

UDK: 661.183.2:634.3:504.06(045)=163.41

Primljen: 22.11.2021.

NAUČNI RAD

Prerađen: 29.11.2021.

Oblast: Materijali i hemijske tehnologije

Prihvaćen: 30.11.2021.

**UPOTREBA AKTIVNOG UGLJA NASTALOG OD
OTPADNA CITRUSNOG VOĆA, KAO ALTERNATIVNA
METODA U ZAŠTITI ŽIVOTNE SREDINE**

**THE USE OF ACTIVATED CARBON FROM CITRUS FRUIT WASTE AS
AN ALTERNATIVE METHOD IN THE ENVIRONMENTAL
PROTECTION**

Vesna Krstić^{1,2}, Marina Udilanović³, Tamara Urošević¹, Danijela Simonović¹,
Snežana Milić², Andrija Ćirić³, Branka Pešovski¹

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor, Srbija
E-mail: vesna.krstic@irmbor.co.rs

²Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, VJ 12, 19210 Bor, Srbija

³Univerzitet u Kragujevcu, Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju,
Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Srbija

Izvod

Rudarske kompanije su među najvećim zagađivačima životne sredine, što dovodi do velikih problema u današnje vreme. Preko atmosferskih padavina, zagađenje iz vazduha i zemljišta, gde se skladišti otpad iz rudarske industrije, dospeva i u vodotokove. Iz tog razloga, u ovom radu pažnja će biti usmerena na upotrebu otpada od citrusnog voća u procesu prečišćavanja voda. Pored klasičnih tehnika za prečišćavanje otpadnih voda, upotreba otpada od citrusnog voća kao bio-sorbenta i njegova modifikacija u aktivni ugalj, jedna je od alternativa za sorpciju zagađivača iz voda. U radu je analizirana mogućnost modifikacije otpada od citrusnog voća u aktivni ugalj, kao materijal sa poboljšanim sorpcionim kapacitetom. Rezultati literaturnog pregleda su pokazali da se aktivni ugalj dobijen od otpada citrusnog voća, pokazao kao dobar sorbent za uklanjanje zagađivača iz voda. Ispitana je i upotreba ugljenika na bazi otpada citrusnog voća kao elektrodnog materijala koji se odlikuje niskim troškovima proizvodnje i visokom stabilnošću pri različitim radnim uslovima.

Ključne reči: Bio-sorpcija, otpad od citrusnog voća, aktivni ugalj, nanomaterijali, tretman voda

Abstract

The mining companies are one of the biggest polluters of the environment, which leads to a big problem of today. Through atmospheric precipitation, the air pollution and soil, where waste from the mining industry is stored, they also reach the watercourses. Due to this reason, in this paper, an attention will be focused on the use of citrus fruit waste, as an alternative in the water treatment process. In addition to the classic techniques for wastewater treatment, the use of citrus fruit waste as a bio-sorbent and its modification into activated carbon is one of the alternatives for sorption the pollutants from water. This work will analyse the possibility of modifying citrus

fruit waste into activated carbon, as a material with improved sorption capacity. The results of literature review have showed that the activated carbon, obtained from citrus fruit waste, proved to be a good sorbent for solving a problem of water protection from pollutants. The use of carbon, based on citrus fruit waste as an electrode material, characterized by the low production costs and high stability under different operating conditions, was also studied.

Keywords: biosorption, citrus fruit waste, activated carbon, nanomaterials, water treatment

1. UVOD

Očuvanje životne sredine i energije, predstavljaju glavne izazove današnjeg vremena. Iz tog razloga je neophodan razvoj novih, netoksičnih i jeftinih multi-funkcionalnih nano materijala koji se mogu koristiti u različite svrhe radi zadovoljenja sve većih zahteva ljudske populacije [1]. Zbog svojih specifičnih svojstava ugljenik je materijal koji je pronašao primenu u tretmanu otpadnih voda i očuvanju energije.

Danas se može očekivati velika potražnja za aktivnim ugljem prilikom zagađenja atmosfere i otpadnih voda. Aktivni ugljevi sa svojstvima poput molekularnog sita, sintetišu se sa ciljem obezbeđivanja selektivnosti sorpcije molekula specifične veličine, čime aktivni ugalj sve više istiskuje zeolite, koji se često koriste u tu svrhu [2].

