

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Ана М. Јоцић

**СИНТЕЗА УГЉЕНИЧНИХ МАТЕРИЈАЛА
ИЗВЕДЕНИХ ИЗ БИОМАСЕ И ЊИХОВА
ПРИМЕНА КАО АДСОРБЕНАСА ЗА УКЛАЊАЊЕ
ОРГАНО-ТИОФОСФАТНИХ ПЕСТИЦИДА ИЗ
ВОДЕ**

докторска дисертација

Београд, 2024

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Ana M. Jocić

**SYNTHESIS OF CARBON MATERIALS DERIVED
FROM BIOMASS AND THEIR APPLICATION AS
ADSORBENTS FOR REMOVAL OF
ORGANOTHIOPHOSPHATE PESTICIDES FROM
WATER**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024

Ментори:

1. **др Маја Милојевић–Ракић, ванредни професор**
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

2. **др Тамара Лазаревић – Пашти, научни саветник**
Институт за нуклеарне науке „Винча“ Институт од националног значаја за Р. Србију, Универзитет у Београду

Чланови комисије:

1. **др Игор Пашти, редовни професор**
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

2. **др Љубиша Игњатовић, редовни професор**
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

3. **др Бојана Недић Васиљевић, ванредни професор**
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

4. **др Даница Бајук – Богдановић, научни саветник**
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

5. **др Александра Димитријевић, научни сарадник**
Институт за нуклеарне науке „Винча“– Институт од националног значаја за Р. Србију, Универзитет у Београду

Датум одбране докторске дисертације: _____

Ова докторска дисертација је израђена у Лабораторији за физичку хемију Института за нуклеарне науке „Винча“ под менторством **др Тамаре Лазаревић-Пашти**, научног саветника Института „Винча“ која је иницирала тему и водила истраживање, и **др Маје Милојевић-Ракић**, ванредног професора Факултета за физичку хемију.

Захвалница

Највећу захвалност желим да упутим својој менторки **др Тамари Лазаревић-Пашти** на посвећености, разумевању и непроцењивој помоћи током израде моје докторске дисертације. Поверење које ми је указала на самом почетку наше сарадње и подршка коју је неуморно пружала, створили су чврсту основу за успешан завршетак мог доктората.

Најсрдачније захваљујем менторки **проф. др Маји Милојевић-Ракић** на залагању и смерницама током докторских студија и на драгоценим сугестијама током израде тезе.

Посебну захвалност упућујем **проф. др Игору Паштију**, члану комисије, на огромној помоћи и саветима који су значајно допринели квалитету ове дисертације.

Најлепше хвала члановима комисије, **проф. др Љубиши Игњатовић**, **проф. др Бојани Недић Васиљевић** и **др Даници Бајук-Богдановић** на свим драгоценим сугестијама и оцени тезе.

Велику захвалност изражавам својој колегиници **др Александри Димитријевић**, члану комисије, на доприносу у изради дисертације, на подстреку, мотивацији, сарадњи и искреном вишегодишњем пријатељству.

Такође захваљујем колегиници **др Слађани Марић** на помоћи при анализи и обради резултата, и на изванредном тимском раду. Колегама **Тамари Тасић** и **Ведрану Миланковићу** хвала на помоћи током реализације експерименталног дела дисертације.

Немерљиву захвалност дугујем својим родитељима, **Радмили** и **Милојку**, што су увек чврсто веровали у мене и подржавали моја настојања, као и брату **Јовану** и сестри **Драгани**, за неизмерну подршку коју ми увек пружају.

На крају, најдубље се захваљујем свом супругу **Станомиру** на бескрајној подршци, разумевању и мотивацији који су били кључни за остваривање овог великог циља. Овај докторат посвећујем њему и нашој ћерки **Андријани**, који су мој највећи ослонац и инспирација.

Ана

Синтеза угљеничних материјала изведених из биомасе и њихова примена као адсорбенса за уклањање органо-тиофосфатних пестицида из воде

САЖЕТАК

Докторска дисертација се бави синтезом и карактеризацијом нових угљеничних материјала изведених из биомасе, као и разумевањем утицаја својстава добијених материјала и органо-тиофосфатних пестицида на ефикасност адсорпције пестицида из воде.

Синтетисана је серија угљеничних материјала изведених из вискозних влакана импрегнираних различитим концентрацијама диамонијум-хидрогенфосфата (ДАХФ) и активирана угљен-диоксидом. Хемијски састав и структура активних угљеничних влакана окарактерисани су различитим физичкохемијским методама: сканирајућа електронска микроскопија (СЕМ; енг. *Scanning electron microscopy, SEM*), енергетски дисперзивна рендгенска спектроскопија (ЕДС; енг. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX*), раманска спектроскопија, инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (ФТИЦ; енг. *Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR*). Специфична површина и расподела величина пора одређена је на основу адсорпције азота (БЕТ анализа). Резултати су показали да са порастом концентрације ДАХФ расте и садржај кисеоника и фосфора у материјалима, као и специфична површина и укупна запремина пора.

Синтетисани материјали испитивани су за адсорпцију три одабрана органо-тиофосфатна пестицида (диметоата, малатиона и хлорпирифоса) у стационарним и динамичким условима. Концентрације пестицида у воденом раствору праћене су течном хроматографијом ултра високих перформанси (УПЛЦ; енг. *Ultra performance liquid chromatography, UPLC*). Испитан је утицај радних параметара, као што су доза адсорбенса, почетна концентрација пестицида и време контакта на ефикасност адсорпције у стационарним условима. Постигнуте су изузетно високе ефикасности за уклањања сва три пестицида, при чему је најефикаснија адсорпција хлорпирифоса, затим малатиона, а потом диметоата. Кинетички модели (модел псеудо-првог и псеудо-другог реда) и модели адсорпционих изотерми (Лангмирова, Фројндлихова, Дубинин-Радушкевичева и Темкинова) примењени су за анализу експерименталних података. Кинетички модели показали су да је адсорпција сва три пестицида процес псеудо-другог реда. Резултати равнотежне студије показују добра поклапања са Фројндлиховим моделом за адсорпцију диметоата, док адсорпцију хлорпирифоса добро описују сви модели. Негативне вредности промене Гибсове слободне енергије указују да је адсорпција спонтан процес. На основу приказаних резултата закључено је да је физисорпција доминантан механизам адсорпције.

Применом модела вишеструке линеарне регресије повезана су својства синтетисаних материјала, пре свега хемијски састав и порозност, са њиховим адсорпционим перформансама. Закључено је да специфична површина не игра доминантну улогу у одређивању капацитета адсорпције, већ запремина пора и садржај угљеника и кисеоника и да идеалан адсорбент за проучавање пестициде има мезопорозну структуру.

Новосинтетисани материјали испитани су за адсорпцију органо-тиофосфатних пестицида из узорака чесменске воде. Паралелно праћена је токсичност третираних узорака, мерењем активности ензима ацетилхолинестеразе. Експерименти су показали да је утицај матрице на адсорпцију занемарљив и да је након третмана токсичност узорака значајно смањена. На крају, показана је могућност ефикасне регенерације материјала термичким третманом и његове поновне употребе.

Резултати тезе указују да активни угљенични материјали изведени из вискозних влакана имају велики потенцијал за практичну примену у реалним воденим системима.

Такође, дају смернице за развој још ефикаснијих и еколошки прихватљивијих адсорбенса за орвано-тиофосфатне пестициде.

Кључне речи: угљенични материјал, биомаса, вискозна влакна, орвано-тиофосфатни пестициди, адсорпција

Научна област: Физичка хемија

Уже научне области: Физичка хемија – контрола и заштита животне средине и Физичка хемија – хемијска термодинамика, материјали

УДК број:

Synthesis of carbon materials derived from biomass and their application as adsorbents for removal of organothiophosphate pesticides from water

ABSTRACT

The doctoral dissertation focuses on the synthesis and characterization of new carbon materials derived from biomass, as well as understanding the influence of the properties of the obtained materials and organothiophosphate pesticides on the efficiency of pesticide adsorption from water.

A series of carbon materials derived from viscose fibers impregnated with different concentrations of diammonium hydrogen phosphate (DAHP) and activated with carbon dioxide were synthesized. The chemical composition and structure of the active carbon fibers were characterized using various physicochemical methods, including scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and nitrogen adsorption (BET analysis). The results showed that with an increase in the concentration of DAHP, the oxygen and phosphorus content in the materials, as well as the specific surface area and total pore volume, increased.

The synthesized materials were tested for the adsorption of three selected organothiophosphate pesticides (dimethoate, malathion, and chlorpyrifos) under both static and dynamic conditions. Pesticide concentrations in the aqueous solution were monitored using ultra high performance liquid chromatography (UPLC). The influence of operating parameters, such as adsorbent dosage, initial pesticide concentration, and contact time, on the adsorption efficiency under static conditions was examined. Extremely high removal efficiencies were achieved for all three pesticides, with the highest adsorption efficiency observed for chlorpyrifos, followed by malathion and dimethoate. Kinetic models (pseudo-first-order and pseudo-second-order) and equilibrium models (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, and Temkin) were applied to analyze the experimental data. The kinetic models indicated that the adsorption of all three pesticides followed a pseudo-second order process. The results of the equilibrium study showed good agreement with the Freundlich model for dimethoate adsorption, while all models well described the adsorption of chlorpyrifos. Negative values of the change in Gibbs free energy indicated that the adsorption process was spontaneous. Based on the presented results, it was concluded that physisorption is the dominant adsorption mechanism.

Multiple linear regression models were used to relate the properties of the synthesized materials, primarily chemical composition and porosity, to their adsorption performances. It was concluded that specific surface area does not play a dominant role in determining the adsorption capacity, but rather pore volume, carbon, and oxygen content, and that the ideal adsorbent for the studied pesticides has a mesoporous structure.

The newly synthesized materials were tested for the adsorption of organothiophosphate pesticides from real water samples. Simultaneously, the toxicity of treated samples was monitored by measuring the activity of acetylcholinesterase enzymes. The experiments showed that the matrix's influence on adsorption is negligible and that toxicity of the samples was significantly reduced after treatment. Lastly, the possibility of efficient material regeneration through thermal treatment and its reuse was demonstrated.

The results of the thesis indicate that active carbon materials derived from viscose fibers have great potential for practical application in real water systems. Additionally, they provide guidance for the development of even more efficient and environmentally friendly adsorbents for organothiophosphate pesticides.

Keywords: carbon material, biomass, viscose fibers, organothiophosphate pesticides, adsorption
Scientific Field: Physical Chemistry

Specialized Scientific Fields: Physical Chemistry - Environmental Control and Protection,
Physical Chemistry - Chemical Thermodynamics, Materials

UDK number:

САДРЖАЈ

1. УВОД	1
2. Теоријске основе	2
2.1 Угљенични материјали	2
2.1.1 Облици угљеничних материјала	2
2.1.2 Активни угљенични материјали.....	3
2.2 Пестициди	9
2.2.1 Класификација пестицида.....	9
2.2.2 Органо-тиофосфатни пестициди	10
2.2.3 Методе уклањања органо-тиофосфатних пестицида из животне средине	11
2.3 Адсорпција на чврстој површини	12
2.3.1 Ефикасност и капацитет адсорпције.....	12
2.3.2 Адсорпционе изотерме.....	13
2.3.3 Термодинамика адсорпционих процеса	15
2.3.4 Кинетика адсорпционих процеса	16
3. ЦИЉ РАДА.....	18
4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....	19
4.1 Материјали.....	19
4.1.1 Активна угљенична влакна	19
4.1.2 Хемикалије	19
4.2 Методе	20
4.2.1 Карактеризација активних угљеничних влакана	20
4.2.2 Адсорпција	21
4.2.3 Анализа органо-тиофосфатних пестицида течним хроматографом ултра високих перформанси.....	21
4.2.4 Одрђивање активности ацетилхолинестеразе (<i>AChE</i>)	22
4.2.5 Регенерација адсорбенса	23
4.2.6 Остала опрема	23
5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	24
5.1 Карактеризација синтетисаних материјала.....	24
5.1.1 Морфологија и хемијски састав површине материјала	24
5.1.2 Текстурална својства материјала – Специфична површина и порозност активних угљеничних материјала изведених из вискозних влакана	28
5.1.3 Спектроскопска анализа.....	31
5.2 Адсорпција органо-тиофосфатних пестицида на активне угљеничне материјале изведене из вискозних влакана	35
5.2.1 Својства испитиваних органо-тиофосфатних пестицида	35
5.2.2 Прелиминарно испитивање адсорпције.....	36

5.2.3 Утицај концентрације активних угљеничних материјала и почетне концентрације органо-тиофосфатних пестицида на ефикасност адсорпције	37
5.2.4 Утицај времена контакта на ефикасност адсорпције органо-тиофосфатних пестицида на активне угљеничне материјале изведене из вискозних влакана.....	39
5.2.5 Кинетика адсорпције органо-тиофосфатних пестицида на активне угљеничне материјале изведене из вискозних влакана	41
5.2.6 Равнотежни модели адсорпције органо-тиофосфатних пестицида на активне угљеничне материјале изведене из вискозних влакана.....	47
5.2.7 Термодинамички параметри адсорпције органо-тиофосфатних пестицида на активне угљеничне материјале изведене из вискозних влакана	52
5.2.8 Поређење примене линеарних и нелинеарних једначина кинетичких модела и модела адсорпционих изотерми за анализу експерименталних података адсорпције диметоата на активна угљенична влакна.....	53
5.2.9 Поређење теоријског и експерименталног адсорпционог капацитета активних угљеничних материјала изведених из вискозних влакана за диметоат и хлорпирифос ...	60
5.2.10 Процена адсорпционих параметара испитиваних активираних угљеничних материјала изведених из вискозних влакана поређењем са резултатима сличних истраживања.....	61
5.2.11 Повезивање својстава испитиваних угљеничних материјала изведених из вискозних влакана са њиховим капацитетима за уклањање органо-тиофосфатних пестицида.....	63
5.2.12 Адсорпција органо-тиофосфатних пестицида у динамичким условима	69
5.2.13 Испитивање адсорпције органо-тиофосфатних пестицида помоћу активних угљеничних материјала изведених из вискозних влакана из реалног узорака.....	70
5.2.14 Процена неуротоксичности раствора органо-тиофосфатних пестицида после контакта са угљеничним материјалима изведеним из биомасе.....	71
5.2.15 Регенерација адсорбенса.....	72
6. ЗАКЉУЧАК.....	74
7. ЛИТЕРАТУРА.....	76
8. ПРИЛОЗИ.....	85

1. УВОД

Пестициди имају кључну улогу у повећању приноса и сигурном снабдевању храном, међутим истовремено су и један од најозбиљнијих извора загађења животне средине. Услед учестале примене пестициди се често проналазе у земљишту, води, ваздуху и живим организмима. Они доспевају у животну средину у свом примарном облику или као продукти разградње, који могу бити знатно токсичнији од самих пестицида [1]. Пестициди су најчешће загађујуће супстанце у подземним и површинским водама.

Посебну забринутост изазивају органо-тиофосфатни пестициди због изузетне токсичности и учестале примене [2]. Интензивно се употребљавају у заштити усева од инсеката, затим у баштованству за сузбијање штеточина, као и у ветеринарској пракси. Међутим, због способности да инхибирају ензим ацетилхолинестеразу (*AChE*), који је неопходан за правилно функционисање нервног система, они су токсични за човека и већину животиња [3].

Развој нових система за уклањање органо-тиофосфатних пестицида из животне средине је од великог значаја за савремено друштво. Данас постоје различите стратегије за елиминацију пестицида, укључујући њихову хемијску [4] и микробиолошку разградњу [5] и адсорпцију на различитим материјалима [6]. У поређењу са другим методама, адсорпција има низ предности као што су једноставна примена, низак утицај на животну средину и здравље људи и ниска цена [7,8]. Активни угљенични материјали (АУМ) су врло стабилни, нетоксични, имају високу специфичну површину, добро развијену унутрашњу микро- и мезопорозну структуру и широк спектар функционалних група присутних на површини, што их чини погодним за бројне примене у уклањању загађивача животне средине [9].

Традиционална синтеза АУМ подразумева сложене и енергетски неефикасне процесе, уз употребу необновљивих материјала као прекурсора. Последњих деценија истраживања су усмерена ка употреби еколошки прихватљивих и обновљивих ресурса, као што су биомаса или отпад богат угљеником за производњу адсорбенса.

Имајући у виду претходно наведено, предмет рада ове докторске дисертације је испитивање адсорпције органо-тиофосфатних пестицида (диметоата, малатиона и хлорпирифоса) на угљеничним материјалима изведеним из биомасе. За потребе овог истраживања, синтетисана је и детаљно окарактерисана низом физичко-хемијских метода, серија угљеничних материјала из вискозних влакана.

2. ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ

2.1 Угљенични материјали

У ширем смислу под појмом угљенични материјали се подразумевају чврсти материјали сачињени доминантно од угљеника, без обзира на њихову структуру. Јединствена способност атома угљеника да са другим атомима угљеника или са неметалима гради ковалентне везе различитих хибридизација (sp , sp^2 , sp^3) омогућава им да формирају широк сепектар структура, од малих молекула до дугих ланаца [10]. Велика разноврсност угљеничних материјала произилази из везе њихових физичких својстава и удела sp^2 и sp^3 веза [11].

2.1.1 Облици угљеничних материјала

Најпознатији и у природи најзаступљенији облици угљеничних материјала су аморфни угљеник, дијамант и графит.

Аморфни угљеник се састоји од различитих односа sp^2 и sp^3 хибридованих угљеника, а често садржи и значајну количину водоника. Код ових материјала постоји уређеност кратког домета, слична графитној или дијамантској структури, али са одступањима међуатомских растојања и углова веза у односу на кристалне решетке дијаманта и графита, док уређеност дугог домета изостаје [12].

Дијамант и графит традиционално се сматрају основним алотропским модификацијама угљеничних материјала. Иако се оба састоје искључиво од атома угљеника, њихова својства су веома различита. Дијамант је транспарентан електрични изолатор и најтврђи познати материјал. Насупрот томе, графит је црн, непрозиран материјал изузетне електричне проводљивости. Ове разлике произилазе из начина на који су атоми угљеника повезани у оба случаја. Дијамант се састоји од sp^3 хибридованих атома угљеника који формирају тродимензионалну структуру тетраедра. С друге стране, графит се састоји од наслаганих монослојева графена међусобно повезаних Ван дер Валсовим силама. Ови монослојеви графена се састоје од sp^2 атома угљеника који су густо спаковани у дводимензионалну решетку [10].

Трећа алотропска модификација угљеника, фулерен, откривена је 1985. године [13]. Фулерени имају сферну структуру формирану од 60, 70 или више атома угљеника. Стабилан и највише проучаван фулерен C_{60} чине sp^2 хибридовани атоми угљеника који су, за разлику од хексагоналне структуре у графиту, организовани у пентагоналне и хексагоналне прстенове што омогућава формирање сферне структуре [10].

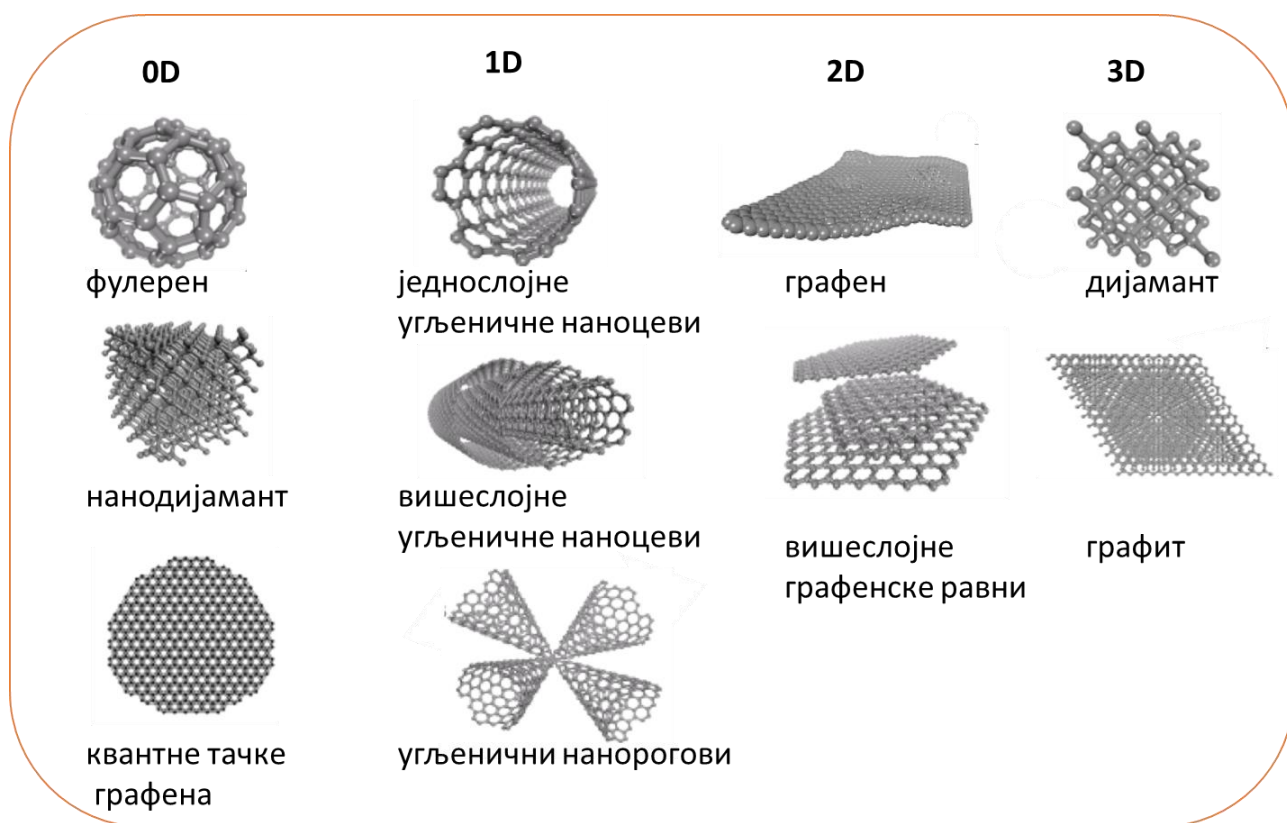
Откриће фулерена, а затим и шест година касније откриће угљеничних наноцеви означавају почетак ере изучавања синтетских угљеничних наноматеријала. Наноматеријали су класа материјала са бар једном димензијом у области од 1 до 100 nm. У случају када су све три димензије структуре мање од 100 nm, (као на пример код фулерена и квантних тачака графена) материјали се категоришу као нултодимензионални (0D) Постоји велики број форми угљеничних наноматеријала, различитих димензионалности, неки од примера су 1D угљеничне наноцеви, нановлакна и угљенични нанорогови или 2D графен и графен оксид (слика 1) [10].

Угљеничне наноцеви имају цилиндричну структуру која се састоји од уролане хексагоналне решетке sp^2 атома угљеника, односно уроланих листова графена. Наноцеви могу

бити једнослојне или вишеслојне, различитих пречника, отворене или затворене (слика 1) [12,14].

Значајну групу угљеничних наноматеријала чине графен и његови деривати. Графен је сачињен од sp^2 хибридованих атома угљеника који су организовани у хексагоналну решетку у облику саћа, дебљине моноатомног слоја. Један је од најтањих познатих материјала, одличне механичке чврстоће и топлотне проводљивости. Графен оксид се састоји од равани графена функционализоване кисеоничним групама као што су епоксидна, карбоксилна и хидроксилна [15]. Последњих година доста су проучавани графенски нано листови, познати као квантне тачке графена које се састоје од једног или више монослојева и имају интересантна оптоелектронска својства [10].

Сви претходно поменути наноалотропи могу се сврстати у групу материјала са графенском наноструктуром, јер се сви састоје од sp^2 хибридованих атома угљеника, распоређених у хексагоналну мрежу. Другу групу угљеничних наноструктура чине материјали доминантно изграђени од sp^3 хибридованих атома угљеника или sp^2 и sp^3 угљеника у различитим односима. Представници ове групе су нанодијаманти, који се првенствено састоје од sp^3 хибридованих атома угљеника, и неке врсте угљеничних тачки са неграфитном структуром [10].



Слика 1. Класификација угљеничних материјала према димензионалности, прилагођено из [10].

2.1.2 Активни угљенични материјали

АУМ су високо порозни материјали, велике специфичне површине са значајним бројем функционалних група.

Прве примене угљеничних материјала као адсорбенса датирају из доба старог Египта (3750. година пне.) када је дрвени угаљ коришћен при производњи бронзе и у медицинске

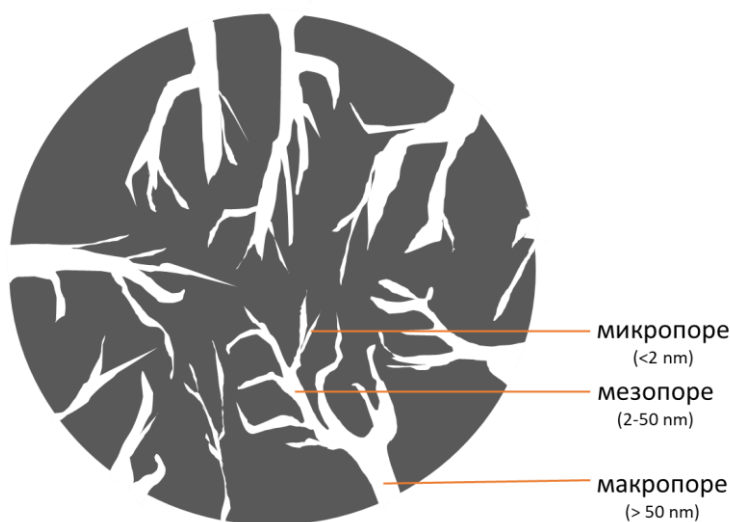
сврхе. Касније Хипократ (око 400 године пне.) препоручује пречишћавање пијаће воде дрвеним угљем у циљу спречавања заразних болести. Прва индустријска примена активног угљеника почиње пред крај 18. века кад се користи као средство за деколоризацију у производњи шећера и као адсорбенс гасова у хемијској индустрији [16,17]. Комерцијална производња АУМ започета је почетком 20. века, након што је шведски хемичар ван Острејко патентирао методе активације угљеника хемијским и термичким путем [17]. Развој и примена активног угљеника постају од кључног значаја у другој половини прошлог века услед строжијих прописа о заштити животне средине у погледу водених ресурса, квалитета ваздуха и складиштења енергије.

Данас, АУМ имају различите примене, од електродних материјала за суперкондензаторе и батерије [18–21], филтера за воду и ваздух [22–24], до материјала за складиштење гасова [25,26]. Активни угљеници заузимају истакнуто место међу адсорбенсима, као разноврсни и универзални материјали, због својих изузетних својстава. Примењују се у различитим индустријама као што су фармацеутска, хемијска, нафтна, аутомобилска и прехранбена. Значајна примена активних угљеника је у пречишћавању комуналних и индустријски отпадних вода. Процењује се да третман вода чини скоро 50% укупног тржишта активног угљеника [27].

2.1.2.1 Структурне карактеристике активних угљеника

АУМ се састоје углавном од угљеника (више од 90%), али садрже и елементе као што су кисеоник, водоник, сумпор и азот [28]. Активни угљеник има микрокристалну структуру, сачињену од sp^2 хибридозованих атома угљеника који граде кристалите сличне графиту распоређене насумично и спојене унакрсним везама угљеника (енг. *carbon cross-links*). Овакав начин повезивања ствара празан међупростор између кристалита који заједно са прорезима унутар самих кристалита даје високо порозну структуру [17].

Према *IUPAC* препоруци [29] поре се на основу димензија пречника могу класификовати у три основне групе: микропоре (<2 nm), мезопоре (2-50 nm) и макропоре (>50 nm). Микропоре се даље могу поделити на супермикропоре (0,7-2 nm) и ултрамикропоре (<0,7 nm). На слици 2 илустрован је изглед пора.

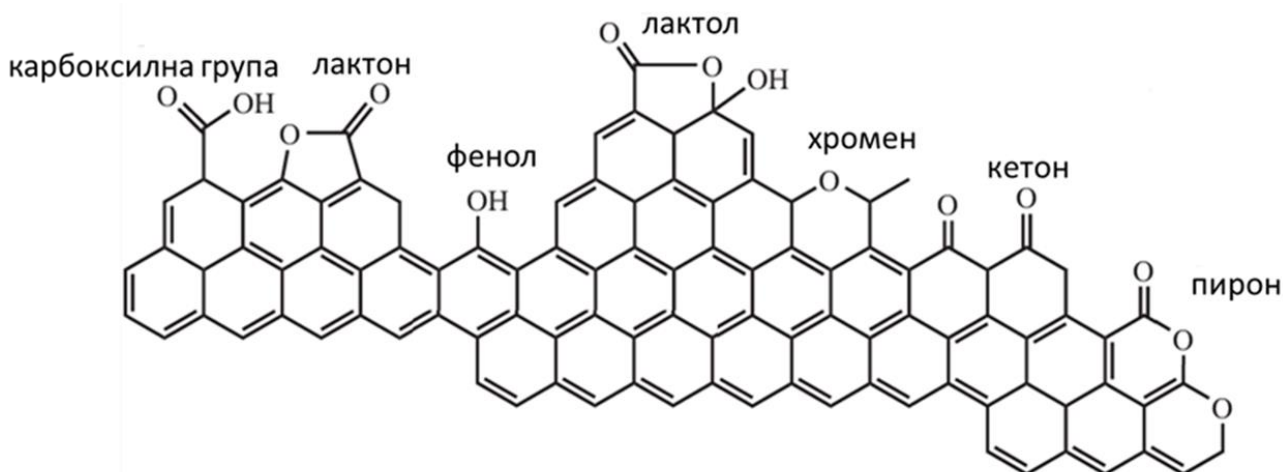


Слика 2. Класификација пора према величинама

Микропоре чине 90 – 95% укупне површине активних угљеника и у њима се одвија најзначајнији део адсорпције малих молекула из гасне фазе [17]. Међутим, мезопоре и макропоре имају важну улогу у процесу адсорпције јер служе као пролаз којим се адсорбат транспортује до микропора. Расподела величина пора је важан параметар за адсорпцију јер директно утиче на брзину дифузије адсорбата до места адсорпције. Уопштено, за адсорпцију гасова пожељни су микропорозни материјали, док је за адсорпцију из раствора неопходна и добро развијена мезо- и макропорозност.

Велика специфична површина активних угљеника, која може достићи вредност и до $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, је једно од кључних својстава за његове адсорпционе примене. Важно је напоменути да специфична површина материјала није нужно пропорционална његовом капацитету адсорпције. Постоји могућност да ширина пора буде мања од димензија молекула адсорбата или да облик пора не дозвољава молекулима адсорбата да продру до микропора [17]. Према томе, доступност пора, односно њихова међусобна повезаност изузетно је важна за процес адсорпције.

Адсорпционе перформансе АУМ зависе од природе и количине функционалних група на површини материјала. Атоми угљеника који се налазе на рубним деловима графенских равни су незасићени атоми, поседују неспарене електроне. На овим местима се обично везују хетероатоми при чему се стварају функционалне групе. Најзаступљеније су групе које садрже кисеоник. Оне настају у реакцији са кисеоником али и са другим гасовима, као што су озон, азот-оксид, угљен-диоксид или са оксидационим растворима као што су азотна киселина, водоник пероксид итд [17]. На слици 3 су приказани најважнији типови кисеоничних функционалних група које могу бити присутне на површини активног угљеника.



Слика 3. Функционалне групе на површини активног угљеничног материјала, прилагођено из [30].

Поред најчешће заступљених кисеоничних група, у великој мери су присутне групе са водоником. Азотне групе су присутне уколико прекурсор садржи азот или се третира азотним једињењем, као што је амонијак или уреа [31]. Фосфорне групе обично настају карбонизацијом прекурсора у присуству фосфорних једињења, најчешће фосфорне киселине [31].

Значај површинских група произилази из чињенице да њихово присуство има велики утицај на интеракције активног угљеника са различитим адсорбатима. Функционалне групе имају два главна ефекта. Један је модификација хидрофобног/хидрофилног карактера угљеника. Угљенични материјали су генерално хидрофобне природе, али присуство површинских група које садрже кисеоник повећава хидрофилност, јер се ствара могућност формирања водоничних веза са атомима кисеоника на површини материјала. Други важан ефекат површинских група је њихов утицај на киселост или базност материјала. Активни

угљеници су по природи амфотерни, односно имају кисела и базна места која коегзистирају на њиховој површини. Функционалне групе као што су карбоксилна, хидроксилна, лактонска понашаће се као киселе ако је рН медијума већа од pK_a дате групе [17].

Поред текстуралних карактеристика једно од важнијих својстава угљеничних материјала је и величина честица. Класификација угљеничних адсорбенса заснована на величини честица дели их на активни угаљ у праху и гранулама. Осим тога постоје и други специјални облици, као што су влакна (активна угљенична влакна), монолитне структуре, угљенични филмови итд [17].

Активни угаљ у праху има величину честица до 100 μm , најчешће око 15-25 μm . Обично се користи у системима у којима растворак може имати проблем са дифузијом до активних места и где би време потребно за достизање равнотеже било огромно ако би се користио грануларни облик материјала [17].

Грануларни активни угљеник има средњу величину честица између 1 и 5 mm. Обично се користи у колони са фиксираним слојем адсорбенса. Погодан је за адсорпцију гасова [17].

Активна угљенична влакна се добијају карбонизацијом и активацијом различитих органских влакана, као што су фенолна смола, полиакрилнитрил (ПАН), вискоза, полиамидна влакна, лигноцелулозни материјали [32]. Користе се као адсорбенси, суперкондензатори и за складиштење гасова. У односу на друге облике АУМ, активна угљенична влакна имају лако доступне микропоре на површини влакна што олакшава дифузију раствора и омогућава брзу кинетику адсорпције [32,33].

2.1.2.2 Синтеза активних угљеничних материјала

У принципу, било који чврст материјал са високим садржајем угљеника може се користити као сировина за производњу активног угљеника. Угаљ, лигнит, кокс, дрво, лигноцелулозна биомаса итд. су јефтине материјали са високим садржајем угљеника и ниским садржајем неорганских материја, па су погодни прекурсори активног угљеника [27]. Одабиром врсте прекурсора, услова синтезе и активације материјала утиче се на коначна својства материјала, као што су порозност и хемијска реактивност површине, од којих директно зависи могућност примене добијених АУМ. Синтеза активних угљеника укључује предтретман сировине, карбонизацију прекурсора и процес активације.

Предтретман обухвата испирање прекурсора водом или киселином како би се уклониле нечистоће и смањила количина неорганских материја које би заостале у материјалу. Затим следи уситњавање и просејавање сировине до одговарајуће величине честица [9].

Карбонизација је процес термичке деградације прекурсора у инертној атмосфери. Високе температуре (400-900°C) разлажу органске молекуле прекурсора, при чему се издвајају неугљеничне компоненте (водоник, кисеоник, азот) у виду влаге, органских молекула ниске молекулске масе и гасовитог водоника [16,25]. Добијени производ је крут угљенични скелет, састављен од ароматичних структура које се одликују вишим садржајем угљеника у односу на прекурсор [16]. Угљенични скелет се састоји од неуређених графитних кристалита који су међусобно насумично повезани, а међупростор између кристалита чини поре [9,17]. Поре настале током карбонизације су малог дијаметра, често затворене или испуњене катранским остацима и захтевају активацију како би се даље развиле [16]. На својства добијених угљеничних материјала најзначајнији утицај има температура карбонизације, затим брзина загревања и време.

Процес којим се развија постојећа порозност или ствара нови порозни систем назива се активација. У зависности од врсте активације, она се може спровести пре или после карбонизације. Процеси активације могу се груписати у физичке (термичке) и хемијске.

У процесу физичке активације производ карбонизације се доводи у контакт са оксидационим средством (водена пара, угљен-диоксид или ваздух) на високим температурама (600–1200 °C)[34]. Ови гасови реагују са атомима угљеника и уклањају део масе унутрашње површинске структуре у почетним микропорама, стварајући добро развијен микропорозни материјал. Унутрашње блокиране микропоре постају доступне и међусобно повезане. У производњи активног угљеника најчешће се користе активација воденом паром и угљен-диоксидом јер обично развијају хијерархијску порозност [34].

Хемијска активација се изводи тако што се сировина прво импрегнира са хемијским средством, а затим се карбонизује на температурама од 450–900 °C [34]. Најчешће коришћени реагенси су цинк-хлорид, фосфорна киселина и калијум-хидроксид. Хемијски агенс интерагује са прекурсором тако да фаворизује реакције дехидратације у односу на деполимеризацију прекурсора и на тај начин смањује формирање испарљивих једињења и катрана, што коначно као резултат даје већи принос материјала [35]. За разлику од физичке активације која подразумева два темичка третмана, у случају хемијске активације, поступак се изводи у једном кораку. Односно, порозност се развија истовремено са трансформацијама које настају при термичкој обради у инертној атмосфери. Хемијски активиран угљенични материјал има добро развијену микропорозност и повећан принос [16,28,36]. Применом обе методе, физичке и хемијске активације, истовремено или узастопно могуће је синтетисати активни угљеник са одговарајућом расподелом порозности и већим приносом [16].

Хидротермалана карбонизација се изводи на нижим температурама (150-250°C) у води под притиском у аутоклаву. Третман биомасе у хидротермалним условима олакшава интеракцију између прекурсора и растварача резултујући настанком угљеничног материјала [21]. Како би се побољшања порозност материјала могуће је користити хидротермалну карбонизацију пре пиролизе [32].

2.1.2.3 Методе физичко-хемијске карактеризације активних угљеничних материјала

У циљу утврђивања својстава од којих зависи адсорпциона способност, а тиме и област примене АУМ неопходна је њихова детаљна физичкохемијска карактеризација. Осим тога карактеризација омогућава успостављање корелације својстава АУМ са примењеним методама синтезе и модификације. Карактеризација АУМ подразумева испитивање њихових морфолошких и текстуалних својстава (као што су величина пора, расподела величина пора, специфична површина, величина честица) затим површинске хемије (одређивање функционалних група, хемијског састава, површинско наелектрисање), одређивање кристалне структуре и степена неуређености (присуство дефеката).

Морфологија површине активног угљеника испитује се сканирајућом електронском микроскопијом (СЕМ, енг. *Scanning electron microscopy, SEM*). Добијени микрографи дају увид у морфолошке промене материјала настале као резултат конверзије прекурсора у АУМ. На активном угљенику веће порозности могуће је уочити поре, док глатке површине карактеришу мање порозне материјале. СЕМ даје увид у локалну микроструктуру материјала. Применом СЕМ технике у комбинацији са енергетски дисперзивном спектроскопијом рендгенског зрачења (ЕДС, енг. *energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX*) може се одредити елементарни састав површине узорка.

Порозна текстура угљеничних материјала испитује се помоћу изотерми адсорпције гасова (обично азота или угљен-диоксида) на ниским температурама. Добијене изотерме дају информације о специфичној површини материјала, запремини пора и расподели величина пора. На основу облика изотерме, који је према *IUPAC*-у класификована у шест типова, могуће је утврдити који тип пора је доминантан у испитиваном систему. Специфична површина се израчунава на основу Брауер, Емет и Телер (БЕТ, енг. *Brunauer–Emmett–Teller, BET*) теорије.

Укупна запремина пора се израчунава из количине адсорбованог азота при релативним притиску близу 1 ($p/p^0 = 0,99$). Док се расподела величина пора може израчунати применом различитих поступака, као што су Барет-Џојнер-Халенда (енг. *Barrett-Joyner-Halenda*), Хорват-Кавазо (енг. *Horvath-Kawazoe*) или теорије функционалне густине (енг. *Density-functional theory, DFT*) [16].

Фуријеова инфрацрвена спектроскопија (ФТИЦ) и температурно програмирана десорпција (енг. *Temperature-programmed desorption, TPD*) су технике којима се обично идентификују функционалне групе на површини материјала, док се за њихову квантификацију традиционално користи Боехмова (енг. *Boehm*) титрација [16]. Развој напредних техника као што су фотоелектронска спектроскопија (енг. *X-ray photoelectron spectroscopy, XPS*) или спектрометрија губитка енергије електрона (енг. *electron energy-loss spectroscopy EELS*) омогућио је добијање тачних информација о локалном хемијском саставу, типу везивања и стању хибридизације [16].

Анализом раманског спектра угљеничних материјала добијају се информације о присуству дефеката у структури материјала. Угљенични материјали имају карактеристичан рамански спектар, са две траке, такозвану графитну — *G* траку и траку изазвану неуређеношћу (енг. *disorder*) — *D* траку. Положај ових трака и однос њихових интензитета пружа информације о степену уређености структуре [11].

2.1.2.4 Активни угљенични материјали изведени из биомасе и њихова примена у заштити животне средине

Методe синтезе активних угљеника као прекурсоре у највећој мери користе угаљ, лигнит и тресет чија налазишта су ограничена. У циљу смањења трошкова производње и замене прекурсора еколошки и економски прихватљивим, последњих деценија истраживања су усмерена ка употреби обновљивих ресурса, попут биомасе или отпада богатог угљеником за производњу активних угљеника.

