

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

Хемијски факултет



Александар Д. Крстић

**ПРИМЕНА УГЉЕНИЧНИХ КРИОГЕЛОВА ДОПИРАНИХ АЗОТОМ
И СУМПОРОМ ЗА УКЛАЊАЊЕ ТЕШКИХ МЕТАЛА И
ФАРМАЦЕУТИКА У ПРОЦЕСУ ПРЕЧИШЋАВАЊА ВОДА**

Докторска дисертација

Београд, 2023.

UNIVERSITY OF BELGRADE

Faculty of Chemistry



Aleksandar D. Krstić

**APPLICATION OF CARBON CRYOGELS DOPED WITH NITROGEN
AND SULFUR FOR REMOVAL OF HEAVY METALS AND
PHARMACEUTICALS IN THE WATER PURIFICATION PROCESS**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2023.

Ментори:

др Александар Лолић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Хемијски факултет

др Ана Калијадис, виши научни сарадник
Универзитет у Београду, Институт за Нуклеарне науке „ Винча ” – Институт од
националног значаја за Републику Србију

Комисија:

др Александар Лолић, ванредни професор (ментор)
Универзитет у Београду – Хемијски факултет

др Татјана Вербић, ванредни професор (члан)
Универзитет у Београду – Хемијски факултет

др Драгана Васић Анићијевић, виши научни сарадник (члан)
Универзитет у Београду, Институт за Нуклеарне науке „ Винча ” – Институт од
националног значаја за Републику Србију

Датум одбране:

У Београду: _____ 2023. године

ЗАХВАЛНИЦА

Ова докторска дисертација урађена је у Лабораторији за физичку хемију и Лабораторији за материјале Института за Нуклеарне науке „Винча” – Института од националног значаја за Републику Србију.

Огромну захвалност што је ова дисертација угледала светлост дана, дугујем мојој менторки, сјајном стручњаку и још бољем човеку др Ани Калијадис, која је непосредно руководила израдом ове докторске дисертације. Хвала јој на огромном труду који је уложила, на стрпљењу, подршци, разумевању, вери које је имала за мене, и била уз мене у тешким животним тренуцима који су ме пратили током израде дисертације. Хвала јој на пренешеном знању и несебичној помоћи, и на драгоценим саветима који су ми помогли да постанем бољи човек.

Захваљујем се мом ментору са Хемијског факултета, др Александру Лолићу, на вери у мене и подршци током студија, на корисним сугестијама и саветима током реализације ове дисертације, као и на детаљном читању рукописа.

Захваљујем се др Татјани Вербић на изузетно детаљном читању текста дисертације као и на драгоценим коментарима, сугестијама и саветима који су значајно допринели обликовању финалне верзије.

Др Драгани Васић Анићијевић хвала на помоћи током тумачења резултата адсорпционих студија, на драгоценим сугестијама и саветима током израде дисертације, на помоћи током писања рада из дисертације и на урађеним DFT прорачунима.

Др Милошу Момчиловићу, руководиоцу Лабораторије за физичку хемију, хвала на свесрдној помоћи и одличној сарадњи током израде дисертације. Хвала на подршци и бодрењу у тешким тренуцима, и вери коју је имао у мене.

Др Марији Вукчевић хвала на драгоценим саветима, сугестијама и помоћи током тумачења резултата адсорпционих студија као и на конструктивним коментарима датим током писања рада проистеклог из дисертације.

Колеги и пријатељу Петру Батинићу хвала на помоћи током реализације испитивања површинских својстава синтетисаних угљеничних материјала.

Колеги Ивану Брацановићу хвала на помоћи током обраде фотографија из дисертације.

Колективу Лабораторије за физичку хемију хвала на дивној сарадњи и дружењу.

Колегиницама Милени Радојевић и Марији Пилчевић хвала на саветима и подршци.

Хвала родбини и пријатељима на охрабривању и разумевању.

Највећу захвалност дугујем својој породици на несебичну љубав и подршку током свих ових година. Огромну захвалност дугујем особама које нису више са нама, а које би данас биле најпоносније...

Аутор

Примена угљеничних криогелова допираних азотом и сумпором за уклањање тешких метала и фармацеутика у процесу пречишћавања вода

САЖЕТАК

У овој докторској дисертацији синтетисани су N-допирани и N, S кодопирани угљенични криогелови и испитана је њихова примена као адсорбената у процесу уклањања одабраних тешких метала (Zn, Cd, Hg) и фармацеутика (карбамазепин, напроксен, диазепам и диклофенак) из водених раствора. Резултати структурне и површинске анализе су показали да је: уградњом азота/азота-сумпора сачувана турбостратична структура угљеничног криогела, дошло до значајног повећања специфичне површине и промене у површинској хемији за допирани/кодопирани узорке. У циљу испитивања адсорпционих перформанси и оптимизације процеса урађена је серија адсорпционих експеримената. Резултати су показали да најбоље адсорпционе перформансе показују допирани/кодопирани узорци са највећом вредности специфичне површине и величином пора. Њихови адсорпциони капацитети, добијени применом Ленгмирове изотерме, су већи за уклањање и тешких метала и фармацеутика у односу на немодификовани узорак криогела. Експериментима десорпције и регенерације потврђена је задовољавајућа способност регенерације након четвртог циклуса адсорпције – десорпције и тешких метала и фармацеутика. Резултати теста на узорку речне воде са стандардним додатком смеше раствора тешких метала и фармацеутика су показали већу ефикасност адсорпције за одабране допирани/кодопирани узорке са највећом вредношћу специфичне површине и до 20-30% у односу на немодификовани криогел. Такође је запажено да присуство интерференци, јона метала, катјона, анјона, нема значајног утицаја на ефикасност адсорпције. Приказани резултати у овој докторској дисертацији показују да се допирањем/кодопирањем угљеничног криогела добијају материјали, који су се успешно могу применити као адсорбенти у процесима пречишћавања вода.

Кључне речи: угљенични криогел, допирање, кодопирање, површинска карактеризација, адсорпција, фармацеутици, тешки метали, пречишћавање воде

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Аналитичка хемија

Application of carbon cryogels doped with nitrogen and sulfur for removal of heavy metals and pharmaceuticals in the water purification process

ABSTRACT

In this doctoral dissertation, N-doped and N, S co-doped carbon cryogels were synthesized, and their application as adsorbents in the removal process of selected heavy metals (Zn, Cd, Hg) and pharmaceuticals (carbamazepine, naproxen, diazepam and diclofenac) from aqueous solutions was studied. The results of structural and surface analysis showed that incorporation of nitrogen/nitrogen-sulfur preserved the turbostratic structure of the carbon cryogel, but a significant increase of the specific surface area as well as change of surface chemistry for the doped/co-doped samples were observed. In order to investigate the adsorption performance and process optimization, a series of adsorption experiments were performed. The best adsorption performances were obtained for the doped/co-doped samples with the highest specific surface area values and pores dimension. The adsorption capacities of these samples regarding the removal of heavy metals and pharmaceuticals, obtained using the Langmuir isotherm, were higher compared to the pristine carbon cryogel. Desorption and regeneration experiments confirmed the satisfactory regeneration ability after the fourth adsorption-desorption cycle of selected heavy metals and pharmaceuticals. Test results for a river water samples with a standard addition of a heavy metals and pharmaceuticals mixtures showed a higher adsorption efficiency up to 20-30% for the selected doped/co-doped samples with the highest values of the specific surface area compared to the pristine carbon cryogel. It was also noticed that the presence of interferences of metal ions, cations and anions has no significant effect on the adsorption efficiency. The results presented in this doctoral dissertation show that by carbon cryogel doping/co-doping it is possible to obtain carbon materials which can be successfully used as adsorbents in wastewater treatment processes.

Keywords: carbon cryogel, doping, co-doping, surface characterization, adsorption, pharmaceuticals, heavy metals, water purification

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Analytical chemistry

ЛИСТА СКРАЋЕНИЦА И СИМБОЛА

РФ – Резорцинол формалдехидни гел

ОРП – Оксидо редукциони потенцијал

q_t (mg/g) – количина анализата адсорбована у времену t (min)

q_e (mg/g) – количина анализата адсорбована у равнотежном стању

k_1 (min⁻¹) – константа брзине реакције псеудо првог реда кинетике

k_2 (g/mg min) – константа брзине реакције псеудо другог реда кинетике

k_{id} (mg/g min^{1/2}) – константа унутарчестичне дифузије

C – константа повезана са дебљином граничног слоја

α (g/mg) – Елових константа повезана са почетном брзином адсорпције

β (g/mg) – константа повезана са обимом покривености адсорптивне површине

C_e (mg/dm³) – концентрација анализата заосталих у адсорбату након адсорпције

Q_{max} (mg/g) – количина анализата адсорбованог по граму адсорбенса

b (dm³/g) – константа повезана са температуром адсорпције

K_L (L/g) – Ленгмирова константа

K_F ((mg/g) (dm³/mg))^{1/n}) – Фројндлихова константа која је у вези са адсорпционим капацитетом

$1/n_F$ – фактор хетерогености

b (J/mol) – Темкинова константа са енергијом адсорпције

A (L/g) – Темкинова константа повезана са максималном енергијом везивања

a_S – Сипсова константа у вези са енергијом адсорпције

Д-Р – Дубинин-Радушквич адсорпциона изотерма

β (mol²/kJ²) – константа Дубинин-Радушкевич адсорпционе изотерме

q_m (mg/g) – капацитет засићења

ϵ – Полањи потенцијал

R (kJ/mol K) – универзална гасна константа

T (K) – апсолутна температура

DFT – теорија функционала густине

CBZ – карбамазепин

NPR – напроксен

DZP – диазепам

DKF – диклофенак

Р/К – однос резорцинол-катализатор

СС – угљенични криогел

CCN – угљенични криогел допиран азотом

CCNS – угљенични криогел кодпиран азотом и сумпором

BET – *Brunauer-Emmett-Teller* метода

BJH – *Barret-Joyner-Halenda* метода

TEA – триетаноламин

AcN – ацетонитрил

VALLME – метода течно-течне микроекстракције потпомогнута вортексом

$S_{BET} (m^2/g)$ – специфична површина адсорбента

$S_{meso} (m^2/g)$ – мезопорозна површина адсорбента

$S_{micro} (m^2/g)$ – микропорозна површина адсорбента

$V_{tot} (cm^3/g)$ – укупна запремина адсорбента

$V_{micro} (cm^3/g)$ – микропорозна запремина адсорбента

$r_{med} (nm)$ – средњи полупречник пора

$r_{max} (nm)$ – максимални полупречник пора

ΔG – Гибсова слободна енергија адсорпције

K_L – Ленгмирова равнотежна константа

XANES – Апсорпција рендгенских зрака близу ивице структуре

Садржај:

1. УВОД	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	3
2.1. Угљенични материјали	3
2.1.1. Структура графена	4
2.1.2. Дефекти у структури графена.....	5
2.1.3. Синтеза угљеничних материјала – карбона	6
2.2. Угљенични гелови	7
2.2.1. Синтеза угљеничних гелова	7
2.2.2. Својства угљеничних гелова	9
2.2.2.1. Порозност и специфична површина.....	9
2.2.2.2. Хемијска природа површине	11
2.2.2.3. Површинско наелектрисање	11
2.3. Допирање као метода функционализације угљеничних материјала	12
2.3.1. Угљенични материјали допирани азотом	14
2.3.2. Угљенични материјали кодопирани азотом и сумпором	16
2.4. Тешки метали као загађивачи	16
2.4.1. Методе уклањања тешких метала	18
2.4.1.1. Хемијско таложење.....	18
2.4.1.2. Јонска измена	19
2.4.1.3. Мембранска филтрација	19
2.4.1.4. Коагулација/флокулација.....	20
2.4.1.5. Електрохемијски третмани.....	20
2.5. Фармацеутици као загађивачи вода	20
2.5.1. Методе уклањања фармацеутика из воде	22
2.5.1.1. Хемијске методе уклањања фармацеутика	22
2.5.1.1.1. Озонизација	22
2.5.1.1.2. Фентонов процес.....	22
2.5.1.1.3. Фотолиза ултраљубичастим зрацима.....	22
2.5.1.1.4. Електро – оксидациони процеси	22
2.5.1.1.5. Ултразвучна деградација.....	23
2.5.1.2. Биолошки третмани уклањања фармацеутика	23
2.5.1.2.1. Системи са активним муљем	23
2.5.1.2.2. Технологија аеробног зрнастог муља	23
2.5.1.2.3. Вештачки изграђени биосистеми (мокра поља)	23
2.6. Адсорпција	23
2.6.1. Кинетика адсорпције	24

2.6.2. Адсорпционе изотерме	26
2.6.3. Угљенични органогелови као адсорбенти за уклањање тешких метала и органских компоненти	29
2.6.3.1. Угљенични органогелови допирани азотом као адсорбенти за уклањање тешких метала и фармацеутика.....	29
2.6.3.2. Угљенични органогелови кодопирани азотом и сумпором као адсорбенти... 31	
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	33
3.1. Реагенси и материјали	33
3.2. Синтеза угљеничних криогелова коришћених у дисертацији	33
3.2.1. Синтеза немодификованог угљеничног криогела.....	33
3.2.2. Синтеза угљеничних криогелова допираних азотом	34
3.2.3. Синтеза угљеничних криогелова кодопираних азотом и сумпором	34
3.3. Карактеризација синтетисаних материјала	34
3.3.1. Елементална анализа	35
3.3.2. Испитивање специфичне површине <i>BET</i> методом	35
3.3.3. Инфрацрвена спектроскопија са фуријеовом трансформацијом (<i>FTIR</i>).....	35
3.3.4. Раман спектроскопија	35
3.3.5. Ренгдген – структурна анализа (<i>XRD</i>).....	35
3.3.6. Скенирајућа електронска микроскопија (<i>SEM</i>)	36
3.3.7. Рендген – фотоелектронска спектроскопија (<i>XPS</i>)	36
3.3.8. Одређивање тачке нултог наелектрисања (pH_{pzc})	36
3.3.9. Одређивање изоелектричне тачке и зета потенцијала (pI)	36
3.4. Адсорпциони експерименти	36
3.4.1. Адсорпција тешких метала	36
3.4.1.1. Испитивање зависности адсорпције од pH вредности	37
3.4.1.2. Испитивање кинетике адсорпције	37
3.4.1.3. Адсорпционе изотерме	37
3.4.1.4. Квантификација тешких метала.....	37
3.4.2. Адсорпција фармацеутика	38
3.4.2.1. Испитивање зависности адсорпције од pH вредности	38
3.4.2.2. Испитивање кинетике адсорпције	38
3.4.2.3. Адсорпционе изотерме	39
3.4.2.4. Детекција и квантификација фармацеутика.....	39
3.4.2.4.1. Валидациона студија	40
3.5. Десорпција и поновна употреба адсорбената	41
3.5.1. Десорпција тешких метала.....	42
3.5.2. Десорпција фармацеутика.....	42
3.6. Статистичка анализа	42

3.7. DFT прорачуни	42
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	44
4.1. Синтеза угљеничног криогела и угљеничних криогелова допираних азотом и сумпором.....	44
4.2. Карактеризација допираних и кодопираних угљеничних криогелова	45
4.2.1. Скенирајућа електронска микроскопија (<i>SEM</i>).....	45
4.2.2. Елементална анализа	46
4.2.3. Испитивање специфичне површине <i>BET</i> методом	46
4.2.4. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (<i>FTIR</i>)	49
4.2.5. Раман спектроскопија	50
4.2.6. Рендген – структурна анализа (<i>XRD</i>).....	51
4.2.7. Рендген – фотоелектронска спектроскопија (<i>XPS</i>).....	52
4.2.8. Одређивање тачке нултог наелектрисања (pH_{pzc}) и изоелектричне тачке (pH_{IEP})	54
4.3. Адсорпција тешких метала	55
4.3.1. Оптимизација масе адсорбената и запремине адсорбата.....	55
4.3.2. Испитивање зависности адсорпције од рН вредности.....	55
4.3.3. Испитивање кинетике адсорпције	58
4.3.4. Адсорпционе изотерме	63
4.3.5. Механизам адсорпције тешких метала.....	68
4.3.6. Статистичка анализа	69
4.4. Адсорпција фармацеутика	71
4.4.1. Испитивање зависности адсорпције од рН вредности.....	71
4.4.2. Испитивање кинетике адсорпције	74
4.4.3. Адсорпционе изотерме	81
4.4.4. Механизам адсорпције фармацеутика.....	85
4.4.5. Статистичка анализа	85
4.5. Десорпција и поновна употреба адсорбената	87
4.5.1. Десорпција и поновна употреба након адсорпције тешких метала	87
4.5.2. Десорпција и поновна употреба након адсорпције фармацеутика	90
4.6. Адсорпција Zn, Cd и Hg атома на моделима површине графена.....	93
4.7. Примена на реалним узорцима.....	94
5. ЗАКЉУЧЦИ	97
6. ЛИТЕРАТУРА	101
7. ПРИЛОГ	114
8. БИОГРАФИЈА	120
9. ЛИСТА РАДОВА	121
10. ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ	122

11. ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ ДОКТОРСКОГ РАДА	123
12. ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ	124

1. УВОД

Загађење животне средине и вода тренутно је један од највећих проблема са којима се суочава човечанство. Напретком технологије, индустријализације и урбанизације дошло је до повећања количине загађујућих материја у животnoj средини које имају негативан утицај на флору и фауну као и на људски организам. Стога је деценијама уназад фокус научне јавности и међународних институција очување и заштита животне средине и проналажење начина и метода да се нежељене супстанце уклоне. Загађујуће супстанце које су присутне у животnoj средини су тешки метали, лекови, пестициди, разне индустријске хемикалије, боје, детерџенти као и загађивачи који су последица људских активности. Отпуштање токсичних материја у водене токове представља озбиљну опасност по живи свет. Тешки метали су токсичне компоненте које у животну средину могу доспети из различитих извора, нпр. директним испуштањем индустријске отпадне воде у реке, растварањем минерала, ископавањем и прерадом руда, сагоревањем фосилних горива. Нису разградиви и имају способност акумулације и биоакумулације у живим системима у концентрацијама већим од дозвољене прописане законском регулативом [1]. Поред тешких метала, и присуство фармацеутика у води такође има негативне ефекте на животну средину. Због константног повећања употребе, несавесног и недозвољеног одлагања у животну средину, лекови су означени као загађивачи од интереса [2]. Испуштање отпадних вода из фармацеутске индустрије, болница, бацање комуналног отпада, све су то начини доспевања фармацеутика у водене токове. Излучивањем са пољопривредног земљишта могу се наћи у подземним водама. Поједини фармацеутици су подложни биолошкој разградњи док постоје одређене групе лекова које су слабо или скоро потпуно неразградиве и могу се акумулирати у ткивима свих живих бића [3]. Методе које су до сада коришћене за уклањање загађујућих супстанци из воде су таложење, коагулација, флокулација, филтрација, јонска измена, реверсна осмоза, екстракција, биодеградација, електрохемијско раздвајање, озонизација, напредни оксидациони процеси [1, 4, 5]. Недостатак ових метода огледа се у њиховој слабој економичности и ефикасности стога се јавља потреба за развојем једноставних и релативно јефтиних метода као што је адсорпција [6–10]. Главне предности адсорпције у односу на остале методе су висока ефикасност, уклањање трагова загађивача, једноставност у раду, непостојање токсичног ефекта, могућност регенерације и поновне употребе и ниски почетни трошкови за њихову примену.

Различити типови обновљивих, јефтиних, и лако доступних материјала се могу користити као адсорбенти нпр. биоугљеви, биополимери, полимерне смоле, материјали добијени из канализационог муља, различите врсте воћа и поврћа, пиринча, тканина, шећерна трска и многи други. Поред ових материјала, различити угљенични материјали могу се користити као адсорбенти. Њих карактерише велика специфична површина, електронска и хемијска својства која побољшавају адсорпцију, што их чини атрактивним за проучавање као адсорбената. Последњих година значајно је повећано интересовање за употребу нових угљеничних материјала – угљеничних гелова за адсорпцију тешких метала и фармацеутика [11–16]. Синтетишу се реакцијом поликондензације резорцинола и формалдехида уз присуство базног катализатора [17] Карактерише их добро развијена порозност, мала густина, што их чини добрим кандидатима за адсорбенсе. Предност угљеничних материјала је могућност креирања жељених карактеристика материјала током поступка синтезе као и након, применом различитих метода функционализације. Велики број истраживања су показала да уградња страног атома нпр азота, сумпора, бора, фосфора у угљеничну структуру драстично може утицати на површинске и електронске особине угљеничних материјала.

Уградњом азота формирају се три различита облика азота (пиридински, пиролски и кватернерни) на површини угљеничног материјала што доводи до повећања графитне структуре угљеника. Поред тога, уградњом азота повећава се број површинских дефеката у структури и специфичне површине. Такође, због веће електронегативности азота у односу на угљеник долази до преноса наелектрисања на азот што повећава проводљивост материјала [18–22]. Поред уградње једног хетероатома, као вида модификације, уградња два хетероатома у угљеничну структуру односно кодомирање (енг: *dual doping; co-doping*) азотом и сумпором је такође применљиво као метода модификације. Присуство слободног електронског пара у атому сумпора током домирања доводи до промена у електронској структури угљеничног материјала што утиче на његову реактивност и директно зависи од садржаја сумпора. Истраживања су показала да синергистички ефекат азота и сумпора доводи до формирања нових површинских група на површини угљеничних материјала, редистрибуције наелектрисања и смањења енергије везе, промене површинске морфологије која утиче на адсорпцију итд [18, 23, 24].

Предмет истраживања ове докторске дисертације је синтеза угљеничних криогелова допираних азотом и кодопираних азотом и сумпором, њихова карактеризација и испитивање примене овако модификованих материјала у адсорпцији тешких метала и фармацеутика. Као одабрани аналити за адсорпцију тешких метала узети су цинк, кадмијум, жива, а за адсорпцију фармацеутика карбамазепин, напроксен, диазепам и диклофенак. Серијом адсорпционих експеримената, испитане су адсорптивне перформансе синтетисаних материјала, оптимизован је процес адсорпције у воденим растворима, предложен је механизам адсорпције и тестирана је примена у реалним условима на реалним узорцима.

Научни допринос ове докторске дисертације, на основу добијених резултата је:

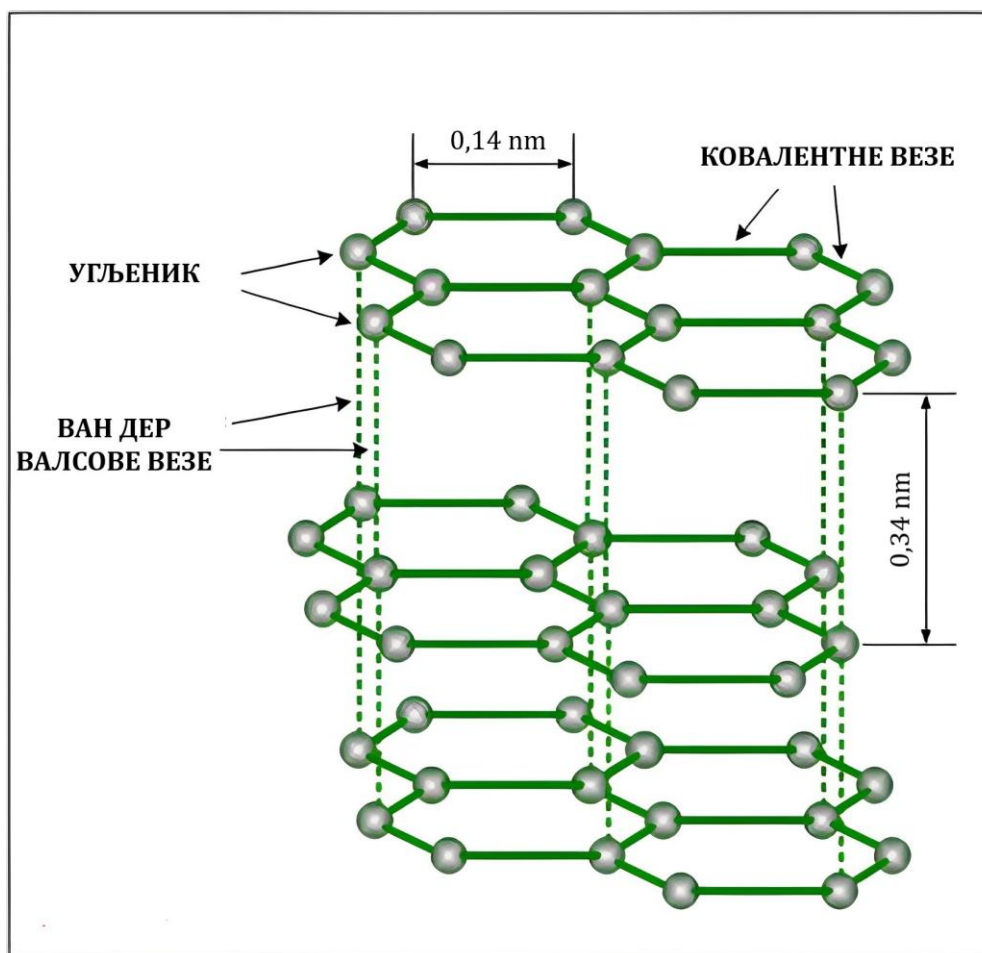
- синтеза три типа угљеничних криогелова, немодификовани, допирани азотом и кодопирани азотом и сумпором,
- структурна и површинска карактеризација синтетисаних узорака применом инструменталних аналитичких техника,
- оптимизација услова адсорпције тешких метала (Zn, Cd, Hg) и фармацеутика (карбамазепин, напроксен, диазепам и диклофенак) из вода применом сета адсорпционих експеримената,
- дефинисање модела адсорпционих изотерми и кинетике адсорпције,
- испитивање слагања експериментално добијених модела адсорпционих изотерми и кинетике адсорпције са теоријским моделима,
- дефинисање механизма адсорпције тешких метала и фармацеутика,
- испитивање примене синтетисаних узорака за адсорпцију у реалним системима,
- оптимизација методе за квантификацију фармацеутика из узорака вода.

Очекује се да ће резултати истраживања из ове докторске дисертације дати значајан допринос решавању проблема уклањања одабраних тешких метала и фармацеутика из вода коришћењем материјала на бази угљеника – модификованих угљеничних криогелова.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1. Угљенични материјали

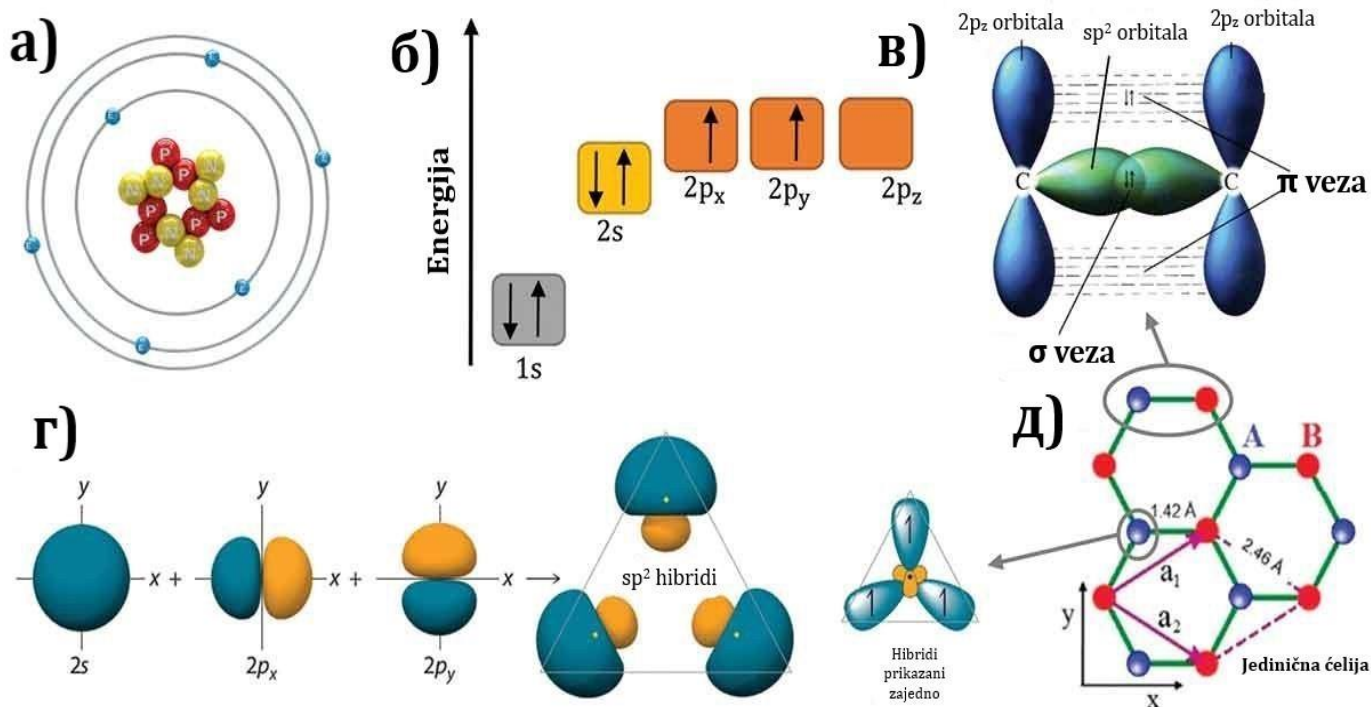
Угљенични материјали припадају групи чврстих природних и вештачких материјала који се највећим делом (>95%) састоје од елементарног угљеника и који у својој основи имају графитну микроструктуру. На слици 1 приказана је идеална структура графита који је један од најпроучаванијих модификација угљеника у ком је угљеник распоређен хексагонално у дводимензионалним вишеслојним равнима [25, 26]. Атом угљеника унутар базалне равни везан је ковалентно са три суседна атома преко $3sp^2$ хибридне орбитале, при чему се формирају јаке ковалентне σ везе које утичу на мало међуатомско растојање од 0,14 nm [27]. Слагање графенских слојева и формирање π веза настаје преклапањем нехибризованих $2p_z$ орбитала сваког угљениковог атома. Новоформирана π веза између графенских слојева слаби са порастом растојања (0,34 nm) [27]. Везе између угљеника унутар равни (графена) су веома јаке и тешко долази до њиховог раскидања, међутим, везе између угљеника у различитим слојевима су слабе и лакше долази до њиховог раскидања, чиме се отвара могућност за померање и раздвајање слојева графена што за последицу има стварање структура са различитим дефектима. Везе између слојева графена омогућавају постојање различитих особина у различитим слојевима тј. појаву анизотропије, што уз појаву дефеката омогућава стварање нових материјала са различитим својствима, различитим структурним својствима али са истом графенском основом [28]. Овакви природни и синтетички материјали који имају графенску структуру и састоје се углавном од угљениковог атома припадају групи карбона [29].