Ugljenični otpad dobijen iz biomase ili iz drugih čvrstih materijala bogatih ugljenikom, može se koristiti kao sirovina za proizvodnju aktivnog ulja i ugljeničnih nano struktura, koji se dalje koriste za sintezu različitih nano kompozita primenljivih u tretmanu voda [3,4]. Međutim, konvencionalne metode za dobijanje ugljeničnih nano struktura iz ugljeničnog otpada su skupe i energetski zahtevne. Iz tog razloga je poželjan razvoj novih i jeftinijih metoda za pripremu ugljeničnih nano struktura odgovarajućih i kontrolisanih svojstava.

Velika količina organskog otpada dolazi iz prehrambene industrije. Kore od citrusnog voća su agroindustrijski otpad koji nastaje tokom prerade voća tokom proizvodnje sokova. Gutierrez i saradnici [2] su naglasili da velika količine citrusnog otpada predstavlja rizik po životnu sredinu, tako da je njegova direktna upotreba ili transformacija u ugljenične materijale poželjna i može se efikasno iskoristiti u tretmanu voda. Citrusni otpad je organska materija koja se sastoji od nekoliko oblika celuloze, lignina i pektina. Ovi molekuli su bogati ugljenikom, pa se citrusni otpad uspešno može prevesti u aktivni ugalj [5,6].

Aktivni ugalj dobijen od otpada citrusnog voća može imati vrlo veliku specifičnu površinu i veliki sorpcioni kapacitet u poređenju sa drugim adsorbensima koji se koriste u tretmanu voda i vazduha. Dobijanje aktivnog uglja od otpada citrusnog voća je dobra i održiva alternativa u procesu prečišćavanja voda i dobra zamena za dobijanje aktivnog uglja iz lignitnih materijala koji potiču iz neobnovljivih izvora energije.

2. KARAKTERISTIKE KORE CITRUSNOG VOĆA

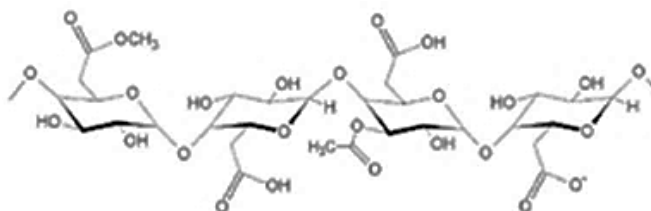
Otpad od citrusnog voća, pomorandži, mandarina, grejpfruta, limuna, pomela, itd., koji uglavnom proizvodi industrija sokova preradom ovog voća, može da dovede do ekoloških problema zbog velike akumulacije otpada i fizičko-hemijskih karakteristika kore od citrusnog voća, koji zbog svoje kiselosti mogu da zagade zemljište, vazduh i vode [2]. Otpadni materijal citrusnog voća čine kore, seme i kapilarne membrane, koji imaju visok nivo organske materije i vrlo nisku pH vrednost. Ovakave fiziko-hemijske osobine ukazuju na citrusni otpad kao potencijalni загаđivač životne sredine. Istraživanja su pokazala da je sastav kore od citrusnog voća potencijalan resurs [7] koji se može modifikovati u aktivni uglj i koristiti u zaštiti životne sredine [8].

Hemijski sastav na primeru kore od pomorandže, tabela 1, čini citrusni otpad pogodnim ekološkim materijalom, upotrebljivim za različite ekološke i industrijske procese [9]. U kori citrusnog voća se nalaze rastvorljivi šećeri koji se sastoje uglavnom od fruktoze, glukoze i saharoze. Od organskih kiselina prisutnih u citrusnoj kori mogu se naći limunska, oksalna, i jantarna kiselina. Pektin u pomorandži se nalazi u vlaknima koji su deo ljuske. Pektini mogu biti rastvorljivi i nerastvorljivi u obliku protopektina [2].