Биомаса је природни нефосилни материјал пореклом од живих организама и чине је биљке и биљни и животињски отпад. Садржај угљеника у сувом остатку биомасе је између 45-50% што је чини погодним прекурсором за синтезу активног угљеника [21].

Главне предности АУМ изведених из биомасе су то што они по својој природи поседују јединствену порозну структуру, затим биомаса садржи кисеоник, азот, калијум и друге елементе који се могу инкорпорирати у структуру материјала као хетероатоми што омогућава стварање додатних активних места. Расподела величина пора и специфична површина могу се ефикасно подесити коришћењем различитих средстава за импрегнацију и температура карбонизације [21,34].

Значајан број истраживања је фокусиран на синтезу активних угљеничних влакана из лигноцелулозне биомасе [16,32,34,36,37]. Лигноцелулозни материјали су полимери сачињени од целулозе, хемицелулозе, лигнина и пектина. Целулоза, главна компонента зидова биљних ћелија, је највише заступљено органско једнићење на планети. Неке од предности примене целулозе као прекурсора активних угљеничних влакана су ниска цена, висока чистоћа (мали удео алкалних метала), једноставна производња, доступност и обновљивост [38].

Велики број истраживања се бави угљеничним адсорбенсима изведеним из пољопривредног отпада, као што су коштице маслине [39], љуска пиринча [40], љуска кокоса [41], стабљика банане [40]. Такође, истраживања су фокусирана на синтезу угљеничних материјала из биомасе пореклом из индустријског отпада, као на пример из лигнина [42] (индустрија папира), тара гуме [43] (прехранбена индустрија), пиљевина [44] (дрвна индустрија).

Активни угљенични материјали изведени из биомасе су ефикасни адсорбенси различитих загађивача, на пример, метала [23,45], пестицида [46], боја [47], лекова [22], испарљивих органских загађивача [15], такође могу се применити за сепарацију гасова [48], хемодијализу [49], за складиштење енергије и гасова [21,34,50].

2.2 Пестициди

Пестициди су супстанце или смеше супстанци намењене за одбијање, уништавање или сузбијање било које врсте штеточина или корова. Примена пестицида у пољопривреди обезбеђује стабилне, висококвалитетне и јефтине залихе хране. Уколико би се примена пестицида искључила из производње предвиђа се да би губитак пољопривредних усева био око 50% [51,52]. Данас се у свету користи више од 3,5 милиона тона пестицида годишње [53] у облику преко 1000 формулација [52]. Највише се примењују у пољопривреди (око 85% светске производње), такође се користе у заштити јавног здравља ради контроле преносилаца болести (комарци, крпељи, глодари) и за сузбијање нежељеног растиња у парковима и баштама. Осим тога имају различите примене у домаћинству и јавним установама као што су контрола штеточина (мрави, бубашвабе, муве, термити, мишеви, буве), заштита дрвета, папира, паковања за храну и слично [54].

Осим директног утицаја на циљне врсте учестала примена пестицида резултира њиховом акумулацијом у животној средини, храни и води. Ова акумулација пестицида представља озбиљну опасност и за нециљане организме, укључујући и људе. Акутна или хронична изложеност људи одређеним пестицидима изазива широк спектар патолошких стања, почев од астме, анксиозности, депресије, тешких неуролошких поремећаја, хормонских поремећаја, па чак и рака [3,54]. Због тога је важно пратити концентрације пестицида у животној средини, али још значајније је користити различите стратегије ремедијације за њихово уклањање из животне средине и смањити ризик од изложености нециљаних врста и људи.

2.2.1 Класификација пестицида

Пестициди се могу класификовати према различитим критеријумима као што су хемијска структура, намена, начин деловања и токсичност [54]. Активни састојци већине пестицида су или органски – садрже угљеник, или неоргански – бакар-сулфат, гвожђе-сулфат, бакар, креч, сумпор итд. Органски пестициди су сложеније хемијске структуре и мање растворни у води у поређењу са неорганским. Органски пестициди могу се поделити на природене (произведени из природних извора) и синтетске (вештачки произведени хемијском синтезом) [54]. Према хемијској класи којој припадају синтетски пестициди се сврставају у групе: органохлориди, органофосфати, карбамати и пиретроиди [51]. У зависности од намене, односно циљне групе штеточина, пестициди се категоришу као инсектициди, фунгициди, хербициди итд. Фунгициди су се примењују за контролу раста гљивица. Митициди, инсектициди и хербициди се користе за сузбијање гриња, инсекта и корова. Инсектициди су дизајнирани за ефикасну контролу инсеката, путем продирања у њихов организам након директног контакта са кожом, оралним уносом или респираторним путем. Хербициди се користе за уништавање биљака, а то се постиже директним контактом и/или апсорпцијом кроз лишће, стабљике и корење. Неке врсте пестицида након што их биљка апсорбује доспевају до ткива која нису била третирана, чиме се омогућава контрола инсекта и гљивица чак и у незахваћеним деловима биљке [54].

Упркос бројним предностима, пестициди су једна од највише токсичних и најстабилнијих супстанци које се биоакумулирају у животној средини. У табели 1. приказана је класификација пестицида према акутној токсичности за пацове након оралне или дермалне изложености пестицидима.

Табела 1. Класификација пестицида на основу токсичност према препоруци Светске здравствене организације [55]

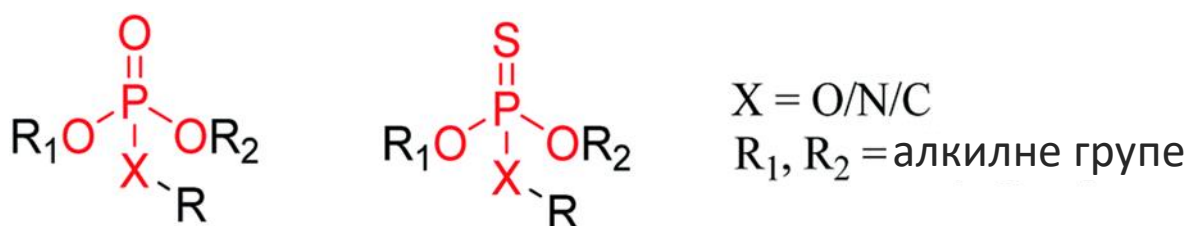
Класа	Токисчност	*LD ₅₀ за пацове /mg kg ⁻¹	
		орално	дермално
Ia	Екстремно опасни	<5	<50
Ib	Веома опасни	5-50	50-200
II	Умерено опасни	50-2000	200-2000
III	Благо опасни	>2000	>2000
U	Мало вероватно да ће изазвати акутну опасност	5000 и више	5000 и више

* Статистичка процена количине пестицида у mg по kg телесне масе потребне да се убије 50% велике популације тестираних животиња.

2.2.2 Органо-тиофосфатни пестициди

Органофосфатни пестициди су међу најчешће коришћеним једињењима за контролу штеточина у пољопривреди и домаћинствима [56]. Њихова употреба и даље расте због велике ефикасности, широког спектра деловања, нерезистентности циљаних врста и ниске цене [57]. Углавном се користе као инсектициди, фунгициди и хербициди и чине скоро 40% од укупно коришћених пестицида.

Према хемијској структури органофосфатни пестициди су естри или тиоли фосфорне киселине. Њихова главна карактеристика је да садрже атом фосфора двоструко везан са сумпором (тио- облик) или кисеоником (оксо-облик) (слика 4) [56,58]. Осим P=C или P=O везе, атом фосфора гради још три везе са различитим хемијским групама. Велика разноликост бочних група везаних за централни атом фосфора резултирала је постојањем око стотину комерцијално доступних органофосфатних пестицида [58]. У односу на тио-облике, оксо-облици су знатно токсичнији [59], па се као пестициди углавном користе тио-форме.



Слика 4. Структура органофосфатних пестицида оксо-форма (лево) и тио-форма (десно)

Механизам деловања, односно токсично дејство органо-тиофосфатних пестицида заснива се на ирверзибилној инхибицији ацетилхолинестеразе у нервном систему. Ацетилхолинестераза има кључну улогу у преносу нервних импулса са нервних влакана на ћелије глатких и скелетних мишића и унутар централног нервног система. Инхибиција ензима доводи до акумулације ацетилхолина на нервним завршецима што доводи до ометања неуротрансмисије. Типични симптоми акутног тровања су узнемиреност, главобоља, мишићна

слабост, хиперсаливација, несвестица, конфузија, конвулзија, такође може доћи до парализе врата, проксималних екстремитета и респираторних мишића и могуће смрти. Поред инхибиције ацетилхолинестеразе, постоје докази да ови пестициди изазивају оксидативни стрес стварањем слободних радикала кисеоника, што доводи до пероксидације липида и оштећења ДНК. Хронична изложеност малим дозама органо-тиофосфатних пестицида повезана је са различитим здравственим стањима укључујући неуролошке, метаболичке, ендокрине и репродуктивне поремећаје, рак. Неки од неуролошких симптома су анксиозност, депресија, проблеми са памћењем, инсомнија. Такође се сматра да изложеност органо-тиофосфатним пестицидима повећава ризик од Паркинсонове и Алцхајмерове болести. Бројана епидемиолошка истраживања повезала су изложеност пестицидима са настанком тумора [60].

2.2.3 Методе уклањања органо-тиофосфатних пестицида из животне средине

Од укупно примењене количине пестицида само око 0,1% се се депонује на циљаним врстама док се остатак акумулира у земљишту или улази у водене токове [61]. Под оптималним условима животне средине и утицајем микроба, хемијских или физичких агенаса органо-тиофосфатни пестициди се разграђују до производа који су више токсични од примарног пестицида [61]. До процеса разградње може доћи и током дезинфекције воде за пиће, при чему се услед оксидације награђују више токсични оксо- облици.

Због велике токсичности и утицаја на екосистем неопходно је њихово ефикасно уклањање из животне средине. У литератури су испитане различите хемијске, биолошке и физичке методе ремедијације органо-тиофосфатних пестицида.

Биоремедијација је јефтин и еколошки прихватљив приступ уклањања пестицида путем микробне деградације. Микроби (бактерије и гљиве) производе ензиме који могу да разграђују широк спектар ароматичних, хетероцикличних и алифатичних супстанци дајући као производ мање токсично или нетоксично једињење. Успешно уклањање органо-тиофосфатних пестицида микробиолошком деградацијом описано је у литератури [5]. На пример, сојеви бактерија *Achromobacter xylosoxidans* (ЈСр4) и *Ochrobactrum sp.* (ФСр) успешно разграђују 84% и 79% хлорпирифоса за 10 дана [62]. Док сој *Pseudomonas nitroreducens* (AR-3) показује високу ефикасност уклањања (97%) хлорпирифоса за 8 сати [63]. Постигнуто је 84% деградације малатиона у отпадној води помоћу микробне заједнице на алгама у којој је доминантан сој бактерије *Burkholderia* [64]. Резултати показују да биоремедијација има потенцијал за потпуно уклањање пестицида из воде и земљишта. Међутим, потребна су додатна истраживања како би се одредили оптимални услови за примену ове технике у пракси јер на процес биоремедијације утичу фактори као што су тип земљишта, температура, рН, концентрација микроба и пестицида. Такође, недовољно је испитан утицај међупроизвода деградације на околину.

Хемијске методе ремедијације подразумевају технике као што су преципитација, хемијска оксидација или редукција, јонска измена, електрохемијски процеси. Последњих година значајан број истраживања усмерен је на уклањање органо-тиофосфатних пестицида применом напредних оксидационих процеса (енг. *advanced oxidation processes, AOPs*) [4]. Напредни оксидациони процеси подразумевају *in situ* стварање јаким оксидационих радикала (H^+ , O_2^- , O_3^- , OH^+) који су способни да разграде и минерализују пестициде до угљен-диоксида, воде и неорганичких или мање токсичних једињења. У литератури [4] је описан значајан број процеса међу којима су најзначајнији УЉ/ H_2O_2 фотолиза, фотокатализа, Фентон оксидациони процес, гама зрачење, озонизација, електрохемијски процеси.

Физичке методе ремедијације подразумевају да се загађујуће супстанце уклањају без промене њихових биохемијских својстава. Неке од уобичајених метода за уклањање органо-тиофосфатних пестицида су мембранска филтрација и адсорпција. Мембранска филтрација се

доста користи у третману отпадних вода. Наномембране, са дијаметром пора од 10^{-2} до 10^{-3} μm су погодне за уклањање бактерија, вируса и великих органских молекула. На пример, применом комерцијалне полиамидне наномембране постигнуто је уклањање 85% диметоата из раствора концентрације 20 mg dm^{-3} [65], диазинон је ефикасно уклоњен помоћу синтетисане композитне полиамидне наномембране [66], док је глифосат концентрације 500 mg dm^{-3} уклоњен из слане воде са ефикасношћу од 90% са полиетарсулфон ултрафилтрационом мембраном [67]. Адсорпција је једноставна и јефтина метода ремедијације отпадних вода. Подразумева акумулацију загађујућих супстанци на природним или синтетичким адсорбенсима путем различитих физичких или хемијских интеракција. За адсорпцију органо-тиофосфатних пестицида испитан је велики број различитих адсорбенаса од природног отпада, полимера, угљеничних материјала до минералних супстанци. Различити наноматеријали (метални оксиди, металне наночестице, угљенични материјали, метал-органске мреже) су се показали као веома ефикасни у адсорпцији органо-тиофосфатних пестицида [6,56]. Значајна предност адсорпције у односу на хемијске и биолошке методе ремедијације је у томе што је што се не генеришу нове хемијске врсте, мање је осетљива на промене услова средине (Т и рН) и могућа је регенерације адсорбенаса, чиме се смањују трошкови.

2.3 Адсорпција на чврстој површини

Адсорпција је процес на граници фаза, који се дефинише као пораст концентрације једне или више хемијских врста (атома, молекула или јона) на граничној површини између две фазе, најчешће чврсте и течне или гасовите фазе. Адсорпција се догађа због привлачних сила површинских атома, молекула или јона чврсте фазе које нису уравнотежене, те теже да се уравнотеже привлачењем и задржавањем компоненти из суседне фазе са којом су у додиру. На тај начин долази до смањења слободне енергије површине чврсте фазе. Компонента која се акумулира на чврстој фази назива се адсорбат, док се фаза на чијој се површини одиграва адсорпција назива адсорбенс [68].

У зависности од врсте интеракција, адсорпција се класификује као физисорпција и хемисорпција. У процесима физисорпције укључене су Ван дер Валсове силе и то оријентационе (дипол-дипол, међу којима је и водонична веза), индукционе (дипол-индуковани дипол) и дисперзионе (Лондонове). Са друге стране, хемисорпција подразумева формирање јаких веза које по природи могу бити јонске или ковалентне. За разлику од физисорпције, хемисорпција је монослојна. По правилу физисорпција је реверзибилан процес, који се дешава на температурама нижим од тачке кључања адсорбоване супстанце. Хемисорпција се дешава и на вишим температурама и ретко је реверзибилна [56]. Под повољним условима оба процеса се могу одвијати истовремено [68].

Адсорпција пестицида из водених раствора се одвија у више корака, који се могу сумирати у транспорт пестицида кроз раствор, дифузију и интеракцију са површином адсорбенса. На поменуте процесе утичу различити параметри међу којима главну улогу имају однос чврсте и течне фазе (доза адсорбенса), природа адсорбата, време потребно за успостављање равнотеже, температура и рН раствора.

2.3.1 Ефикасност и капацитет адсорпције

Адсорпционе перформансе материјала обично се процењују на основу вредности ефикасности уклањања (%*EU*) и капацитета адсорпције (*q_i*) [6].

Ефикасност уклањања (%*EU*), односно проценат уклањања пестицида израчунава се једначином

$$\%EU = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

где су C_0 (mg dm^{-3}) почетна концентрација адсорбата пре адсорпције и C_e (mg dm^{-3}) финална концентрација након адсорпције. Ефикасност уклањања веома зависи од иницијалне концентрације пестицида и дозе адсорбенса, због чега често неосликава праве перформансе адсорбенса.

Капацитет адсорпције q_t (mol g^{-1} или mg g^{-1}) представља количину адсорбата везану по јединици масе адсорбенса. Израчунава се једначином,

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

где су V (dm^{-3}) запремина раствора и m (g) маса адсорбенса. Осим израчунавања директно из експерименталних података, теоријски капацитет адсорпције се често процењује на основу адсорпционих изотерми, најчешће на основу Лангмировог модела. Капацитет адсорпције зависи од температуре и рН, концентрације адсорбата и адсорбенса и карактеристика адсорбенса као што су величина честица, хемија површине и порозност.

2.3.2 Адсорпционе изотерме

Адсорпциона изотерма представља зависност између концентрације адсорбата на површини адсорбенса (q_e) и равнотежне концентрације адсорбата у раствору (C_e) на константној температури и под датим условима [56]. Може се изразити општом математичком функцијом:

$$q_e = f(C_e), T = \text{const.} \quad (3)$$

где је q_e (mol g^{-1} или mg g^{-1}) адсорбована количина супстанце по јединици масе адсорбенса, C_e (mol dm^{-3} или mg dm^{-3}) равнотежна моларна или масена концентрација адсорбата у раствору и T температура.

Адсорпциона изотерма даје информације о механизмима адсорпције као и процену капацитета адсорпције. Развијени су бројни теоријски и емпиријски модели изотерми [69].

Двопараметарски модели изотерми су математички једноставнији и највише примењивани за описивање адсорпције орнано-тифосфатних пестицида из воде. Адсорпција орнано-тифосфатних пестицида углавном се покорава Лангмировом и/или Фројндлиховом моделу [6]. Други модели, као што су Темкинов и Дубинин- Радушкевичев, се такође могу често наћи у литератури. У табели 2 дати су математички изрази поменутих изотерми.

Табела 2. Адсорпционе изотерме [69]

Изотерма	Нелинарна једначина	Линеаризован облик једначине	Број једначине
Лангмир	$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}}$	Лангмир 1 (4)
		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_{\max} C_e} + \frac{1}{q_{\max}}$	Лангмир 2 (5)
		$q_e = q_{\max} - \frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e}$	Лангмир 3 (6)
		$\frac{q_e}{C_e} = q_{\max} b - b q_e$	Лангмир 4 (7)
Фројндлих	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	(8)
Дубинин-Радушкевич	$q_e = q_{DR} \exp(-K_{DR} \epsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_{DR} - K_{DR} \epsilon^2$	(9)
Темкин	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	(10)

Параметри једначина у табели 2 су: q_e (mg g^{-1}) равнотежни адсорпциони капацитет, C_e (mg dm^{-3}) равнотежна концентрација адсорбата у раствору, K_f ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$) и n Фројндлихове константе, q_{\max} (mg g^{-1}) теоријски максимални адсорпциони капацитет монослоја, b ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) Лангмирова константа, A_T ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) Темкинова константа, b_T (kJ mol^{-1}) топлота адсорпције, q_{DR} максимални адсорпциони капацитет, K_{DR} ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) константа повезана са средњом слободном енергијом адсорпције по молу адсорбенса, E слободна енергија адсорпције по молу адсорбенса $E = (-2K_{DR})^{-1/2}$, $\epsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ где је R универзална гасна константа и T температура.

Лангмиров модел (једначина 4) је заснован на претпоставци монослојне адсорпције молекула гаса на енергетски хомогеној површини са фиксним бројем адсорпционих места и занемарљивом интеракцијом између адсорбованих молекула. Лангмирова изотерма добро описује хемисорпцију [69][6]. Максимални адсорпциони капацитет (q_{\max}) се често користи за процену адсорбенса и његово поређење са другим адсорбесима. Добија се из графика зависности $1/q_e$ од $1/C_e$ као одсечак праве. Из нагиба исте праве може се одредити Лангмирова константа b која указује на афинитет адсорбенса према датом адсорбату.

Фројндлихов емпиријски модел изотерме (једначина 8) описује реверзибилне и неидалне адсорпционе процесе. За разлику од Лангмировог модела овај модел није ограничен на формирање монослоја, већ описује вишеслојну адсорпцију у којој постоји интеракција адсорбованих молекула. Такође, Фројндлихов модел предвиђа енергетски хетерогену површину [69]. Фројндлихова константа n је бездимензиона величина која одражава енергетску хетерогеност површине адсорбенса. Изотерме са вредностима n мање од 1 се дефинишу као неповољне за адсорпцију, док уколико је n више од 1 адсорпција је фаворизирана. Када је $n=1$ адсорпција прати линеарну функцију. Параметар K_f познат као коефицијент адсорпције, повезан је са јачином интеракције између адсорбата и адсорбенса. Више вредности овог коефицијена указују на већи афинитет адсорбенса према датом адсорбату [69]. Константе K_f и n се израчунавају из одсечка и нагиба линеарне зависности $\ln q_e$ од $\ln C_e$, респективно. Недостатак Фројндлихове изотерме је што са порастом концентрације адсорбата не показује

сатурацију или граничну вредност адсорпције, што је у супротности са експерименталним резултатима. Због тога овим моделом не може се израчунати максимални адсорпциони капацитет.

Дубинин-Радушкевичев модел (једначина 9) изведен је за опис адсорпције гасова и пара на микропорозним адсорбентима, међутим у литератури се често примењује и за адсорпцију из раствора. Овај семи-емпиријски модел претпоставља вишеслојну адсорпцију, која укључује Ван дер Валсове силе и може се применити на процесе физичке адсорпције [69]. Обично се примењује како би се проценио тип адсорпције. Уколико су вредности израчунате енергије адсорпције ниже од 8 kJmol^{-1} , доминантан је процес физисорпције, док вредности веше од 8 kJmol^{-1} описују хемисорпцију. Константе q_{DR} и K_{DR} добијају се из одсечка и нагиба са графика зависности q_e од E^2 , респективно.

Темкинова изотерма (једначина 10) заснива се на претпоставци да се топлота адсорпције линеарно смањује са порастом степена покривености адсорбента адсорбатом. Такође, модел подразумева равномерну расподелу енергије везивања молекула на површини адсорбента. Цртањем зависности qe од $\ln Ce$ могу се добити константе A_T и b_T . Константа A_T се односи на интеракције адсорбата и адсорбента, док је b_T повезана са топлотом адсорпције [69].

2.3.3 Термодинамика адсорпционих процеса

Термодинамика адсорпције проучава термалне процесе, укључујући промене у енталпији, ентропији и слободној Гибсовој енергији током интеракције адсорбата и адсорбента [7]. Термодинамички параметри процеса адсорпције могу се израчунати помоћу експерименталних података добијених на различитим температурама користећи једначине:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \quad (11)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (12)$$

где је ΔG^0 (J) промена стандардне Гибсове слободне енергије, R ($8,314 \text{ J Kmol}^{-1}$) универзална гасна константа, T (K) температура, K^0 (без димензија) стандардна константа равнотеже. За израчунавање стандардне Гибсове слободне енергије често се уместо стандардне константе равнотеже користи Лангмирова константа b . Међутим, за разлику од стандардне константе равнотеже, параметар b има димензије због чега се мора кориговати. Један од начина израчунавања константе равнотеже из Лангмирове константе предложен од стране Жоуа (Zhou) [70] дат је једначином:

$$K = b \cdot 10^3 \cdot M \cdot C \quad (13)$$

где је b ($\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$) параметар из Лангмирове изотерме, M (g mol^{-1}) моларна маса адсорбата и C ($55,5 \text{ mol dm}^{-3}$) концентрација воде у воденом раствору.

Термодинамички параметри дају информације о природи адсорпције и спонтаности процеса. Вредности $\Delta G^0 < 0$ указују на спонтан процес адсорпције. Негативне вредности ΔH^0 сугеришу да је адсорпција егзотермна. Вредности ΔH^0 више од -40 kJ mol^{-1} карактеристичне су за физисорпцију. Негативне вредности ΔS^0 указују на смањење неуређености на граници фаза између адсорбата и површине адсорбента [6].

2.3.4 Кинетика адсорпционих процеса

Процеси адсорпције, посебно они који се изводе на порозним адсорбенсима, захтевају одређено време за постизање равнотеже, због постојања отпора преноса масе. Раст количине адсорбоване супстанце са временом даје кинетику адсорпције. Дифузија кроз спољашњу површину честице и унутрашњу порозност контролишу брзину адсорпције у порозним чврстим материјалима [8].

Адсорпција се одвија у четири узастопна корака: (1) дифузија адсорбата из течне фазе до хидродинамичког граничног слоја који окружује честицу адсорбенса (2) дифузија кроз хидродинамички слој до спољне површине адсорбенса (дифузија кроз филм или екстерна дифузија) (3) дифузија кроз унутрашњу порозност честица адсорбенса (интрачестична дифузија или унутрашња дифузија) и (4) енергетска интеракција између адсорбата и адсорпционих места [8].

Брзина адсорпције је одређена најспоријим кораком. Први и четврти корак су обично веома брзи, па брзина адсорпције зависи или од дифузије кроз филм или кроз поре честице. Уколико повећање брзине мешања повећава брзину адсорпције кинетика процеса контролисана је дифузијом кроз филм. Насупрот томе, величина честица адсорбенса утиче и на дифузију кроз филм и на интрачестичну дифузију [8].

Кинетичке криве адсорпције $q_t=f(t)$, добијају се праћењем промене концентрације адсорбата са временом, у одређеној запремини са познатом масом адсорбенса. Фитовање кинетичке криве различитим кинетичким моделима адсорпције омогућава одређивање реда и константе брзине реакције. Модел интрачестичне дифузије, и модели псеудо-првог и псеудо-другог реда су најчешће коришћени за описивање кинетике адсорпције органских једињења као што су органо-тиофосфатни пестициди.

Модел интрачестичне дифузије предвиђа да, уколико је дифузија ограничавајући корак процеса, капацитет адсорпције опада са квадратним кореном времена. Овај модел може се представити једначином [8]:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (11)$$

где q_t (mg g^{-1}) адсорбована количина адсорбата у времену t , k_i брзина дифузије ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$) и C (mg g^{-1}) константа повезана са дебљином дифузионог слоја. Уколико се на графику зависности q_t од t добије права која пролази кроз координатни почетак онда је дифузија ограничавајући корак у процесу адсорпције. У супротном, поред интерчестичне дифузије постоје и други кораци који контролишу процес адсорпције.

Модели адсорпционих реакција описују адсорпцију као јединствени феномен, за разлику од дифузионих модела. Најчешће коришћени су модели псеудо-првог и псеудо-другог реда и Еловичева једначина.

Модел псеудо-првог реда описан је једначином

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (12)$$

где је q_t и q_e (mg g^{-1}) адсорбована количина адсорбата у времену t и у равнотежном стању, редом, k_1 (min^{-1}) константа брзине псеудо-првог реда. Након интеграције и постављања почетних услова $q_t=0$ за $t=0$ и $q_t=q_t$ за $t=t$, добија се једначина:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (13)$$

која се линеарно може представити изразом:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (14)$$

Уколико је график зависности $\ln(q_e - q_t)$ од t линеаран, модел је примењив и из нагиба и одсечка могу се одредити константа брзине k_1 и q_e , респективно. Из вредности k_1 може се израчунати полувреме адсорпције ($t_{1/2}$) према једначини:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (15)$$

Полувреме адсорпције представља време које је потребно да се постигне половина максималног адсорпционог капацитета адсорбента на испитивани адсорбенс.

Модел псеудо-другог реда може се изразити једначином:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (16)$$

где је q_t и q_e (mg g^{-1}) адсорбована количина адсорбата у времену t и у равнотежном стању, редом, k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) константа брзине псеудо-другог реда. Након интеграције и постављања почетних услова $q_t=0$ за $t=0$ и $q_t=q_t$ за $t=t$, добија се једначина:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (17)$$

Која се може представити у више линеарних форми:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (18)$$

$$q_t = q_e - \frac{1}{k_2 q_e} \frac{q_t}{t} \quad (19)$$

$$\frac{q_t}{t} = k_2 q_e^2 + k_2 q_e q_t \quad (20)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{1}{t} \quad (21)$$

Еловичев модел је описан једначином:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (22)$$

где је α ($\text{mg min}^{-1} \text{g}^{-1}$) константа повезана са брзином хемисорпције, β (g mg^{-1}) константа повезана са покривеношћу површине. Ако се претпостави да је $\alpha\beta t \gg 1$ и поставе почетни услови $q_t=0$ за $t=0$ и $q_t=q_t$ за $t=t$, решење једначине може се представити изразом:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (23)$$

Из нагиба праве зависност q_t од $\ln t$ може се добити β , док се α може израчунати из нагиба исте праве када је позната вредност β [6].

3. ЦИЉ РАДА

Циљ докторске дисертације је испитивање утицаја својстава активних угљеничних материјала изведених из вискозних влакана и органо-тиофосфатних пестицида на ефикасност адсорпције пестицида из воде.

Специфични циљеви су:

- Синтеза серије угљеничних материјала из вискозних влакана импрегнираних диамонијум-хидрогенфосфатом и активираних у струји угљен-диоксида;
- Карактеризација добијених материјала применом различитих експерименталних техника: СЕМ, раманске и ФТИЦ спектроскопије, и физосорпције азота на температури течног азота (БЕТ анализе површине материјала);
- Испитивање адсорпције одабраних органо-тиофосфатних пестицида на синтетисане материјале (Одређивање ефикасности адсорпције пестицида у стационарним и динамичким условима применом течне хроматографије ултра високих перформанси (УПЛЦ). Одређивање оптималних услова адсорпције варирањем оперативних параметра: почетне концентрације пестицида, дозе адсорбенса и времена контакта. Анализа експерименталних резултата кинетичким и равнотежним моделима адсорпције);
- Повезивање својстава испитиваних адсорбенаса и органо-тиофосфатних пестицида са ефикасношћу адсорпције пестицида из воде применом модела вишеструке линеарне регресије;
- Тестирање примене активних угљеничних влакана за адсорпцију органо-тиофосфатних пестицида из реалних узорака воде у стационарним и динамичким условима;
- Праћење смањења токсичности узорака воде мерењем активности ензима ацетилхолинестеразе пре и након третмана;
- Регенерација одабраног адсорбенса термичким третманом.

4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

4.1 Материјали

4.1.1 Активна угљенична влакна

У испитивањима у оквиру ове тезе као адсорбенси коришћени су активни угљенични материјали изведени из вискозних влакана, синтетисани у Аустрији (*Wood K plus - Kompetenzzentrum Holz*).

Вискозна влакна (1,7 dtex, 38 mm) су сушена 24 h на 90 °C, а затим импрегнирана 15 минута растворима диамонијум-хидрогенфосфата (ДАХФ) различитих концентрација. Концентрације раствора ДАХФ у дејонизованој води су варирале од 0 до 10%. Након импрегнације влакна су центрифугирана 15 минута, а затим сушена 24 сата на 90 °C. Након тога, влакна су карбонизована у коморној пећи (*HTK8, Gero*, Немачка) у атмосфери азота. Брзина загревања била је 1,0 °C min⁻¹. Након достизања температуре од 850 °C, температура је одржавана константном 20 минута. Добијена карбонизована влакна су активирани у ротационој пећи на 870 °C током 165 минута у струји угљен-диоксида (80 dm³ h⁻¹). Синтетисана активна угљенична влакна коришћена су без додатног испирања. Узорци су означени са ДАХФ-Х, где Х означава концентрацију ДАХФ коришћену у кораку импрегнације.

4.1.2 Хемикалије

Као адсорбати у овој докторској дисертацији коришћени су орвано-тиофосфатни пестициди: диметоат (О,О-диметил-S-метилкарбамоилметил-фосфодитиоат), малатион (диетил-(диметокитиофосфорилтио) сукцинат) и хлорпирифос (О,О-диетил-О-(3,5,6-трихлор-2пиридинил)-фосфотиоат), чистоће <98%, произвођача *Pestinal, Sigma-Aldrich*. Основни раствори пестицида концентрације 1×10⁻¹ mol dm⁻³ припремљени су растварањем одговарајуће количине стандарда пестицида у етанолу и чувани на ниској температури. Радни раствори пестицида прављени су свакодневно разблаживањем основних етанолних раствора у дејонизованој води.

Остале хемикалије коришћене у експерименталном раду су: етанол (C₂H₅OH) 96% и ацетонитрил (CH₃CN) HPLC квалитета произвођача *J.T. Baker*, ацетилхолинестераза (*AChE*) из електричне јегуље, специфичне активности 288 IU mg⁻¹, ацетилхолинјодид (*AChI*), 5,5'-дитио-бис-(2-нитробензоева) кисеина (*DTNB*) и натијум додецил сулфат (NaC₁₂H₂₅SO₄) произвођача *Sigma Aldrich* и клаијумхидроген-фосфат (K₂HPO₄·3H₂O) произвођача *Merck*, хелијум (He, 99,999%) произвођача *Messer*.

4.2 Методе

4.2.1 Карактеризација активних угљеничних влакана

4.2.1.1 Анализа морфологије и хемијског састава материјала

Морфологија површине активних угљеничних влакана анализирана је коришћењем сканирајућег електронског микроскопа *PhenomProX (Thermo Fisher Scientific)* са уређајем за енергетски дисперзивну рендгенску спектроскопију (ЕДС). Микрографије узорка су снимане при убрзавајућем напону од 10 kV са увећањем 1000, 2000 и 5000 пута. Хемијски састав материјала одређен је ЕДС анализом као средња вредност мерења у четири различите тачке. Осим тога урађено је мапирање расподеле хемијских елемената на одређеним сегментима влакана. ЕДС мерења изведена су при убрзавајућем напону од 15 kV.

4.2.1.2 Анализа текстуалних својстава материјала

Специфична површина и порозност синтетисаних узорка анализирана је помоћу изотермалне адсорпције азота на температури течног азота (-196 °C) у аутоматском волуметријском анализатору сорпције (*Autosorb-iQ, Anton Paar QuantaTec Inc*). Пре анализе узорци су дегазирани 2 сата на 200 °C. Применом БЕТ методе и теорије функционалне нелокалне густине (*NLDFT*) израчунате су специфичне површине $S_{\text{вeт}}$ и расподеле величина пора, респективно. Укупна запремина пора процењена је на основу запремине адсорбованог течног азота при релативном притиску $p/p^0 = 0,99$.

4.2.1.3 Спектроскопска анализа

Рамански спектри узорка снимљени су *DXR Raman microscope (Thermo Fisher Scientific)*. Узорци су побуђени диодним ласером екситационе таласне дужине 532 nm, снаге 2 и 8 mW фокусиране на тачку од 2,1 μm на површини узорка. Спектар је добијен као просек три мерења на различитим тачкама на сваком узорку (10 експозиција по 10 s, по позицији).

ФТИЦ спектри узорка су снимљени на Nicolet iS20 FT-IR спектрофотометру (*Thermo Fisher Scientific*). Узорци су спрашени, затим дисперговани у KBr и компресовани у пастиле. Спектри су снимани у опсегу од 4000 до 500 cm^{-1} , са 64 скенирања и резолуцијом 4 cm^{-1} . Базна линија је аутоматски коригована (полином реда 2, број итерација 20) помоћу софтвера *OMNIC (Thermo Fisher Scientific)*.

4.2.2 Адсорпција

4.2.2.1 Адсорпција у стационарним условима

Испитана је ефикасност активних угљеничних влакана за уклањање одабраних органо-тиофосфатних пестицида из водених раствора. Направљене су суспензије испитиваних адсорбенса концентрације 2 g dm^{-3} тако што су одмерене одговарајуће количине материјала и додате у 50 cm^3 50% раствора етанола. Направљени су радни раствори диметоата, хлорпирифоса и малатиона концентрација од 1×10^{-5} до $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Добијени раствори пестицида и суспензије материјала су помешани у односу 1:1, чиме су додатно разблажени до финалних концентрација адсорбенса од 1 g dm^{-3} и пестицида у распону од $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ до $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Смеше су остављене да се мешају у орбиталној мешалици (*Orbital shaker-Incubator Grant-bio ES-20*) жељени временски период, на одговарајућој температури. Након истека времена инкубације, суспензије су филтриране кроз најлонски филтер (величина пора $0,22 \mu\text{m}$, дијаметар 13mm , *KX Syringe Filter, Kinesis*) и припремљене за хроматографску анализу. Концентрација адсорбованог пестицида, C_{ads} , одређена је из разлике почетне концентрације и концентрације преосталог пестицида након адсорпције. Контролни експерименти су изведени на идентичан начин, али без угљеничних адсорбенса, како би се избегао утицај евентуалне деградације пестицида у временским оквирима описаних експеримената.

Да би се испитао утицај различитих радних параметара и пронашли оптимални услови за процес адсорпције варирани су маса адсорбенса, почетна концентрација пестицида и време контакта.

4.2.2.2 Адсорпција у динамичким условима

За испитивање адсорпције у динамичким условима модификован је комерцијални мембрански најлонски филтер (величина пора $0,22 \mu\text{m}$, дијаметар 13mm , *KX Syringe Filter, Kinesis*,) тако да садржи слој адсорбенса. Модификације је изведена тако што је одређена количина материјала ресуспендована у $1,5 \text{ cm}^3$ дејонизоване воде и убризгана у комерцијални филтер. Затим је растварач (вода) уклоњена из филтера коришћењем компримованог ваздуха. Раствор пестицида је убризган кроз модификован филтер брзином 1 cm^3 у минути. Филтрат је подвргнут УПЛЦ анализи да би се одредила концентрација пестицида. Контролни експеримент изведен је са немодификованим филтером.

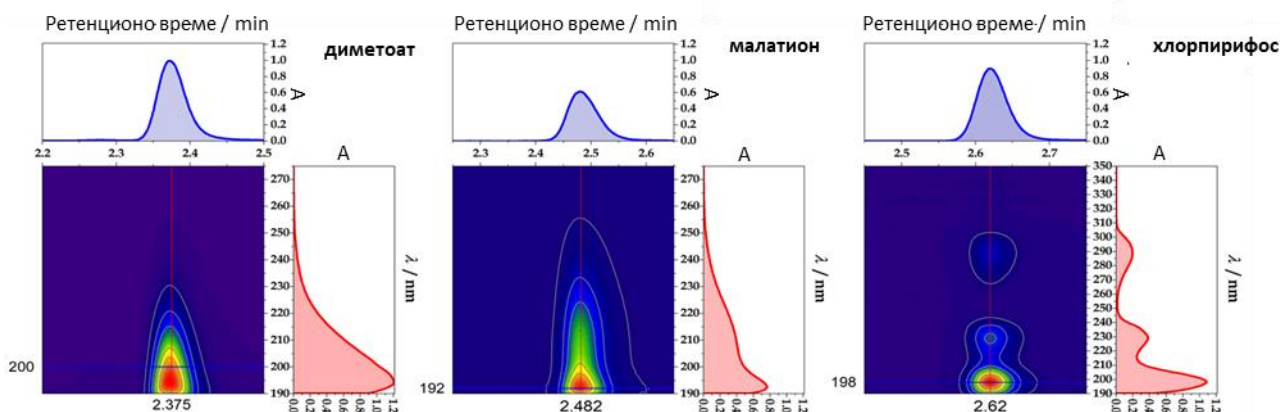
4.2.3 Анализа органо-тиофосфатних пестицида течним хроматографом ултра високих перформанси

Концентрација органо-тиофосфатних пестицида у води праћена је применом течне хроматографије ултра високих перформанси (УПЛЦ; енг. *Ultra performance liquid chromatography, UPLC*). Коришћен је *Waters ACQUITY UPLC* систем, са детектором фотодиодног низа (ПДА) и аутоматским узоркивачем. Рад уређаја контролисан је Empower 2.0 софтвером. Анализе су урађене користећи *ACQUITY UPLC™ BEH C18* колону ($1,7 \mu\text{m}$, $100 \text{ mm} \times 2,1 \text{ mm}$ *Waters*) под изократским условима са мобилном фазом А која се састоји од 10 %

ацетонитрила у води, и мобилном фазом Б, која је била чист ацетонитрил. Брзина протока елуента била је $0,2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, а ињекциона запремина узорка $5 \text{ }\mu\text{L}$. Састав мобилне фазе и ретенционо време за сва три пестицида, под истим експерименталним условима приказани су у табели 3. На слици 5 приказани су реперезентативни хроматограми и Уљ-Вид спектри (добијени помоћу ПДА детектора).

