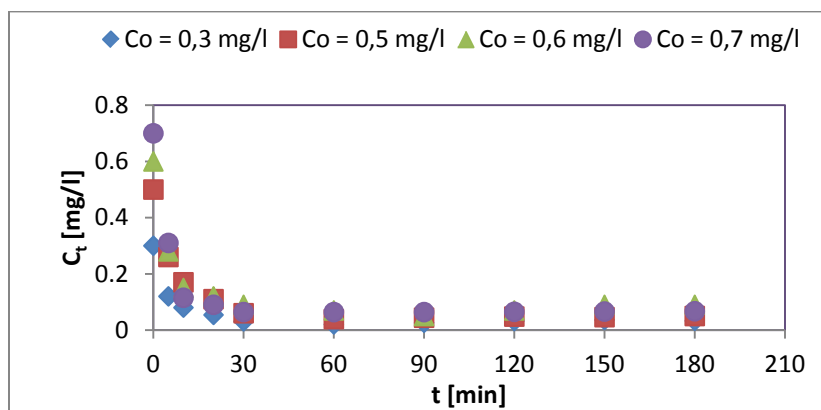
7.4. Влијание на времето на атсорпција врз степенот на отстранување на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јони со примена на ЕП

Намалувањето на концентрацијата на испитуваните метални јони, со времето на атсорпција, при користење на експандираниот перлит како сорбент, за различните почетни концентрации, дадено е на сликите 7.10, 7.11 и 7.12. Анализите за Ni(II) и Pb(II) јоните се изведени на рН на растворотите 7, а испитувањата за Fe(II) јоните на рН 5. Останатите услови при кои се изведуваат овие експерименти се исти за трите метали: 2,5 g/l перлит, собна температура, на магнетна мешалка при 400 rpm.

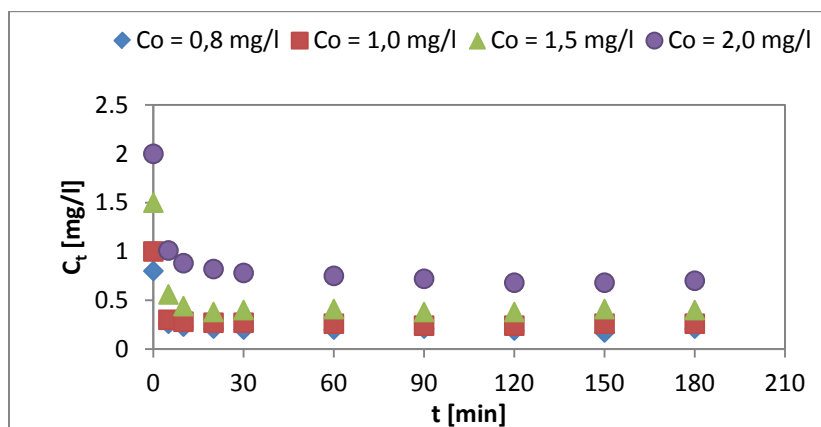
Од дијаграмите може да се забележи сличен ефект на времето на контакт врз промената на концентрацијата на сите метални јони кај ЕП, како и кај лушките од кикирики. За сите испитувани почетни концентрации на металите, во првите 30 мин. се одвива брза атсорпција и се постигнува максимална ефикасност во отстранувањето на јоните на Ni(II), Pb(II) и Fe(II).



Слика 7.10. Промена на концентрацијата на Ni(II) јоните со времето на атсорпција за системот Ni(II) јони – ЕП



Слика 7.11. Промена на концентрацијата на Pb(II) јоните со времето на атсорпција за системот Pb(II) јони – ЕП



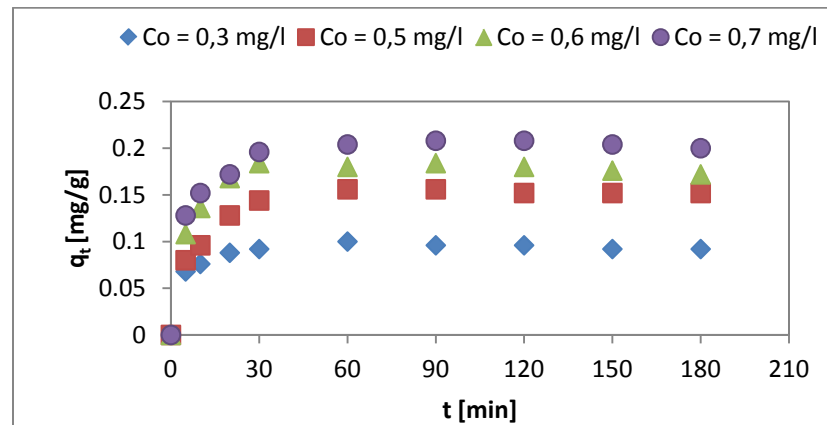
Слика 7.12. Промена на концентрацијата на Fe(II) јоните со времето на атсорпција за системот Fe(II) јони – ЕП

Со извршените експерименти за влијанието на времето на контакт меѓу атсорбентот и атсорбатите, добиени се податоци кои покажуваат како се зголемува количината на атсорбираните метални јони. Овие дијаграми за сите испитувани почетни концентрации, за трите метали, се прикажани на сликите 7.13, 7.14 и 7.15.

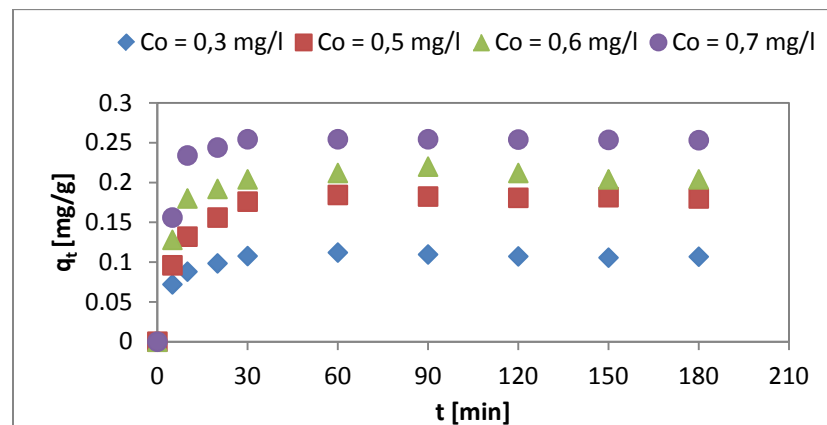
Од сликите може да се види дека кај сите системи ЕП - метален јон, атсорпционата рамнотежа се постигнува за време од околу 30 мин. После ова време на атсорпција, речиси и да нема промена во атсорбираното количество на испитуваните атсорбати.

Нашите резултати можат да се споредат со резултатите на други автори кои исто така утврдиле дека во почетокот атсорпцијата на Ni(II) со примена на перлит се одвива многу брзо, односно концентрацијата на јоните на никел брзо се намалува во првите 30 мин. и до крај на процесот останува речиси

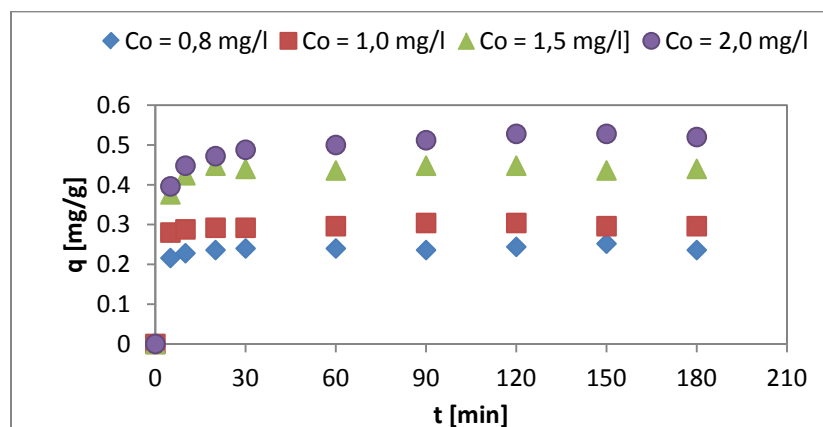
константна [150]. Во првите 5 мин. од атсорпција на оловните јони со експандиран перлит, концентрацијата на $Pb(II)$ јоните достигнала 95,7% од рамнотежната концентрација, а биле потребни 90 мин. за да се постигне рамнотежа [154]. Во друга статија пак, рапортирано е дека во првите 20 мин. од атсорпцијата доаѓа до брзо намалување на концентрацијата на $Pb(II)$ и $Cd(II)$ јоните и дека за јоните на олово биле потребни 60 мин. за да се постигне атсорпциона рамнотежа [152].



Слика 7.13. Зависност на атсорбираното количество на $Ni(II)$ јоните од времето на атсорпција за системот $Ni(II)$ јони – ЕП



Слика 7.14. Зависност на атсорбираното количество на $Pb(II)$ јоните од времето на атсорпција за системот $Pb(II)$ јони – ЕП



Слика 7.15. Зависност на адсорбираното количество на Fe(II) јоните од времето на адсорпција за системот Fe(II) јони – ЕП

7.5. Рамнотежа на адсорпција на системите експандиран перлит - метални јони

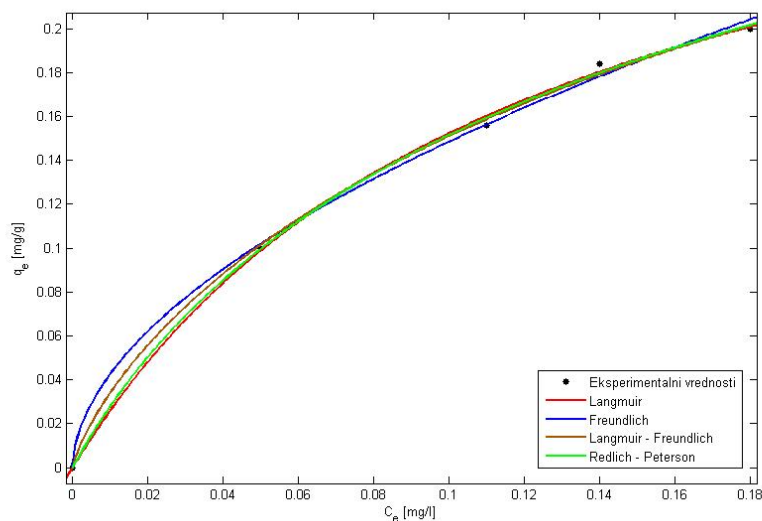
7.5.1 Рамнотежа на адсорпција на системот Ni(II) – ЕП

Моделирањето на експерименталните рамнотежни резултати на адсорпција на јоните на никел со перлит, се врши со примена на Langmuir, Freundlich, Langmuir – Freundlich и Redlich – Peterson - овите изотерми. Податоците за моделните параметри на адсорпционите изотерми и вредностите на коефициентите на корелација се презентирани во Табела 7.1. Дијаграмите на фитирањето на експерименталните податоци, добиени со примена на софтверскиот пакет MATLAB/ Curve Fitting Toolbox, се прикажани на слика 7.16.

Адсорпциониот капацитет на перлитот за отстранување на јоните на никел, добиен од Langmuir - овата изотерма изнесува 0,333 mg/g. K_F од Freundlich - овата равенка, како индикатор за адсорпциониот капацитет, има вредност 0,517 l/g. Овие две вредности се споредливи со истите големини дадени во литературата при користење на експандиран перлит за отстранување на јоните на никел. При тоа за Langmuir - овата големина за максималниот адсорпционен капацитет за Ni(II) јоните е поголема од нашата и изнесува 2,24 mg/g, а вредноста на Freundlich - овата константа изнесува 1,22 [150].

Табела 7.1. Параметри и коефициенти на корелација за рамнотежните изотермни модели за адсорпција на Ni(II) јоните со ЕП

Изотерма	Параметри и коефициенти на корелација	Ni(II) - ЕП
Langmuir	q_m [mg/g] K_L [l/mg] R^2	0,333 8,419 0,9987
Freundlich	K_F [l/g] n R^2	0,517 1,845 0,9979
Langmuir-Freundlich	q_m [mg/g] K_C [l/mg] n R^2	0,468 2,889 1,277 0,9987
Redlich-Peterson	K_{RP} [l/g] A [l/mg] β R^2	3,193 8,286 0,874 0,9988



Слика 7.16. Моделирање на експерименталните рамнотежни податоци за системот Ni(II) – ЕП

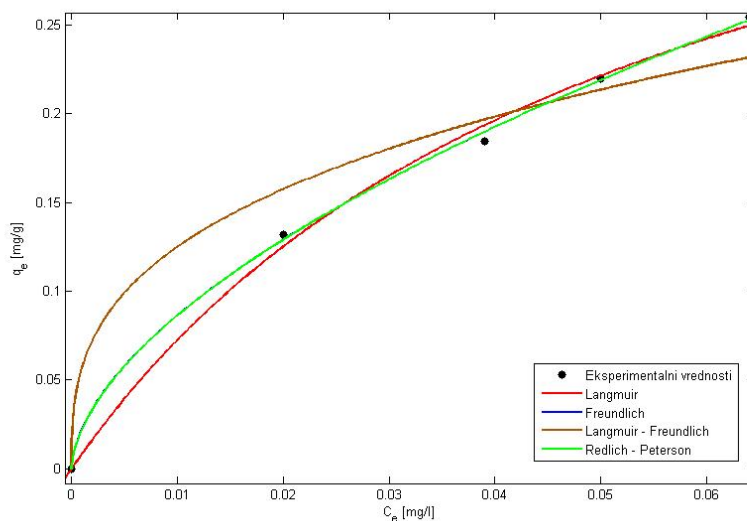
Коефициентите на корелација за сите применети изотерми имаат високи вредности, поголеми од 0,99. Тоа значи дека сите изотерми имаат добро совпаѓање со експерименталните податоци и можат да се користат за

опишување на адсорпционата рамнотежа. Овие резултати укажуваат на тоа дека адсорпцијата на Ni(II) јоните со перлит претставува комплексен механизам кој во себе ги вклучува и мономолекуларната адсорпција и повеќеслојната адсорпција врз хетерогени површини.

7.5.2. Рамнотежа на адсорпција на системот Pb(II) – ЕП

Споредбата на добиените рамнотежни експериментални податоци со фитираните податоци за четирите применети адсорпциони изотерми за системот Pb(II) – експандиран перлит се дадени на сликата 7.17. Во Табела 7.2 дадени се вредностите на моделните параметри на адсорпционите изотерми и на коефициентите на корелација, R^2 , за адсорпцијата на јоните на олово со ЕП. Максималниот адсорпционен капацитет, q_m , пресметан од Langmuir - овата изотерма и Freundlich - овата константа, K_F , изнесуваат, 0,455 mg/l и 0,773 l/g, соодветно. Слични резултати, при испитување на ефикасноста на перлитот за адсорпција на Pb(II) јоните, добиле и други автори. Имено, за адсорпциониот капацитет добиен од Langmuir - овата изотерма била добиена вредноста 2,47 mg/g, додека K_F изнесува 0,94 l/g [152], а други автори пак добиле повисоки вредности, и тоа 6,269 mg/g и 2,777 l/g, соодветно [154].

Од табелата може да се види дека сите изотерми, освен Langmuir - Freundlich - овата имаат вредност за коефициентот на корелација над 0,99. Сепак најдобро совпаѓање со експерименталните рамнотежни податоци покажуваат Freundlich - овата и Redlich - Peterson - овата изотерма, што значи дека се работи за повеќеслојна адсорпција врз хетерогени површини.



Слика 7.17. Моделирање на експерименталните рамнотежни податоци за системот Pb(II) – ЕП

Табела 7.2. Параметри и коефициенти на корелација за рамнотежните изотермни модели за адсорпција на Pb(II) јоните со ЕП

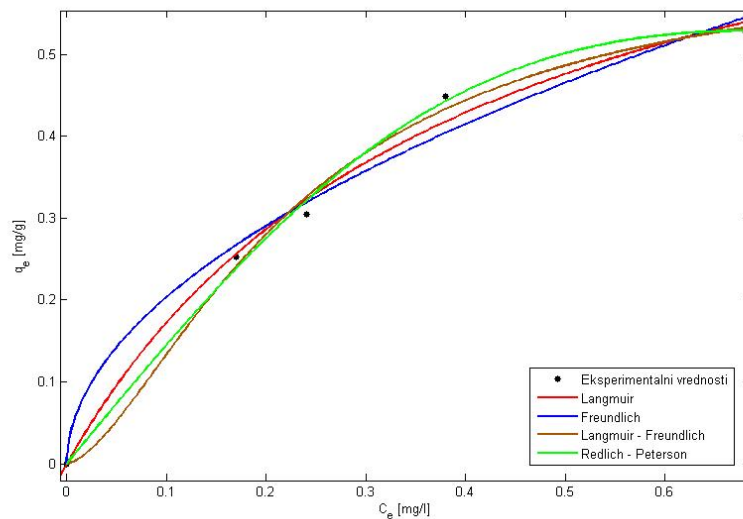
Изотерма	Параметри и коефициенти на корелација	Pb(II) – ЕП
Langmuir	q_m [mg/g] K_L [l/mg] R^2	0,455 18,94 0,9961
Freundlich	K_F [l/g] n R^2	1,239 1,729 0,9989
Langmuir-Freundlich	q_m [mg/g] K_C [l/mg] n R^2	0,773 5,926 1,104 0,9656
Redlich-Peterson	K_{RP} [l/g] A [l/mg] β R^2	4,311 1079 0,423 0,9989

7.5.3 Рамнотежа на адсорпција на системот Fe(II) – ЕП

Дијаграмите на фитуваните експериментални рамнотежни податоци за системот Fe(II) – експандиран перлит, со користење на изотермите на Langmuir, Freundlich, Langmuir - Freundlich и Redlich - Peterson, се прикажани на слика 7.18. Добиените параметри на изотермите и коефициентите на корелација се презентирани во Табела 7.3.

Адсорпциониот капацитет на ЕП за отстранување на Fe(II) јоните, добиен од Langmuir - овиот изотермен модел, изнесува 0,853 mg/g, додека q_m пресметан од Langmuir - Freundlich - овата изотрема има вредност 0,628 mg/g.

Разгледувајќи ги вредностите на R^2 дадени во табелата, може да се заклучи дека рамнотежните експериментални вредности за системот Fe(II) - ЕП, најдобро се опишуваат со изотермните модели со три параметри, односно со моделите на Langmuir - Freundlich и Redlich - Peterson.



Слика 7.18. Моделирање на експерименталните рамнотежни податоци за системот Fe(II) – ЕП

Табела 7.3. Параметри и коефициенти на корелација за рамнотежните изотермни модели за адсорпција на Fe(II) јоните со ЕП

Изотерма	Параметри и коефициенти на корелација	Fe(II) – ЕП
Langmuir	q_m [mg/g] K_L [l/mg] R^2	0,853 2,524 0,9917
Freundlich	K_F [l/g] n R^2	0,665 1,942 0,9839
Langmuir-Freundlich	q_m [mg/g] K_C [l/mg] n R^2	0,628 10,26 0,632 0,9951
Redlich-Peterson	K_{RP} [l/g] A [l/mg] β R^2	1,470 2,001 2,101 0,9970

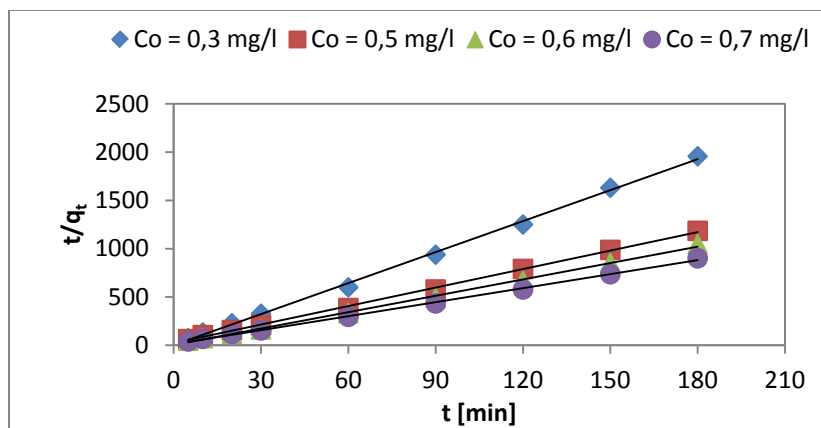
7.6. Кинетика на атсорпција на системите експандиран перлит - метални јони

7.6.1. Кинетички модели за системот Ni(II) – ЕП

Со цел подобро да се разбере динамиката на атсорпцијата како и да се дефинира природата на сорпциониот процес, атсорпционата кинетика е испитувана на системите експандиран перлит - метални јони, со примена на кинетичките модели од I ред, II ред, псевдо I - ред, псевдо - II ред и Elovic. Сите овие кинетички модели се користат во својата линеарна форма и од соодветните графици, од нагибот на кривата и отсечката на ординатната оска, се пресметуваат нивните параметри.