Tabela 1. *Fiziko-hemijske karakteristike kore pomorandže [2,9]*

Parametri	Količina
Rastvorljive čvrste materije (%)	7,10 ± 1,2
pH	3,93 ± 0,003
Formaldehid (%)	34,00 ± 2,4
Vlaga (%)	60,5
Pepeo (%)	3,29 ± 0,19
Masti (%)	0,2
Proteini (%)	1,5
Lignin (%)	3,20 ± 0,4
Esencijalna ulja (%)	1,45 ± 0,16

Pektin je razgranat polisaharid koga sadrže ćelijski zidovi biljaka. Različite vrste biljaka proizvode pektin različitih funkcionalnih svojstava, koji su zaduženi za stvaranje gelova. Pektin pored ostalog, daje čvrstu strukturu biljnim tkivima. Pektin se sastoji od lanca jedinica galakturonske kiseline koji su povezani α -1,4 glikozidnim vezama. Na slici 1 je prikaza hemijska formula dela lanca pektina [10].



Sl. 1. Strukturna formula dela lanca penktina [10]

Lanci galakturonskih kiselina delimično su esterifikovani kao metil-estri. Molekuli pektina mogu imati molekulsku težinu veću od 200 000 g/mol. Najznačajnija komponenta galakturonske kiseline su estri. Druge funkcionalne grupe, poput acetil grupe, mogu biti značajne u specifičnim vrstama pektina. Step en esterifikacije i step en amidacije predstavljaju proces esterifikovanih i amidisanih galakturonskih jedinica u odnosu na ukupan broj jedinica galakturonske kiseline.

2.1. Sorpciona svojstva otpada od citrusnog voća

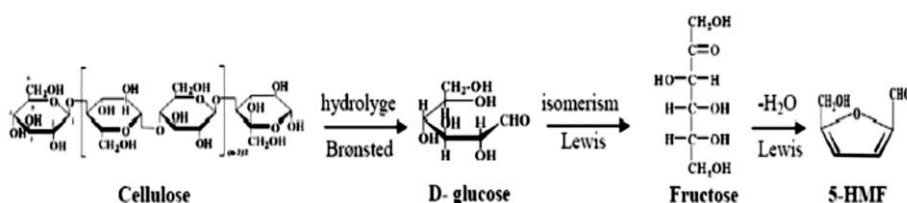
Količina ugljenika u korama citrusnog voća je jedan od pokazatelja da ovaj otpadni materijal ima potencijala da se koristi za dobijanje aktivnog uglja. Miran i saradnici [11] su prikazali fiziko-hemijske karakteristike otpada od kore pomorandže, koji je dat u tabeli 2. Da bi se dobili rezultati elementarne analize, analize proteina, pektina i celuloze, uzorak kore pomorandže je najpre sušen 24 h na 50 °C, usitnjen do određene granulacije i homogenizovan. Sadržaj vlage i pepela nam daju potpuniju sliku o karakteristikama suve materije analiziranog uzorka. Vlaga i pepeo se određuju u okviru tehničke analize, što omogućava preračunavanje ostalih komponenti (% zastupljenosti C, H, N i O) na suhu materiju. Samo na osnovu rezultata dobijenih na suhu materiju, moguće je poređenje dobijenih rezultata sa rezultatima drugih istraživača. Rezultati elementarne analize u tabeli 2 [11], pokazuju da otpad od citrusnog voća ima visok sadržaj ugljenika, koja uglavnom potiče iz celuloze i pektina.

Tabela 2. Elementarna analiza kore pomorandže [11]

Elementarna analiza	Količina (%)
C	40,3 ± 0,02
H	5,8 ± 0,08
N	1,1 ± 0,20
S	0,1 ± 0,03

Radi boljeg razumevanja mehanizma sorpcije otpada od citrusnog voća, razmatrani su Brønsted-ovi i Lewis-ovi aktivni centri na primeru molekula

celuloze, kao izvora ugljenika. Generalno, Brønsted-ovi centri su važan faktor u sorpcionim svojstvima materijala [12,13], koji mogu da pomognu u razumevanju strukture i mehanizma sorpcije molekula celuloze, kao sastavnog dela otpada kore citrusnog voća. Hidroliza celuloze preko Brønstedovih kiselih centara odvija se raskidanjem β -1,4-glukozidnih veza, pri čemu dolazi do stvaranja molekula glukoze, što je prikazano na slici 2 [14].