Табела 3. Експериментални детаљи за УПЛЦ анализу диметоата, малатиона и хлорпирифоса. Мобилна фаза А састоји се од 10% ацетонитрила у води, док је мобилна фаза Б чист ацетонитрил. (РВ-ретенционо време; ГД- граница детекције)

пестицид	Састав мобилне фазе		λ /nm	РВ / min	ГД /mol dm ⁻³
	А	Б			
Диметоат	90	10	200	2,375	1×10^{-8}
Малатион	40	60	205	2,482	5×10^{-8}
Хлорпирифос	20	80	205	2,620	4×10^{-8}



Слика 5. ПДА сигнали за диметоат, малатион и хлорпирифос, са екстрахованим хроматограмом и Уљ спектром на ретенционом времену, под условима датим у табели 3 и концентрацији пестицида $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

4.2.4 Одрђивање активности ацетилхолинестеразе (*AChE*)

За мерење активности ацетилхолинестеразе у узорцима воде коришћена је модификована Елманова метода. Експерименти су изведени излагањем 2,5 IU комерцијално пречишћеног ензима из електричне јегуље растворима пестицида пре и након контакта са адсорбенсима. Утврђено је да ова концентрација ензима даје оптималан спектрофотометријски сигнал и била је константна у свим експериментима. Раствор ензима и пестицида је инкубиран у укупној запремини од $0,650 \text{ cm}^3$ на $37 \text{ }^\circ\text{C}$ у 50 mM фосфатном пуферу (pH 8,0). Затим је започета ензимска реакција додавањем ацетилхолин-јодида. Као хромогени реагенс коришћен је *DTNB*. После 8 минута, реакција је засунављена додавањем 10% натријум-додецилсулфата. Током реакције, тиохолин рагује са *DTNB* и формира обојени 5-тио-2-нитробензоат, чија се апсорпција (А) мери на таласној дужини од 412 nm . Токсичност узорка третиране воде је квантификована преко инхибиције *AChE* која се израчунава једначином:

$$AChE \text{ Inhibicija} / \% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (23)$$

где A_0 и A представљају измерену апсорбацију контроле (без пестицида) и ону измерену након излагања раствору датог органо-тиофосфатног пестицида.

4.2.5 Регенерација адсорбенса

Регенерација адсорбенса постигнута је загревањем на 550°C у атмосфери хелијума, при брзини загревања од $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Након достизања финалне температуре адсорбент је природно охлађен. Анализа ТГ-ДТ (термогравиметрија - диференцијална термичка анализа) изведена је при брзини загревања од $10^\circ\text{C min}^{-1}$ до 500°C , уз проток хелијума брзином од 75 ml min^{-1} , користећи уређај за термоанализу *TA Instruments Model SDT 2960*. ФТИЦ спектроскопија узорка са адсорбованим диметоатом и након регенерације изведена је као што је описано у одељку 4.2.1.3. Мерења адсорпције на регенерисаном адсорбенту изведена је како је објашњено у одељку 4.2.2.1.

4.2.6 Остала опрема

Хемикалије су одмераване аналитичком (*Sartorius 2632*) и техничком (*Mettler*) вагом, а течни узорци аутоматским пипетама (*Eppendorf Research*) запремине од 10 до $1000 \mu\text{m}^3$. Суспензије АУМ прављене су помоћу ултразвучног купатила (*Ultrasonic cleaners UD35S – 0,7 L*). Узорци су мешани вртложним миксером (*LLG-uniTEXERlabware*) или мешани и термостатирани у орбиталном шејкеру (*Orbital shaker-Incubator Grant-bio ES-20*). Центрифуга (*Mini Spin PLUS, EPPENDORF*) је коришћена за одвајање чврсте и течне фазе. рН суспензија АУМ одређена је рН метаром *Consart C830 multi-parametar analyser*. Дејонизована вода добијена је коришћењем *PuriteSelect Fusion* уређаја.

5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У оквиру ове тезе синтетисани су угљенични материјали процесом карбонизације биомасе претходно третиране са диамонијум-хидрогенфосфатом (ДАХФ). Добијени материјали су детаљно окарактерисани помоћу различитих физичко-хемијских техника, а затим је испитана њихова способност да адсорбују одабране органо-тиофосфатне пестициде (диметоат, малатион и хлорпирифос) из воде. Добијени резултати приказани су у овом поглављу.

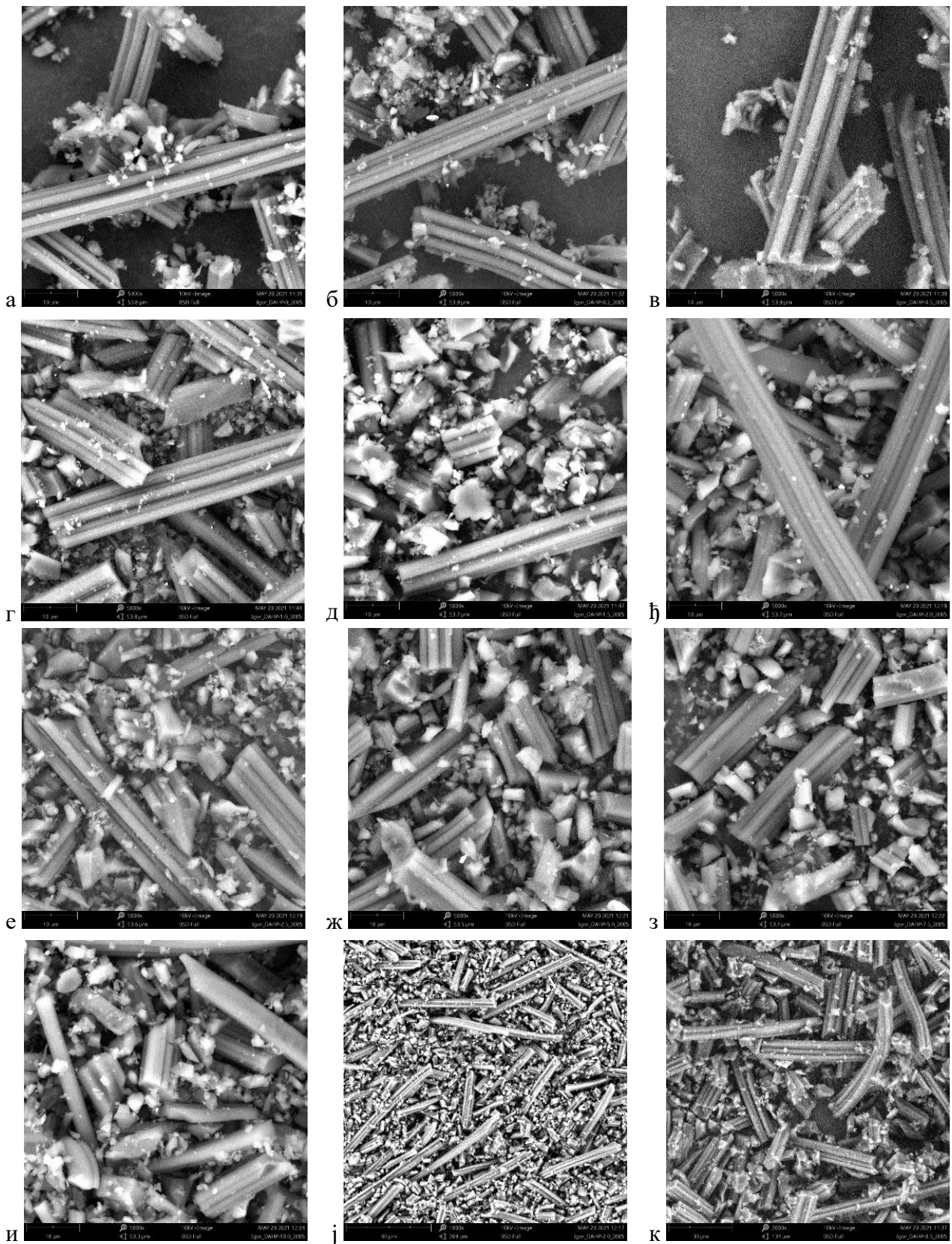
5.1 Карактеризација синтетисаних материјала

5.1.1 Морфологија и хемијски састав површине материјала

Вискозна влакана су након сушења импрегнирана различитим концентрацијама диамонијумхидроген-фосфата (ДАХФ), затим карбонизована и активирана. Добијени угљенични материјали су означени са ДАХФ- X , где X ($X=0$ до 10%) представља тежински удео ДАХФ који је коришћен у кораку импрегнације током синтезе активираних угљеничних влакана.

Како би се испитале морфолошке карактеристике добијених материјала узорци су након млевења подвргнути СЕМ анализи. На основу добијених СЕМ микрографија (слика б) утврђено је да је морфологија свих добијених узорака иста и да је задржана влакнаста микроструктура прекурсора. Влакна су пречника око 8 μm , веома глатке површине са пуно уздужних жљебова. Оваква морфологија је карактеристична за активне угљенике изведене из вискозних влакана [36,71]. Средство за импрегнацију није имало никаквог утицаја на морфологију.

Током млевења влакна су се делимично разбила на делове различитих дужина, што се јасно види при увећању од 1000 и 2000 пута (слике бј и бк). Ситни остаци који се виде на СЕМ микрографијама су резултат процеса млевења и имају исти елементарни састав као и веће честице. Формирање ситних честица је вероватно последица природних нехомогености у прекурору, које су довеле до локалних разлика у механичким својствима током процеса карбонизације и активације.



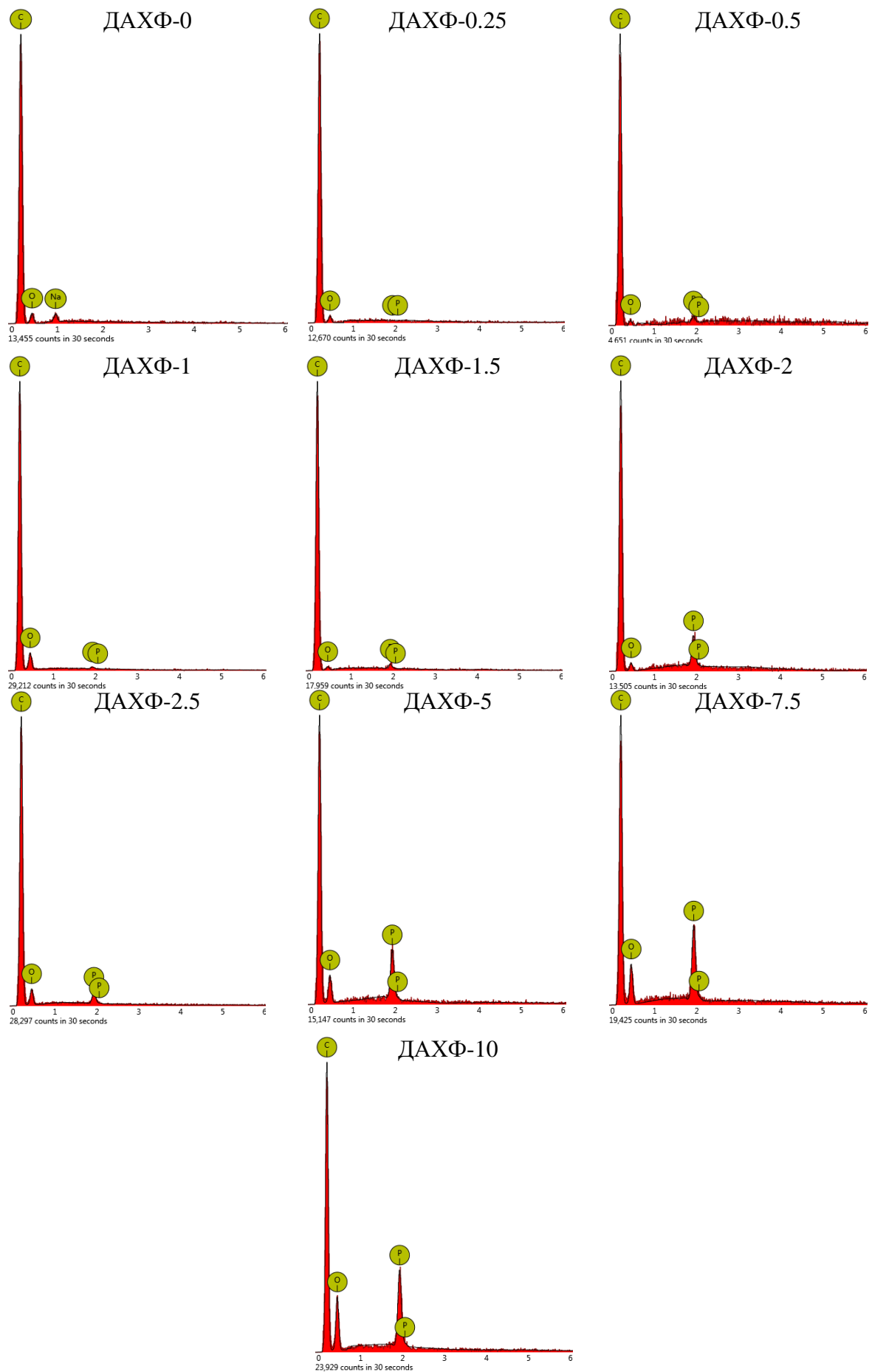
Слика 6. СЕМ микрографије активних угљеничних влакана а) ДАХФ-0, б) ДАХФ-0.25, в) ДАХФ-0.5, г) ДАХФ-1, д) ДАХФ-1.5, е) ДАХФ-2, ж) ДАХФ-2.5, з) ДАХФ-5, и) ДАХФ-7.5, и) ДАХФ-10; од а) до и) увећање 5000 пута, скала је 10 μm ж) ДАХФ-2 са увећањем 1000 пута, скала је 80 μm и к) ДАХФ-0.5 са увећањем 2000 пута, скала је 30 μm .

Хемијски састав проучаваних активних угљеничних влакана одређен је снимањем ЕДС спектра. Резултати сумирани у табели 4 су добијени као просечна вредност четири мерења у различитим тачкама на сваком узорку, док су на слици 7 приказани репрезентативни спектри. Узорак активног угљеника који који није третиран са ДАХФ показује висок садржај угљеника (92,4 ат.%) уз кисеоник (7,5 ат.%). За разлику од морфологије, хемијски састав активних угљеничних влакана је измењен током процеса импрегнације. Наиме, добијени резултати показују да је поред доминантно заступљених угљеника и кисеоника у узорцима присутан и фосфор, што је последица импрегнације са ДАХФ. Може се приметити да са повећањем концентрације раствора за импрегнацију расте релативни садржај фосфора (од 0,02 ат.% за ДАХФ-0.25 до 1,90 ат.% за ДАХФ-10) и кисеоника (од 7,6 ат.% за ДАХФ-0 до 19,7 ат.% за ДАХФ-10) док садржај угљеника опада (до 77,8 ат.% за ДАХФ-10). Уочени тренд пораста фосфора и кисеоника дуж серије је у сагласности са раније објављеном синтезом активних угљеничних влакана импрегнираних раствором ДАХФ [72], међутим релативни садржај кисеоника је знатно већи од оног објављеног у литератури. Ово може бити последица употребе лепљиве траке која се користи за лепљење праха на СЕМ носач, а која садржи велики проценат кисеоника. Овај ефекат је константан за све узорке. Према томе, резултате ЕДС анализе треба сматрати индикативним за тренд елементарног састава, а не узимати их као апсолутне вредности.

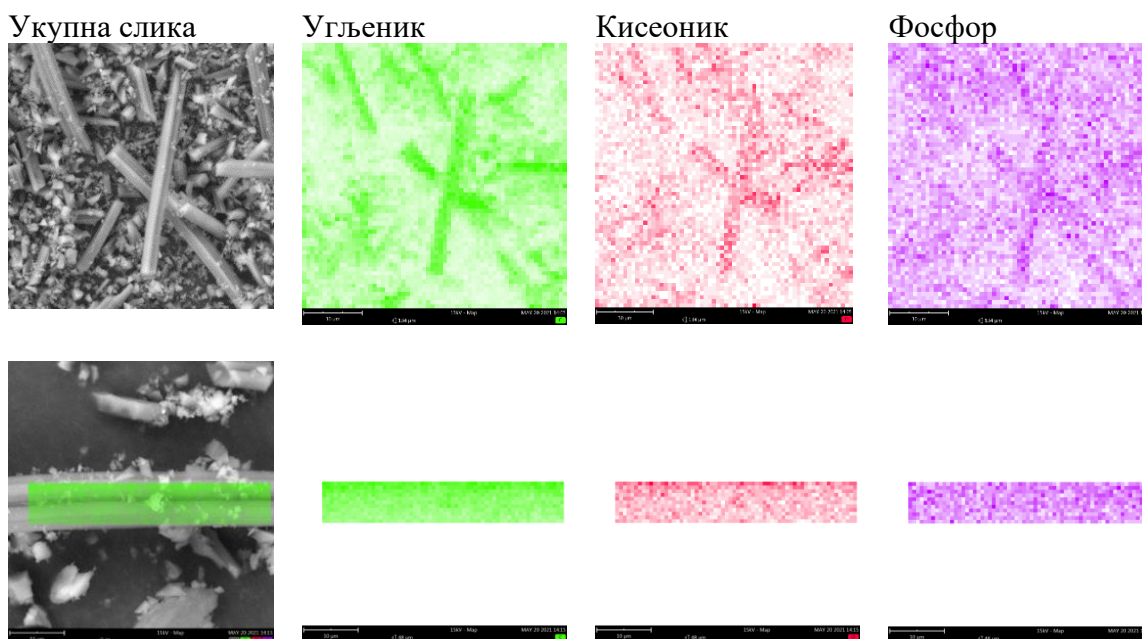
Табела 4. Елементарни састав активних угљеничних влакана добијен ЕДС анализом

Узорак	Угљеник		Кисеоник		Фосфор	
	ат.%	Δ (ат.%)	ат.%	Δ (ат.%)	ат.%	Δ (ат.%)
ДАХФ-0	92,4	2,1	7,6	2,0	-	-
ДАХФ-0.25	91,6	3,5	8,4	3,5	0,02	0,02
ДАХФ-0.5	93,6	2,3	6,2	2,2	0,18	0,10
ДАХФ-1	87,9	1,3	12,0	1,3	0,11	0,04
ДАХФ-1.5	93,9	1,9	5,9	1,9	0,28	0,07
ДАХФ-2	91,3	2,0	7,7	2,3	0,91	0,29
ДАХФ-2.5	87,9	2,0	11,4	2,2	0,65	0,30
ДАХФ-5	85,6	2,5	13,1	2,7	1,32	0,34
ДАХФ-7.5	82,2	2,2	16,1	2,3	1,78	0,13
ДАХФ-10	77,8	5,0	19,7	5,3	1,90	0,64

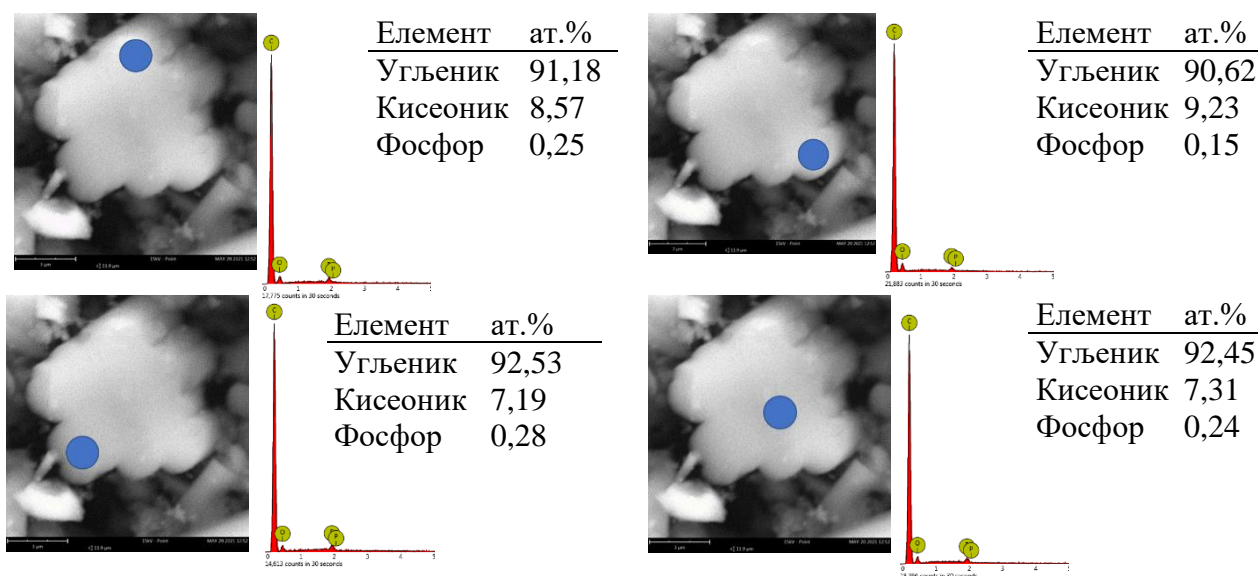
Важно је напоменути да су расподеле угљеника, кисеоника и фосфора биле прилично уједначене у узорцима, као што се види из ЕДС мапирања под малим увећањем и мапирањем на појединачним влакнима (слика 8). Такође је уочено да се инкорпорирање фосфора не примећује само на површини већ и у унутрашњем делу активних угљеничних влакана, јер је ЕДС спектар потврдио присуство фосфора на попречном пресеку узорка (слика 9). Ово указује да је ДАХФ ушао у поре перкурсора вискозних влакана током корака импрегнације што је резултирало уградњом фосфора кроз целу запремину активних угљеничних влакана на површини микро- и мезопора. Треба напоменути да је систем пора некарбонизованих вискозних влакана углавном слабо развијен, достиже само неколико m^2g^{-1} са доминантним микропорама [71], али очигледно омогућава продор ДАХФ из раствора у унутрашњост влакана.



Слика 7. ЕДС спектри активних угљеничних влакана



Слика 8. ЕДС мапирање узорка ДАХФ-2.5

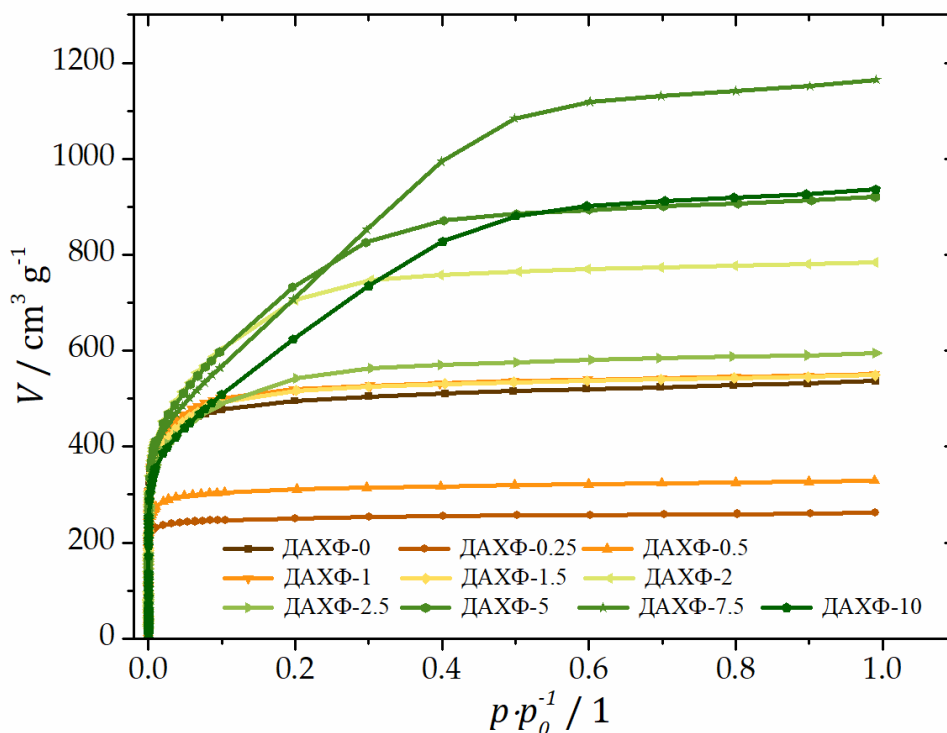


Слика 9. ЕДС анализа попречног пресека влакна узорка ДАХФ-1.5 (скала је 1 μ m)

5.1.2 Текстурална својства материјала – Специфична површина и порозност активних угљеничних материјала изведених из вискозних влакана

За одређивање текстуралних карактеристика адсорбенса коришћена је метода адсорпције азота на температури -196 °C. Према *IUPAC* класификацији [29] облици добијених изотерми (слика 10) одговарају типу 1, који се повезује са микропорозним материјалима. На присуство значајне количине микропора указује нагли пораст изотерми при ниским релативним притисцима ($p/p^0 < 0,01$) који је присутан код свих узорака. Међутим, са повећањем концентрације ДАХФ уочава се све већи позитивни нагиб у области релативних притисака

$0,01 < p/p^0 < 0,4$ који је карактеристичан за мезопорозне материјале и сугерише да веће концентрације ипрегнационог средства развијају систем мезопора.

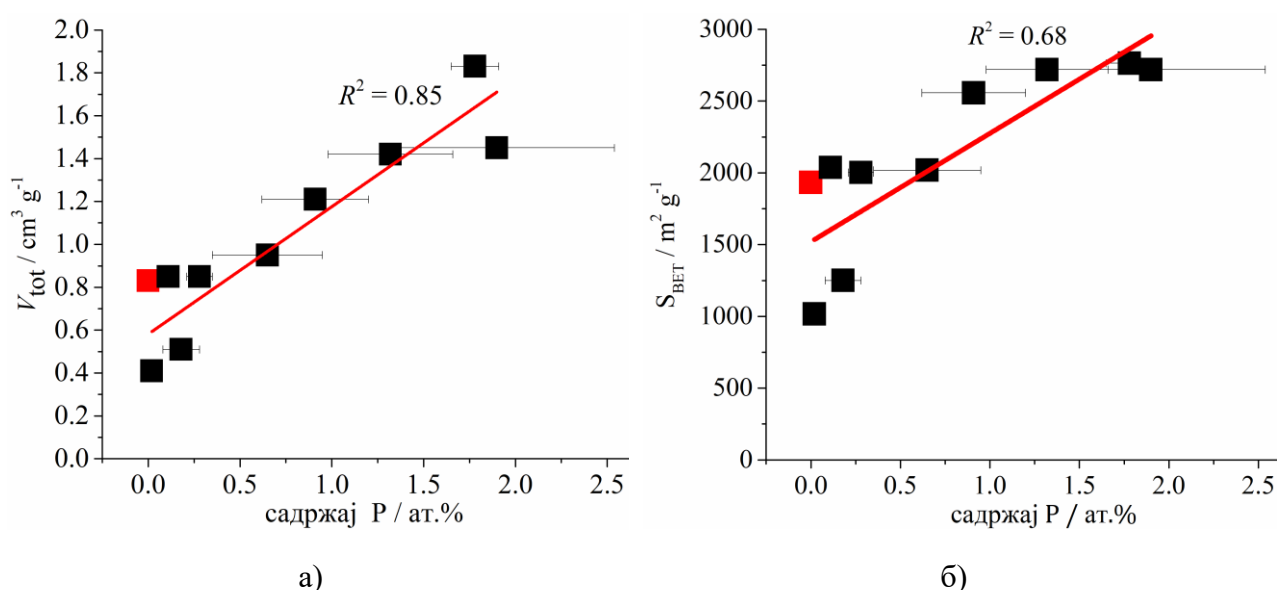


Слика 10. N₂ адсорпционе изотерме активних угљеничних влакана

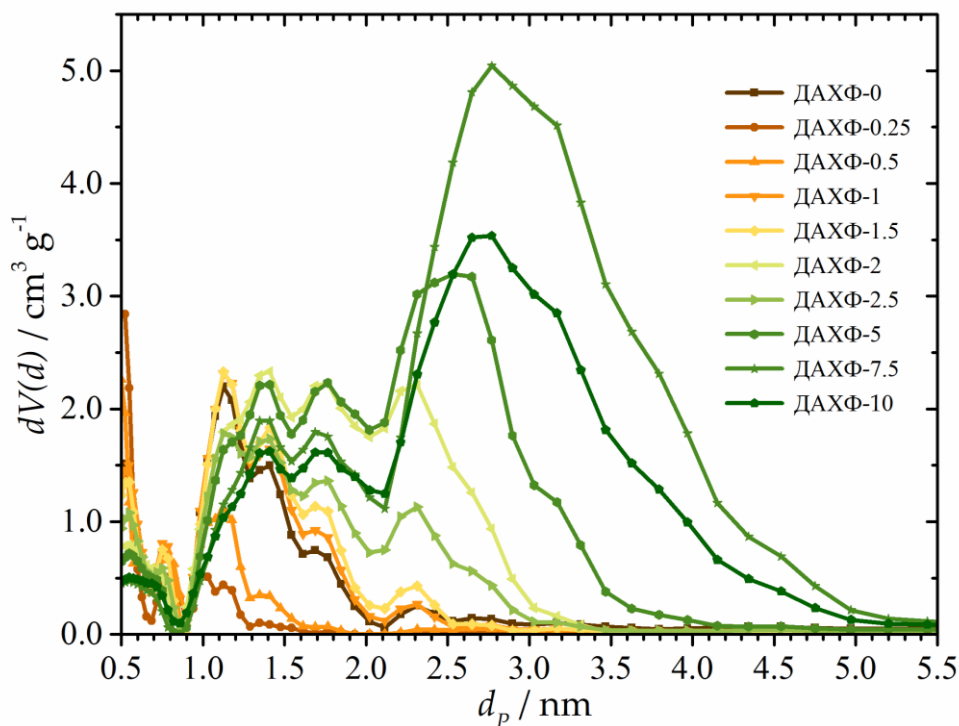
Применом БЕТ методе из изотерми адсорпције азота израчунате су специфичне површине (S_{BET}). Укупна запремина пора (V_{tot}) процењена је из количине адсорбованог течног азота при релативним притиску $p/p^0=0,99$. Из резултата приказаних у табели 5 уочава се да први узорак у серији који садржи фосфор има знатно мању специфичну површину у поређењу са активним угљеничним материјалом произведеним без импрегнације. Међутим, са даљим повећањем концентрације ДАХФ повећавају се S_{BET} и V_{tot} . Узорак ДАХФ-2 показује нешто веће вредности специфичне површине и укупне запремине и могао би се сматрати изузетком, али према резултатима ЕДС анализе, овај узорак такође садржи већи удео фосфора уграђеног у структуру. Може се приметити да постоји прилично добра корелација између V_{tot} и S_{BET} и садржаја фосфора у узорцима (слика 11). Са графика приказаних на слици 11 се види да повећање V_{tot} релативно добро прати линеарни тренд са одређеним расипањем, док се S_{BET} брже повећава са повећањем садржаја фосфора, посебно на крају серије где S_{BET} достиже око $2700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Ово је изазвано тиме што је повећање садржаја фосфора довело до померања расподеле величине пора од доминантно микропорозних ка мезопорозним (слика 12). Дакле, повећање садржаја фосфора (и садржаја кисеоника истовремено) резултирало је постепеним повећањем величине пора.

Табела 5. Текстурална својства активних угљеничних влакана

	$S_{BET} / m^2 g^{-1}$	$V_{tot} / cm^3 g^{-1}$
ДАХФ-0	1932	0,83
ДАХФ-0.25	1016	0,41
ДАХФ-0.5	1250	0,51
ДАХФ-1	2037	0,85
ДАХФ-1.5	2002	0,85
ДАХФ-2	2556	1,21
ДАХФ-2.5	2018	0,95
ДАХФ-5	2718	1,42
ДАХФ-7.5	2763	1,83
ДАХФ-10	2718	1,45

Слика 11. а) Корелација између V_{tot} и садржаја фосфора, б) корелација између S_{BET} и садржаја фосфора; црвени квадрат означава узорак ДАХФ-0

На графику расподеле величина пора (слика 12) уочљиво је да се са повећањем концентрације средства за импрегнацију величина пора помера од микро- ка мезопорама. Међутим, овај налаз се не може приписати само утицају ДАХФ, јер је раније у литератури [73] показано да након карбонизације вискозних влакана, која су импрегнирана са 4% раствором ДАХФ, S_{BET} достиже максимум од $292 m^2 g^{-1}$, а материјал је доминантно микропорозан. Систем мезопора се развио тек након активације са CO_2 , а специфична површина се повећала на $2245 m^2 g^{-1}$. Истовремено, мезопоре се нису развиле када су активна угљенична влакна добијена из вискозних влакана импрегнираних амонијум сулфатом. Дакле, повећање величине пора је последица комбинованог ефеката импрегнације са ДАХФ и активације са CO_2 . Такође, у истом истраживању [73] када су материјали само активирани са CO_2 развијен је само систем микропора, као и у случају карбонизованих вискозних влакана која нису импрегнирана (ДАХФ-0, слика 12). Добијени резултати показују да је ДАХФ поред промене елементарног састава утицао и на расподелу величина пора испитиваних материјала. Дакле, материјали импрегнирани са већом концентрацијом ДАХФ су доминантно мезопорозни са великом запремином пора.



Слика 12. Расподела величина пора активних угљеничних влакана

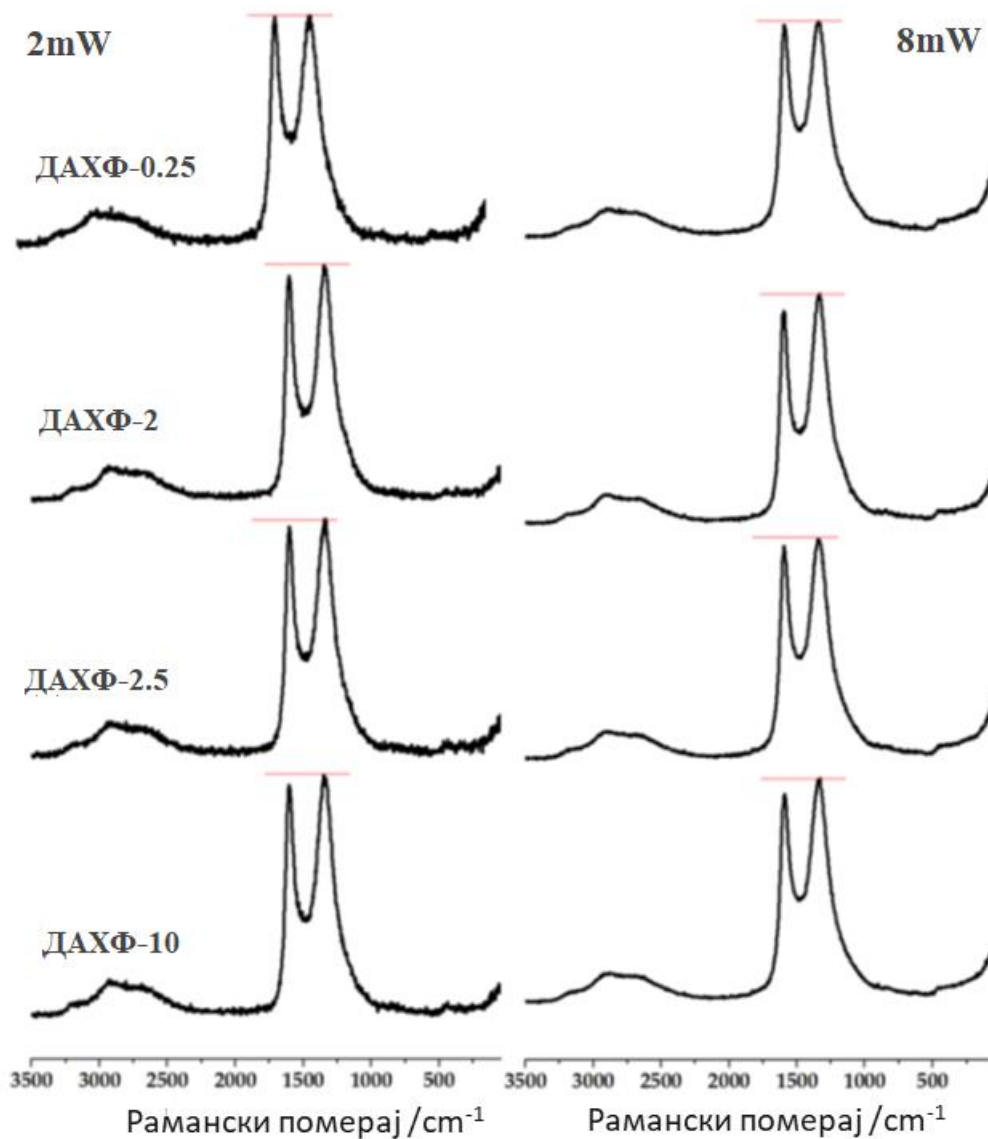
5.1.3 Спектроскопска анализа

5.1.3.1 Раманска спектроскопија

Раманска спектроскопија као стандардна, неструктивна техника за испитивање структурних промена насталих током карбонизације [11,38], примењена је за даљу карактеризацију активних угљеничних влакана. Рамански спектри испитиваних узорка, снимљени са две снаге ласера, приказане су на слици 13. Упркос различитим хемијским саставима узорка, није уочено да се снимљени спектри значајно разликују. Код свих узорка јасно се уочававају две карактеристичне траке, широка D трака позиционирана на око 1340 cm^{-1} и G трака на око 1580 cm^{-1} . G трака (графитна трака) потиче од вибрација веза sp^2 хибридованих атома угљеника у прстену у идеалној графитној равни [74]. Присуство D траке се повезује са структурном неуређеношћу јер потиче од вибрација угљеничног прстена које се појављују у нарушеној структури графита, односно у близини дефекта или на граници графитног домена [11,75]. Показало се да интензитет D траке у односу на G траку расте са концентрацијом дефеката, тако да се однос интензитета I_D/I_G често користи за процену степена неуређености структуре угљеничних материјала. Узорци са већом вредношћу I_D/I_G имају мање уређену структуру, односно нижи степен графитизације [11]. Због преклапања трака, пре одређивања вредности I_D/I_G односа неопходна је деконволуција Раманског спектра [75].

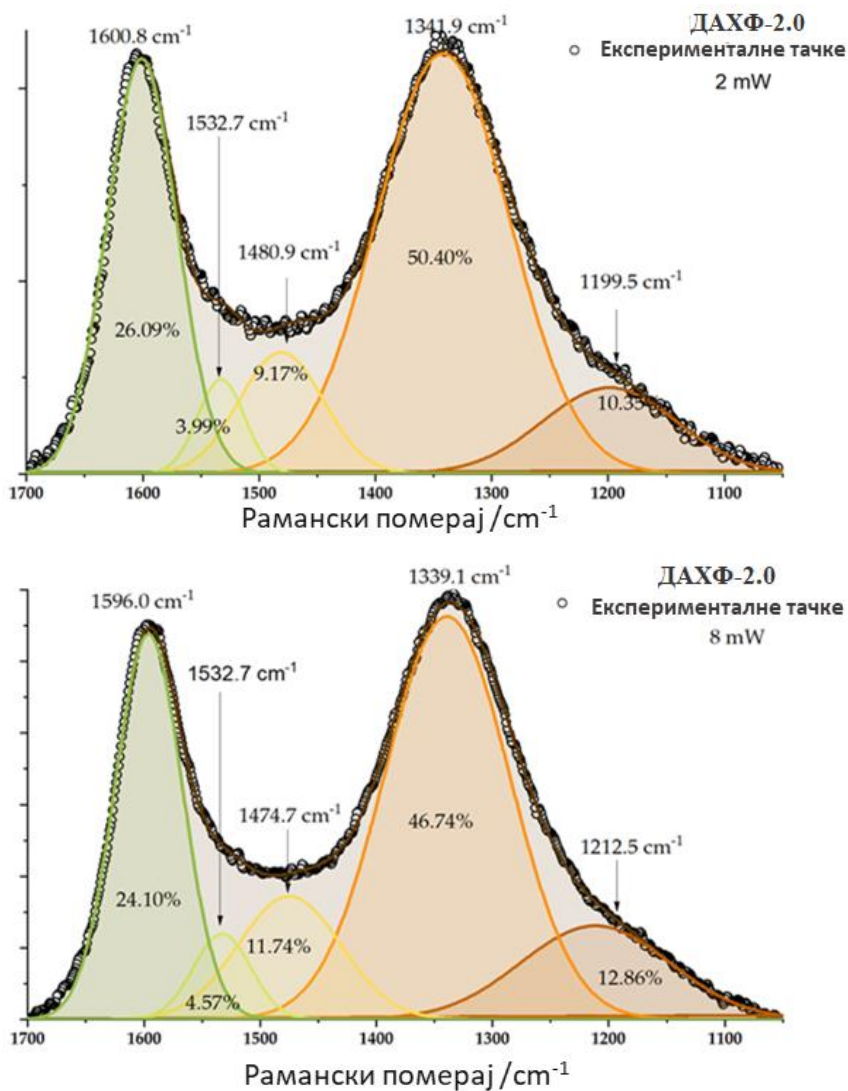
На слици 14 приказан је деконволуиран Рамански спектар за узорак ДАХФ-2.0. Поред примарне D траке, уочавају се још три мода вибрација која су повезана са неуређеном графитном структуром. Наиме, $D2$ трака позиционирана на око 1532 cm^{-1} , која потиче од неуређености графитне решетке, затим $D3$ трака са пиком на око 1480 cm^{-1} , приписана аморфној угљеничној фракцији и $D4$ трака, на око 1200 cm^{-1} за коју се сматра да потиче од sp^2 -

sp^3 веза или C–C и C=C истежућих вибрација полиенских структура на границама графитних равни [74].



Слика 13. Рамански спектри испитиваних узорка снимљени са две различите снаге ласера (2 mW лева колона и 8 mW десна колона). Хоризонталне линије су приказане ради лакшег поређења интензитета D и G трака.