Слика 1. Схематски приказ структуре графена [30]

2.1.1. Структура графена

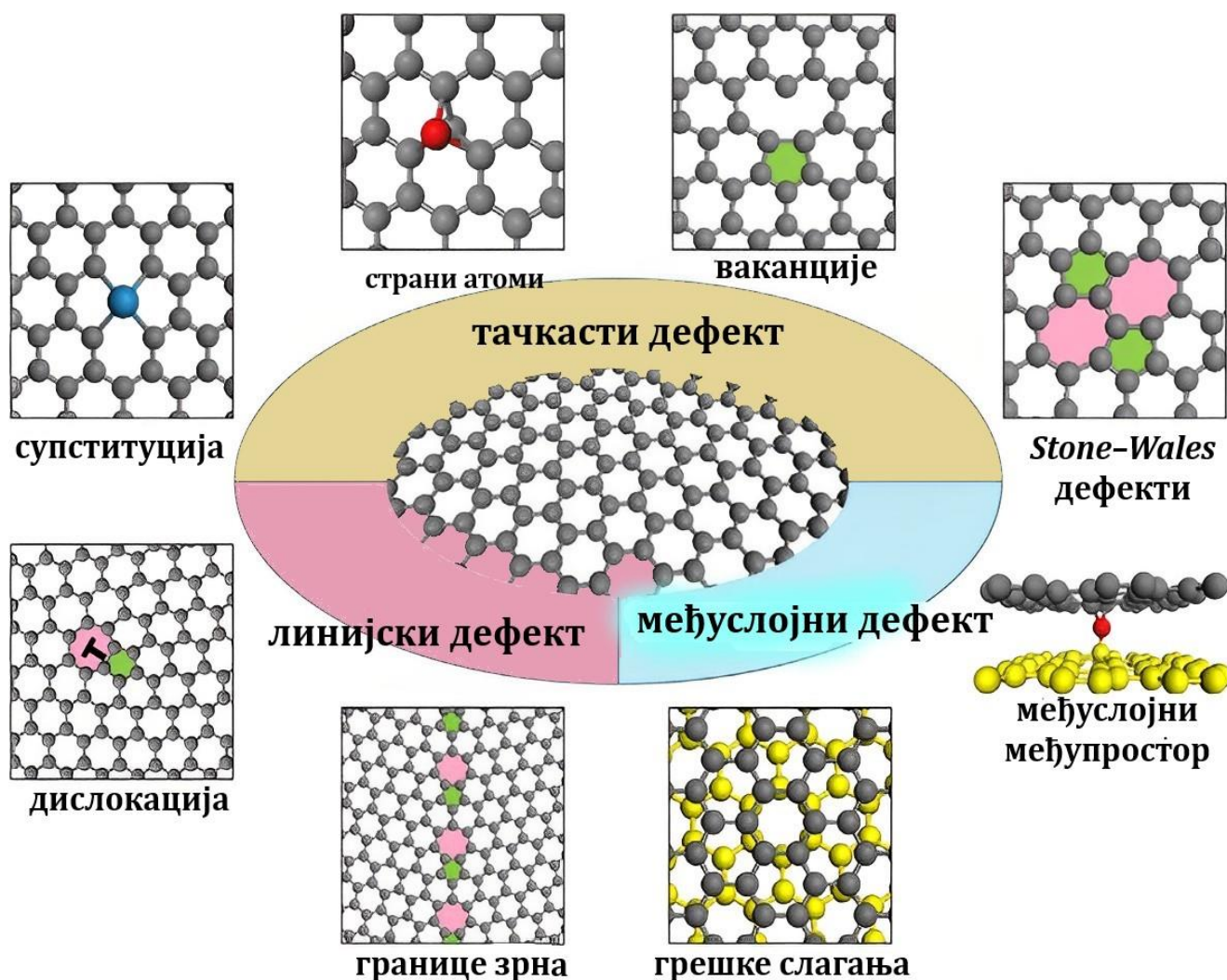
Угљеник је шести елемент у периодном систему елемената са атомским бројем шест и има електронску конфигурацију: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$. На слици 2а је приказано језгро атома угљеника које је окружено са шест електрона, од кога се четири електрона налазе у валентној орбитали и могу формирати три типа хибридних орбитала, sp^1 , sp^2 и sp^3 . На слици 2в је приказана sp^2 хибридизација. Када атом угљеника дели свој sp^2 електрон са три суседна угљеникова атома, формирају слој мрежасте планарне структуре [28]. Кристална јединица графена (слика 2д) садржи два атома угљеника који су на међусобном растојању од 0,142 nm. Атоми угљеника између два графенска слоја налазе се на међусобном растојању 0,335 nm. Делокализација електрона као и резонантни ефекат су одговорни за стабилност планарне структуре. У типичној sp^2 хибридизацији два суседна атома угљеника у графенском слоју, формирају две везе: π веза од електрона из $2p_z$ орбитала која је нормална у односу на раван, и σ веза која настаје хибридизацијом два електрона из $2s$ орбитале и два електрона из $2p$ орбитале ($2p_x$ и $2p_y$) и тако формира хибридну орбиталу. Настала σ ковалентна веза има релативно кратку међуатомску дужину 1,42 Å што је чини јачом од sp^2 хибридне орбитале у дијаманту и омогућава графену изузетна механичка својства. Формирање π везе између графенских слојева стварају слабе Ван дер Валсове интеракције што за последицу има њихово лакше кидање, док су атоми унутар слојева везани чврстом сигма везом. Непопуњена $2p_z$ орбитала омогућава слободно кретање електрона што чини графен проводником за разлику од дијаманта који је изолатор [28].



Слика 2. Схематски прикази: а) структуре атома угљеника; б) електронске конфигурације атома угљеника; в) σ и π везе настале sp^2 хибридизацијом; г) настајања sp^2 хибридне орбитале; д) кристалне структуре графена [28]

2.1.2. Дефекти у структури графена

С обзиром да су везе између графенских слојева слабе, слојеви могу да се узајамно померају или раздвајају због чега долази до дефекта паковања. То значи да графенски слојеви више нису правилно постављени као у графиту, већ смакнути један у односу на други и оваква структура се назива турбостратична структура. Овакав тип дефекта је доминантан код карбона. Поред овог постоје и други дефекти: првенствено ивични дефекти који потичу од незасићених веза угљеникових атома које се засите везивањем других атома или атомских група (кисеоник, бор, азот, сумпор, хидроксилна група, карбонилна група, итд); дефекти у хексагоналној структури где недостаје неки атом угљеника; дефекти генеричког порекла – карбони добијени карбонизацијом различитих материјала неретко немају исту структуру; дефекти изомерних веза – где поједини атома нису sp^2 него sp^3 хибридизовани; хемијски дефекти – уграђивање страних елемената у графенску структуру [28]. Слично као и код макроскопских кристалних материјала структурни ефекти у графену могу бити различите димензионалности: Дефекти нулте димензије у које спадају *Stone – Wales* дефекти, ваканције, дефекти од додатних атома и дефекти супституције; једнодимензиони дефекти у које спадају поменути ивични дефекти и границе дуж аномалних линија атома (слика 3) [31].



Слика 3. Примери дефеката у графенској структури [31]

2.1.3. Синтеза угљеничних материјала – карбона

Угљенични материјали се добијају процесом карбонизације. Карбонизација је термички процес који се одвија на средње високим температурама (800°C–1000°C) у инертној атмосфери (у струји азота или аргона). Током процеса карбонизације одвија се низ хемијских реакција које прате ослобађање велике количине различитих гасова (водена пара, водоник, кисеоник, метан...). Као прекурсори могу се користити чврста, течна и гасовита фаза. У табели 1 приказани су поједини угљенични материјали добијени процесом карбонизације и њихови прекурсори. Производи који се добијају овим поступком могу се класификовати у две групе: графитабилни карбон и неграфитабилни карбон. Разлика између ове две класе карбона је у томе што се код графитабилних карбона даљим загревањем на већим температурама (до 2500°C) при атмосферском притиску или применом додатног притиска на средње високим температурама може добити графит, док се код неграфитабилних (тврдых) карбона графит не може добити чак ни при загревању на температурама већим од 3300°C. Наравно, не могу се сви карбони поделити у ове две групе, већ велики део карбона показује средње понашање [26].

Табела 1. Процес карбонизације за производе различитих угљеничних материјала [26]

Тип карбонизације	Прекурсор	Угљенични материјал	Карактеристике
Карбонизација у гасној фази	Угљоводонични гасови разграђени у атмосфери	Чађ	Фине честице
	Угљоводонични гасови таложени на супстрату	Пиролитички угљеник	Различите текстуре и оријентације
	Угљоводонични гасови са металним катализаторима	Угљенична нановлакна	Морфологија влакана са различитим текстурама
	Угљенична пара	Угљеничне наноцеве	Цеваста, монослојна и вишеслојна структура
	Угљенична пара	Фулерени	Сферични молекули
Карбонизација у чврстој фази	Угљоводонични гасови	Угљеник сличан дијаманту	Танак филм, sp^3 хибридизован угљеников атом, аморфна структура
	Биљке, смоле	Порозни угљеници	Високо порозан, велика адсорптивна моћ
	Фурфурил алкохол, фенолна смола, целулоза	Стакласти угљеник	Аморфна структура, гасно непропусан
Карбонизација у течној фази	Полиакрилонитрилна смола, целулозна и фенолна смола	Угљенична влакна	Морфологија влакана, високе механичке особине
	Смола, катран	Кокс	/
Карбонизација у течној фази	Кокс са везивном смолом	Графитни блокови	Различита густина, различит степен оријентације

Карбонизација у гасној фази је процес добијања угљеничних материјала од гасова угљоводоника јер се молекули угљоводоника разлажу у гасовитој фази и таложе као чврсти угљеник. Најчешћи гасови који се користе су: бензен, метан, пропан. У зависности од концентрације гасова, могу настати различити угљенични материјали, чађ, пиролитички угљеник, угљенична влакна и нановлакна, угљеничне наноцеви и фулерени [26].

Код карбонизације у чврстој фази, реактивне смоле попут фенолне, фурфурил алкохола и целулозе карбонизују се у угљеничне материјале без значајних промена у морфологији. Када се карбонизација ових прекурсора одвија брзо добија се материјал са високом порозношћу. Ако је карбонизација спора тако да се добијене угљеничне честице могу скупити настаје материјал са великом количином затворених пора – као стакласти угљеник, високооријентисани графит [26].

Поликристални графитни блокови се индустријски добијају формирањем честица кокса користећи смолу као везиво затим карбонизацијом и графитизацијом на високим температурама. У већини случајева, овакав тип карбонизације припада групи карбонизације у течној фази зато што се током термичког третмана материјал претвара у вискозну течност да би се карбонизовао. Полазне супстанце код овог типа карбонизације су различите врсте смола и полициклични ароматични угљоводоници. На овај начин се добијају графит, кокс и угљенична влакна [26].

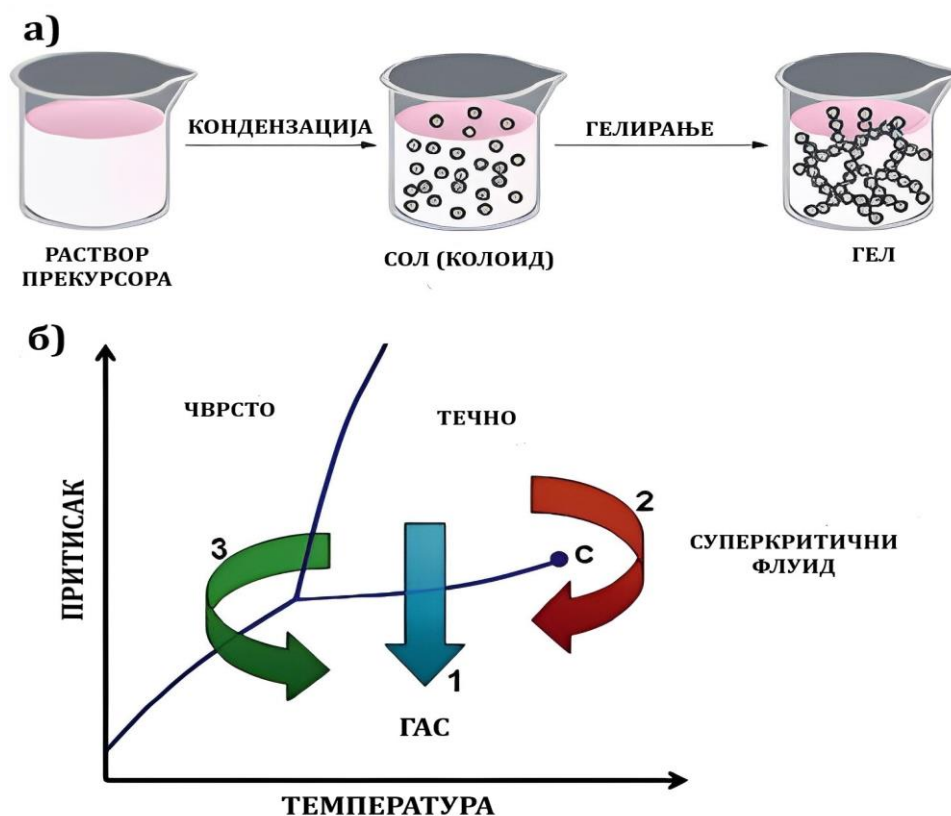
2.2. Угљенични гелови

Угљенични гелови су разноврсни, атрактивни материји који имају широку примену: као адсорбенти, порозне електроде, као материјали за складиштење енергије, батерије, пуњење за хроматографске колоне, катализатори. Представљају материјале који имају велику запремину пора и мезопорозност која омогућава брз трансфер молекула. Такође су проводници и имају високу хемијску отпорност. Синтетишу се пиролизом порозних органских прекурсора на атмосферском притиску [32].

2.2.1. Синтеза угљеничних гелова

Органски гелови се углавном синтетишу адицијом или реакцијом полимеризације мултифункционалних олигомера мале молекулске масе или алкохолних раствора при чему настају аквагелови или алкогелови. Прво се формира колоидна суспензија чврстих честица или „сол”. Након тога честице се агломеризују и спајају у гел. Овако формиран мокси гел се понаша као велики молекул који прогресивно јача како неактивни олигомери формирају мрежасту структуру. Овај феномен се зове старење који омогућава постизање повољнијих услова сушења без стварања пукотина. Влажни гелови су получврсти системи који се састоје из две фазе: чврсте и флуидне које су уграђене једна у другу на начин да су поре чврсте супстанце које су испуњене растварачем димензија колоида. Уопштено, гелови се састоје од чврстог скелета који садржи ланце заробљених честица поређане у структуру огрлице, уроњене у континуалну течну фазу (слика 4) [32].

Сушењем мокрих гелова настају материјали чија порозност зависи од састава и почетног разблаживања чврсте фазе као и од начина сушења гелова. Растварач се може уклонити на три начина: субкритичним сушењем, суперкритичним сушењем и лиофилизацијом и у зависности од тога настају три типа материјала: ксерогелови, аерогелови и криогелови [32].



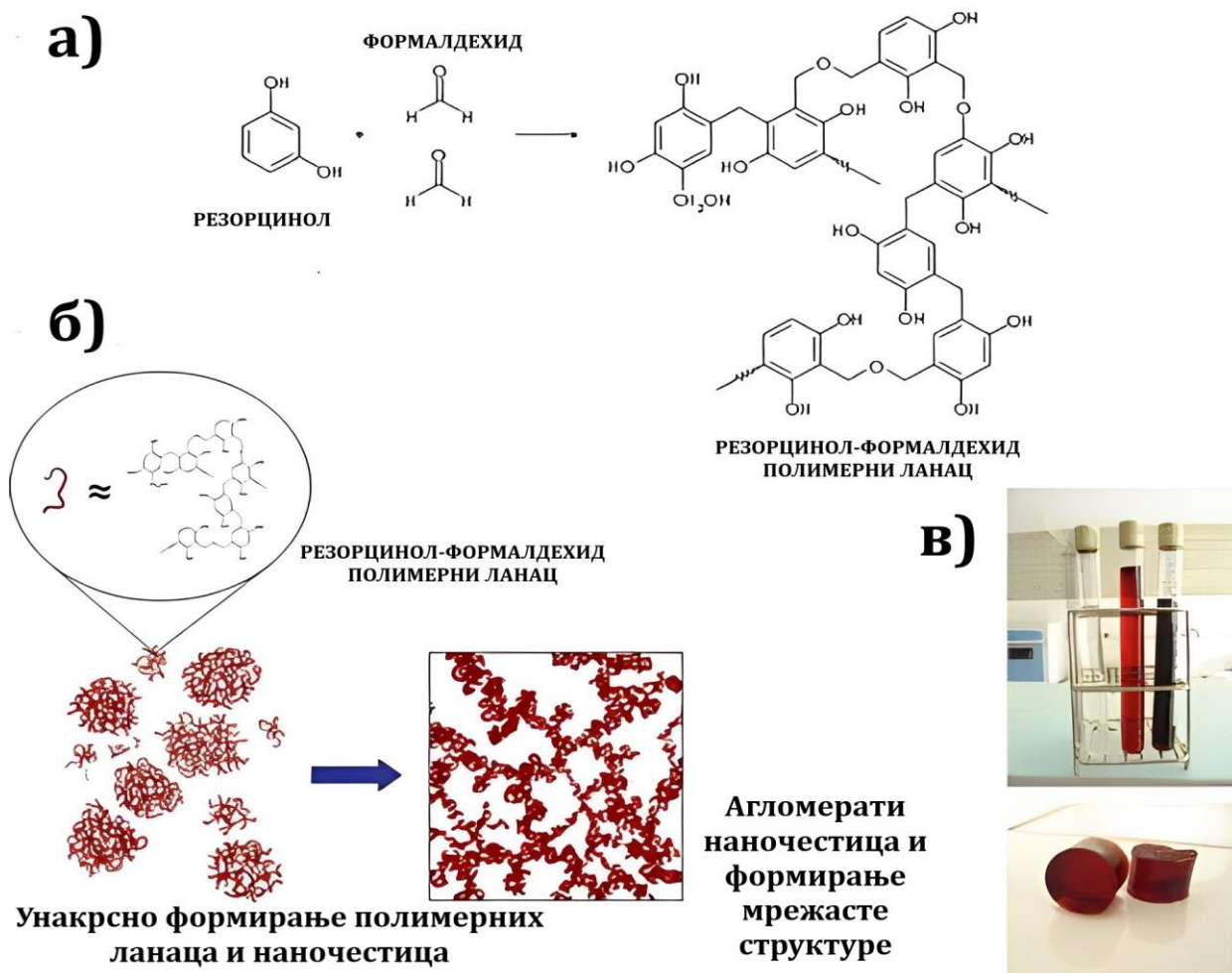
Слика 4. а) Принцип сол-гел реакције; б) начини сушења влажних гелова [32]

Угљенични ксерогелови – настају субкритичним сушењем. Међутим како капиларне силе утичу на менискус између течности и паре могу изазвати снажно скупљање и тако уништити танку структуру чврсте фазе. Због тога у већини случајева ксерогелови имају мању порозност и велики број пукотина на површини [32].

Угљенични аерогелови – настају суперкритичним сушењем, које подразумева загревање влажног гела под притиском изнад критичне температуре растварача чиме се избегава појава капиларних сила. Затим се температура одржава константном док се суперкритични растварач не уклони и измени са инертним гасом на истом притиску. Измена се углавном врши са угљен диоксидом који има ниску критичну температуру од $31,1^{\circ}\text{C}$ и критични притисак од $7,38\text{ MPa}$ [32].

Угљенични криогелови – добијају се претходним замрзавањем и сублимацијом растварача на ниском притиску, тј поступком лиофилизације. Структура криогелова је обично грубља од структуре ксерогелова и аерогелова. Сушење лиофилизацијом понекад може створити макро поре које стварају структуру микросаћа због леда који се ствара. Ово се може смањити коришћењем растварача који не мења запремину након замрзавања као нпр. терц-бутанол или ацетон [32].

Као најчешћи прекурсори за синтезу угљеничних гелова користе се резорцинол-формалдехидне (РФ) смоле. РФ смоле лако гелирају у води, једноставне су за руковање, и формирају монолите и еластичне водене гелове. На слици 5а је приказана једначина хемијске реакције резорцинола и формалдехида. Сваки молекул резорцинола реагује са два молекула формалдехида и доводи до сукцесивне кондензације РФ полимерних ланаца. Ови ланци се даље умрежавају и формирају сферичне честице (слика 5б). Агрегација ових честица доводи до формирања гела и типичне нодуларне структуре [32]. Први истраживач који се бавио проблематиком угљеничних гелова био је Пекала који је у раду из 1989. године први описао овај поступак за добијање угљеничних криогелова [17].



Слика 5. Схематски приказ синтезе резорцинол-формалдехид (РФ) гела у води а) хемијска структура; б) настанак порозне структуре; в) типичан РФ аерогел [32]

2.2.2. Својства угљеничних гелова

Најважнија својства која карактеришу угљеничне материјале а који су круцијални у процесима адсорпције (о чему ће касније бити подробније дискутовано) су:

- облик и величина пора (порозност),
- специфична површина,
- функционалне групе на површини и
- површинско наелектрисање.

2.2.2.1. Порозност и специфична површина

С обзиром да су угљенични криогелови производи термичке трансформације органских прекурсора, и у зависности од начина њиховог добијања могуће је синтетисати криогелове са развијеном специфичном површином и са великим бројем пора различитих димензија и облика. Специфична површина и величина пора су веома битни параметри за тумачење адсорпције, у великом броју случајева капацитивност адсорбента је директно пропорционална повећању специфичне површине односно повећању порозности. Порозност представља простор унутар угљеничне структуре, димензије је атома или молекула који настаје током карбонизације, тј уклањања испарљивих гасовитих компоненти. Уколико се испарљиве компоненте ослобађају брзо, ствара се велики број отворених пора и добијају се високо порозни аморфни материјали који имају велику специфичну површину, у коју спадају криогелови. Порозност може да се контролише избором услова синтезе РФ хидрогелова [33].

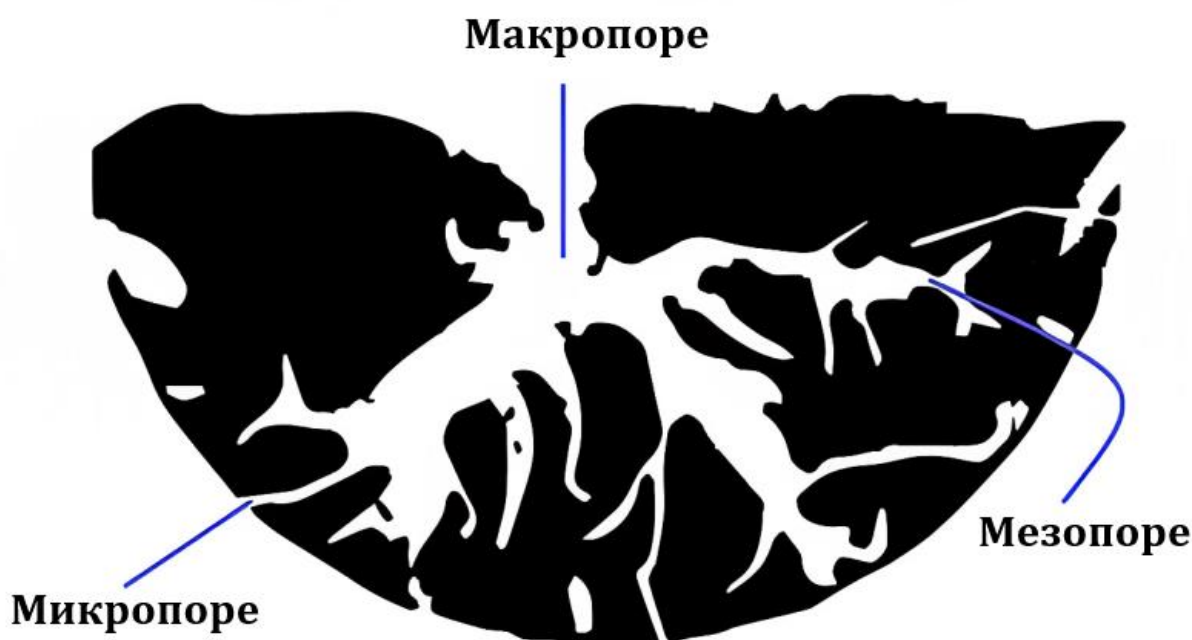
За добијање РФ аерогелова са оштром расподелом величине мезопора потребна је нижа Р/К вредност (молски однос резорцинола и катализатора) [33]. За синтезу РФ аерогелова са већим радијусом поре, потребан је већи Р/К однос. У табели 2 приказане су карактеристике пора криогелова и аерогелова.

Табела 2. Карактеристике пора криогелова и аерогелова [33]

Узорак	Р/К	Р/В	Р/Ф	Гел	S_{BET} (m^2/g)	V_{mes}	r пика (nm)	S_{mic} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{mac} (cm^3/g)
A1	25	0,125	0,5	аерогел	774	1,34	3,6	138	0,04	0,18
				криогел	1107	1,54	6,2	631	0,22	0,78
A2	200	0,25	0,5	аерогел	749	0,89	2,5	203	0,06	НД
				криогел	881	0,55	2,5	648	0,22	0,26
B1	200	0,125	0,5	аерогел	575	1,45	9,6	126	0,04	2,79
				криогел	1203	1,40	5,5	822	0,27	2,61
B2	200	0,25	0,5	аерогел	1215	2,44	6,2	820	0,26	НД
				криогел	908	1,39	5,5	549	0,18	0,44

Р/К: молски однос резорцинола према базном катализатору; Р/В: однос резорцинола према води; Р/Ф: молски однос резорцинола према формалдехиду; НД: није детектовано

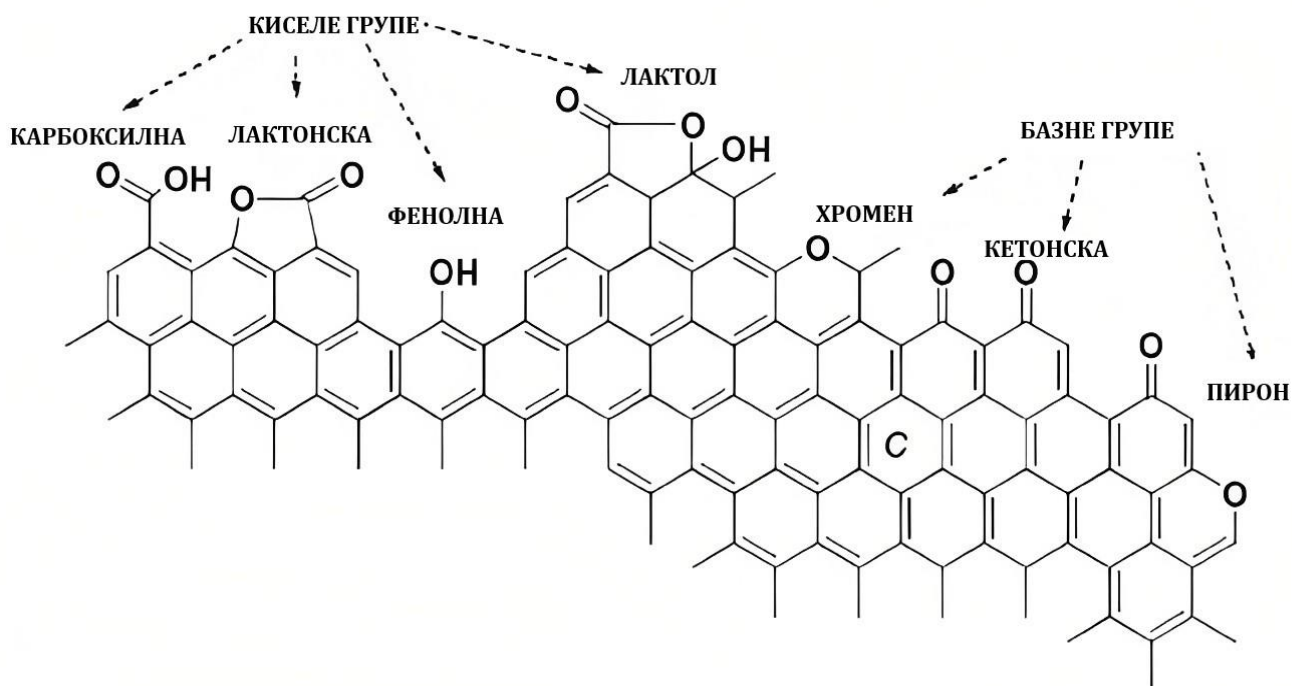
Међународна унија за чисту и примењену хемију (eng: International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC) је класификовала поре на основу пречника пора или растојања између зидова пора на: микропоре (<2 nm); мезопоре (2-50 nm); макропоре (>50 nm) (слика 6). Поред подела према величини, поре се могу поделити и према пореклу: унутарчестичне и међучестичне; према стању: отворене и затворене; према снази: ригидне и флексибилне [34].



Слика 6. Типови пора у угљеничним материјалима [35]

2.2.2.2. Хемијска природа површине

Поред порозности и развијене специфичне површине, хемијска природа површине је такође од значаја у адсорпционим процесима. Функционалне групе које се налазе на површини материјала, а настају током синтезе и карбонизације, веома су важне за интеракције типа адсорбент – адсорбат на основу којих се предвиђа модел механизма адсорпције. Природа површинских функционалних група као и њихов садржај директно одређују поларност површине и утичу на реактивност. Као што је наведено, површинске функционалне групе настају током процеса синтезе и карбонизације и у вези су са уређеношћу структуре материјала. Присуство дефеката у структури утиче на појаву реактивних незасићених угљеникових атома на крајевима равни који могу везивати друге атоме и функционалне групе, и тако представљају активна места где угљеник реагује са другим атомима (најчешће водоник и кисеоник) и ствара нове функционалне групе на површини. Поред водоника и кисеоника, могуће је присуство другог хетероатома (азот, сумпор, бор, фосфор) који могу да потичу или од саме полазне компоненте или од додатог прекурсора (органиског или неорганиског) као извора хетероатома. Кисеоничне функционалне групе су највише заступљене и оне могу бити киселе или базне. Од киселих функционалних група највише су заступљене карбоксилне, фенолне и лактонске док од базних етарска и карбонилна (слика 7) [36].



Слика 7. Киселе и базне функционалне групе на угљеничној површини [36]

2.2.2.3. Површинско наелектрисање

Површинско наелектрисање је још једна битна карактеристика угљеничних криогелова. Потиче од наелектрисања дисосованих функционалних група на површини. Често се на међуповршини између чврсте и течне фазе формира двоструки електрични слој. Наелектрисање одређују протони и хидроксилни јони стога површина може бити позитивно или негативно наелектрисана, или неутрална. Тачка нултог наелектрисања (pH_{pzc}) и изоелектрична тачка (pH_{iep}) су две методе карактеризације које описују наелектрисање и потенцијал површине, о чему ће више бити речи касније у следећем поглављу.