Sl. 2. Mehanizam transformacije celuloze u prisustvu centara Brønsted-ove i Lewis-ove kiseline [14]

Na slici 2 [14] prikazani su Brønsted-ovi i Lewis-ovi kiseli centri zajedno sa hidroksilnim jonima prisutnim u vodenom rastvoru na 190 °C, pri čemu se celuloza lako transformiše u rastvorljive oligosaharide. Fang i saradnici [14] su pokazali kako Lewis-ovi centri mogu da koordiniraju hidroksilne grupe na položaju 2, što dovodi do lakog cepanja protoniranih veza. Na ovaj način se odigrava ubrzana transformacija rastvorljivih oligosaharida, što dovodi do pomeranja depolimerizacije celuloze. Jačina i ravnoteža Brønsted-Lewis-ovih kiselih centara, mogu uticati na poboljšanje adsorpcije sorbenta dobijenog od otpada citrusnog voća i na selektivnu transformaciju molekula celuloze.

3. REZULTATI

3.1. Prevođenje otpada od citrusnog voća u aktivni ugalj i njegova primena

U tabeli 3 [15] prikazani su sakupljeni literaturni podaci koji se odnose na uslove pripreme i hemijske aktivacije i karbonizacije otpadaka od kora pomorandže. U tabeli 3 [15] su, takođe, prikazane specifične površine (S_{BET}) aktivnog uglja dobijenog od otpadaka kore pomorandže kao i stepen adsorpcije (q_e) za različite zagađivače organskog i neorganskog porekla.

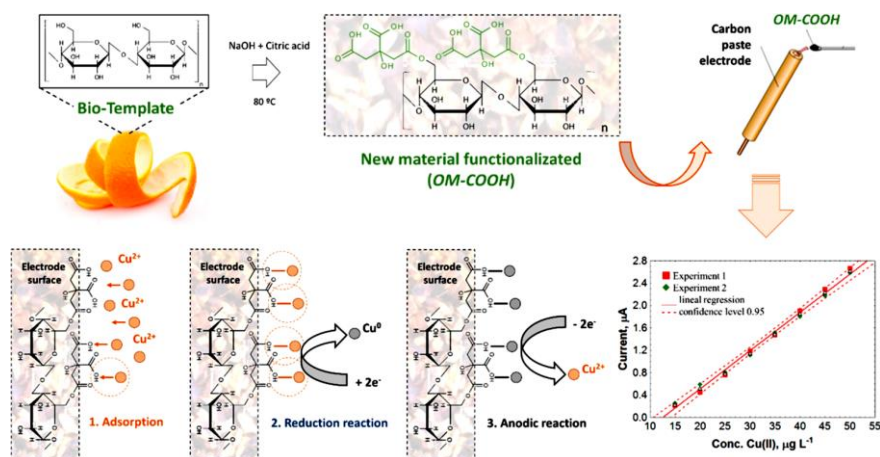
Tabela 3. Pregled svojstava, uslova i procesa karbonizacije kore pomorandže [15]

Predtretman			Hemijska aktivacija			Karbonizacija				Osobine	Zagađivač	
T (°C)	Vreme (h)	Vel. čest. (mm)	Agens	Konc. (%)	Vreme (h)	T (°C)	Atmosfera	T (°C)	Vreme (h)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	
-	-	-	H ₃ PO ₄	85%	-	-	Vazduh	400	0,5	-	149,4	Metilensko plavo
								400	1,5		149,8	
								800	0,5		149,9	
70	2	-	H ₃ PO ₄	-	-	-	Vazduh	800	1,5		149,7	Metilensko plavo
105	96	0,5	H ₂ SO ₄	-	-	-	Vazduh	400	0,5	470,5	409,4	
105	96	0,5	H ₂ SO ₄	98%	6	-	Vazduh	150	12	-	-	Direktno plavo-86
105	5	-	H ₂ SO ₄	98%	10	-	Vazduh	120	24	-	-	Direktno plavo N-106
-	72	-	H ₃ PO ₄	98%	2	-	Vazduh	180	2	-	-	Direktno žuto 12
-	-	2	H ₃ PO ₄	85%	24	120	Vazduh	500	1	-	-	Sok trske
				32%	2	100	N ₂	450	2	943	-	Azot
				36%						1032		
				40%						1111		
				48%						1203		
120	24	-	KOH	60%	-	-	Ar	550	4	897	40	Cd
											42	Cr
											69	Co
60	-	0,5-1	H ₃ PO ₄	50%	2	110	-	475	0,5	1090	320	Metilensko plavo
-	-	2	H ₃ PO ₄	40%	24	80	N ₂	450	3	451	522	Rodamin B
-	24	0,2	HCl	-	-	-	N ₂	500	2	754	-	Fenol
110	1	-	HCl	1N	12	-	-	300	1	-	983	I
80	24	-	KOH	1M	-	-	N ₂	800	2,5	1892	680,2	Metil oranž