За одређивање вредности I_D/I_G односа коришћене су површине D и G трака након деконволуције. Добије вредности I_D/I_G су 1,9 за обе снаге ласера, што указује на значајан број дефеката у структури активних угљеничних влакана. Промена снаге ласера од 2 до 8 mW само је незнатно утицала на однос интензитета D и G опсега. Није уочено да се спектри проучаваног узорка значајно разликују. Вредности I_D/I_G односа сугеришу да је неуређеност структуре испитиваног узорка виша у односу на активне угљеничне материјале изведене из вискозних влакана претходно импрегнираних раствором фосфорне и борне киселине, који имају I_D/I_G вредности од 1,3 до 1,7, у зависности од температуре карбонизације [38].



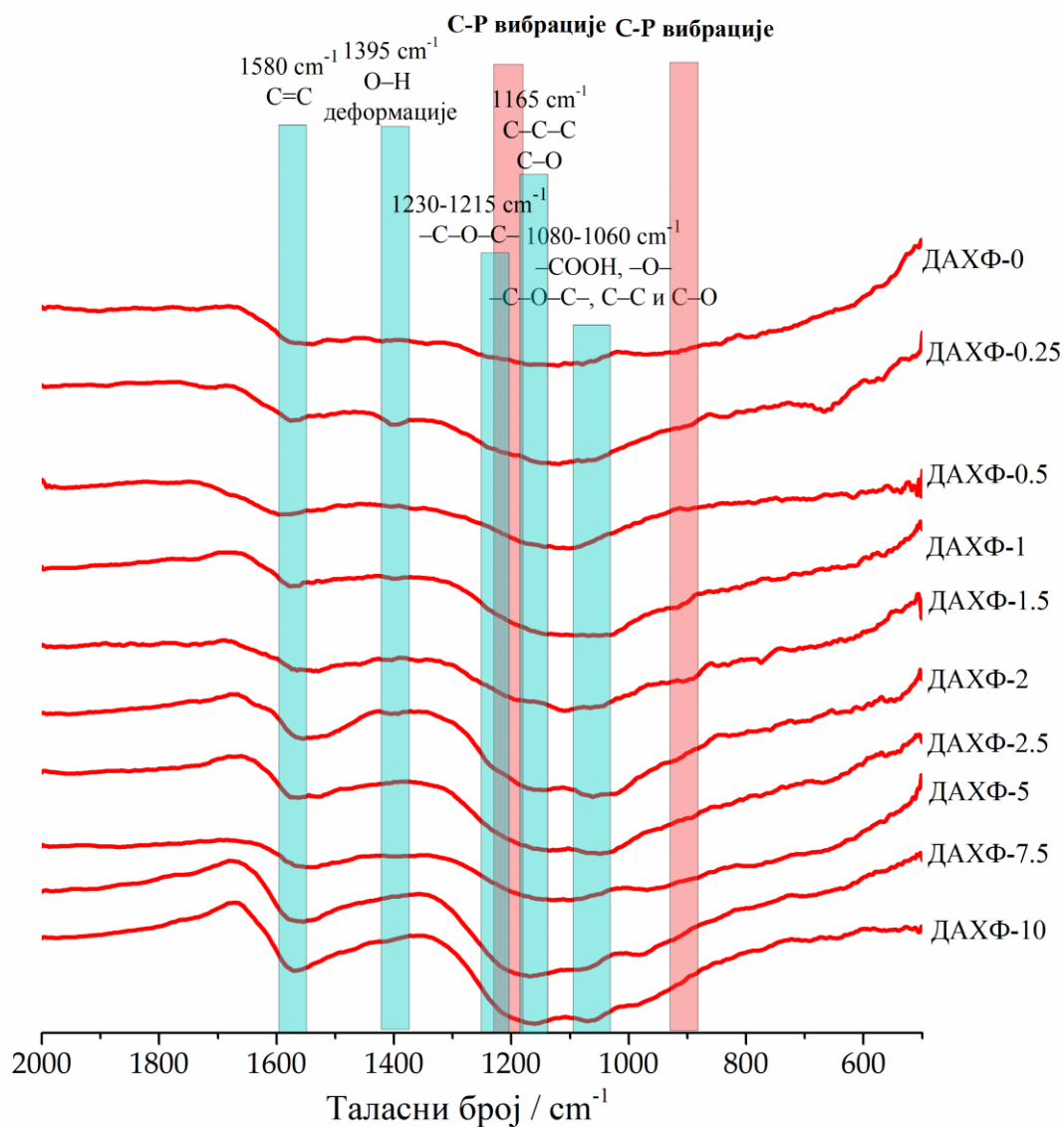
Слика 14. Деконволуција раманских сепектара узорка ДАХФ-2.0 за снагу ласера 2 и 8 mW. Позиције појединачних трака и њихов релативни допринос укупном сигналу у разматраном опсегу таласних бројева су назначени.

5.1.3.2 Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом

ФТИЦ спектри испитиваних материјала, приказани на слици 15, омогућили су идентификацију функционалних група на површини. На спектрима се уочавају траке функционалних група које су карактеристичне за угљеничне материјале функционализоване фосфором. Наиме, присутне су различите функционалне групе које садрже фосфор и кисеоник, што је у сагласности са ЕДС анализом. Присуство ароматичних прстенова може се потврдити траком на 1580 cm^{-1} која одговара вибрацији $\text{C}=\text{C}$ двоструке везе у структури прстена [76]. Трака на 1395 cm^{-1} приписује се ОН деформационој вибрацији [76,77]. Широка трака у опсегу $1250 \text{ cm}^{-1} - 1000 \text{ cm}^{-1}$ углавном је присутна код оксидисаних угљеника и потиче од преклопљених сигнала различитих група ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{COOH}$, $-\text{O}-$, $\text{C}-\text{O}$ и других) [76] што отежава асигнацију. Трака на 1080 cm^{-1} приписује се асиметричној $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ вибрацији, а на 1165 cm^{-1} присутна је асиметрична истежућа вибрација $\text{C}-\text{O}$ везе [76,77]. Међутим, траке у овој области такође се могу приписати групама које садрже фосфор и фосфор-угљенична једињења. Трака на 1160 cm^{-1} приписује се вези између водоника и $\text{P}=\text{O}$, док се она у области

1080-1065 cm^{-1} приписује групама P–O у фосфатним естрима и симетричној вибрацији у полифосфатном ланцу P–O–P [32,36]. Присуство фосфорних група на површини активних угљеничних влакана потврђују и траке на око 1200 cm^{-1} и 900 cm^{-1} карактеристичне за вибрације C–P везе у органским молекулима [77]. Са повећањем садржаја фосфора у узорцима уочава се јасна еволуција спектра. Наиме, са повећањем садржаја фосфора траке повезане са C=C вибрацијама и посебно вибрације група које садрже кисеоник постају све израженије.

Испитивани материјали су богати кисеоничним функционалним групама (–OH, –COOH, C=O и друге) које носе делимично негативно наелектрисање и чине их прилично хидрофилним [78]. Такође, суспензије испитиваних узорка су благо киселе, са рН око 6, што је последица киселог карактера функционалних група присутних на површини активних угљеничних влакана [79].

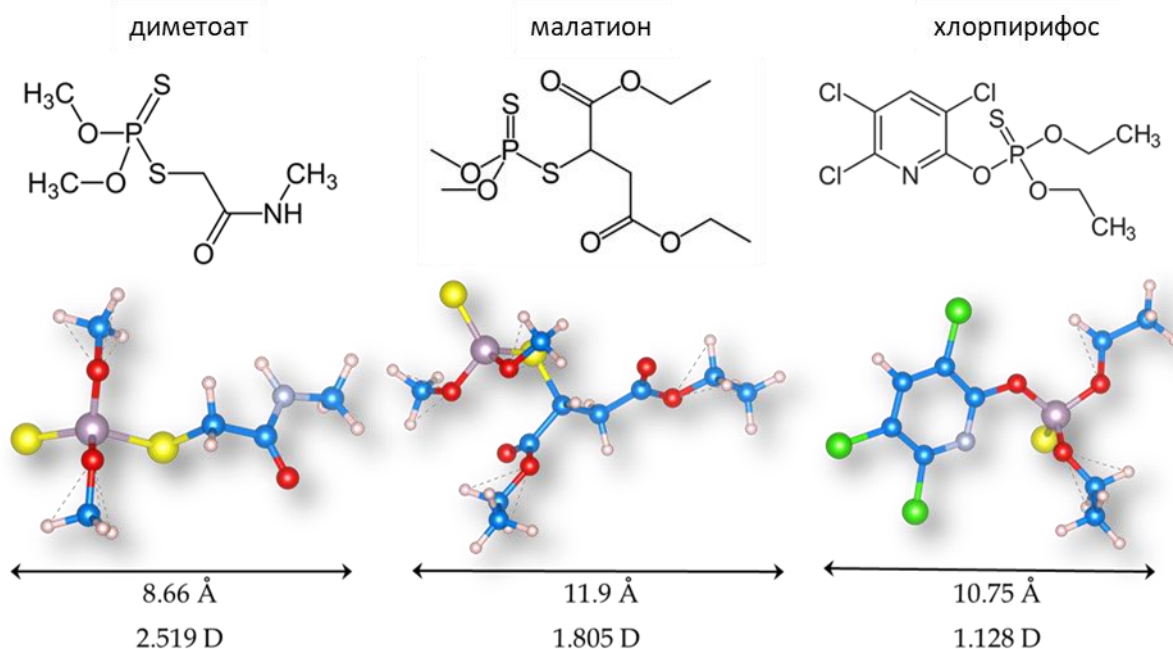


Слика 15. ФТИЦ спектри испитиваних активних угљеничних влакана са асигнираним тракама

5.2 Адсорпција органо-тиофосфатних пестицида на активне угљеничне материјале изведене из вискозних влакана

5.2.1 Својства испитиваних органо-тиофосфатних пестицида

Својства молекула адсорбата, као што су молекулска структура, поларност и хидрофилност имају важну улогу у адсорпцији на угљеничним материјалима [15]. Сходно томе, у табели 6 су дата главна физичкохемијска својства испитиваних органо-тиофосфатних пестицида, док су на слици 16 приказане њихове структуре заједно са приближном максималном латералном димензијом (мерена као растојање између два краја сваког молекула) и диполним моментом процењеним коришћењем софтвера Авогадро. Диметоат и малатион су алифатични молекули, док хлорпирифос има пиридински прстен супституисан хлором. Процењене вредности диполног момента су у сагласности са растворљивошћу пестицида у води. Наиме, диметоат се добро раствара у води, док је растворљивост малатиона нижа [80]. Најмања растворљивост се примећује у случају хлорпирифоса [80].



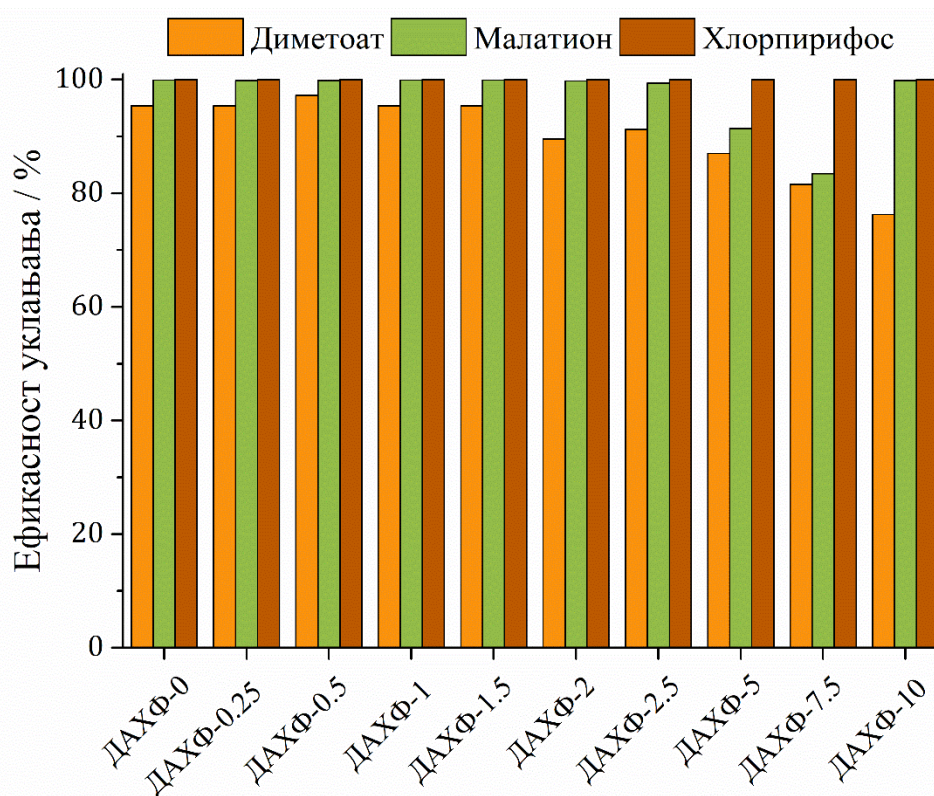
Слика 16. 3D модели структура испитиваних органо-тиофосфатних пестицида са приближном максималном бочном величином молекула и диполним моментима процењеним коришћењем софтвера Авогадро. Легенда боја: бела – водоник, плава – угљеник, црвена – кисеоник, жута – сумпор, љубичаста – фосфор, сива – азот, зелена – хлор.

Табела 6. Главне карактеристике испитиваних органо-тиофосфатних пестицида

Пестицид	Моларна маса / g mol^{-1}	Растворљивост у води / mg dm^{-3} [80]	$\log K_{ow}$ [80]
диметоат	229,26	23300	0,7
малатион	330,36	145	2,75
хлорпирифос	350,59	1,4	4,7

5.2.2 Прелиминарно испитивање адсорпције

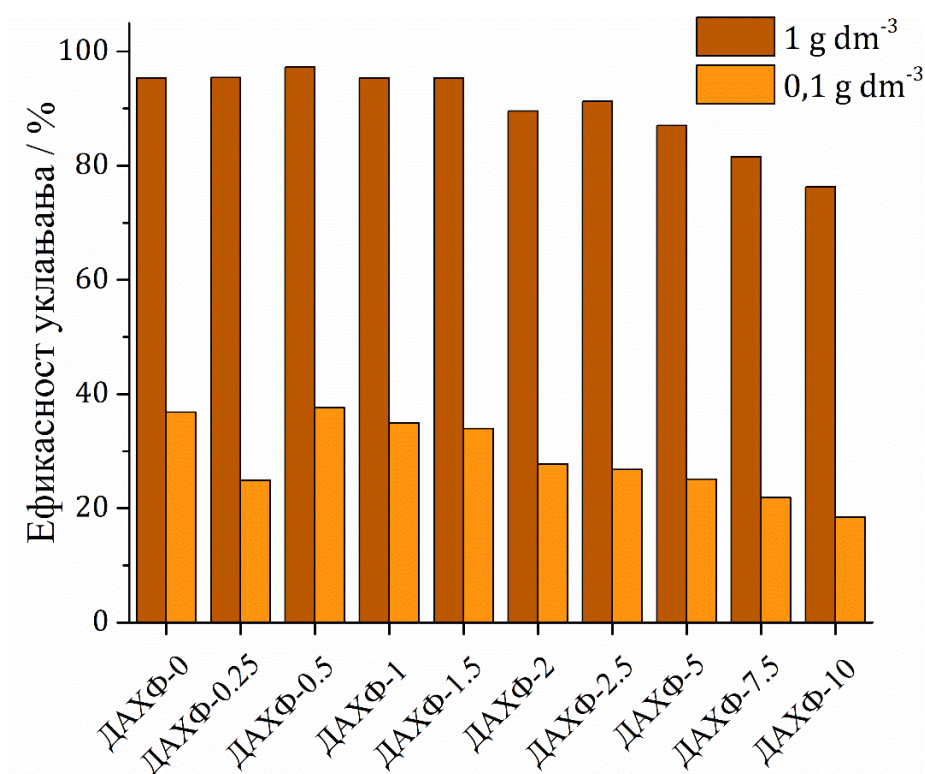
У првом сету експеримената анализирана је адсорпција диметоата, малатиона и хлорпирифоса под идентичним условима. Концентрација адсорбенса била је 1 g dm^{-3} , а концентрација сваког пестицида била је $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. У раствору је рН била око 6, а време контакта 60 минута и температура средине $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Разлика у ефикасности адсорпције (слика 17) између узорка може се сматрати последицом различитих структурних и хемијских својстава проучаваних активних угљеничних влакана. За малатион су измерене веома високе ефикасности уклањања (изнад 99%), док ниже вредности ефикасности адсорпције имају само два узорка близу краја серије (ДАХФ-5 и ДАХФ-7.5). Хлорпирифос је био потпуно уклоњен из раствора (испод границе детекције УПЦ методе која је коришћена за његово одређивање) за све узорке осим за ДАХФ-0.25. За овај узорак адсорпција хлорпирифоса била је 99,996%, па је преостала концентрација хлорпирифоса у раствору била $2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$. Треба напоменути да је ова вредност испод дозвољене концентрације хлорпирифоса у води ($8,6 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ [55]). Испитивани материјали били су најмање ефикасни у адсорпцији диметоата. Наиме, добар учинак у уклањању диметоата забележен је код материјала са нижим садржајем фосфора, а максимум се достиже за узорак ДАХФ-0.5 са ефикасношћу адсорпције 97%. Након повећања садржаја фосфора, адсорпција диметоата се смањује и пада испод 80% за материјале ДАХФ-7.5 и ДАХФ-10. С обзиром на то да у испитиваној серији материјала ова два узорка имају највеће специфичне површине (табела 5) ово је јасна индикација да специфична површина самостално не одређује ефикасност уклањања диметоата из воде под равнотежним условима. Ипак, ови материјали нису лоши адсорбенси за диметоат, али имају много нижи учинак од осталих испитиваних активних угљеничних влакана.



Слика 17. Ефикасности уклањања диметоата, малатиона и хлорпирифоса на испитиваним активним угљеничним влакнима за концентрације пестицида $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, концентрације адсорбенса 1 g dm^{-3} , време контакта 60 минута и на температури средине $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.3 Утицај концентрације активних угљеничних материјала и почетне концентрације органо-тиофосфатних пестицида на ефикасност адсорпције

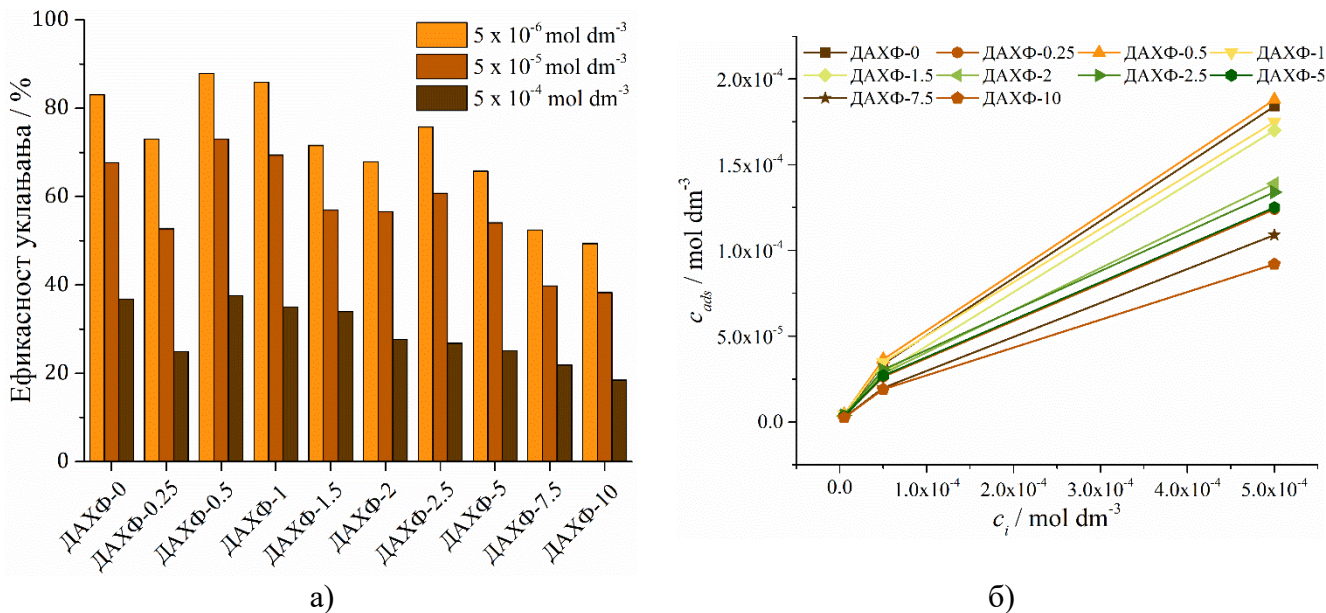
На ефикасност адсорпције директно утиче концентрација адсорбенса, услед промене доступне површине [81]. Утицај дозе адсорбенса испитан је за диметоат при фиксној концентрацији пестицида од $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, док су концентрације адсорбенса биле 1 g dm^{-3} и $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, време контакта 20 минута и температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Резултати испитивања адсорпције са различитим концентрацијама активних угљеничних влакана (слика 18) показала су да је тренд адсорпције исти у оба случаја. Међутим, са смањењем дозе адсорбенса проценат уклањања диметоата опада, па је тако за најефикаснији материјал, ДАХФ-0,5, ефикасност опала са 97% на 37%. Ово се може приписати смањењу броја адсорпционих места [82]. За разлику од процента уклањања, адсорпциони капацитет (q_e) за исти узорак расте са 111 mg g^{-1} на 431 mg g^{-1} са смањењем дозе адсорбенса.



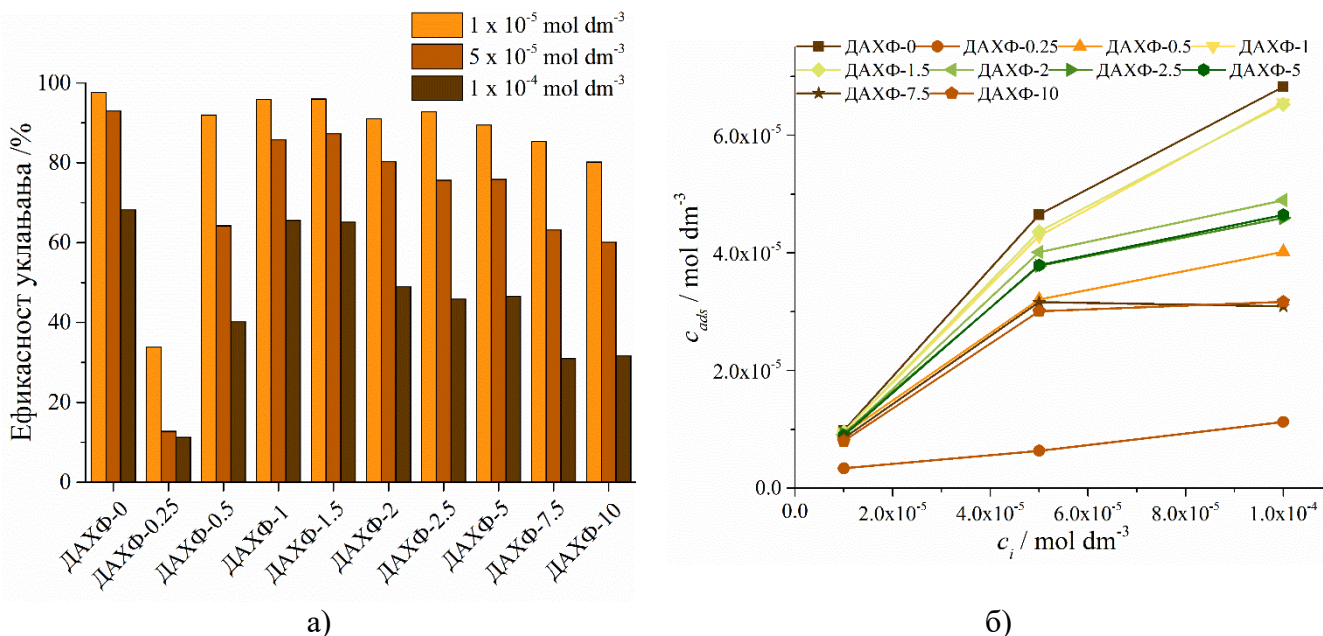
Слика 18. Ефикасност адсорпције диметоата из раствора концентрације $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ са различитим концентрацијама активних угљеничних влакана (време контакта 20 минута, температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

С обзиром на то да је показано (слика 17) да се при дози активних угљеничних влакана од 1 g dm^{-3} у датим експерименталним условима добијају задовољавајуће ефикасности уклањања диметоата, за даља испитивања адсорпције коришћена је ова концентрација адсорбенса. Са друге стране, у дози од 1 g dm^{-3} испитивани материјали имају изузетно високе ефикасности адсорпције за хлорпирфос и малатион (изнад 99%), па је немогуће уочити разлику између испитиваних угљеничних материјала у смислу адсорпције. Зато је у тим случајевима за даље експерименте коришћена нижа концентрација адсорбенса ($0,1 \text{ g dm}^{-3}$) али и ниже концентрације пестицида. При условима ниже концентрације адсорбенса било је могуће уочити тренд уклањања хлорпирфоса у оквиру испитиване групе материјала (слика 20а). Узорак ДАХФ-0 показује добру адсорпцију, али увођењем фосфора у угљеничну структуру, уклањање хлорпирфоса опада, затим се повећава и достиже максимум за узорке ДАХФ-1 и ДАХФ-1.5, након чега почиње да се смањује.

Након испитивања утицаја дозе адсорбенса на ефикасност адсорпције, испитан је и утицај почетне концентрације пестицида. Добијени резултати приказани су на сликама 19 и 20 за диметоат и хлорпирифос, респективно. Експерименти су изведени са фиксном дозом адсорбенса ($0,1 \text{ g dm}^{-3}$), на собној температури и времену контакта од 20 минута, са почетним концентрацијама 5×10^{-6} , 5×10^{-5} и $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ за диметоат, односно 1×10^{-5} , 5×10^{-5} и $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ за хлорпирифос.



Слика 19. Утицај почетне концентрације диметоата на а) ефикасност његове адсорпције на активна угљенична влакна и б) концентрацију адсорбованог диметоата (доза адсорбенса $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, време контакта 20 минута, температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$)



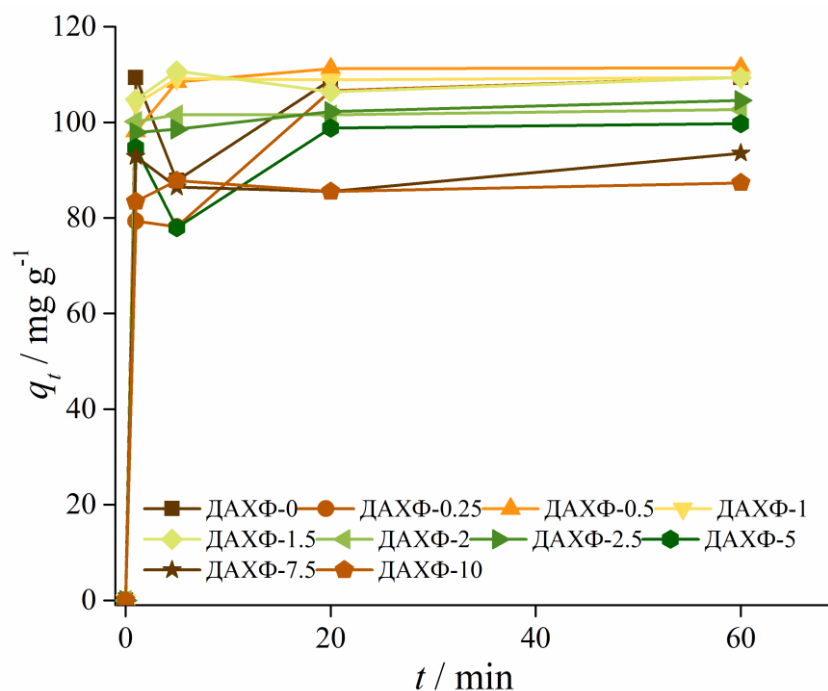
Слика 20. Утицај почетне концентрације хлорпирифоса на а) ефикасност његове адсорпције на активна угљенична влакна и б) концентрацију адсорбованог хлорпирифоса (доза адсорбенса $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, време контакта 20 минута, температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Са порастом почетне концентрације пестицида проценат ефикасности уклањања опада (слике 19а и 20а), док је општи тренд ефикасности адсорпције остао исти за све концентрације код оба пестицида. Адсорпција је ефикаснија при нижим концентрацијама оба испитивана пестицида јер је број слободних активних места знатно већи од броја молекула пестицида у раствору. Повећањем концентрације пестицида долази до надметања за адсорбовање на константном броју слободних активних центара. Међутим, стварна концентрација адсорбованих пестицида расте са повећањем њихове почетне концентрације (слике 19б и 20б). Ово је последица повећане вероватноће судара молекула са активним центрима на површини материјала. Добијени резултати сугеришу да постоји равнотежа између адсорбованог и раствореног пестицида, што указује да нема јаким хемијских веза између адсорбенса и испитиваних пестицида.

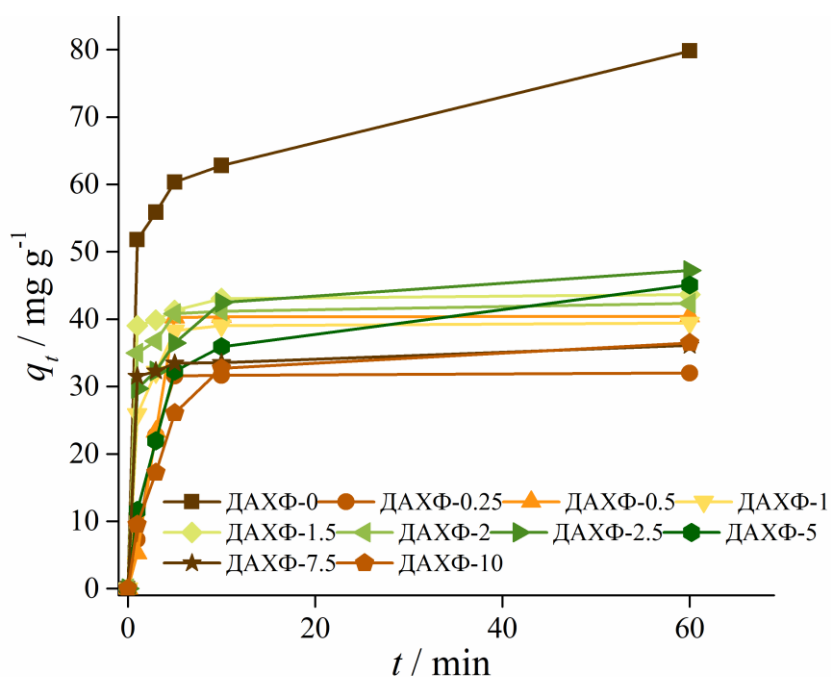
5.2.4 Утицај времена контакта на ефикасност адсорпције орнано-тиофосфатних пестицида на активне угљеничне материјале изведене из вискозних влакана

Утицај времена инкубације на ефикасност адсорпције орнано-тиофосфатних пестицида на АУМ изведене из вискозних влакана испитан је за почетну концентрацију диметоата од $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, односно за концентрацију $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ малатиона и хлорпирифоса на $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Концентрација материјала била је 1 g dm^{-3} за диметоат, док су за малатион и хлорпирифос коришћени адсорбенси у концентрацији $0,1 \text{ g dm}^{-3}$. Време контакта варирао је у опсегу од 1 до 60 минута. Добијени резултати приказани су на сликама 21–23.

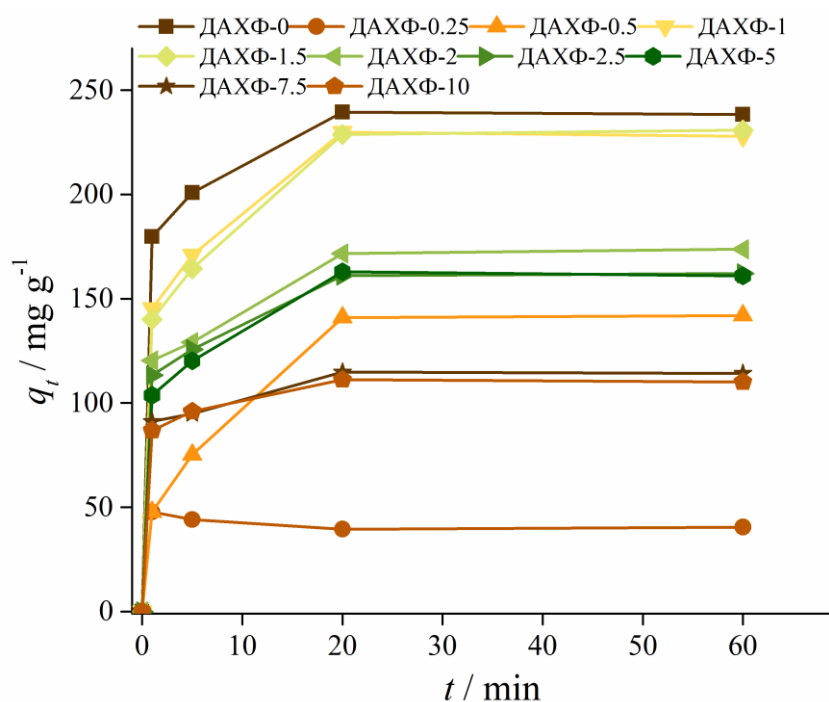
Испитивани материјали показују висок адсорпциони капацитет за уклањање орнано-тиофосфатних пестицида у релативно кратком временском периоду. Највећи пораст адсорпционог капацитета постиже се током првог минута, након чега следи спорија фаза, да би се након 20 минута успоставила равнотежа. Како након 20 минута нема значајније промене у адсорпцији, ово време је изабрано као оптимално време инкубације. На основу добијених резултата може се закључити да се адсорпција одвија у две фазе. Почетна фаза је брза захваљујући високој концентрацији слободних активних места на површини материјала и високој почетној концентрацији пестицида. У другој фази смањен је број доступних активних места адсорбенса као и концентрација пестицида, услед чега се смањује брзина адсорпције. Ово је у складу са резултатима других студија које су истраживале адсорпцију орнано-тиофосфатних пестицида на активним угљеницима или биочађима [82–84]. Међутим, време потребно да се достигне равнотежа је краће од оног које се може пронаћи у литератури. На пример, при адсорпцији диметоата на активни угљеник изведен из љуске биљке *Thevetia peruviana* претходно модификоване калијум-хидроксидом равнотежа се постиже након 90 минута [82]. У случају адсорпције малатиона на АУМ изведен из отпада кафе равнотежа је успостављена након 60 минута [83]. Такође, при адсорпцији хлорпирифоса на биоугљу синтетисаном из отпада шећерне трске равнотежа је постигнута након 60 минута [84].



Слика 21. Утицај времена контакта на адсорпцију диметоата из раствора концентрације $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на ДАХФ-Х адсорбенсе концентрације 1 g dm^{-3} на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).



Слика 22. Утицај времена контакта на адсорпцију малатиона из раствора концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на ДАХФ-Х адсорбенсе концентрације 1 g dm^{-3} на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).



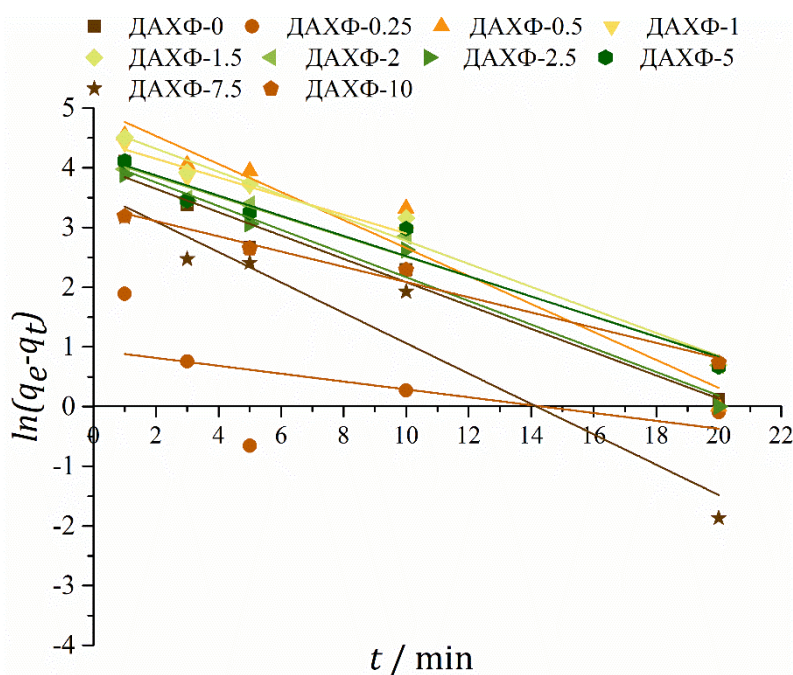
Слика 23. Утицај времена контакта на адсорпцију хлорпирифоса из раствора концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на ДАХФ-Х адсорбенте концентрације 1 g dm^{-3} на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

5.2.5 Кинетика адсорпције орнано-тиофосфатних пестицида на активне угљеничне материјале изведене из вискозних влакана

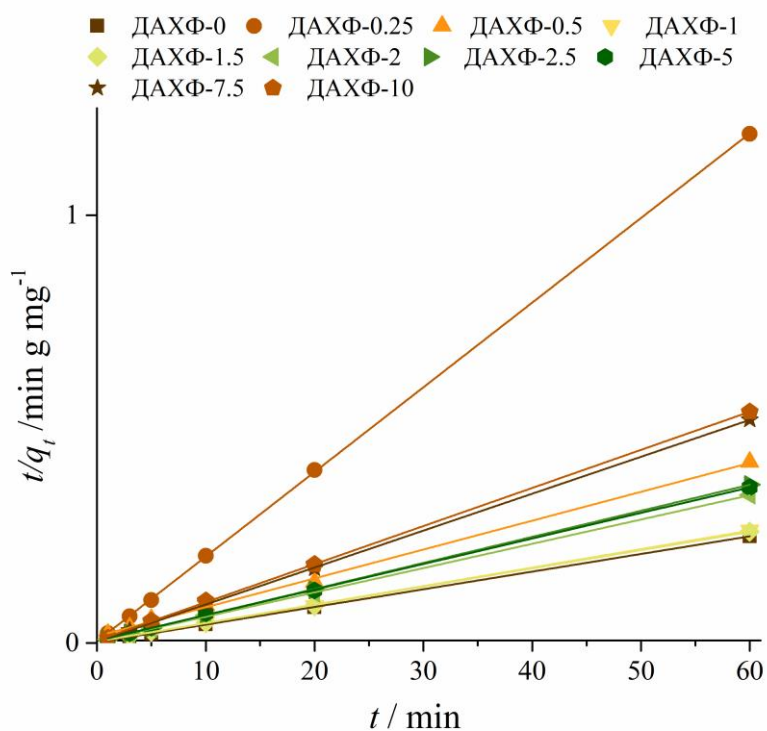
Кинетика адсорпције даје вредне информације о реакционим путевима и механизму реакција. Да би се испитао механизам процеса адсорпције примењени су модели псеудо-првог и псеудо-другог реда за анализу експерименталних података адсорпције орнано-тиофосфатних пестицида на испитивана активна угљенична влакна. Време контакта варирало је у опсегу од 1 до 60 минута, почетне концентрације пестицида биле су $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, док су концентрације адсорбентас биле $0,1 \text{ g dm}^{-3}$. Усклађеност експерименталних података и вредности предвиђених моделима изражена је коефицијентима корелације (R^2). Добијени резултати приказани су на сликама 24 – 29 и табелама 7 – 9.

Константе брзине уклањања хлорпирифоса, као и израчунати и експериментално добијени адсорпциони капацитети дати су у табели 4. Може се видети да су константе брзине за реакцију првог реда одређене са великом несигурношћу. Насупрот томе, константе брзине за кинетику другог реда су поузданије. Томе делимично доприноси и чињеница да је коришћен линеаризован облик једначине за кинетику другог реда. Линеаризовани облици једначина су једноставнији за употребу, али истовремено вештачки повећавају коефицијент корелације [85]. Међутим, циљ је одредити опште трендове и повезати ове трендове са својствима материјала, а не одређивање високо прецизних константи брзине адсорпције. У том смислу, на први поглед не постоји очигледан тренд у константама брзине уклањања хлорпирифоса у односу на трендове у својствима материјала (укупно повећање запремине пора и повећање атомског садржаја кисеоника и фосфора). Треба напоменути да поред ниских вредности коефицијената корелације за модел псеудо-првог реда, моделовани равнотежни адсорпциони капацитети ($q_{e,cal}$) такође знатно одступају од експериментално добијених (q_{exp}) вредности (табела 7). Очигледно је да се кинетика адсорпције хлорпирифоса не подудара са овим моделом. Супротно томе, у случају модела псеудо другог реда експериментално добијене

и моделом предвиђене вредности адсорпционих капацитета су врло блиске (табела 7). На основу приказаних резултата закључује се да адсорпција хлорпирифоса следи модел псеудо-другог реда, што је у сагласности са налазима у литератури за адсорпцију хлорпирифоса на угљеничним материјалима изведеним из биомасе [84,86,87]. Међутим, треба нагласити да се у литератури најчешће користе линеаризоване једначине кинетичких модела којима је због математичког записа слагање са моделом псеудо-другог реда фаворизовано [88]. Иако поузданост константи псеудо-првог реда није висока, могуће је закључити да су полувремена адсорпције хлорпирифоса реда 10 минута (табела 7). Овај резултат је у складу са претходним студијама кинетике адсорпције различитих пестицида на угљеничним материјалима. Полувремена адсорпције хлорпирифоса на активни угаљ модификован гама зрачењем су реда величине неколико минута [89], док је графитни угљеник нитрид ($\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$) са инкорпорираним хитозаном показао кинетику адсорпције хлорпирифоса сличну испитиваним активним угљеничним влакнима [90]. Ипак, полувремена добијена овде су била много већа у поређењу са, на пример, оним за уклањање хлорпирифоса помоћу NU-1000 метало-органске умрежене структуре, где је полувреме само 0,43 минута [91].