Табелата 7.4 во себе ги содржи вредностите на параметрите од сите кинетички модели и коефициентите на корелација за системот Ni(II) - ЕП, за сите почетни концентрации на металниот јон. Коефициентите на корелација се највисоки и изнесуваат $R^2 = 0,998$ за реакциите од псевдо II - ред, за сите концентрации на Ni(II) јоните. Вредностите на рамнотежното атсорбирано количество, q_e , пресметани со примена на овој кинетички модел, се најблиски со експерименталните вредности. Ова покажува дека кинетичката реакција за овој систем се одвива по механизмот на реакција од псевдо II - ред. Значи дека хемисорпцијата претставува лимитирачки степен за брзината на процесот на атсорпција на Ni(II) јоните со примена на експандиран перлит како атсорбент. Истиот кинетички модел бил најден како најсоодветен за опишување на кинетиката на атсорпција на јоните на никел со користење на експандиран перлит и од страна на други автори [150].

Дијаграмите на кинетичката атсорпција од псевдо II ред за системот Ni(II) – ЕП, за различните почетни концентрации на металот, се презентирани на сликата 7.19.



Слика 7.19. Кинетичка атсорпција од псевдо II ред за системот

Ni(II) – ЕП

Табела 7.4. Параметри и коефициенти на корелација од кинетичките модели за адсорпција на Ni(II) јоните со ЕП

Кинетички модел	Параметри	Метален јон Ni(II)			
	C_0 , екс. [mg/l]	0,3	0,5	0,6	0,7
	q_e , екс. [mg/g]	0,100	0,156	0,184	0,208
I - ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,004	0,005	0,004	0,004
	C_0 [mg/l]	0,116	0,250	0,266	0,346
	R^2	0,328	0,521	0,328	0,470
II - ред на реакција	k_2 [l/mg·min]	0,043	0,030	0,016	0,016
	C_0 [mg/l]	0,100	0,224	0,234	0,318
	R^2	0,329	0,574	0,329	0,548
Псевдо I-ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,010	0,018	0,013	0,015
	q_e [mg/g]	0,025	0,060	0,046	0,053
	R^2	0,452	0,808	0,457	0,546
Псевдо II-ред на реакција	k_2 [g/mg·min]	52,52	1,78	11,41	2,21
	q_e [mg/g]	0,094	0,157	0,177	0,207
	R^2	0,998	0,998	0,998	0,998
Elovic	α [mg/g·min]	217,89	0,35	9,39	3,27
	β [mg/g]	166,67	50,00	62,50	47,62
	R^2	0,704	0,840	0,657	0,852

Во прилог се дадени дијаграмите на соодветните линеарни зависности за сите останати кинетички модели, кои не можат да се користат за фитување на експерименталните податоци на овој систем.

7.6.2. Кинетички модели за системот Pb(II) – ЕП

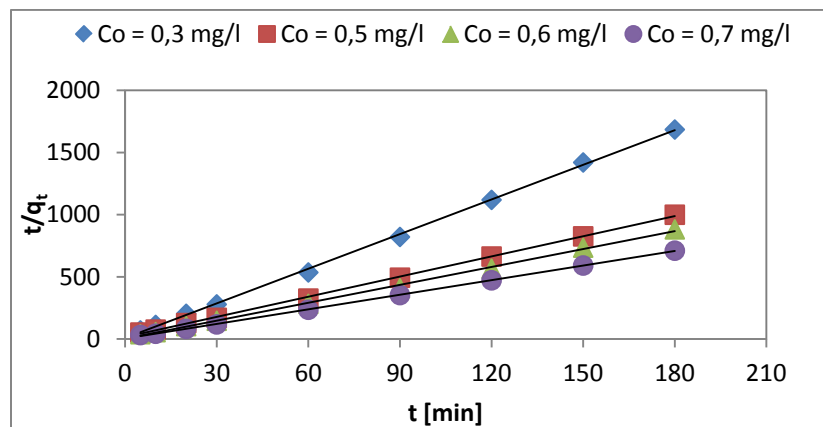
За опишување на кинетиката на процесот на адсорпција на Pb(II) јоните со експандиран перлит, се применуваат претходно споменатите кинетички модели.

Вредностите на параметрите на сите кинетички равенки, кои се пресметуваат од графици на линеарните зависности, како и добиените коефициенти на корелација, за системот Pb(II) – ЕП, се дадени во Табела 7.5. Од резултатите во табелата може да се види дека коефициентите на корелација за кинетичкиот модел за реакција од псевдо II ред, имаат највисоки вредности, поголеми од 0,99, за сите испитувани концентрации. Теоретските вредности за рамнотежното адсорбирано количество на Pb(II) јони, добиени од моделот на псевдо II - ред на реакција, се блиски со експерименталните податоци. Со тоа се потврдува дека сорпцијата на јоните на олово со перлит се одвива по механизмот на реакцијата од псевдо II - ред и по карактер одговара на

хемисорпција. И други автори покажале дека моделот од псевдо II-ред најдобро ја опишува кинетиката на атсорпција на Pb(II) јоните со примена на ЕП и на други атсорбенти кои имаат слична хемиска структура како перлитот [153, 203].

Табела 7.5. Параметри и коефициенти на корелација од кинетичките модели за атсорпција на Pb(II) јоните со ЕП

Кинетички модел	Параметри	Метален јон Pb(II)			
	C_0 , екс. [mg/l]	0,3	0,5	0,6	0,7
	q_e , екс. [mg/g]	0,112	0,184	0,220	0,254
I - ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,007	0,009	0,006	0,007
	C_0 [mg/l]	0,083	0,169	0,187	0,176
	R^2	0,365	0,527	0,367	0,372
II - ред на реакција	k_2 [l/mg·min]	0,118	2,496	0,047	0,057
	C_0 [mg/l]	0,057	0,898	0,142	0,127
	R^2	0,286	0,743	0,331	0,461
Псевдо I-ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,012	0,019	0,010	0,028
	q_e [mg/g]	0,025	0,052	0,050	0,056
	R^2	0,456	0,680	0,391	0,770
Псевдо II-ред на реакција	k_2 [g/mg·min]	10,74	1,95	8,49	3,48
	q_e [mg/g]	0,108	0,185	0,208	0,256
	R^2	0,999	0,999	0,998	0,999
Elovic	α [mg/g·min]	39,32	1,00	20,96	124,80
	β [mg/g]	125,00	47,62	55,56	52,63
	R^2	0,719	0,806	0,675	0,575



Слика 7.20. Кинетичка атсорпција од псевдо II-ред за системот Pb(II) – експандиран перлит

На сликата 7.20 прикажани се графици на линеарната зависност t/q_t во однос на t , од кинетичкиот модел за реакција од псевдо II ред, за системот Pb(II) – ЕП. Другите дијаграми кои ги прикажуваат линеарно фитуваните

експериментални податоци за системот Pb(II) - ЕП, за сите кинетички модели, кои не покажаа добро совпаѓање, дадени се во прилогот на крај на докторскиот труд.

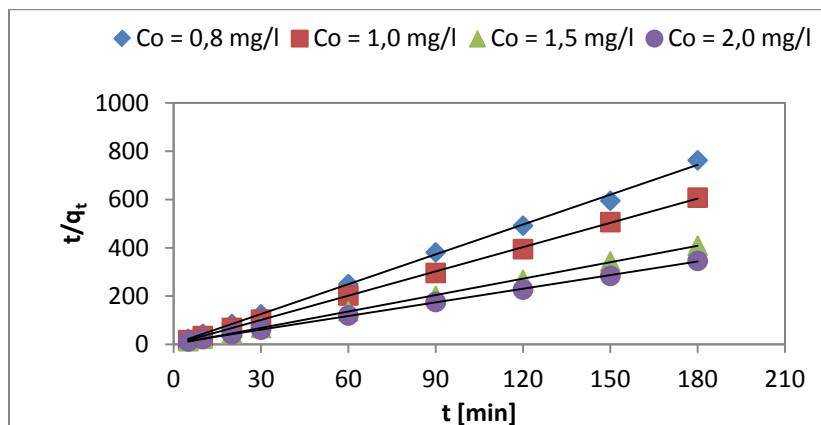
7.6.3. Кинетички модели за системот Fe(II) – ЕП

За да се утврди по кој механизам се одвива адсорпцијата на јоните на железо со експандиран перлит, анализирањето на експерименталните податоци се врши со примена на веќе опишаните кинетички модели. Во Табелата 7.6 се дадени вредностите на параметрите од кинетичките равенки, како и коефициентите на корелација.

Споредувајќи ги коефициентите на корелација, се гледа дека за реакцијата од псевдо II - ред тие имаат највисоки вредности ($R^2 > 0,99$) за сите концентрации на Fe(II) јоните. Може да се заклучи дека адсорпцијата се одвива по механизам на реакцијата од псевдо II - ред, што дополнително се потврдува со споредба на експерименталните податоци на q_e со оние добиени од овој кинетички модел, кои се блиски. Во литературата има слични резултати каде моделот од псевдо II - ред е карактеристичен за опишување на кинетиката на адсорпција на Fe(II) јоните со перлит [202].

Табела 7.6. Параметри и коефициенти на корелација од кинетичките модели за адсорпција на Fe(II) јоните со ЕП

Кинетички модел	Параметри	Метален јон Fe(II)			
	C_0 , екс. [mg/l]	0,8	1,0	1,5	2,0
	q_e , екс. [mg/g]	0,252	0,304	0,448	0,528
I - ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,003	0,002	0,003	0,003
	C_0 [mg/l]	0,297	0,366	0,575	0,954
	R^2	0,245	0,200	0,210	0,398
II - ред на реакција	k_2 [l/mg·min]	0,011	0,007	0,004	0,003
	C_0 [mg/l]	0,267	0,329	0,516	0,997
	R^2	0,330	0,256	0,247	0,522
Псевдо I-ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,008	0,009	0,012	0,018
	q_e [mg/g]	0,035	0,030	0,055	0,124
	R^2	0,260	0,293	0,372	0,717
Псевдо II-ред на реакција	k_2 [g/mg·min]	8,32	37,71	23,45	0,82
	q_e [mg/g]	0,243	0,300	0,441	0,530
	R^2	0,998	0,999	0,999	0,999
Elovic	α [mg/g·min]	$1,3 \cdot 10^{13}$	$3,8 \cdot 10^{21}$	$9,5 \cdot 10^{11}$	1918
	β [mg/g]	166,67	200,00	83,33	30,30
	R^2	0,657	0,726	0,504	0,934



Слика 7.21. Кинетичка адсорпција од псевдо II-ред за системот Fe(II) – ЕП

На сликата 7.21 дадени се фитираните експериментални податоци за реакцијата од псевдо II - ред за системот Fe(II) – ЕП.

Во прилог, на крај од докторскиот труд, дадени се сите графици за останатите кинетички модели за овој систем.

Глава 8

8. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА - ГРАФЕН И АКТИВИРАН ГРАФЕН КАКО СОРБЕНТИ

Атсорпционите испитувања на графенот и активираниот графен беа изведени во помал обем во однос на претходните атсорбенти, согласно количеството на материјал со кое располагаваме. Овде беа изведени експерименти за определување на влијанието на времето на контакт врз ефикасноста на отстранување на металните јони, а со тоа извршена е и анализа на кинетиката на процесот.

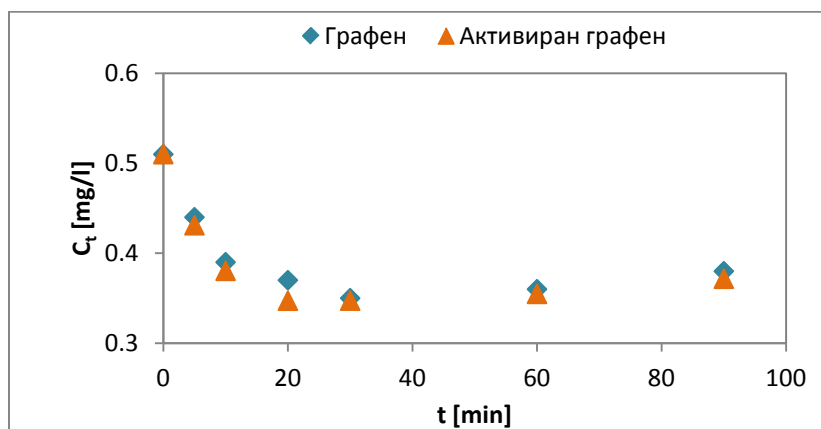
8.1. Влијание на времето на атсорпција врз степенот на отстранување на Ni(II), Fe(II) и Pb(II) јоните со примена на графен и активираниот графен

Сите испитувања беа работени со една почетна концентрација на металните јони од 0,5 mg/l за Ni(II) и Pb(II) јоните и почетна концентрација од 1,0 mg/l за Fe(II) јоните. Врз основа на литературните податоци каде е покажано дека графенот има подобра ефикасност во отстранување на јоните на тешките метали на повисоки рН вредности, испитувањата за јоните на никел ги вршевме на рН 9. Имено, испитувањето на влијанието на рН врз отстранувањето на Ni(II) јоните со примена на оксидиран графен покажало дека најдобра ефикасност се добива на рН 9 [204], а во друг труд истата рН вредност се покажала како најсоодветна за атсорпција на јоните на никел со примена на композит графен/ δ -MnO₂ [205]. Атсорпцијата на јоните на железо ја изведувавме на рН 5, земајќи ги во предвид заклучоците презентирани во глава 6.1. Концентрацијата на Pb(II) јоните на рН 9 значително се намали пред почетокот на атсорпцијата, како резултат на градење на оловни хидроксици на високи рН вредности. Затоа за јоните на олово, испитувањата ги правевме на рН = 5, исто како и за Fe(II) јоните. При оваа рН вредност максимално отстранување на Pb(II) јоните добиле и други автори кои користеле модифициран графен оксид како сорбент [206].

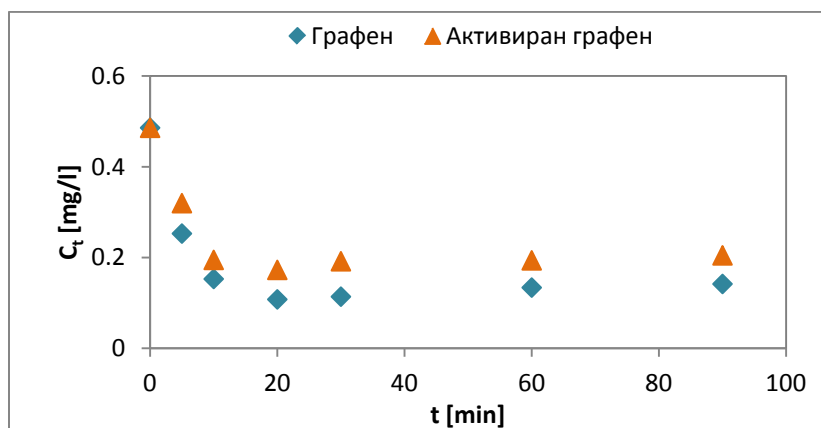
На следните слики претставени се дијаграмите на промената на концентрацијата на Ni(II) Pb(II) и Fe(II) јоните со времето на атсорпција, со примена на графен и активираниот графен како сорбенти. Експериментите се изведени со користење на 2,5 g/l сорбент, на собна температура, со 400 вртежи во минута.

На сликите 8.4, 8.5 и 8.6 дадено е влијанието на времето на контакт меѓу атсорбатите и атсорбентите врз промената на атсорбираното количество на јоните на трите метли.

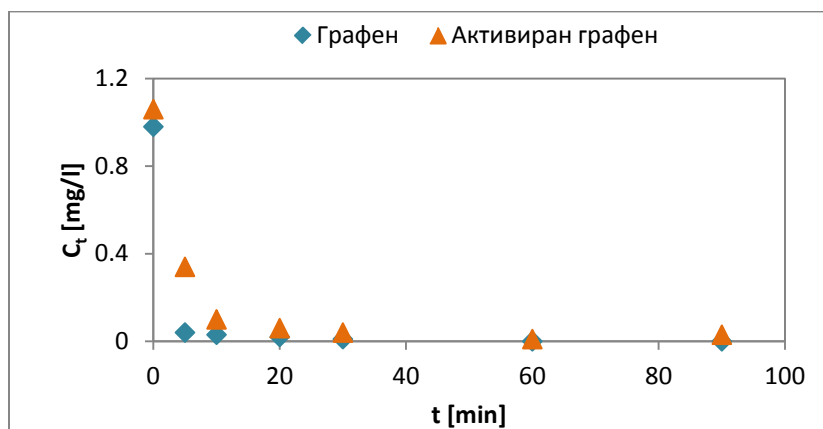
Од сликите може да се забележи дека процесот на адсорпција кај сите разгледувани системи се одвива во две фази, брза и бавна фаза. Брзата фаза е на почетокот, кога за време од 20-30 минути на адсорпција, кај јоните на Ni(II) и Pb(II), се постигнува најголема ефикасност во отстранувањето на јоните и кај графенот и кај активираниот графен. Кај јоните на железо пак, се забележува дека оваа фаза се одвива уште побрзо, односно најголем степен на адсорпција има, веќе, во првите 10 минути од процесот.



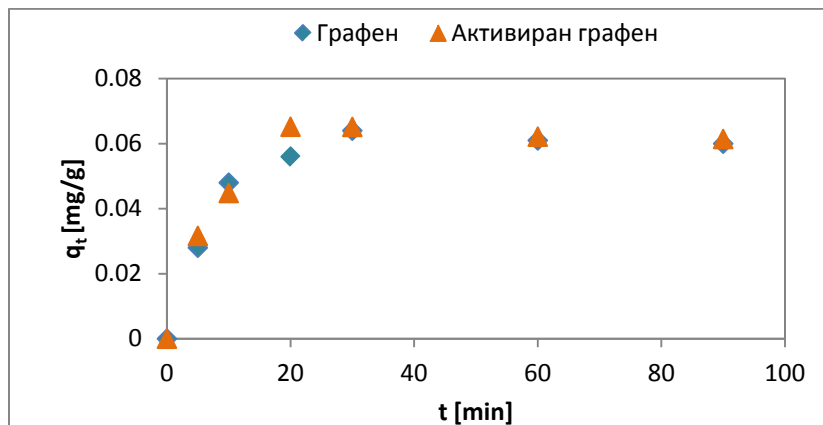
Слика 8.1. Промена на концентрацијата на Ni(II) јоните со времето на адсорпција за системите Ni(II) - графен и Ni(II) - активираниот графен



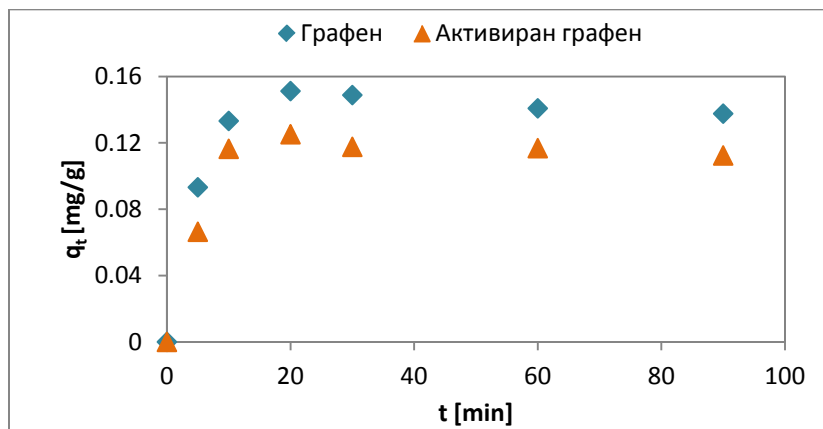
Слика 8.2. Промена на концентрацијата на Pb(II) јоните со времето на адсорпција за системите Pb(II) - графен и Pb(II) - активираниот графен



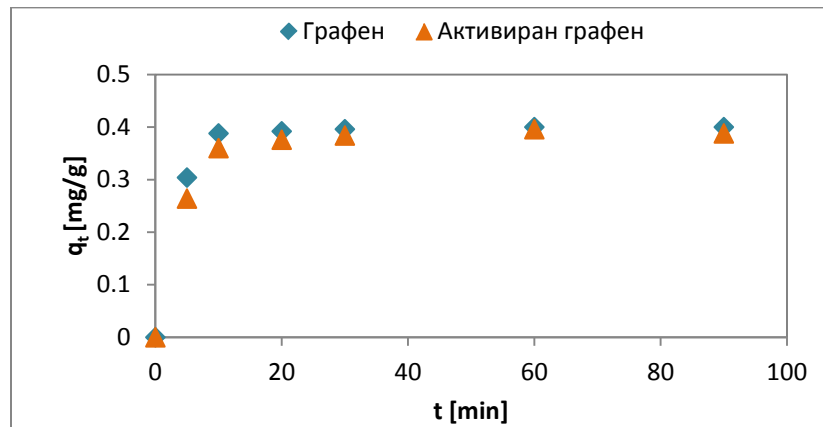
Слика 8.3. Промена на концентрацијата на Fe(II) јоните со времето на атсорпција за системите Fe(II) - графен и Fe(II) - активиран графен



Слика 8.4. Зависност на атсорбираното количество на Ni(II) јоните од времето на атсорпција за системите Ni(II) - графен и Ni(II) - активиран графен



Слика 8.5. Зависност на атсорбираното количество на Pb(II) јоните од времето на атсорпција за системите Pb(II) - графен и Pb(II) - активиран графен

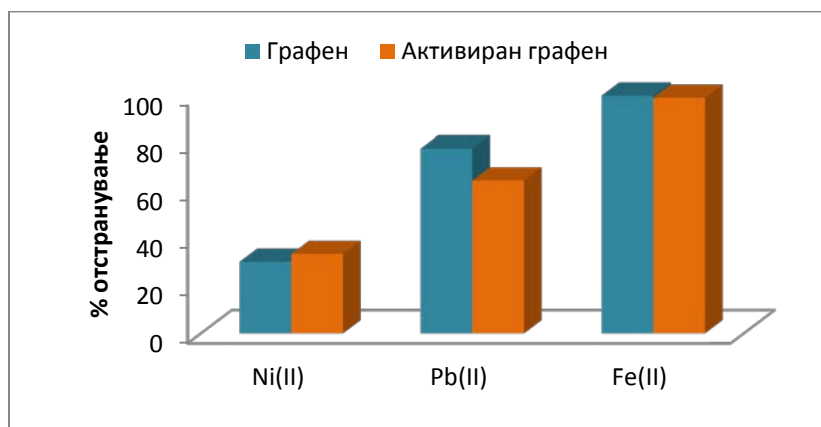


Слика 8.6. Зависност на атсорбираното количество на Fe(II) јоните од времето на атсорпција за системите Fe(II) - графен и Fe(II) - активиран графен

Определениот период од 20 мин. за најголема ефикасност на атсорпција на Ni(II) и Pb(II) на графенот и активираниот графен е ист со периодот прикажан во литературата за атсорпција на Hg(II) јоните на графен [207], додека нешто е подолг од периодот на максимална ефикасност на графен кон Cd(II) и Co(II), за кои што тој изнесува 15 мин.[208]. Значи за сите разгледувани системи, 30 минути е доволно време за постигнување на атсорпциона рамнотежа. Потоа следува бавна фаза и до крај на третманот нема позначителна промена на концентрацијата, односно на атсорбираното количество на јоните на металите кај двата атсорбента.