Iako sve biljke sadrže pektin, njegov sastav i kvalitet varira u zavisnosti od biljke od koje se ekstrahuje, načina njegovog dobijanja i uslova životne sredine. Pektini se široko koriste u prehrambenoj industriji kao agensi za želiranje. U zavisnosti od porekla i procesa ekstrakcije, karboksilne grupe se delimično esterifikuju metanolom, dok su u određenim pektinima hidroksilne grupe delimično acetilirane. Kora pomorandže je vrlo dobar izvor pektina. Zbog različitih svojstava, pektini mogu biti sa a) visokim metoksil pektinom (HM), a to znači sa više od 50% karboksilnih grupa esterifikovanih metilnim radikalima, i b) sa niskom metoksil pektinom (LM), a to znači sa manje od 50% esterifikovanih grupa.

3.2. Elektrohemijske osobine aktivnih ugljeničnih materijala

Upotreba ugljenika na bazi otpada od citrusnog voća kao elektrodnog materijala, rezultat je relativno niskih troškova proizvodnje i hemijske stabilnosti u različitim rastvorima i širokom opsegu temperatura. Romero-Canoa i saradnici [16] su koristili adekvatne metode za dobijanje elektrodnog materijala sa velikom specifičnom površinom i kontrolisanom raspodelom pora koja određuje granicu dodira elektroda–elektrolit, na kojoj se odigravaju elektrohemijske reakcije. Praškasti ugljenični materijali su intenzivno proučavani kao visoko efikasni katalizatori, elektrodni materijali za elektrohemijske kondenzatore, elektrokatalizatori za gorive ćelije, kao i materijali za skladištenje vodonika [17,18].



Sl. 3. Modifikovana ugljenična pasta elektroda pripremljena od otpadaka kore grejpfruta [16]

Korišćenje elektroda od karbonske paste modifikovanim otpadom od kore grejpfruta, koji su funkcionalizovani sa karboksilnim grupama, pružaju odličan elektrohemijski odgovor za detekciju bakarnih jona koji su prisutni u vodenim rastvorima. Šematski prikaz i mehanizam adsorpcije, reakcije redukcije i anodne oksidacije na površini elektrode dat je na slici 3 [16]. Pripremljena elektroda pruža nov i ekonomičan materijal za detekciju Cu^{2+} jona sa ograničenjem detekcije od 2,5 mg/l. Elektroda koju su predložili Romero-Cano i saradnici [16], ima niz prednosti: korišćenje otpadnog citrusnog materijala za proizvodnju elektrode, jednostavna je za rukovanje, visoke je osetljivosti, daje dobru ponovljivost u radu i niske je cene.

Elektrodne karakteristike, kao i područje primene su uglavnom određene teksturom i površinskim grupama, koje zavise od uslova sinteze ugljeničnog materijala [17]. Skladištenje naelektrisanja u vidu dvojnog električnog sloja