Слика 24. Кинетички модел псеудо-првог реда за адсорпцију хлорпирифоса из раствора концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на активна угљенична влакна концентрације $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)



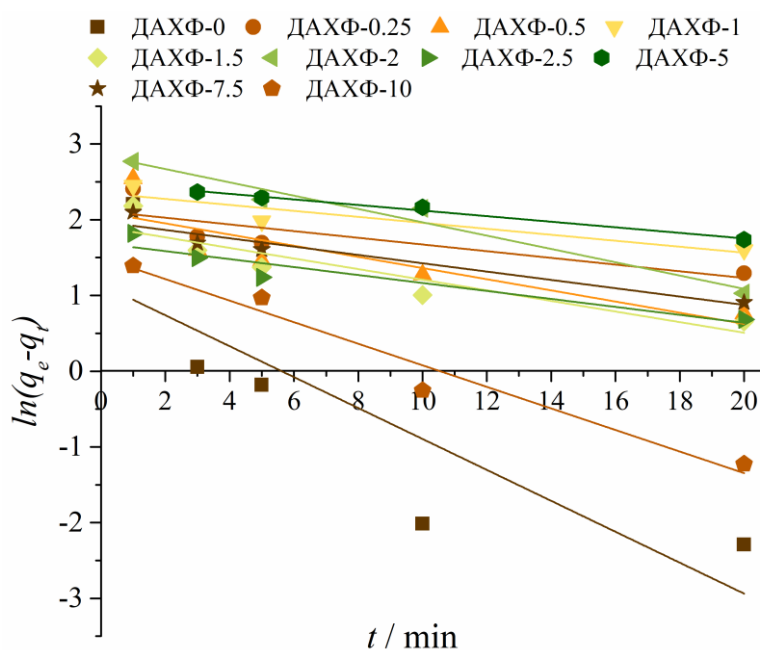
Слика 25. Кинетички модел псеудо-другог реда за адсорпцију хлорпирифоса из раствора концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на активна угљенична влакна концентрације $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Табела 7. Параметри кинетичких модела примењених за адсорпцију хлорпирифоса из раствора концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, на активна угљенична влакна концентрације $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Време контакта варирао је у опсегу од 1 до 60 минута.

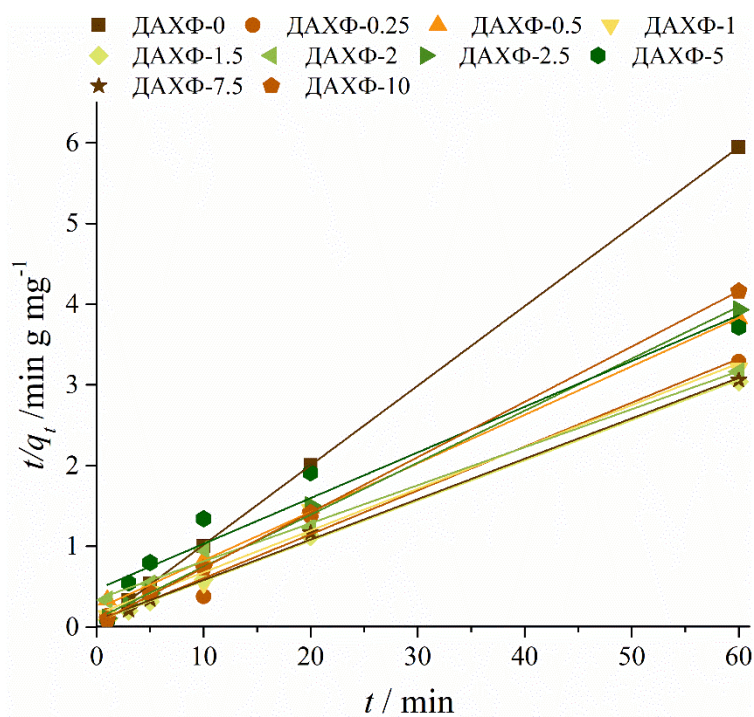
ДАХФ-	0	0.25	0.5	0.1	1.5	2	2.5	5	7.5	10
Модел псеудо-првог реда										
k_1 / min^{-1}	0,195	0,066	0,235	0,156	0,193	0,167	0,198	0,169	0,254	0,128
$\Delta k_1 / \text{min}^{-1}$	0,020	0,063	0,031	0,020	0,017	0,016	0,020	0,021	0,039	0,012
R^2	0,969	0,269	0,951	0,968	0,976	0,972	0,971	0,954	0,933	0,983
$q_{e,cal} / \text{mg g}^{-1}$	56,7	2,6	148,7	86,8	110,6	65,5	63,6	67,4	36,8	28,9
$t_{1/2} / \text{min}$	3,6	10,5	2,9	4,4	3,6	4,2	3,5	4,1	2,7	5,4
Модел псеудо-другог реда										
$k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,011	0,101	0,003	0,005	0,005	0,007	0,009	0,007	0,020	0,013
$\Delta k_2 / 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,25	1,49	3,07	9,63	7,65	1,06	0,91	1,25	1,00	1,80
R^2	0,9999	0,9999	0,9988	0,9997	0,9998	0,9998	0,9998	0,9997	0,9999	0,9998
$q_{e,cal} / \text{mg g}^{-1}$	242,1	50,5	148,2	231,5	234,7	176,1	164,2	167,5	115,9	112,2
$q_{exp} / \text{mg g}^{-1}$	240,1	50,4	141,9	227,9	230,8	173,7	162,1	164,9	114,9	111,1

За разлику од хлорпирифоса, који у својој структури поседује ароматични прстен, диметоат и малатион су алифатични молекули. Ипак, општа запажања дата за хлорпирифос важе и за кинетику адсорпције диметоата и малатиона. На основу резултата датих у табелама 8 и 9 јасно је да нема очигледних трендова, а k_2 се одређује са већом поузданошћу у поређењу са k_1 . Поред тога, вредности равнотежног адсорпционог капацитета добијене моделом псеудо-првог реда ($q_{e,cal}$) у великој мери одступају од експериментално добијених (q_{exp}), док су оне добијене моделом псеудо-другог реда блиске експерименталним вредностима. Слични резултати за модел псеудо-другог реда за адсорпцију диметоата и малатиона могу се наћи у литератури [57,81,92,93]. Полувремена адсорпције диметоата су у опсегу 3,4 -18,8 минута (табела 8). За малатион опсег је од 1 до 12,6 минута (табела 9). Слично хлорпирифосу, процењена полувремена за адсорпцију диметоата и малатиона на испитиваним материјалима су у опсегу или нижа у поређењу са онима пронађеним у литератури или израчунатим на основу објављених вредности k_1 , као за случај активног угља изведеног из љуске *Thevetia peruviana* претходно модификоване калијум-хидроксидом [82]. Испитивани активни угљенични материјали су веома ефикасни и за уклањање малатиона и такође имају веће константе брзине него други угљенични материјали, као што је активни угаљ добијен из отпада [92].

Треба напоменути да добијене константе брзине адсорпције нису у корелацији са капацитетима адсорпције. Дакле, при одабиру адсорбенса за различите пестициде потребно је узети у обзир својства која одређују њихове адсорпционе капацитете и кинетику адсорпције.



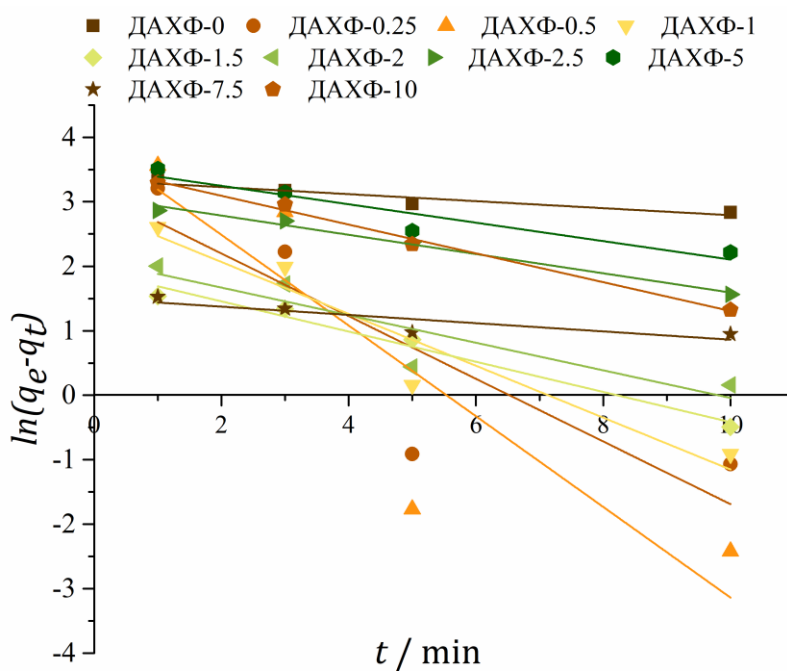
Слика 26. Кинетички модел псеудо-првог реда за адсорпцију диметоата из раствора концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на активна угљенична влакна концентрације $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)



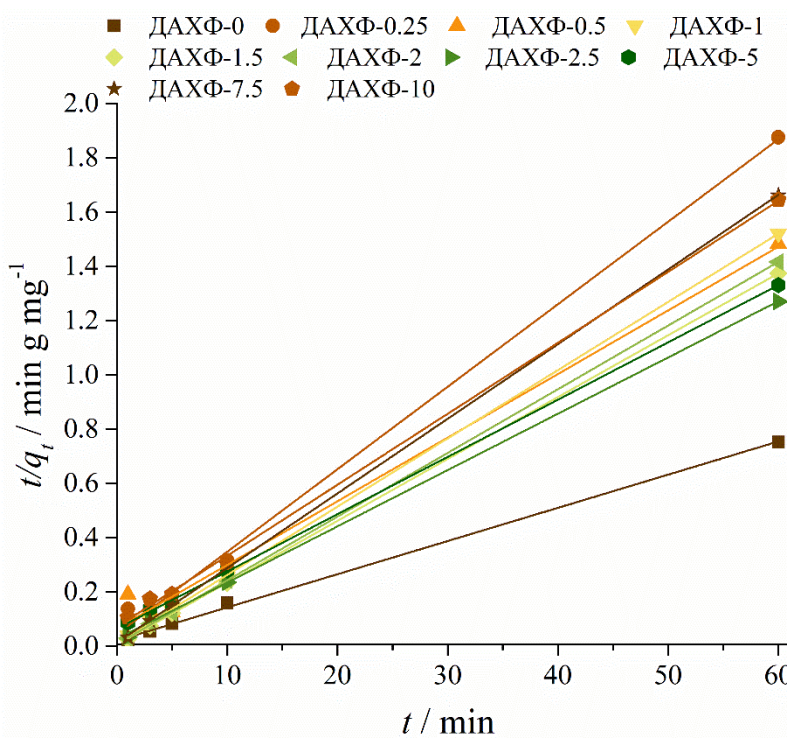
Слика 27. Кинетички модел псеудо-другог реда за адсорпцију диметоата из раствора концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на активна угљенична влакна концентрације $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Табела 8. Параметри кинетичких модела примењених за адсорпцију диметоата из раствора концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на активна угљенична влакна концентрације $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Време контакта варирало је у опсегу од 1 до 60 минута.

	0	0.25	0.5	0.1	1.5	2	2.5	5	7.5	10
Модел псеудо-првог реда										
k_1 / min^{-1}	0,204	0,044	0,074	0,039	0,070	0,088	0,053	0,0368	0,055	0,142
$\Delta k_1 / \text{min}^{-1}$	0,072	0,021	0,025	0,016	0,018	0,012	0,013	0,0026	0,011	0,020
R^2	0,64	0,53	0,65	0,72	0,78	0,95	0,85	0,98	0,88	0,94
$q_{e,cal} / \text{mg g}^{-1}$	3,15	8,29	8,17	10,53	6,74	17,22	5,43	12,06	7,21	4,49
$t_{1/2} / \text{min}$	3,4	15,8	9,4	17,8	9,9	7,9	13,1	18,8	12,6	4,9
Модел псеудо-другог реда										
$k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,281	0,048	0,016	0,017	0,0343	0,0064	0,040	0,0069	0,030	0,092
$\Delta k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	6×10^{-3}	2×10^{-3}	1×10^{-3}	2×10^{-3}	6×10^{-4}	5×10^{-4}	3×10^{-3}	6×10^{-4}	3×10^{-3}	2×10^{-3}
R^2	0,999	0,980	0,998	0,980	0,998	0,992	0,997	0,940	0,998	0,999
$q_{e,cal} / \text{mg g}^{-1}$	10,15	18,39	16,63	19,31	20,07	21,23	15,52	17,66	19,96	14,60
$q_{exp} / \text{mg g}^{-1}$	10,09	18,25	15,69	18,72	19,72	18,95	15,25	16,15	19,60	14,42



Слика 28. Кинетички модел псеудо-првог реда за адсорпцију малатиона из раствора концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на активна угљенична влакна концентрације $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)



Слика 29. Кинетички модели псеудо-другог реда за адсорпцију малатиона из раствора концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на активна угљенична влакна концентрације $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Табела 9. Параметри кинетичких модела примењених за адсорпцију малатиона из раствора концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на активна угљенична влакна концентрације $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Време контакта варирао је у опсегу од 1 до 60 минута.

ДАХФ-	0	0.25	0.5	0.1	1.5	2	2.5	5	7.5	10
Модел псеудо-првог реда										
k_1 / min^{-1}	0,055	0,49	0,70	0,402	0,234	0,214	0,149	0,143	0,064	0,223
$\Delta k_1 / \text{min}^{-1}$	0,012	0,20	0,27	0,087	0,025	0,073	0,016	0,033	0,026	0,013
R^2	0,86	0,61	0,66	0,87	0,97	0,72	0,98	0,85	0,64	0,99
$q_{\text{ecal}} / \text{mg g}^{-1}$	28,14	23,84	49,17	17,67	6,85	8,14	21,87	34,25	4,49	34,47
$t_{1/2} / \text{min}$	12,6	1,4	1,0	1,7	3,0	3,2	4,7	4,8	10,8	3,1
Модел псеудо-другог реда										
$k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,0075	0,0214	0,0085	0,0608	0,1002	0,0754	0,0166	0,0070	0,0634	0,0097
$\Delta k_2 / 10^{-4} \text{ g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	2	6	5	3	7	7	3	7	4	2
R^2	0,998	0,996	0,980	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,998
$q_{\text{ecal}} / \text{mg g}^{-1}$	81,70	32,87	42,64	39,75	43,84	42,59	48,17	47,37	36,34	38,21
$q_{\text{exp}} / \text{mg g}^{-1}$	79,82	31,99	40,44	39,45	43,67	42,37	47,23	45,09	36,11	36,47

5.2.6 Равнотежни модели адсорпције органо-тиофосфатних пестицида на активне угљеничне материјале изведене из вискозних влакана

Ради бољег разумевања адсорпције органо-тиофосфатних пестицида на активна угљенична влакна експериментални подаци фитовани су одговарајућим адсорпционим изотермама, Фројндлиховом, Лангмировом, Темкиновом и Дубинин-Радушкевичевом [69]. Коришћени су линеаризовани облици једначина изотерми, а коефицијент корелације R^2 служио је за одређивање модела који најбоље описује експерименталне податке.

5.2.6.1 Адсорпционе изотерме за диметоат

Испитана је адсорпција диметоата из раствора различитих концентрација (5×10^{-4} , 5×10^{-5} и $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) на адсорбенсу концентрације $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, након оптималног времена контакта (20 минута) на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Адсорпционе изотерме за диметоат добијене линеарним моделовањем добијених експерименталних података графички су приказане на слици 30, а параметри изотерми сумирани су у табелама 10 и 11.

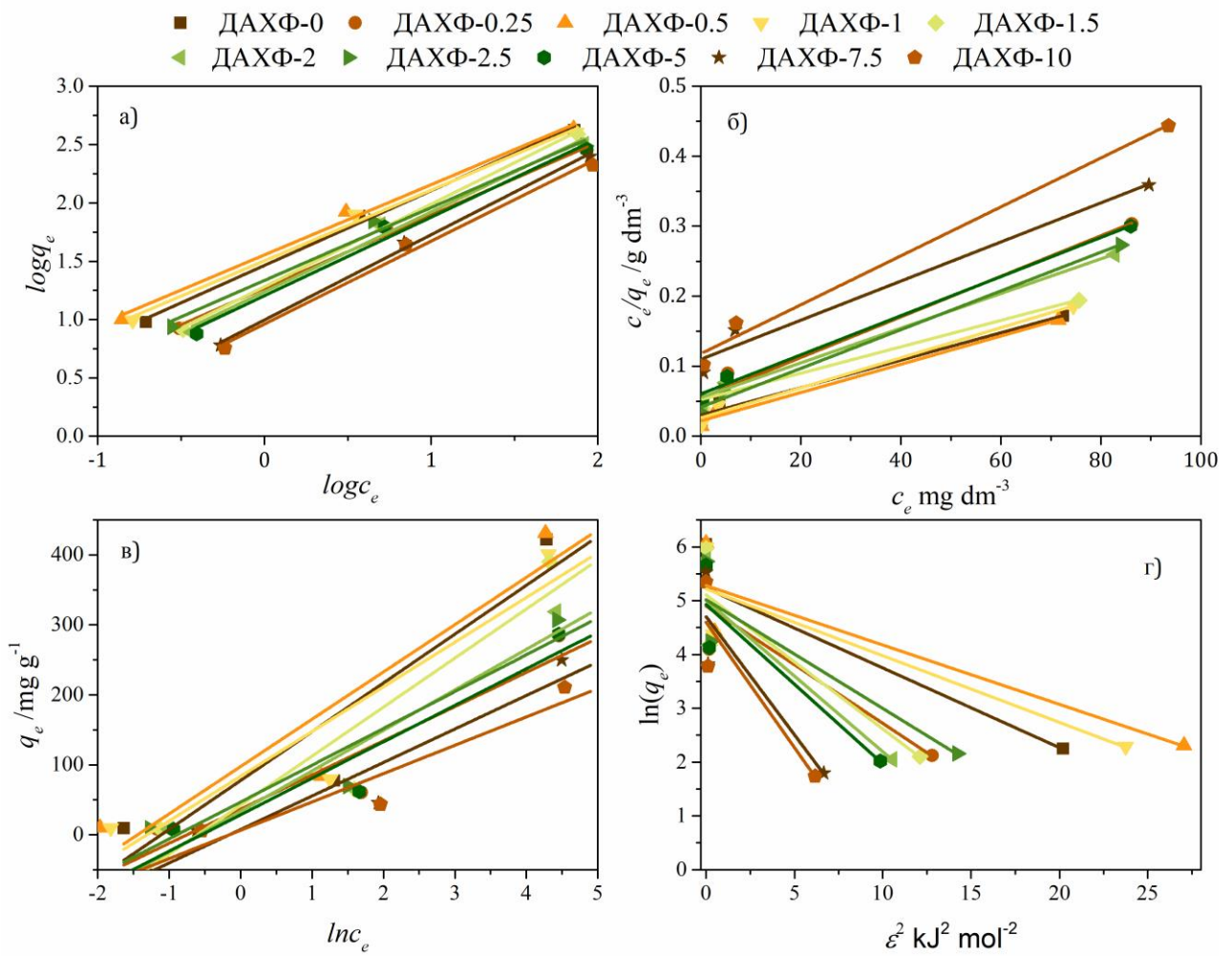
Према Лангмировом моделу молекули пестицида се адсорбују на енергетски хомогену површину, у монослоју, без интеракција између адсорбованих молекула. Сви активни центри су енергетски еквивалентни и равнотежно стање се постиже формирањем монослоја адсорбата

на површини адсорбенса [69]. Константа b има највећу вредност при адсорпцији диметоата на материјалу ДАХФ-0.5 ($0,010 \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1}$). Више вредности ове константе указују на повећан афинитет датих материјала према диметоату [69]. Међутим, Лангмиров модел даје изузетно високе вредности максималног адсорпционог капацитета монослоја (q_{max} око 4000 mg g^{-1}) што није у складу са подацима из литературе за адсорпцију пестицида на угљеничне материјале. Према томе, без обзира на висок коефицијент корелације овај модел није погодан за опис експерименталних података.

Фројндлихов модел предвиђа адсорпцију на енергетски хетерогеној површини, при чему адсорбовани молекули међусобно интерагују. Параметар n говори о одсупању од линеарности адсорпције. Наиме ако је $n=1$ адсорпција прати линеарну функцију, ако је $n<1$ адсорпција је неповољна, а ако је $n>1$ адсорпција је фаворизована [69]. Из приказаних резултата се види да су све вредности n добијене фитовањем веће од 1, тако да је афинитет диметоата за адсорбенс био висок, а највиши за ДАХФ-0.5.

Дубинин-Радушкевичев модел може да објасни природу адсорпционог процеса, тј. да ли на површини материјала преовладава физисорпција или хемисорпција. Наиме, из Дубинин-Радушкевичеве једначине може да се израчуна слободна енергија адсорпције E . Сматра се да када је вредност ове енергије већа од 8 kJ mol^{-1} , у систему преовладава хемисорпција, а ниже вредности указују на физисорпцију [32,94]. У испитиваним системима добијене вредности E су знатно ниже од 8 kJ mol^{-1} . Стога се може закључити да је адсорпција физичке природе у свим испитиваним системима. Вредности q_{DR} крећу се у опсегу од 99,2 до $196,4 \text{ mg g}^{-1}$ у зависности од посматраног материјала. Ове вредности су реда величине оних које се могу наћи у литератури (реф). Ипак, треба напоменути да је Дубинин-Радушкевичев модел имао ниже вредности коефицијената корелације ($0,799 < R^2 < 0,84$), тако да тачне вредности параметара адсорпције треба узети са резервом. Међутим, закључак о доминантној физисорпцији је валидан узимајући у обзир добро слагање са Фројндлиховом изотермом.

Темкинов модел узима у обзир адсорбат-адсорбенс интеракције. Занемарујући екстремно ниске и високе вредности концентрација, модел претпоставља да топлота адсорпције свих молекула неће остати константна, већ се смањује линеарно са покривеношћу површине. Овај модел предвиђа равномерну расподелу енергије везивања до неке максималне вредности [69].



Слика 30. Линаризовани облици адсорпционих изотерми за адсорпцију диметоата на активна угљенична влакна. а) Фројндлихова б) Лангмирова, в) Темкинова, и г) Дубинин-Радушкевичева изотерма. Концентрације раствора диметоата су 5×10^{-4} , 5×10^{-5} и $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, доза адсорбенса $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, време контакта 20 минута и температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Табела 10. Параметри Фројндлихове и Лангмирове изотерме за адсорпцију диметоата на активна угљенична влакна. Концентрације раствора диметоата су 5×10^{-4} , 5×10^{-5} и $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, доза адсорбенса $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, време контакта 20 минута и температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

	Фројндлихова изотерма			Лангмирова изотерма		
	n	K_f / mg g^{-1} (mg dm^{-3}) $^{1/n}$	R^2	q_{max} / mg g^{-1}	b / $10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1}$	R^2
ДАХФ-0	1,6	29,0	0,99	3962	8	0,98
ДАХФ-0.25	1,6	18,5	0,99	2535	7	0,98
ДАХФ-0.5	1,7	35,8	0,99	4712	10	0,98
ДАХФ-1	1,6	31,9	0,99	4122	9	0,98
ДАХФ-1.5	1,4	19,1	0,99	3113	6	0,97
ДАХФ-2	1,5	17,7	0,98	5202	3	0,99
ДАХФ-2.5	1,6	21,6	0,98	4582	5	0,99
ДАХФ-5	1,5	16,0	0,98	4904	3	0,99
ДАХФ-7.5	1,4	9,9	0,99	2325	4	0,99
ДАХФ-10	1,4	9,1	0,99	2797	3	0,99

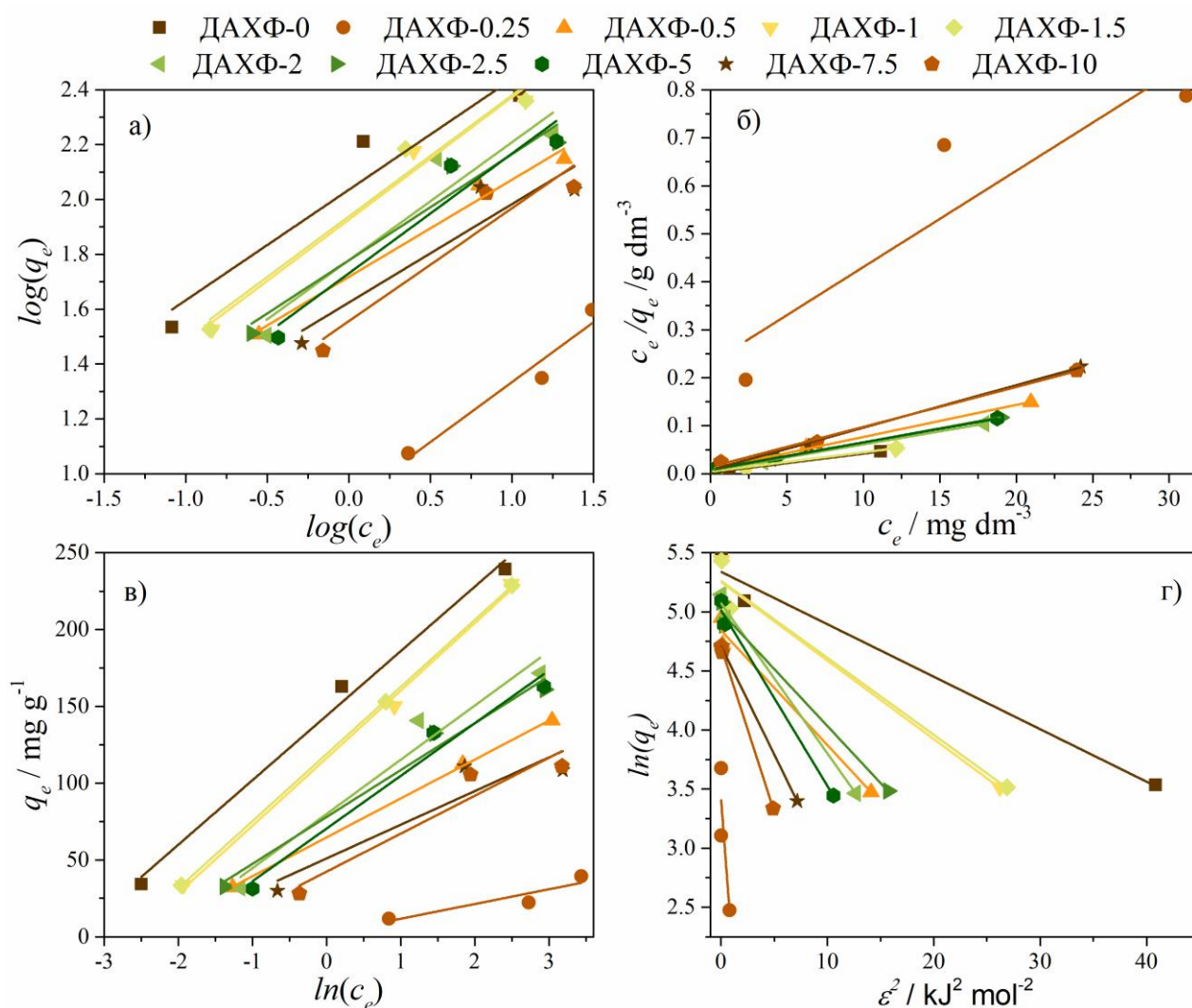
Табела 11. Параметри Темкинове и Дубинин-Радушкевичеве изотерме за адсорпцију диметоата на активна угљенична влакна. Концентрације раствора диметоата су 5×10^{-4} , 5×10^{-5} и $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, доза адсорбенса $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, време контакта 20 минута и температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

	Темкинова изотерма			Дубинин-Радушкевичева изотерма			
	A_T / $\text{dm}^3 \text{ g}^{-1}$	B / J mol^{-1}	R^2	q_{DR} / mg g^{-1}	$K_{\text{DR}}/10^{-7}$ $\text{mol}^2 \text{ J}^{-2}$	E / kJ mol^{-1}	R^2
ДАХФ-0	3,0	35,5	0,87	186,9	1,5	1,8	0,81
ДАХФ-0.25	2,1	50,8	0,87	134,2	2,2	1,5	0,81
ДАХФ-0.5	4,2	36,7	0,87	196,4	1,1	2,1	0,82
ДАХФ-1	3,7	38,8	0,87	184,2	1,2	2,0	0,82
ДАХФ-1.5	1,8	35,4	0,86	165,1	2,5	1,4	0,79
ДАХФ-2	1,8	42,8	0,89	149,1	2,8	1,3	0,83
ДАХФ-2.5	2,4	47,1	0,90	151,0	2,0	1,6	0,84
ДАХФ-5	1,7	47,6	0,90	137,9	3,0	1,3	0,83
ДАХФ-7.5	1,2	51,8	0,87	110,2	4,4	1,1	0,80
ДАХФ-10	1,2	61,2	0,88	99,2	4,7	1,0	0,82

5.2.6.2 Адсорпционе изотерме за хлорпирифос

Испитана је адсорпција хлорпирифоса из раствора различитих концентрација (1×10^{-4} , 5×10^{-5} и $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) на адсорбенсу концентрације $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, након оптималног времена контакта (20 минута) на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) Линеаризовани облици изотерми,

добијени фитовањем експерименталних података, приказани су на слици 31, а добијени параметри сумирани у табелама 12 и 13.



Слика 31. Линаризовани облици адсорпционих изотерми за адсорпцију хлорпирифоса на активна угљенична влакна. а) Фројндлихова б) Лангмирова, в) Темкинова, и г) Дубинин-Радушкевичева изотерма. Концентрације раствора хлорпирифоса су 1×10^{-4} , 5×10^{-5} и $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, доза адсорбенса $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, време контакта 20 минута и температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Пре свега, уочава се да се експериментални подаци прилично добро уклапају са све четири адсорпционе изотерме са високим вредностима R^2 у практично свим случајевима. Високе вредности параметра n у Фројндлиховој изотерми (n веће од 1 се сматра високим) указује на веома високе афинитете проучаваних активних угљеничних влакана према хлорпирифосу. Као што је већ поменуто, Лангмирова изотерма претпоставља хемисорпцију у монослоју на енергетски еквивалентним локацијама и даје грубу процену капацитета адсорпције (q_{max}) у датим експерименталним условима [69]. Вредности q_{max} се крећу од 50 до 250 mg g^{-1} , што је у складу са q_{DR} параметром из Дубинин-Радушкевичева изотерме који се креће у опсегу од 30 до 210 mg g^{-1} , мада су нешто веће вредности q_{max} добијене коришћењем Лангмирове изотерме. Међутим, хемисорпција се у овом случају може искључити. Наиме, и Темкинова и Дубинин-Радушкевичева изотерма предвиђају малу топлоту адсорпције и слободну енергију адсорпције, респективно. У последњем случају све добијене слободне енергије адсорпције су испод 8 kJ mol^{-1} , што указује на физисорпцију [32].

Табела 12. Параметри Фројндлихове и Лангмирове изотерме за адсорпцију хлорпирифоса на активна угљенична влакна. Концентрације раствора хлорпирифоса су 1×10^{-4} , 5×10^{-5} и 1×10^{-5} mol dm⁻³, доза адсорбенса 0,1 g dm⁻³, време контакта 20 минута и температура 25 °C.

	Фројндлихова изотерма			Лангмирова изотерма		
	n	$K_f /$ mg g ⁻¹ (mg dm ⁻³) ^{1/n}	R^2	$q_{\max} /$ mg g ⁻¹	$b /$ dm ³ mg ⁻¹	R^2
ДАХФ-0	2,4	109	0,92	250	1,68	0,98
ДАХФ-0.25	2,3	7,8	0,94	49	0,08	0,82
ДАХФ-0.5	2,8	52	0,96	148	0,68	0,96
ДАХФ-1	2,2	84	0,96	252	0,77	0,96
ДАХФ-1.5	2,2	86	0,97	247	0,88	0,97
ДАХФ-2	2,3	60	0,91	184	0,76	0,98
ДАХФ-2.5	2,5	60	0,94	170	0,87	0,99
ДАХФ-5	2,3	54	0,91	176	0,61	0,99
ДАХФ-7.5	2,8	42	0,86	112	1,14	0,98
ДАХФ-10	2,4	36	0,90	120	0,56	0,98

Табела 13. Параметри Темкинове и Дубинин-Радушкевичеве изотерме за адсорпцију хлорпирифоса на активна угљенична влакна. Концентрације раствора хлорпирифоса су 1×10^{-4} , 5×10^{-5} и 1×10^{-5} mol dm⁻³, доза адсорбенса 0,1 g dm⁻³, време контакта 20 минута и температура 25 °C.

	Темкинова изотерма			Дубинин-Радушкевичева изотерма			
	$A_T /$ dm ³ g ⁻¹	$b /$ J mol ⁻¹	R^2	$q_{DR} /$ mg g ⁻¹	$K_{DR} /$ mol ² J ⁻²	$E /$ kJ mol ⁻¹	R^2
ДАХФ-0	30,7	59,0	0,99	208,4	$4,4 \times 10^{-8}$	3,3	0,98
ДАХФ-0.25	1,3	257	0,85	30,4	$1,2 \times 10^{-6}$	0,6	0,70
ДАХФ-0.5	12,8	97,6	0,99	126,9	$9,7 \times 10^{-8}$	2,3	0,98
ДАХФ-1	14,1	56,3	0,99	190,9	$6,6 \times 10^{-8}$	2,7	0,96
ДАХФ-1.5	15,1	56,6	0,99	193,1	$6,5 \times 10^{-8}$	2,8	0,97
ДАХФ-2	9,5	70,1	0,95	159,8	$1,2 \times 10^{-7}$	2,0	0,99
ДАХФ-2.5	12,8	81,2	0,98	148,3	$9,6 \times 10^{-8}$	2,3	0,91
ДАХФ-5	7,7	72,1	0,97	150,6	$1,4 \times 10^{-7}$	1,8	0,98
ДАХФ-7.5	10,1	112	0,86	111,0	$1,8 \times 10^{-7}$	1,6	0,98
ДАХФ-10	5,6	100	0,91	110,1	$2,7 \times 10^{-7}$	1,3	0,98

5.2.7 Термодинамички параметри адсорпције органо-тиофосфатних пестицида на активне угљеничне материјале изведене из вискозних влакана

На основу вредности константи равнотеже добијених из Лангмирове изотерме (параметар b , табеле 10 и 12) могуће је проценити термодинамичке параметре адсорпције [70,95]. Међутим, параметар b није стандардна константа равнотеже за адсорпцију и има јединице реципрочне концентрације (dm³ mg⁻¹). Док је стандардна константа равнотеже (K^0), потребна за израчунавање промене стандардне Гибсове слободне енергије (ΔG^0),

бездимензиона величина. Зато су K израчунате на основу вредности b према једначини 13 (поглавље 2.3.3) предложеној од стране Жоуа (Zhou) [70].

На основу добијених вредности K процењене су вредности промене Гибсове слободне енергије адсорпције (ΔG), према једначини 11, поглавље 2.3.3. Добијени резултати приказани су у табели 14. Величина ΔG генерално описује јачину интеракције адсорбата са адсорбенсом [95]. Добијене негативне вредности ΔG које се крећу у распону од -29 до -26 за диметоат, односно од -42 до -35 за хлорпирифос указују да је адсорпција на собној температури спонтан процес. Такође, наведени опсег вредности ΔG указује да је физисорпција доминантан процес у оба случаја, као и у другим студијама адсорпције органо-тиофосфатних пестицида на угљеничне адсорбенте [95,96].

Табела 14. Константе равнотеже (K) и процењене вредности промене Гибсове слободне енергије адсорпције добијене на основу параметра b из Лангмирове изотерме. Опсег концентрација диметоата био је од 5×10^{-4} до $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, а хлорпирифоса од 1×10^{-4} до $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. У оба случаја доза адсорбенса била је $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, време контакта 20 минута и температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

	ДАХФ-Х	0	0.25	0.5	0.1	1.5	2	2.5	5	7.5	10
Диметоат	$K/10^4$	10,18	8,91	12,72	11,45	7,63	3,82	6,36	3,82	5,09	3,82
	$\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	-28	-28	-29	-29	-28	-26	-27	-26	-27	-26
Хлорпирифос	$K/10^7$	3,27	0,16	1,32	1,50	1,71	1,48	1,60	1,19	2,22	1,09
	$\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	-42	-35	-40	-41	-41	-40	-41	-40	-41	-40

5.2.8 Поређење примене линеарних и нелинеарних једначина кинетичких модела и модела адсорпционих изотерми за анализу експерименталних података адсорпције диметоата на активна угљенична влакна

У протекле две деценије, тачније од како су 1999. године Хо и Мекеј (Ho and McKay) [97] трансформисали једначине псеудо-првог и псеудо-другог реда у линеарне облике и предложили њихову примену за процену кинетичког модела ком реакција подлеже, линеаризовани облици се широко користе у литератури за анализу кинетичких података адсорпције [88]. У поглављу 2.3.4 су поред Хо-Мекејовог модела (једначине 14 и 18) дате и друге често коришћене линеаризоване једначине. Упркос томе што је математички исправна трансформација нелинеарног облика једначине у линеарни, последњих година упитна је прикладност примене линеаризованих облика за корелациону анализу [98].

Неколико радова, укључујући и Хо и Мекејев, сугерише да је линеарни модел псеудо-првог реда применљив само током почетних фаза адсорпције [88]. Ово је последица трансформације података у логаритамску скалу. Наиме, разлика испод логаритамске функције ($q_e - q_t$) тежи нули када се достигне равнотежна вредност капацитета адсорпције, услед чега вредности $\ln(q_e - q_t)$ постају велике и непоуздане [99]. Мусут (Moussout) и сарадници [100] су математички показали да се управо због асимптотске природе једначине псеудо-првог реда не могу добити тачне вредности q_e , као и да она углавном даје лошију корелацију у односу на једначину псеудо-другог реда. Један од предлога за превазилажење овог проблема је да се за фитовање користи 85% од укупних података, како би се избели подаци у близини равнотеже [99]. Међутим, елиминација дела података се не препоручује јер на тај начин често остаје врло мали број тачака и подаци се опет не могу правилно анализирати [88].

Најзначајнији недостатак Хо-Мекејевог модела псеудо-другог реда (једначина 18) је што се након трансформације време t , као независно променљива појављује са обе стране једначине, односно приликом цртања графика t је укључено и на X и на Y оси. Ово крши основни захтев корелационе анализе да X и Y морају бити независне променљиве. Односно да једначина не сме садржати комбинације ових променљивих (нпр. множење једне са другом). Када се ова претпоставка игнорише и такве комбинације се појаве у линеаризованим једначинама, то може довести до "лажних корелација" у којима долази до прецењивања корелационог коефицијента [98]. Жан (*Zhang*) [98] је показао на скупу насумично одабраних вредности X и Y да уколико се ордината трансформише из Y у YX првобитно насумично распоређени бројеви се трансформишу у скуп бројева који полази из координатног почетка и показује лажну линеарну зависност. У истом раду је показано како коришћење класичне нелинеарне кинетичке једначине псеудо-другог реда (јдначина 16) није дало добро слагање са експерименталним подацима, док је линеаризовани облик имао висок фактор корелације.

У једначинама 18 и 21 Y -оса садржи реципрочне вредности q_t (t/q_t , односно $1/q_t$) што доводи до малих нумеричких вредности Y -осе када се q_t повећа. Ово обрће релативну тежину тачака, дајући већу тежину тачкама при малим вредностима q_t . Уколико се подаци скупљају у дужем временском периоду, варијанса времена ће бити већа од варијансе q_t , што побољшава фитовање. Када је било која оса реципрочна вредност променљиве, долази до лажних корелација. Такође, трансформација скале може да изглади све експерименталне грешке у скуповима података, што резултира изузетном линеарном корелацијом [101].

Линаризовани облици дати једначинама 19,20 и 21 имају сличане недостатке, груписање података и изузетну осетљивост на варијације.