На сликите 8.1 и 8.5 може да се види дека поголемо намалување на концентрацијата на јоните на никел, односно поголемо атсорбирано количество, при исти работни услови, има со примена на активираниот графен. Од текот на кривите на останатите слики се гледа дека ова не е случај кај јоните на олово и железо, каде графенот покажува подобра ефикасност. Попрегледна споредба на ефикасноста на графенот и активираниот графен во отстранување на трите метали е прикажана на следната слика (8.7). Оваа споредба укажува на фактот дека функционалните групи од активираниот графен многу побрзо стапуваат во интеракции со металните јони, особено со Pb(II) и Fe(II).

Максималниот процент на отстранување на јоните на Ni(II) со графен и активиран графен изнесува 30,0 и 33,3 %, соодветно. Кај останатите два метала подобар процент на елиминација покажува графенот во однос на активираниот графен и тоа за јоните на олово изнесува 77,8 и 64,4 %, соодветно. Отстранувањето пак на Fe(II) јоните со примена на графенот е целосно, односно изнесува 100 %. Активираниот графен покажува малку помала ефикасност и ги отстранува јоните на железо 99,1 %.



Слика 8.7. Споредба на ефикасноста на адсорпција на графенот и активираниот графен за трите метали

Повисока адсорпциона активност на појдовниот т.е. неактивиран графен во однос на активираниот - модифициран графен е регистрирана и од други автори. Имено, нешто повисокиот адсорпционен капацитет на појдовниот (немодифициран) графен се должи на силниот координативен капацитет и високата специфична површина на појдовниот графен во водениот раствор [208].

Врз основа на овие резултати, може да се заклучи дека киселинската активација на нашиот графен не ги исполни очекувањата за подобрување на адсорпциониот капацитет на графенот и со тоа постигнување на подобра ефикасност за елиминација на јоните на тешките метали. Земајќи во предвид дека активираниот графен има подобрување на ефикасноста во однос на графенот само за јоните на никел и тоа од само 3,3 %, оваа активација и практично и економски не е оправдана.

8.2. Кинетика на адсорпција на системите графен - метални јони и активиран графен - метални јони

Кинетичките модели од I ред, II ред, псевдо I - ред, псевдо - II ред и моделот на Elovic, беа користени за испитување на адсорпционата кинетика на системите графен - метални јони и активиран графен - метални јони. Врз основа на определените преостанати концентрации на металните јони во растворот, со времето, C_t [mg/l], пресметани се големините: $\ln C_t$ [mg/l], $1/C_t$ [l/mg], q_t [mg/g], $\ln (q_e - q_t)$, t/q_t [g·min/mg]. Нивната зависност од времето или од $\ln t$ е прикажана на графициите на соодветните кинетички модели. Добиените експериментални вредности на графициите, се фитуваат линеарно, со оглед на

тоа дека равенките на сите модели се дадени во својата линеарна форма. Параметрите на равенките на применетите кинетички модели се добиваат како вредности на нагибот на кривата и отсечката на ординатната оска, од линеарно фитираните графици.

8.2.1. Кинетички модели за системите графен - метални јони

Вредностите на параметрите на сите кинетички модели и коефициентите на корелација за системите графен - метални јони, презентирани се во Табела 8.1.

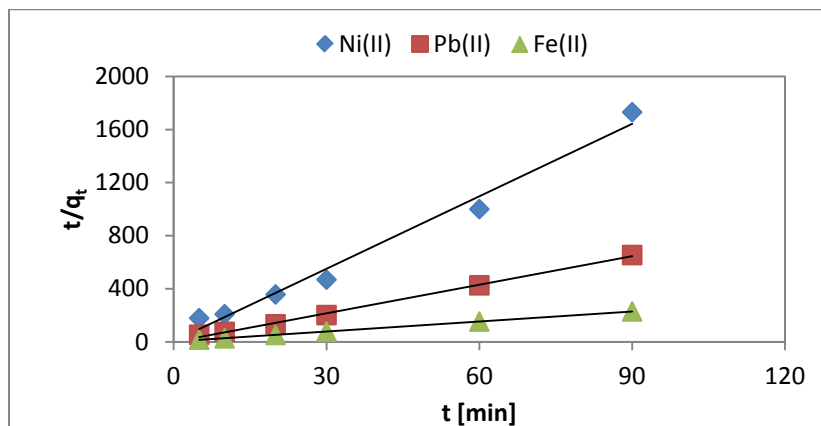
Резултатите во табелата покажуваат дека коефициентите на корелација за кинетичкиот модел на реакција од псевдо II - ред имаат највисоки вредности (од $R^2 = 0,982$ до $R^2 = 0,999$) за трите метални јони. Истовремено, експерименталните вредности на рамнотежното адсорбирано количество, се најблиски со вредностите на q_e пресметани од моделот на псевдо II - ред. Тоа покажува дека моделот од псевдо II - ред најдобро го опишува механизмот по кој се одвива адсорпцијата и дека хемисорпцијата е лимитирачкиот степен на брзината на процесот.

Табела 8.1. Параметри и коефициенти на корелација од кинетичките модели за адсорпција на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јоните со графен

Кинетички модел	Параметри	Ni(II)	Pb(II)	Fe(II)
	C_0 , екс. [mg/l]	0,5	0,5	1,0
	q_e , екс. [mg/g]	0,064	0,151	0,400
I - ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,002	0,008	0,143
	C_0 [mg/l]	0,425	0,220	0,439
	R^2	0,307	0,247	0,825
II - ред на реакција	k_2 [l/mg·min]	0,005	0,035	/
	C_0 [mg/l]	0,421	0,187	/
	R^2	0,306	0,202	/
Псевдо I-ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,017	0,020	0,143
	q_e [mg/g]	0,027	0,037	0,176
	R^2	0,391	0,247	0,825
Псевдо II-ред на реакција	k_2 [g/mg·min]	63,29	215,01	2,81
	q_e [mg/g]	0,055	0,140	0,397
	R^2	0,982	0,997	0,999
Elovic	α [mg/g·min]	0,16	27,86	1620,26
	β [mg/g]	125,00	83,33	38,46
	R^2	0,528	0,436	0,604

Дијаграмите на кинетичката атсорпција од псевдо II - ред за системите Ni(II) - графен, Pb(II) - графен и Fe(II) - графен, дадени се на сликата 8.8.

Сите останати графици за другите моделни равенки кои не можат да се применат за опишување на кинетичкиот процес, дадени се во прилог на крајот од трудот.



Слика 8.8. Кинетичка атсорпција од псевдо II-ред за системите Ni(II) - графен, Pb(II) - графен и Fe(II) - графен

8.2.2 Кинетички модели за системите активиран графен - метални јони

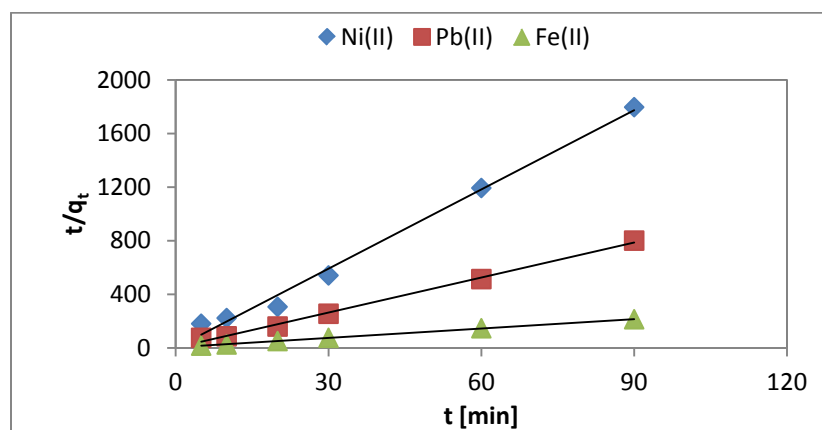
Резултатите добиени од нагибот на кривите и отсечките на ординатната оска, од линеарно фитуваните графици на сите применети кинетички модели, прикажани се табеларно (табела 8.2). Покрај параметрите, табелата ги содржи и вредностите на коефициентите на корелација, врз основа на кои ќе се определи која кинетичка равенка најдобро се совпаѓа со експерименталните податоци за системите Ni(II) - активиран графен, Pb(II) - активиран графен и Fe(II) - активиран графен.

Споредувајќи ги коефициентите на корелација од сите кинетички модели, и овде може да се констатира дека за реакцијата од псевдо II - ред тие имаат највисоки вредности, за трите метални јони. Исто така, теоретските вредности на рамнотежното атсорбирано количество, кои се добиваат од овој модел се блиски до експерименталните податоци за трите метални јони. Ова укажува на тоа дека сорпцијата на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јоните со активиран графен по карактер одговара на хемисорпција, односно се одвива по механизмот на реакцијата од псевдо II - ред.

На крајот од докторскиот труд, во прилог, дадени се дијаграмите за останатите кинетички модели кои беа обработени, но не дадоа задоволително совпаѓање со експерименталните податоци.

Табела 8.2. Параметри и коефициенти на корелација од кинетичките модели за апсорпција на Ni(II), Pb(II) и Fe(II) јоните со активиран графен

Кинетички модел	Параметри	Ni(II)	Pb(II)	Fe(II)
	C_0 , екс. [mg/l]	0,5	0,5	1,0
	q_e , екс. [mg/g]	0,065	0,125	0,396
I - ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,001	0,005	0,040
	C_0 [mg/l]	0,425	0,280	0,345
	R^2	0,218	0,243	0,812
II - ред на реакција	k_2 [l/mg·min]	0,004	0,019	/
	C_0 [mg/l]	0,421	0,257	/
	R^2	0,202	0,217	/
Псевдо I-ред на реакција	k_1 [min ⁻¹]	0,012	0,018	0,048
	q_e [mg/g]	0,033	0,036	0,142
	R^2	0,398	0,327	0,693
Псевдо II-ред на реакција	k_2 [g/mg·min]	37,73	24,17	1,15
	q_e [mg/g]	0,051	0,115	0,411
	R^2	0,991	0,996	0,999
Elovic	α [mg/g·min]	0,64	4,08	43,95
	β [mg/g]	166,67	83,33	27,03
	R^2	0,318	0,386	0,745



Слика 8.9. Кинетичка апсорпција од псевдо II-ред за системите Ni(II)-активиран графен, Pb(II) - активиран графен и Fe(II) - активиран графен

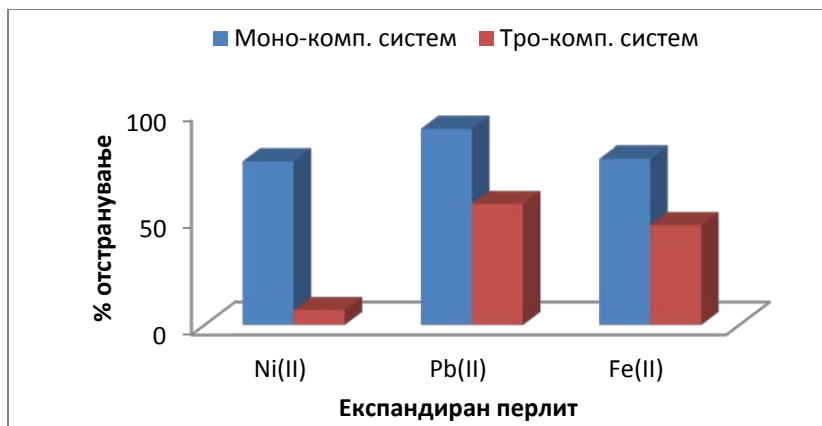
Глава 9

9. Ефикасност на адсорпција на применетите сорбенти во мултикомпонентен систем

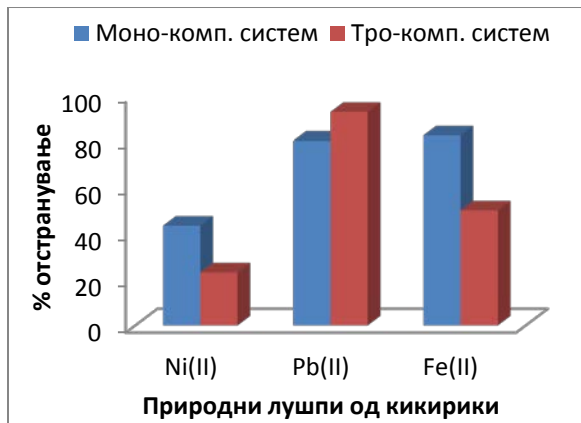
Реалните примероци од исцедокот од депонијата имаат многу сложен состав и содржат голем број на компоненти кои влијаат во процесот на адсорпција. За да ја испитаеме сорпцијата на металите со сите применети сорбенти и да ја определеме нивната ефикасност во послежен систем, изведовме експерименти со смеса од трите испитувани метали. Претходните адсорпциони експерименти беа изведени со користење на моно-компонентни системи, односно растворите содржеа јони од само еден испитуван метал. Врз основа на испитувањата на влијанијата на одредени параметри врз ефикасноста на адсорпција на одделните сорбенти, беа поставени оние работни услови кои одговараа на најдобрите постигнати резултати, и се разликуваа кај повеќето системи. Условите на работа во тро-компонентните системи, ги усвоивме за мајќи оптимални вредности за сите фактори на влијание, кои би одговарале за сите системи и кои би можеле да ги споредуваме со резултатите од моно - компонентните системи. За таа цел испитувањата се работени на следните услови: почетна концентрација на сите јони $0,6 \text{ mg/l}$, $\text{pH}=5$, количество на сорбент $2,5 \text{ g/l}$, собна температура, 400 rpm на магнетна мешалка и време на третман 60 min .

Генерално, смесата на металите во раствор, доведува до три можни интеракции: синергизам - при што се јавува зголемување на ефикасноста на сорпција, антагонизам - намалување на адсорпцијата на поединечните јони во присуство на конкуренти јони и без интеракција - кога јоните не покажуваат било каква интеракција, односно нема промена во ефикасноста во однос на едно-металните системи [209, 210].

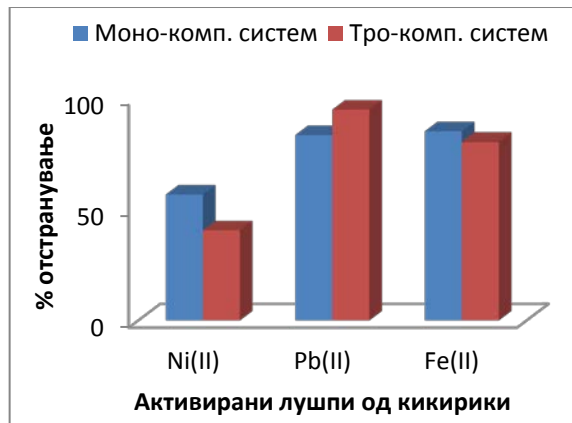
На сликата 9.1 (а, б, в, г, д), прикажани се споредбено процентите на отстранување на јоните на Ni(II) , Pb(II) и Fe(II) во моно и тро - компонентни системи за сите адсорбенти користени во овој труд. Резултатите од сликите покажуваат дека во растворите на тро - компонентните смеси, кај експандиран перлит и графен ефикасноста на отстранување е намалена во однос на моно - компонентните системи, за сите метали. Ова јасно покажува дека во комбинација на повеќе јони, кај перлитот и графенот, се јавува антагонистичко дејство. Причината за тоа е меѓусебната конкуренција на Ni(II) , Pb(II) и Fe(II) јоните за адсорпционите места на површината на овие сорбенти.



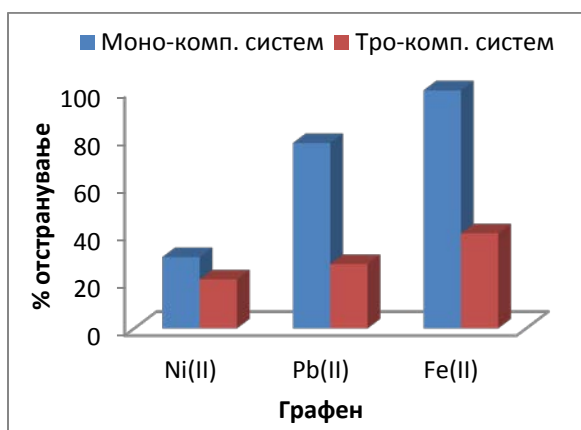
(а)



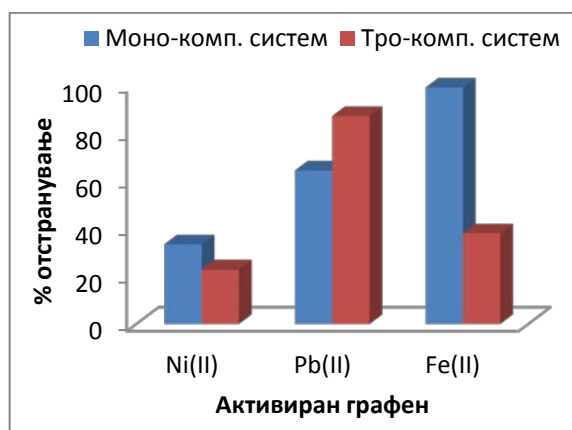
(б)



(в)



(г)



(д)

Слика 9.1. Споредба на ефикасноста на отстранување на јоните на металите во моно и тро - компонентни системи

Кај сликите 9.1 (б, в, д), односно кај природни и активирани луспи од кикирики и кај активиран графен, се гледа зголемена ефикасност на отстранување на $Pb(II)$ јоните во тро - компонентните, во однос на моно - компонентните системи. Тоа значи дека кај овие сорбенти за оловните јони се јавува синергизам. Ваквото однесување, каде $Pb(II)$ јоните имаат инхибиторно влијание на сорпцијата на $Ni(II)$ и $Fe(II)$ јоните, може да се објасни со поголемиот јонски радиус и поголемата електронегативност на оловото во однос на никелот и железото [211]. Како резултат на тоа, преку механизмот на хемисорпција, доаѓа до поефикасно врзување на $Pb(II)$ јоните со функционалните групи од активните центри на овие сорбенти, а со тоа и до зголемување на процентот на нивно отстранување.

Од ова може да се потврди дека постојат повеќе фактори кои играат важна улога во процесот на адсорпција. Прочистувањето на отпадните води од тешки метали претставува процес во кој владеат сложени интеракции кои зависат како од составот на водата, карактеристиките на металните јони кои се отстрануваат, така и од природата и составот на сорбентите и условите при кои се изведува процесот. Поради тоа резултатите од експериментите на третманот на отпадни води, важат само за одредени конкретни услови и не претставуваат општо правило [212].