2.3. Допирање као метода функционализације угљеничних материјала

У циљу побољшања површинских и структурних карактеристика угљенични материјали се могу додатно функционализовати. Начини функционализације могу бити различити као што су третмани гасом (угљен диоксид) [37], киселином или базом [37], [38], амидом [39], плазмом [40]. Допирање, односно уградња страног атома, попут фосфора, бора, силицијума, азота и сумпора у угљеничну структуру представља веома моћан начин функционализације који се одвија током процеса синтезе угљеничног материјала [23, 24, 41, 42, 43]. Познато је да допирање има значајан утицај на електронска и хемијска својства угљеничних материјала као и на структурне карактеристике. Оно што је важно за сам поступак допирања је то да допант, односно хетероатом који се уграђује, мора имати сличан радијус као угљеник, у супротном доћи ће до превеликих напрезања у структури.

Бројна истраживања су се бавила проблематиком уградње хетероатома у угљеничну структуру и утицај на карактеристике материјала. Зоу и сарадници [44] су синтетисали угљенични криогел монолит допиран азотом методом поликондензације резорцинола и формалдехида уз додаток меламина као извора азота, и испитивали су структурне и површинске карактеристике као и утицај односа формалдехида/резорцинола – меламина на синтетисане узорке. *XPS* анализом су потврдили успешност уградње азота. Рендген структурном анализом су показали да синтетисани узорци криогел монолита имају турбостратичну структуру аморфног угљеника са насумично оријентисаним графитним слојевима, и малом разликом у степену кристализације која је последица уградње азота. Раман спектроскопијом су потврдили да допирани узорци имају већу вредност I_D/I_G у односу на немодификован криогел што наводи на настанак већих дефеката у кристалној угљеничној структури и ниже молекуларне симетрије. *BET* анализом су показали да је допирање довело до пораста специфичне површине допираних узорака до 30% у односу на немодификовани криогел, као и до пораста мезопорозности. *SEM* анализом су показали да повећање односа формалдехид/резорцинол-меламин доводи до смањења величине кластера, смањења порозности и повећања густине микроструктуре. Ове промене у карактеристикама које су последица допирања азотом су утицале да материјал има добра механичка својства и да повећање специфичне површине и мезопорозности утиче на побољшање адсорптивних перформанси узорака за адсорпцију угљен диоксида.

Зханг и сарадници [45] су угљенични материјал добијен из талоба кафе, допирани сумпором, и испитивали утицај сумпора на карактеристике материјала и способност деградације бисфенола А. *BET* анализом су показали да је допирање сумпором довело до повећања специфичне површине за 35%, три пута веће запремине пора, и повећања мезопорозности у односу на немодификовани узорак криогела. *SEM* анализа је потврдила да су допирани узорци порозни, да им је површина неравна и да је пречник пора већи. *XPS* анализа је показала да је допирање сумпором довело до смањења броја C-OH, а повећања броја C=O група на површини материјала. Утицај сумпора на трансфер електрона и побољшање електронских особина материјала су испитали волтаметријском методом у раствору електролита 0,1 М Na₂SO₄. Резултати испитивања су показали да је максимални одзив струје на потенцијалу 0,6 V приближно три пута већи за допирани узорак у односу на немодификовани материјал. На основу наведеног дошли су до закључка да је код допираног узорка пренос електрона знатно убрзан, што утиче на боље могућности деградације бисфенола А.

Мехноу и сарадници [46] су добили микропорозни угљенични материјал из отпадне воде из млина за цеђење маслина, допирани фосфором и испитали перформансе материјала за уклањање боја метиленско плаво и кристал љубичасто. Узорке су карбонизовали на различитим температурама. *SEM* анализа је показала да је добијени материјал високо порозан са присуством пора различитих димензија. Анализа површинског састава је показала висок садржај кисеоника (око 26%) у допираном материјалу који је карбонизован на 950°C. Висок садржај кисеоника на површини објаснили су везивањем фосфатних група на површину угљеника чинећи је богатом анијонским адсорпционим местима што повећава афинитет за катјоне. *BET* анализа је показала да допирани узорак карбонизован на 950°C има највећу вредност специфичне површине и микропорозне површине. Наведене чињенице су допринеле бољим адсорпционим перформансама фосфор допираног узорка.

Ролдан и сарадници [47] су методом хидротермалне карбонизације синтетисали мезопорозни угљенични материјал допиран азотом и сумпором. Елементалном анализом су потврдили успешност допирања хетероатомом. Допирање азотом и сумпором, утицало је на повећање просечне величине мезопора, од 3,5 nm за недопирани узорак, до 12 nm за N – допирани узорак; 32 и 34 nm за S-допирани и N, S – кодопирани узорак. Поред тога, допанти су утицали на повећање мезопорозности и на повећање специфичне површине која се креће у опсегу од 503 m²/g за N – допирани узорак, до 559 m²/g за S – допирани узорак и 477 m²/g за N, S – кодопирани узорак, што је вишеструко повећање у односу на немодификовани материјал ($S_{\text{BET}}=7 \text{ m}^2/\text{g}$). Такође, на површини су детектоване нове функционалне групе са азотом и сумпором што је потврђено *XPS* анализом. Наведене промене у карактеристикама синтетисаног материјала су последица допирања хетероатомом, што је довело до побољшања адсорпционих перформанси за уклањање Метиленског плавог и Родамина Б.

Калијадис и сарадници [24] су претходно синтетисали хидротермалне угљеничне микросфере допирани бором, уз глукозу као прекурсор, и испитивали потенцијалну примену овако синтетисаног материјала као угљеничне електроде. Финална концентрација бора у допираним узорцима била је у опсегу 0,05-0,19 мас.%. *SEM* анализом су утврдили да повећање концентрације бора у угљеничној структури доводи до повећања величине честица угљеника и мање хомогене просечне величине. Рендген структурном анализом су утврдили да допирање бором у концентрацији већој од 0,6 мас.% доводи до уређења кристалне структуре као и смањење односа I_D/I_G што доводи до смањења дефеката и повећања величине кристалита графита. Приметили су да је редистрибуција наелектрисања и смањење броја кисеоничних функционалних група резултат инкорпорације бора у структуру хидротермалног угљеника што је главни разлог доброг понашања као стакласте електроде.

Генг и сарадници [18] су испитивали утицај допирања графена азотом. Као извор азота користили су амонијак. *XPS* анализом су потврдили успешност уградње азота. Утицај допирања азотом су испитивали различитим техникама карактеризације. Резултати су показали да је дошло до формирања облика азота на површини графена: пиридински, пиролски и кватернерни азот. Резултати *XANES* (апсорпција рендгенских зрака близу ивице структуре) анализе су показали да се допирањем повећава слободна густина наелектрисања што указује на пренос наелектрисања са угљеника на електронегативнији азот и тако повећава проводљивост материјала. Такође су потврдили да се број кисеоничних површинских група смањује што даје могућност контроле количине кисеоника на површини чиме се повећава отпорност графена на корозију. *BET* анализом су показали да допирани графен има већу специфичну површину у односу на немодификован графен што указује на повећање броја дефеката на површини што су потврдили *XRD* и Раман анализом.

На крају су закључили да постојање површинских дефеката код допираног графена може бити значајно код складиштења литијума у литијум јонским батеријама и везивање наночестица платине као електрокатализатора у горивним ћелијама.

Пашти и сарадници [48] испитивали су утицај допирања мезопорозног угљеничног материјала бором, азотом и фосфором у концентрацијама <1% и њихов утицај на кинетику реакције оксидоредукције (ОРП). Експериментима су показали да је унутрашња ОРП активност допираних материјала већа од активности материјала који нису допирани. С обзиром да је концентрација допираних елемената идентична, закључили су да бор и фосфор појачавају у сличној мери ОРП активност док је са друге стране ефекат допирања азотом мањи од бора и фосфора. Испитивали су и селективност где су утврдили су азотом допирани узорци селективни за редукцију кисеоника у водоник пероксид. Резултати које су добили показали су да би допирани узорци могли да се користе у технологији која се базира на угљенику у области конверзије енергије.

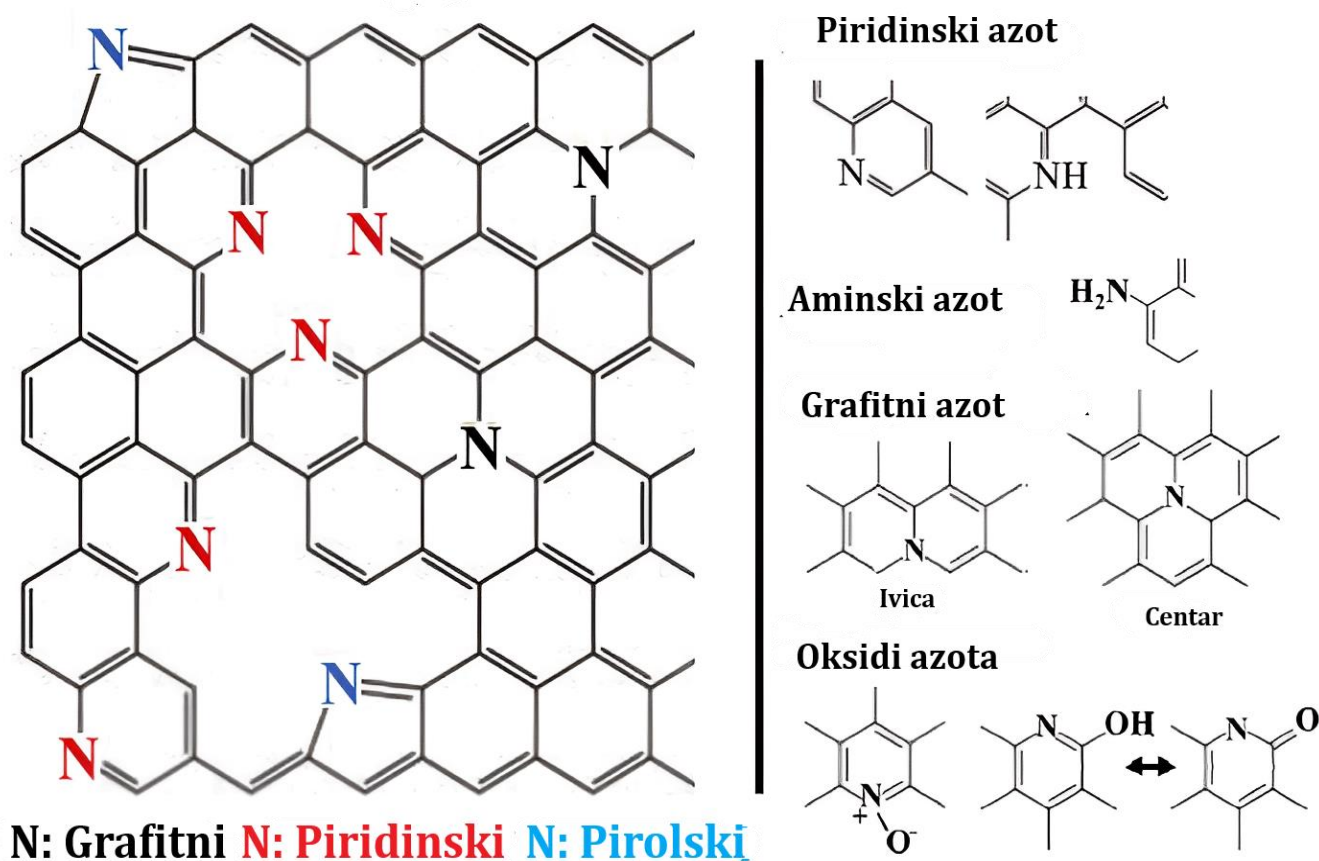
Допирани и кодопирани криогелови/ксерогелови/аерогелови налазе примену као материјали за складиштење енергије [49, 50], за капацитивну дејонизацију [51], у литијум јонским батеријама [52, 53], у оксидоредукционим реакцијама [54] и за адсорпцију органских и неорганских загађивача.

Литература наводи да се утицај уградње фосфора и бора на карактеристике угљеничних материјала огледа у повећању структурних дефеката које настају као последица промена електронске густине n електрона, затим смањења растојања између угљеничних слојева и кристалинитета [43]. Поред тога, допирање бором и фосфором доводи до повећања специфичне површине, и повећања порозности, долази до гужвања и савијања угљеничних равни и структурне дисторзије узроковане варијацијама у угловима и дужини везе [43]. Већи садржај допираног фосфора у графитној структури пиролитичког карбона (3-5 %) доводи до раста међуслојног растојања и опадања величине кристалита [55]. Такође, са повећањем концентрације бора у угљеничној структури пиролитичког карбона доводи до повећања графитизације и степена дефекта у структури [42]. Истраживања су показала да се приликом термичког третирања аморфног бора у графитним посудама, бор уграђује у кристалну решетку графита у два положаја: супституциони и интерстицијални [55]. Супституциони бор утиче на повећање међуатомског растојања унутар слојева и смањење растојања између слојева графита, док интерстицијални бор не утиче на међуатомско растојање али повећава растојање између слојева и то више него што га супституциони атоми бора смањују [55]. Допирање силицијумом доводи до напрезања унутар угљеничних равни, настанка дефеката на зидовима угљеничних наноцеви што доводи до благе модификације кристалне структуре и побољшања термодинамичке стабилности [56]. При концентрацији силицијума од 0,1-0,2 % повећава се садржај графитне компоненте, привидне густине и величине кристалита у графитној структури пиролитичког карбона [55].

2.3.1. Угљенични материјали допирани азотом

Последњих година допирање угљеничних материјала азотом изазива велику пажњу научника као једна од техника за побољшање електронских и хемијских својстава угљеника. Електронска конфигурација азота и његова величина омогућавају формирање јаких валентних веза са атомима угљеника. С обзиром да атом азота у валентној орбитали има пет електрона, понаша се као електрон донор и приликом увођења азота у угљеничну структуру формирају се функционалне групе на површини које садрже азот и кисеоник [57, 58].

Методе којима се азот уграђује у угљеничну структуру углавном подразумевају додатак супстанце са азотом у структури (као што су нпр. меламина, уреа, амонијак, амонијум пероксодисулфат и остале) у раствору прекурсора [59–61]. Приликом уградње идентификоване су три врсте једињења азота која могу настати: пиридински пиrolски и графитни азот [62], што је шематски приказано на слици 8. Пиридински азот је везан са два угљеникова атома формирајући хексагоналну структуру, пиrolски азот је такође везан са два атома угљеника и формира структуру пентагона. Обе врсте азота се јављају на ивици графенског слоја али је такође могуће да се јаве у унутрашњости слоја повезани са ваканцијама [62]. Графитни азот је замена за атом угљеника у графенском слоју и формира sp^2 везу са три суседна атома угљеника у унутрашњости структуре. Две конфигурације графитног азота могу бити диференциране, једна ближе ивици слоја што је означено као „долина” и други у унутрашњости слоја што је означено као „центар” (слика 8). Такође, слободни електронски пар у азоту доприноси негативном наелектрисању π електронског система у графенској структури криогелова што доводи до повећања проводљивости и јаче интеракције са другим молекулима као што су јони и супстанце са киселим својствима [63]. Како су криогелови примарно базирани на графенској структури, варијације у погледу структурних и морфолошких особина могу бити велике, а такође уградња азота комбинована са ефектима различитих извора азота може утицати на структуру на много различитих начина дајући другачије физичкохемијске карактеристике материјала. Како је фокус ове докторске дисертације примена криогелова у адсорпцији, у наредним поглављима биће дискутовано о допирању азота и његовом утицају са становишта адсорпције.



Слика 8. Различити облици допираног азота у графенском слоју [62]

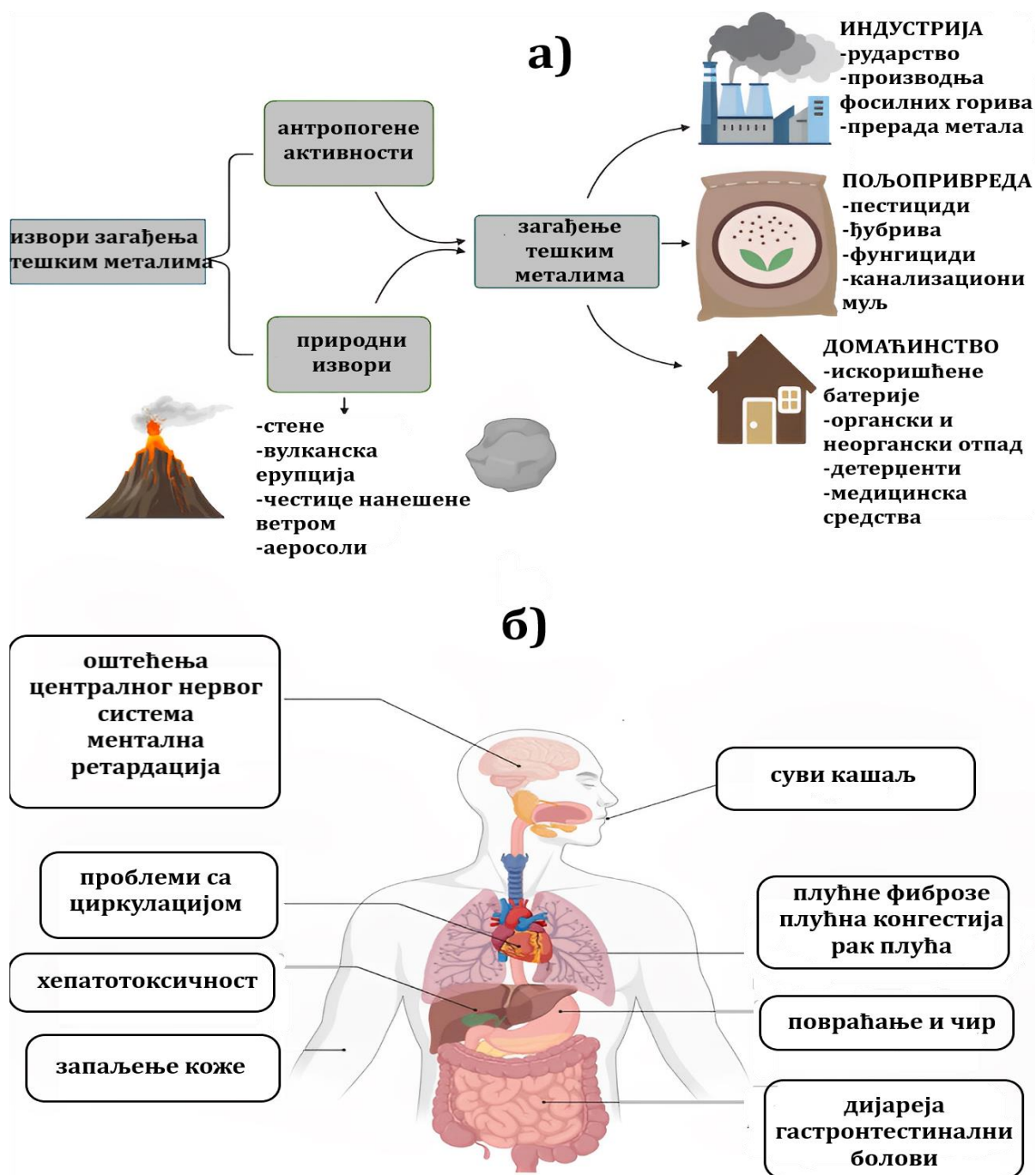
2.3.2. Угљенични материјали кодопирани азотом и сумпором

Поред уградње азота, кодопирање односно уградња два хетероатома азота и сумпора, у графенску структуру, као вид модификације, такође је врло атрактивна метода функционализације електронских и површинских карактеристика угљеничних материјала [50, 54]. Атом сумпора има већи атомски радијус од атома азота и угљеника и врло сличну електронегативност са угљеником ($\chi=2,58$), али мању од атома азота. Током уградње сумпора, присуство слободног електронског пара такође доводи до промена у електронској структури угљеничних материјала, има утицај на реактивност и зависи од садржаја сумпора [64, 65]. Метода којима се уграђују азот и сумпор у угљеничну структуру подразумевају додаток супстанце која садржи азот и сумпор у раствор прекурсора. Од концентрације уграђеног сумпора и азота зависе хемијска реактивност материјала и степен промене морфологије. Уградња два хетероатома доводи до већих дефеката, смањивања интрамолекулског растојања између два графенска слоја и до појаве неуређеније турбостратичне угљеничне структуре [66]. Поред тога, кодопирање и синергистички ефекат азота и сумпора доводи и до нагомилавања и редистрибуције слободног наелектрисања које знатно утиче тј олакшава успостављање хемијских интеракција и веза са другима молекулима и супстанцама, што је од интереса у процесима адсорпције [67]. Такође се могу формирати нове функционалне групе на угљеничној површини које садрже сумпор, нпр. $-SO_n$, $-C-S_n-C$, $-C=S-$ [66]. Слободни електронски пар у атомима азота и сумпора омогућава да се понашају као електрон донори, односно Луисове базе, и да реагују са супстанцама које се понашају као Луисове киселине, нпр. ароматична и хетероциклична једињења. У наредним поглављима биће детаљније описан утицај уградње азота и сумпора на процесе адсорпције.

2.4. Тешки метали као загађивачи

Повећањем индустријализације и урбанизације, дошло је до повећања испуштања загађивача у животну средину и водотокове, као што су тешки метали. Тешким металима се називају елементи чија је густина већа од 4 g/cm^3 : Zn, Cd, Hg, Cu, Pb, As, Cr, Fe, Ni, Pt који су и највише заступљени због велике употребе у текстилној индустрији, производњи боја, батерија [1]. Сви су токсични и испуштају се у водотокове различитим природним и антропогеним изворима (слика 9а). У природне изворе загађивања спадају интеракције са стенама које садрже метале и присутне су у животној средини и вулканске ерупције. У антропогене загађиваче спадају различите врсте индустрије (производња метала, фосилних горива, ископавање и прерада руда итд), пољопривреда (пестициди) и комунални отпад из домаћинства. У развијеним земљама велики проблем представља рударство и прерада руда који су велики загађивачи али су битан део економије тих земаља. Тешки метали нису биоразградиви и могу се акумулирати у животној средини и живим организмима [1].

И у малим концентрацијама могу бити токсични и канцерогени и изазивати оштећења различитих органа, нпр. Оштећења коже, јетре, плућа, бубрега, простате, а такође могу да доведу до неуродегенеративних поремећаја као што су Алцхајмерова и Паркинсонова болест (слика 9б). Сви ови негативни ефекти тешких метала као и потенцијални утицај на екологију захтевају развој технологије и метода за њихово уклањање из вода.



Слика 9. а) Извори загађења тешких метала у животној средини; б) токсични ефекти на људски организам [1]

Законском регулативом су дефинисане максималне дозвољене концентрације тешких метала у води. У зависности од тога који је реципијент у питању, било да је површинска, подземна, отпадна или вода за пиће, засебним уредбама су дефинисане граничне вредности. У Републици Србији закон који уређује правни статус вода је Закон о водама [68] док су његов саставни део уредбе које дефинишу граничне вредности емисије загађујућих материја у водама као и правилници који дефинишу параметре хемијског састава површинских и подземних вода и услова за мерење квалитета вода. У Европској унији, ова област је дефинисана различитим директивама, а у Сједињеним америчким државама уредбама агенције за заштиту животне средине (*United States Environmental Protection Agency, US-EPA*).

У табели 3 приказане су максимално дозвољене концентрације за поједине метале у води за пиће у различитим географским регионима.

Табела 3. Максимално дозвољене концентрације појединих тешких метала у води за пиће у различитим географским регионима

Метал	Максимално дозвољене концентрације (mg/dm ³)		
	Србија [69]	ЕУ [70]	US EPA [71]
Zn	3,0	/	/
Cd	0,003	0,005	0,005
Hg	0,001	0,001	0,002
Cu	2,0	2	1,3
Pb	0,01	0,005	0
As	0,01	0,01	0,01
Cr, укупни	0,05	0,025	0,1
Ni	0,02	0,02	/

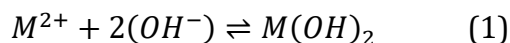
У овој дисертацији као модел аналити тешких метала за адсорпцију одабрани су Zn, Cd и Hg. Наведени метали су одабрани због чињенице да су присутни у животној средини као најчешћи загађивачи и њихов мониторинг у различитим типовима вода је законски дефинисан.

2.4.1. Методе уклањања тешких метала

Имајући у виду штетни утицај тешких метала на екологију и људско здравље, развијене су различите методе пречишћавања отпадних вода. Одабир методе зависи од концентрације и врсте метала, састава и врсте отпадних вода, величине оперативних трошкова, ефикасности и једноставности методе. Најзаступљеније методе које се данас користе су хемијско таложење, јонска измена, мембранска филтрација, коагулација/флокулација, елетрохемијски третмани и адсорпција [1].

2.4.1.1. Хемијско таложење

Хемијско таложење је ефикасна техника за уклањање тешких метала из вода, углавном из индустрије прозводње папира, и индустрије галванизације. Принцип ове методе заснива се на таложењу растворених јона метала у нерастворне депозите уз помоћ реагенса за таложење: креч, соли гвожђа, стипса и одређене врсте полимера. Талог се потом одваја декантовањем или филтрацијом. У зависности од таложног реагенса, метали се таложе у облику карбоната, хидроксида, или сулфида [1, 72]. Ефикасност и капацитет уклањања могу се повећати оптимизацијом радних параметара као што су рН вредност, температура, почетна концентрација и наелектрисање јона. Као пример механизма хемијског таложења метала дато је таложење хидроксидом које се може приказати следећом хемијском једначином:

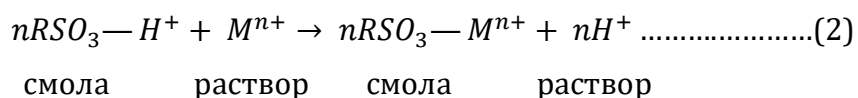


Где је M^{2+} јон метала; OH^{-} таложни реагенс и $M(OH)_2$ талог који је настао. Ова реакција се одиграва у базним условима при рН вредности од 9 до 11. Предности овог поступка су ниска почетна улагања у систем, једноставност операција, и могућност лаке аутоматизације методе.

Недостаци овог поступка су настанак велике количине отпадног материјала који садржи токсичне супстанце при чему је неопходан додатни третман са употребом велике количине хемикалија (киселина или база) да би се концентрација метала у отпаду свела на дозвољени ниво за одлагање (што је дефинисано законом о управљању отпадом). Додатни недостаци су дуже време таложења метала, и дугорочни утицаји по животну средину [1]. Поред токсичног отпадног муља који се ствара, велики проблем је настанак отпадних вода насталих третманом муља, а које се не пречишћавају овом методом већ се користе неке друге методе пречишћавања што поскупљује сам процес [1, 72].

2.4.1.2. Јонска измена

Јонска измена је процес где долази до измене јона између чврсте и течне фазе. Процес почиње реакцијом измене јона сличне величине након чега следи адсорпција јона тешких метала различитим функционалним групама које се налазе у јоноизмењивачкој колони. Поступак зависи од више различитих параметара као што су рН вредност, температура, јони, концентрација адсорбента. Код овог процеса се користе јоноизмењивачке смоле, које могу бити природне или синтетичке а у зависности од функционалних група анјонске и катјонске. Најчешће примењиване смоле су оне које садрже сулфонску ($-SO_3H$) или карбоксилну групу ($-COOH$) и припадају катјонским измењивачима. Јонска измена може се приказати следећом једначином [1]:



Где је $nRSO_3-H^+$ анјонска група везана за јоноизмењивачку смолу, а M^{n+} јон метала који се измењује.

Након употребе, смола се испира и регенерише, након чега може опет да се користи. Поред синтетичких смола, могу се користити и природни материјали као што су глине, зеолити, и силикатни материјали [73]. Предности ове методе су висока и брза ефикасност уклањања, погодна је за теренски рад, нема стварања отпадног материјала, доступност и економичност смола и њихова регенерација и поновна употреба. Недостаци су неселективност, висока осетљивост на промене рН вредности, погодна је само за уклањање ниских концентрација метала, прати је висока цена улагања и оперативних трошкова [1].

2.4.1.3. Мембранска филтрација

Мембрана се дефинише као слој порозне или непорозне структуре који је у контакту са две фазе (хомогене или хетерогене) и раздваја загађиваче различитих величина. Овај поступак има већу ефикасност и мању потрошњу енергије од осталих традиционалних метода уклањања. У зависности од метала који се уклања и начина одвајања, структура мембрана је различита. Према начину одвајања, мембране се деле на течне, мембране под притиском и хибридне мембране. На ефикасност мембране утичу типови материјала који су коришћени, као и величина и тип пора. Материјали који се користе за израду мембрана су полимери, керамика, и хибридни композитни материјали. Пракса је показала да су мембране на бази полимера атрактивне, порозне структуре и ниских трошкова производње док су мембране на бази керамике бољи избор од полимерних мембрана због мале величине пора, одличних механичких особина, високе хемијске и термичке стабилности. У зависности од величине пора, пермеабилности, примењеног притиска и начина одвајања, мембране се деле у пет категорија: реверсна осмоза, ултрафилтрација, микрофилтрација, нанофилтрација и електродијализа. У зависности од величине атома метала који се уклања, зависи и одабир мембране [72].

Предности овог поступка су висока ефикасност уклањања, ниска потрошња енергије, без коришћења хемикалија, без промена фазе, без секундарног отпада, лака производња, еколошка прихватљивост, могућност уклањања и неорганичких и органичких загађивача. Недостаци су сложеност процеса, могућност зачепљења мембране и висока цена [1].

2.4.1.4. Коагулација/флокулација

Коагулација/флокулација је високоефикасна физичкохемијска метода за уклањање тешких метала. У овом процесу, fine честице и колоиди агломеризују у веће честице што смањује мутноћу, садржај органичких материја и других загађивача. У првој фази, води се додаје коагулант који стимулише коалесценцију колоидног материјала у мање агрегате-флокуле. Најчешће коришћени коагуланси су алуминијум сулфат, гвожђе сулфат, полиалуминијум хлорид, полимерни гвожђе сулфат и полиакриламид. У другој фази, флокуле агломеризују уз лагано мешање, таложе се и одлажу као муљ. Овај процес може се користити као предтретман, посттретман и главни третман отпадних вода. Предности овог процеса су економичност и једноставност. Недостаци су непотпуно уклањање тешких метала и стварање отпада [1].