Уопштено, недостатак линеаризације кинетичких једначина је што ова трансформација мења варијансу и претпоставку нормалне расподеле грешке методе најмањих квадрата. Овај ефекат је увећан када линеарна трансформација укључује множење или дељење са зависном или независном променљивом. Према томе, нелинеарна регресија је пожељнија за фитовање кинетичких модела јер даје тачније прорачуне [101].

Експериментални подаци добијени адсорпциом диметоата из раствора концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на активна угљенична влакна концентрације $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) анализирани су нелинеарним кинетичким моделима псеудо-првог и псеудо-другог реда (једначине 13 и 17). Добијени кинетички параметри (приказани у табели 15) упоређени су са параметрима добијеним линеарном регресијом (табела 8, поглавље 5.2.5), а кинетичке криве приказане су на сликама 32 и 33.

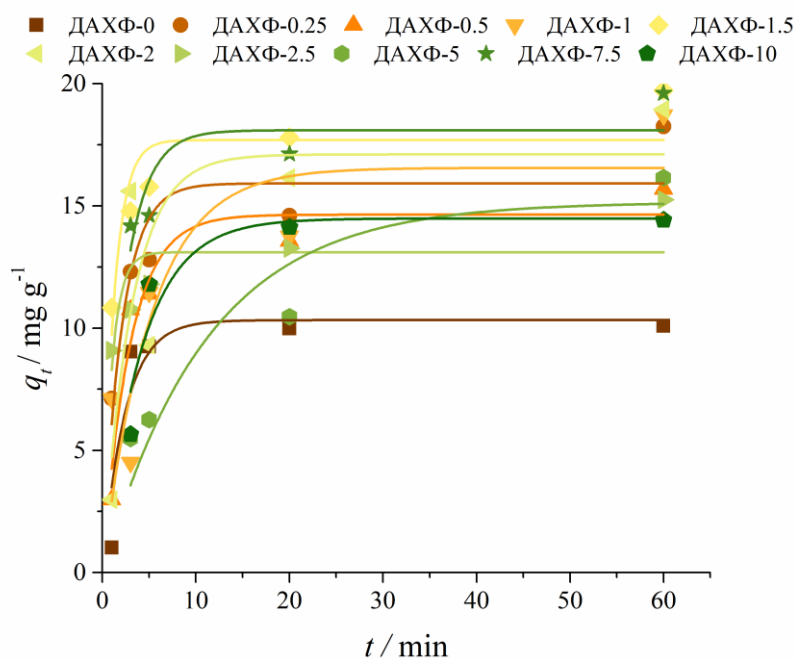
Поређењем коефицијента корелације линеарног и нелинеарног модела псеудо-првог реда, уочава се да нелинеарна регресија у већини случајева боље описује експерименталне податке, с обзиром на више вредности коефицијна корелације (R^2). Истовремено, адсорпциони капацитети предвиђени нелинеарним моделом ($q_{e,cal}$) су приближни експерименталним вредностима (q_{exp}), док су одступања код линеарног модела била много већа. Такође, константе брзине су веће код нелинеарног модела, па су процењена времена полуадсорпције краћа у односу на линеарни модел.

Са друге стране, корелација са нелинеарним моделом псеудо-другог реда ($R^2 > 0,72$) је лошија у односу на линеарни модел ($R^2 > 0,94$), али су адсорпциони капацитети предвиђени моделом и у овом случају приближни експерименталним вредностима. Линеаризација једначине псеудо-другог реда утицала је на повећање коефицијента корелације. Међутим, иако је корелација лошија у односу на линеарну једначину, нелинеарни модел псеудо-другог реда и даље боље описује процес адсорпције диметоата у односу на модел псеудо-првог реда.

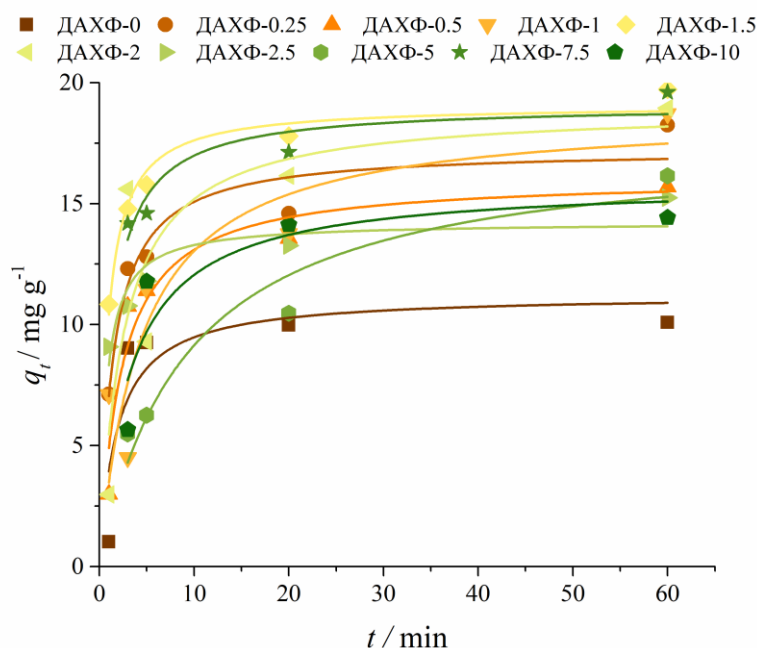
Треба приметити да постоје значајна одступања у вредностима константе брзине између линеарних и нелинеарних регресија, међутим као и у случају линеарног модела, не постоји јасан тренд у серији материјала.

Табела 15. Параметри нелинеарних кинетичких модела примењених за адсорпцију диметоата из раствора концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на активна угљенична влакна концентрације $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Време контакта варирао је у опсегу од 1 до 60 минута.

ДАХФ-	0	0.25	0.5	0.1	1.5	2	2.5	5	7.5	10
Модел псеудо-првог реда										
k_1 / min^{-1}	0,41	0,48	0,34	0,19	0,80	0,32	1,00	0,09	0,43	0,23
$\Delta k_1 / \text{min}^{-1}$	0,17	0,14	0,08	0,10	0,22	0,18	0,40	0,04	0,12	0,07
R^2	0,84	0,83	0,93	0,70	0,79	0,69	0,57	0,86	0,67	0,88
$q_{e,cal} / \text{mg g}^{-1}$	10,33	15,92	14,64	16,55	17,69	17,10	13,10	15,15	18,09	14,48
$t_{1/2} / \text{min}$	1,68	1,44	2,03	3,58	0,87	2,14	0,69	7,74	1,60	2,91
Модел псеудо-другог реда										
$k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,048	0,040	0,27	0,012	0,063	0,021	0,099	0,006	0,042	0,020
$\Delta k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,041	0,013	0,011	0,009	0,012	0,019	0,035	0,003	0,016	0,013
R^2	0,75	0,92	0,92	0,77	0,96	0,72	0,86	0,94	0,87	0,82
$q_{e,cal} / \text{mg g}^{-1}$	11,24	17,26	16,09	18,77	19,08	18,94	14,23	17,66	19,09	15,89
$q_{exp} / \text{mg g}^{-1}$	10,09	18,25	15,69	18,72	19,72	18,95	15,25	16,15	19,60	14,42



Слика 32. Нелинеарни кинетички модел псеудо-првог реда за адсорпцију диметоата из раствора концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на активна угљенична влакна концентрације $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)



Слика 33. Нелинеарни кинетички модел псеудо-другог реда за адсорпцију диметоата из раствора концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на активна угљенична влакна концентрације $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, на собној температури ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Слични недостаци линеаризације једначина уочавају се и у случају адсорпционих изотерми. У табели 2 су дате линеаризоване једначине изотерми које се најчешће сусрећу у литератури.

Постоји неколико форми линеаризоване Лангмирове једначине (једначине 4-7, табела 2.). У једначинама 4-6 може се приметити комбинација независних и зависних променљивих, било са леве или десне стране једначине. Као што је раније поменуто, овим се крши основна претпоставка линеарне регресије, да постоји линеарна зависност између независних и зависних променљивих. Ово може довести до "лажних корелација" у којима долази до прецењивања или потцењивања корелације. Гонзалез-Лопез (*González-López*) и сарадници [101] су анализирали примену све четири линеарне форме Лангмирове изотерме на скупу симулираних података и показали да је једначина Лангмир 1 (једначина 4) најпогоднија за примену јер даје вредности параметара најприближније онима добијеним нелинеарном регресијом. Подаци су равномерно распоређени унутар комплетног опсега концентрација (C_e), што доводи до доброг фитовања, због чега је овај облик и најчешће коришћен у литератури. Међутим, ова линеаризована једначина прецењује корелацију експерименталних података. То може довести до доброг фитовања чак и када физичко понашање није повезано са Лангмировим претпоставкама. Чаудри (*Chowdhury*) и сарадници [102] су на основу анализе неколико функција грешке такође закључили да линеарни облик Лангмирове једначине типа 1 најтачнији за процену параметара. Међутим нелинеарни облик даје још ниже вредности функције грешке, што указује на боље уклапање и поузданију процену параметара, што је повезано са чињеницом да је Лангмирова једначина првобитно развијена у нелинеарном облику заснованом на разумевању физичких појава које су укључене у процес адсорпције. Слично су показали Паримал (*Parimal*) и сарадници [103], да Лангмир 1 даје најприближније резултате нелинеарном облику. Кари (*Karri*) и сарадници [104] као недостатак једначине Лангмир 1 уочавају то што равнотежна концентрација (C_e) има улогу и зависно и независно променљиве, што утиче на повећање корелације. Шултес (*Schulthess*) и Деј (*Dey*) [105] наглашавају да реципрочна вредност адсорпционог капацитета (q_e) може да доведе до бољег фитовања података са ниским (или средњим) вредностима адсорпционог капацитета у односу на високе вредности. Недостатак једначина Лангмир 2 је што садржи реципрочну вредност q_e

и Се променљивих, услед чега долази до груписања података у близини почетне тачке и до значајног грешке приликом фитовања. Једначина Лангмир 3 користи q_e и у зависној и независној променљивој и комбинује q_e и Се у зависно променљивој. Ово доводи до веома високе корелације, чак иако Лангмирова једначина није у корелацији са подацима. У линеаризованом облику Лангмир 4 q_e и Се такође нису независне и слично као код једначине типа 3 доводи до лажних и погрешних корелација [101].

На основу свега наведеног могло би се закључити да се не препоручује моделовање линеарним Лангмировим једначинама, а да уколико се ипак користи линеаризовани облик Лангмир 1 даје приближне резултате као нелинеарно фитовање.

Фројндлихова једначина представља експоненцијалну корелацију између адсорпционог капацитета и равнотежне концентрације, која се лако линеаризује применом логаритма на обе стране једначине. При томе, нема статистички значајне разлике између примене природног или декадног логаритма. Међутим, логаритамска функција повећава грешку у близини границе функције. Због тога, Фројндлихова линеарна изотерма даје добре резултате при ниским концентрацијама, али велика одступања од експерименталних вредности при вишим концентрацијама [101]. Небагхе (*Nebaghe*) и сарадници [106] су фитовали експерименталне податке Фројндлиховим линеарним и нелинеарним моделом и није било значајне разлике између добијених параметара на ова два начина. Нађи (*Nagy*) и сарадници [107] такође су испитали линеарне и нелинеарне облике Фројндлиховог модела и показано је добро уклапање у линеаризовану једначину. Ипак, аутори наглашавају важност коришћења нелинеарне регресије за добијање тачније процене који модел боље описује експерименталне податке.

Резултати фитовања линеарним и нелинеарним обликом Дубинин Радушкевичеве изотерме дају приближне вредности параметара q_{DR} и K_{DR} . Међутим, функција грешке је нижа у случају нелинеарне регресије [106,108].

У неколико студија [103,106,108–110] је показано да у случају Темкинове изотерме нема разлике у резултатима добијеним фитовањем линеарним и нелинеарним моделом. Ово се објашњава великом сличношћу између линеарних и нелинеарних облика Темкинове једначине [106].

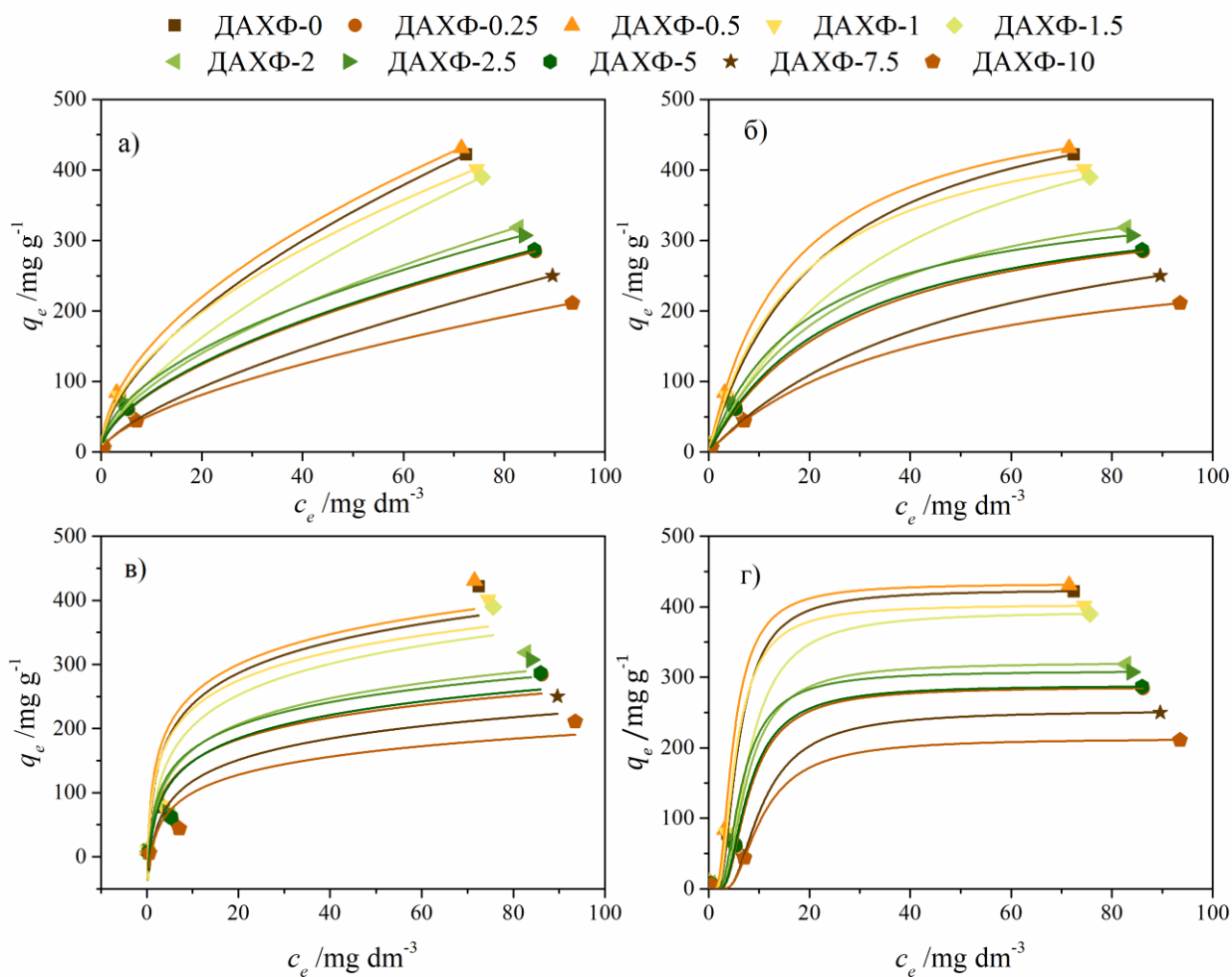
Експериментални подаци адсорпције диметоата концентрације 5×10^{-4} , 5×10^{-5} и 5×10^{-6} mol dm⁻³ на активна угљенична влакна концентрације 0,1 g dm⁻³ (време контакта 20 минута, на 25 °C) фитовани су одговарајућим нелинеарним адсорпционим изотермама (Фројндлиховом, Лангмировом, Темкиновом и Дубинин-Радушкевичевом). Добијени параметри фитовања нелинеарних адсорпционих изотерми дати су у табелама 16 и 17, док су изотерме графички приказане на слици 34.

Поређењем коефицијената корелације (R^2) између линеарне (табеле 10 и 11) и нелинеарне регресије (табеле 16 и 17) видљиво је значајно побољшање корелације у случају нелинеарних модела, осим за Темкинову изотерму где су резултати идентични.

Анализом табела 10 и 16 уочава се мала варијација параметара Фројндлихове изотерме између линеарне и нелинеарне једначине, док је коефицијент корелације бољи у случају нелинеарног модела. Са друге стране, максимални адсорпциони капацитети из Лангмирове нелинеарне једначине значајно су мањи у поређењу са линеарном регресијом, али и даље имају нешто веће вредности од експерименталних података. Дубинин-Радушкевичева нелинеарна једначина има знатно виши фактор корелације ($R^2 > 0,998$) у односу на линеарну једначину ($0,799 < R^2 < 0,84$), а процењени адсорпциони капацитети q_{DR} су у сагласности са експерименталним подацима $q_{e,exp}$ (табела 18). Енергија адсорпције из Дубинин-Радушкевичевог нелинеарног модела показује повећање у односу на линеарну регресију, али остаје испод 8 kJ mol⁻¹, што подржава ранији закључак да је физисорпција доминантан процес.

За разлику од закључка изведеног на основу линеарне регресије да само Фројндлихова изотерма добро описује испитивани процес адсорпције, резултати нелинеарне регресије указују да адсорпцију подједнако добро описују Фројндлихов и Дубинин-Радушкевичев

модел, а затим следи Лангмиров. Темкинов модел показује лошије слагање са експерименталним подацима у оба случаја.



Слика 34. Нелинеарни облици адсорпционих изотерми за адсорпцију диметоата на активна угљенична влакна. а) Фројндлихова, б) Лангмирова, в) Темкинова, и г) Дубинин-Радушкевичева изотерма. Концентрације раствора диметоата су 5×10^{-4} , 5×10^{-5} и $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, доза адсорбенса $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, време контакта 20 минута и температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Табела 16. Параметри нелинеарне Фројндлихове и Лангмирове изотерме за адсорпцију диметоата на активна угљенична влакна. Концентрације раствора диметоата су 5×10^{-4} , 5×10^{-5} и $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, доза адсорбенса $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, време контакта 20 минута и температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

	Фројндлихова изотерма			Лангмирова изотерма		
	n	$K_f / \text{mg g}^{-1} (\text{mg dm}^{-3})^{1/n}$	R^2	$q_{\text{max}} / \text{mg g}^{-1}$	$b / \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	R^2
ДАХФ-0	1,7	35,6	0,999	554	0,04	0,999
ДАХФ-0.25	1,8	22,6	0,999	377	0,04	0,999
ДАХФ-0.5	1,9	44,7	0,999	530	0,06	0,999
ДАХФ-1	1,9	39,5	0,999	501	0,05	0,999
ДАХФ-1.5	1,5	22,5	0,999	594	0,03	0,999
ДАХФ-2	1,7	24,6	0,999	424	0,04	0,999
ДАХФ-2.5	1,9	30,3	0,998	380	0,05	0,999
ДАХФ-5	1,8	23,1	0,999	375	0,04	0,999
ДАХФ-7.5	1,5	12,3	0,999	397	0,02	0,999
ДАХФ-10	1,6	12,6	0,999	306	0,02	0,999

Табела 17. Параметри нелинеарне Темкинове и Дубинин-Радушкевичеве изотерме за адсорпцију диметоата на активна угљенична влакна. Концентрације раствора диметоата су 5×10^{-4} , 5×10^{-5} и $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, доза адсорбенса $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, време контакта 20 минута и температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

	Темкинова изотерма			Дубинин-Радушкевичева изотерма			
	$A_T / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	$B_T / \text{J mol}^{-1}$	R^2	$q_{\text{DR}} / \text{mg g}^{-1}$	$K_{\text{DR}} / 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{J}^{-2}$	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	R^2
ДАХФ-0	3,0	35,5	0,871	424	4,9	3,1	0,999
ДАХФ-0.25	2,1	50,8	0,879	286	8,8	4,2	0,998
ДАХФ-0.5	4,2	36,7	0,879	433	3,4	2,6	0,999
ДАХФ-1	3,7	38,8	0,878	403	4,2	2,9	0,999
ДАХФ-1.5	1,8	35,4	0,860	393	8,6	4,1	0,999
ДАХФ-2	1,8	42,8	0,896	321	7,8	3,9	0,999
ДАХФ-2.5	2,4	47,1	0,905	309	6,0	3,5	0,999
ДАХФ-5	1,7	47,6	0,902	289	8,3	4,1	0,999
ДАХФ-7.5	1,2	51,8	0,870	253	1,2	5,5	0,998
ДАХФ-10	1,2	61,2	0,889	213	14,8	5,4	0,999

У академским истраживањима не постоје усвојени стандарди или прецизне смернице за испитивање кинетике и изотермских модела у контексту математичких једначина које се користе. Такође, варира и избор експерименталних услова у погледу концентрација адсорбенса, адсорбата, температуре и рН вредности. Ова разноликост услова и математичких записа једначина отежава поређење резултата добијених у различитим истраживањима и може довести до погрешне процене параметара адсорпције.

5.2.9 Поређење теоријског и експерименталног адсорпционог капацитета активних угљеничних материјала изведених из вискозних влакана за диметоат и хлорпирифос

За процену теоријског адсорпционог капацитета проучаваних материјала коришћене су бочне димензије молекула пестицида (слика 16) и специфичне површине материјала (табела 5). Претпоставља се да су молекули пестицида тврде сфере са пречником који одговара утврђеним бочним величинама и да се густо пакују на површини адсорбенса тако да покривају целу специфичну површину.

У случају диметоата, за узорак ДАХФ-0.5 добија се да је теоријски адсорпциони капацитет 892 mg g^{-1} , што је далеко више од оног који је одређен експериментално. У случају узорка ДАХФ-10, на исти начин добијен је адсорпциони капацитет од 1940 mg g^{-1} . Ова процена показује да је само део површине активан за уклањање диметоата. Може се претпоставити да је то део са нижом хидрофилношћу, где молекули растварача нису блокирали адсорпцију диметоата. Диметоат је алифатичан поларни молекул, па се може претпоставити да домени површине одговорни за његову адсорпцију нису они са потпуно очуваним sp^2 графитним системима. Вероватније је да су површинске функционалне групе, као што су $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{COOH}$, $-\text{O}-$ и $\text{C}-\text{O}$, уочене ФТИЦ спектроскопијом, допринеле адсорпцији диметоата путем дисперзионих интеракција, али на доменима где њихова концентрација није била веома висока.

Теоријски капацитети за уклањање хлорпирифоса су у распону од 510 до 1387 mg g^{-1} (табела 18). Експериментално добијене вредности знатно су ниже и достижу само 24,7 % теоријског капацитета за ДАХФ-0. То сугерише да се само мали део теоријски доступне површине материјала користи за адсорбовање хлорпирифоса. Такође, ако се занемари узорак ДАХФ-0.25, удео теоријског капацитета адсорпције опада заједно дуж серије како се садржај кисеоника (хидрофилност) повећава. Ово јасно показује да величина пора није пресудна за адсорпцију хлорпирифоса. Наиме, хлорпирифос има димензије око 1 nm док су материјали на крају серије високо мезопорозни (слика 12). Према томе, молекули хлорпирифоса лако могу ући у поре. У целој серији активних угљеничних влакана просечан проценат теоријског капацитета адсорпције искоришћен експериментално је 15,8%. Ако се вратимо на претпоставку да су молекули хлорпирифоса тврде сфере, сваки молекул заузима 6,3 пута већу површину него што покрива. То значи да је растојање између молекула хлорпирифоса на површини у просеку 2,5 пута веће од бочне величине молекула, односно 2,7 nm. Ова удаљеност је довољно велика да искључи интеракције адсорбат-адсорбат, делимично објашњавајући зашто се Лангмирова изотерма добро уклапа са експерименталним подацима (Лангмиров модел подразумева да нема интеракција између молекула адсорбата).

Табела 18. Измерени и теоријски адсорпциони капацитети и проценат теоријског адсорпционог капацитета у односу на експериментални за хлорпирифос концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ и дозу адсорбенса $0,1 \text{ g dm}^{-3}$ и диметоат концентрације $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ и дозу адсорбенса $0,1 \text{ g dm}^{-3}$

Узорак	хлорпирифос			диметоат		
	$q_{e,exp}/$ mg g^{-1}	$q_{e,teor}/$ mg g^{-1}	$q_{e,exp} q_{e,teor}^{-1} \times 100\%$	$q_{e,exp}/$ mg g^{-1}	$q_{e,teor}/$ mg g^{-1}	$q_{e,exp} q_{e,teor}^{-1} \times 100\%$
ДАХФ-0	239	970	24,7	421		
ДАХФ-0.25	40	510	7,8	284		
ДАХФ-0.5	141	627	22,5	431	892	48,3
ДАХФ-1	230	1022	22,5	401		
ДАХФ-1.5	229	1005	22,8	389		
ДАХФ-2	172	1238	13,4	318		
ДАХФ-2.5	161	1013	15,9	307		
ДАХФ-5	163	1364	11,9	286		
ДАХФ-7.5	115	1387	8,3	249		
ДАХФ-10	111	1364	8,1	210	1940	10,8

5.2.10 Процена адсорпционих параметара испитиваних активираних угљеничних материјала изведених из вискозних влакана поређењем са резултатима сличних истраживања

Како би се добијени резултати поредили са до сада објављеним адсорбенсима за уклањање органо-тиофосфатних пестицида у табели 19 је приказано поређење са литературом, преваходно са активним угљеничним материјалима изведеним из биомасе и на биоугљу. Приказани адсорпциони капацитети (q_{max}) добијени су директно из експерименталних резултата или из параметара Лангмирових изотерми. Јасно је да проучавани материјали имају веома добре перформансе. Међутим, треба напоменути да правилно поређење адсорпције захтева идентичне експерименталне услове, пре свега концентрацију пестицида и дозу адсорбенса. То је готово немогуће наћи у литератури, јер не постоје строга упутства за експериментално одређивање ефикасности адсорпције.

Различите врсте биомасе коришћене су као прекурсори материјала који су испитани за адсорпцију органо-тиофосфатних пестицида.

Испитана је адсорпција диметоата на активном угљенику изведеном из отпадних влакана конопље активираним са калијум-хидроксидом [111]. Добијени материјали били су микропорозни са великом специфичном површином ($S_{BET}=2192 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Највећа ефикасност уклањања пестицида постигнута је са узорцима који су поред велике специфичне површине имали и значајану количину кисеоничних функционалних група. И код ДАХФ материјала уочено је да присуство група богатих кисеоником доприноси адсорпцији диметоата, највероватније путем дисперзионих интеракција. Међутим, адсорпциони капацитет диметоата на материјалима изведеним из конопље био је знатно нижи у односу на ДАХФ материјале. Приближне вредности адсорпционих капацитета (82 и 111 mg g^{-1}) добијене су у случају адсорпције диметоата на активни угљенични материјал изведен из љуске биљке *Thevetia peruviana* модификоване калијум-хидроксидом [82] и ДАХФ-0.5 материјал. Треба приметити да су експериментални услови (концентрације пестицида и адсорбенса и рН) под којима је испитана адсорпција били доста слични. Осим температуре, која је у случају адсорпције на

материјалу изведеном из *Thevetia peruviana* била знатно виша (40°C). У том смислу, за практичну примену, адсорпција на ДАХФ материјал је економичнија и енергетски ефикаснија. Биоугаљ добијен хидротермалним третманом смеше љуске пиринча и пилећег ђубрива испитан је за адсорпцију диметоата [40]. Постигнут је адсорпциони капацитет од 3,6 mg g⁻¹. Из података приказаних у табели 19 може се приметити да се адсорпција диметоата на активне угљеничне материјале изведене из биомасе покорава Фројндлиховом моделу изотерме.

Табела 19. Поређење адсорпционих параметара најефикаснијих ДАХФ материјала са литературом (*С_{оФП}* означава почетну концентрацију пестицида, *С_{адс}* дозу адсорбенса)

прекурсор	<i>С_{оФП}</i> / mg dm ⁻³	<i>С_{адс}</i> / g dm ⁻³	изотерма	<i>q_{max}</i> / mg g ⁻¹	T/ °C	pH	Реф.
диметоат							
Отпадна влакна конопље	50	0,4	Фројндлих	12	25	—	[111]
Љуска биљке <i>Thevetia peruviana</i>	100	0,8	Фројндлих	82,31	40	6	[82]
Љуска пиринча и пилеће ђубриво**	4	1,25	Лангмир	3,57	25	5-6	[40]
ДАХФ-0.5	115	1	Фројндлих	111	25	6	теза
малатион							
Мешани отпад	16	0,375	—	32.1	30	2,5	[92]
Коштица урме	8	0,5	—	10,46	25	7	[112]
Кокосова љуска	0,007	50	Лангмир	909,1*	—	8,5	[41]
Љуска плода палме	0,007	50	Лангмир	555,6*	—	5,9	
Талог кафе	0,1	1	Лангмир и Фројндлих	0,26	30	6	[83]
ДАХФ-1.5	165	1	—	165	25	6	теза
хлорпирифос							
Дуван**	0,1-2,7*	4	Лангмир, Фројндлих Сипс, ДР, Лиу	1,60*	25	5	[113]
Отпад од цимета	20-50*	4	Лангмир	12,37*	25		[86]
Отпадна влакна шећерне трске**	10	5	Фројндлих	1,78	30	6,8	[84]
Дивља трска**	0–1.0*	0,036 - 0,071	Фројндлих и Лангмир	21.8*	25	6,5	[114]
Бамбус**	0,001-1*	0,1-0,3	Фројндлих	0,588*	25	7,2	[115]
Кокосова љуска**	0,001-1*	0,1-0,3	Фројндлих	0,5*	25	7,2	[115]
ДАХФ-0	175	1	Лангмир, Фројндлих, Темкин, ДР	175	25	6	теза

* вредности *q_{max}* добијене из Лангмирове изотерме

** биоугаљ

Адсорпција малатиона испитана је на активном угљеничном материјалу добијеном копирилизом пољопривредног и комуналног отпада [92]. Показано је да рН раствора значајано утиче на ефикасност адсорпције и да се највеће ефикасности (>90%) постижу у опсегу рН између 2 и 3. Капацитет адсорпције износио је 32,1 mg g⁻¹. Са друге стране, при испитивању адсорпције маталиона на активни угљенични материјал изведен из коштица урме [112] показано је да пораст рН са 3 на 7 доводи до повећања ефикасности адсорпције, док повећање

температуре има супротан ефекат. При оптималним условима капацитет адсорпције био је $10,5 \text{ mg g}^{-1}$. Комерцијално доступни активни угљенични материјали изведени из кокосове љуске и плода палме такође су испитани за адсорпцију малатиона [41]. Већа специфична површина, запремина и радијус пора материјала изведеног из кокосове љуске допринели су већој ефикасности адсорпције малатиона у односу на материјал синтетисан из плода палме. Осим тога, овај материјал има и већи број површинских функционалних група које су интереаговале са малатионом. Из табеле 13 може се приметити да су за испитивање адсорпције на комерцијалним активним угљеницима коришћене изузетно високе концентрације адсорбенса и веома ниске почетне концентрације пестицида. Због тога добијени адсорпциони капацитети не могу се упоређивати са резултатима из ове тезе. Активни угљенични материјал изведен из талога кафе и активирањем фосфорном киселином показао је већи адсорпциони капацитет за малатион него материјал из истог прекурсора активирањем цинк-хлоридом [83]. Активација фосфорном киселином допринела је већој порозности материјала и већем броју кисеоничних функционалних група на површини што је омогућило бољу интеракцију са малатионом.

Испитана је адсорпција хлорпирифоса на биочађи изведеној из листова дувана и активирањем цинк-хлоридом и натријум-хидроксидом [113]. Максимални адсорпциони капацитет, добијен на основу Лангмирове изотерме, био је $1,6 \text{ mg g}^{-1}$ за материјал активирањем цинк-хлоридом. Адсорпција хлорпирифоса испитана је на активном угљеничном материјалу изведеном из отпадних штапића цимета [86]. Равнотежна адсорпција добро се описује Лангмировом изотермом, са највећим адсорпционим капацитетом монослоја од $12,4 \text{ mg g}^{-1}$. Биоугаљ добијен из остатака шећерне трске испитан је за адсорпцију хлорпирифоса [84]. Експериментално добијени максимални адсорпциони капацитет био је $1,78 \text{ mg g}^{-1}$. Поред тога, испитана је адсорпција хлорпирифоса на биочађи добијеној карбонизацијом дивље трске која је претходно третирана органским киселинама [114]. Присуство киселина и више температуре карбонизације допринеле су већем уделу ароматичних група уљеника и бољој порозности материјала чиме је побољшана ефикасност адсорпције. Активни угљенични материјали добијени физичком активацијом бамбуса и кокосове љуске испитани су за уклањање хлорпирифоса [115]. Вредности адсорпционих капацитета узорака, добијени из Лангмирове изотерме, биле су међусобно приближне (око $0,5 \text{ mg g}^{-1}$). Адсорпција хлорпирифоса на угљеничним материјалима изведеним из биомасе у већини случајева се покорава Фројндлиховом моделу или је подједанко добро описана са више равнотежних модела, као што је и у случају ДАХФ-0. Кинетика адсорпције прати модел псеудо-другог реда, док термодинамички параметри указују да је адсорпција хлорпирифоса спонтан процес што је у сагласности са налазима из ове тезе.

5.2.11 Повезивање својстава испитиваних угљеничних материјала изведених из вискозних влакана са њиховим капацитетима за уклањање орвано-тиофосфатних пестицида

Повезивање својстава материјала са његовим перформансама адсорпције изузетно је важно ради побољшања материјала за даљу примену. У литератури се често користи вишеструка линеарна регресија као једноставна метода за проналажење квантитативних односа између физичко-хемијских карактеристика и адсорпционих својстава угљеничних материјала [116–118]. Испитивана активна угљенична влакна имају карактеристичан хемијски састав, текстуралне и спектроскопске карактеристике и капацитет за уклањање орвано-тиофосфатних пестицида. Како би се повезала ефикасност уклањања пестицида под различитим условима са својствима материјала, примењена је вишеструка линеарна регресија. Као зависана варијабла узет је хемијски састав материјала (садржај угљеника, кисеоника и фосфора), а текстурална својства (S_{BET} и V_{tot}) третирана су као независна променљива.

Претпостављено је да је ефикасност уклањања пестицида ($EU\%$) под различитим условима повезана са наведеним својствима материјала једначином:

$$EU\% = A \times at.\%(C) + B \times at.\%(O) + C \times at.\%(P) + D \times S_{BET} + E \times V_{tot}$$

у којој су A , B , C , D и E параметри линеарне регресије. Резултати регресионе анализе сумирани су у табели 20, док су графикони дати на слици 35.

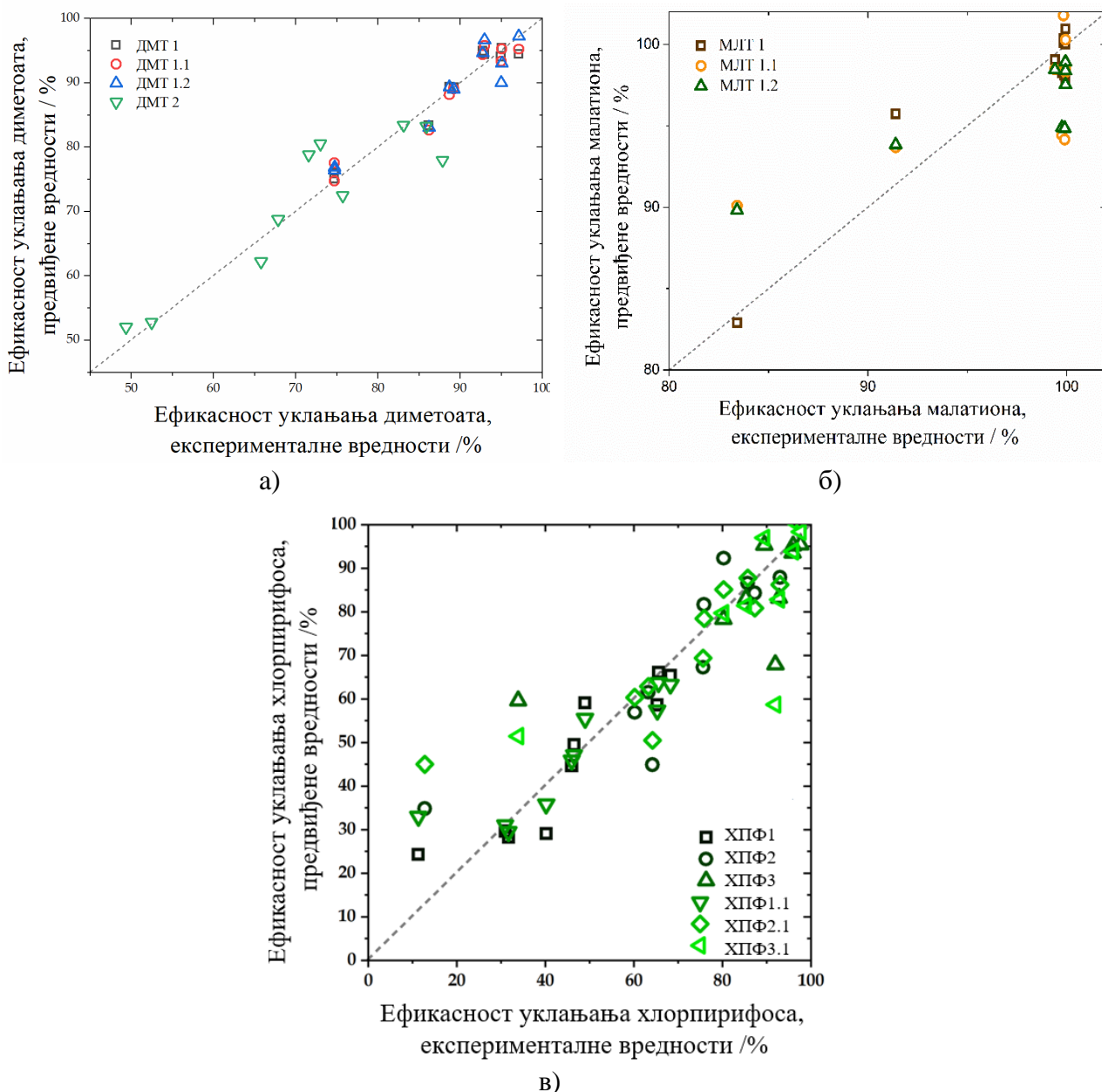
Када се узму у обзир све поменуте независне променљиве, фактор корелације је веома добар, $R^2=0,9993$ (модел ДМТ1, табела 20, слика 35а), за услове који одговарају већим концентрацијама адсорбенса и диметоата. Корелација је нешто лошија за услове који одговарају нижим концентрацијама диметоата и адсорбенса, али и даље прилично високог квалитета (модел ДМТ2, табела 20, слика 35а). Међутим, када је у питању брзи одабир материјала као потенцијалних кандидата за уклањање диметоата, пожељно је даље смањење независних променљивих. Као што је показано, S_{BET} и V_{tot} међусобно су зависне, па би се једна од ових променљивих могла сматрати сувишном. Када се S_{BET} уклони из модела прилично добро се предвиђа адсорпција диметоата (модел ДМТ1.2, табела 20, слика 35а). Даље смањење броја променљивих је могуће с обзиром на то да је садржај фосфора корелисан са S_{BET} и V_{tot} , а такође је збир садржаја угљеника, кисеоника и фосфора једнак је јединици. Сада, када се користе само три независне променљиве (садржај угљеника и кисеоника и V_{tot}) опет се добија добра линеарна регресија са $R^2=0,998$ (модел ДМТ1.3, табела 25, слика 35а). Могућност да се искључи садржај фосфора из једначине не значи да је био ирелевантан, будући да је његово присуство утицало на укупну запремину пора.