ЗАКЛУЧОК

Врз основа на прикажаните резултати добиени од експерименталните испитувања во овој докторски труд, може да се издвојат следните заклучоци:

- За отстранување на јоните на Ni(II), Pb(II) и Fe(II), тешки метали кои беа присутни во исцедокот од депонијата Дрисла во концентрации над максимално дозволените, беа испитани атсорпционите способности на следните природни и наносорбенти: лушпи од кикирики, експандиран перлит и графен.
- Со цел подобрување на атсорпционата ефикасност, беше извршена киселинско - базна активација на појдовната суровина природни лушпи од кикирики и киселинска активација на графенот.
- Карактеризацијата на материјалите беше извршена со примена на следните техники: SEM, TGA, TEM, Raman - ова спектроскопија.
- Следењето на промената на концентрацијата на јоните на тешките метали кај сите испитувани системи, во текот на атсорпционите анализи, е извршено со примена на атомска апсорпциона спектофотометриска метода (AAS)
- При изведувањето на експерименталните анализи, кај природните лушпи од кикирики и кај експандираниот перлит, беше испитано влијанието на следните работни параметри врз ефикасноста на отстранување на јоните на тешките метали: рН вредноста на системот, количеството на сорбент, почетната концентрација на металните јони и времето на контакт.
- Беше утврдено дека соодветна рН вредност за отстранување на Ni(II) и Pb(II) јоните за системите со природни лушпи од кикирики е 6,5, а за експандираниот перлит е рН 7. Овие вредности се во корелација со вредностите на точката на нулто наелектризирање кое за природни лушпи од кикирики изнесува 6,3, додека за перлит pH_{pzc} има вредност 6,7. При отстранување на јоните на железо најдобри резултати се постигнати на рН 4,5 односно 5, кај природните лушпи од кикирики и кај експандираниот перлит, соодветно. Ова се добива како резултат на оксидацијата на Fe(II) во Fe(III) јони и зголемувањето на концентрацијата на $FeOH^+$ и $Fe(OH)_2$ формите на повисоки рН вредности.
- Во однос на ефикасноста на отстранување на металните јони, како и од економски аспект, беше утврдено дека 2,5 g/l е оптималното количество на сорбентите за сите испитувани системи.

- Испитувањето на влијанието на почетната концентрација на Ni(II) и Pb(II) јоните (0,3; 0,5; 0,6 и 0,7 mg/l) како и на Fe(II) јоните (0,8; 1,0; 1,5 и 2,0 mg/l) покажа дека со зголемување на почетната концентрација доаѓа до намалување на процентот на отстранување и кај природните и активирани луспи од кикирики и кај експандираниот перлит. Ова се јавува како резултат на тоа што при повисоки почетни концентрации на металните јони доаѓа до заситување на адсорпционите центри на сорбентите и затоа повеќе метални јони остануваат неадсорбирани во растворот.

- Споредувајќи ја ефикасноста на отстранување на природните и активирани луспи од кикирики, може да се заклучи дека како резултат на зголемениот број на пори и шуплини кои се добиваат при киселинско - базната активација на лушпите, активирани луспи од кикирики, при исти работни услови, покажуваат повисоки проценти на отстранување на трите метални јони, за сите испитувани почетни концентрации.

- Киселинската активација на графенот, не ги даде очекуваните резултати. Освен кај јоните на Ni(II) каде активираниот графен покажа подобра ефикасност во отстранувањето во однос на графенот од само 3%, кај другите два метали подобар процент на елиминација покажува графенот во однос на активираниот графен, и тоа за јоните на олово изнесува 77,8 и 64,4 %, соодветно. Отстранувањето пак на Fe(II) јоните со примена на графенот е целосно, односно изнесува 100 %, а 99,1 % на елиминација покажа активираниот графен.

- Влијанието на времето на контакт беше испитано кај сите системи: природни и активирани луспи од кикирики - метални јони, експандиран перлит - метални јони и графен и активиран графен - метални јони. Притоа од графициите кои ја прикажуваат промената на концентрацијата со времето, C_t/t , и промената на адсорбираното количество со времето, q_t/t , може да се види дека процесот на адсорпција се одвива во две фази. Брза фаза на адсорпција, за време од 20-30 мин. при што се отстранува најголем процент од металните јони, по што следува бавна фаза до крајот на процесот, каде не се јавува позначителна промена на концентрацијата односно на адсорбираното количество на металните јони. Кај сите испитувани системи, адсорпционата рамнотежа се постигнува во период од 20 до 60 мин. на адсорпција.

- За испитување на адсорпционата рамнотежа на системите, експерименталните податоци се обработени со користење на четирите најчесто применувани изотерми: Langmuir, Freundlich, Langmuir – Freundlich и Redlich

– Peterson, со апликација на софтверскиот пакет MATLAB/Curve Fitting Toolbox.

- За системите Ni(II) - природни лушпи од кикирики, Fe(II) - природни лушпи од кикирики и Ni(II) - експандиран перлит, сите испитувани изотерми покажуваат високи коефициенти на корелација, над 0,99. За системите Pb(II) - природни лушпи од кикирики и Pb(II) - експандиран перлит најдобро совпаѓање со експерименталните вредности даваат Freundlich - овата и Redlich - Peterson - овата изотерма, а за системот Fe(II) - експандиран перлит, Langmuir- Freundlich и Redlich - Peterson. Атсорпционата рамнотежа на системот Ni(II) - активирани лушпи од кикирики може да се опише со сите изотерми освен со Freundlich - овата, за системот Pb(II) - активирани лушпи од кикирики најдобро фитирање покажуваат Freundlich - овата и Langmuir - Freundlich - овата изотерма, а идеално совпаѓање со експерименталните податоци, $R^2 = 1$, за системот Fe(II) - активирани лушпи даваат Freundlich - овата и Redlich - Peterson - овата изотерма. Од ова може да се заклучи дека атсорпциониот процес не се одвива само во монослојот, туку е присутна и повеќеслојна атсорпција врз хетерогени површини.

- Врз основа на рамнотежните податоци, од Langmuir - овата изотерма, определни се максималните атсорпциони капацитети на сорбентите за сите метални јони: Ni(II) - ПЛК и АЛК, 0,127 и 0,173 mg/g, Pb(II) - ПЛК и АЛК, 0,265 и 0,339 mg/g, Fe(II) - ПЛК и АЛК 1,108 и 1,207 mg/g, и за експандираниот перлит изнесуваат 0,333, 0,455 и 0,853 mg/g, за Ni(II), Pb(II) и Fe(II), соодветно. Повисоките вредности на атсорпционите капацитети на активираните лушпи од кикирики во однос на природните за трите метали, ја потврдуваат подобрата ефикасност на АЛК во отстранувањето на испитуваните метални јони.

- Со цел наоѓање на соодветен кинетички модел кој најдобро ги опишува експерименталните кинетички податоци на анализираните системи, во докторскиот труд се применети следните кинетички модели: I и II ред на реакција, псевдо I и псевдо II ред на реакција и кинетичкиот модел на Elovic.

- Од кинетичките испитувања, добиени се параметрите и коефициентите на корелација за применетите кинетички модели за сите анализирани системи. Утврдено е дека коефициентите на корелација се највисоки ($R^2 > 0,99$) за реакциите од псевдо II - ред за сите метални јони и за сите системи. Истовремено, експерименталните вредности за рамнотежното атсорбирано количество, q_e , одлично се совпаѓаат со пресметаните вредности со примена на овој кинетички модел. Ова покажува дека кинетичката реакција за сите

испитувани системи се одвива по механизмот на реакција од псевдо II - ред, односно хемисорпцијата претставува лимитирачки степен за брзината на процесите на адсорпција.

- За да се испита ефикасноста на применетите сорбенти во однос на отстранувањето на металните јони во посложен систем, како и да се утврди меѓусебното влијание на Ni(II), Pb(II) и Fe(II), изведени се адсорпциони експерименти во смеси од трите јони. Притоа во тро - компонентните смеси, кај експандиран перлит и графен како сорбенти, ефикасноста на отстранување е намалена во однос на моно - компонентните системи, за сите метали, односно во комбинација на повеќе јони, кај експандираниот перлит и графенот се јавува антагонистичко дејство. Кај природни и активирани лушпи од кикирики и кај активиран графен добиена е зголемена ефикасност на отстранување на Pb(II) јоните во тро - компонентните, во однос на моно - компонентните системи, што значи дека кај овие сорбенти за оловните јони се јавува синергизам.

- Од изнесените резултати може да се заклучи дека најдобар сорбент за отстранување на јоните на Ni(II) и Pb(II) е експандираниот перлит со процент на отстранување 78 и 92,2 %, соодветно. Ефикасноста на сите испитани адсорбенти во однос на отстранувањето на Ni(II) јоните е по следниот редослед: ЕП > АЛК > ПЛК > Активиран графен > Графен. За отстранување на јоните на олово редоследот на ефикасност на сите сорбенти е: ЕП > АЛК > ПЛК > Графен > Активиран графен. Fe(II) јоните беа потполно, односно 100 % отстранети при користење на графен како сорбент, додека активираниот графен како втор најдобар сорбент за железните јони имаше ефикасност од 91,1 %. Ефикасноста на сорбентите за отстранување на Fe(II) јоните е по следниот ред: Графен > Активиран графен > АЛК > ПЛК > ЕП.

Резултатите од оваа докторска дисертација покажуваат дека експандираниот перлит, како неоргански материјал со релативно ниска цена на чинење, лушпите од кикирики, како биосорбенти кои претставуваат отпад од земјоделската индустрија и нивната модифицирана форма, и графенот како материјал од новата генерација - наноматеријал, можат успешно да се применат како ефикасни материјали поставени во заштитните слоеви на депониското тло со цел отстранување на јоните на тешките метали присутни во исцедните отпадни води.

ПУБЛИКАЦИИ И КОНФЕРЕНЦИИ ПРОИЗЛЕЗЕНИ ОД ДОКТОРСКАТА ТЕЗА**Трудови објавени во списанија со меѓународен уредувачки одбор:**

1. Katerina Atkovska, Blagica Bliznakovska, Gordana Ruseska, Slobodan Bogoevski, Bosko Boskovski, Anita Grozdanov, Adsorption of Fe(II) and Zn(II) ions from landfill leachate by natural bentonite, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 51. No.2, pp. 215-222, (2016)
2. Katerina Atkovska, Kiril Lisichkov, Gordana Ruseska, Aleksandar T. Dimitrov, Anita Grozdanov, Removal of heavy metal ions from wastewater using conventional and nanosorbents: a review, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, Accepted: 24. 04. 2017

Печатени трудови од конгреси:

1. Katerina Atkovska, Hamdije Memedi, Kiril Lisichkov, Gordana Ruseska, Shaban Jakupi, Stefan Kuvendziev, Mirko Marinkovski, Anita Grozdanov, The influence of the municipal solid waste landfill on the quality of the regional water resources, 37 *Medzunarodni Strucno-naucni Skup: Vodovod i Kanalizacija '16, Vrdnik, Proceedings*, pp. 262-266, (2016)
2. Katerina Atkovska, Hamdije Memedi, Kiril Lisichkov, Gordana Ruseska, Stefan Kuvendziev, Mirko Marinkovski, Anita Grozdanov, Equilibrium study for the process of removal of Ni(II) ions from aqueous solutions by natural bentonite, V *International Conference: Ecology of Urban Areas 2016, Zrenjanin, Serbia, Proceedings*, pp. 292-297, (2016)

Трудови презентирани на конференции:

1. Katerina Atkovska, Mahi Ljatifi, Kiril Lisichkov, Mirko Marinkovski, Stefan Kuvendziev, Gordana Ruseska, Anita Grozdanov, Application of agricultural wastes for removal of Fe(II) ions from water resources, 7th *International Scientific and Professional Conference Water for all, 9th and 10th March 2017, Osijek, Croatia*
2. Katerina Atkovska, Aleksandar Petrovski, Gordana Ruseska, Bosko Boskovski, Perica Paunovik, Kiril Lisickov, Anita Grozdanov, Comparison of heavy metals sorbents, 6th *Virtual Nanotechnology Poster Conference, Nanoposter 2016, 11-17th April, 2016*

ЛИТЕРАТУРА

- [1] [EUC] European Commission. (2004). A cleaner, greener Europe: LIFE and the European Union waste policy. Internet database [Internet] Available from: http://ec.europa.eu/environment/life/publications/lifepublications/lifefocus/documens/waste_en.pdf
- [2] Abu-Rukah, Y. and O. Al-Kofahi. (2001). The assessment of the effect of landfill leachate on groundwater quality a case study. El-Akader landfill site-North Jordan. *J. Arid. Environ.*, 49: 615-630
- [3] АТРЕЗ –Еколошко – технолошки проект за заштита на животната средина од санитарната депонија за комунален отпад „Дрисла”, АТРЕЗ, Скопје, 2000
- [4] Safaa M. R., Ahmed M. A.E.M. and Hala A. H. (2013). Treatment of leachate from municipal solid waste landfill. *HBRC Journal*, 9(2): 187-192
- [5] Christensen H. T., Kjeldsen P., Bjerg L. P., Jensen. L.D., Christensen J. B., Baun A., Albrechtsen H. and Heron B. (2001). Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, 16: 659-718
- [6] Slomczynska B. and Slomczynski T. (2004). Review Physico-Chemical and Toxicological Characteristics of Leachates from MSW Landfills. *Polish Journal of Environmental Studies*, 13(6): 627-637
- [7] Kjeldsen P., Barlaz A. M., Rooker P. A., Baun A., Ledin A. and Christensen H. T. (2002). Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and technology*, 32(4): 297-336
- [8] Kulikowska D. and Klimiuk E. (2008). The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*, 99: 5981-5985
- [9] Calli B. and Barahorli V. (2013). Landfill leachate management. *Istanbul International Solid Waste, Water and Wastewater Congress*, 22-24 May 2013
- [10] Panthee S. (2008). Possible methods of preventing groundwater contamination at landfill sites; case studies from Nepal. *Bulletin of Department of Geology*, 11: 51-60
- [11] Robinson A. H. (2005). Landfill leachate treatment. *membrane Technology*, 6: 6-12
- [12] Mor S., Ravindra K., Dahiya R. and Chandra A. (2008). Leachate characterization and assessment of groundwater pollution near municipal solid waste landfill site. *Environmental Monitoring and Assessment*, 118(1-3): 435-456
- [13] Abd El-Salam, M. M. and Abu-Zuid G. I. (2014). Impact of landfill leachate on the groundwater quality. A case study in Egypt. *Journal of Advanced Research*. In press.

- [14] Nagarajan R., Thirumalaisamy S. and Lakshumanan E. (2012). Impact of leachate on groundwater pollution due to non-engineered municipal solid waste landfill sites of erode city, Tamil Nadu, India. *Iranian Journal of Environmental Health Sciences and Engineering*, 9(1): 35
- [15] Akinbile, C. O. and Mohd S. Y. (2011). Environmental impact of leachate pollution on groundwater supplies in Akure, Nigeria. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2(1)
- [16] Srivastava P. C. and Gupta U. C. (1996). Trace elements in crop production. *Science Publishers, Lebanon*: 356
- [17] Nagajyoti, P. C., Lee K. D. and Sreekanth T. V. M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ. Chem. Lett.*, 8: 199-216
- [18] Afal A. and Wiener S. W. (2014). Metal toxicity. Metscape.org.
- [19] Дончо Б. (2001). Површинска хемија - скрипта, ТМФ, Скопје
- [20] www.ias.vub.ac.be
- [21] Ghormi F., Lahsini A., Laajeb A. and Addaou A. (2013). The removal of heavy metal ions (copper, zinc, nickel and cobalt) by natural bentonite. *Larhyss journal*, 12: 37-54
- [22] Melichova Z. and Hromada L. (2013). Adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} ions from aqueous solutions on natural bentonite. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(2): 457-464
- [23] Salah A. W., Abdel M. M. A., Mohamed S. A. and Mamdouh A. M. (2012). Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium-contaminated wastewater using activated carbon and bentonite. *Chemistry Journal*, 2(3): 95-105
- [24] David G. Kinniburgh. (1986). General purpose adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.*, 20: 895-904
- [25] Gregg S. and Sing K. (1982). Adsorption surface area and porosity, Academic Press, London, 1982
- [26] Attard G. and Barnes C. (1998). Surfaces, Oxford University Press, Oxford, 1998
- [27] Fu F. and Wang Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewater: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3): 407-418
- [28] Charerntanyarak L. (1999). Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Science and Technology*, 39(10-11): 135-138

- [29] Bakalar T., Bugel M. and Gajdosova L. (2009). Heavy metal removal using reverse osmosis. *Acta Montanistica Slovaca*, 14(3): 250-253
- [30] Jadhao K. R. (2013). Application of electro-dialysis (ED) to remove divalent metals ions from wastewater. *International Journal of Chemical Science and Applications*, 4(1): 68-72
- [31] Wanees S. A., Ahmed A. M. M., Adam M. S. and Mohamed M. A. (2012). Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium - contaminated wastewater using activated carbon and bentonite. *Chemistry Journal*, 2(3): 95-105
- [32] Vindoh R., Padmavathi R. and Sangeetha D. (2011). Separation of heavy metals from water samples using anion exchange polymers by adsorption process. *Desalination*, 267(2): 267-276
- [33] Al-Degs Y. S, El-Barghouthi M.I., Issa A. A., Khraisheh M. A. and Walker G. M. (2006). Sorption of Zn(II), Pb(II) and Co(II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 40(14): 2645-2658
- [34] Wu P., Wu W. and Li S. (2009). Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 169: 824-830
- [35] Hamdy S. M. A. (2015). Adsorption of water heavy metals onto natural clay. *Indian Journal of applied Research*, 5(1): 200-202
- [36] Sdiri A.T., Higashi T. and Jamoussi F. (2014). Adsorption of copper and zinc onto natural clay in single and binary systems. *International Journal of Environmental Science*, 11: 1081-1092
- [37] Veli S. and Alyuz B. (2007). Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149(1): 226-233
- [38] Unuabonah E. I., Adebowale K. O., Olu-Owolabi B. I., Yang L. Z. and Kong L. X. (2008). Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies. *Hydrometallurgy*, 93: 1-9
- [39] Mabrouk E. and Mourad B. (2010). Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 178: 753-757
- [40] Inglezakis J. V., Stylianou A. M., Gkantzou D. and Loizidou D. M. (2007). Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. *Desalination*, 210: 248-256

- [41] Al Dwairi A. R. and Al-Rawajfeh E. A. (2012). removal of cobalt and nickel from wastewater by using Jordanian low-cost zeolite and bentonite. *Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy*, 47(10): 69-76
- [42] Vega J. L., Ayala J., Loredó J. and García Iglesias J. (2005). Bentonites as adsorbents of heavy metals ions from mine waste leachates: Experimental data. Proceedings: 9th International Mine Water Association Congress, Oviedo, Spain
- [43] Al-Jlil A. S. (2010). Removal of heavy metals from industrial wastewater by adsorption using local bentonite clay and roasted date pits in Saudi Arabia. *Trends in Applied Sciences Research*, 5(2): 138-145
- [44] Al-Jlil A. S. (2014). Adsorption of Cu & Ni on bentonite clay from wastewater. *Athens journal of Natural and Formal Sciences*, 1(1): 21-30
- [45] Kaya A. and Oren A. H. (2005). Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, B125: 183-189
- [46] Al-Shahrani S. S. (2012). Treatment of wastewater contaminated with nickel using Khulays activated bentonite. *International Journal of Engineering & Technology*, 12(4): 14-18
- [47] Bernard E., Jimoh A. and Odigure J. O. (2013). Heavy metals removal from industrial wastewater by activated carbon prepared from coconut shell. *Research Journal of Chemical Sciences*, 3(8): 3-9
- [48] Neto de Almeida A. F., Vieira M. G. A. and Silva M. G. C. (2014). Insight of the removal of nickel and copper ions in fixed bed through acid activation and treatment with sodium of clay. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(4): 1047-1056
- [49] Budsareechai S., Kamwialisak K. and Ngernyen Y. (2012). Adsorption of lead, cadmium and copper on natural and acid activated bentonite clay. *KKU Research Journal*, 17(5): 800-810
- [50] Boukerroui A., Ali O. and Mohand S. O. (2012). Copper (II) ions removal from aqueous solution using bentonite treated with ammonium chloride. *American Journal of Physical Chemistry*, 1(1): 1-10
- [51] Ahmed A. M., Ali M. R. and Ibtihal N. A. (2015). Chromium ions removal from wastewater using activated Iraqi bentonite. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 4(2): 15-25
- [52] Ghasemi- Fasaee R., Gafari-Haghighi M., Mousavi S. M. and Dehghan M. (2012). Sorption characteristics of heavy metals onto natural zeolite of clinoptilolite type. *International Research Journal of Applied and Basic Sciences*, 3(10): 2079-2084