2.4.1.5. Електрохемијски третмани

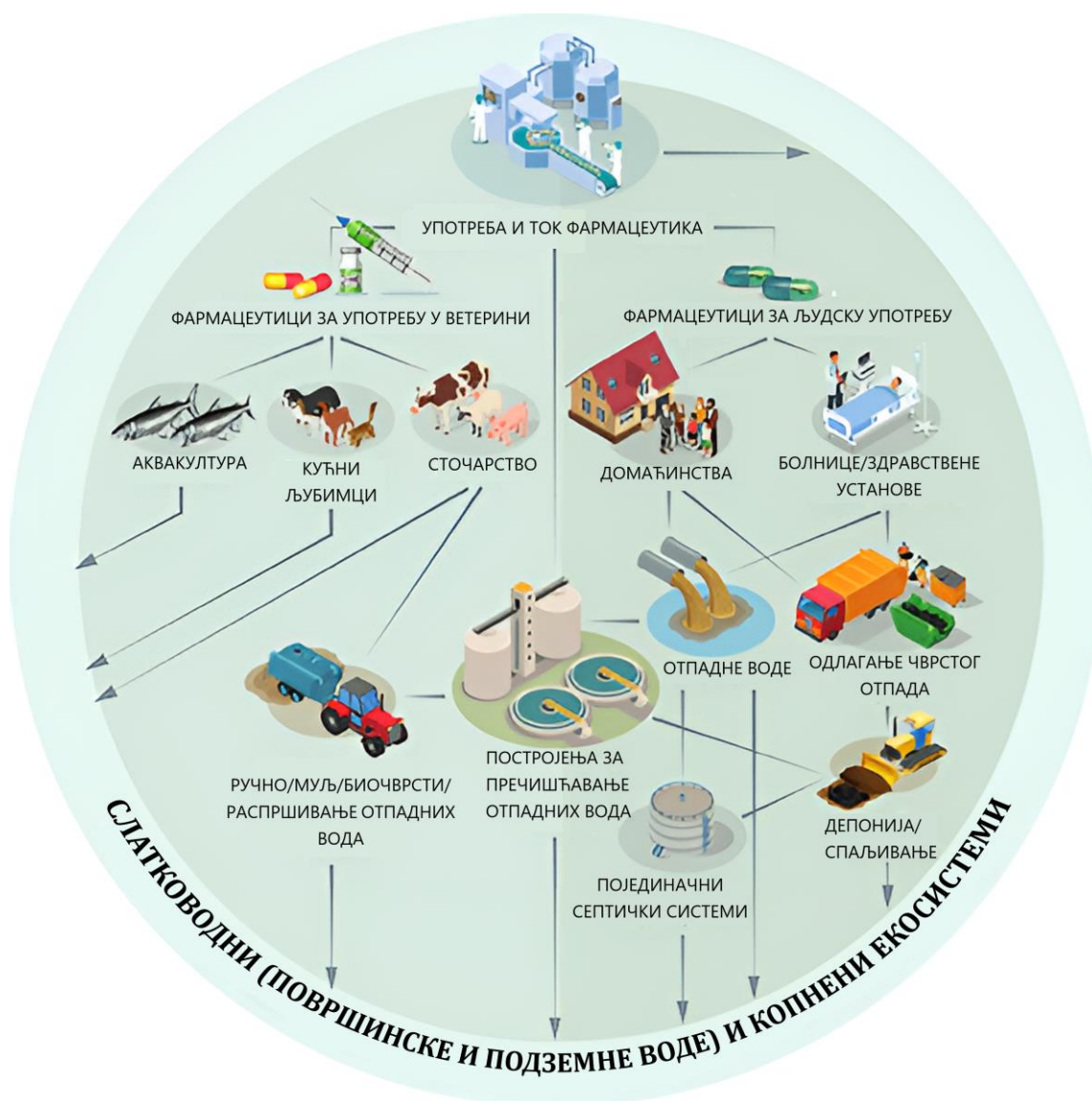
Електрохемијске методе подразумевају електрохемијску редукуцију метала до елементарног стања. Ту спадају, електродепозиција, електрокоагулација, електрофлотација. У процесу електрокоагулације, на аноди и катоди се одвијају реакције оксидације и редукуције. Неелектрисани јони метала реагују са анјоном у ефлуенту и електрохемијском оксидацијом одговарајућег анодног материјала ствара се талог. Истовремено, таложење може да се одвија и на катоди. Електродепозицијом могу да се таложе (Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Cr) из индустријских отпадних вода или племенити метали (Ag, Pt, Au) из раствора. Предности ове методе су једноставна опрема, једноставност и ниски трошкови рада. Електрофлотација се заснива на чврсто-течном раздвајању који омогућава металима да плутају на површини воде кроз мехуриће гаса кисеоника и водоника, као производа електролизе воде. Мехурићи се вежу за метал и померају до површине течности где се пена може периодично уклањати. Електрохемијске методе су еколошки прихватљиве, енергетски ефикасне, безбедне, селективне, могу да се аутоматизују. Недостаци су велика почетна улагања у систем и лоша ефикасност у случају ниске концентрације метала [1].

2.5. Фармацеутици као загађивачи вода

Фармацеутици су све више препознати као загађивачи животне средине и изазивају забринутост по људско здравље када њихови остаци улазе у водотокове и слатководне системе. Стопа повећања производње и разноврсности фармацеутика надмашује већину претходних препознатих утицаја на глобалне промене као што је повећање концентрације угљен диоксида у атмосфери, загађење хране, губитак биодиверзитета [3]. То је довело до распрострањења фармацеутски активних састојака у животној средини, у земљишту, водама, седименту. Управљање и контрола присуства остатака фармацеутика у животној средини је изазов из следећих разлога:

- фармацеутици су дизајнирани да интерагују са живим системима и произведу фармаколошки одговор у малим дозама што их чини опасним по животну средину и у ниским концентрацијама.
- Једна од битнијих својстава фармацеутика је стабилност. Дизајнирани су да буду стабилни како би ступили у интеракцију са циљаним молекулом, што значи да се веома споро разлажу и да њихова континуирана употреба доводи до континуираног испуштања у животну средину у количинама које превазилазе брзину разградње.

Присуство фармацеутика у слатководним и копненим екосистемима може довести до биоакмулације у животињама и биљкама док људи посредно могу бити изложени уношењем остатака фармацеутика путем воде за пиће, хране, млечних производа, меса, рибе, поврћа. Њихова концентрација и утицај на живи свет зависи од више фактора: токсичности, деградације, постојаности и мобилности, извора и времена загађења, технологије за пречишћавање отпадних вода и ефикасности уклањања [3]. На слици 10 приказани су путеви испуштања фармацеутских производа у животну средину.



Слика 10. Путеви излучивања фармацеутика у животну средину [3]

Иако дозвољене концентрације остатака фармацеутика за испуштање у водотокове нису још увек законски регулисане, према NORMAN-у (енг. *Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances*; (<http://www.norman-network.net>) спадају у приоритетне загађиваче који нису обухваћени рутинским мониторинг програмима на европском нивоу али су кандидати за будуће регулативе у области вода [74]. Директива Европског парламента 2018/840 од 5. јуна 2018. [75] наводи листу супстанци за праћење (*Watch list of substances for Union-wide monitoring as set out in Article 8b of Directive 2008/105/EC*) на којој се налазе хормони естрон и естрадиол, три макролидна антибиотика, поједини пестициди, Амоксицилин и Ципрофлоксацин.

2.5.1. Методе уклањања фармацеутика из воде

Методе за уклањање фармацеутика из вода могу се поделити на хемијске и биолошке. У хемијске спадају озонизација, Фентонов процес, *UV* фотолиза, електрооксидација, сонолиза; док у биолошке спадају системи са активним муљем, технологија аеробног зрнастог муља, вештачки изграђени системи (мокра поља) [4].

2.5.1.1. Хемијске методе уклањања фармацеутика

2.5.1.1.1. Озонизација

Озонизација је уобичајена метода напредне оксидације која користи озон и хидроксилне радикале да би се уклонили микрозагађивачи из воде. Озон реагује са једињењима која имају велику електронску густину (као што су ароматичне компоненте и незасићена једињења) док хидроксил радикали оксидују органске функционалне групе. Параметри који утичу на уклањање фармацеутика озонизацијом су рН вредност и доза озона. Оксидацијом антибиотика настају биолошки активни производи деградације који су отпорни на даљу озонизацију што је недостатак овог процеса [4].

2.5.1.1.2. Фентонов процес

У традиционалном Фентоновом процесу, соли гвожђа и водоник пероксид продукују хидрокси радикале који оксидују органске компоненте у благо киселим условима [4]. Новије модификације Фентоновог процеса укључују употребу хетерогених катализатора као што су елементарно гвожђе, титан диоксид, паладијум, минерали гвожђа. Параметри који се прате и битни су за ефикасност Фентонове реакције су доза катализатора, концентрација водоник пероксида, рН вредност [4]. Недостаци овог процеса су одржавање рН вредности ниском и стварање муља као секундарног отпада који треба накнадно третирати.

2.5.1.1.3. Фотолиза ултраљубичастим зрацима

Фотолиза је процес разградње *UV* зрацима и може бити директна и индиректна. У директној фотолизи, до деградације загађивача долази директном апсорцијом фотона док је код индиректне неопходан фотосензибилизатор нпр. Водоник пероксид. За генерисање *UV* зрачења обично се користе живине лампе са ниским (имају монохроматску емисију) и средњим (имају полихроматску емисију) притиском. *UV* зраци се могу комбиновати са водоник пероксидом, хлором, озоном и персулфатом, али се најчешће комбинује са пероксидом. Поред хидрокси радикала, новије технике [76, 77] фотолизе укључују и сулфатне радикале због својих јаких оксидационих способности и веће селективности од хидрокси радикала. Истраживања су показала да процес фотолизе може повећати токсичност воде због међупроизвода који настају током оксидационог третмана, стога је неопходно проценити њихову токсичност [4].

2.5.1.1.4. Електро – оксидациони процеси

Процеси електрооксидације су атрактивни из разлога што могу створити реактивне врсте без употребе хемикалија и без стварања отпадног муља. Издавају се два механизма електрооксидације, у првом долази до директног преноса наелектрисања између аноде и загађивача – директна оксидација. У другом механизму реактивне врсте настају *in situ* на површини електрода – индиректна оксидација [4]. За овај процес често се користе дијамантске електроде допирани бором због високе стабилности дијаманта. Истраживања су показала да и електролит има утицаја на брзину деградације фармацеутика [78]. Недостаци овог процеса су релативно мала брзина преноса масе и нижа ефикасност струје. Такође, током овог процеса могу настати токсични интермедијери који представљају претњу по водене екосистеме [79].

2.5.1.1.5. Ултразвучна деградиција

Деградиција ултразвуком је такође популарна за уклањање фармацеутика. Ултразвучни таласи могу створити висок притисак и температуру у води што изазива раст и стварање кавитационих мехурића. Овај процес доводи до настанка $OOH\cdot$, $OH_2\cdot$, $OH\cdot$, H_2O_2 и $H\cdot$ радикала. Деградиција ултразвуком има бројних предности као што су безбедна и једноставна употреба, занемарљив настанак секундарних производа, мала потрошња енергије и чистоћа процеса [4].

2.5.1.2. Биолошки третмани уклањања фармацеутика

2.5.1.2.1. Системи са активним муљем

Третман активним муљем је широко распрострањена метода за уклањање фармацеутика. Предности биолошких третмана у односу на хемијске су уштеда енергије и то што се не користе хемикалије, а процес је олакшан употребом микробних врста. Механизам деградиције зависи од физичкохемијских карактеристика фармацеутика као што су хидрофилност и хидрофобност. Третмани се изводе у анаеробним реакторима, различитих врста као што су анаеробни мембрански биореактор, бланкет реактор са узлазним анаеробним муљем, анаеробни секвенцијални шаржни реактор [4].

2.5.1.2.2. Технологија аеробног зрнастог муља

Ова техника се развила у последње две деценије и аеробне грануле су настале трансформацијом активног муља у компактне грануле под одређеним притиском. Карактерише их компактно језгро и поседују велику дифузију конфронтације са страним честицама и као последица тога, токсични молекули могу дифундовати унутар ћелије. Литературни наводи потврђују задовољавајућу ефикасност овог процеса у уклањању фармацеутика [4].

2.5.1.2.3. Вештачки изграђени биосистеми (мокра поља)

Вештачки изграђени биосистеми имају све карактеристике природних биосистема. Механизми уклањања у оваквим системима могу укључивати биолошке, физичке и хемијске процесе. Технологија уклањања изграђених биосистема је јефтина и ефикасна. Уклањању фармацеутика овим третманом доприноси микробна деградиција, пасивна дифузија загађивача у биљке и адсорпција [4].

2.6. Адсорпција

Поред описаних третмана за уклањање тешких метала и фармацеутика, издваја се адсорпција као једноставна, економична и ефикасна метода. За разлику од наведених метода адсорпција се може користити за пречишћавање отпадних вода у коме је концентрација загађивача мања од 100 ppm. Поред једноставности и ефикасности карактеришу је економичност, могућност извођења процеса у серијама, могућност регенерације и поновне употребе. Адсорпција се може дефинисати као процес промене концентрације загађивача на граничној површини фаза хетерогеног система. На површини чврсте фазе присутне су привлачне силе атома, јона или молекула које нису засићене, а до засићења долази услед везивања молекула гаса или растворених јона у зависности од тога да ли је чврста фаза у контакту са гасом или раствором [80]. Фаза која се адсорбује назива се адсорбат или адсорбована фаза, а фаза на чијој се површини адсорбује је адсорбент. У зависности од врсте интеракција које се успостављају између адсорбента и адсорбоване врсте, адсорпција може бити физичка или хемијска односно физисорпција и хемисорпција. Код физисорпције доминатне привлачне силе су водоничне везе, дипол-дипол интеракције, дипол-индуковани дипол и Ван дер Валсове интеракције.

Хемијска природа ових сила може довести до настанка вишемолекулског слоја на површини адсорбата. Физисорпцију карактерише промена енталпије мања од 40 kJ/mol што значи да су интеракције које се формирају слабе, могу се лако раскинути те је због тога физисорпција реверзибилан процес [80]. Количина супстанце која се адсорбује зависи од својстава адсорбата а мање од својстава адсорбента. Адсорпција је могућа на нижим температурама од тачке кључања адсорбата. Код хемисорпције долази до настанка хемијских веза између адсорбата и адсорбенса и гради се монослој адсорбоване супстанце. Хемисорпцију карактерише промена енталпије већа од 85 kJ/mol. Може настати на високим температурама а количина адсорбоване супстанце зависи од особина адсорбента и адсорбата [80].

Адсорпција на површини се дешава све док се не успостави термодинамичка равнотежа односно док се брзине адсорпције и десорпције не изједначе. Процес десорбовања анализата са површине адсорбента се одвија упоредо са адсорпцијом. Успостављање равнотеже зависи од кинетичких и термодинамичких параметара, специфичне површине адсорбента, величине јона/молекула адсорбата, концентрације адсорбата, концентрације адсорбента у раствору, и може трајати од неколико минута до неколико сати [81]. За ефикасност адсорпције битне су површинске карактеристике материјала, изоелектрична тачка и тачка нултог наелектрисања, количина функционалних група, афинитет адсорбента према адсорбованој супстанци, постојаност на високим температурама и способност регенерације. рН вредност има велики утицај на јонске врсте у систему, површинско наелектрисање и површинске особине адсорбента и директно утиче на ефикасност адсорпције. Промена рН вредности доводи до протоновања или дисоцијације функционалних група. Оријентација честица загађивача такође утиче на адсорпцију јер број честица које се могу везати за површину адсорбента зависи од оријентације асиметричних молекулских и јонских врста. Време контакта адсорбента и адсорбата такође утиче на ефикасност адсорбента. Бржу фазу карактерише велики број слободних активних центара док у споријој фази адсорпција постаје мање ефикасна постепеним засићењем активних центара [82].

За описивање адсорпционих процеса у систему неопходно је испитати експериментално слагање са теоријским моделима адсорпционе кинетике и адсорпционих изотерми.

2.6.1. Кинетика адсорпције

За испитивање брзине адсорпције и корака који одређује адсорпцију неопходно је испитати кинетичке моделе реакција. У том циљу, предложени су бројни математички модели који описују ред реакције процеса адсорпције а најчешће коришћени су: псеудо први ред, псеудо други ред, модел унутарчестичне дифузије и Елових (*Elovich*) модел адсорпције. Уопштено, кинетички модели адсорпције могу се поделити у две групе: модели реакције адсорпционе кинетике и модели реакције адсорпционе дифузије. Дифузиони модели реакције су засновани на три корака:

- 1) дифузија течног филма или екстерна дифузија – дифузија адсорбата око честица адсорбента преко течног филма,
- 2) унутарчестична дифузија – дифузија кроз поре адсорбента,
- 3) двоструки експоненцијални модел – последично се одвијају процеси адсорпције и десорпције између адсорбата и активних места на адсорбенту.

Кинетика се користи за одређивање корака који контролише адсорпцију и избор адсорбента а даје корисне информације о томе како други параметри утичу на реакцију, као што су рН и време.

➤ *Псеудо први ред кинетике*

Псеудо први ред кинетике или Лагергренов модел предложен је 1898. године и описује брзину адсорпције која је пропорционална броју слободних места на површини адсорбента. Према овом моделу, једна врста адсорбата реагује са једним активним местом формирајући комплекс. Модел псеудо првог реда најбоље описује почетне фазе адсорпције након чега долази до промене концентрације адсорбата у раствору и смањења броја слободних места за адсорпцију. Модел псеудо првог реда реакције се успешно може применити на системе са високим концентрацијама адсорбата у раствору [83]. Једначина псеудо првог реда кинетика може се приказати у нелинеарној (3) или линеарној форми (4):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3) \quad \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

где су q_t и q_e (mg/g) количине анализата адсорбованих у времену t (min) и равнотежном стању; k_1 (min⁻¹) је константа брзине реакције псеудо првог реда која се добија из нагиба криве зависности $\ln(q_e - q_t)$ од t . Помоћу овог графика може се предвидети вредност q_e из нагиба једначине праве.

➤ *Псеудо други ред кинетике*

Модел псеудо другог реда реакција заснива се на принципу да је степен заузетости адсорпционих места пропорционалан квадрату броја слободних и заузетих места што је пропорционално количини адсорбованих анализата. У равнотежном стању брзина реакције је ниска. Претпоставља се да је код овог модела ограничавајући корак у брзини хемисорпција и адсорпциони капацитет зависи од активних површинских места на адсорбенту [83]. Једначина псеудо другог реда може се приказати у нелинеарном (5) и линеарном (6) облику:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (5) \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

где су q_t и q_e (mg/g) количине анализата адсорбованих у времену t (min) и равнотежном стању; k_2 (g/mg min⁻¹) је константа брзине реакције псеудо другог реда. k_2 и q_e се добијају из нагиба и одсечка једначине праве добијене из графика зависности t/q_t од t . Брзина адсорпције из отпадних вода које садрже ниску концентрацију загађивача описује се овим теоријским моделом.

➤ *Модел унутарчестичне дифузије*

Модел унутарчестичне дифузије се обично примењује за порозне материјале и дифузија адсорбата у поре адсорбента различитих величина је феномен физисорпције. Овај модел предложили су Вебер и Морис 1962. године. Ограничавајући корак током трансфера молекула или јона адсорбата из раствора до чврсте фазе адсорбента је унутарчестична дифузија [83]. Модел се приказује једначином (7):

$$q_t = k_{id} \times t^{\frac{1}{2}} + C \quad (7)$$

где k_{id} (mg/g min^{1/2}) представља константу унутарчестичне дифузије; C је константа повезана са дебљином граничног слоја. Једначина праве добијена из графика зависности q_t и $t^{1/2}$ користи се за израчунавање k_{id} (из нагиба) и C (из одсечка) и за разумевање механизма адсорпције.

➤ *Елових модел*

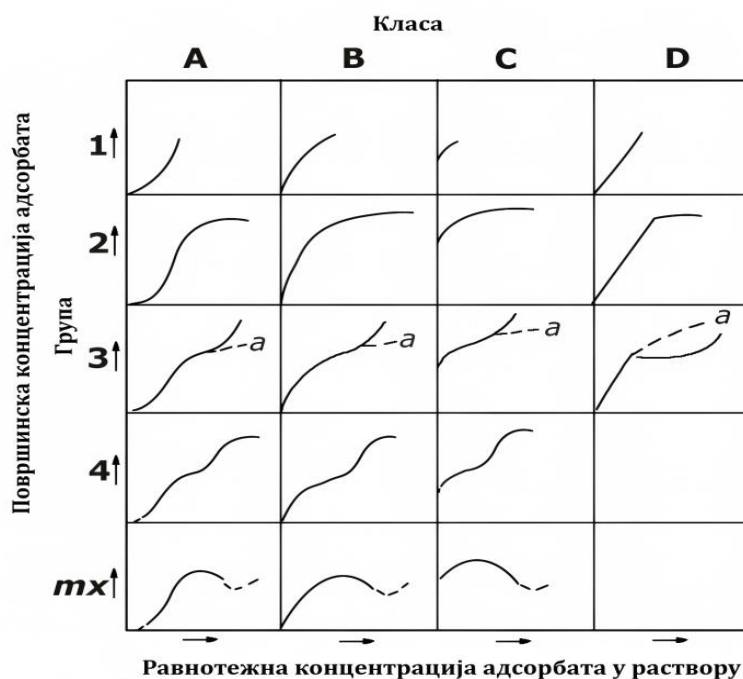
Елових модел адсорпције предложили су *Roginsky* и *Zeldovich* 1964. године и компатибилније је са хемисорпцијом. Они су применили овај модел да објасне адсорпцију CO на MgO. Касније, *Elovich* и *Zhabrova* су истраживали адсорпцију етилена и водоника следећи исту једначину [83]. Елових једначина описује хемијску природу кинетике адсорпције и приказује се следећом једначином (8):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \times \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (8)$$

где је α (g/mg) Елових константа повезана са почетном брзином адсорпције; β (g/mg) константа повезана са обимом покривености адсорптивне површине. Сваки процес адсорпције који следи Елових модел даје линеарну зависност q_t од $\ln t$. Вредност β се добија из нагиба једначина праве а вредност α израчунавањем коришћењем вредности одсечка и вредности β .

2.6.2. Адсорпционе изотерме

Адсорпционе изотерме представљају зависност између количине адсорбоване супстанце на материјалу који се користи као адсорбент и равнотежне концентрације у систему на константној температури. Код адсорпције из течне фазе, равнотежне изотерме представљају зависност адсорбоване супстанце од равнотежне концентрације адсорбата у раствору [80]. Класификују се на основу њиховог облика, у односу на почетни нагиб и облик адсорпционе криве у области високих концентрација у раствору [80]. На слици 11 приказана је класификација изотерми за адсорпцију из течне фазе. Изотерме типа *A* и *B* настају при формирању слабих веза између адсорбента и адсорбата што је последица физисорпције [80]. Код изотерми типа *D* настају јаке интеракције између адсорбента и адсорбата (нпр ковалентна и јонска веза) што је карактеристика хемисорпције. Овај тип изотерми се добија у случају константне расподеле адсорбата између адсорбента и раствора. Бројевима од 1 до 4 означене су фазе које се јављају током процеса адсорпције [80]. Повећање концентрације адсорбата може да доведе до промене у оријентацији адсорбоване супстанце на међуповршини, бочних интеракција између адсорбованих компоненти и вишеслојне адсорпције [80, 84, 85].



Слика 11. Класификација изотерми за адсорпцију из течне фазе

Адсорпционе изотерме такође помажу у предвиђању механизма адсорпције и интеракција адсорбат – адсорбент током адсорпционог процеса на константној температури и одређеној рН вредности раствора. Количина адсорбоване супстанце израчунава се на основу заостале концентрације анализата у раствору. Свака једначина модела изотерми одређује остале параметре као на пример капацитет адсорпције и параметре за предвиђање адсорпционог механизма. На основу почетне концентрације (C_0), равнотежне концентрације (C_t) у времену t и преостале концентрације анализата у раствору (C_e), вредности се уносе у модел који даје најбоље слагање са експерименталним резултатима на основу кога се предвиђа механизам адсорпције и добијају се информације о површинским особинама адсорбента. Најчешћи модели изотерми који се користе су: Ленгмир, Фројндлих, Темкин, Сипс и Дубинин Радушкевич модел. Из добијених модела изотерми Ленгмира и Фројндлиха може да се израчуна теоријски максимални капацитет адсорпције. Вредност корелационог коефицијента линеарне регресије R^2 користи се за утврђивање слагања са експериментално добијеним подацима [83].

➤ *Ленгмир адсорпциона изотерма*

Ленгмиров модел адсорпционе изотерме је најчешће коришћен и заснива се на претпоставци да је формирање монослоја на адсорбенту хомогене дистрибуције. Адсорпциони процес који прати Ленгмирову изотерму указује на то да адсорбент има коначан број идентичних активних места доступних за интеракцију са адсорбатом и нема споредних интеракција нити конкуренције због стерних сметњи између адсорбованих молекула. Стога следи да је расподела молекула на површини хомогена, са константном енталпијом и енергијом активације адсорпције. Када се молекули адсорбата вежу за сва доступна активна места, не долази до даље адсорпције [83]. Ленгмирова изотерма се приказује једначином (9):

$$q_e = \frac{Q_{max} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (9)$$

где је q_e (mg/g) количина адсорбованог анализата; C_e (mg/dm³) концентрација анализата заосталих у адсорбату након адсорпције; Q_{max} (mg/g) је количина анализата адсорбованог по граму адсорбенса; b (dm³/g) је константа повезана са температуром адсорпције.

Једначина 9 се може трансформисати у једначину линеарне зависности (11):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (10) \quad R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

где је K_L (L/g) Ленгмирова константа а R_L бездимензиона константа и одређује да ли је адсорпција фаворизована или није, и израчунава се из једначине (9). Уколико је вредност R_L између 0 и 1, ($0 < R_L < 1$) адсорпција је фаворизована, уколико је већа од 1 ($R_L > 1$) адсорпција није фаворизована, уколико је једнака нули адсорпција је иреверзбилна, а ако је мања од 1, адсорпција је линеарна. Користећи Ленгмиров модел изотерме, израчунате вредности K_L и Q_{max} , може се одредити адсорпциони капацитет адсорбента и објаснити расподела адсорбата на површини адсорбента.

➤ *Фројндлих адсорпциона изотерма*

Фројндлихова изотерма се користи за хетерогене системе адсорпције где адсорбент показује различита активна места на површини са неуједначеном дистрибуцијом енергије. Овај модел изотерме није ограничен на формирање монослоја адсорбата на адсорбент већ прати вишеслојни тренд [83]. Једначина Фројндлихове изотерме може се приказати на следећи начин (12):

$$q_e = K_f \times C_E \frac{1}{n_f} \quad (12)$$

где је $K_f ((\text{mg/g}) (\text{dm}^3/\text{mg}))^{1/n}$ Фројндлихова константа која је у вези са адсорпционим капацитетом; $1/n_f$ представља фактор хетерогености, уколико је $1/n_f$ вредност ближа нули, површина адсорбента је хетерогенија.

Линеарни облик једначине (12) је:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} + \log C_e \quad (13)$$

Капацитет адсорпције се рачуна из једначине праве добијене зависношћу $\log Q_e$ и $\log C_e$. Већа вредност $1/n_f$ указује на то да адсорбент добро функционише за растворе са високом концентрацијом адсорбата док нижа вредност $1/n_f$ ($1/n_f < 1$) указује да адсорбент показује добар потенцијал и за адсорбате ниских концентрација. Уопштено, слојевити или хибридни материјали прате Фројндлих изотерму јер другачији интраструктурни модел у хибридни материјалима ограничава формирање идентичног монослоја адсорбата на површини.

➤ *Темкин адсорпциона изотерма*

Према Темкиновом моделу изотерме енергија адсорпције (ΔH_{ads}) површине молекула адсорбата опада у контакту са адсорбентом. Ова појава индиректно прати реакцију адсорбента и адсорбата и карактерише је равномерно распоређена енергија везивања. Приказује се једначином (14):

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (14)$$

где се B израчунава према једначини $B=RT/b$, где је b (J/mol) Темкинова константа са енергијом адсорпције; A (L/g) је Темкинова константа повезана са максималном енергијом везивања. Помоћу графика Темкинове једначине q_e од C_e , из нагиба и одсечка добијају се вредности A и B . Позитивна вредност B указује на то да је процес адсорпције ендотерман, док негативна вредност указује да је процес адсорпције егзотерман.

➤ *Сипс адсорпциона изотерма*

Сипсова изотерма је комбинација Ленгмирове и Фројндлихове изотерме и користи се за предвиђање адсорпције преко хетерогених површина. То објашњава расподелу енергије адсорпције на површини адсорбента. Она превазилази недостатаке Фројндлихове изотерме који представљају континуирано повећање количине адсорбоване супстанце са повећањем концентрације. Може се изразити једначином (15)

$$Q_e = \frac{q_s a_s C_e^{1/n}}{1 + a_s C_e^{1/n}} \quad (15)$$

Где је a_s Сипсова константа у вези са енергијом адсорпције; $1/n$ је фактор хетерогености и ако је његова вредност ближа нули указује на то да је површина адсорбента хетерогена а ако је ближа јединици указује на хомогеност површине. У случају $1/n = 1$ се поклапа са Ленгмировом једначином.

➤ *Дубинин-Радушкевич (Д-Р) адсорпциона изотерма*

Д-Р изотерма се примењује на хетерогене површине и механизам адсорпције се изражава преко Гаусове енергије расподеле на хетерогеним површинама. Овај тип изотерме се узима у обзир за микропорозне адсорбенте и прати механизам пуњења пора. Такође је температурно зависна изотерма и сви неопходни подаци се добијају из графика адсорпције на различитим температурама.

Помоћу вредности слободне енергије, може се разликовати да ли је у питању физисорпција или хемисорпција. Уколико је $E < 8 \text{ kJ/mol}$ у питању је физисорпција, а уколико је $E > 8 \text{ kJ/mol}$ у питању је хемисорпција. За израчунавање слободне енергије користи се једначина (16):

$$|E| = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (16)$$

где β (mol^2/kJ^2) означава константу (Д-Р) изотерме која се израчунава из једначине изотерме приказане једначином (17):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (17)$$

где је q_m (mg/g), капацитет засићења; ε је Полањи потенцијал који се израчунава из једначине (18):

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (18)$$

где је R (kJ/mol K) универзална гасна константа; T (K) је апсолутна температура.

Из једначине праве добијене из графика зависности $\ln q_e$ од ε^2 добијају се параметри на основу којих може да се претпостави механизам адсорпције.

2.6.3. Угљенични органогелови као адсорбенти за уклањање тешких метала и органских компоненти

Једна од значајних примена угљеничних материјала је у адсорпцији органских и неорганских загађивача. У овом поглављу дат је преглед литературе за адсорпцију тешких метала и фармацеутика графенским материјалима и осврт на утицај допирања азотом и кодопирања азотом и сумпором на адсорпцију.