kod elektrohemijskog kondenzatora, podrazumeva elektrostatičku adsorpciju jona elektrolita na suprotno naelektrisanj elektrodi, bez prenosa naelektrisanja kroz granicu elektroda/elektrolit. Doprinos površinskog skladištenja naelektrisanja u ukupnoj količini skladištenog naelektrisanja na nekom ugljeničnom materijalu, zavisi od strukture pora i površinskih grupa na tom materijalu, ali i od prirode elektrolita [18]. Radi dobijanja adekvatnih karakteristika, istraživanja su fokusirana uglavnom na razvoj ugljeničnih materijala sa velikom specifičnom površinom. Iako se teži da se sintetišu materijali sa što razvijenijom specifičnom površinom, da bi se dobila što veća količina skladištenog naelektrisanja, dokazano je da to nije uvek pravilo. Grupa autora je pokazala da se specifični kapacitet na površini elektroda povećava sa povećanjem površine [19]. Međutim, postoje literaturni podaci koji pokazuju da se specifični kapacitet povećava kada su specifične površine manje. U zavisnosti od tipa ugljenika oba gledišta mogu biti prihvaćena [20]. To znači da pored specifične površine, postoje i drugi parametri koji mogu da odrede performanse ugljeničnog kondenzatora, kao što su električna provodljivost, prisustvo površinskih heteroatoma i veličina pora.

Poznato je da se dimenziono stabilne elektrode (DSE) uspešno koriste u procesu prečišćavanja otpadnih voda [21,22]. Iz tog razloga, bilo bi poželjno istražiti pri kojim uslovima bi elektrode od aktivnog uglja na bazi otpada od citrusnog voća mogle da se prilagode i primene u tretmanu otpadnih voda.

I ostale tehnike i metode upotrebe elektroda i elektrize, mogu da pomognu boljem razumevanju posmatranog elektrodnog procesa [23,24].

4. ZAKLJUČAK

Sorpcija korišćenjem otpada od citrusnog voća je jedna od alternativa za dobijanje kvalitetnog aktivnog uglja od jeftinog agroindustrijskog otpada. Ugljenični materijali su među najstarijim korišćenim materijalima i dobro su se pokazali u prečišćavanju voda i vazduha od zagađivača. I pored toga što su ugljenični materijali skuplji od ostalih sorbenata, pokazali su se vrlo efikasnim adsorbentima za prečišćavanje voda, zbog svoje izuzetne čvrstine i porozne teksture koja im daje veliku specifičnu površinu. Teorijska predviđanja bazirana na primeni kvantne hemije i mogućih teorijskih proračuna za upotrebu otpadaka od citrusnog voća i njegova modifikacija u aktivni ugalj, kao potencijalni sorbent za prečišćavanje otpadnih voda, bila bi efikasan alat za ispitivanje citrusnog materijala kao potencijalnog adsorbensa. Ulaganje napora i povezivanje znanja i iskustva istraživača u teorijskim i eksperimentalnim istraživanjima, dovelo bi do brzih, efikasnijih i jeftinijih rešenja u procesu prečišćavanja voda od zagađivača. Udruženim snagama, takođe bi se došlo i do boljeg razumevanja adsorpcionog mehanizma, kao bitnog faktora u rešavanju problema prečišćavanja voda i vazduha.

ZAHVALNOST

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansijsku podršku naznačenu br. 451-03-9/2021-14/200052 i br. 451-03-9/2021-14/200131.