- [53] Sabry M. S., Aly S. D. and Farahat S. M. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solution by zeolite in competitive sorption system. *International Journal of Environmental Science and Development*, 3(4): 362-367
- [54] Salunkhe B. and Raut S. J. (2012). Removal of heavy metal Ni(II) and Cr(VI) from aqueous solution by scolecite natural zeolite. *International Journal of Chemical Sciences*, 10(2): 1133-1148
- [55] Silvio R. and Jorge R. (2009). On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Mineral Engineering*, 22: 336-343
- [56] Kouakou U., Ello A. S., Yapo J. A. and Trokourey A. (2013). Adsorption of iron and zinc on commercial activated carbon. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 5(6): 168-171
- [57] Bernard E. and Jimoh A. (2013). Adsorption of Pb, Fe, Cu and Zn from industrial electroplating wastewater by orange peel activated carbon. *International Journal of Engineering and Applied Science*, 4(2): 95-103
- [58] Kongsuwan A., Patnukao P. and Pavasant P. (2009). Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark. *J. Ind. Eng. Chem.*, 15: 465-470
- [59] Hema M. and Srinivasan K. (2010). Uptake of toxic metals from wastewater by activated carbon from agro industrial by-product. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 17: 373- 381
- [60] Yanagisawa H., Matsumoto Y. and Machida M. (2010). Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions onto magnesium and activated carbon composite in aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.*, 256: 1619-1623
- [61] Ahn C. K., Park D., Woo S. H. and Park J. M. (2009). Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants. *J. Hazard. Mater.*, 164: 1130-1136
- [62] O'Reilly S. E. and Hochella M. F. (2003). Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe – oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 4471-4487
- [63] Debnath S. and Ghosh U. C. (2009). Nanostructured hydrous titanium (IV) oxide: Synthesis, characterization and Ni(II) adsorption behavior. *Chem. Eng. J.*, 152: 480-491
- [64] Nano G. V. and Strathmann T. J. (2006). Ferrous iron sorption by hydrous metal oxides. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 297: 443-454

- [65] Ming H., Shujuan Z., Bingcai P., Weiming Z., Lu L. and Quanxing Z. (2012). Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212: 317-331
- [66] Nilanjana D., Karthika P., Vimala R. and Vinodhini V. (2008). Use of natural products as biosorbents of heavy metals: An overview. *Natural Product Radiance*, 7(2): 133-138
- [67] Haider M. Z., Mohammadtaghi V. and Irvan D. (2014). Waste material adsorbents for zinc removal from wastewater: A comprehensive review. *International Journal of Chemical Engineering*, 2014
- [68] Febrianto J., Kosasih A. N., Sunarso J., Ju Y-H., Indraswaiti N. and Ismadji S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3): 616-645
- [69] Ajjabi L. C. and Chouba L. (2009). Biosorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solutions by dried marine green macroalga *Chaetomorpha linum*. *J. Environ. Manage.*, 90: 3485-3489
- [70] Pavasant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinynont P., Wattanachira S. and Marhaba T. F. (2006). Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresour. Technol.*, 97: 2321-2329
- [71] El-Sikaily A., Nemr A. E. Khaled A. and Abdelwehab O. (2007). Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. *J. Hazard. Mater.*, 148: 216-228
- [72] Tsekova K. Todorova D., Dancheva V. and Ganeva S. (2010). biosorption of cooper(II) and cadmium (II) from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillus niger*. *Bioresour. Technol.*, 101: 1727-1731
- [73] Cojocar C., Diaconu M., Cretescu I., Savic J. and Vasic V. (2009). Biosorption of copper(II) ions from aqueous solutions using dried yeast biomass. *Colloid Surf.*, 335: 181-188
- [74] Aksu Z. and Balibek E. (2007). Chromium(VI) biosorption by drier *Rhizopus arrhizus*: effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters. *J. Hazard. Mater.*, 145: 210-220
- [75] Guo X., Zhang S. and Shan X. Q. (2008). Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials*, 151: 134-142
- [76] Wan N. W. S. and Hanafiah M. A. K. M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99: 3935-3948

- [77] Chojnacka K. (2005). Biosorption of Cr(III) ions by egg shells. *Journal of Hazardous Materials*, 121(1-3): 167-173
- [78] Kumita M., Hossain M. A., Michigami Y. and Mori S. (2005). Optimization of parameters for Cr(VI) adsorption on used black tea leaves. *Adsorption*, 11: 561-568
- [79] Shaikh M. S. Qureshi K. and Bhatti I. (2011). Utilization of tea waste for the removal of arsenic (III) from aqueous solution. *Sindh. Uni. Res. Jour. (Sci. Ser.)*, 43(1): 97-104
- [80] Aikpokpodion P.E., Ipinmoroti R. R. and Omotoso S. M. (2010). Biosorption of Nickel(II) from aqueous solution using waste tea (*Camella cinencis*) materials. *American-Eurasian Journal of Toxicological Sciences*, 2(2): 72-82
- [81] Lokendra S. T. and mukesh P. (2013). Adsorption of heavy metal (Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+}) from synthetic waste water by tea waste adsorbents. *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, 2(6): 6-19
- [82] George Z. K. (2012). Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions. *Materials*, 5: 1826-1840
- [83] Nasernejad B., Zadeh T. E., pour B.B., Bygi M.E. and Zamani A. (2005). Comparison for biosorption modeling of heavy metals(Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues. *Process Biochem.*, 40: 1319-1322
- [84] Azis A., Ouali M. S., Elandaloussi E. H. De Menorval L. C. and Lindheimer M. (2009). Chemically modified olive stone: A low-cost adsorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 163: 441-447
- [85] Annadurai G., Juang R. S. and Lee D. J. (2003). Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Science and Technology*, 47(1): 185-190
- [86] Xiangtao W., Yifei G., Li Y., Meihua H., Jing Z. and Xiaoliang C. (2012). Nanomaterials as sorbents to remove heavy metal ions in wastewater treatment. *Environmental & Analytical Toxicology*, 2(7)
- [87] Lee J., Mahendra S. and Alvarez P.J.J. (2010). Nanomaterials in the construction industry: A review of their applications and environmental health and safety considerations. *ACS Nano*, 4: 3580-3590
- [88] Ali I. (2012). New generation adsorbents for water treatment. *Chemical Reviews*, 112: 5073-5091
- [89] Mauter M.S. and Elimelech M. (2008). environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 5843-5859
- [90] Lijima S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354: 56-58

- [91] Krystyna P. and Michal B. (2010). Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 362(1-3): 102-109
- [92] Gupta V. K., Agarawal S. and Saleh T. A. (2011). Synthesis and characterization of alumina-coated nanotubes and their application for lead removal. *Journal of Hazardous Materials*, 185: 17-23
- [93] Zhao X., Jia Q., Song N., Zhou W. and Li Y. (2010). Adsorption of Pb(II) from an aqueous solution by titanium dioxide/carbon nanotube nanocomposites: Kinetics, thermodynamics and isotherms. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55: 4428-4433
- [94] Kosa S. A., Al-Zhrani G. and Abdel Salam M. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chemical Engineering Journal*, 181-182: 159-168
- [95] Li Y. H., Wang S., Wei J., Zhang X., Xu C., Luan Z., Wu D. and Wei B. (2003). Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes. *Carbon*, 41: 1057-1062
- [96] Akbar S. F. and Parviz A.A. (2012). Removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solutions by oxidized multiwalled carbon nanotubes. Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures, 12-14 March, Kish Island, I. R. Iran
- [97] Di Z. C., Ding J., Peng X. J., Li H. Y., Luan K. Z. and Liang J. (2006). Chromium adsorption by aligned carbon nanotubes supported ceria nanoparticles. *Chemosphere*, 62: 861-865
- [98] Rao G. P., Lu C. and Su F. (2007). Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Separation and Purification Technology*, 58: 224-231
- [99] Anna S. and Krystyna P. (2007). Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Separation and purification Technology*, 58: 49-52
- [100] Yan. H. L., Ding J., Luan Z., Di J., Zhu Y., Xu C., Wu D. and Wei B. (2003). Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 41: 2787-2792
- [101] Xu D., Tan X., Chen C. and Wang X. (2008). Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3): 407-416

- [102] Chen C. and Wang X. (2006). Adsorption of Ni(II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(26): 9144-9149
- [103] <http://www.graphene.manchester.ac.uk>
- [104] Geim A. K. and Novoselov K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6: 183-191
- [105] Denis P. A. and Iribarne F. (2013). Comparative study of defect reactivity in graphene. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(37): 19048-19055
- [106] Eftekhari A. and Jafarkhani P. (2013). Curly graphene with specious interlayers displaying superior capacity for hydrogen storage. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(48): 25845-25851
- [107] Lee C. (2008). Measurements of the elastic properties and intrinsic strenght of monolayer graphene. *Science*, 321(385): 385-388
- [108] 2010 Nobel Physics Laureates. (pdf). nobelprize.org
- [109] <http://www.graphenea.com>
- [110] Yanwu Z., Shanthi M., Weiwei C., Xuesong L., Ji W., Ji W. S., Jeffrey R. P. and Rodney S. R. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications. *Advanced Materials*, 22
- [111] Chen J. H. et al., (2008). Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology*, 3
- [112] Balandin A. A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F. and Lau C. N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphee. *Nano Letters ASAP*, 8(3): 902-907
- [113] Xu X., Pereira L. F. C., Wang Y., Wu J., Zhang K., Zhao X., Bae S., Tinh B. C., Xie R., Thong J. T. L., Hong B. H., Loh K. P., Donadio D., Li B. and Ozyilmaz B. (2014). Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene. *Nature Communications*, 5.
- [114] Lee J. U., Yoon D., Kim H., Lee S. W. and Cheong H. (2011). Thermal conductivity of suspended pristine graphene measured by Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 83 (8)
- [115] <http://www.entrepreneurial-insights.com/graphene-material-future/>
- [116] Rossaria C., Nan Z., Min-Quan Y., Francesco M., Yi-Jun X. and Mario P. (2015). Commercialization of graphene-based technologies: a critical insight. *Chem. Commun.*, 51: 7090-7095

- [117] Graphene Oxide for Nuclear Decontamination". Institute of Science In Society. 17/07/13. Retrieved February 2015.
- [118] Sitko R., Turek E., Zawisza B., Malicka E., Talik E., Heimann J., Gagor A., Feist B. and Wrzalik R. (2013). Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. *Dalton Transactions*, 42(16): 5682-5689
- [119] Zhao G., Li J., Ren X., Chen C. and Wang X. (2011a). Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environmental Science and Technology*, 45: 10454-10462
- [120] Zhao G., Ren X., Gao X., Tan X., Li J., Chen C., Huang Y. and Wang X. (2011b). Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets. *Dalton Transactions*, 40: 10945-10952
- [121] Zhao G., Wen T., Yang X., Yang S., Liao J., Hu J., Shao D. and Wang X. (2012). Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions. *Dalton Transactions*, 41: 6182-6188
- [122] Yang S. t., Chang Y., Wang H., Liu G., Chen S., Wang Y., Liu Y. and Cao A. (2010). Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu²⁺ removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351: 122-127
- [123] Ren X.M., Li J. X., Tan X. L. and Wang X. K. (2013). Comparative study of graphene oxide, activated carbon and carbon nanotubes as adsorbents for copper decontamination. *Dalton Transactions*, 42: 5266-5274
- [124] Dana F., Monika K., David H., Pavel K., Vojtech A. and Rene K. (2013). Carbon nanoparticles modified by graphene for binding heavy metal ions. NanoCon 5th International Conference October 16th-18th 2013, Brno, Czech Republic
- [125] Dana F., Monika K., Lukas M., Pavel K., David H., Vojtech A. and Rene K. (2014). Interaction of heavy metal ions with carbon and iron based particles. *Materials*, 7: 2242-2256
- [126] Hou W., Xingzhong Y., Yan W., Huajun H., Guangming Z., Yan L., Xueli W., Ningbo L. and Yu Q. (2013). Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn(II) removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 279:432-440
- [127] Ping T., Jian S., Yongyou H., Zheng F., Qi B., Yuancai C. and Jianhuan C. (2015). Adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 297: 251-260
- [128] Zhuhong D., Xin H., Veronica L. M. and Bin G. (2014). Filtration and transport of heavy metals in graphene oxide enabled sand columns. *Chemical Engineering Journal*, 257: 248-252

- [129] Gao W., Majumder M., Alemany L.B., Narayanan T. N., Ibarra M. A., Pradhan B.K. and Ajayan P. M. (2011). Engineered graphite oxide materials for application in water purification. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3: 1821-1826
- [130] Madadrang C. J., Kim H. Y., Gao G., Waang N., Zhu J., Feng H., Gorring M., Kasner M. L. and Hou S. (2012). Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb(II) removal. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4: 1186-1193
- [131] Isis E. M. C., Joey D. M., Hang N. N., Rigoberto C. A. and Debora F. R. (2014). Graphene oxide functionalized with ethylenediamine triacetic acid for heavy metal adsorption and anti-microbial application. *Carbon*, 77: 289-301
- [132] Rahmatollah R., Rouholah Z.D., Asgar K. and Solmaz Z. (2014). Synthesis of graphene oxide-porphyrin nanocomposite and its application in removal of toxic metals. The 18th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry
- [133] Najafi F. (2015). Removal of Zn(II) ion by graphene oxide (GO) and functionalized graphene oxide - glycine (GO-G) as adsorbents from aqueous solution: kinetics studies. *International Nano Letters*, 5(3): 171-178
- [134] Yongji Z., Hui J. C., Wen H.Z., Youyi S., Qing L., Yu G. and Riya J. (2014). Highly efficient adsorption of copper ions by a PVP-reduced graphene oxide based on a new adsorption mechanism. *Nano-Micro Letters*, 6(1): 80-87
- [135] Minghan X., Jing C., Nantao H., Da H., Yuxi W., Xiaolu H., Hao W., Zhi Y. and Yafei Z. (2014). Facile synthesis of soluble functional graphene by reduction of graphene oxide via acetylacetone and its adsorption of heavy metal ions. *Nanotechnology*, 25(39)
- [136] Lee Y. C. and Yang J. W. (2012). Self-assembled flower-like TiO₂ on exfoliated graphite oxide for heavy metal removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18: 1178-1185
- [137] Sreeprasad T. S., Shihabudheen M. M., Lisha K. P. and Pradeep T. (2011). Reduced graphene oxide-metal/metal oxide composites: Facile synthesis and application in water purification. *Journal of Hazardous Materials*, 186: 921-931
- [138] Ren Y., Yan N., Wen Q., Fan Z., wei T., Zhang M. and Ma J. (2011). Graphene/ δ -MnO₂ composite as adsorbent for the removal of nickel ions from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 175: 1-7
- [139] Sangit V., Dhanashree S., Sagar W., Bhanvase B. A. and Deosarkar M. P. (2013). Removal of nickel from waste water using graphene nanocomposite. *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, 2: 132-139

- [140] Liu M., Chen C., Hu J., Wu X. and Wang X. (2011). Synthesis of magnetite/graphene oxide composite and application for cobalt (II) removal. *Journal of Physical Chemistry C*, 115: 25234-25240
- [141] Zhou L., Deng H. P., Wan J. L., Shi J. and Su T. A. (2013). A solvothermal method to produce RGO-Fe₃O₄ hybrid composite for fast chromium removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 283: 1024-1031
- [142] Zong P. F., Wang S. F., Zhao Y. L., Wang H., Pan H. and He C. (2013). Synthesis and application of magnetic graphene/iron oxides composite for removal of U(VI) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 220: 45-52
- [143] Jin H., Jaewon S., Jeseung Y. and Young S.S. (2015). Competitive adsorption of metals onto magnetic graphene oxide: comparison with other carbonaceous adsorbents. *The Scientific World Journal*, 2015: 1-11
- [144] Zhang W.J., Shi X. H., Zhang Y. X., Gu W., Li B. Y. and Xian Y. Z. (2013). Synthesis of water-soluble magnetic graphene nanocomposites for recyclable removal of heavy metal ions. *Journal of Materials Chemistry A*, 1: 1745-1753
- [145] Alkan M and Dogan M. (2002). Encyclopedia of surface and colloid science. Dekker, New York: 3945-3958
- [146] Wallace P. Bolen. (2009). Perlite. USGS 2009 Minerals Yearbook.
- [147] "ISU Extension News Release". *iastate.edu*.
- [148] Emulsion explosive composition containing expanded perlite. United States Patent 4940497. freepatentsonline.com/4940497.html
- [149] Torabi S-F., Khosro K., Salehe G., Nasser G., Siadat R. S-O. (2007). Covalent attachment of cholesterol oxidase and horseradish peroxidase on perlite through silanization: Activity, stability and co-immobilization. *Journal of biotechnology*, 131 (2): 111-120
- [150] Torab-Mostaedi M., Ghassabzadeh H., Ghannadi M. M., Ahmadi S. J. and Taheri H. (2010). Removal of cadmium and nickel from aqueous solution using expanded perlite. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 27(2): 299-308
- [151] Vijayakumar G., Dharmendirakumar M., Renganathan S., Sivanesan S., Baskar G. and Elango K. P. (2009). Removal of Congo red from aqueous solutions by perlite. *Clean-Soil, Air, Water*, 37(4-5): 355-364
- [152] Mohammad M., Nemat-allah J. and Hiwa H. (2011). Efficiency of perlite as a low cost adsorbent applied to removal of Pb and Cd from paint industry effluent. *Deasliation and Water Treatment*, 26(1-3): 243-249

- [153] Ahmet S., Mustafa T., Demirhan C. and Mustafa S. (2007). Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 148: 387-394
- [154] Hamid G., Torab-Mostaedi M., Ahmad M., Ghannadi M. M., Ahmadi S. J. and Zaheri P. (2010). Characterizations of Co(II) and Pb(II) removal process from aqueous solutions using expanded perlite. *Desalination*, 261: 73-79
- [155] Yuksel A., Gamze N. T. and Fulya A. T. (2014). Cu(II) removal from industrial waste leachate by adsorption using expanded perlite. *Journal of Institute of Natural & Applied Sciences*, 19(1-2): 54-61
- [156] Serpil E. (2015). Alternative composites nanosorbents based on Turkish perlite for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Journal of Nanomaterials*, 2015(3): 1-7
- [157] Serpil e. (2016). Kinetics investigation of Cr(VI) removal by modified perlite with Fe₂O₃ and MnO₂ nanomaterials. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 7(3): 165-168
- [158] Ahmet S., Gungor S. and Mustafa T. (2012). Antimony(III) adsorption from aqueous solution using raw perlite and Mn-modified perlite: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51: 6877-6886
- [159] Kalyani S., Ajitha P. J., Srinivasa R. P and Krishnaiah A. (2005). removal of copper and nickel from aqueous solutions using chitosan coated on perlite as biosorbent. *Separation Science and Technology*, 40(7): 1483-1495
- [160] Ossman M. E., Mansour M. S., Fattah M. A., Taha N. and Kiros Y. (2014). Peanut shells and talc powder for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *Bulgarian Chemical Communications*, 46(3): 629-639
- [161] Sarifah F. S. D., Norzila M., Nor Hafiza I. W., Nurul S. Z. and Nor Fatin A. A. B. (2015). Adsorption of lead(II) ions in aqueous solution using selected agro-waste. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 10(1): 297-300
- [162] Monisha J., Blessy B. M., Moshami S. S., Krishna M. T. P. and Sangeetha G. K. R. (2014). Biosorption of few heavy metal ions using agricultural waste. *Journal of Environment Pollution and Human Health*, 2(1): 1-6
- [163] Oliveira F. D., Soares A. C., Freitas O. M. and Figueiredo S. A. (2010). Copper, nickel and zinc removal by peanut hulls: batch and column studies in mono, tri-componet systems and with real effluent. *Global NEST Journal*, 12(2): 206-214
- [164] Ricordel S., Taha S., Cisse I. and Dorange G. (2001). Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling. *Separation and Purification Technology*, 24: 389-401