2.6.3.1. Угљенични органогелови допирани азотом као адсорбенти за уклањање тешких метала и фармацеутика

Ли и сарадници [86] су испитивали утицај допирања азота угљеничних аерогел микросфера за адсорпцију Pb(II) и Cd(II) . Синтетисали су узорке угљеничних аерогел микросфера допираних азотом реакцијом емулзионо суспензионе полимеризације фенолне смоле и меламина. Након карактеризације узорака серијом адсорпционих експеримената испитивали су адсорптивне могућности синтетисаног материјала. Резултати карактеризације су показали да морфологија узорака није промењена допирањем, а техником *EDS* мапирања су показали да је дистрибуција C , O и N атома на површини хомогена. *XPS* и *FTIR* анализом су показали успешност допирања азотом тј. Појаву азотових функционалних група. *BET* анализом су показали да је након допирања дошло до смањења специфичне површине за 20% у односу на недопирани узорак док се величина пора значајно повећала – за 44%. Као могући разлог за ову појаву навели су формирање великих колоидних честица током гелирања и умрежавање резорцинола, меламина и формалдехида и стварање допираног аерогела који је термички нестабилан због чега се након карбонизације поре значајно повећавају. Експерименти адсорпционе кинетике су показали најбоље слагање са моделом псеудо друго реда и Елових моделом за адсорпцију Pb(II) и Cd(II) што значи да је хемисорпција корак који контролише адсорпцију. Експерименти адсорпционих изотерми су показали најбоље слагање са Сипс моделом и добијени адсорпциони капацитети су значајно већи код допираног узорака за адсорпцију олова, док је капацитет за адсорпцију кадмијума идентичан у односу на недопиран. Утицај азота на адсорпцију су испитивали снимањем *XPS* спектра пре и после адсорпције.

Потврдили су формирање C-N веза у допираном узорку и везивање јона олова и настанак Pb-N и Pb=N везе. Формирање ових веза је последица повећања енергије везивања C-N везе након адсорпције олова и смањења електронске густине азотовог атома. Адсорпција олова се одвијала на активним местима која садрже азот, док за кадмијум енергија C-N везе није имала утицаја на адсорпцију, што су потврдиле идентичне вредности адсорпционих капацитета. Експериментална запажања су потврдиле теоријским *DFT* прорачунима где су израчунатим високим вредностима енергије везе потврдиле ендотермност реакције и везивање Pb(II) јона на активно место са азотом.

Јуан и сарадници [9] су испитивали примену хијерархијски порозног угљеничног материјала допираног азотом за уклањање јона олова и кадмијума. Материјале су синтетисали сол – гел поступком уз коришћење хитозана као извора азота. Карактеризацијом су показали да су добијени материјали високо порозни, са великом специфичном површином (591–1027 m²/g) и са доста површинских група које садрже азот (пиридински азот, пиролски азот, кватернерна азотова једињења) што је последица уградње азотовог атома у структуру. Серијом адсорптивних експеримената су потврдиле високу адсорптивну способност материјала за уклањање Pb(II) и Cd(II) у широком опсегу pH вредности. Утицај уградње азота на адсорптивне перформансе описали су помоћу *XPS* анализе где су детектовани сигнали који потичу од различитих врста азота – пиридински, пиролски, кватернерни азот и оксид азота (NO_x). Поређењем садржаја азота пре и после адсорпције, приметили су да се исти смањује са 9,6 at.% на 7,5 at.%. Такође се смањује релативни интензитет пикова који потичу од азотових врста што указује да су имале кључан допринос адсорпцији. На основу ових резултата закључили су да функционалне групе са пиридинским и пиролским азотом имају јаку координациону улогу са киселим јонима тешких метала док функционалне групе са кватернерним азотом реагују са јонима тешких метала преко слободног електронског пара. Такође су закључили да материјали показују знатно већи адсорпциони капацитет у киселим растворима. То су објаснили чињеницом да према Пирсоновој теорији меких киселина и база [87] функционалне групе са пиридинским и пиролским азотом могу се сматрати меким базама које би требало да имају већи афинитет за комплексирање јона Pb(II) и Cd(II) који су меке киселине.

Кунду и сарадници [88] испитивали су селективну адсорпцију метиленског плавог у присуству метил оранжа као и јона олова из воде угљеничним наносфероидима допираним азотом. Материјале су синтетисали хидротермалном методом уз меламина као извор азота и у присуству три блок-полимер прекурсора. Карактеризацијом су показали да су синтетисани материјали мезопорозне и макропорозне структуре са специфичном површином већом од 700 m²/g и запремином пара око 0,88 cm³/g. Адсорпционим експериментима утврдили су ефикасност адсорпције боја и олова већу од 91% и да добијени адсорпциони капацитети расту како расте садржај допираног азота. Највећу ефикасност адсорпције има узорак са највећом количином допираног азота. Утицај азота на ефикасност адсорпције објаснили су *XPS* методом. Анализом су потврдиле да се азот у допираним узорцима налази у *sp*² и *sp*³ хибридованом стању. У *sp*² хибридованом стању, између слободног електронског пара азота, делокализованих π електрона и боје у катјонском облику успостављају електростатичке интеракције док код адсорпције Pb(II) имају улогу као донори електрона валентној *br* орбитали Pb(II) јона. Закључак је да су бенефити допирања азота електронске природе, слободни електронски пар и π електрони доводе до делокализације наелектрисања, повећања електронске густине што за последицу има ефикасну адсорпцију.

У раду Весела и сарадника [89] синтетисан је азотом допирани угљенични ксерогел и испитане се његове перформансе за уклањање олова и бакра. Узорке су синтетисали реакцијом поликондензације резорцинола и формалдехида уз натријум карбонат као катализатор. Допирање азотом рађено је током процеса карбонизације увођењем амонијака у карбонизациону цев у струји азота. Елементалном анализом су потврдили успешност уградње азота у угљеничну структуру. Површинска анализа је показала да коришћење гасовитог амонијака као извора азота повећава порозност у односу на друге изворе (меламин, тиоуреа) а у овом случају блокирају се улази појединих пора што за последицу има смањење микропорозне запремине. Адсорпционим експеримента су показали да допиран ксерогел показује знатно боље адсорптивне перформансе у односу на недопиран узорак. Адсорпциони капацитет допираног узорака је за више од 50% већи у односу на недопиран. То су објаснили настанком азотових функционалних група и повећањем садржаја кисеоника на површини адсорбента који стварају комплексе са јонима метала и на тај начин повећавају везивање за површину адсорбента.

2.6.3.2. Угљенични органогелови кодопирани азотом и сумпором као адсорбенти

Лиу и сарадници [90] испитивали су синергистички ефекат кодопирања графена азотом и сумпором за адсорпцију радиоактивног јода. Узорке су синтетисали хидротермалном методом са додатком тиоуреа као извора азота. Карактеризацијом су показали да је кодопирањем постигнута међусобно повезана 3D порозна структура са савршеном структуром пора и већом специфичном површином у односу на недопиран узорак. Експериментима адсорпционих изотерми потврдили су већу вредност максималног адсорпционог капацитета за кодопирани узорак на температурама 278 K, 298 K и 318 K и ендотермност реакције адсорпције. Синергистички ефекат азота и сумпора на побољшане адсорптивне карактеристике материјала су објаснили применом *DFT* модел и *XPS* анализе. Одређивали су дужину везе између атома јода и графена и приметили су да је најдуже растојање јод – графен (0,383 nm), затим јод – N – допирани графен (0,360 nm) и најкраће растојање јод – N, S – кодопирани графен (0,349 nm). Са друге стране енергија адсорпције код кодопираног графена је најмања што указује на то да је комплекс јода са кодопираним графеном најстабилнији. На основу ових запажања, закључили су да азот и сумпор као допанте имају утицај на смањење дужине везе између адсорбента и адсорбата, повећање стабилности комплекса адсорбент-адсорбат и на тај начин побољшавају адсорптивне карактеристике материјала.

Рен и сарадници [91] су испитивали утицај кодопирања азота и сумпора порозног угљеничног материјала добијеног из глукозе и цистеина као извора хетероатома на адсорпцију метиленског плавог. Материјал је активиран са КОН и карбонизован хидротермалном методом. Резултати карактеризације су показали да је материјал одличне сферичне морфологије са величином пора 2-8 μm и великом специфичном површином. Адсорпциони експерименти су показали да кодопиран узорак прати псеудо други ред адсорпционе кинетике, да је механизам адсорпције хемисорпција и добијен је висок адсорпциони капацитет од 909 mg/g. Утицај допанта на побољшане адсорпционе карактеристике су објаснили електронским особинама адсорбата, азота и сумпора. Азот и сумпор имају слободан електронски пар и понашају се као Луисове базе тј. Као електрон донор метиленско плаво има ароматичну структуру која садржи амонијум где се N^+ понаша као Луисова киселина тј. као електрон донор. *XPS* анализом су потврдили присуство функционалних група које садрже азот и сумпор и могу остварити π - π интеракције са ароматичном молекулом адсорбата.

Зиу и сарадници [92] су испитивали синергистички ефекат азота и сумпора на адсорпцију тетрациклина. Синтетисали су мезопорозне угљеничне нанолистове на бази графена са додатком тиоуреа као извора азота и сумпора. Узорке су карбонизовали на различитим температурама 600°C, 700°C и 800°C. Методама карактеризације су потврдили успешност уградње азота и сумпора и формирање нових активних места на површини материјала (дефекти, активне врсте азота и сумпор из тиофена). Адсорпционим експериментима су показали високу адсорптивну способност кодопираног материјала карбонизованог на 800°C. XPS анализом су потврдили формирање азотових и сумпорових функционалних група на површини преко којих се одвија механизам адсорпције тетрациклина. Синергистички ефекат азота и сумпора су објаснили DFT прорачуном. Резултати моделовања су показали да је растојање између тетрациклина и адсорпционог места на N, S – кодопираном узорку (2,73 Å) краће него на N – допираном узорку (3,119 Å) док је енергија адсорпције за N, S – кодопирани узорак ($E_{ads} = -12.52$ eV) нижа у односу на N – допирани узорак ($E_{ads} = -11.56$ eV). Ови резултати указују да приликом уградње сумпора у N – допирани узорак настаје већи број активних места који скраћују растојање између загађивача и адсорпционог места што доводи до смањења енергије адсорпције и на крају повећање адсорпционог капацитета и ефикасности адсорпције.

Реза и сарадници [93] су испитивали утицај допирања сумпора и кодопирања азота и сумпора графена на адсорпцију Pb, Cd и Hg, DFT методом. Резултати су показали да допирање и кодопирање повећава енергију адсорпције метала. Највећу енергију адсорпције има атом олова и тако се најјаче везује за површину адсорбента. Термохемијским израчунавањима, нековалентним интеракцијама, преносом електрона између површине и метала показали су да допирање и кодопирање има значај утицај на електронску структуру графена. Такође, приметили су да дефекти настали допирањем и кодопирањем утичу на појаву нових пикова у апсорпционом спектру који вероватно потичу од функционалних група, а адсорпцијом метала долази до померања пикова, смањења интензитета и нестанка и формирања нових пикова.

Литературни наводи су показали да допирани и кодопирани угљенични материјали имају широку и успешну примену за уклањање органских и неорганских загађивача из воде. Међутим, угљенични криогелови допирани азотом и кодопирани азотом и сумпором су релативно нови материјали, и према нашим сазнањима нису рађена истраживања њихове примене као адсорбената и испитивање адсорпционих перформанси. У овој докторској дисертацији као модел неорганских загађивача коришћени су цинк, кадмијум и жива, а као модел органских загађивача, фармацеутици – карбамазепин, напроксен, диазепам и диклофенак.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1. Реагенси и материјали

Реагенси који су коришћени у експерименталној изради ове докторске дисертације су: натријум карбонат (*Centrohem*), калијум бромид меламина и тиоуреа (*Sigma-Aldrich*), резорцинол и формалдехид (*Fisher Scientific*), терц бутанол (*Acros Organics*, 99,5%), азотна и хлороводонична киселина (*Зорка Шабаци*), соли тешких метала: $ZnNO_3$, $CdNO_3$, $Hg(NO_3)_2$ (*Centrohem*), триетаноламин, метанол, ацетонитрил, етил ацетат (*HPLC* чистоће, *Syigma Aldrich*). Аналитички стандарди тешких метала: *Multi stock: Certipur ICP multi-element standard solution IV LOT HC67834755* концентрације 1000 ppm; *Mercury solution, LOT 1402980* концентрације 1000 ppm. Аналитички стандарди фармацеутика: карбамазепин (*CBZ*) (чистоће $\geq 99\%$), напроксен (*NPR*) (чистоће $\geq 99\%$), диазепам (*DZP*) (чистоће $\geq 99\%$), и диклофенак (*DKF*) (чистоће $\geq 99\%$), сви произвођача Хемофарм, Србија. Лекови: карбапин® 200 mg, таблете, напроксен®, 375 mg, филм таблете, диазепам®, 5 mg, таблете, диклофенак®, 100 mg, таблете, произвођача Хемофарм Србија.

3.2. Синтеза угљеничних криогелова коришћених у дисертацији

Угљенични криогелови који су коришћени у дисертацији синтетисани су у Лабораторији за материјале Института за нуклерне науке „Винча” – Института од националног значаја за Републику Србију.

3.2.1. Синтеза немодификованог угљеничног криогела

Угљенични криогел је синтетисан реакцијом поликондензације резорцинола и формалдехида у воденом раствору са натријум карбонатом као базним катализатором [94]. На основу претходних истраживања утврђено је да је за припрему криогела са најбољим односом мезопорозне и микропорозне површине и који има најмању запремину пора неопходно да је однос резорцинола и катализатора $P/K=100$, а концентрација раствора 20%, те су ови услови коришћени за криогелове у оквиру ове дисертације [94]. У првом кораку припремљен је резорцинол формалдехидни гел (РФ) уз натријум карбонат као катализатор уз следеће молске уделе (mol/mol) појединачних компонената:

- резорцинол/формалдехид = 0,5 mol/mol
- резорцинол/вода = 20 mas.%
- резорцинол/ Na_2CO_3 = 100 mol/mol

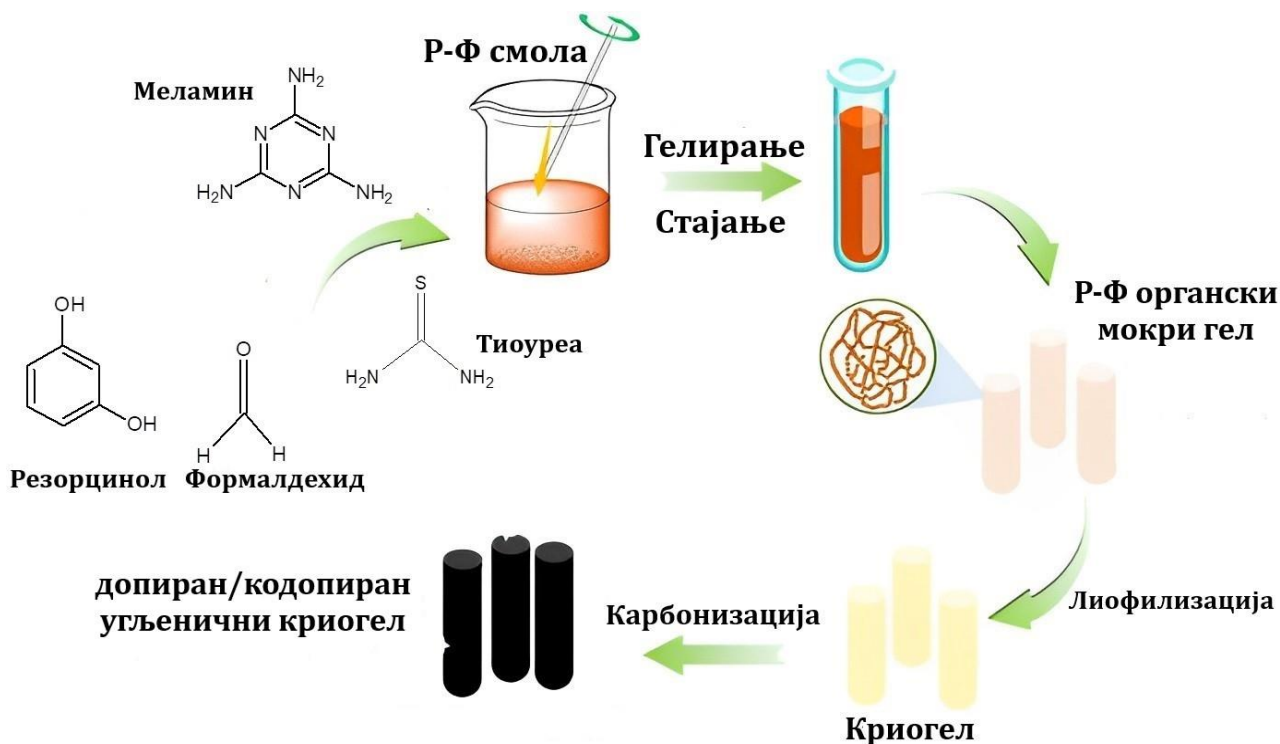
Овако припремљени гел је пребачен у стаклену епрувету која је затопљена да би се спречило испаравање воде, затим је гел остављен да се гелира седам дана, од тога два дана на температури од 25°C један дан на 50°C и четири дана на 85°C [81]. Након седмодневног гелирања, РФ гел је потопљен у 10 пута већу запремину терц бутанола и испиран дуже од једног дана како би дошло до измене воде терц бутанолом. Испирање је поновљено два пута. Након испирања, узорак је остављен 24 часа у замрзивачу на -30°C како би се заледио пре сушења. Сушење је рађено у лифолизатору, током 24 часа под притиском од 4 mbar. У последњем кораку, урађена је карбонизација у пећи за карбонизацију брзином загревања од 5°C/min до 900°C у инертној атмосфери азота. Крајњи производ је угљенични карбон криогел (енг. *Carbon cryogel*) који је чуван у пластичним бочицама, означен ознаком **CC** и користиће се у наставку дисертације.

3.2.2. Синтеза угљеничних криогелова допираних азотом

Угљенични криогелови допирани азотом су синтетисани на исти начин као и немодификован криогел, са додатком меламина као извора азота у раствору карбонатног прекурсора. Меламин је додат у количини која одговара номиналним концентрацијама азота од 2, 6 и 10 мас.%. Узорци су припремани и карбонизовани на исти већ претходно описан начин. На овај начин су синтетисана три узорка допираних угљеничних криогелова (енг. *Doped carbon cryogel*) која су означена као **CCN₁**, **CCN₂** и **CCN₃**. Ознаке 1, 2 и 3 одговарају номиналној концентрацији азота од 2, 6 и 10 мас.% [95]. Схема синтезе је приказана на слици 12.

3.2.3. Синтеза угљеничних криогелова кодопираних азотом и сумпором

Угљенични криогелови кодопирани азотом и сумпором синтетисани су истом процедуром као немодификован криогел, са додатком тиоурее као извора азота и сумпора у раствору карбонатног прекурсора. Количина додате тиоурее је нормализована на номиналну концентрацију азота од 2, 6 и 10 мас.%. Узорци су припремљени и карбонизовани на исти, претходно описан начин. Синтетисана су три узорка кодопираних криогелова (енг. *Co-doped carbon cryogel*) која су означена као **CCNS₁**, **CCNS₂** и **CCNS₃**. Ознаке 1, 2 и 3 одговарају номиналној концентрацији азота од 2, 6 и 10 мас.% [67]. Схема синтезе је приказана на слици 12.



Слика 12. Схема синтезе допираних и кодопираних угљеничних криогелова [96]

3.3. Карактеризација синтетисаних материјала

У циљу испитивања морфолошких и структурних карактеристика синтетисаних материјала, примењена је детаљна карактеризација различитим инструменталним техникама: елементалном анализом; одређивањем специфичне површине и расподеле величина пора *BET* (*Brunauer-Emmett-Teller*) и *BJH* (*Barret-Joyner-Halenda*) методом; инфрацрвеном спектроскопијом са фуријеовом трансформацијом (*FTIR*); Раман спектроскопијом; рендген-структурном анализом; рендген фотоелектронском спектроскопијом (*XPS*), скенирајућом електронском микроскопијом (*SEM*), мерењем тачке нултог наелектисања (pH_{pzc}) и изоелектричне тачке (pI).

3.3.1. Елементална анализа

За одређивање процентног садржаја угљеника, водоника, азота и сумпора узорци су испитивани методом елементалне анализе на уређају *Leco Elemental Analyser CHNS-628*. За анализу је коришћено 100 mg добро спрашеног узорка.

3.3.2. Испитивање специфичне површине BET методом

Анализа површине материјала што укључује одређивање специфичне површине, величину и расподелу пора синтетисаног материјала испитана је методом адсорпције течног азота на -196°C . Анализа је урађена на уређају *Surfer (Thermo Fisher Scientific, USA)*. Пре анализе узорци су добро спрашени, осушени на $130^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ до константе масе и дегазирани 2 h на температури од $200^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$ како би се отклонила влага из ваздуха. Удео адсорбованог/десорбованог гаса у зависности од релативног притиска на константној температури даје адсорпционе и десорпционе изотерме азота. Анализом ових изотерми применом BET једначине добијена је вредност специфичне површине S_{BET} [97]. За израчунавање расподеле пора коришћена је BЈH метода [98]. За одређивање мезопорозне површине S_{mezo} и микропорозне запремине V_{micro} коришћена је *t-plot* метода [99]. Микропорозна површина S_{micro} одређена је одузимањем S_{mezo} од укупне површине израчунате помоћу BET једначине.

3.3.3. Инфрацрвена спектроскопија са фуријеовом трансформацијом (FTIR)

Хемијска природа синтетисаних угљеничних криогелова испитана је методом инфрацрвене спектроскопије са фуријеовом трансформацијом (FTIR). Коришћен је FTIR-ATR спектрометар произвођача *Thermo Fisher Scientific*, модел *Nicolet IS5*. Пре анализе узорци су добро спрашени у ахатном авану и осушени на $130^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ до константе масе. Припрема за анализу вршена је техником *KBr* пилуле, где је узорак измешан са калијум бромидом у односу 1:100, и добро хомогенизован у ахатном авану. У одговарајућем калулу, формирана је пастила, под притиском од 5 бара. FTIR спектри су снимљени на собној температури. За обраду спектра коришћен је *OMNIC* програм компаније *Thermo Fisher Scientific*.

3.3.4. Раман спектроскопија

Као једна од метода структурне анализе коришћена је Раман спектроскопија. Раман спектри су снимљени на *TriVista 557* спектрометру који је опремљен са наелектрисаним детектором хлађен азотом, у конфигурацији повратног расејања. Као извор побуђивања коришћена је линија титана на 532 nm: коришћен је сафир ласер са снагом 50 mW. Да би се анализирале промене у деконволуцији везивне структуре, спектри су снимљени Гаусовим фитовањем [95].

3.3.5. Ренгдген – структурна анализа (XRD)

Снимање узорака је урађено на дифрактометру *Ultima IV (Rigaku, Japan)*, коришћена је дифракциона линија $\text{CuK}\alpha$ таласне дужине 0,1540451 nm извором зрачења који користи генератор напона (40,0 kV) и јачину струје (40 mA). Опсег 2θ од 20 до 50 коришћен је за све испитане узорке у континуалном скенирајућем моду снимања са кораком од $0,02^{\circ}$ и брзином скенирања $5^{\circ}/\text{min}$. За анализу и обраду XRD спектра коришћен је *PDXL2* програм [100].

3.3.6. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM)

Морфологија узорака анализирана је методом електронске микроскопије са високом резолуцијом на уређају *JEOL JSM 6610LV*, при коришћеном напону од 30 kV. Пре анализе урађена је припрема узорака напаравањем златом, да би се површина узорка превукла слојем метала и тако спречила акумулација наелектрисања и разградња узорка.

3.3.7. Рендген – фотоелектронска спектроскопија (XPS)

За испитивање природе веза коришћена је ренден-фотоелектронска спектроскопија. Снимања су вршена на *PHITRA XPS (Physical Electronics, USA)* спектрометру. X – зраци су добијени коришћењем Al-монохроматског извора на енергији 1485 V. Енергија резолуције је 0,6 eV. Анализа површине и дубине била је у пречнику 0,4 mm и 3-5 mm.

3.3.8. Одређивање тачке нултог наелектрисања (pH_{pzc})

Тачка нултог наелектрисања одређена је потенциометријским титрацијама на различитим pH вредностима (2-12 pH јединица). Маса од 10,0 mg сваког узорка је потопљена у 20,0 cm³ 0,01 M раствора KNO₃ различитих pH вредности (2, 4, 6, 8, 10 и 12). Овако припремљени узорци су мешани 24 h на орбиталном шејкеру при брзини од 170 грм. Почетне pH вредности, пре мешања, и крајње pH вредности после мешања, мерене су на pH метру (*LLG Labware*). За подешавање pH вредности раствора коришћена је 0,1 M HCl или 0,1 M NaOH при том одржавајући јонску силу константом. Тачка нултог наелектрисања је израчуната као функција ΔpH ($pH_{početno} - pH_{finalno}$) и $pH_{početno}$ и читава се са графика где је ΔpH једнако нули.

3.3.9. Одређивање изоелектричне тачке и зета потенцијала (pI)

Узорци су припремани на исти начин као и за одређивање тачке нултог наелектрисања, а снимање је рађено на уређају *Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Worcestershire, United Kingdom)*. Изоелектрична тачка је израчуната као функција зета потенцијала (mV) и pH вредности [101].

3.4. Адсорпциони експерименти

Експерименти адсорпционе студије су урађени у Лабораторији за физичку хемију Института „Винча” – Института од националног значаја за Републику Србију.

3.4.1. Адсорпција тешких метала

За испитивање могућности употребе синтетисаних узорака за адсорпцију тешких метала (Zn, Cd, Hg) спроведена је серија адсорпционих експеримената: испитивање зависности адсорпције од pH, кинетике адсорпције и адсорпционих изотерми. Као адсорбат коришћен је синтетички узорак воде која садржи смешу анализата тешких метала припремљених од појединачних нитратних соли. Садржај тешких метала је одређен методом индуктивно спрегнуте плазме за оптичко емисионом спектрометријом (*ICP-OES*) на уређају *Thermo Fisher ICP duo 7000 ICP*. Сви експерименти су рађени на температури од 25°C, у дупликату, за сваки сет експеримената је посебно припремљена слепа проба под идентичним условима.

3.4.1.1. Испитивање зависности адсорпције од рН вредности

Испитивање зависности адсорпције од рН урађено је у циљу одређивања оптималне рН вредности при којима је адсорпција тешких метала најефикаснија, а која ће бити коришћена за експерименте испитивање кинетике адсорпције и адсорпционих изотерми. Одмерено је по 50,0 mg сваког узорка и потопљено у 20,0 cm³ раствора смеше адсорбата концентрације 10 mg/dm³ сваког појединачног анализата у опсегу рН вредности 2-12 за Zn и Cd и у опсегу 2-8 за Hg. Смеша је мешана на орбиталном шејкеру током 3 h, при брзини 180 rpm. Након истека времена уравнотежења одмерен је аликвот од 2,00 cm³ и анализиран *ICP* техником. За подешавање рН вредности коришћен је раствор 0,5 M NaOH и 0,5 M HNO₃. Процент адсорпције тешких метала на површини криогелова израчуната је према једначини [67]:

$$\text{Процент уклањања (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (19)$$

где су C_0 и C_e (mg/dm³) почетне и крајње концентрације анализата.

3.4.1.2. Испитивање кинетике адсорпције

Експерименти испитивања кинетике адсорпције урађени су тако што је 50,0 mg сваког појединачног узорка потопљено у 20,0 cm³ раствора смеше адсорбата концентрације 10 mg/dm³ и мешано на орбиталном шејкеру при брзини од 170 rpm у следећим временским интервалима: 10, 20, 60, 120, 180, 300 минута и 24 часа. Након истека дефинисаног времена, узето је 2,00 cm³ аликвота који је анализиран *ICP* техником. Користећи једначину (19) израчунат је процент адсорпције тешких метала. На основу добијених резултата, одређено је време потребно да би се успоставила равнотежа у систему.

3.4.1.3. Адсорпционе изотерме

У циљу одређивања капацитета адсорпције узорака криогелова урађени су експерименти адсорпционих изотерми. Одмерено је по 50,0 mg узорака и потопљено у 20,0 cm³ раствора смеше адсорбата различитих концентрација: 10, 20, 40, 60 mg/dm³ сваког анализата појединачно. рН вредност адсорбата је подешена у складу са резултатима добијеним у експерименту одређивања зависности адсорпције од рН. Примењено је време уравнотежења добијено након испитивања кинетике адсорпције. Након истека времена мешања, узето је 2,00 cm³ аликвота и анализирано *ICP* техником. Капацитет адсорпције је израчунат следећом једначином [67]:

$$Q_e \frac{C_0 - C_e}{w} \quad (20)$$

где је Q_e (mg/g) количина адсорбованог анализата по граму адсорбента; w (g) је маса адсорбента; V (cm³) је запремина аликвота адсорбата; C_0 и C_e (mg/dm³) су почетне и крајње равнотежне концентрације анализата.

3.4.1.4. Квантификација тешких метала

Концентрације цинка, кадмијума и живе у аликвотима одређене су методом индуктивно спрегнуте плазме са оптичко емисионом спектрометријом (*ICP-OES*). Спектралне линије које су коришћене за детекцију су следећих таласних дужина: 213,856 nm за цинк; 226,502 nm за кадмијум и 194,227 nm за живу. За припрему радних стандардних раствора коришћен је основни стандардни раствор *Multi stock: Certipur ICP multi-element standard solution IV LOT HC67834755* концентрације 1000 ppm и *Mercury solution, LOT 1402980* концентрације 1000 ppm за живу.

Линеарност је одређена на 4 концентрациона нивоа (0,05, 0,1, 0,5 и 1 ppm) са високим корелационим коефицијентом $R^2 > 0,99$. Осетљивост је одређена из нагиба калибрационе праве. Калибрациона права, као и параметри линеарности и осетљивости приказани су у табели 4:

Табела 4: Аналитички параметри линеарности за испитиване елементе

Елемент	Таласна дужина (nm)	Једначина праве $y=ax+b$	R^2	LOD mg/dm ³	LOQ mg/dm ³
Zn	213,856	$y= 13368,32x + 19.4107$	0,9999	0,001	0,0033
Cd	226,502	$y= 14932,04x + 0.4466$	0,9998	0,001	0,0033
Hg	194,227	$y= 1139,18x + 11.7948$	0,9998	0,001	0,0033

Границе детекције и границе квантификације одређене су из стандардне девијације позадине (RSD_0) добијене вишеструким мерењем следеће пробе и позадине [102]. Граница детекције је израчуната према формули:

$$LOD = BEC + 3 \times RSD_0 \quad (21)$$

Док је граница квантификација израчуната према формули:

$$LOQ = 3,3 \times LOD \quad (22)$$

Вредности границе детекције (*eng. Limit of detection, LOD*) и границе квантификације (*eng. Limit of quantification, LOQ*) приказане су у табели 4.