LITERATURA

- [1] B. Pešovski, D. Simonović, V. Krstić, Različite vrste nanomaterijala za tretman otpadnih voda, *Bakar* 43(2) (2018) 65-80.
- [2] R.I. Gutierrez, A.K. Tovar, L.A. Godínez, Chapter 11: Sustainable Sorbent Materials Obtained from Orange Peel as an Alternative for Water Treatment, Ed. *Wastewater and Water Quality*, (2018) 202-2018.
- [3] A. Acharya, P.K. Pal, Agriculture nanotechnology: Translating research outcome to field applications by influencing environmental sustainability, *Nano Impact*, 19 (2020) 100232.
- [4] M. Danish, T. Ahmad, A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 87 (2018) 1-21.
- [5] S. Arun, K. Uday Venkat Kiran, S. Mithin Kumar, M. Karnan, M. Sathish, S. Mayavan, Effect of orange peel derived activated carbon as a negative additive for lead-acid battery under high rate discharge condition, *Journal of Energy Storage*, 34 (2021) 102225.
- [6] S. Wong, N. Ngadi, I.M. Inuwa, O. Hassan, Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: a short review, *Journal of Cleaner Production*, 175 (2018) 361-375.
- [7] T. Urošević, Z. Sovrlić, M. Milivojević, S. Đordjević, M. Jovanović, J. Petrović, I. Svrkota, Uticaj mase biosorbenata - kora citrusnog voća na sorpciju teških metala, *Bakar*, 41(2) (2016) 19-27.
- [8] L. Wan, D. Chen, J. Liu, Y. Zhang, J. Chen, C. Du, M. Xie, Facile preparation of porous carbons derived from orange peel via basic copper carbonate activation for supercapacitors, *Journal of Alloys and Compounds*, 823 (2020) 153747.
- [9] A. Espachs-Barroso, R.C. Soliva-Fortuny, O. Martín-Belloso, A natural clouding agent from orange peels obtained using polygalacturonase and cellulase, *Food Chemistry*, 92(1) (2005) 55-56.
- [10] L. Henrique Reichembach, C. L. de Oliveira Petkowicz, Pectins from alternative sources and uses beyond sweets and jellies: An overview, *Food Hydrocolloids*, 118 (2021) 106824.
- [11] W. Miran, M. Nawaz, J. Jang, D. Sung Lee, Conversion of orange peel, waste biomass to bioelectricity using a mediator-less microbial fuel cell, *Science of the Total Environment*, 547 (2016) 197-205.

-
- [12] V. Krstić, Chapter 14: Role of zeolite adsorbent in water treatment, *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment, Fundamentals and Scale Up Issues Micro and Nano Technologies* (2021) 417-481.
- [13] X. Zhang, X. Zhang, N. Sun, S. Wang, X. Wang, Z. Jiang, High production of levulinic acid from cellulosic feedstocks being catalyzed by temperature-responsive transition metal substituted heteropolyacids, *Renewable Energy*, 141 (2019) 802-813.
- [14] J. Fang, W. Zheng, K. Liu, H. Li, C. Li, Molecular design and experimental study on the synergistic catalysis of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural with Bronsted–Lewis acidic ionic liquids, *Chemical Engineering Journal*, 385 (2020) 123796.
- [15] A.K. Tovar, L.A. Godínez, F. Espejel, R.-M. Ramírez-Zamora, I. Robles, Optimization of the integral valorization process for orange peel waste using a design of experiments approach: Production of high-quality pectin and activated carbon, *Waste Management*, 85 (2019) 202-213.
- [16] L.A. Romero-Canoa, A. I. Zarate-Guzman, F. Carrasco-Marin, L.V. Gonzalez-Gutierrez, Electrochemical detection of copper in water using carbon paste electrodes prepared from bio-template (grapefruit peels) functionalized with carboxyl groups, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 837 (2019) 22-29.
- [17] C. Portet, G. Yushin, Y. Gogotsi, Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors, *Carbon*, 45 (13) (2007) 2511.
- [18] D. Wang, Z. Geng, B. Li, C. Zhang, High performance electrode materials for electric double-layer capacitors based on biomass-derived activated carbons, *Electrochimica Acta*, 173 (10) (2015) 377.
- [19] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes, *Carbon*, 44 (12) (2006) 2498.
- [20] D. Hulicova, M. Seredych, G.Q. Lu, T.J. Bandoz, Combined effect of nitrogen and oxygen containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors, *Advanced Functional Materials*, 19 (3) (2009) 438.
- [21] V. Krstić, B. Pešovski, Reviews the research on some dimensionally stable anodes (DSA) based on titanium, *Hydrometallurgy*, 185 (2019) 71–75.
- [22] B. Pešovski, S. Milić, M. Radovanović, D. Simonović, Aktivirane dimenziono stabilne anode u procesima elektrolize, *Bakar*, 40 (2) (2015) 1-10.
- [23] D. Simonović, B. Pešovski, V. Krstić, Electrochemical synthesis of ferrate (VI) for the wastewater treatment, *Mining and Metallurgy Engineering Bor* 3-4 (2018) 49-54.
- [24] Danijela Simonović, Sanja Petrović, Vesna Conić, Kalijum ferat (K_2FeO_4) – zeleni oksidans dobijanje i osobine. *Bakar* 40 (2) (2015) 11-20.