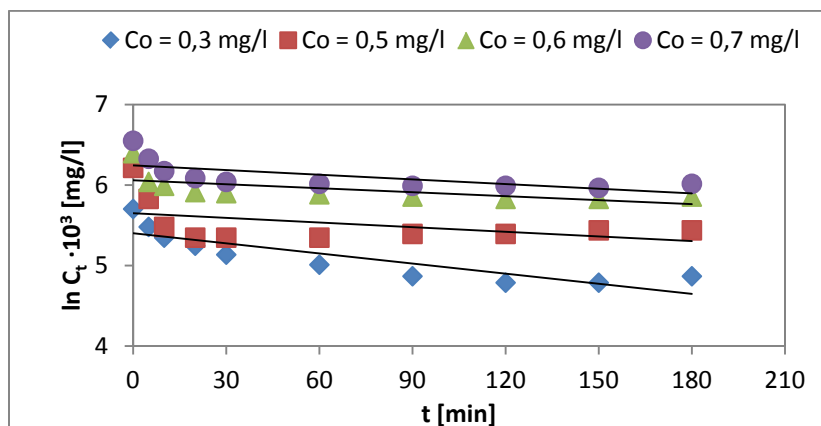
- [165] Kermit W., Hong Y., chung W. S. and Wayne E. M. (2006). select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells. *Bioresource Technology*, 97: 2266-2270
- [166] Periasamy K. and Namasivayam C. (1996). Removal of copper(II) by adsorption onto peanut husks carbon from water and copper plating industry wastewater. *Chemosphere*, 32(4): 769-789
- [167] Periasamy K. and Namasivayam C. (1995). Removal of nickel(II) from aqueous solution and nickel plating industry wastewater using an agricultural waste: peanut hulls. *Waste Management*, 15(1): 63-68
- [168] Lucia R., Jana S., Ivo S. and Mirka S. (2013). Sorption of cadmium and zinc on magnetically modified peanut husks. NanoCon 5th International Conference October 16th-18th 2013, Brno, Czech Republic
- [169] Lucia R., Ondrej Z., Jana S., Oldrich M., Ivo S. and Mirka S. (2016). Magnetically modified peanut husks as an effective sorbent of heavy metals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4: 549-555
- [170] Liang X. and Zhijun Z. (2014). Removal of cadmium ions from aqueous solution using chemically modified peanut husks. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6(6): 649-653
- [171] Srinath C., Chung W. S. and Wayne E. M. (2001). adsorption of selected toxic metals by modified peanut shells. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76: 593-597
- [172] <http://en.wikipedia.org/>
- [173] <http://www.purdue.edu>
- [174] Љубомир А. (1994). Методи на испитување на органски соединенија. Книга 1 и Книга 2. Скопје
- [175] <http://www.nobelprize.org>
- [176] <http://www.inphotonics.com>
- [177] <http://web.pdx.edu/>
- [178] <http://www.raman.de/>
- [179] Ruchita S. D. and Agrawal Y. K. (2011). Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. *Vibrational Spectroscopy*, 57(2): 163-176
- [180] http://web.abo.fi/institut/biofuelsGS2/kursen/%C3%85A/lectures/Lecture_Thermal%20Analysis.pdf

- [181] http://www.uzaktanegitimplatformu.com/UEP/uep_ylisans/ey2/ey2_download/Practice%20Guide_Section%202_TGA.pdf
- [182] Bhadeshia H. K. D. H. (2002). Thermal Analyses Techniques. Differential Thermal Analysis. University of Cambridge, *Material Science and Metallurgy*. www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/Thermal1.pdf
- [183] <http://faculty.rmu.edu/~short/chem3550/chem3550-references/RSC-AA-Leaflet.pdf>
- [184] Farooq U., Kozinski J., Khan M. A., Athar M. (2010): Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - a review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101: 5043-5053
- [185] Nour T. A-G. and Ghadir A. E-C. (2014). Biosorption for metal ions removal from aqueous solutions: A review of recent studies. *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, 3 (2): 24-42
- [186] Sciban M., Kalasnja M. and Skrbic B. (2006). Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2): 266-271
- [187] Balintova M. and Petrilakova A. (2011). Study of pH influence of selective precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Chemical Engineering Transactions*, 25: 1-6.
- [188] Barak M. and Ori L. (2007). The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere*, 68: 2080-2084
- [189] Xiao-Kun O. Y., Le-Ping Y. and Zheng-Shum W. (2014). Adsorption of Pb(II) from solution using peanut shell as biosorbent in the presence of amino acid and sodium chloride. *BioResources*, 9(2): 2446-2458
- [190] Nordiana S. M. T., Siti Z. and Ab R. (2013). Adsorption of lead in aqueous solution by mixture of activated charcoal and peanut shell. *World Journal of Science and Technology Research*, 1(5): 102-109
- [191] Kumar D. and Gaur J. P. (2011). Metal biosorption by two cyanobacterial mats in relation to pH, biomass concentration, pretreatment and reuse. *Bioresource Technology*, 102: 2529-2535
- [192] Omar E. A. S., Neama A. R. and Maha M. E. (2011). A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low - cost adsorbents. *Journal of Advanced Research*, 2: 297-303
- [193] Ugwekar R. P. and Lakhawat G. P. (2012). Recovery of heavy metal by adsorption using peanut hull. *International Journal of Advanced Engineering Technology*, 3(3): 39-43

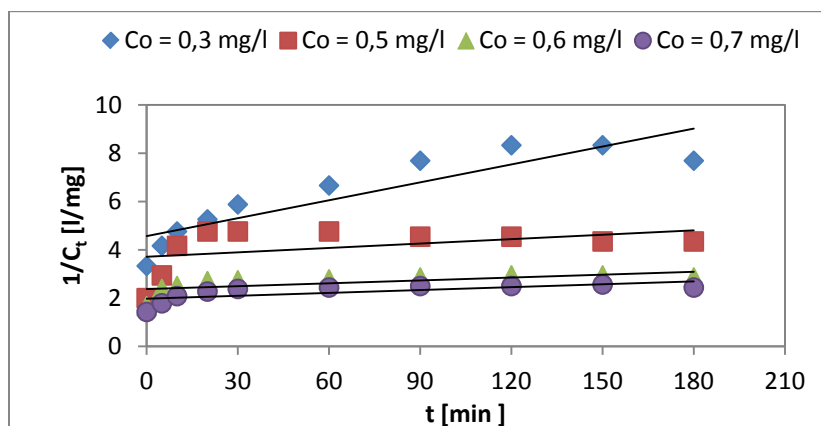
- [194] Dragana. L.M. (2012). Uklanjanje teskih metala iz vode biosorbentom na bazi *Lagenaria vulgaris*. Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet vo Nis
- [195] Ying Z., Jiaying Z., Zhao J., Dexin S. and Yan L. (2014). Biosorption of Fe(II) and Mn(II) ions from aqueous solution by rice husk ash. *BioMed Research international*, 2014:1-10
- [196] Kareem S. O., Omeike S. O., Balogun S. A. and Adewuyi S. (2014). Removal of Mn(II) and Fe(II) by *Aspergillus Sp. TU-GM14* immobilized on *Detarium Microcarpum* MATRIX. *Global NEST Journal*, 16(4): 597-608
- [197] Hanif, M. A., Nadeem, R., Bhatti, H. N., Ahmad N. R. and Ansari, T. M. (2007). Ni(II) biosorption by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, B139: 345-355
- [198] Zafar, N. M., Nadeem, R. and Hanif, M. A. (2007). Biosorption of nickel from protonated rice brain. *Journal of Hazardous Materials*, 143: 478-485
- [199] Padmavathy, V. (2008). Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast: kinetic, thermodynamic and desorption studies. *Bioresource Technology*, 99, 3100-3109
- [200] Amarasinghe B. M. W. P. K. and Williams R. A. (2007). Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 132: 299-309
- [201] Ain N. K., Tay C. C., Amnorzahira A. and Suhaimi A. T. (2015). Fe(II) biosorption using *Pleurotus* spent mushroom compost as biosorbent under batch experiment. *Applied Mechanics and Materials*, 695 (2015): 314-318
- [202] Kumars S. S., Faramarz D. A., Khshayar B. and Mohammad E. O. (2014). Acid mine drainage treatment by perlite nanomineral, batch and continuous systems. *Archives of Mining Sciences*, 59(1): 107-122
- [203] Liu Y., Shen X., Xian Q., Chen H., Zou H. and Gao S. (2006). Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4'-methylbenzo-15-crown-5. *Journal of Hazardous Materials*, 137: 1149-1155
- [204] Elif C. S., Jiabin W., Daniel J. L. C. and Lidija S. (2016). Enhanced removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by SDS-functionalized graphene oxide. *Separation Science and Technology*, 51(8)
- [205] Yueming R., Ni Y., Qing W., Zhuangjun F., Tong W., Milin Z. and Jun M. (2011). Graphene/ δ -MnO₂ composite as adsorbent for the removal of nickel ions from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 175: 1-7
- [206] Xiaohong L., Zheng W., Qinq L., Jiaxian M. and Mingzi Z. (2015). Preparation, characterization and application of mesoporous silica-grafted graphene oxide for highly selective lead adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 273: 630-637

- [207] Rahimi R., Zare-Dorabei R., Koohi A. and Zargari S. (2014). Synthesis of graphene oxide- porphyrin nanocomposite and its application in removal of toxic metals, *In Proceedings of the 18th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, 1-30 November 2014; Sciforum Electronic Conference Series, 18(2017), a031
- [208] Minghan X., Jing C., Nantao H., Da H., Yuxi W., Xiaolu H., Hao W., Zhi Y. and Yafei Z. (2014). Facile synthesis of soluble functional graphene by reduction of graphene oxide via acetylacetone and its adsorption of heavy metal ions. *Nanotechnology*, 25, 395602
- [209] Ting Y. E., Lawson E. and Prince I. G. (1991). Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: multi-ion situation. *Biotechnology and Bioengineering*, 37: 445-455
- [210] Ting Y. E. and Teo K. W. (1994). Uptake of cadmium and zinc by yeast: effects of co-metal ion and physical/chemical treatments. *Bioresource Technology*, 50: 113-117
- [211] Al-Haj A.A., Cooper D. G. and Neufeld R. J. (1987). Uptake of metal ions by sulfonated pulp. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, 59(2): 109-114
- [212] Sciban M., Radetic B., Kevresan Z. and Klasnja M. (2007). Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. *Bioresource Technology*, 98: 402-409

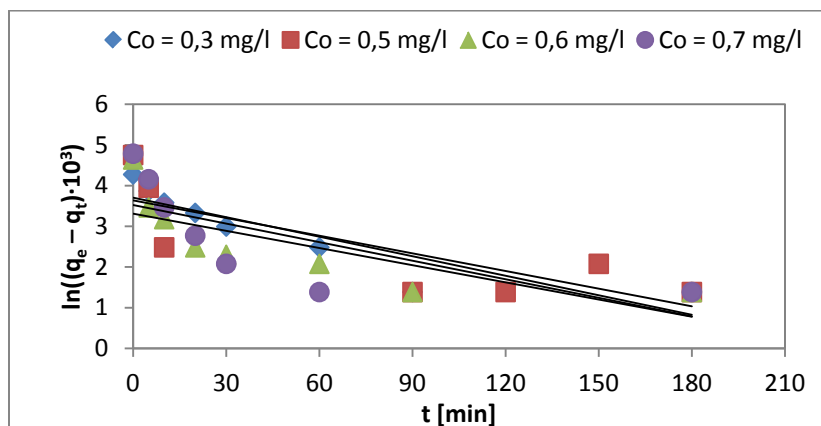
ПРИЛОГ – Дијаграми на кинетичките модели
Кинетички модели за системите метален јон – ПЛК



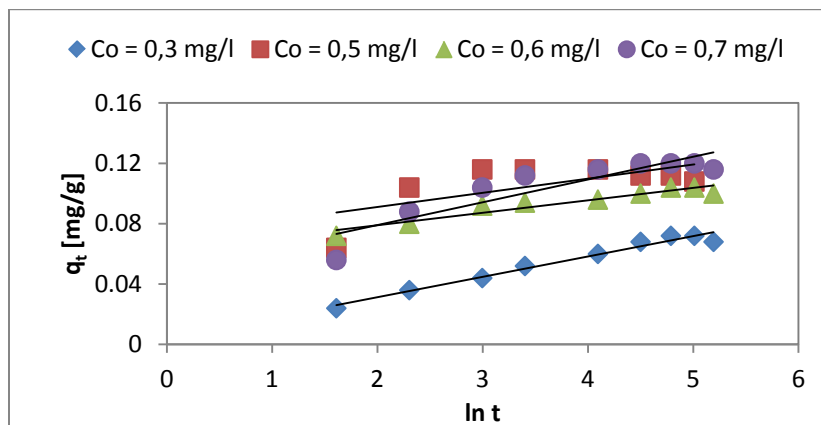
Слика 6.34. Кинетичка атсорпција од I ред за системот Ni(II) – ПЛК



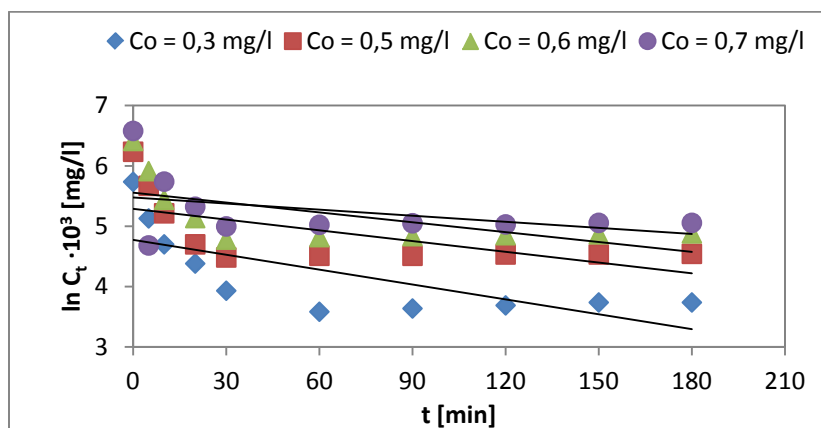
Слика 6.35. Кинетичка атсорпција од II ред за системот Ni(II) – ПЛК



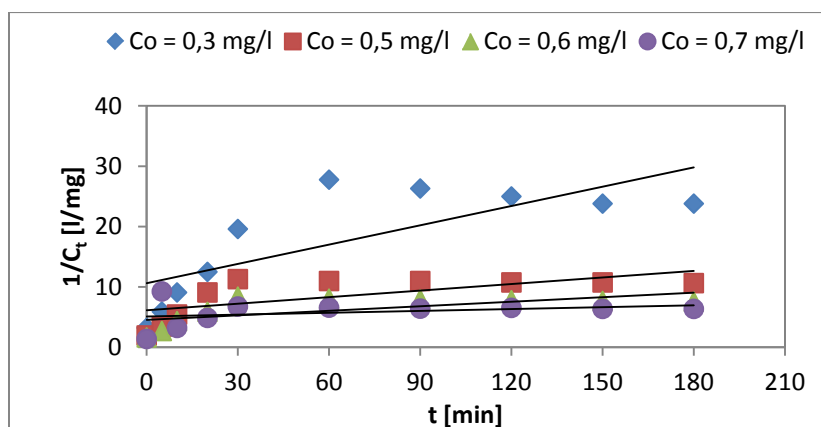
Слика 6.36. Кинетичка атсорпција од псевдо I-ред за системот Ni(II) – ПЛК



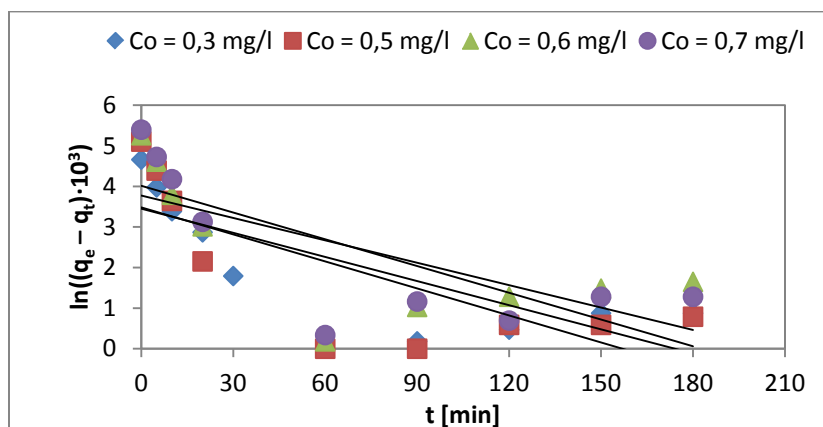
Слика 6.37. Кинетичка атсорпција според моделот на Elovic за системот Ni(II) – ПЛК



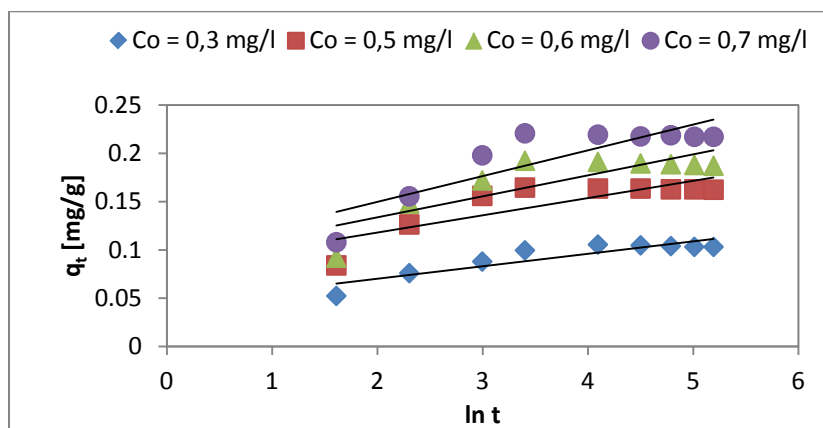
Слика 6.38. Кинетичка атсорпција од I ред за системот Pb(II) – ПЛК



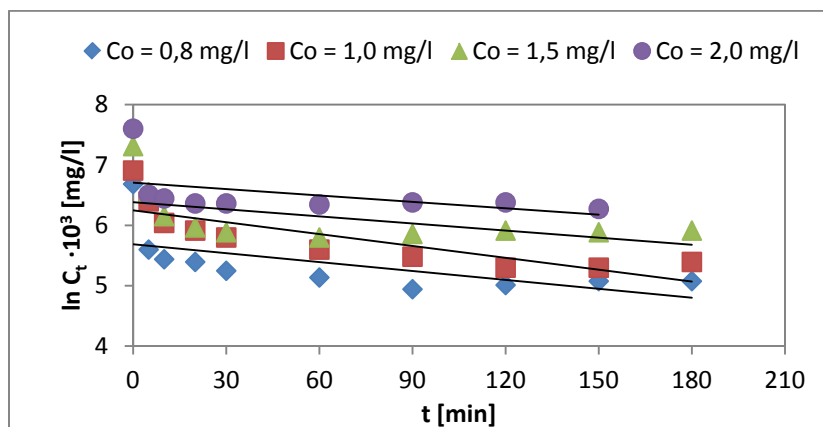
Слика 6.39. Кинетичка атсорпција од II ред за системот Pb(II) – ПЛК



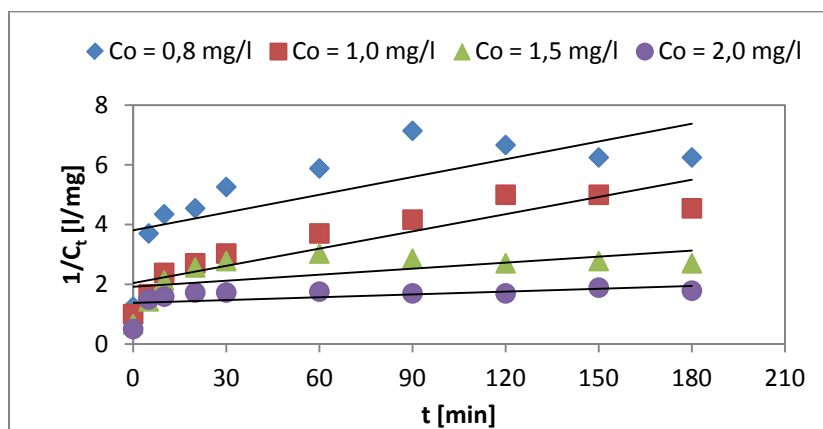
Слика 6.40. Кинетичка атсорпција од псевдо I-ред за системот Pb(II) – ПЛК



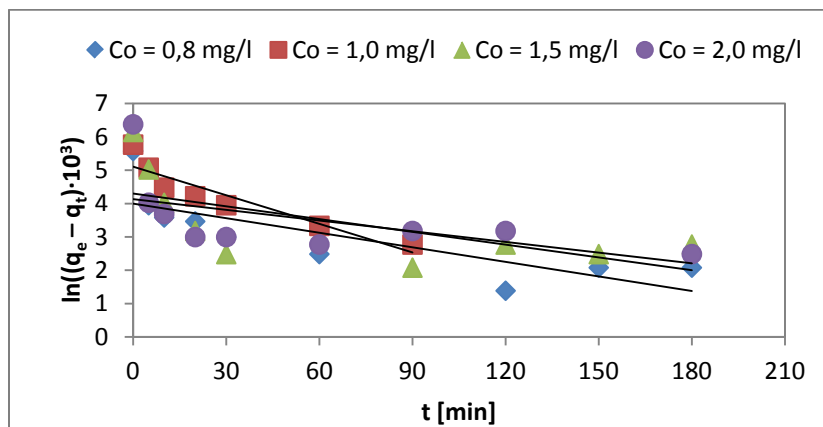
Слика 6.41. Кинетичка атсорпција според моделот на Elovic за системот Pb(II) – ПЛК