3.4.2. Адсорпција фармацеутика

У циљу испитивања адсорптивних перформанси синтетисаних криогелова за адсорпцију фармацеутика урађена је серија експеримената адсорпције. Сви експерименти су урађени на собној температури. Као адсорбат коришћен је синтетички узорак воде са стандардним додатком смеше фармацеутика одређене концентрације и одређене рН вредности, у зависности од експеримента. Комерцијално доступне таблете лекова, су коришћене за припрему синтетичког узорка воде. Квантификација фармацеутика је урађена методом високо ефикасне течне хроматографије са UV детектором (*UPLC-PDA*).

3.4.2.1. Испитивање зависности адсорпције од рН вредности

Испитивање зависности адсорпције од рН вредности урађено је према оптимизованој методи где је 10,0 mg сваког узорка потопљено у 50,0 cm³ раствора смеше фармацеутика концентрације 5 mg/dm³ сваког анализата, у опсегу рН вредности 2-12 рН јединица. Овако добијен раствор је мешан 3 h на орбиталном шејкеру при брзини 170 грт. За подешавање рН вредности коришћени су раствори 0,5 M NaOH и 0,5M H₃PO₄. Након истека времена, узет је 1,000 cm³ аликуота, припремљен адекватном методом и анализиран *UPLC* техником. На основу резултата ових експеримената одређена је оптимална рН вредност адсорпције која је коришћена за даље експерименте адсорпције.

3.4.2.2. Испитивање кинетике адсорпције

За испитивање кинетике адсорпције, 10,0 mg сваког узорка је потопљено у 50,0 cm³ раствора смеше фармацеутика концентрације 5 mg/dm³ сваког анализата. Овако добијена смеша је мешана на орбиталном шејкеру у различитим временским интервалима (10, 20, 60, 120, 180, 300 min и 24 h). Након истека времена узет је 1,000 cm³ аликуота, припремљен одређеном методом и анализиран *UPLC* техником.

Процент адсорпције фармацеутика је израчунат из једначине 19. На основу добијених резултата, одређено је време потребно да би се постигло равнотежно стање.

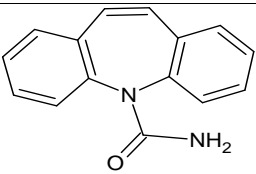
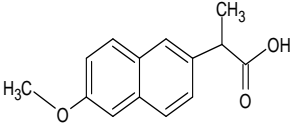
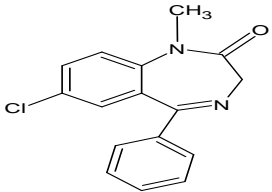
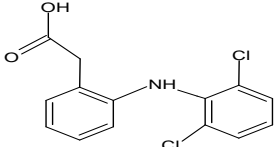
3.4.2.3. Адсорпционе изотерме

За одређивање адсорпционих изотерми константна маса адсорбента од 10,0 mg је додата у 50,0 cm³ смеше фармацеутика чија је почетна концентрација варирана у опсегу 5-60 mg/dm³. Као време еквилибрације узето је време за које се достигне равнотежа адсорпције а које је одређено у експериментима кинетике. Након истека времена, узет је 1,000 cm³ аликвота, припремљен одређеном методом и анализиран *UPLC* техником. За израчунавање капацитета адсорпције адсорбента коришћена је једначина 18.

3.4.2.4. Детекција и квантификација фармацеутика

Фармацеутици коришћени као модел аналити су карбамазепин (*CBZ*), напроксен (*NPR*), диазепам (*DZP*) и диклофенак (*DKF*). Њихова физичко-хемијска својства приказана су у табели 5.

Табела 5. Физичко-хемијске особине испитиваних фармацеутика

Једињење	Структура	Хемијска формула	Молекулска маса (g/mol)	pKa [103]	Моларна запремина (cm ³)
карбамазепин		C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236,27	/	186,5
напроксен		C ₁₄ H ₁₄ O ₃	230,26	4,14	192,2
диазепам		C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O	284,74	3,41	225,8
диклофенак		C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296,1	3,99	220,9

За детекцију и квантификацију фармацеутика коришћена је метода високоефикасне течне хроматографије са *PDA* (eng. *Photo diode array*) детектором, *UPLC/PDA* инструмент произвођача *Waters, Milford Massachusetts, USA*. За обраду података коришћен је *Empower* софтвер. Смеша фармацеутика раздвојена је помоћу колоне *ACQUITY UPLC BEH C18* димензија 1,7 μm, 100 mm × 2,1 mm, такође од произвођача *Waters*. Као мобилна фаза коришћен је раствор 0,1% триетаноламина (*TEA*) у води, и 100% ацетонитрила (*AcN*). Методе за раздвајање и детекцију приказане су табелама 6 и 7. Фармацеутици су детектовани поређењем литературних *UV* спектра појединачних компоненти са експериментално добијеним, и поклапањем ретенционог времена пика појединачне компоненте са стандардом.

Табела 6. UPLC метода за детекцију и квантификацију фармацеутика

Колона	ACQUITY UPLC™ BEH C ₁₈ (1,7 μm 100 mm x 2,1 mm) Waters
Температура колоне	25,0°C
Мобилна фаза	0,1% триетаноламин у води, рН 4,0 (TEA) и 100% ацетонитрил (AcN)
Проток	0,20 cm ³ /min
Време снимања	10 min
Детектор	UV-PDA
Таласна дужина	230 nm и 220 nm
Инјектована запремина	6,0 μL

Табела 7. Градијентни програм елуирања

Време (min)	% TEA	% AcN
0	65	35
3	50	50
5	35	65
7	20	80
10	65	35

Пре инјектовања узорци су адекватно припремани модификованом методом течно-течне микроекстракције потпомогнуте вортексом (*VALLME - Vortex-Assited Liquid-Liquid Microextraction*). Запремина аликвота узорка од 1,000 cm³ је узета и пребачена у стаклену кивету од 10 cm³ и додато је 2,00 cm³ етил ацетата. Овако добијен раствор је најпре ручно мешан а затим интензивно на вортексу 2 минута при брзини 2000 rpm. Након истека времена, раствор је остављен 2 минута да се слојеви раздвоје. Након раздвајања слојева органска фракција је пажљиво узета, пребачена у вијалу и упаравана у струји азота скоро до сува. На крају, екстраховани аналити су реконституисани у 1,000 cm³ метанола (*HPLC* чистоће) и анализирани *UPLC* техником [104, 105].

За квантификацију су коришћене стандардне супстанце појединачних фармацеутика од којих су припремани основни стандардни раствори концентрације 1000 mg/dm³ а од њих су даље припремани радни стандардни раствори смеше аналита у концентрационом опсегу 0,05-2 mg/dm³. Сви раствори су припремани у метанолу.

3.4.2.4.1. Валидациона студија

Ради провере оптимизоване методе припреме узорка вода (*VALLME*), за детекцију и квантификацију фармацеутика спроведена је валидациона студија према *EURACHEM* [102] и *ICH* [106] смерницама. Протоколом су дефинисани параметри валидације: специфичност/селективност, линеарност, осетљивост, тачност поновљивост и репродуцибилност, *LOD*, *LOQ*. Као модел узорак за валидацију коришћена је чесменска вода са стандардним додатком смеше фармацеутика одређене концентрације. Узорак за анализу је припреман модификованом методом течно-течне микроекстракције потпомогнуте вортексом.

- *специфичност/селективност* су испитане анализом узорка чесменске воде са стандардним додатком смеше фармацеутика концентрације 5 ppm. Поређењем ретенционих времена сигнала узорка са ретенционим временима сигнала из стандарда, као и поређењем литературних UV спектра са спектрима добијеним експерименталним путем, потврђено је поклапање чиме је потврђена специфичност методе. Селективност методе је потврђена ретенционим временима компонената чиме је показано да између њих не постоје интерференце. Ретенциона времена једињења приказана су у прилогу, Табели П1.
- *линеарност* је испитана припремом и анализом радних стандардних раствора смеше фармацеутика на 5 концентрационих нивоа (0,05, 0,1, 0,5, 1 и 2 ppm) са високим корелационим коефицијентом ($R^2 > 0,99$). Резултати су приказани у прилогу, у табели П1.
- *осетљивост* је одређена из нагиба калибрационе праве (табела П1)
- *тачност, прецизност, поновљивост и репродуцибилност* – таčnost методе је процењена на основу истинитости методе која је испитана *recovery* тестом, вишеструким анализирањем узорка воде са стандардним додатком смеше фармацеутика на три концентрациона нивоа:
 - први ниво стандардног додатка – 0,1 ppm
 - други ниво стандардног додатка – 5 ppm
 - трећи ниво стандардног додатка – 50 ppm
- *прецизност методе* одређена је на основу поновљивости и средње репродуцибилности. Репродуцибилност и поновљивост су одређени вишеструким анализирањем узорка са стандардним додатком смеше фармацеутика, у два дана, а затим одређивањем параметара прецизности: S_x (стандардна девијација средњих вредности); S_w (унутарсеријска стандардна девијација-поновљивост); S_b (међусеријска стандардна девијација); S_{tot} (укупна стандардна девијација-унутарлабораторијска репродуцибилност). Захтевани критеријуми валидације приказани су у табели П8. Резултати валидације су приказани у прилогу у табелама П2-П5.
- *LOD* и *LOQ* су одређене експерименталним путем инјектовањем 10 проба узорка воде у коме нису детектовани фармацеутици и у које је додата минимална концентрација стандардног раствора фармацеутика на коју уређај даје задовољавајући одговор. Вредности су израчунате помоћу једначине 21 и 22. Резултати су приказани у табели П6.

Добијени резултати валидационе студије су у складу са захтеваним критеријумима те се може закључити да је оптимизована метода за одређивање фармацеутика у водама *VALLME* техником припреме и техником високоефикасне течне хроматографије са *PDA* детектором успешно валидирана.

3.5. Десорпција и поновна употреба адсорбената

Поновна употреба адсорбената (енг: *Reusability*) је есенцијални параметар за евалуацију примене адсорбената и знатно повећава атрактивност његовог коришћења. Ако се посматра са становишта заштите животне средине, економског аспекта и одрживог развоја, веома је важно пратити циклус употребе материјала као адсорбената – од примене у адсорпцији загађујућих супстанци преко његове рециклаже и на крају одлагања као отпада. У ту сврху, спроведени су експерименти десорпције да би се испитивала могућност примене адсорбената у више циклуса.

3.5.1. Десорпција тешких метала

За десорпцију тешких метала коришћен је раствор смеше 1 М HNO_3 и 1 М HCl (1:1 $V:V$) као десорбер. Експерименти десорпције су извођени у два корака, први је био мешање 400 mg коришћених узорака у 300 cm^3 раствора десорбера током 3 h на орбиталном шејкеру, затим је киселина декантована, а третирани узорци испирани дестилованом водом до неутралне реакције. Након третмана, узорци су сушени на 150°C у сушници, 48 h. Након сушења узорци су остављени три дана на ваздуху. Раствор декантоване киселине са екстрахованим металима је упараван на воденом купатилу до 50 cm^3 запремине и анализиран *ICP* техником. Овакав један циклус адсорпције/десорпције је поновљен 4 пута и из добијене концентрације метала након сваког циклуса, одређена је успешност десорпције и могућност поновне употребе.

3.5.2. Десорпција фармацеутика

За експерименте десорпције фармацеутика коришћена је смеша метанол/етанол (1:1 $V:V$). Сам процес десорпције коришћених криогелова подразумевао је у првом кораку мешање 400 mg узорка са 200 cm^3 смеше метанол/етанол током 4 h, затим упаравање на вакуум упаривачу до запремине 2 cm^3 и на крају упаравање у струји азота скоро до сува и реконституисање екстрахованих фармацеутика у 2,00 cm^3 метанола. Овако добијен аликуот је анализиран *UPLC* техником, где су квантификовани екстраховани фармацеутици. Овако третирани узорци су испрани дестилованом водом и осушени на 105°C преко ноћи. Један циклус адсорпције/десорпције је поновљен 4 пута где су на основу концентрације заосталих фармацеутика одређене могућности поновне употребе.

3.6. Статистичка анализа

За статистичку обраду добијених резултата тј. за проверу слагања (фитовања) експерименталних резултата кинетике и адсорпционих изотерми коришћен је непараметријски χ^2 тест који се може дефинисати једначином [107]:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{q_{e,calc}} \quad (23)$$

3.7. DFT прорачуни

За прорачуне методом теорије функционала густине (енг. *DFT* – од *Density Functional Theory*) примењен је *pwscf* код у оквиру програмског пакета Quantum ESPRESSO [108]. Коришћени су ултрамеки псеудопотенцијали генерисани на бази *GGA-PBE* апроксимације [109]. Као базични сет узети су равни таласи са горњом границом кинетичке енергије 40 Ry и горњом границом густине наелектрисања 600 Ry. Да би се осигурала конвергенција коришћено је електронско размрљавање (*smearing*) функцијом Гаусовог типа ширине 0,007 Ry.

Критеријуми електронске и јонске конвергенције износили су 10^{-6} Ry и 10^{-7} Ry. Ван дер Валс интеракције су урачунате преко корекције *VdW-D3* имплементиране у програму [110]. За основни модел површине графена примењена је једнослојна периодична плоча (*slab*) величине 6×6 елементарних ћелија графена (128 атома). У току геометријске оптимизације релаксирани су сви атоми у ћелији. Растојање између слојева износило је 25 ангстрема да би се минимизовала интеракција периодичних слика [111]. Реципрочни простор је узоркован по шеми *Monkhorst-Pak* са 2×2×1 к-тачака [112]. Присуство растварача (воде) урачунато је имплицитно помоћу повезаног програма *Environ* [113]. За визуализацију је коришћен програм *XcrysDen* [114].

Енергија адсорпције метала на моделима површине израчуната је по формули:

$$E_{ads} = E_{rov+M} - E_{rov} - E_m \quad (24)$$

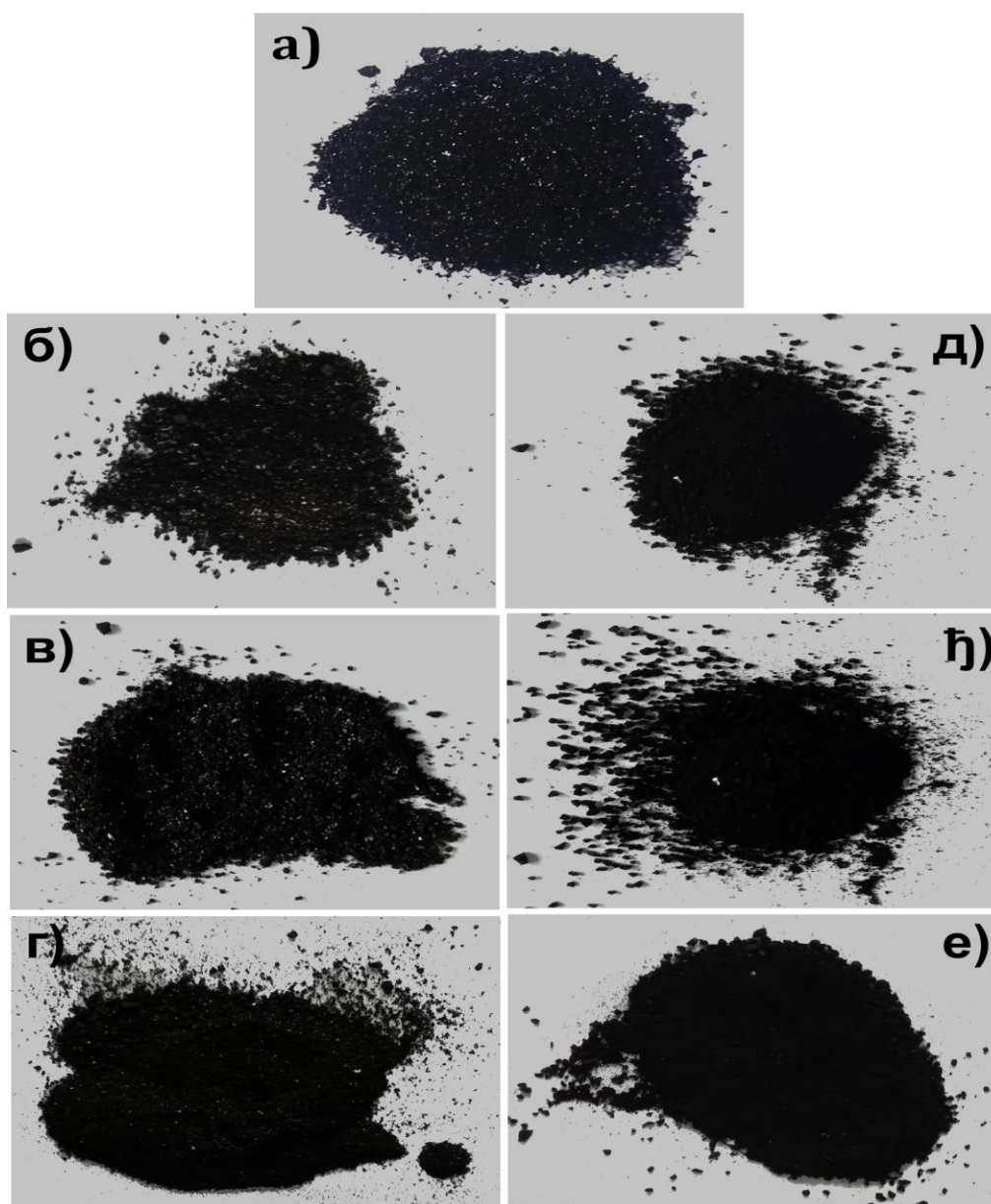
где је E_{rov+M} – укупна енергија површине са везаним адсорбатом; E_{rov} – укупна енергија саме површине; E_m – укупна енергија изолованог адсорбата.

На овај начин дефинисана, негативна енергија адсорпције значи јачу интеракцију адсорбат – површина. Ради боље прегледности, у резултатима су приказане апсолутне вредности израчунатих енергија адсорпције (већа апсолутна вредност = јача интеракција).

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. Синтеза угљеничног криогела и угљеничних криогелова допираних азотом и сумпором

Угљенични криогел обележен ознаком **CC** (слика 13а) је синтетисан реакцијом поликондензације резорцинола и формалдехида, сушен поступком замрзавањем и карбонизован у струји инертног гаса на 900°C. Угљенични криогелови допирани азотом синтетисани су на исти начин као и немодификован криогел са додатком меламина у раствору прекурсора као извора азота у номиналној концентрацији 2, 6 и 10 mas.% Добијени узорци су обележени ознакама **CCN₁**, **CCN₂** и **CCN₃** (слика 13б-13г) што одговара концентрацији азота од 2, 6 и 10 mas.% [95]. Угљенични криогелови кодопирани азотом и сумпором су синтетисани на исти начин као и немодификован криогел са додатком тиоурее у раствору прекурсора у номиналној концентрацији азота 2, 6 и 10 at.% [67]. Узорци су обележени ознакама **CCNS₁**, **CCNS₂**, **CCNS₃** (слика 13д-13е). Финални производ је прашкасти материјал црне боје.

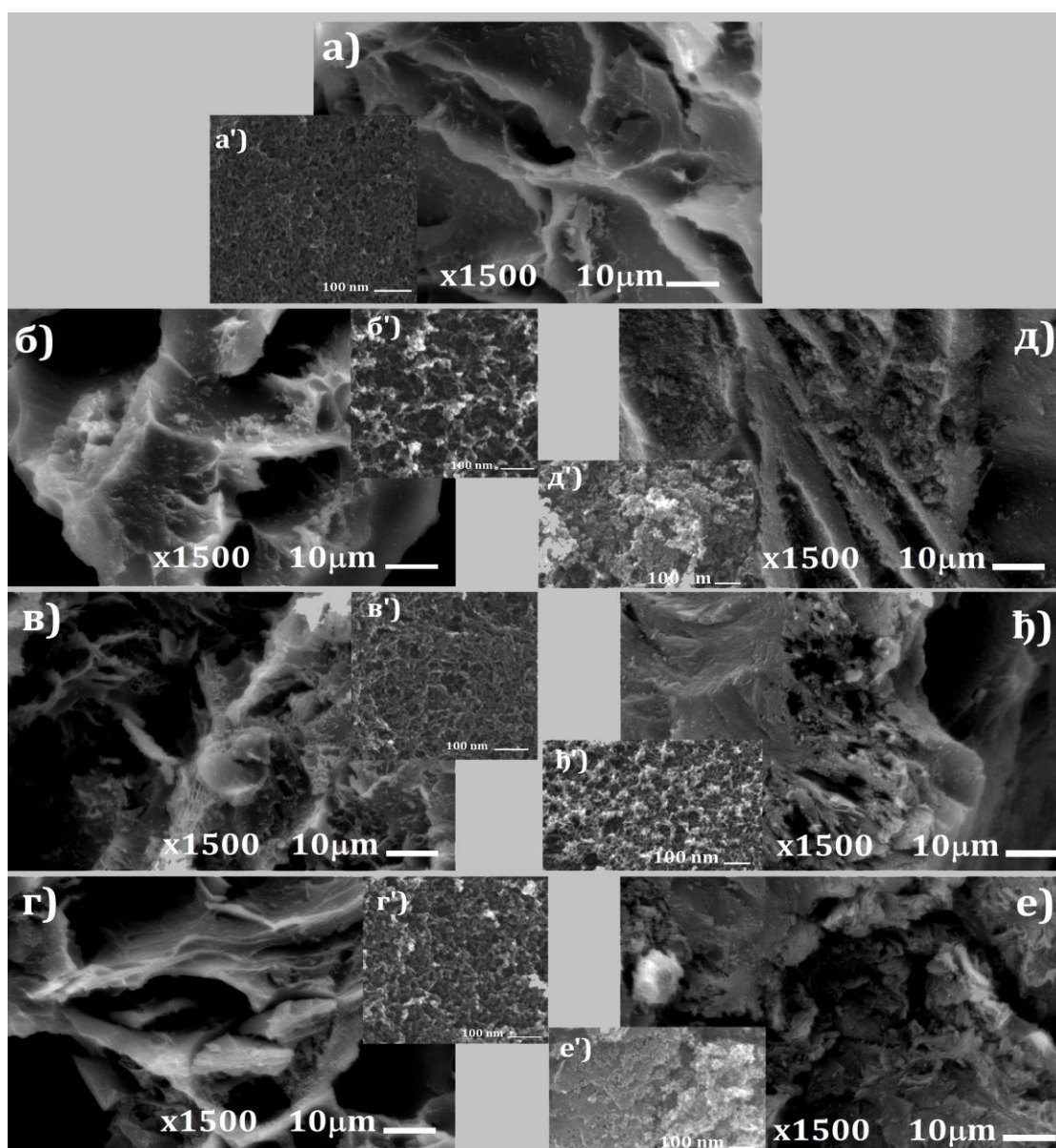


Слика 13. Синтетисани узорци након карбонизације а) немодификован угљенични криогел-**CC**; (б-г) угљенични криогелови допирани азотом **CCN₁**, **CCN₂** и **CCN₃**; (д-е) угљенични криогелови кодопирани азотом и сумпором **CCNS₁**, **CCNS₂**, **CCNS₃**

4.2. Карактеризација допираних и кодопираних угљеничних криогелова

4.2.1. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM)

На слици 14 приказане су SEM фотографије синтетисаних узорака угљеничних криогелова. Може се приметити да допирање азотом и кодопирање азотом и сумпором доводи до формирања, у већој или мањој мери, различитих морфологија у поређењу са немодификованим *CC* узорком. Такође, код допираних узорака (слика 14б-14г) присуство азота у структури угљеничног криогела изазива настанак морфологије са много шупљина које имају закривљене зидове који су слични *CC* узорку али постају израженији са повећањем концентрација уграђеног азота [67]. Морфологије *CCNS* узорака (слика 14д-14е) се прилично разликују, без дефинисаних шупљина и са доминантним равним и еродираним деловима који су израженији код *CCNS₂* и *CCNS₃* узорка [67]. Такође, на већим увећањима (слике 14а'-14е') може се приметити и развијена порозност код свих узорака, али да су величина и облик пора неправилни за сваки узорак [95].



Слика 14. SEM фотографије: а) *CC*; (б-г) *CCN₁-CCN₃*; (д-е) *CCNS₁-CCNS₃* узорака са увећањем 1500× и а') *CC*; (б'-г') *CCN₁-CCN₃* са увећањем 10⁶×; (д'-е') *CCNS₁-CCNS₃* узорака са увећањем 250 000×

4.2.2. Елементална анализа

Резултати анализе приказани у табели 8 потврђују да се азот успешно уградио у угљеничну структуру у концентрацијама од 0,45% за CCN_1 до 1,15% за CCN_3 узорак. Разлог ниже концентрације допираног азота у односу на номиналну узрокован је процесима који се одвијају током карбонизације. Током процеса карбонизације, у оквиру настанка порозне структуре, већина азотових атома локализованих на површини или близу површине просто сагори током карбонизације Р-Ф гела, и као последица тога након карбонизације у допираним узорцима уграђује се само азот из *bulk-a* [95]. Слична запажања су уочена у раду Ву и сарадника [115].

Код кодопираних узорка такође је потврђено присуство азота и сумпора (табела 8). Садржај азота је опсегу од 0,95 % за $CCNS_1$ до 1,12 % за $CCNS_3$ док је садржај сумпора сличан код сва три узорка и детектован је у опсегу од 0,46 % за $CCNS_1$ до 0,52 % за $CCNS_3$. Примећује се да је највећа концентрација азота и најмања концентрација сумпора детектована код $CCNS_3$ узорка са највећом додатом номиналном концентрацијом азота од 10 %. Пошто су допирани и кодопирани узорци припремљени са додатком меламина и тиоуреа чији је садржај нормализован на номиналну концентрацију азота, садржај уграђеног азота код узорка $CCNS_1$ и $CCNS_2$ је значајно већи у поређењу са CCN_1 и CCN_2 што је неочекивано. Са друге стране, крајња концентрација азота код узорка CCN_3 и $CCNS_3$ је идентична. Такође се примећује да је финална концентрација оба допанта код свих $CCNS$ узорка прилично слична и да не постоји никаква зависност у односу на количину додате тиоуреа. Поред тога приметно је и да је концентрација уграђеног сумпора приближно 50% нижа од концентрације уграђеног азота [67].

Табела 8. Резултати елементалне анализе допираних и кодопираних угљеничних криогелова

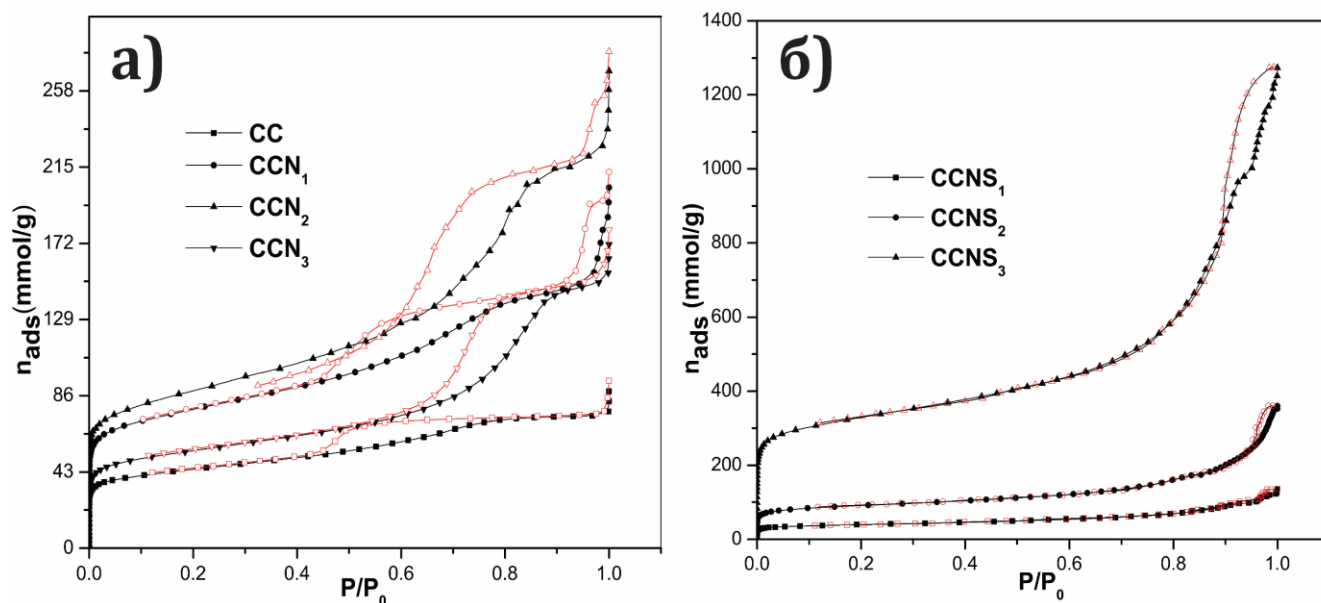
Узорци	[C] (%)	[H] (%)	[N] (%)	[O] (%)*	[S] (%)
CC	88,47	1,49	0,00	10,04	0,00
CCN_1	84,85	1,90	0,45	12,80	0,00
CCN_2	81,58	1,88	0,72	15,82	0,00
CCN_3	82,44	1,69	1,15	14,72	0,00
$CCNS_1$	84,77	1,88	0,95	11,88	0,52
$CCNS_2$	82,31	2,24	1,01	13,97	0,47
$CCNS_3$	82,95	2,13	1,12	13,34	0,46

* Израчунато из разлике до 100%

4.2.3. Испитивање специфичне површине BET методом

Адсорпционо – десорпционе изотерме азота за све испитиване узорке приказане су на слици 15, као график зависности количине адсорбованог азота од релативног притиска на -196°C . Са графика може се приметити да је облик криве сличан за све узорке са добро дефинисаним хистерезама што значи да је мезопорозна структура сачувана и за CCN и за $CCNS$ узорке [67, 95] у поређењу са немодификованим CC узорком. Облици хистерезе указују на неправилност облика пора у свим узорцима [67, 95]. Према IUPAC класификацији [116] изотерме за све испитиване узорке су тип IV са хистерезом која указује на мезопорозне материјале.

У свим допираним узорцима, облик хистерезе и изотерме су комбинација типа $H2$ и $H3$ док су код кодопираних узорака хистерезе типа $H2$. Хистерезе типа $H2$ односе се на сложене структуре пора где су важни мрежни ефекти. Стрма грана десорпције приписује се блокирању пора или перколацији (слика 15б). Такође, овај тип одговара порам са већом дистрибуцијом ширине врата [117, 118]. Анализом је потврђено присуство микропора у свим узорцима.