Табела 20. Резултати анализе вишеструке линеарне регресије где се претпоставља да је ефикасност уклањања пестицида ($EU\%$) под различитим условима повезана са својствима материјала једначином $EU\% = A \times at\%(C) + B \times at\%(O) + C \times at\%(P) + D \times S_{BET} + E \times V_{tot}$ ($C_{OФП}$ означава концентрацију пестицида, а $C_{АУВ}$ дозу активних угљеничних влакана)

$C_{OФП} /$ mol dm^{-3}	$C_{АУВ} /$ g cm^{-3}	A	B	C	D / $\% 10^{-3} g$ m^{-2}	E / $\% g$ cm^{-3}	R^2	модел
Диметоат								
5×10^{-4}	1	0,958	0,588	-6,10	6,00	-10,29	0,9993	ДМТ1
		0,994	0,61	-7,1	-	-0,73	0,9992	ДМТ1.1
		1,066	0,30	-	-	-8,5	0,998	ДМТ1.2
5×10^{-6}	0,1	0,755	0,94	-18	0,005	-4,1	0,991	ДМТ2
Малатион								
5×10^{-4}	1	0,975	1,177	5,88	17,07	-40,35	0,9993	МЛТ1
		1,081	1,233	2,931	-	-13,17	0,998	МЛТ1.1
		1,052	1,361	-	-	-9,982	0,998	МЛТ1.2
Хлорпирифос								
1×10^{-4}	0,1	-0,199	-0,252	-35,65	50,18	-13,72	0,96	ХПФ1
5×10^{-5}		-0,150	-1,035	-32,22	62,44	-13,44	0,96	ХПФ2
1×10^{-5}		0,292	-0,691	-17,08	41,62	-7,87	0,96	ХПФ3
1×10^{-4}	0,1	-	-	-29,87	37,02	-9,90	0,96	ХПФ1.1
5×10^{-5}		-	-	-30,77	48,45	-8,86	0,96	ХПФ2.1
1×10^{-5}		-	-	-29,18	55,77	-11,34	0,97	ХПФ3.1

Интересантно је приметити да S_{BET} није имала једну од водећих улога у одређивању адсорпције диметоата (што се такође види из експеримената адсорпције у стационарним и

динамичким условима, поглавља 5.2.2 и 5.2.12), посебно када се има у виду да су активна угљенична влакна са високим вредностима S_{BET} такође имала и веће поре (слика 12). Међутим, са повећањем S_{BET} (и V_{tot}), садржај кисеоника такође расте (табела 4). Ово је учинило површину хидрофилнијом и снажно солватисаном (хидратисаном). С обзиром да је диметоат физички адсорбован на површинама испитиваних активних угљеничних влакана очекивано је да слаба физисорпција диметоата не може енергетски да компензује разбијање солватног слоја материјала. Зато се његова адсорпција смањила како је површина постала хидрофилнија. Узимајући у обзир величину молекула диметоата (слика 16) може се закључити да диметоат може ући у поре испод 0,65 nm, што објашњава адсорпцију на материјалима који су доминантно микропорозни и имају нижу специфичну површину.



Слика 35. Корелација између експериментално одређене ефикасности адсорпције и израчунате моделима линеарне регресије при различитим експерименталним условима за а) диметоат, б) малатион и в) хлорпирифос

За адсорпцију малатиона регресиони модел који укључује свих пет параметара (садржај угљеника, кисеоника и фосфора, S_{BET} и V_{tot}) даје веома добру корелацију, са $R^2=0,9993$ (модел МЛТ1, табела 20, слика 35б). Када се S_{BET} уклони из модела предвиђање адсорпције малатиона је и даље добро (модел МЛТ1.1, табела 20, слика 35б). Коришћење само три независне променљиве, садржај угљеника и кисеоника и V_{tot} , опет даје добар линеарни модел са $R^2=0,998$ (модел МЛТ1.2, табела 20, слика 35б).

Користећи истих пет параметара као за диметоат и малатион добијени су добри регресиони модели за уклањање хлорпирифоса различитих почетних концентрација (модели ХПФ1-ХПФ3 табела 20, слика 35в) са $R^2=0,96$. Након анализе модела са мањим бројем параметара закључено је да би три параметра била довољна да опишу адсорпцију хлорпирифоса из воде. То су садржај фосфора, S_{BET} и V_{tot} . Опет су добијени добри модели линеарне регресије са $R^2 \geq 0,96$ (табела 20, модели ХПФ1.1-ХПФ3.1 слика 35в). За три различите концентрације хлорпирифоса може се уочити прилично константан негативан допринос садржаја фосфора. Како се концентрација хлорпирифоса повећава, допринос S_{BET} расте, док се допринос V_{tot} смањује. Очигледно, модели су различити за различите концентрације адсорбенса и хлорпирифоса.

Како постоји корелација између коришћених параметара могло би се очекивати да ће ефикасност уклањања хлорпирифоса расти са повећањем S_{BET} . Међутим, негативан допринос V_{tot} у свих шест модела за уклањање хлорпирифоса сугерише да повећање запремине пора узрокује смањење адсорпције хлорпирифоса. У испитиваној серији активних угљеничних влакана са повећањем укупне запремине пора повећава се и садржај кисеоника, а тиме и хидрофилност површине материјала. Хлорпирифос, будући да је тешко растворљив у води, избегава хидрофилне површине. Због тога се максимум адсорпције постиже у средини серије испитиваних материјала, у којима су средње концентрације ДАХФ. Материјали импрегнирани средњим концентрацијама ДАХФ имају повећану S_{BET} и V_{tot} , док садржај кисеоника (индиректно одређен количином фосфора у структури) није превисок.

На основу претходне дискусије закључено је да специфична површина не игра доминантну улогу у одређивању капацитета адсорпције, већ запремина пора и садржај угљеника и кисеоника. Међутим, проучавани материјали су микро- и мезопорозни са различитом дистрибуцијом и величином пора (слика 12). Дакле, још увек је нејасно који део укупне запремине пора је одговоран за укупно уклањање пестицида, а посебно за кинетику овог процеса. Да би се ово испитало поново је примењена вишеструка линеарна регресија. Сада се претпоставља да се константе брзине k_1 и k_2 могу представити као линеарна комбинација својстава материјала (x_i) (датих у табелама 4 и 18) са одговарајућим параметрима A_i :

$$k = \sum A_i x_i.$$

Вредности бројача i од 1 до 4 односе се на запремину пора величине до 1, 2, 3 и 4 nm респективно, 5 означава укупну запремину пора (ове величине дате су у табели 21), а од 6 до 8 се односи на атомски садржај угљеника, кисеоника и фосфора (табела 4). Да би се све величине коришћене у анализи свеле на сличан ред величине пре анализе k_1 и k_2 су помножени са 100, док су садржаји угљеника и кисеоника подељени са 100 и 10, респективно. Резултати линеарне регресионе анализе сумирани су у табели 22, а графикони представљени на слици 36.

Табела 21. Својства адсорбенса - Запремина пора добијена интегрисањем до датог дијаметра пора и укупна запремина пора (*интегрисана до $d_p = 35 \text{ nm}$)

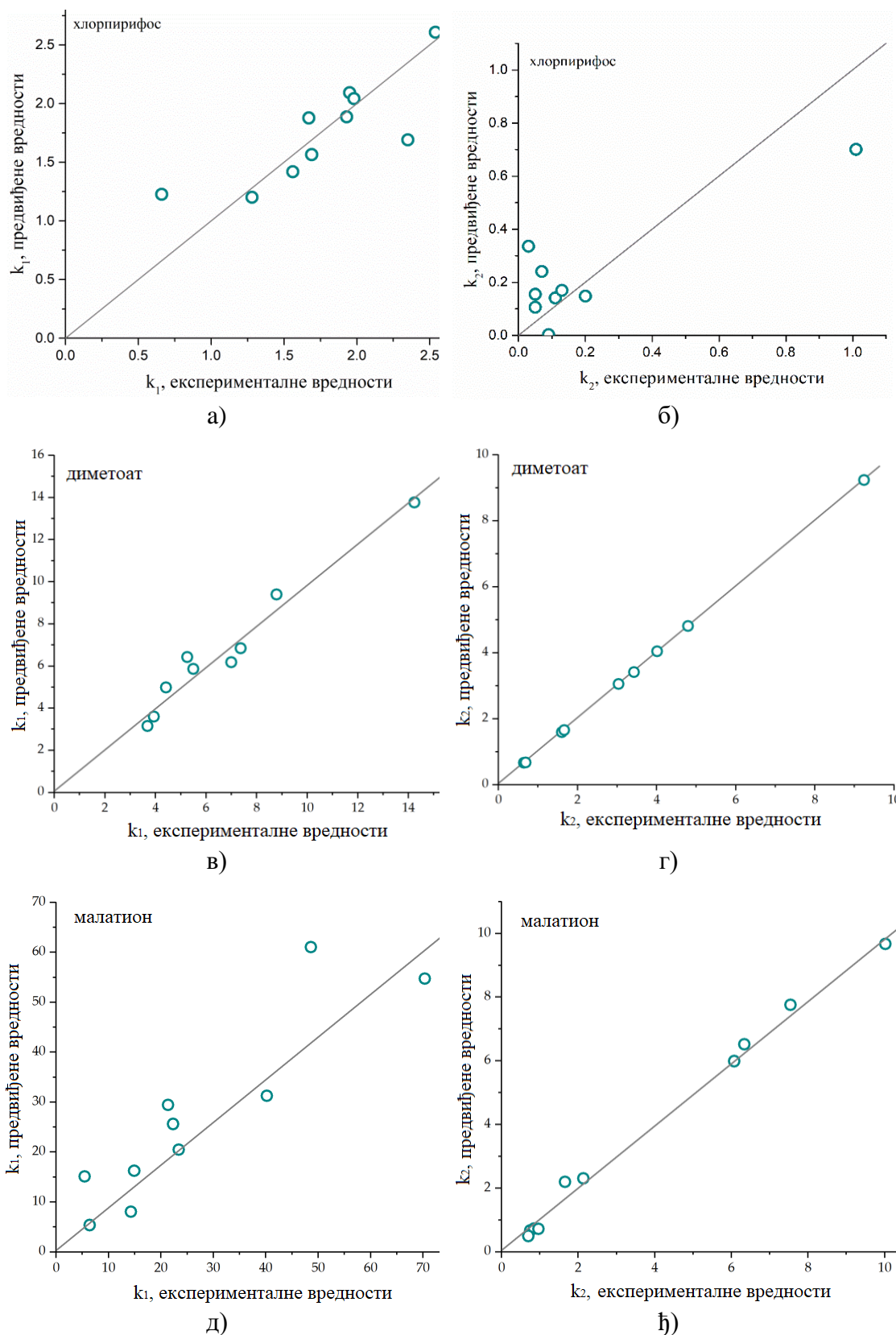
ДАХФ-Х	0	0.25	0.5	1	1.5	2	2.5	5.0	7.5	10	
V пора	1 nm	0,348	0,335	0,339	0,343	0,297	0,271	0,274	0,198	0,137	0,160
величине	2 nm	0,702	0,375	0,454	0,738	0,723	0,857	0,696	0,754	0,580	0,559
до:	3 nm	0,725	0,377	0,459	0,759	0,756	1,086	0,813	1,200	1,180	1,021
/ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	4 nm	0,734	0,378	0,462	0,763	0,760	1,091	0,819	1,267	1,568	1,254
$V_{\text{tot}}^* / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$		0,757	0,383	0,472	0,774	0,770	1,094	0,833	1,291	1,681	1,322

Пре анализе добијених резултата треба напоменути да поред чињенице да хлорпирифос има ароматични прстен, молекули сва три пестицида су сличне величине, дужине око 1 nm дуж најдуже осе молекула, али са различитим гранањем (слика 16). Тако да смештај сва три молекула у структуру пора проучаваних адсорбенаса треба да почне од пора пречника 1 nm. Ово би могло бити и мало изнад, јер су и адсорбат и адсорбенс растворени, што ефективно смањује пречник пора, а повећава димензију адсорбата.

Када се размотре резултати линеарне регресионе анализе (слика 36 и табела 22) види се да се генерално добијају добра предвиђања константе брзине адсорпције, посебно за кинетику псеудо-другог реда у случају диметоата и малатиона. У оба случаја издвајају се три независне променљиве. Прво, модел је веома осетљив на кумулативну запремину пора за поре пречника до 2 nm и до 4 nm које позитивно корелирају са константама брзине. Друго, чини се да је садржај угљеника кључан за кинетику адсорпције. Као што је већ речено, за проучаване материјале физисорпција је доминантна. Сходно томе, позитивна корелација садржаја угљеника са константама брзине може се разумети кроз смањену количину високо солватисаних домена. Са друге стране, садржај атома кисеоника такође позитивно корелира са константом брзине адсорпције (много више за малатион у поређењу са диметоатом). Ово може бити због дипол-дипол и дипол-индуковани дипол интеракција које могу позитивно утицати на брзину адсорпције. Међутим, ако су неки веома оксидовани домени присутни на отворима пора они могу да блокирају улазак пестицида у поре, и да на тај начин смање капацитет и брзину адсорпције.

Табела 22. Резултати анализе вишеструке линеарне регресије где се претпоставља да су константе брзине адсорпције (k_1 и k_2) повезане са својствима материјала (x_i) једначином $k = \sum A_i x_i$. Вредности i од 1 до 4 односе се на запремину пора величине до 1, 2, 3 и 4 nm респективно, 5 означава укупну запремину пора, а од 6 до 8 се односи на атомски садржај угљеника, кисеоника и фосфора

модел	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	R^2
ХПФ1	13,2	-7,1	9,6	-40,1	34,6	-157,1	-17,5	-2,8	0,689
ХПФ2	-7,6	-2,6	1,7	4,5	-4,3	-40,8	-3,9	-1,6	0,603
ДМТ1	26,6	48,7	-146,1	404,0	-307,1	-1,3	-1,7	18,5	0,930
ДМТ2	-99,6	40,4	-137,3	422,0	-329,6	37,4	8,6	1,8	0,999
МЛТ1	431,9	-62,0	-485,7	2202,0	-1726,5	-47,4	-6,6	30,6	0,680
МЛТ2	-82,6	57,7	-234,0	765,7	-563,9	25,1	0,3	-7,5	0,990



Слика 36. Корелација између експериментално одређених константи брзине адсорпције и предвиђених моделом линеарне регресије. а) k_1 за хлорпирифос, б) k_2 за хлорпирифос в) k_1 за диметоат, г) k_2 за диметоат д) k_1 за малатион, њ) k_2 за малатион

Занимљиво је посматрати улогу кумулативних запремина пора. Наиме, може се претпоставити да прва граница (дијаметар пора до 2 nm) одговара уласку појединачних молекула (укључујући и њихове солватационе сфере) у поре на начин да један молекул

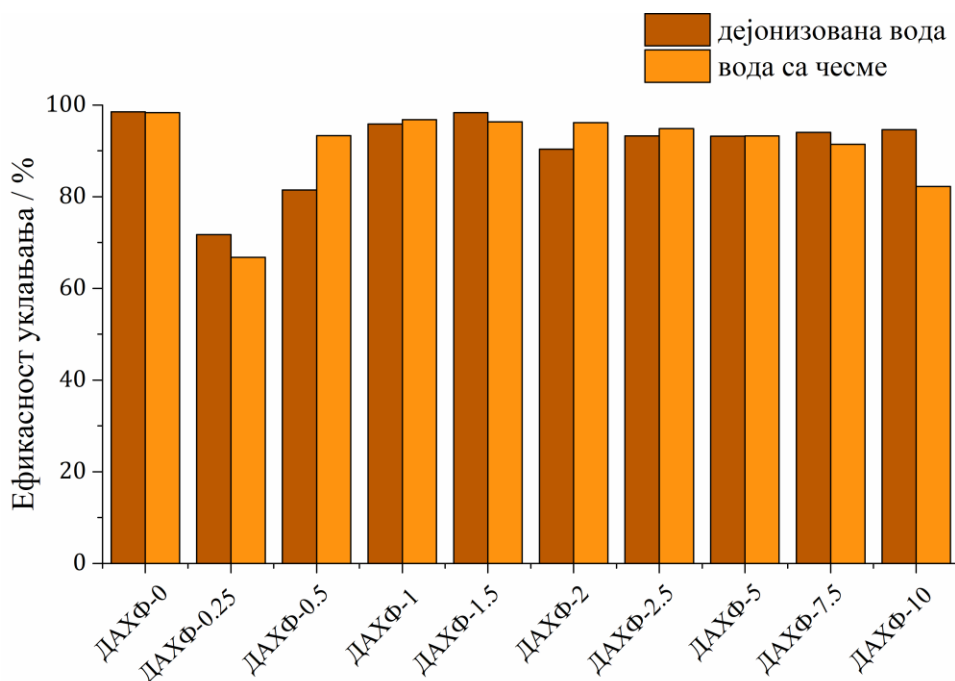
пестицида интерагује двема супротним странама са унутрашњости пора. Друга ситуација (дијаметар пора до 4 nm) одговара случају када молекул адсорбата интерагује једном страном са унутрашњости пора, али је пречник пора довољно велики да прими два молекула адсорбата.

На основу претходне дискусије може се закључити да је идеалан адсорбенс за проучаване пестициде мезопорозни угљеник са пречником пора око 4 nm, униформне дистрибуције величина пора, са релативно ниском концентрацијом кисеоника (вероватно и других хетероатома) и углавном очуваним sp^2 доменима.

5.2.12 Адсорпција органо-тиофосфатних пестицида у динамичким условима

Адсорпција органо-тиофосфатних пестицида испитана је у динамичким условима пропуштањем раствора пестицида концентрације $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ брзином $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ кроз најлонски филтер који је претходно модификован испитиваним активним угљеничним влакнима на начин описан у поглављу 4.2.2.2. Контролни експеримент изведен је са немодификованим филтером.

Адсорпција диметоата из дејонизоване воде и из чесменске воде у коју је додат пестицид, испитана је на филтерима испуњеним са равномерним слојем сачињеним од 1 mg активног угљеника, на собној температури. Резултати су приказани на слици 37. У динамичким условима материјали су се понашали слично у дејонизованој и чесменској води. Најнижи учинак забележен је за узорак ДАХФ-0.25 који је имао најмању специфичну површину (табела 5). Следили су узорци ДАХФ-0.5 и ДАХФ-10, док су остали имали ефикасност адсорпције диметоата изнад 90% и у дејонизованој и у чесменској води. Добијени резултати сугеришу да ни у динамичким условима специфична површина није доминантан фактор за уклањање диметоата.



Слика 37. Ефикасност уклањања диметоата у динамичким условима. Раствори диметоата концентрације $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ пропуштани су кроз филтере испуњене са 1 mg активног угљеничног материјала, брзином $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, на собној температури.

Адсорпција хлорпирифоса и малатиона из дејонизоване воде испитана је на филтерима испуњеним са 0,5 mg односно 1 mg адсорбенса, респективно. Ефикасност уклањања хлорпирифоса била је 28% на материјалу ДАХФ-0.25, док је адсорпција малатиона била веома ефикасна на узорку ДАХФ-1.5, преко 98%. Иако уклањање хлорпирифоса није ефикасно као у равнотежним испитивањима, нема сумње да се ови материјали могу користити за пречишћавање воде, посебно имајући у виду веома високу концентрацију пестицида која је коришћена у овом експерименту, нижу дозу адсорбенса, као и то да је изабран адсорбент који је најмање ефикасан у стационарним условима.

5.2.13 Испитивање адсорпције органо-тиофосфатних пестицида помоћу активних угљеничних материјала изведених из вискозних влакана из реалног узорка

Ефикасност адсорпције органо-тиофосфатних пестицида на синтетисаним материјалима испитана је на симулираним реалним узорцима, тј. на чесменској води у коју су додати испитивани пестициди у концентрацијама $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Адсорпција је испитана у равнотежним условима, при оптималном времену инкубације од 20 минута. Доза адсорбенса за диметоат била је 1 g dm^{-3} . На основу резултата приказаних у табели 23 може се уочити да је ефикасност адсорпције диметоата доста висока за све материјале и креће се у опсегу од 74,8% до 97,7%. Може се приметити да је тренд адсорпције сличан као и у дејонизованој води, односно ефикасност је нижа на крају серије, а најнефикаснији је материјал ДАХФ-0.5. Ово сугерише да су ефекти матрикса занемарљиви.

Табела 23. Адсорпција диметоата из реалног узорка (концентрација диметоата $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, доза адсорбенса 1 g dm^{-3} , време инкубације 20 минута, температура 25 °C)

Адсорбент	Остатак диметоата / %	Адсорбовано диметоата / %	$C_{ads} / 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	$C_{eq} / 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$
ДАХФ-0	4,9	95,1	4,76	0,24
ДАХФ-0.25	6,0	94,0	4,70	0,30
ДАХФ-0.5	2,3	97,7	4,88	0,12
ДАХФ-1	5,0	95,0	4,75	0,25
ДАХФ-1.5	7,1	92,9	4,64	0,36
ДАХФ-2	11,2	88,8	4,44	0,56
ДАХФ-2.5	10,6	89,4	4,47	0,53
ДАХФ-5	13,4	86,6	4,33	0,67
ДАХФ-7.5	25,2	74,8	3,74	1,26
ДАХФ-10	25,1	74,9	3,75	1,25

Адсорпција хлорпирифоса из чесменске воде испитана је на материјалу ДАХФ-0.25 који је у испитивањима адсорпције из дејонизоване воде имао најлошије перформансе, док је адсорпција малатиона испитана на материјалу ДАХФ-1.5. С обзиром на то да се испитивањем адсорпције у дејонизованој води показало да су материјали изузетно ефикасни за уклањање малатиона и хлорпирифоса, за испитивање адсорпције из реалних узорака смањена је доза адсорбенса на $0,5 \text{ g dm}^{-3}$. Међутим, у оба случаја адсорпција је била потпуна, односно неадсорбована количина је била испод границе детекције УПЈЦ методе којом су пестициди одређивани. На основу приказаних резултата може се закључити да су у датим експерименталним условима испитивани материјали изузетно ефикасни и да поседују изузетан потенцијал за примену у адсорпцији органо-тиофосфатних пестицида из реалних узорака.

5.2.14 Процена неуротоксичности раствора органо-тиофосфатних пестицида после контакта са угљеничним материјалима изведеним из биомасе

Уклањање органо-тиофосфатних пестицида из раствора не значи нужно и да је токсичност узорка смањена. Наиме, ако се органо-тиофосфатни пестициди претворе у своје оксо-аналоге могу показати и до 1000 пута већу токсичност [59]. Зато је важно испитати да ли је приликом контакта са адсорбенсом дошло до оксидације органо-тиофосфатних пестицида и њихове трансформације у токсичније облике. Инхибиција *AChE* је уобичајени биомаркер за еко-неуротоксичност [119], стога је испитана активност овог ензима по модификованом Елмановом поступку [120] описаном у поглављу 4.2.4.

Као узорак је коришћена чесменска вода у којој се налазио диметоат финалне концентрације $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Испитана је инхибиција *AChE* пре и након третмана адсорбенсом у равнотежним и динамичким условима. Као што се може видети из резултата (табела 24), за концентрацију пестицида од $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ у води из чесме, постоји значајна инхибиција *AChE* пре третмана одабраним активним угљеничним влакнима, док се након адсорпције јасно уочава ефикасно смањење токсичности узорка у оба случаја. Како је већа инхибиција активности *AChE* у корелацији са мањом ефикасношћу уклањања диметоата, то су мерења токсичности у одличној корелацији са мерењима ефикасности адсорпције и у стационарним и у динамичким условима. У динамичким условима најефикаснији узорак је ДАХФ-0, док је у стационарним условима то узорак ДАХФ-0.5. Оба узорка су смањила токсичност узорака испод границе детекције након третмана под наведеним условима.

Табела 24. Испитивање инхибиције *AChE* пре и након адсорпције диметоата. Концентрација диметоата у чесменској води била је $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, доза адсорбенса 1 g dm^{-3} у шаржи и филтеру. Време контакта је 20 минута, односно време филтрације 1 минут.

Адсорбенс	Инхибиција <i>AChE</i> пре адсорпције /% од контроле	Инхибиција <i>AChE</i> након адсорпције у/% од контроле	
		филтеру	шаржи
ДАХФ-0	35	0	5
ДАХФ-0.25	35	15	5
ДАХФ-0.5	35	5	0
ДАХФ-1	35	5	5
ДАХФ-1.5	35	5	5
ДАХФ-2	35	5	15
ДАХФ-2.5	35	7	12
ДАХФ-5	35	9	18
ДАХФ-7.5	35	9	20
ДАХФ-10	35	12	21

Испитана је и токсичност чесменске воде у коју су додати малатион и хлорпирифос у финалним концентрацијама $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ пре и након третмана одабраним узорцима материјала у стационарним условима. Добијени резултати приказани су у табели 25 заједно са одабраним резултатима за диметоат ради лакшег поређења. Коришћењем Елмановог теста потврђено је да током третмана не долази до оксидације пестицида до нивоа који би повећао токсичност узорка. Уочени тренд токсичности пре третмана адсорбенсом (диметоат < малатион < хлорпирифос) у сагласности је са њиховом утврђеном токсичношћу у литератури [59]. Материјали са најбољим перформансама у серији коришћени су за диметоат и малатион, и инхибиција активности *AChE* је пала испод границе детекције методе. Са друге стране, за хлорпирифос је коришћен узорак најнижег учинка (ДАХФ-0.25), али је инхибиција активности

AChE ипак била у потпуности редукована након адсорпције. Из ових резултата можемо закључити да ефекат матркса нема значаја на перформансе адсорпције проучаваних активних угљеника за три разматрана органо-тиофосфатна пестицида. Такође, у сва три случаја токсичност је потпуно редукована за концентрацију пестицида од $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Тако високу концентрацију је готово немогуће наћи у окружењу осим у случају незгоде где су ослобођене велике концентрације пестицида. Дакле, акутна токсичност се може смањити коришћењем проучаваних активних угљеничних влакана, али се мора узети у обзир да постоје ефекти хроничне изложености органо-тиофосфатним пестицидима и при ниским концентрацијама [3], јер испитивани материјали не уклањају у потпуности све пестициде.

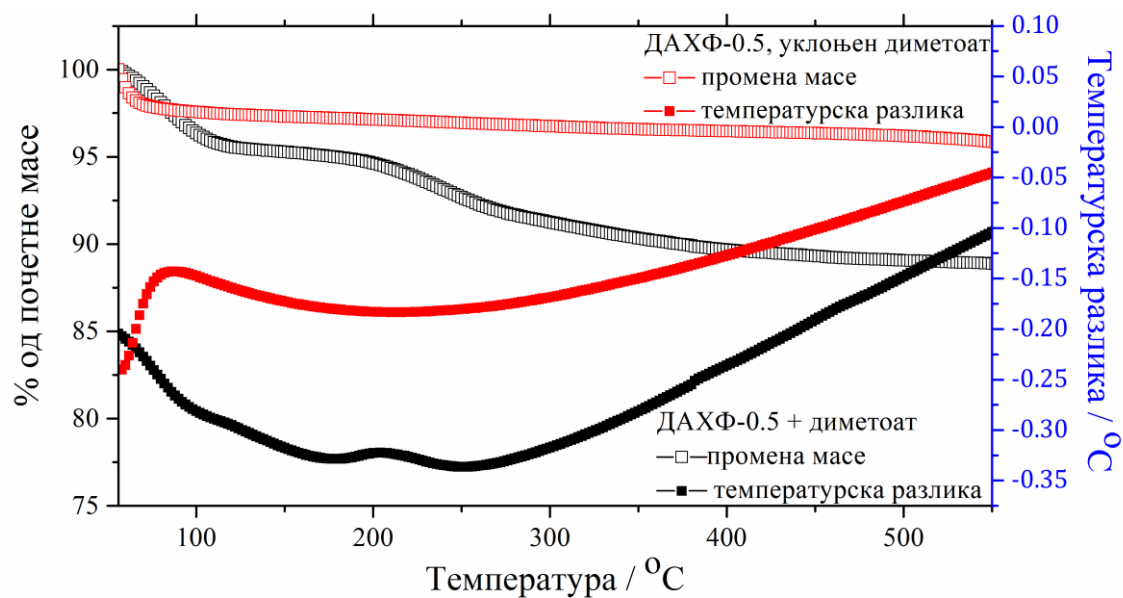
Табела 25. Испитивање инхибиције *AChE* пре и након адсорпције диметоата, хлорпирифоса и малатиона на одабраним материјалима. Концентрације пестицида биле су $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ у чесменској води, доза адсорбенса 1 g dm^{-3} у шаржи.

	Адсорбенс	Инхибиција <i>AChE</i> пре адсорпције (% од контроле)	Инхибиција <i>AChE</i> након адсорпције (% од контроле)
Диметоат	ДАХФ-0.5	35	0
Малатион	ДАХФ-1.5	89	0
Хлорпирифос	ДАХФ-0.25	95	0

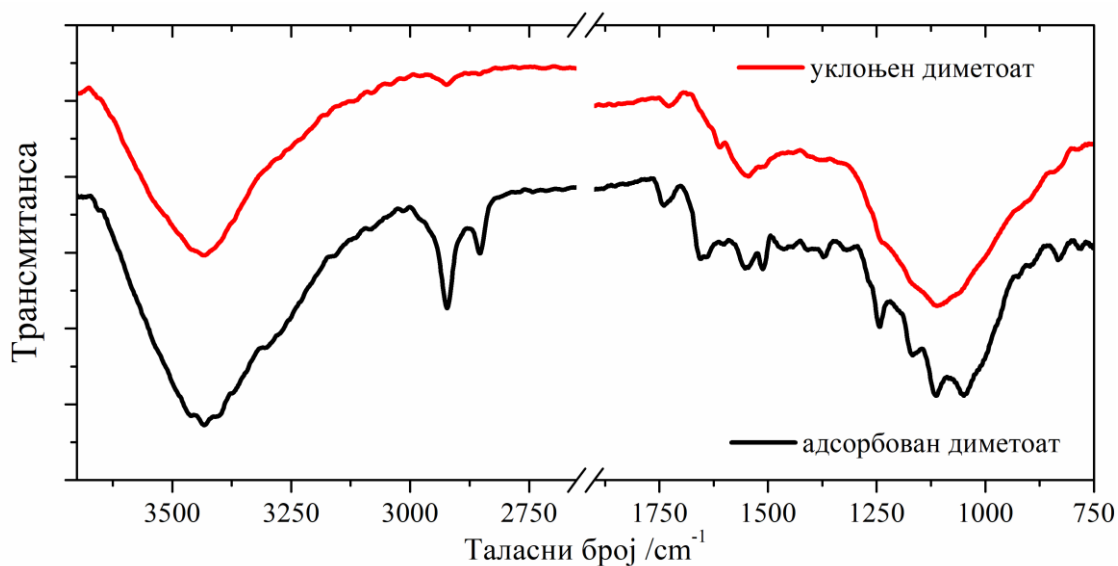
5.2.15 Регенерација адсорбенса

Регенерација угљеничних материјала након употребе за адсорпцију је од велике важности у смислу одрживости и економичности процеса [121][122]. Методе регенерације материјала укључују различите термичке, хемијске или биолошке поступке. Међутим, у индустрији најчешће коришћена техника је термичка регенерација [122]. Сходно томе, испитана је термичка регенерација материјала са најбољим перформансама за адсорпцију диметоата (ДАХФ-0.5). Активна угљенична влакна су окарактерисана применом термогравиметрије (ТГ) и диференцијалне термичке анализе (ДТА) у комбинацији са ФТИЦ анализом, пре и после регенерације. Резултати су приказани на сликама 38 и 39.

Регенерација адсорбенса је постигнута загревањем до $550 \text{ }^\circ\text{C}$, чиме је ефикасно уклоњен адсорбовани диметоат (слике 38 и 39). ТГ-ДТА криве су показале да је десорпција диметоата ендотерман процес. Насупрот томе, за регенерисани ДАХФ-0.5 примећено је само уклањање воде на температурама испод 100°C . Уклањање диметоата са површине адсорбенса се такође јасно види из ФТИЦ спектра адсорбенса пре и после његове регенерације (слика 39). Познато је да се диметоат термички разлаже на температурама већим од $100 \text{ }^\circ\text{C}$ при чему као производи настају различита тиофосфорна јединицења [123]. ТГ-ДТА анализа је открила да се диметоат десорбује у два главна корака, један до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ и други до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ са даљим уклањањем јаче везаног диметоата на вишим температурама. Ово вероватно одговара десорпцији диметоата или производа његовог распада са слабих и јаких везујућих места на површини активног угљеника, која су у вези са концентрацијом кисеоничних функционалних група, или уклањању диметоата из унутрашњости пора материјала након регенерације. Утврђено је да регенерисани адсорбенс накупља 96% диметоата при дози адсорбенса 1 mg cm^{-3} и концентрацији пестицида $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.



Слика 38. ТГ и ДТА криве за ДАХФ-0.5 са адсорбованим диметоатом и након што је пестицид уклоњен



Слика 39. ФТИЦ спектри ДАХФ-0.5 узорка са адсорбованим диметоатом и након што је пестицид уклоњен

6. ЗАКЉУЧАК

У оквиру ове тезе успешно је испитан утицај физичкохемијских својстава активних угљеничних влакана и органо-тиофосфатних пестицида на ефикасност адсорпције пестицида из воде.

У првом делу синтетисана је серија активних угљеничних материјала изведених из вискозних влакана импрегнираних диамонијум хидроген фосфатом и активираних у струји угљен-диоксида. Добијени адсорбенси најпре су детаљно окарактерисани различитим физичкохемијским методама.

На основу СЕМ микрографија утврђено је да средство за импрегнацију нема утицај на морфологију и да се код свих узорака задржава влакнаста микроструктура прекурсора. Влакна су пречника око 8 μm , веома глатке површине са пуно уздужних жљебова. Са друге стране, средство за импрегнацију утиче на елементарни састав проучаваних материјала, тако да са повећањем концентрације ДАХФ расте релативни садржај фосфора (од 0,02 ат.% за ДАХФ-0.25 до 1,90 ат.% за ДАХФ-10) и кисеоника (од 7,6 ат.% за ДАХФ-0 до 19,7 ат.% за ДАХФ-10) док садржај угљеника опада (од 92,4 ат.% за ДАХФ-0 до 77,8 ат.% за ДАХФ-10). Специфична површина испитиваних материјала има вредности у опсегу 1016 m^2g^{-1} до 2763 m^2g^{-1} у зависности од концентрације средства за импрегнацију. Повећање садржаја фосфора и истовремено садржаја кисеоника резултира постепеним повећањем величине пора, тако да су синтетисани материјали доминантно мезопорозни са великом запремином пора. Анализом раманских спектра утврђено је присуство значајног броја дефеката у структури активних угљеничних влакана. Док је на основу ФТИЦ спектра потврђено присуство функционалних група са кисеоником ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$ и друге) и фосфором.

У другом делу испитана су адсорпциона својства ДАХФ материјала за диметоат, малатион и хлорпирифос. Сви испитивани материјали показују одличне ефикасности адсорпције за одабране органо-тиофосфатне пестициде. При почетној концентрацији пестицида $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ и дози адсорбенса 1 g dm^{-3} највиши адсорпциони капацитет за хлорпирифос (175 mg g^{-1}) има материјал ДАХФ-0, затим за малатион (165 mg g^{-1}) материјал ДАХФ-1.5 и на крају за диметоат (111 mg g^{-1}) материјал ДАХФ-0.5. Испитивање кинетике адсорпције показало је да модел псеудо-другог реда најбоље описује експерименталне податке за сва три пестицида. Експериментални резултати моделовани су адсорпционим изотермама (Лангмирова, Фројндлихова, Дубинин-Радушкевичева и Темкинова) и утврђено је да адсорпцију диметоата најбоље описује Фројндлихов модел, док се адсорпција хлорпирифоса у одређеној мери добро описује са сва четири модела. Резултати указују да се адсорпције доминантано одвија путем физисорпције, при чему ароматични хлорпирифос остварује π - π интеракције са очуваним sp^2 доменима, док алифатични диметоат интерагује са кисеоничним функционалним групама.

Применом регресионе анализе повезана су својства материјала са њиховом способношћу уклањања испитиваних пестицида. Утврђено је да специфична површина материјала нема кључну улогу у адсорпцији разматраних пестицида. Показано је да идеалан адсорбент за дате пестициде има пречником пора око 4 nm , са униформном расподелом величина пора, релативно ниском концентрацијом кисеоника и у великој мери очуваним sp^2 доменима.

Испитивани материјали ефикасно су адсорбовали органо-тиофосфатне пестициде из узорака чесменске воде у стационарним и динамичким условима. Неуротоксичност раствора сва три пестицида је опала после контакта са активним угљеничним влакнима, што сугерише да не долази до трансформације пестицида у токсичније облике.

Регенерација адсорбенса је постигнута загревањем до 550 $^{\circ}\text{C}$, чиме је ефикасно уклоњен адсорбовани диметоат. Утврђено је да регенерисани адсорбент сакупља 96% диметоата при дози адсорбенса 1 mg cm^{-3} и концентрацији пестицида $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

Резултати приказани у оквиру ове дисертације дају допринос актуелним истраживањима синтезе активних угљеничних материјала из биомасе и њихове примене у адсорпцији пестицида. Показано је да се добијени материјали могу успешно користити као ефикасан и јефтин адсорбент за уклањање пестицида из водених средина. Додатан допринос заштити животне средине огледа се у употреби отпадног материјала као прекурсора који на тај начин добија намену. Осим тога, резултати тезе дају смернице за развој још ефикаснијих и еколошки прихватљивијих адсорбентских материјала за оргоано-тиофосфатне пестициде.

7. ЛИТЕРАТУРА

- [1] B.J. Mahler, L.H. Nowell, M.W. Sandstrom, P.M. Bradley, K.M. Romanok, C.P. Konrad, P.C. Van Metre, Inclusion of Pesticide Transformation Products Is Key to Estimating Pesticide Exposures and Effects in Small U.S. Streams, *Environ. Sci. Technol.* 55 (2021) 4740–4752. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06625>.
- [2] H. Fu, P. Tan, R. Wang, S. Li, H. Liu, Y. Yang, Z. Wu, Advances in organophosphorus pesticides pollution: Current status and challenges in ecotoxicological, sustainable agriculture, and degradation strategies, *J. Hazard. Mater.* 424 (2022) 127494. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127494>.
- [3] H.J. De Silva, N.A. Samarawickrema, A.R. Wickremasinghe, Toxicity due to organophosphorus compounds: what about chronic exposure?, *Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg.* 100 (2006) 803–806. <https://doi.org/10.1016/j.trstmh.2006.05.001>.
- [4] A. Malakootiana, Mohammad Shahesmaeili, M. Farajia, A. Hoda, S.S. Martinez, Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides in aqueous matrices : A systematic review and meta-analysis, *Process Saf. Environ. Prot.* 134 (2020) 292–307. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.004>.
- [5] S. Kumar, G. Kaushik, M.A. Dar, S. Nimesh, J.F. Villarreal-Chiu, Microbial Degradation of Organophosphate Pesticides : A Review, 28 (2018) 190–208. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(18\)60017-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(18)60017-7).
- [6] K.O. Iwuozor, E.C. Emenike, F.A. Gbadamosi, J.O. Ighalo, G.C. Umenweke, F.U. Iwuchukwu, C.O. Nwakire, C.A. Igwegbe, Adsorption of organophosphate pesticides from aqueous solution: a review of recent advances, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 20 (2023) 5845–5894. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04410-6>.
- [7] S. Bose, P.S. Kumar, G. Rangasamy, G. Prasannamedha, S. Kanmani, A review on the applicability of adsorption techniques for remediation of recalcitrant pesticides, *Chemosphere.* 313 (2023) 137481. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137481>.
- [8] J. Bedia, M. Peñas-Garzón, A. Gómez-Avilés, J. Rodríguez, C. Belver, A Review on the Synthesis and Characterization of Biomass-Derived Carbons for Adsorption of Emerging Contaminants from Water, *J. Carbon Res.* 4 (2018) 63. <https://doi.org/10.3390/c4040063>.
- [9] A. Srivastava, B. Gupta, A. Majumder, A. Kumar, S.K. Nimbhorkar, A comprehensive review on the synthesis , performance , modifications , and regeneration of activated carbon for the adsorptive removal of various water pollutants, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106177. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106177>.
- [10] V. Georgakilas, J.A. Perman, J. Tucek, R. Zboril, Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4744–4822. <https://doi.org/10.1021/cr500304f>.
- [11] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 14095–14107. <https://doi.org/10.1007/BF02543692>.
- [12] E.H.L. Falcao, F. Wudl, Carbon allotropes: beyond graphite and diamond, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82 (2007) 524–531. <https://doi.org/10.1002/jctb.1693>.
- [13] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene, *Nature.* 318 (1985) 162–163. <https://doi.org/10.1038/318162a0>.
- [14] M. Li, B. Mu, Effect of different dimensional carbon materials on the properties and application of phase change materials: A review, *Appl. Energy.* 242 (2019) 695–715. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.03.085>.