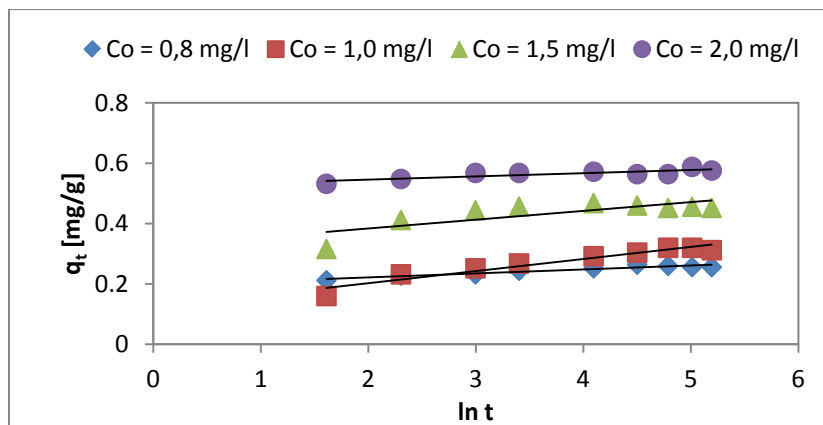
Слика 6.42. Кинетичка атсорпција од I ред за системот Fe(II) – ПЛК



Слика 6.43. Кинетичка атсорпција од II ред за системот Fe(II) – ПЛК

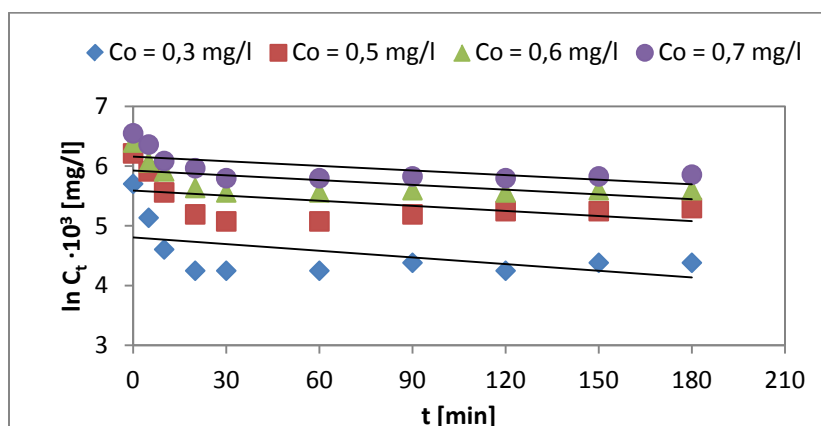


Слика 6.44. Кинетичка атсорпција од псевдо I-ред за системот Fe(II) – ПЛК

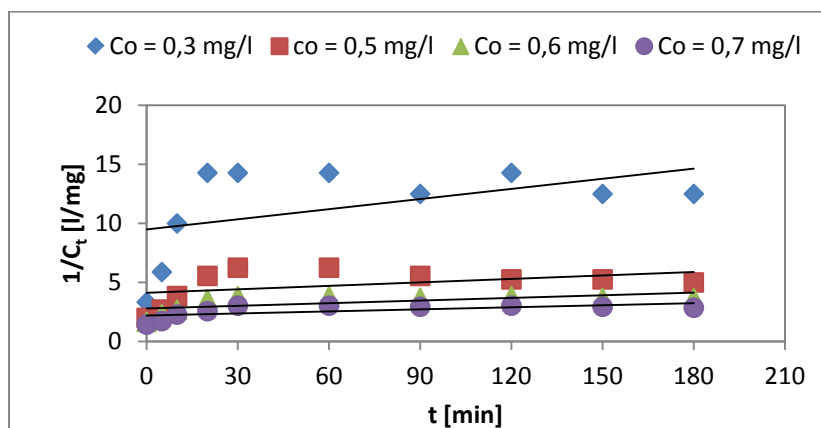


Слика 6.45. Кинетичка атсорпција според моделот на Elovic за системот Fe(II) – ПЛК

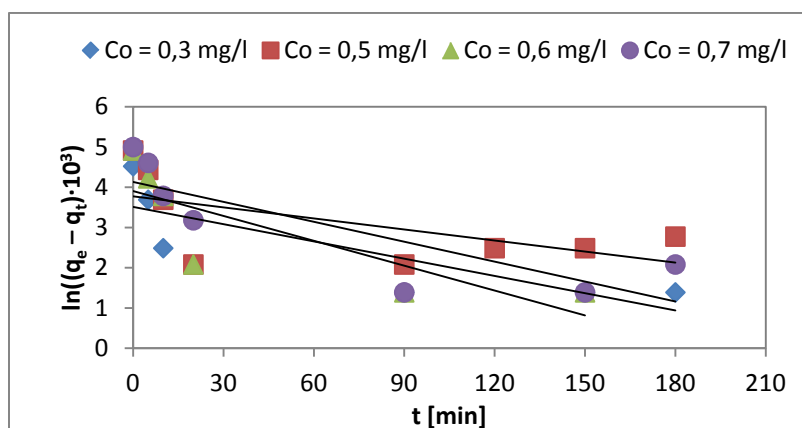
Кинетички модели за системите метален јон – АЛК



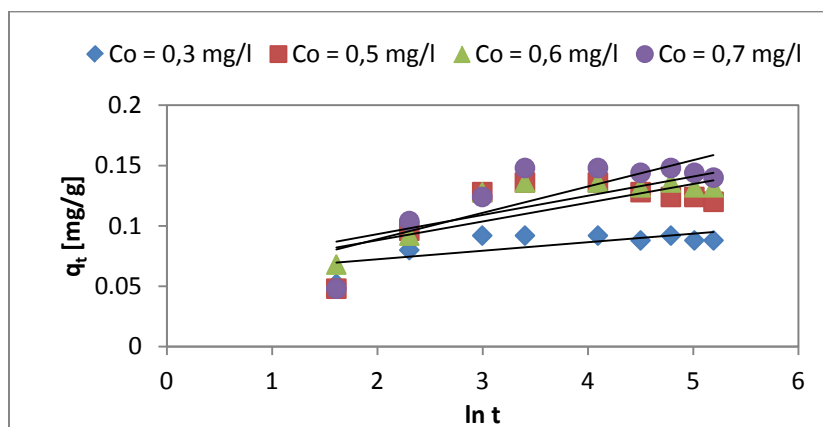
Слика 6.46. Кинетичка атсорпција од I ред за системот Ni(II) – АЛК



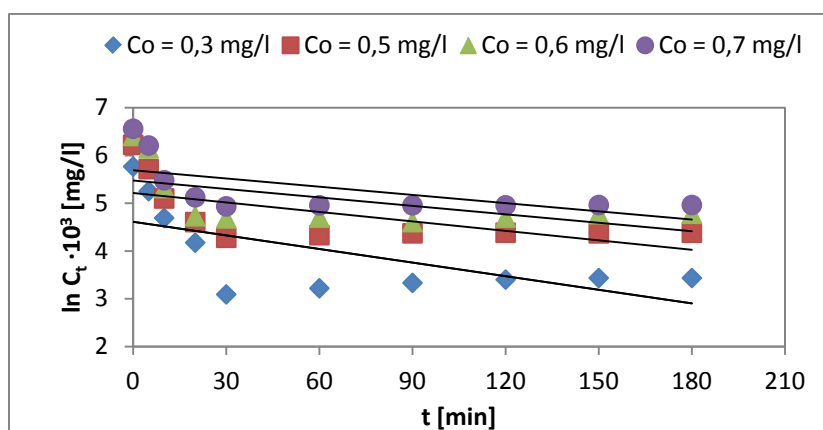
Слика 6.47. Кинетичка атсорпција од II ред за системот Ni(II) – АЛК



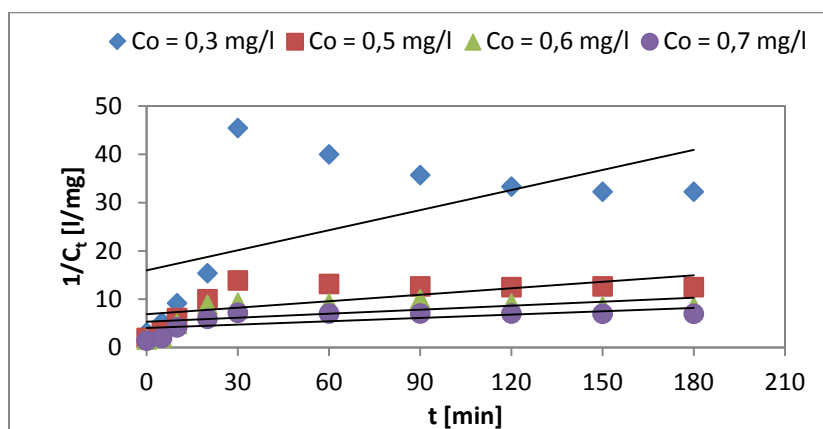
Слика 6.48. Кинетичка атсорпција од псевдо I-ред за системот Ni(II) – АЛК



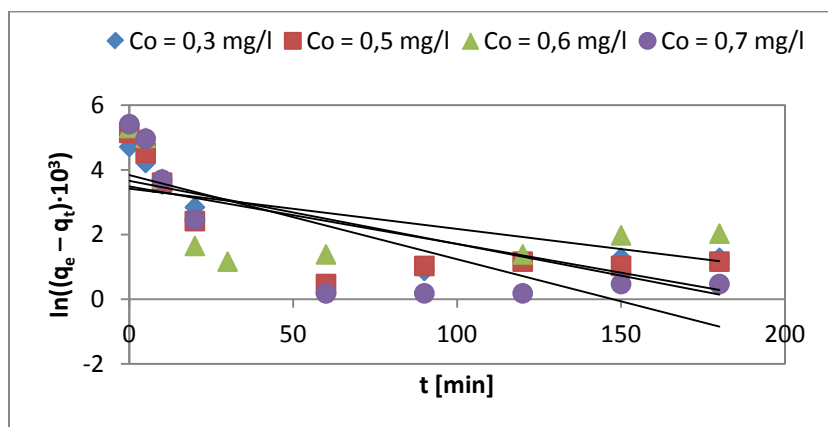
Слика 6.49. Кинетичка атсорпција според моделот на Elovic за системот Ni(II) – АЛК



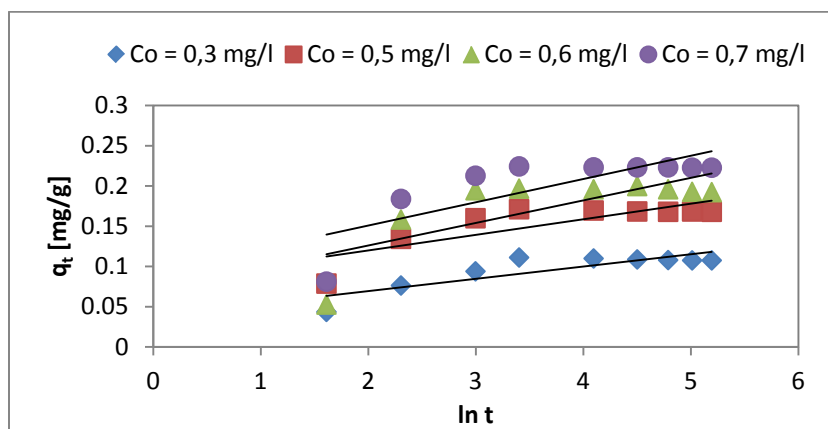
Слика 6.50. Кинетичка атсорпција од I ред за системот Pb(II) – АЛК



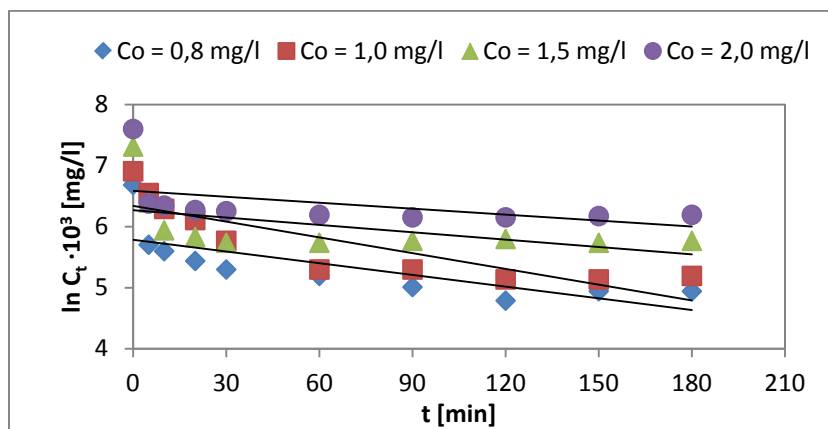
Слика 6.51. Кинетичка атсорпција од II ред за системот Pb(II) – АЛК



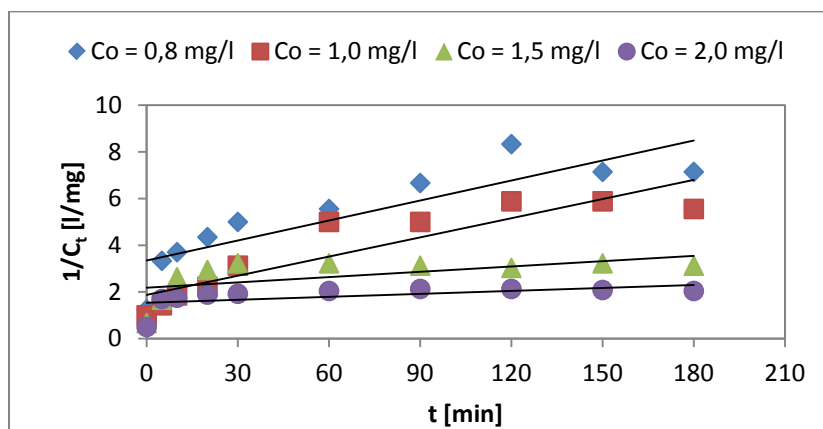
Слика 6.52. Кинетичка атсорпција од псевдо I-ред за системот Pb(II) – АЛК



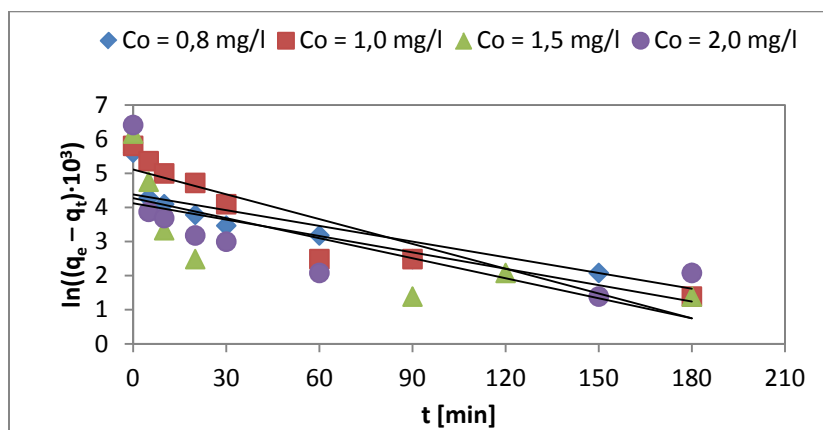
Слика 6.53. Кинетичка атсорпција според моделот на Elovic за системот Pb(II) – АЛК



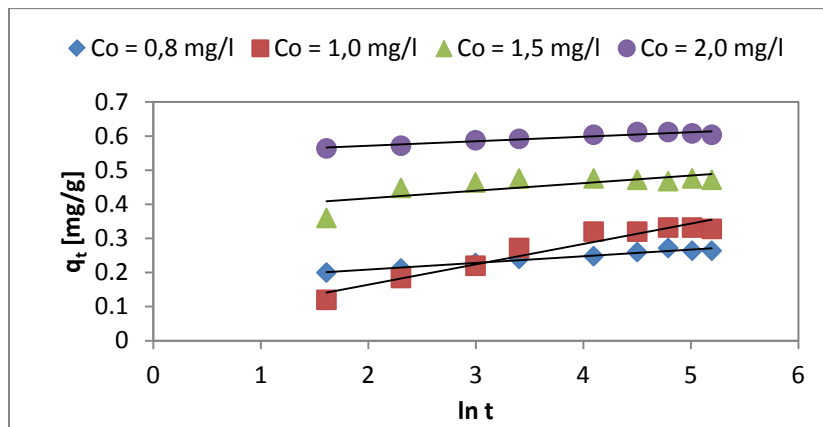
Слика 6.54. Кинетичка атсорпција од I ред за системот Fe(II) – АЛК



Слика 6.55. Кинетичка атсорпција од II ред за системот Fe(II) – АЛК

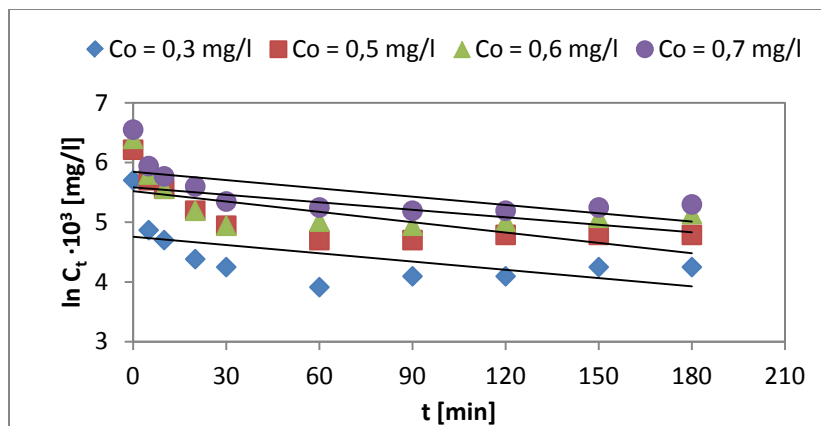


Слика 6.56. Кинетичка атсорпција од псевдо I-ред за системот Fe(II) – АЛК

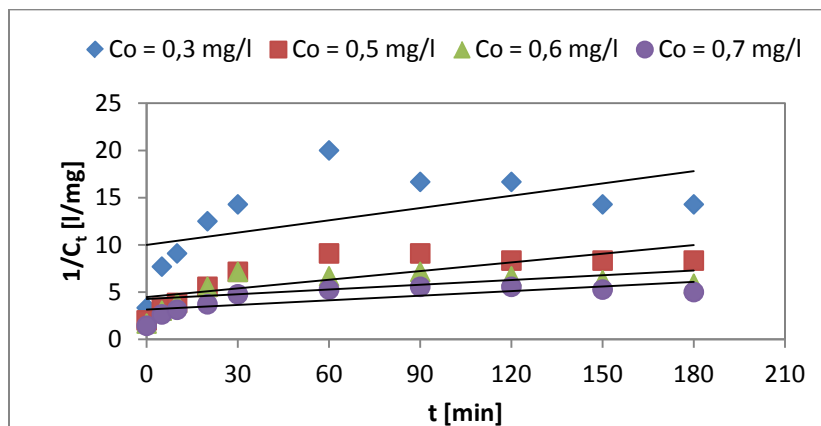


Слика 6.57. Кинетичка атсорпција според моделот на Elovic за системот Fe(II) – АЛК

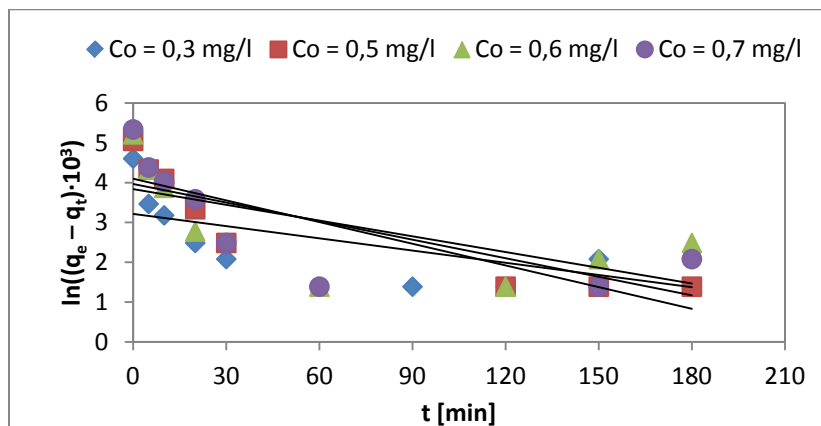
Кинетички модели за системите метален јон – ЕП



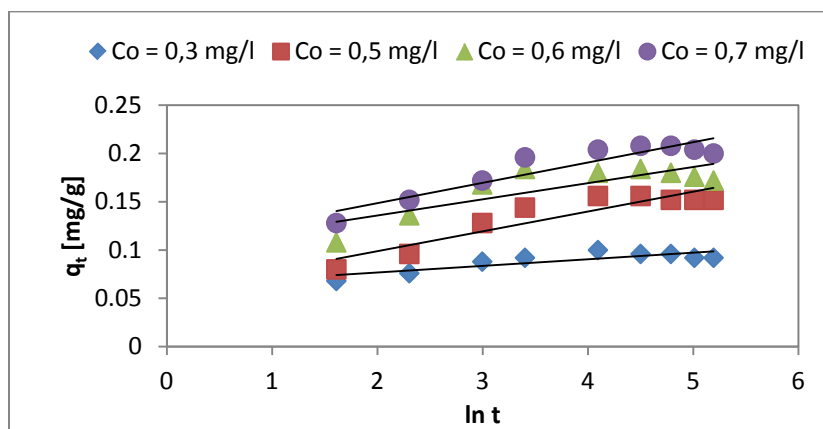
Слика 7.22. Кинетичка адсорпција од I ред за системот Ni(II) – ЕП