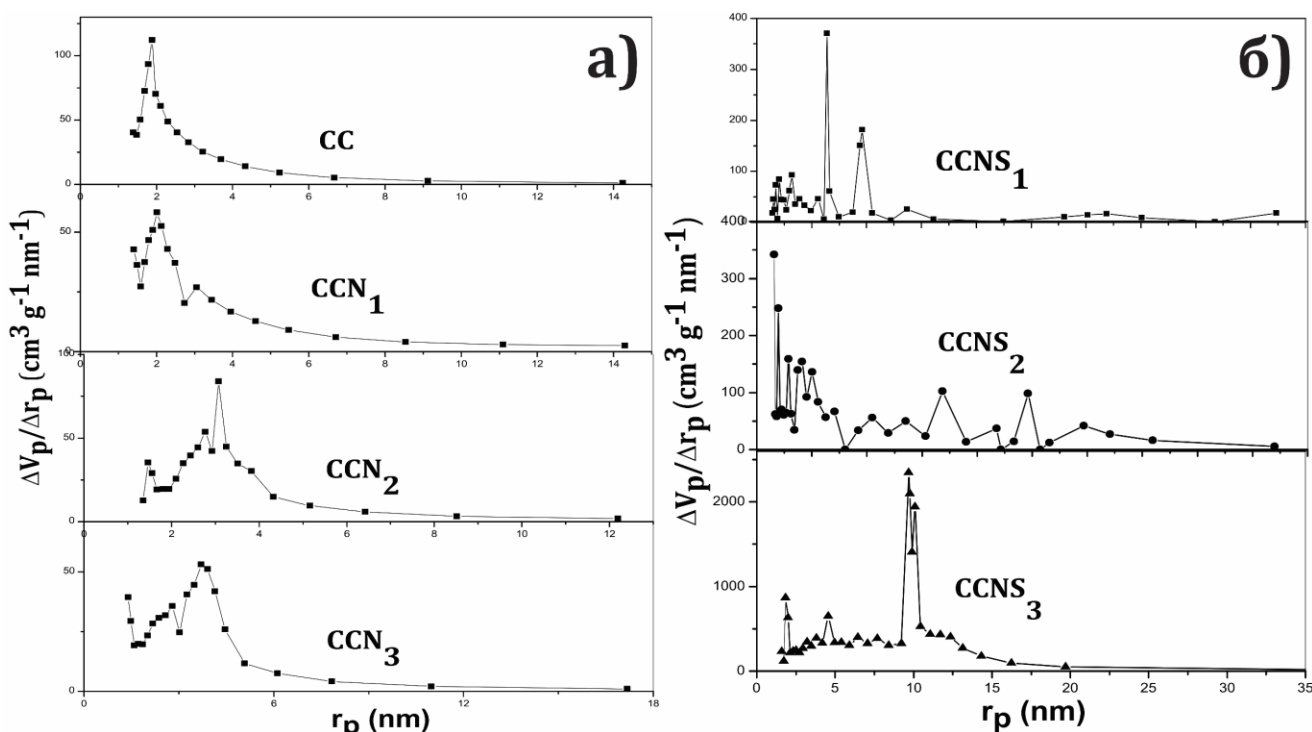


Слика 15. Адсорпционе изотерме азота приказане као функција количине адсорбованог азота и релативног притиска за а) CC и CCN ; б) $CCNS$ узорке. Пуни симболи означавају адсорпцију, отворени десорпцију

Вредности специфичне површине израчунате BET једначином, као и остали параметри порозности приказани су у табели 9. Добијени резултати су потврдили да присуство азота утиче на порозну структуру материјала, што се види из вредности специфичне површине која је у опсегу од $592-928 \text{ m}^2/\text{g}$ за допирани узорци [95]. Вредности S_{BET} показале су да сви допирани узорци имају високу специфичну површину као и то да повећање није пропорционално са повећањем количине уграђеног атома азота пошто је највећа S_{BET} вредност добијена за CCN_2 узорак. Међутим, S_{BET} вредности за узорке CCN_1 и CCN_2 су сличне са разликом приближно 5% [95]. Резултати анализе су показали да присуство атома азота до 1% повећава специфичну површину, док са даљим повећањем садржаја азота специфична површина почиње да опада, али је и даље вредност већа него за немодификовани CC узорак. Добијени резултати указују на то да је номинална концентрација азота, која има каталитички ефекат на развој специфичне површине и порозности угљеничног криогела, у смеси прекурсора је између 2 и 6% [95]. У распону ових номиналних концентрација, атоми азота који су супституисали атоме угљеника на реактивним ивичним равнима током процеса карбонизације, до неке мере могу имати каталитичку улогу у развоју порозности, што је и претходно показано [24].

Вредности специфичне површине за кодопирани узорци су у распону $780-1530 \text{ m}^2/\text{g}$ (табела 9). Овакво значајно повећање није у директној зависности са количинама уграђених кодопанта, пошто су, као што је већ претходно показано (табела 8), приближних вредности за све $CCNS$ узорке. Ако се пореде CCN и $CCNS$ узорци уочава се да је највећа вредност специфичне површине добијена за узорак CCN_2 који има средњу номиналну концентрацију азота док код кодопираних узорака, $CCNS_3$ има највећу S_{BET} вредност, а то је узорак са највећом номиналном концентрацијом азота [67].

Расподела величине пора као и израчунати параметри порозности за све узорке приказани су у табели 9. Слика 16 показује да су *CCN* узорци мезопорозни са највећим радијусом пора испод 10 nm. Средњи радијус пора и максимални радијус пора за *CCN* узорке су се континуирано повећавали са повећањем количине допираног азота [95]. Повећање специфичне површине и радијуса пора је последица каталитичког ефекта азота на оксидацију површине угљеничног криогела током процеса карбонизације [24]. До одређене границе повећање специфичне површине и радијуса пора се дешава истовремено. При концентрацији уграђеног атома азота већој од 1%, повећање радијуса пора је толико да доводи до смањења специфичне површине [95].



Слика 16. Расподела величине пора за а) *CC*, *CCN*; б) *CCNS* узорке

Код кодопираних узорака уочава се континуирано и истовремено повећање удела мезопорозности и микропорозности са повећањем количине уграђених атома азота и сумпора [67]. Расподела величине пора за *CCNS* узорке показује да су они мезопорозни са расподелом пора између 2 и 45 nm. Расподела пора је широка, са неколико максимума у мезопорозном опсегу [67].

Табела 9. Порозне особине *CC*, *CCN* и *CCNS* узорака

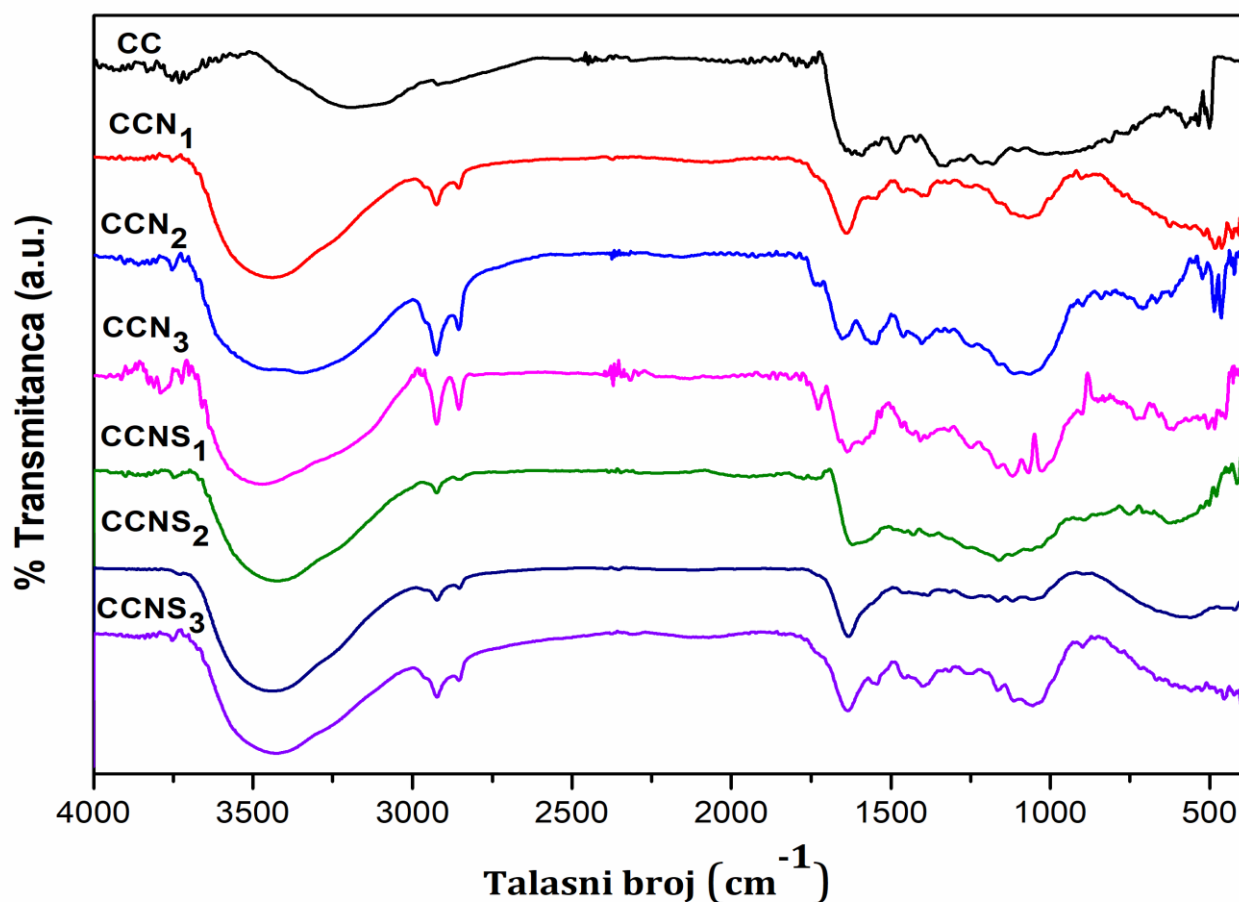
Узорци	S_{BET} m^2/g	S_{meso} m^2/g	S_{micro} m^2/g	V_{tot} cm^3/g	V_{micro} cm^3/g	r_{med} nm	r_{max} nm
<i>CC</i>	592	318	274	0,297	0,142	1,94	1,91
<i>CCN</i> ₁	887	513	374	0,665	0,179	2,24	1,99
<i>CCN</i> ₂	928	561	367	0,901	0,193	3,06	3,07
<i>CCN</i> ₃	676	302	371	0,681	0,147	3,81	3,80
<i>CCNS</i> ₁	780	440	340	0,659	0,163	1,30	5,53
<i>CCNS</i> ₂	1070	580	490	0,901	0,251	1,43	6,08
<i>CCNS</i> ₃	1530	820	710	1,102	0,307	1,69	7,05

Литература наводи да утицај допанта на порозне особине материјала зависи од полазног угљеничног материјала, извора допанта и количине допанта [23, 24, 41, 67, 119]. Претходно истраживање о уградњи азота, када се као извор користи уреа, у уређени мезопорозни угљеник показало је да присуство азота смањује специфичну површину материјала [48]. Истраживања у овој докторској дисертацији су показала да постоји значајна разлика у утицају азота и синергистички ефекат азота и сумпора на порозне карактеристике синтетисаних материјала иако у оба случаја долази до повећања специфичне површине. Разлог за ову појаву може бити у различитим реакцијама које се јављају током процеса карбонизације два типа полимерних прекурсора. Претпоставља се да већина атома сумпора која је позиционирана на површини прекурсора или сагорева или једноставно напушта материјал током карбонизације што доводи до стварања пора и последично развоја специфичне површине *CCNS* узорака већој него код *CCN* узорака [67]. Резултати су показали да је упркос допирању, мезопорозност сачувана у већини узорака, осим код *CCN₃* иако је расподела величине пора значајно хетерогенија за *CCNS* узорке у поређењу са *CC* и *CCN*, вероватно због различитих хемијских процеса који прате карбонизацију, а која је узрокована присуством сумпора у полимерном прекурору [67]. Кодопирање повећава опсег пречника у односу на немодификовани криогел а даље додавање тиоуреа доводи до смањења пречника (за *CCNS₃* практично нема пора са полупречником већим од 25 nm) и само утиче на повећање специфичне површине [67].

4.2.4. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (*FTIR*)

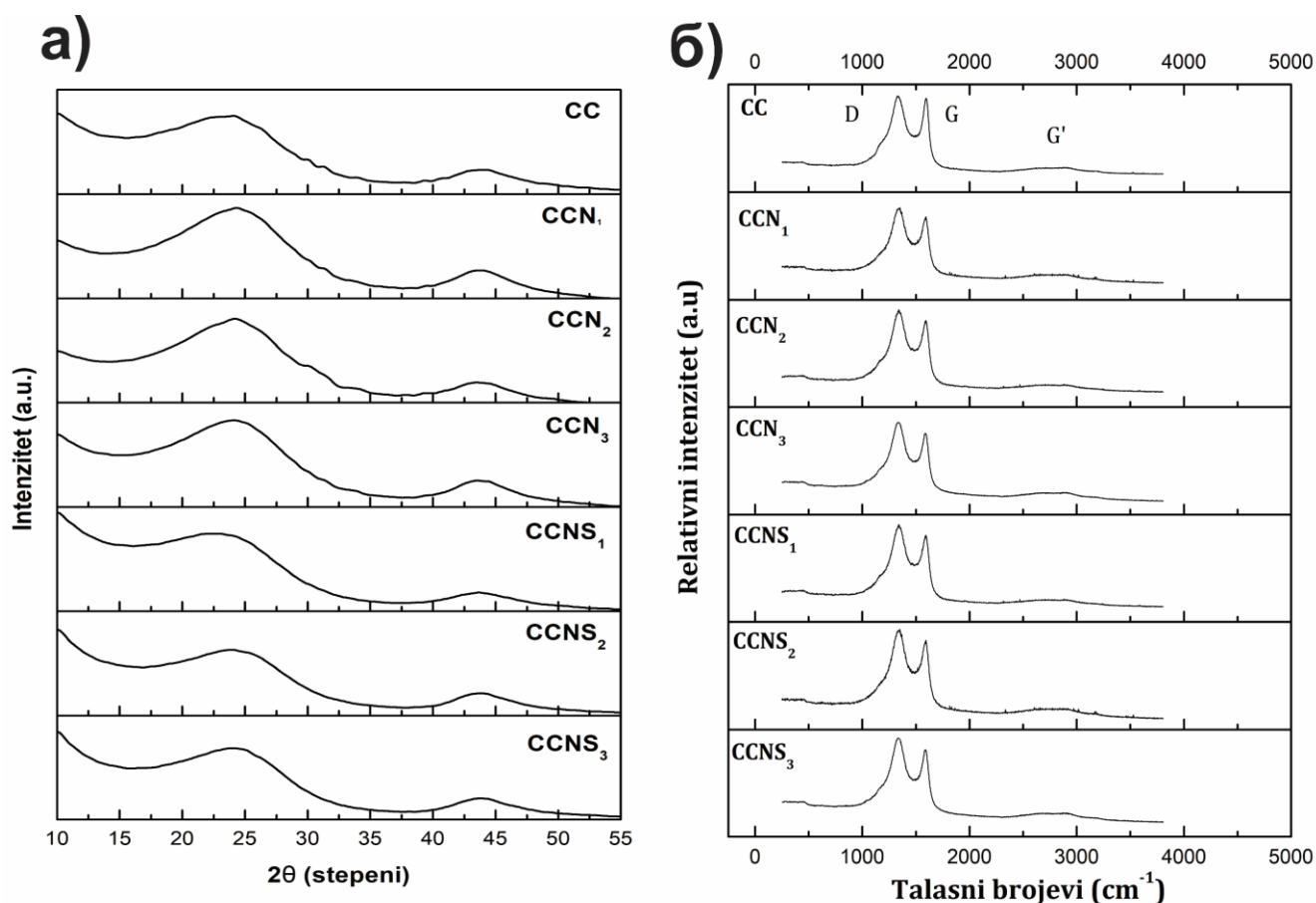
FTIR спектри *CC*, *CCN* и *CCNS* узорака приказани су на слици 17. Код свих узорака јавља се карактеристичан пик на 3400 cm^{-1} који се може приписати истежућој вибрационој вези -OH групе која потиче из карбоксилне, фенолне групе или из присутне воде [120]. Сигнали у региону $2925\text{--}2970\text{ cm}^{-1}$ и $2850\text{--}2880\text{ cm}^{-1}$ могу се приписати симетричним и асиметричним истежућим вибрацијама C-H везе што указује на присуство алифатичних угљоводоника [121]. Сигнал у близини 1635 cm^{-1} је настао од скелетне вибрације графитних домена. Спектри свих узорака имају пикове високих интензитета у региону $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ који се могу приписати C-OH истежућим и -OH деформационим вибрацијама што указује на постојање резидуалне OH групе. Пик око 1380 cm^{-1} припада C-O деформационој вибрацији [122, 123]. У складу са добијеним резултатима може се закључити да уградња азота не утиче квалитативно на површинску хемију узорака вероватно због ниског односа азота и угљеника и финалне расподеле азота у допираним узорцима [95].

Профил спектра *CCNS* узорака је сличан са профилем *CCN* узорака са неколико идентичних карактеристичних пикова. Пик на око 3400 cm^{-1} потиче од -OH групе из карбоксилне, фенолне групе, или слободне воде [124]. Пикови у региону $2922\text{--}2927\text{ cm}^{-1}$ и $2850\text{--}2854\text{ cm}^{-1}$ потичу од истежућих вибрација C-H везе из алифатичних угљоводоника [120]. Пик у региону $1619\text{--}1633\text{ cm}^{-1}$ јавља се и у допираним узорцима, а потиче од скелетних вибрација графитних домена. Код *CCNS₁* узорка примећује се одсуство сигнала високих интензитета у региону $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ који указују на постојање резидуалне -OH групе [120]. У случају кодопираних узорака уградња азота и сумпора у структуру угљеничног криогела не даје драстичне квалитативне промене у површинској хемији. Збирно, резултати *FTIR* анализе указују да су у већој или мањој мери интензитети неких пикова интензивнији за обе врсте модификованих узорака у односу на немодификован *CC* узорак, али да је квалитативни садржај површинских група прилично сличан. Такође, не могу се приметити ни пикови који би одговарали везама оствареним између угљеника и допаната.

Слика 17. FTIR спектар *CC* и *CCNS* узорака

4.2.5. Раман спектроскопија

У циљу процене степена структурних промена изазваних уградњом азота и сумпора у структуру угљеничног криогела узорци су анализирани Раман спектроскопијом и резултати су приказани на слици 18б. На спектрима се уочавају два доминатна пика који одговарају неуређеној (турбостратичној) карбонској структури: *D* пик на 1340 cm^{-1} која потиче од неуређених структура у графитној равни и *G* пик на приближно 1570 cm^{-1} која се јавља на свим графенским структурама и припада E_{2g} вибрационој вези која се налази у sp^2 хибридизованим угљениковим атомима [125]. У опсегу $2300\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ јављају се три мања интензивна врха. Најинтензивнији пик другог реда *G'* налази се на око 2700 cm^{-1} . С обзиром да је фреквенција овог пика скоро двоструко већа од фреквенције *D* пика, *G'* пик је у овертону *D* пика. Пик другог реда на око 2940 cm^{-1} је комбинација *D* и *G* пика а врх на око 3220 cm^{-1} припада овертону *G* пика [125–128]. На основу израчунатих вредности односа интензитета пикова *D* и *G* (I_D/I_G) могу се боље анализирати структурне промене узроковане уградњом азота/азота и сумпора у угљеничном криогелу. На основу добијених вредности I_D/I_G (табела 10) може се приметити да су за све модификоване узорке вредности скоро идентичне и нешто веће у односу на *CC* узорак. Више вредности I_D/I_G указују на присутност дефеката у структури *CCN* и *CCNS* узорака, као и да је њихов удео независан од концентрације уграђених допанта/кодопаната, с обзиром на то да су вредности врло сличне. У Раман спектрима се такође може приметити и врло дискретно повећање интензитета *G'* пика, које не зависи од структурних дефеката, али се може довести у везу са променама електронске структуре изазване уградњом допанта/кодопаната [125].



Слика 18. а) XRD и б) Раман спектри за CC, CCN и CCNS узорке

Табела 10. Вредности односа интензитета D и G пикова, I_D/I_G добијене деконволуцијом Раман спектра

Узорак	CC	CCN ₁	CCN ₂	CCN ₃	CCNS ₁	CCNS ₂	CCNS ₃
I_D/I_G	0,9	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

4.2.6. Рендген – структурна анализа (XRD)

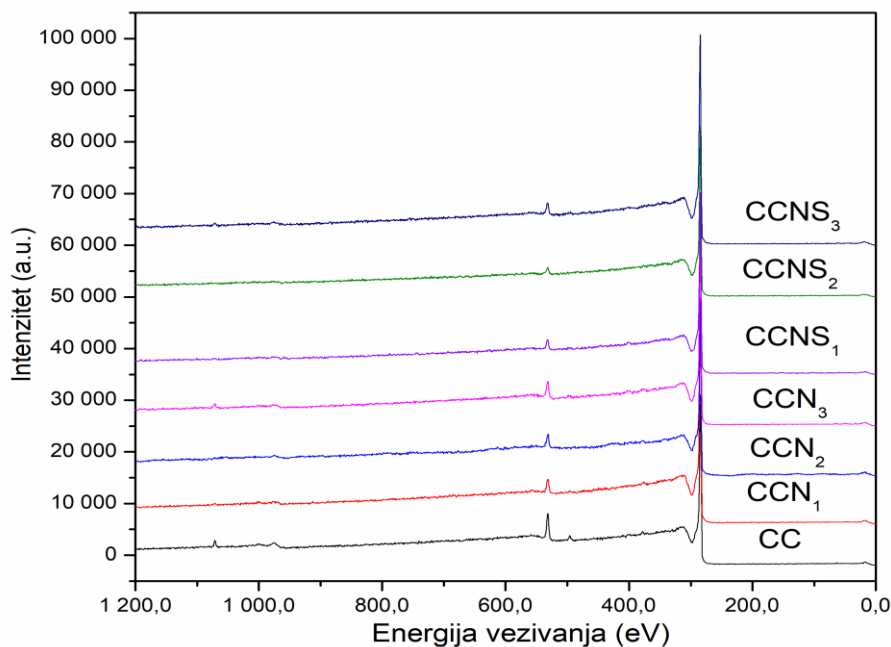
Дифрактограми добијени применом Рендген-структурне анализе приказани су на слици 18а. Два пика која се појављују на $2\theta \sim 24^\circ$ и $2\theta \sim 44^\circ$ одговарају рефлексијама (002) и (100) неуређене, турбостратичне структуре угљеника [67]. Иако су резултати SEM анализе показали да допирани и кодопирани узорци у поређењу са немодификованим криогелом имају различите морфологије, XRD анализа је показала да нема значајне промене у XRD спектрима након допирања и кодопирања и да су облик и приближни положај врхова сачувани. Овакво запажање указује да допирање/кодопирање не утиче на структурне карактеристике криогела и да је неуређеност угљеничне структуре сачувана без настанка других секундарних фаза. Благо ширење пикова за CCN и CCNS узорке указује на додатни удео неуређености које потиче од супституционалне уградње азота и сумпора [67] што је у складу са претходно приказаним резултатима Раман спектроскопије. Применом *Bragg-ove* и *Scherrer-ove* једначине [129] израчунати су параметри поликристалне структуре свих испитиваних узорака и нису уочене никакве зависности између концентрације допаната и параметара поликристалне структуре. Из тог разлога, добијени резултати наведених параметара нису приказани.

4.2.7. Рендген – фотоелектронска спектроскопија (XPS)

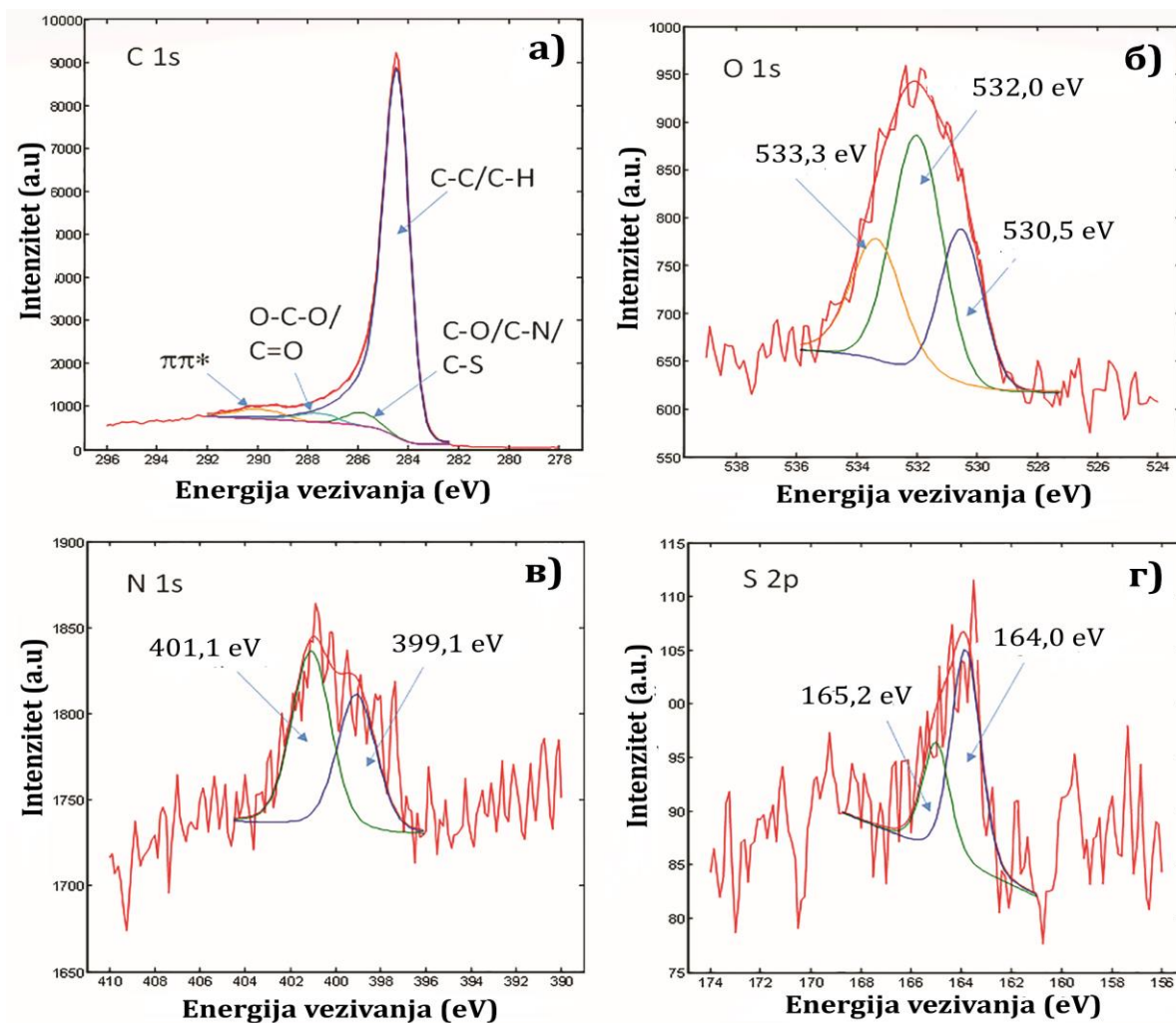
Резултати XPS анализе површинског састава синтетисаних узорака приказани су у табели 11. XPS спектри испитиваних узорака приказани су на слици 19. Анализом је потврђено присуство азота у допираним и азот-сумпора у кодопираним узорцима. На основу добијених резултата уочава се да је количина допираног азота у узорцима са истом номиналном концентрацијом азота, слична осим код пара CCN_2 – $CCNS_2$. Код свих кодопираних узорака сумпор је детектован у траговима, око 0,04 at.%. Приказани резултати показују да је количина кисеоника доста нижа за допиране и кодопиране узорке у односу на немодификован криогел (у опсегу 3,2–4,5 at.% за CCN узорке, у опсегу од 1,9–3,0 at.% за $CCNS$ узорке и 6,9 at.% за немодификован CC) што указује на смањење кисеоничних површинских функционалних група. Детектовани елементи су приказани на XPS спектру (Слика 20). Пик угљеника – C 1s налази се у опсегу од 284,5–290,0 eV; пик кисеоника – O 1s налази се на 532,0 eV, пик азота – N 1s налази се на 401,0 eV и пик сумпора-S 2p налази се у опсегу од 163,5–164,5 eV [67]. Све узорке карактерише C 1s пик на 284,4 eV који потиче од C-C/C-H веза из угљеничних врста. Два мала пика на 285,5 и 278,3 eV припадају C-O и C-N и појединим O-C-O/C=O везама који потичу од карбонилне, карбоксилне и естарске групе (слика 20а) [130]. Такође је детектовани широки $\pi\pi^*$ пик на 532,0 eV O 1s спектра (Слика 20б) који се састоји од три мања пика чији су врхови на 530,5 eV, 532,0 eV и 533,3 eV, који се могу приписати C-O, C-OH, OH, H₂O везама од којих неке потичу од фенолне C-OH или етарске C-O-C групе. Спектар N 1s сличан је за све узорке (Слика 20в). Пик на 401,0 eV потиче од C-N и N-H веза из пиридина, пирола, графитног азота, и азотових врста [131, 132]. Други пик на 399,1 eV из N 1s спектра потиче од -NH₂ веза. Спектри S 2p кодопираних узорака су ниског интензитета и слични су за сва три $CCNS$ узорка (Слика 20г). Сви спектри се састоје од S 2p_{3/2} и S 2p_{1/2} пикова. Пик од S 2p_{3/2} на 164,0 eV може се приписати C-S или C-SH везама [133]. Резултати XPS анализе допуњују објашњење осталих резултата који се односе на специфичну површину. Наиме, на основу елементалне анализе која показује састав узорка на укупну запремину (енг. *bulk*), садржај сумпора у $CCNS$ узорцима је значајан, док резултат XPS анализе показује да је површински садржај сумпора занемарљив. Такође, у складу са добијеним резултатима за CCN узорке, уочава се да је површински садржај азота за CCN_2 најнижи, а за исти узорак је добијена највећа вредност специфичне површине у поређењу са осталим CCN узорцима. Даље, резултати су показали да је и допирање и кодопирање довело до настанка нових функционалних група на угљеничној површини, док је истовремено дошло до смањења садржаја површинских кисеоничних функционалних група. Овај ефекат је најизраженији код $CCNS$ узорака где је смањење више од 50% [67].