- [15] X. Zhang, B. Gao, A.E. Creamer, C. Cao, Y. Li, Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review, *J. Hazard. Mater.* 338 (2017) 102–123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013>.
- [16] P. González-García, Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods , characterization techniques and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 1393–1414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>.
- [17] T.J. Bandosz, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier Science, Oxford, 2006.
- [18] Y. Wang, Y. Song, Y. Xia, Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications, *Chem Soc Rev.* 45 (2016) 5925–5950. <https://doi.org/10.1039/c5cs00580a>.
- [19] J. Zhao, A.F. Burke, Electrochemical capacitors : Materials , technologies and performance, *Energy Storage Mater.* 36 (2021) 31–55. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.013>.
- [20] Y. Liu, J. Chen, B. Cui, P. Yin, C. Zhang, Design and Preparation of Biomass-Derived Carbon Materials for Supercapacitors: A Review, *J. Carbon Res.* 4 (2018) 53. <https://doi.org/10.3390/c4040053>.
- [21] J. Deng, M. Li, Y. Wang, Biomass-derived carbon: Synthesis and applications in energy storage and conversion, *Green Chem.* 18 (2016) 4824–4854. <https://doi.org/10.1039/c6gc01172a>.
- [22] J. Ouyang, L. Zhou, Z. Liu, J.Y.Y. Heng, W. Chen, Biomass-derived activated carbons for the removal of pharmaceutical micropollutants from wastewater : A review, *Sep. Purif. Technol.* 253 (2020) 117536. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117536>.
- [23] S. Pap, T. Šolević Knudsen, J. Radonić, S. Maletić, S.M. Igić, M. Turk Sekulić, Utilization of fruit processing industry waste as green activated carbon for the treatment of heavy metals and chlorophenols contaminated water, *J. Clean. Prod.* 162 (2017) 958–972. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.083>.
- [24] K. Kusmierek, A. Swiątkowski, T. Kotkowski, R. Cherba, E. Molga, Adsorption on activated carbons from end-of-life tyre pyrolysis for environmental applications . Part I . preparation of adsorbent and adsorption from gas phase, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 157 (2021) 105205. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105205>.
- [25] M. Sevilla, R. Mokaya, Energy storage applications of activated carbons : supercapacitors and hydrogen storage, *Energy Environ. Sci.* (2014) 1250–1280. <https://doi.org/10.1039/c3ee43525c>.
- [26] J. Serafin, B. Dziejarski, O.F.C. Junior, J. Srenscek-Nazzal, Design of highly microporous activated carbons based on walnut shell biomass for H₂ and CO₂ storage, *Carbon N. Y.* 201 (2023) 633–647. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.09.013>.
- [27] A. Vilén, P. Laurell, R. Vahala, Comparative life cycle assessment of activated carbon production from various raw materials, *J. Environ. Manage.* 324 (2022) 116356. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116356>.
- [28] Z. Heidarinejad, M.H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, M. Sillanpää, Methods for preparation and activation of activated carbon: a review, *Environ. Chem. Lett.* 18 (2020) 393–415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>.
- [29] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, A., R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *PURE Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [30] M.S. Shafeeyan, W.M.A.W. Daud, A. Houshmand, A. Shamiri, A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 89 (2010) 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>.
- [31] T.J. Bandosz, C.O. Ania, Surface chemistry of activated carbons and its characterization, in: T.J. Bandosz (Ed.), *Act. Carbon Surfaces Environ. Remediat.*, Elsevier Ltd., 2006: pp.

159–229.

- [32] M.C. Silva, L. Spessato, T.L. Silva, G.K.P. Lopes, H.G. Zanella, J.T.C. Yokoyama, A.L. Cazetta, V.C. Almeida, H₃PO₄-activated carbon fibers of high surface area from banana tree pseudo-stem fibers: Adsorption studies of methylene blue dye in batch and fixed bed systems, *J. Mol. Liq.* 324 (2021) 114771. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114771>.
- [33] A. Hassani, A.R. Khataee, Activated carbon fiber for environmental protection, Elsevier Ltd., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100660-3.00010-9>.
- [34] Z. Zhu, Z. Xu, The rational design of biomass-derived carbon materials towards next-generation energy storage: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 134 (2020) 110308. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110308>.
- [35] A. Huidobro, A.C. Pastor, Preparation of activated carbon cloth from viscous rayon Part IV. Chemical activation, 39 (2001) 389–398.
- [36] K. Hina, H. Zou, W. Qian, D. Zuo, C. Yi, Preparation and performance comparison of cellulose-based activated carbon fibres, *Cellulose.* 25 (2018) 607–617. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1560-y>.
- [37] S. Reza, C.S. Yun, S. Afroze, M.S.A. Bakar, R. Saidur, A.K. Azad, Preparation of activated carbon from biomass and its ' applications in water and gas purification , a review, *Arab J. Basic Appl. Sci.* 27 (2020) 208–238. <https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1766799>.
- [38] I. Karacan, A. Gu, Carbonization behavior of oxidized viscose rayon fibers in the presence of boric acid – phosphoric acid impregnation, *J Mater Sci.* 49 (2014) 7462–7475. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8451-5>.
- [39] E. Redondo, J. Carretero-González, E. Goikolea, J. Ségalini, R. Mysyk, Effect of pore texture on performance of activated carbon supercapacitor electrodes derived from olive pits, *Electrochim. Acta.* 160 (2015) 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.006>.
- [40] H. Zhang, R. Zhang, W. Li, Z. Ling, W. Shu, J. Ma, Agricultural waste-derived biochars from co-hydrothermal gasification of rice husk and chicken manure and their adsorption performance for dimethoate, *J. Hazard. Mater.* 429 (2022) 128248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128248>.
- [41] A. Jusoh, W.J.H. Hartini, N. Ali, A. Endut, Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 5312–5318. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.074>.
- [42] C. Enengl, A. Lumetzberger, J. Duchoslav, C.C. Mardare, Influence of the carbonization temperature on the properties of carbon fibers based on technical softwood kraft lignin blends Influence of the carbonization temperature on the properties of carbon fibers based on technical softwood kraft lignin blends, *Carbon Trends.* 5 (2021) 100094. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100094>.
- [43] J. Bedia, C. Belver, S. Ponce, J. Rodriguez, J.J. Rodriguez, Adsorption of antipyrine by activated carbons from FeCl₃-activation of Tara gum, *Chem. Eng. J.* 333 (2018) 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.161>.
- [44] M. Danish, T. Ahmad, A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 87 (2018) 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.003>.
- [45] M.S. Berber-Mendoza, J.I. Martínez-Costa, R. Leyva-Ramos, H.J. Amezcua Garcia, N.A. Medellín Castillo, Competitive Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solution onto Oxidized Activated Carbon Fiber, *Water. Air. Soil Pollut.* 229 (2018) 229–257. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3906-y>.
- [46] M.M. Vukčević, A.M. Kalijadis, T.M. Vasiljević, B.M. Babić, Z. V Laušević, Production of activated carbon derived from waste hemp (*Cannabis sativa*) fibers and its performance in pesticide adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.* 214 (2015) 156–165.

- <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.012>.
- [47] K.Y. Foo, B.H. Hameed, An overview of dye removal via activated carbon adsorption process, *Desalin. Water Treat.* 19 (2010) 255–274. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1214>.
- [48] R. Ahmed, G. Liu, B. Yousaf, Q. Abbas, H. Ullah, M.U. Ali, Recent advances in carbon-based renewable adsorbent for selective carbon dioxide capture and separation-A review, *J. Clean. Prod.* 242 (2020) 118409. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118409>.
- [49] C.H. Ooi, W.K. Cheah, Y.L. Sim, S.Y. Pung, F.Y. Yeoh, Conversion and characterization of activated carbon fiber derived from palm empty fruit bunch waste and its kinetic study on urea adsorption, *J. Environ. Manage.* 197 (2017) 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.083>.
- [50] S. Zhou, L. Zhou, Y. Zhang, J. Sun, J. Wen, Y. Yuan, Upgrading earth-abundant biomass into three-dimensional carbon materials for energy and environmental applications, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 4217–4229. <https://doi.org/10.1039/c8ta12159a>.
- [51] M. Biziuk, J. Fenik, M. Kosikowska, M. Tankiewicz, Pesticides, in: S.E. Jorgensen (Ed.), *Encycl. Environ. Manag.*, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, 2012: pp. 1963–1982. <https://doi.org/10.1081/E-EEM-120046084>.
- [52] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), *Pest and Pesticide Management*, FAO. (2023). <https://www.fao.org/pest-and-pesticide-management/about/understanding-the-context/en/>.
- [53] FAOSTAT : <https://www.fao.org/faostat/en/#data/RP> (pristupljeno Jun 2023), (n.d.).
- [54] K.H. Kim, E. Kabir, S.A. Jahan, Exposure to pesticides and the associated human health effects, *Sci. Total Environ.* 575 (2017) 525–535. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.009>.
- [55] World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating first addendum*, World Health Organization, 2017.
- [56] J. Mehta, R.K. Dhaka, N. Dilbaghi, D.K. Lim, A.A. Hassan, K.H. Kim, S. Kumar, Recent advancements in adsorptive removal of organophosphate pesticides from aqueous phase using nanomaterials, *J. Nanostructure Chem.* 14 (2022) 53–70. <https://doi.org/10.1007/s40097-022-00516-y>.
- [57] V.W.O. Wanjeri, C.J. Sheppard, A.R.E. Prinsloo, J.C. Ngila, P.G. Ndungu, Isotherm and kinetic investigations on the adsorption of organophosphorus pesticides on graphene oxide based silica coated magnetic nanoparticles functionalized with 2-phenylethylamine, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 1333–1346. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.064>.
- [58] P. Kumar, K. Kim, A. Deep, Recent advancements in sensing techniques based on functional materials for organophosphate pesticides, *Biosens. Bioelectron.* 70 (2015) 469–481. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.03.066>.
- [59] M.B. Čolović, D.Z. Krstić, T.D. Lazarević-Pašti, A.M. Bondžić, V.M. Vasić, Acetylcholinesterase Inhibitors: Pharmacology and Toxicology, *Curr. Neuropharmacol.* 11 (2013) 315–335. <https://doi.org/10.2174/1570159x11311030006>.
- [60] Sandra Petrović, *Organophosphate Pesticides and Human Health: Current Knowledge and Future Prospects*, in: T. Lazarević-Pašti (Ed.), *Organophosphates Detect.*, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2021: pp. 47–75. <https://doi.org/https://doi.org/10.52305/IMSO3553>.
- [61] S.Y. Foong, N.L. Ma, S.S. Lam, W. Peng, F. Low, B.H.K. Lee, A.K.O. Alstrup, C. Sonne, A recent global review of hazardous chlorpyrifos pesticide in fruit and vegetables: Prevalence, remediation and actions needed, *J. Hazard. Mater.* 400 (2020) 123006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123006>.
- [62] S. Akbar, S. Sultan, Soil bacteria showing a potential of chlorpyrifos degradation and plant growth enhancement, *Brazilian J. Microbiol.* 47 (2016) 563–570.

<https://doi.org/10.1016/j.bjm.2016.04.009>.

- [63] A. Aswathi, A. Pandey, R.K. Sukumaran, Rapid degradation of the organophosphate pesticide – Chlorpyrifos by a novel strain of *Pseudomonas nitroreducens* AR-3, *Bioresour. Technol.* 292 (2019) 122025. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122025>.
- [64] Z. Wang, W. Chen, Q. Yu, H. Song, Highly efficient and rapid removal of Malathion using non-aerated algae bacteria consortia : Performance , kinetic , and microbial mechanisms, *J. Water Process Eng.* 55 (2023) 104082. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104082>.
- [65] A.L. Ahmad, L.S. Tan, S.R.A. Shukor, Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.047>.
- [66] H. Karimi, A. Rahimpour, M.R. Shirzad Kebria, Pesticides removal from water using modified piperazine-based nanofiltration (NF) membranes, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 24844–24854. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1156580>.
- [67] J. Song, X. Li, A. Figoli, H. Huang, C. Pan, T. He, Composite hollow fiber nanofiltration membranes for recovery of glyphosate from saline wastewater, *Water Res.* 47 (2013) 2065–2074. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.032>.
- [68] A. Dąbrowski, Adsorption - From theory to practice, *Adv. Colloid Interface Sci.* 93 (2001) 135–224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).
- [69] M.A. Al-ghouti, D. Da’ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *J. Hazard. Mater.* 393 (2020) 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- [70] X. Zhou, X.I.N. Zhou, The Unit Problem in the Thermodynamic Calculation of Adsorption Using the Langmuir Equation, *Chem. Eng. Comm.* 201 (2014) 1459–1467. <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.818541>.
- [71] T. Takahashi, M. Hayashi, Y. Watanabe, H. Sadatomi, K. Matsumoto, E. Shono, Improving the adsorption performance and surface roughening of rayon fibers via enzymatic treatment with cellulase, *Text. Res. J.* 91 (2021) 589–598. <https://doi.org/10.1177/0040517520932394>.
- [72] S. Breitenbach, A. Lumetzberger, M.A. Hobisch, C. Unterweger, S. Spirk, D. Stifter, C. Fürst, A.W. Hassel, Supercapacitor Electrodes from Viscose-Based Activated Carbon Fibers: Significant Yield and Performance Improvement Using Diammonium Hydrogen Phosphate as Impregnating Agent, *C — J. Carbon Res.* 6 (2020) 17. <https://doi.org/10.3390/c6020017>.
- [73] S. Breitenbach, N. Gavrilov, I. Pašti, C. Unterweger, J. Duchoslav, D. Stifter, A.W. Hassel, C. Fürst, Biomass-Derived Carbons as Versatile Materials for Energy-Related Applications: Capacitive Properties vs. Oxygen Reduction Reaction Catalysis, *C J. Carbon Res.* 55 (2021). <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/c7030055>.
- [74] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Posch, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials : Spectral analysis and structural information, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 1731–1742. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>.
- [75] N. Shimodaira, A. Masui, Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 902–909. <https://doi.org/10.1063/1.1487434>.
- [76] V. Țucureanu, A. Matei, A.M. Avram, V. Țucureanu, A. Matei, A. Marius, A. Ftir, A. Matei, A.M. Avram, FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 46 (2016) 502–520. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>.
- [77] M. Shanmuga Priya, P. Divya, R. Rajalakshmi, A review status on characterization and electrochemical behaviour of biomass derived carbon materials for energy storage supercapacitors, *Sustain. Chem. Pharm.* 16 (2020) 100243. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100243>.
- [78] H. Chiang, C.P. Huang, P.C. Chiang, The surface characteristics of activated carbon as

- affected by ozone and alkaline treatment, *Chemosphere*. 47 (2002) 257–265. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00215-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00215-6).
- [79] L.M. Le Leuch, T.J. Bandosz, The role of water and surface acidity on the reactive adsorption of ammonia on modified activated carbons, 45 (2007) 568–578. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.10.016>.
- [80] A. Ozbey, U. Uygun, Behaviour of some organophosphorus pesticide residues in peppermint tea during the infusion process, *Food Chem.* 104 (2007) 237–241. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.11.034>.
- [81] P. Kumar, H. Singh, M. Kapur, M.K. Mondal, Comparative study of malathion removal from aqueous solution by agricultural and commercial adsorbents, *J. Water Process Eng.* 3 (2014) 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.05.010>.
- [82] W.E. Ndifreke, N.P. Aydinlik, KOH modified *Thevetia peruviana* shell activated carbon for sorption of dimethoate from aqueous solution, *J. Environ. Sci. Heal. Part B.* 0 (2018) 1–13. <https://doi.org/10.1080/03601234.2018.1501143>.
- [83] N. Bouchenafa-Sai'b, A. Mekarzia, B. Bouzid, O. Mohammedi, A. Khelifa, K. Benrachedi, Removal of malathion from polluted water by adsorption onto chemically activated carbons produced from coffee grounds, *Desalin. Water Treat.* 52 (2014) 4920–4927. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.808845>.
- [84] M.M. Jacob, M. Ponnuchamy, A. Kapoor, P. Sivaraman, Bagasse based biochar for the adsorptive removal of chlorpyrifos from contaminated water, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103904. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103904>.
- [85] M. Kostoglou, T.D. Karapantsios, Why Is the Linearized Form of Pseudo-Second Order Adsorption Kinetic Model So Successful in Fitting Batch Adsorption Experimental Data ?, *Colloids and Interfaces.* 6 (2022). <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/colloids6040055>.
- [86] M.N. Ettish, G.S. El-Sayyad, M.A. Elsayed, O. Abuzalat, Preparation and characterization of new adsorbent from Cinnamon waste by physical activation for removal of Chlorpyrifos, *Environ. Challenges.* 5 (2021) 100208. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100208>.
- [87] F. Suo, G. Xie, J. Zhang, J. Li, C. Li, X. Liu, Y. Zhang, Y. Ma, M. Ji, A carbonised sieve-like corn straw cellulose-graphene oxide composite for organophosphorus pesticide removal, *RSC Adv.* 8 (2018) 7735–7743. <https://doi.org/10.1039/c7ra12898c>.
- [88] E.D. Revellame, D.L. Fortela, W. Sharp, R. Hernandez, M.E. Zappi, Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review, *Clean. Eng. Technol.* 1 (2020) 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>.
- [89] M.S. Yahia, A.S. Elzaref, M.B. Awad, A.M. Tony, A.S. Elfeky, Efficient adsorption of chlorpyrifos onto modified activated carbon by gamma irradiation; a plausible adsorption mechanism, *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* 236 (2022) 1–25. <https://doi.org/doi:10.1515/zpch-2020-1765>.
- [90] S. Vigneshwaran, J. Preethi, S. Meenakshi, Removal of chlorpyrifos, an insecticide using metal free heterogeneous graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) incorporated chitosan as catalyst : Photocatalytic and adsorption studies, *Int. J. Biol. Macromol.* 132 (2019) 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.071>.
- [91] A.M. Bondžić, T.D.L. Pašti, I.A. Pašti, B.P. Bondžić, M.D. Momčilović, A. Loosen, T.N. Parac-Vogt, Synergistic Effect of Sorption and Hydrolysis by NU-1000 Nanostructures for Removal and Detoxification of Chlorpyrifos, *ACS Appl. Nano Mater.* 5 (2022) 3312. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsnm.1c03863>.
- [92] M.A. Habila, Z.A. AlOthman, S.A. Al-Tamrah, A.A. Ghafar, M. Soylak, Activated carbon from waste as an efficient adsorbent for malathion for detection and removal purposes, *J. Ind. Eng. Chem.* 32 (2015) 336–344. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.009>.
- [93] S. Wang, Z. Shen, J. Gao, Y. Qiu, J. Li, Z. Wang, J. Lyu, Adsorption-regeneration process for removing dimethoate and recovering phosphorus with three-dimensional hierarchically

- porous carbon, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107716>.
- [94] S.G. Mohammad, S.M. Ahmed, Preparation of environmentally friendly activated carbon for removal of pesticide from aqueous media, *Int. J. Ind. Chem.* 8 (2017) 121–132. <https://doi.org/10.1007/s40090-017-0115-2>.
- [95] V.J. Anićijević, T.D. Lazarević-Pašti, V.M. Vasić, D.D. Vasić Anićijević, An Insight into the Efficient Dimethoate Adsorption on Graphene-Based Materials — A Combined Experimental and DFT Study, *Appl. Sci.* 11 (2021) 4014. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/app11094014>.
- [96] V. Anićijević, M. Jelić, A. Jovanović, N. Potkonjak, I. Pašti, T. Lazarević-Pašti, Organophosphorous pesticide removal from water by graphene-based materials – Only adsorption or something else as well?, *J. Serbian Chem. Soc.* (2021) 1–12. <https://doi.org/10.2298/JSC210108012A>.
- [97] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- [98] J.Z. Zhang, Avoiding spurious correlation in analysis of chemical kinetic data, *Chem. Commun.* 47 (2011) 6861–6863. <https://doi.org/10.1039/c1cc11278c>.
- [99] J.P. Simonin, On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics, *Chem. Eng. J.* 300 (2016) 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>.
- [100] H. Moussout, H. Ahlafi, M. Aazza, H. Maghat, Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models, *Karbala Int. J. Mod. Sci.* 4 (2018) 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>.
- [101] M.E. González-López, C.M. Laureano-Anzaldo, A.A. Pérez-Fonseca, M. Arellano, J.R. Robledo-Ortíz, A Critical Overview of Adsorption Models Linearization: Methodological and Statistical Inconsistencies, *Sep. Purif. Rev.* 51 (2022) 358–372. <https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1951757>.
- [102] S. Chowdhury, R. Misra, P. Kushwaha, P. Das, Optimum sorption isotherm by linear and nonlinear methods for safranin onto alkali-treated rice husk, *Bioremediat. J.* 15 (2011) 77–89. <https://doi.org/10.1080/10889868.2011.570282>.
- [103] S. Parimal, M. Prasad, U. Bhaskar, Prediction of equilibrium sorption isotherm: Comparison of linear and nonlinear methods, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 2882–2888. <https://doi.org/10.1021/ie9013343>.
- [104] R.R. Karri, J.N. Sahu, N.S. Jayakumar, Optimal isotherm parameters for phenol adsorption from aqueous solutions onto coconut shell based activated carbon: Error analysis of linear and non-linear methods, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 80 (2017) 472–487. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.08.004>.
- [105] C.P. Schulthess, D.K. Dey, Estimation of Langmuir constants using linear and nonlinear least squares regression analyses, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60 (1996) 433–442.
- [106] K.C. Nebaghe, Y. El Boundati, K. Ziat, A. Naji, L. Rghioui, M. Saidi, Comparison of linear and non-linear method for determination of optimum equilibrium isotherm for adsorption of copper(II) onto treated Martil sand, *Fluid Phase Equilib.* 430 (2016) 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.10.003>.
- [107] B. Nagy, C. Mânzatu, A. Măicăneanu, C. Indolean, L. Barbu-Tudoran, C. Majdik, Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using *Agaricus bisporus* macrofungus, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S3569–S3579. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.004>.
- [108] A. Benmessaoud, D. Nibou, E.H. Mekatel, S. Amokrane, A comparative study of the linear and non-linear methods for determination of the optimum equilibrium isotherm for adsorption of Pb²⁺ ions onto Algerian treated clay, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 39 (2020) 153–171. <https://doi.org/10.30492/ijcce.2020.39755>.

- [109] O.G. Okpara, O.M. Ogbeide, O.C. Ike, K.C. Menechukwu, E.C. Ejike, Optimum isotherm by linear and nonlinear regression methods for lead (II) ions adsorption from aqueous solutions using synthesized coconut shell-activated carbon (SCSAC), *Toxin Rev.* 40 (2021) 901–914. <https://doi.org/10.1080/15569543.2020.1802596>.
- [110] M.C. Ncibi, Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 207–212. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.038>.
- [111] M.M. Vukčević, A.M. Kalijadis, T.M. Vasiljević, B.M. Babić, Z. V Lausević, Production of activated carbon derived from waste hemp (*Cannabis sativa*) fibers and its performance in pesticide adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.* 214 (2015) 156–165. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.012>.
- [112] P. Taylor, A.A. El-kady, H.H.A. Ghafar, M.B.M. Ibrahim, M.A. Abdel, Utilization of activated carbon prepared from agricultural waste for the removal of organophosphorous pesticide from aqueous media, 51 (2013) 7276–7285. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.792137>.
- [113] A.C. Gonçalves, J. Zimmermann, D. Schwantes, R.T. Tarley, E.C. Junior, V.H.D. De, M.A. Campagnolo, G.L. Ziemer, Renewable Eco-Friendly Activated Biochar from Tobacco : Kinetic , Equilibrium and Thermodynamics Studies for Chlorpyrifos Removal, *Sep. Sci. Technol.* 57 (2021) 159–179. <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1890776>.
- [114] H. Zheng, Q. Zhang, G. Liu, X. Luo, F. Li, Y. Zhang, Z. Wang, Characteristics and mechanisms of chlorpyrifos and chlorpyrifos-methyl adsorption onto biochars: Influence of deashing and low molecular weight organic acid (LMWOA) aging and co-existence, *Sci. Total Environ.* 657 (2019) 953–962. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.018>.
- [115] P.T. Thuy, N.V. Anh, B. Van Der Bruggen, Evaluation of Two Low-Cost – High-Performance Adsorbent Materials in the Waste-to-Product Approach for the Removal of Pesticides from Drinking Water, (2012) 246–253. <https://doi.org/10.1002/cden.201100209>.
- [116] A. Cougnaud, C. Faur, P. Le Cloirec, Removal of pesticides from aqueous solution: Quantitative relationship between activated carbon characteristics and adsorption properties, *Environ. Technol.* 26 (2005) 857–866. <https://doi.org/10.1080/09593332608618497>.
- [117] V. Aničijević, T. Tasić, V. Milanković, S. Breitenbach, C. Unterweger, C. Fürst, D. Bajuk-Bogdanović, I.A. Pašti, T. Lazarević-Pašti, How Well Do Our Adsorbents Actually Perform ? — The Case of Dimethoate Removal Using Viscose Fiber-Derived Carbons, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 20 (2023) 4553. <https://doi.org/10.3390/ijerph20054553>.
- [118] L.I. Na, M. Almarri, M.A. Xiao-liang, Z.H.A. Qing-fang, The role of surface oxygen-containing functional groups in liquid-phase adsorptive denitrogenation by activated carbon, 26 (2011) 0–7. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(11\)60093-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(11)60093-0).
- [119] T.D. Lazarević-Pašti, I.A. Pašti, B. Jokić, B.M. Babić, V.M. Vasić, Heteroatom-doped mesoporous carbons as efficient adsorbents for removal of dimethoate and omethoate from water, *RSC Adv.* 6 (2016) 62128–62139. <https://doi.org/10.1039/c6ra06736k>.
- [120] G.L. Ellman, K.D. Courtney, V. Andres, R.M. Featherstone, A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity, *Biochem. Pharmacol.* 7 (1961) 88–95. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0006-2952\(61\)90145-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0006-2952(61)90145-9).
- [121] A. Larasati, G.D. Fowler, N.J.D. Graham, Insights into chemical regeneration of activated carbon for water treatment, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105555. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105555>.
- [122] J. Oladejo, K. Shi, Y. Chen, X. Luo, Y. Gang, T. Wu, Closing the active carbon cycle : Regeneration of spent activated carbon from a wastewater treatment facility for resource optimization, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 150 (2020) 107878. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107878>.

[123] R. Andreozzi, G. Ialongo, R. Marotta, R. Sanchirico, The thermal decomposition of dimethoate, *J. Hazard. Mater. B.* 64 (1999) 283–294. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(98\)00265-9](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(98)00265-9).

8. ПРИЛОЗИ

Биографија аутора

Ана Јоцић је рођена 20.08.1986. године у Пожеги, где је завршила основну школу, док је средњу медицинску школу завршила у Ужицу. Академске 2006/2007. године уписана је на основне студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. Дипломирала је 2014. године, са просечном оценом 8,14, одбраном завршног рада под називом „Спектроскопска карактеризација полианилиндекаванадата“. Мастер студије је завршила на истом факултету марта 2017. године, са просечном оценом 9,00, одбраном мастер рада под називом „Једностепен екстракција таурина и коефина из енергетског напитка применом водених бифазних система на бази биокомпатибилних јонских течности“. На докторске академске студије на Факултету за физичку хемију уписана је академске 2017/2018. године. Положила је све испите на докторским студијама са просечном оценом 9,20.

Од новембра 2018. године запослена је у Институту за нуклеарне науке „Винча“ као истраживач приправник. У фебруару 2021. изабрана је у звање истраживач сарадник.

Током септембра 2017. године учествовала је у међународној летњој школи у Обједињеном институту за нуклеарна истраживања у Дубни, Русија. Била је учесник на пројектима Фонда за иновациону делатност „Испитивање одрживе платформе за валоризацију бакра из индустријских отпадних вода“ у оквиру програма Доказ концепта, у периоду од 20.02.2020. до 20.08.2021. године и „Одржива платформа за валоризацију бакра из индустријских отпадних вода“ у оквиру програма Трансфер технологија од 01.01. 2023. до 14.02.2024.

Научно истраживање Ане Јоцић усмерено је на област заштите животне средине и материјала. Бави се синтезом угљеничних материјала из биомасе и испитивањем њихове примене за адсорпцију пестицида. Осим тога, бави се и испитивањем и применом водених бифазних система заснованих на јонским течностима за изолацију једињења од интереса. Коаутор је једног поглавља у монографији, девет радова објављених у међународним часописима и деветнаест научних саопштења на међународним скуповима.

Библиографија

Из тезе кандидаткиње су произашла три научна рада: један објављен у врхунском међународном часопису (M21), један објављен у истакнутом међународном часопису (M22) и један објављен у часопису чија ће категорија бити објављена током јуна 2024. године.

Радови у врхунским међународним часописима (M21)

1. **Ana Jocić**, Stefan Breitenbach, Igor A. Pašti, Christoph Unterweger, Christian Fürst, Tamara Lazarević-Pašti, *Viscose-derived activated carbons as adsorbents for malathion, dimethoate, and chlorpyrifos—screening, trends, and analysis*, Environmental Science and Pollution Research, 29 (2022) 35138–35149, IF(2022): 5.8 <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18721-1>

Радови у истакнутим међународним часописима (M22)

1. **Ana Jocić**, Stefan Breitenbach, Danica Bajuk-Bogdanović, Igor A. Pašti, Christoph Unterweger, Christian Fürst, Tamara Lazarević-Pašti, *Viscose-derived activated carbons fibers as highly efficient adsorbents for dimethoate removal from water*, Molecules, 27 (2022) 1477, IF(2021): 4.927 <https://doi.org/10.3390/molecules27051477>

Рад у међународном часопису (M*)

1. Tamara Lazarević-Pašti, **Ana Jocić**, Vedran Milanković, Tamara Tasić, Katarina Batalović, Stefan Breitenbach, Christoph Unterweger, Christian Fürst, Igor A. Pašti, *Investigating the Adsorption Kinetics of Dimethoate, Malathion and Chlorpyrifos on Cellulose-Derived Activated Carbons: Understanding the Influence of Physicochemical Properties*, C-Journal of Carbon Research, 9 (2023) 103, IF(2022): 4.1 <https://doi.org/10.3390/c9040103>

*часопис је први пут добио импакт фактор у јуну 2023. године, док ће категорија часописа бити објављена током јуна 2024. године у WOS (Web of Science) бази

Поред тога, кандидаткиња је коаутор 1 поглавља у монографији (M14), 1 рада у међународном часопису изузетне вредности (M21a), 6 радова у врхунским међународним часописима (M21), 8 саопштења са међународног скупа штампана у целини (M33) и 11 саопштења са међународног скупа штампаних у изводу (M34).

Монографска студија/поглавље у књизи M12 или рад у тематском зборнику међународног значаја (M14)

1. Aleksandra Dimitrijević, **Ana Jocić**, *Ionic Liquids as Promising Media in (Pre)analytical Treatments and Degradation of Organophosphate Pesticides*, Chapter in Organophosphates: Detection, Exposure and Occurrence. Volume 1: Impact on Health and the Natural Environment, Ed. Lazarević-Pašti T., Nova Science Publishers, New York, USA (2022) Chapter 7, p. 181-213, ISBN: 978-1-68507-652-8, <https://doi.org/10.52305/IMSO3553>

Радови у међународном часопису изузетне вредности (M21a)

1. Slađana Marić, **Ana Jocić**, Aleksandar Krstić, Miloš Momčilović, Ljubiša Ignjatović, Aleksandra Dimitrijević, *Poloxamer-based aqueous biphasic systems in designing an integrated extraction platform for the valorization of pharmaceutical waste*, Separation and Purification Technology, 275 (2021) 119101 (1-11), IF(2020):7.312 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119101>

Радови у врхунским међународним часописима (M21)

1. Nikola Zdolšek, Milica Vujković, Önder Metin, Snežana Brković, **Ana Jocić**, Aleksandra Dimitrijević, Tatjana Trtić-Petrović, Biljana Šljukić, *Boosting electrocatalysis of oxygen reduction and evolution reactions with cost-effective cobalt and nitrogen-doped carbons prepared by simple carbonization of ionic liquids*, International Journal of Hydrogen Energy, 47 (2022) 14847-14858, IF(2021): 7.139 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.225>
2. Aleksandra Dimitrijević, Ana Paula M. Tavares, **Ana Jocić**, Slađana Marić, Tatjana Trtić-Petrović, Slobodan Gadžurić, Mara G. Freire, *Aqueous biphasic systems comprising copolymers and cholinium-based salts or ionic liquids: Insights on the mechanisms responsible for their creation*, Separation and Purification Technology, 248, (2020) 117050, IF(2020): 7.312 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117050>
3. Aleksandra Dimitrijević, Jelena Milićević, **Ana Jocić**, Slađana Marić, Tatjana Trtić-Petrović, Snežana Papović, Aleksandar Tot, Slobodan Gadžurić, Milan Vraneš, *Further insight into the influence of functionalization and positional isomerism of pyridinium ionic liquids on the aqueous two-phase system equilibria*, Fluid Phase Equilibria, 512 (2020) 112520, IF(2019): 2.838 <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112520>
4. **Ana Jocić**, Slađana Marić, Aleksandra Dimitrijević, Aleksandar Tot, Slobodan Gadžurić, Milan Vraneš, Tatjana Trtić-Petrović, *Protic ionic liquids as adjuvants to enhance extraction and separation performance of diverse polarity compounds in PEG-salt based aqueous biphasic system*, Journal of Molecular Liquids, 303 (2020) 112484, IF(2020): 6,165 <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112484>
5. Aleksandra Dimitrijević, **Ana Jocić**, Nebojša Zec, Aleksandar Tot, Snežana Papović, Slobodan Gadžurić, Milan Vraneš, Tatjana Trtić-Petrović, *Improved single-step extraction performance of aqueous biphasic systems using novel symmetric ionic liquids for the decolorisation of toxic dye effluents*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 76 (2019) 500-507, IF(2020): 6.064 <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.04.017>
6. Milan Vraneš, Jovana Panić, Aleksandar Tot, Mirjana Popsavin, **Ana Jocić**, Slobodan Gadžurić, *Physicochemical characterization of choline based ionic liquids with chelating anions*, Journal of Chemical Thermodynamics, 131 (2019) 80–87, IF(2020): 3.178 <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.10.026>

Радови саопштени на скупу међународног значаја штампани у целини (M33)

1. **A. Jocić**, S. Brković, T. Lazarević-Pašti, *Biowaste-based carbon material for malathion removal from water*, 7th workshop: Specific methods for food safety and quality, 22 September, 2021. Belgrade, Serbia, Proceedings: 75-78
2. **A. Jocić**, S. Marić, J. Milićević, A. Dimitrijević, *Partitioning of different polarity pesticides, deltamethrin and dicamba, in aqueous biphasic systems with ionic liquids*, 15th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry “PHYSICAL CHEMISTRY 2021”, 20–24 September 2021, Virtual Meeting, Proceedings Volume II: 592-595
3. Slađana Marić, **Ana Jocić**, Aleksandra Dimitrijević, *Isolation of acetaminophen from ionic liquid rich-phase of the aqueous biphasic system*, 15th International Conference on

- Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry “PHYSICAL CHEMISTRY 2021”, 20–24 September 2021, Virtual Meeting, Proceedings Volume II: 600-603
4. Aleksandra Dimitrijević, **Ana Jocić**, Slađana Marić, Nikola Zdolšek, Tatjana Trtić-Petrović, Milan Vraneš, Slobodan Gadžurić, Jelena Arsenijević, Slavica Ražić, Ana Paula Tavares, Mara Freire, *Controlling of the parthenolide partition using micelle structures of block copolymer in ionic liquid based aqueous biphasic system*, EuroanalysisXX, 01-05. September 2019., Istanbul, Turkey, Proceedings: 212-214
 5. **Ana Jocić**, Aleksandra Dimitrijević, Slađana Marić, Nikola Zdolšek, Tatjana Trtić-Petrović, Sanja Živković, Miloš Momčilović, *Selective separation of tungsten from vanadium and molibdenium using polymer based aqueous biphasic systems*, EuroanalysisXX 01-05. September 2019., Istanbul, Turkey, Proceedings: 398-400
 6. A. Dimitrijević, **A. Jocić**, N. Zdolšek, T. Trtić-Petrović, *Tuning the properties of aqueous biphasic system based on block copolymer for the extraction of selected alkaloids*, 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry “PHYSICAL CHEMISTRY 2018”, 24–28 September 2018, Belgrade, Proceedings: 859-862
 7. **A. Jocić**, A. Dimitrijević, M. Vraneš, S. Gadžurić, T. Trtić-Petrović, *Protic ionic liquids as tailors of polymer/inorganic salt based aqueous biphasic systems performances*, 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry “PHYSICAL CHEMISTRY 2018”, 24–28 September 2018, Belgrade, Proceedings: 863-866
 8. Nikola Zdolšek, Aleksandra Dimitrijević, **Ana Jocić**, Sonja Jovanović, Biljana Šljukić, Slobodan Gadžurić, Tatjana Trtić-Petrović, *Novi ugljenični materijali na bazi jonskih tečnosti za održive procese u zaštiti životne sredine*, 4th International symposium on corrosion and material protection, environmental protection and protection against fire, 18-21. September 2018., Bar, Crna Gora, Proceedings: 255-264.

Радови саопштени на скупу међународног значаја штампани у изводу (M34)

1. Jasmina Mušović, Slađana Marić, **Ana Jocić**, Jelena Milićević, Dalibor Stanković, Aleksandra Dimitrijević, *Responsive Ionic Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems as Efficient Extraction Platform for Sustainable Removal of Pesticides from Wastewater* 28th Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry YISAC 2023, June 25th - 28th, 2023, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts: 31, ISBN-97886-7220-121-5
2. S. Marić, **A. Jocić**, A. Dimitrijević, *Ionic liquid-based technology for metal recovery from electronic waste*, XV International Mineral Processing and Recycling Conference IMPRC, 17-19 May 2023, Belgrade, Serbia, Proceedings, ISBN 978-86-6305-133-1
3. **A. Jocić**, S. Marić, A. Dimitrijević, *Recovery of metals from industrial effluents using an ionic liquid-based strategy*, XV International Mineral Processing and Recycling Conference IMPRC, 17-19 May 2023, Belgrade, Serbia, Proceedings, ISBN 978-86-6305-133-1
4. Marić, Slađana; **Jocić, Ana**; Lazarević-Pašti, Tamara; Dimitrijević, Aleksandra, *Efficient removal of organophosphorus pesticides from wastewater using ionic liquids based aqueous biphasic systems*, Biopartitioning & Purification Conference BPP 2022, 25-28 September 2022, Aveiro, Portugal, Book of Abstracts: 122.
5. Marić S., **Jocić A.**, Dimitrijević A., *Aqueous biphasic systems as pre-treatment procedure for determination of pharmaceutical compounds*, DISC2022 – 2nd DIFENEW International Student Conference, 6th December 2022, Novi Sad, Serbia, Online event, Book of Abstracts: 49. ISBN 978-86-6022-543-8
6. Marić S., **Jocić A.**, Lazarević-Pašti T., Dimitrijević A., *Ionic liquids based aqueous biphasic system for removal of pesticides from wastewater*, DISC2022 – 2nd DIFENEW International Student Conference, 6th December 2022, Novi Sad, Serbia, Online event, Book of Abstracts: 51. ISBN 978-86-6022-543-8
7. **Jocić A.**, Marić S., Amaral J., Dimitrijević A., *Fractionation of selected (poly)phenols using cholinium ionic liquid-based extraction strategy*, DISC2022 – 2nd DIFENEW International

- Student Conference, 6th December 2022, Novi Sad, Serbia, Online event, Book of Abstracts: 42. ISBN 978-86-6022-543-8
8. **Jocić A.**, Marić S., Dimitrijević A., *Ionic liquids based extraction platform for removal of selected metals from wastewater*, DISC2022 – 2nd DIFENEW International Student Conference, 6th December 2022, Novi Sad, Serbia, Online event, Book of Abstracts: 43. ISBN 978-86-6022-543-8
 9. **Jocić A.**, Lazarević-Pašti T., *Adsorption of chlorpyrifos on biowaste-based carbon materials*, DISC2021 1st DIFENEW International Student Conference, 16 December 2021, Online event, Novi Sad, Serbia, Book of abstract: 18.
 10. A. Dimitrijević, **A. Jocić**, N. Zdolšek, S. Gadžurić, M. Vraneš, K. Francesconi, T. Trtić-Petrović, *Aqueous biphasic platform with functionalized ionic liquids for lanthanides extraction*, COIL 08, 12-17 May 2019., Beijing, China, Book of abstract :192.
 11. A. Dimitrijević, **A. Jocić**, N. Zdolšek, T. Trtić-Petrović, K. Francesconi, S. Gadžurić, M. Vraneš, M. Bendova, *Evaluation of task-specific ionic-liquids based aqueous two-phase systems as a separation platform for purification of technology-critical elements*, COST ACTION TD 1407 Final Meeting Technology Critical Elements – Sources, Chemistry and Toxicology, 2-3 April 2019., Zagreb, Croatia, Book of abstract: 44.

Изјава о ауторству

Потписани-а Ана М. Јоцић
број индекса 320/2017

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза угљеничних материјала изведених из биомасе и њихова примена као адсорбенса за уклањање органо-тиофосфатних пестицида из воде

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

Потпис докторанда

У Београду, __. __. 2024. године

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Ана М. Јоцић

Број индекса 320/2017

Студијски програм Докторске академске студије физичка хемија

Наслов рада Синтеза угљеничних материјала изведених из биомасе и њихова примена као адсорбенса за уклањање органо-тиофосфатних пестицида из воде

Ментор др Маја Милојевић – Ракић, ванредни професор
др Тамара Лазаревић – Пашти, научни саветник

Потписани/а Ана М. Јоцић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.

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

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

Потпис докторанда

У Београду, __. __. 2024. године

Изјава о коришћењу

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

Синтеза угљеничних материјала изведених из биомасе и њихова примена као адсорбенса за уклањање органо-тиофосфатних пестицида из воде

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*) за коју сам се одлучио/ла,

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, __, __, 2024. године

Потпис докторанда

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