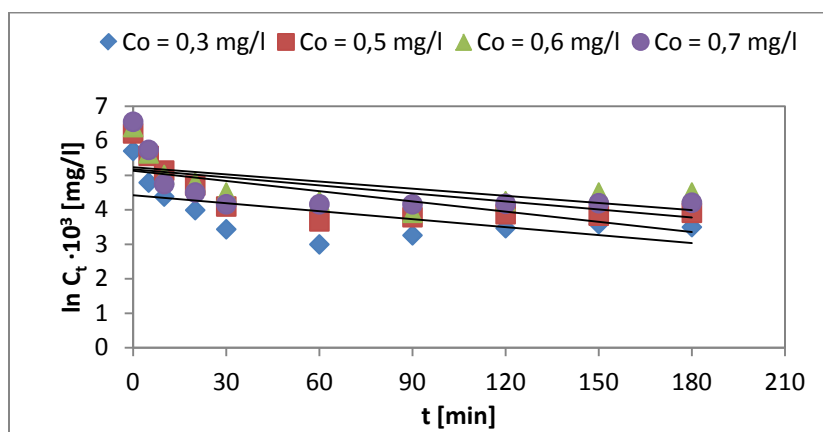
Слика 7.23. Кинетичка адсорпција од II ред за системот Ni(II) – ЕП



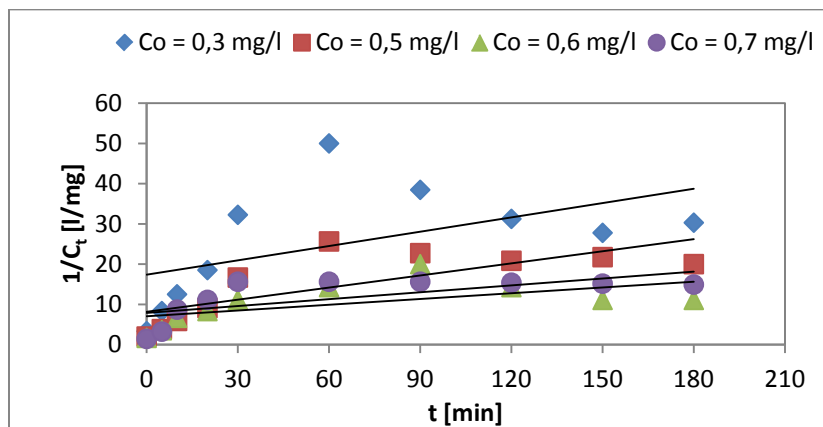
Слика 7.24. Кинетичка адсорпција од псевдо I-ред за системот Ni(II) – ЕП



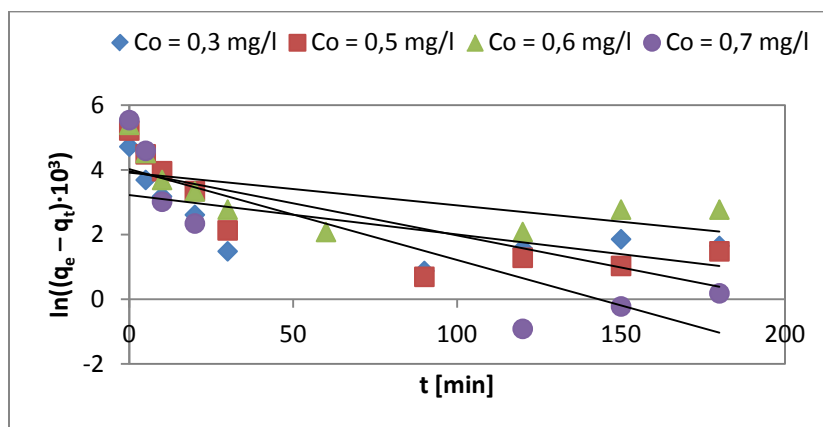
Слика 7.25. Кинетичка атсорпција според моделот на Elovic за системот Ni(II) – ЕП



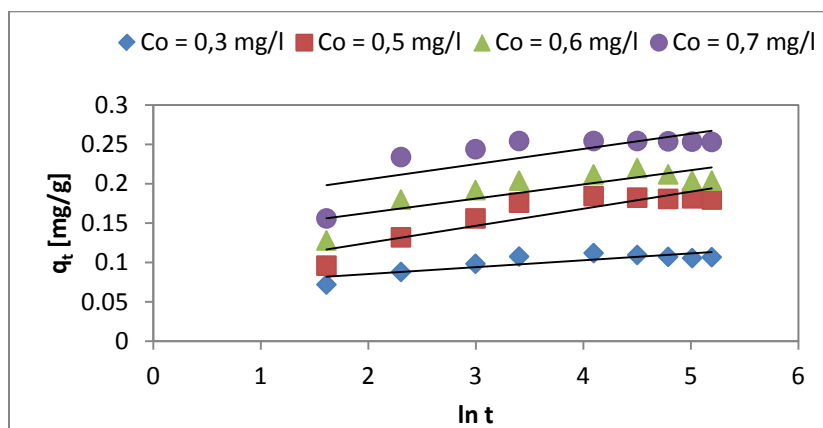
Слика 7.26. Кинетичка атсорпција од I ред за системот Pb(II) – ЕП



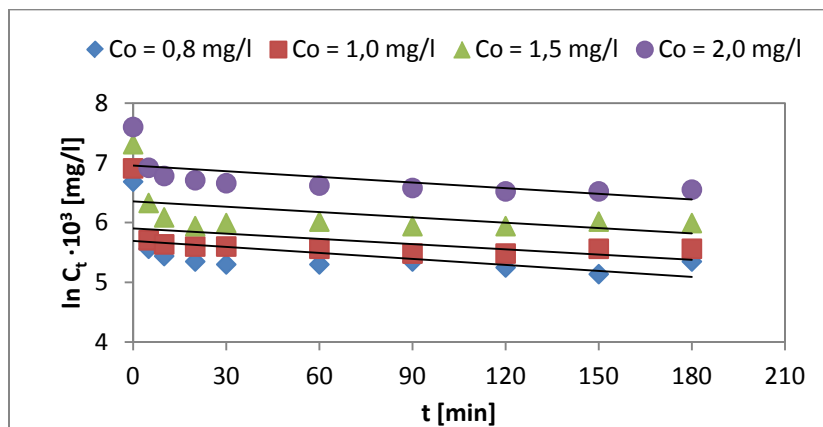
Слика 7.27. Кинетичка атсорпција од II ред за системот Pb(II) – ЕП



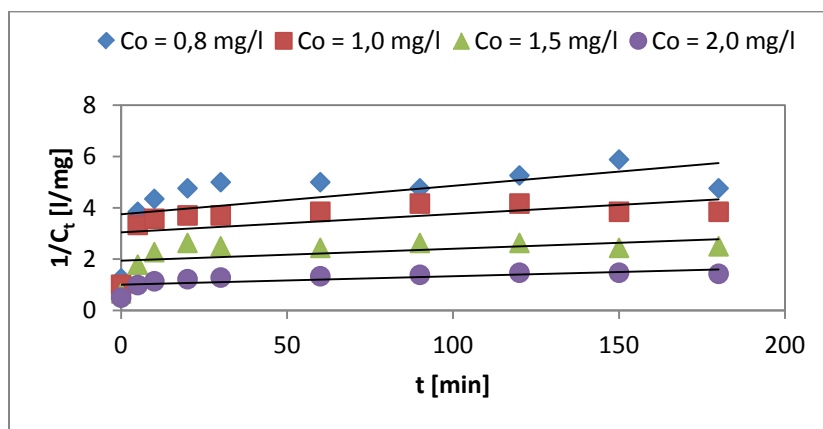
Слика 7.28. Кинетичка атсорпција од псевдо I-ред за системот Pb(II) – ЕП



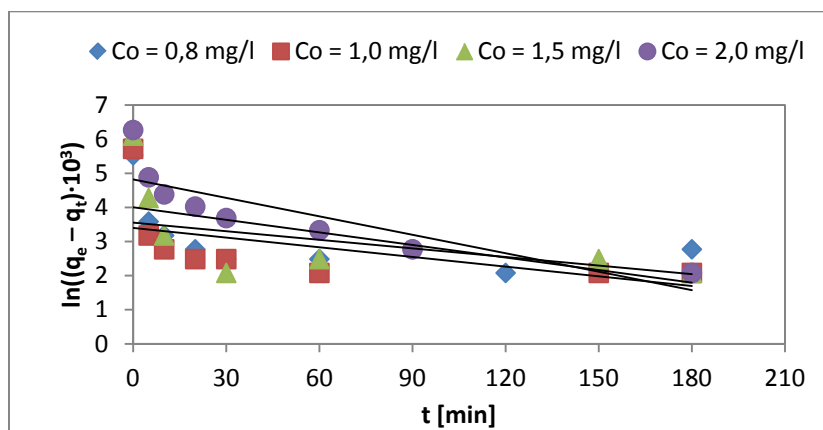
Слика 7.29. Кинетичка атсорпција според моделот на Elovic за системот Pb(II) – ЕП



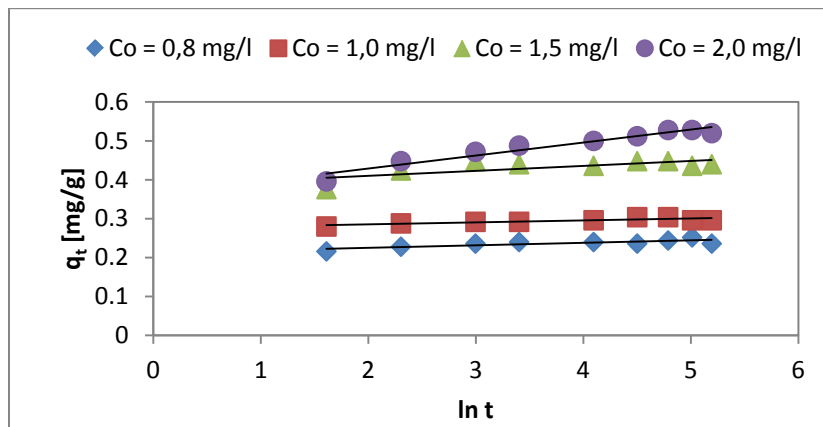
Слика 7.30. Кинетичка атсорпција од I ред за системот Fe(II) – ЕП



Слика 7.31. Кинетичка атсорпција од II ред за системот Fe(II) – ЕП

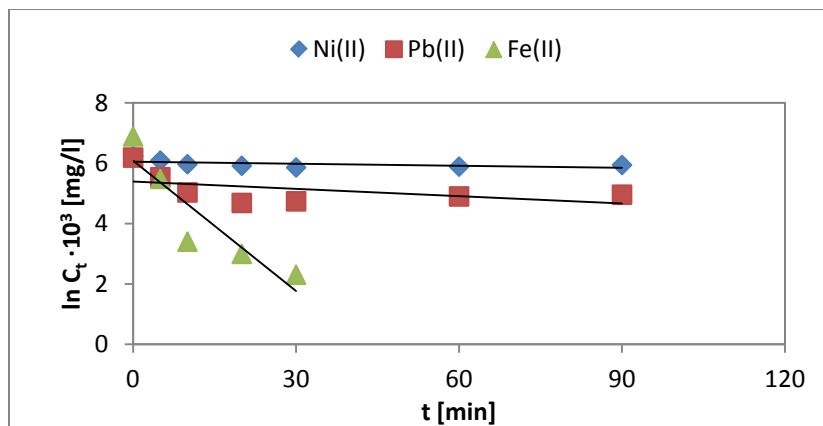


Слика 7.32. Кинетичка атсорпција од псевдо I-ред за системот Fe(II) – ЕП

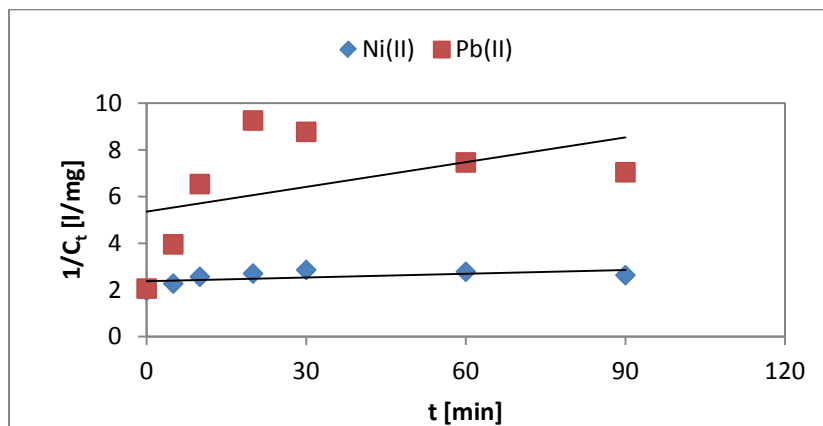


Слика 7.33. Кинетичка атсорпција според моделот на Elovic за системот Fe(II) – ЕП

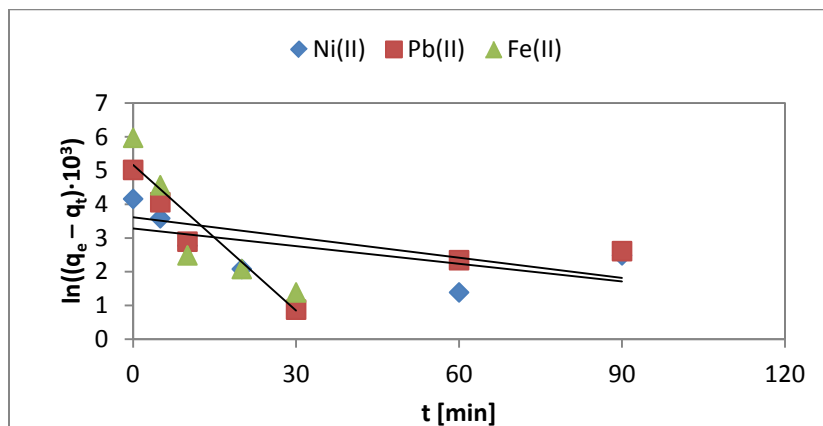
Кинетички модели за системите метален јон – графен



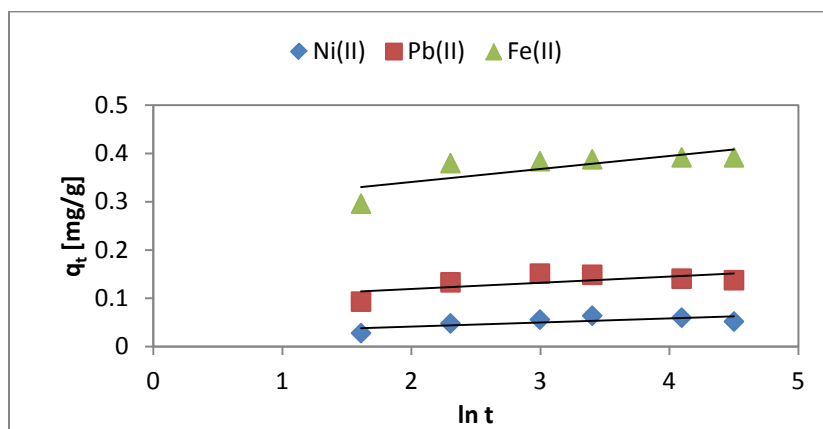
Слика 8.10. Кинетичка атсорпција од I ред за системите метален јон – графен



Слика 8.11. Кинетичка атсорпција од II ред за системите метален јон – графен

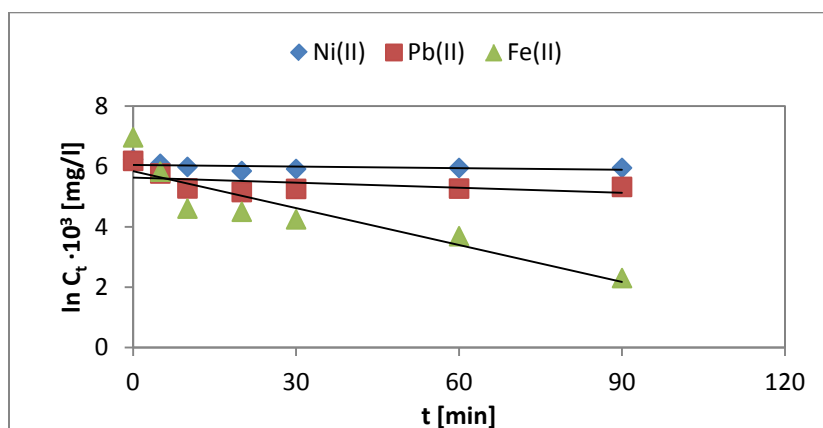


Слика 8.12. Кинетичка атсорпција од псевдо I-ред за системите метален јон – графен

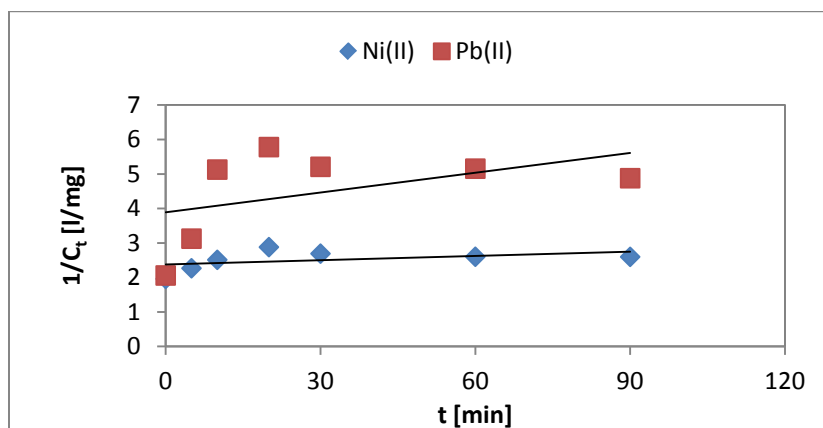


Слика 8.13. Кинетичка атсорпција според моделот на Elovic за системите метален јон - графен

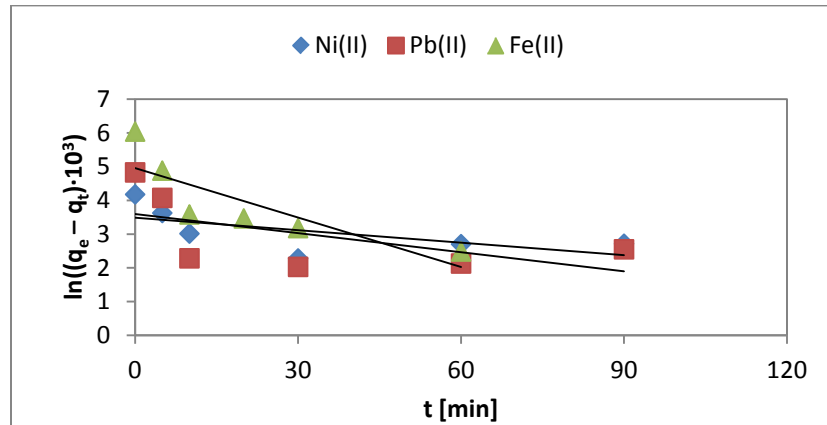
Кинетички модели за системите метален јон – активиран графен



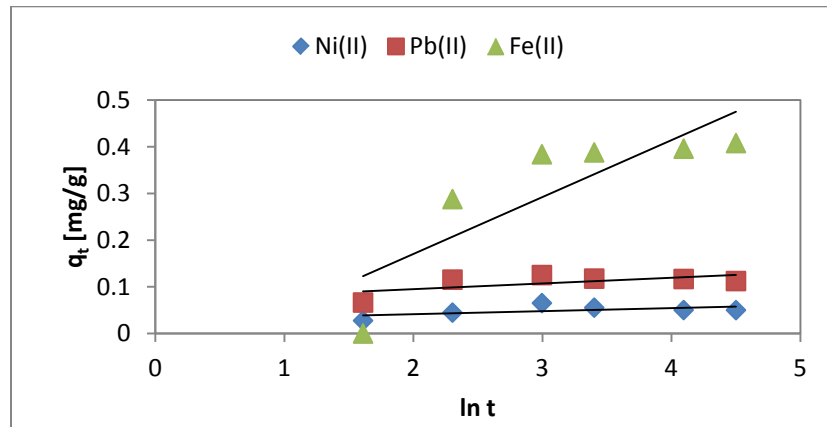
Слика 8.14. Кинетичка атсорпција од I ред за системите метален јон – активиран графен



Слика 8.15. Кинетичка атсорпција од II ред за системите метален јон – активиран графен



Слика 8.16. Кинетичка адсорпција од псевдо I-ред за системите метален јон – активиран графен



Слика 8.17. Кинетичка адсорпција според моделот на Elovic за системите метален јон – активиран графен