Табела 11. Површински састав синтетисаних узорака у at.% добијених XPS анализом

Узорци	C 1s/ at.%	N 1s/ at.%	O 1s/ at.%	O/C	N/C	N/O
CC	92,3	0,0	6,9	0,075	0,000	0,000
CCN_1	96,5	0,3	3,2	0,035	0,003	0,095
CCN_2	96,5	0,2	3,6	0,036	0,002	0,056
CCN_3	94,8	0,8	4,5	0,047	0,008	0,175
$CCNS_1$	97,8	0,4	1,9	0,016	0,004	0,212
$CCNS_2$	96,4	0,7	2,9	0,030	0,007	0,248
$CCNS_3$	96,2	0,8	3,0	0,031	0,008	0,275



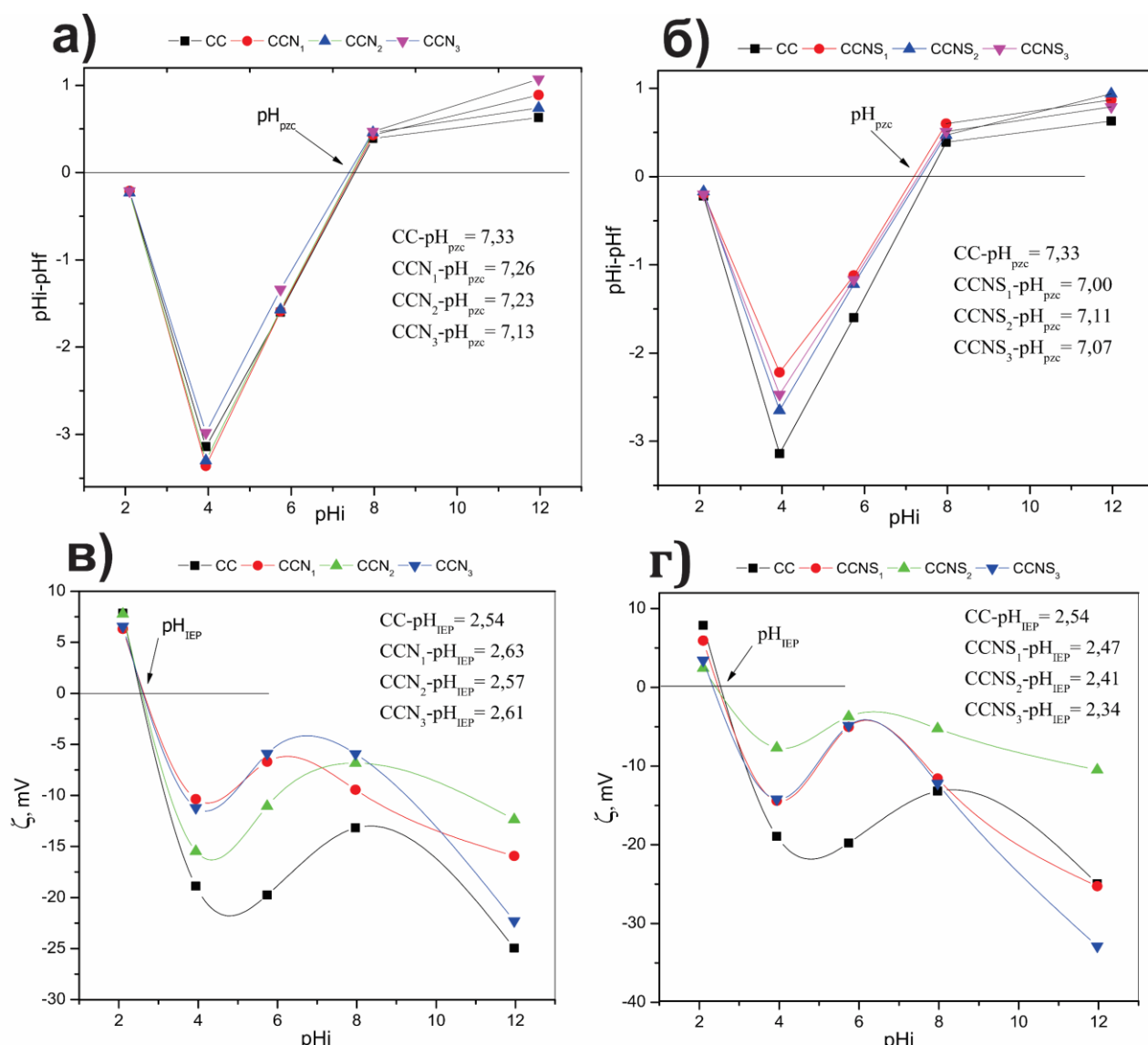
Слика 19. XPS спектри за CC, CCNs, и CCNSs узорке



Слика 20: а) типични XPS C 1s спектар из CCNS₃ узорка који показује различите везе атома угљеника; б) типични XPS O 1s спектар из CCNS₃ узорка који показује различите везе атома кисеоника; в) типични XPS N 1s спектар из CCNS₃ узорка који показује различите везе атома азота; г) типични XPS S 2p спектар из CCNS₃ узорка

4.2.8. Одређивање тачке нултог наелектрисања (pH_{pzc}) и изоелектричне тачке (pH_{IEP})

Тачка нултог наелектрисања и изоелектрична тачка су два параметра која су веома значајна за описивање површинских карактеристика материјала и адсорпционих процеса. Резултати анализе приказани су на слици 21а-21б. На основу резултата може се закључити да су pH_{pzc} вредности за све допиране и кодопиране узорке сличне и налазе су опсегу од pH 7,00-7,33, што указује на неутрални или слабо базни карактер површине узорака [67]. Добијени резултати су у складу са ранијим истраживањима у раду Карабинера и сарадника [134], где су пријављене вредности тачке нултог наелектрисања угљеничног ксерогела и нанотуба 6,80 и 7,10 pH јединица. Вредности изоелектричне тачке су такође врло сличне за све испитане узорке и износе око 2,5 pH јединица (слика 21в-21г) [67]. Добијене велике разлике између тачке нултог наелектрисања и изоелектричне тачке (око 5 pH јединица) указују на нехомогену расподелу површинског наелектрисања што је веома честа појава за угљеничне криогелове [135].



Слика 21. Тачка нултог наелектрисања (pH_{pzc}) за а) допиране и б) кодопиране узорке; Изоелектрична тачка (pH_{IEP}) као функција зависности од pH вредности за в) допиране и г) кодопиране узорке

4.3. Адсорпција тешких метала

4.3.1. Оптимизација масе адсорбента и запремине адсорбата

У циљу одређивања оптималне масе адсорбента и запремине адсорбата урађено је више експерименталних кинетика са различитим масама узорка. Резултати су приказани у табели П8.

- У првом систему коришћено је 100,0 mg *СС* узорка и 40,0 cm³ раствора адсорбата смеше метала концентрације 10 ppm. Овако припремљени узорци мешани су на орбиталном шејкеру 10, 20, 60, 120, 300 min и 24 h, на оптималној рН вредности. Након истека времена аликвот је анализиран и одређена је ефикасност уклањања. Адсорпција је рађена у истом адсорпционом суду.
- У другом систему коришћено је 50,0 mg *СС* узорка и 20,0 cm³ раствора адсорбата смеше метала концентрације 10 ppm. Овако припремљени узорци мешани су на орбиталном шејкеру 10, 20, 60, 120, 300 min и 24h, на оптималној рН вредности. Након истека времена аликвот је анализиран и одређена је ефикасност уклањања. Адсорпција је рађена у истом адсорпционом суду.
- У трећем систему коришћено је 50,0 mg *СС* узорка и 20,0 cm³ раствора адсорбата смеше метала концентрације 10 ppm. Овако припремљени узорци мешани су на орбиталном шејкеру 10, 20, 60, 120, 300 min и 24 h на оптималној рН вредности. Након истека времена аликвот је анализиран и одређена је ефикасност уклањања. Адсорпција је рађена у различитом адсорпционом суду.

Резултати приказани у табели П8 показују да је добијен релативно висок проценат уклањања тешких метала у сва три експеримента ($Zn^{2+} > 85\%$, $Cd^{2+} > 76\%$, $Hg^{2+} > 75\%$). Уколико се пореде системи, примећује се нешто већи степен адсорпције у равнотежном стању (120 min) за други систем (ефикасност уклањања $>90\%$). Због употребе мање масе адсорбента и мање запремине адсорбата, веће ефикасности уклањања метала ради постизања економичнијег процеса, утврђени су оптимални услови из другог система, маса адсорбента од 50,0 mg и запремина адсорбата 20,0 cm³, који су коришћени у осталим адсорпционим експериментима.

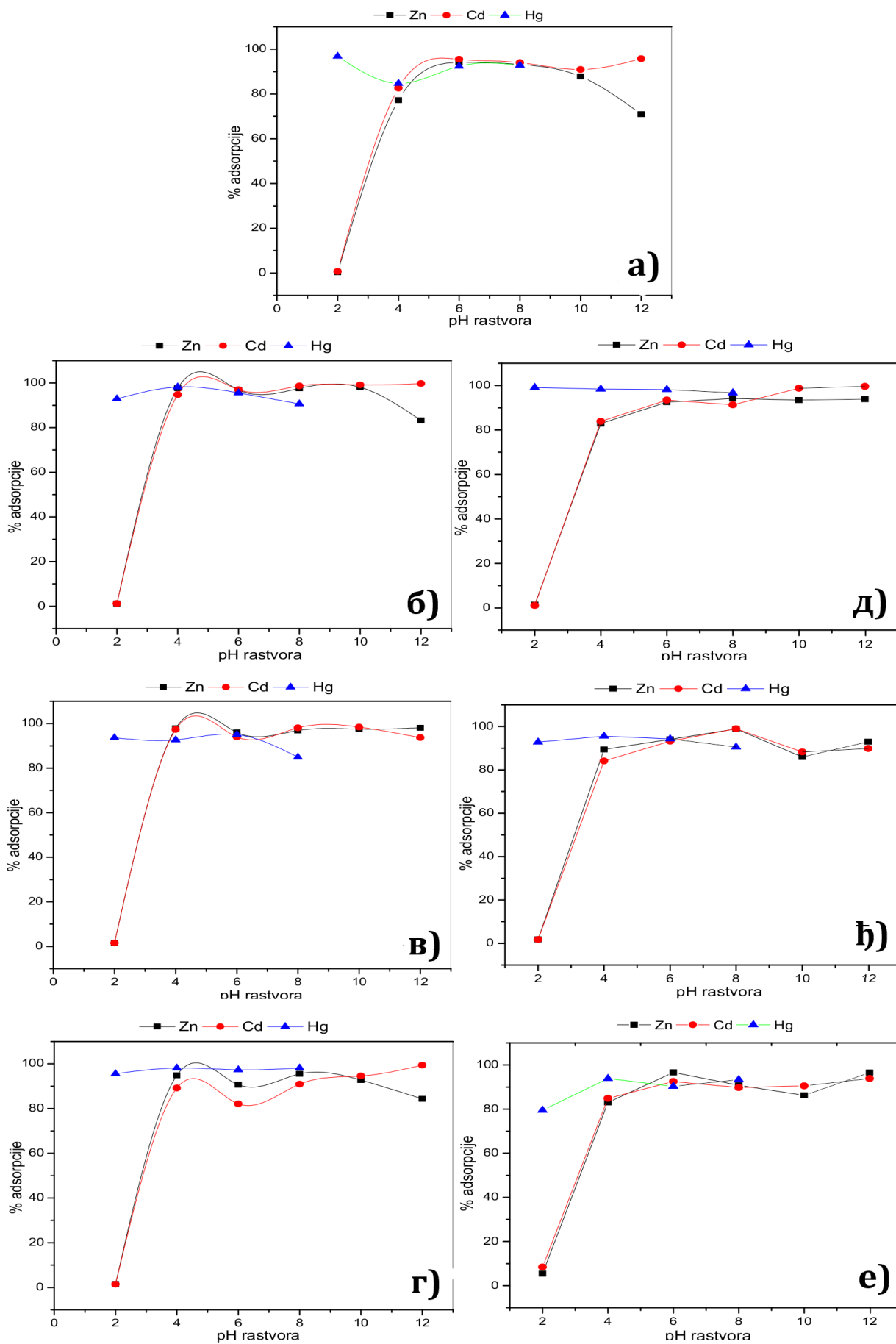
4.3.2. Испитивање зависности адсорпције од рН вредности

рН вредност раствора је један од најважнијих параметара који утичу на процес адсорпције тешких метала из вода. рН вредност утиче како на површинско наелектрисање адсорбента тако и на форму специјације метала у раствору. Параметар који описује површинско наелектрисање адсорбента је тачка нултог наелектрисања (pH_{pzc}). Уколико је $pH = pH_{pzc}$, површина адсорбента је неутрална. Уколико је $pH < pH_{pzc}$ на површини је доминатно позитивно наелектрисање док, ако је $pH > pH_{pzc}$ површина адсорбента је негативно наелектрисана [67]. Резултати рН зависности за испитане узорке приказани су на слици 22. Код свих узорака уочава се да је у раствору са $pH = 2$ адсорпција јако ниска, близу нуле, због конкуренције између двовалентних јона метала (M^{2+}) и H_3O^+ јона. Како се повећава рН вредност раствора тако адсорпција расте што се може објаснити смањењем конкуренције H_3O^+ јона и јона метала за везивање на површинској функционалној групи [136]. Порастом рН вредности, концентрација H_3O^+ јона се смањује док је концентрација метала константна што доводи до веће адсорпције јона метала. Такође долази до смањења површинског наелектрисања чиме се смањује електростатичко одбијање између површине и јона метала [136]. Код *СС* узорка највећа ефикасност адсорпције је у опсегу рН вредности 5-7, са више од 90% успешности уклањања за сва три јона метала. Код свих допираних узорака (слика 22б-22г) највећа ефикасност адсорпције је на рН око 5, са преко 90% уклањања сва три јона метала и остаје висока на вишим рН вредностима ($pH = 10$ и $pH = 12$).

На већим рН вредностима уочава се добра ефикасност адсорпције цинка и кадмијума (преко 80%). Код свих кодопираних узорака (слика 22д-22е) највећа ефикасност адсорпције је у опсегу 5-8 за сва три метала (преко 90%), и остаје висока и у јако базној средини (на рН=10 и рН=12). Висока адсорпција метала на рН вредностима изнад 6 се објашњава појавом површинског таложења односно настанка вишеслојне чврсте фазе на површини адсорбента. Овај ефекат може да се дешава истовремено са адсорпцијом, која се одвија преко комплексирања јона метала и активних места на површини, и тешко их је разликовати [9, 136, 137, 138]. Стога, да бисмо били сигурни да је уклањање јона метала вођено само адсорптивним процесима, не и појавом површинског таложења, резултати на рН вредностима већим од 6 нису узети у обзир. Такође, на рН вредностима већим од 5,5 долази до таложења HgO [139]. На основу добијених експерименталних резултата оптимална рН вредност за све узорке, на којој ће се вршити даљи експерименти адсорпције је 5.

С обзиром да је рН=5 мања од pH_{pzc} за све узорке (око рН=7) површина адсорбента ће бити позитивно наелектрисана. На основу дијаграма расподеле [139] хидролизованог облика метала у зависности од рН вредности, на рН=5 цинк бити присутан као Zn^{2+} , кадмијум као Cd^{2+} а жива у облику $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Порастом рН вредности, садржај протона који блокирају адсорпциона места на површини се смањује, а такође протонване функционалне групе на површини почињу да се депротонују док се истовремено садржај протонваних врста смањује. На овај начин се смањује електростатичко одбијање између позитивно наелектрисане површине адсорбента и Zn^{2+} , Cd^{2+} јона и $\text{Hg}(\text{OH})_2$ а упоредо се одвија и комплексирање јона метала, и на тај начин обе појаве синергистички утичу на адсорпцију на оптималној рН вредности.

Посматрајући дијаграм расподеле хидролизе јона живе [139] уочава се да је жива у рН опсегу 2-6 рН јединица, поред Hg^{2+} јона присутна и у облику хидроксида HgOH^+ и $\text{Hg}(\text{OH})_2$, што наводи на закључак да се жива таложи на површини узорка у целом испитиваном рН опсегу, у облику хидроксида. То објашњава појаву константно високе вредности адсорпције живе у целом рН опсегу код свих узорака (више од 80%). Овакво понашање живе је запажено и у претходним истраживањима [139–141].



Слика 22. Зависност адсорпције Zn, Cd и Hg од почетне pH вредности раствора за: а) немодификован CC, б) CCN₁, в) CCN₂, г) CCN₃, д) CCNS₁, ж) CCNS₂, е) CCNS₃

4.3.3. Испитивање кинетике адсорпције

У овој дисертацији, кинетика адсорпције испитиване смеше тешких метала је праћена на $pH=5$, током 24 часа (1440 минута) на собној температури (298 K). За фитовање резултата коришћени су следећи модели: псеудо први и псеудо други ред, Елових модел и модел унутарчестичне дифузије. На сликама 23 и 24 приказани су резултати фитовања са моделима. Са графика се може запазити да сви узорци најбрже адсорбују у првом сату адсорпције, а затим адсорпција успорава до трећег сата где се постиже равнотежа за *CC* и *CCN* узорке док код кодопираних узорка равнотежно стање за цинк и кадмијум се постиже након 2 сата, а за живу 5 сати. Ефекат линеарног пораста адсорпције у првом сату одговара дифузији површинског слоја, док након тога када настане равнотежа и адсорпција достигне плато, одговара дифузији кроз поре [136].

У табели 12 и 13 приказани су добијени кинетички параметри за примењене моделе. Посматрајући вредности корелационог коефицијента R^2 примећује се различито слагање узорака са моделима али је псеудо други ред кинетике доминантан. Код *CC* узорка, вредности R^2 су највеће за псеудо други ред адсорпције, мало нижу вредност R^2 има Елових модел, између вредности $q_{e_{calc}}$ и $q_{e_{exp}}$ је добро слагање, што потврђује добро слагање са псеудо другим моделом за адсорпцију сва три метала. Код допираних узорака, вредност R^2 код *CCN*₂ узорка је највећи за Елових модел кинетике, док је код узорака *CCN*₁ и *CCN*₃ највећи за псеудо други ред, и вредности $q_{e_{calc}}$ и $q_{e_{exp}}$ потврђују добро слагање са псеудо другим моделом, те на основу овога се може рећи да модели Еловиха и псеудо другог реда описују адсорпционе процесе код допираних узорака. Оба модела се користе за описивање кинетике хемисорпције. Код кодопираних узорака уочава се слично понашање, код *CCNS*₁ узорка, адсорпцију цинка и живе најбоље описује Елових модел, а адсорпцију кадмијума псеудо други ред. Узорке *CCNS*₂ и *CCNS*₃ најбоље описује псеудо други ред адсорпције, вредност R^2 је највећа и вредности $q_{e_{calc}}$ и $q_{e_{exp}}$ показују добро слагање за псеудо други ред, за сва три метала.

Поредећи константе брзине допираних узорака и немодификованог криогела, уочава се да допирани узорци имају веће константе брзине у односу на немодификован *CC* осим у случају адсорпције цинка код узорка *CCN*₂ где је константа брзине за 11% нижа у односу на немодификован *CC*. Овакво запажање објашњава већа специфична површина и величина пора допираних узорака. У случају кодопираних узорака, константе брзине за адсорпцију цинка и кадмијума су веће за све *CCNS* узорке у односу на немодификован *CC* што значи да се они први адсорбују на површини адсорбента док су за живу константе брзине мање за све кодопиране узорке. Брза адсорпција цинка и кадмијума се може објаснити великом специфичном површином и величином пора. Интересантно је приметити да је на *CCNS* узорцима адсорпција живе спорија, али 3-4 пута ефикаснија у односу на кадмијум и цинк. Добијени резултати показују да кодопирани узорци имају боље кинетичке перформансе за адсорпцију цинка и кадмијума у односу на остале узорке.

Додатни параметар за процену брзине адсорпције је вредност α који се добија из Елових модела. Вишеструко веће вредности α кодопираних узорака у односу на допиране и немодификованог *CC*, потврђују већу брзину адсорпције. На слици 24 су приказани резултати фитовања експерименталних резултата са моделом унутарчестичне дифузије. Са графика се уочава да ниједна линија фитовања не пролази кроз нулу што указује да овај модел није једини корак који контролише брзину адсорпције већ да постоји и гранични слој отпора између адсорбента и адсорбата [142]. Параметри фитовања приказани у табели 13 показују да модел унутарчестичне дифузије не описује довољно добро адсорпцију метала, али, спољашњи трансфер масе може имати битну улогу у процесу адсорпције [142].

Добијени резултати адсорпционе кинетике показали су да допирани и кодопирани узорци имају боље кинетичке особине у односу на немодификован *CC*, пре свега због веће и брже адсорпције. Вероватни узрок тога су већа специфична површина и већа величина пора. Такође се запажа спорија адсорпција живе на кодопираним узорцима, вероватно као последица засићења пора цинком и кадмијумом и великим радијусом молекула живе због чега је дифузија кроз поре спорија.

Табела 12. Параметри кинетике за адсорпцију Zn, Cd и Hg на немодификованом криогелу (*CC*), допираним криогеловима (*CCN₁-CCN₃*) и кодопираним криогеловима (*CCNS₁-CCNS₃*) добијени моделима псеудо првог реда и псеудо другог реда кинетике

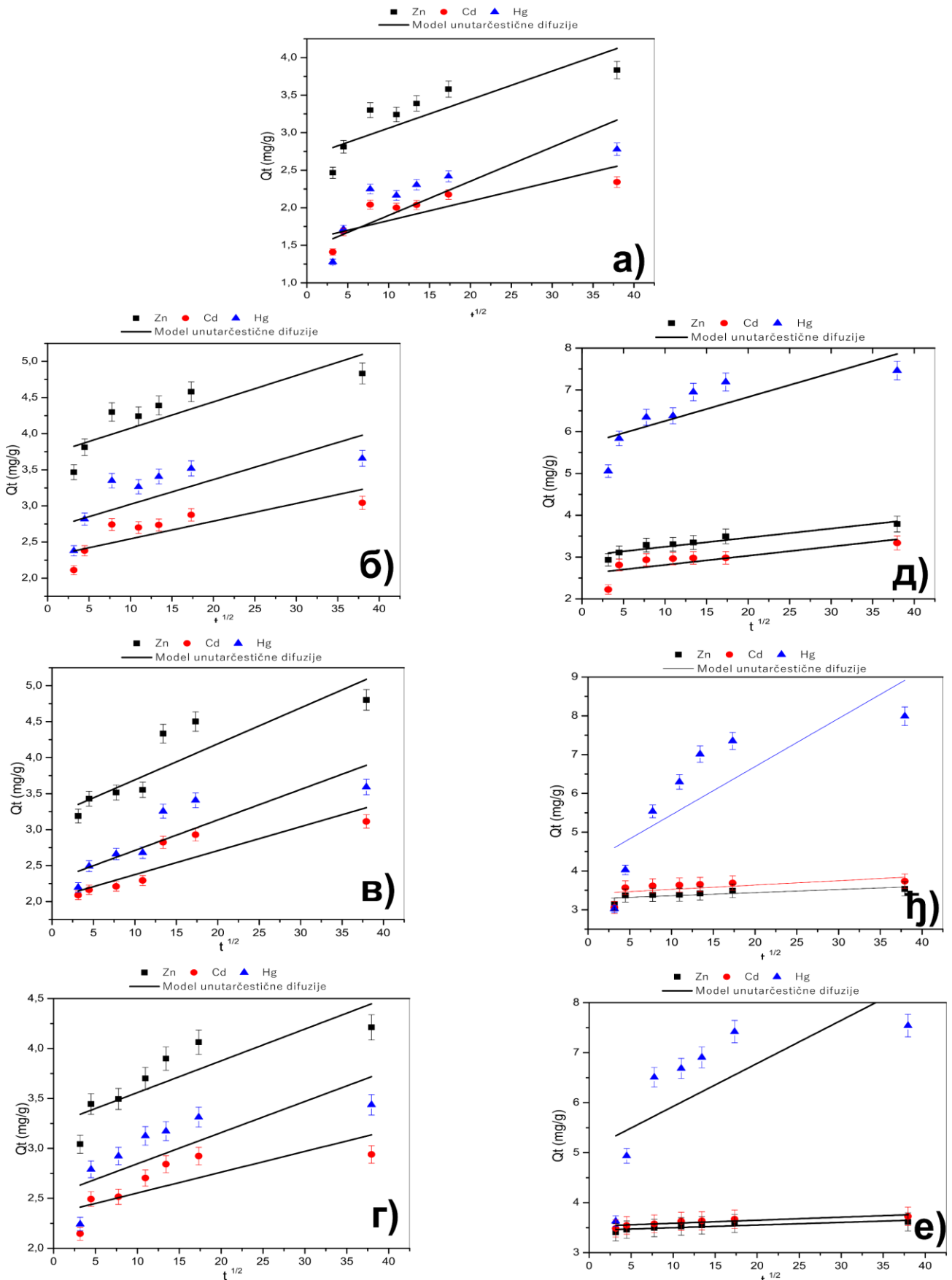
Узорци	Тешки метали	Псеудо први ред			Псеудо други ред			Q_e експ, mg/g
		R^2	k_1, min^{-1}	q_e изр, mg/g	R^2	$k_2, \text{g mg/min}$	q_e calc, mg/g	
<i>CC</i>	Zn	0,6942	0,01096	3,44	0,9180	0,0548	3,59	3,45
	Cd	0,7835	0,00969	2,11	0,9408	0,0755	2,20	2,18
	Hg	0,8062	0,00687	2,39	0,9244	0,0382	1,17	1,26
<i>CCN₁</i>	Zn	0,6465	0,0136	4,43	0,9179	0,0613	4,57	4,60
	Cd	0,7326	0,0125	2,80	0,9231	0,0866	2,90	2,96
	Hg	0,8474	0,0106	3,42	0,9764	0,0552	3,56	3,52
<i>CCN₂</i>	Zn	0,2252	0,0130	4,11	0,4944	0,0490	4,31	4,37
	Cd	0,1583	0,0131	2,65	0,4457	0,0751	2,78	2,85
	Hg	0,4028	0,0106	3,10	0,6526	0,0492	3,28	3,32
<i>CCN₃</i>	Zn	0,5392	0,0145	3,85	0,8129	0,0743	3,98	3,75
	Cd	0,6581	0,0140	2,77	0,8686	0,1005	2,86	2,68
	Hg	0,8000	0,0116	3,19	0,9228	0,0684	3,31	3,25
<i>CCNS₁</i>	Zn	0,3779	0,0182	3,41	0,6489	0,1282	3,50	3,55
	Cd	0,7999	0,0131	3,04	0,8142	0,0887	3,13	3,19
	Hg	0,6566	0,0122	6,82	0,8575	0,0322	7,09	7,00
<i>CCNS₂</i>	Zn	0,7367	0,0244	3,43	0,8125	0,2908	3,47	3,44
	Cd	0,9659	0,0179	3,67	0,8677	0,1431	3,72	3,71
	Hg	0,8334	0,0041	7,04	0,9681	0,0067	7,73	7,71
<i>CCNS₃</i>	Zn	0,9062	0,0157	3,55	0,9278	0,1622	3,61	3,59
	Cd	0,9157	0,0186	3,64	0,9371	0,1541	3,71	3,67
	Hg	0,9318	0,0065	7,00	0,9902	0,0129	7,45	7,46



Слика 23. Експериментални подаци кинетике за адсорпцију Zn, Cd и Hg на а) немодификованом CC , б) CCN_1 , в) CCN_2 , г) CCN_3 , д) $CCNS_1$, ђ) $CCNS_2$, е) $CCNS_3$ и фитовање псеудо првим редом, псеудо другим моделом кинетике и Елових (*Elovich*) моделом

Табела 13. Параметри кинетике за адсорпцију Zn, Cd и Hg на немодификованом криогелу (CC), допираним криогеловима (CCN₁-CCN₃) и кодопираним криогеловима (CCNS₁-CCNS₃) добијени моделима Елових и Унутарчестичне дифузије

Узорци	Тешки метали	Елових модел			Модел унутарчестичне дифузије		
		R^2	$\alpha, \text{mg/g min}$	$\beta, \text{g/mg}$	R^2	$K_{diff}, \text{mg/g min}^{1/2}$	$C, \text{mg/g}$
CC	Zn	0,9034	490,47	3,76	0,6334	0,0379	2,68
	Cd	0,8804	108,12	5,64	0,5795	0,0259	1,57
	Hg	0,8981	5,49	3,57	0,6146	0,0455	1,44
CCN ₁	Zn	0,9238	20984,94	3,76	0,9328	0,0365	3,71
	Cd	0,8804	5615,09	5,64	0,5742	0,0245	2,30
	Hg	0,8145	1094,08	4,07	0,4807	0,0342	2,68
CCN ₂	Zn	0,8336	259,81	2,88	0,8332	0,0497	3,19
	Cd	0,8070	122,44	4,33	0,7486	0,0332	2,04
	Hg	0,8794	53,38	3,39	0,7192	0,0432	2,29
CCN ₃	Zn	0,9206	18364,35	4,30	0,6581	0,0381	3,24
	Cd	0,8303	28149,20	6,30	0,5029	0,0208	2,34
	Hg	0,8468	1564,28	4,49	0,5052	0,0311	2,53
CCNS ₁	Zn	0,9657	$1,51 \times 10^6$	6,22	0,8671	0,0218	3,02
	Cd	0,7498	20175,36	5,62	0,5211	0,0219	2,59
	Hg	0,9082	3590,07	2,08	0,6001	0,0574	5,68
CCNS ₂	Zn	0,7639	$7,31 \times 10^{18}$	14,97	0,5007	0,0080	3,28
	Cd	0,5221	$3,34 \times 10^{11}$	9,67	0,1969	0,0112	3,41
	Hg	0,9283	2,27	0,95	0,5852	0,1241	4,21
CCNS ₃	Zn	0,5443	$2,78 \times 10^{12}$	10,28	0,7097	0,0052	3,44
	Cd	0,5776	$9,42 \times 10^{11}$	9,70	0,7466	0,0061	3,53
	Hg	0,8127	23,78	1,30	0,4072	0,0861	5,06



Слика 24. Експериментални подаци кинетике за адсорпцију Zn, Cd и Hg на а) немодификованом CC , б) CCN_1 , в) CCN_2 , г) CCN_3 , д) $CCNS_1$, е) $CCNS_2$, ж) $CCNS_3$ и линеарно фитовање моделом унутарчестичне дифузије

4.3.4. Адсорпционе изотерме

Експериментални подаци адсорпционих изотерми су анализирани помоћу четири модела, Ленгмир, Фројндлих, Темкин и Сипс. Добијени параметри изотерми су приказани у табелама 14 и 15, а графици фитовања на сликама 25 и 26.

Добијене вредности корелационог коефицијента R^2 за узорак СС показују да адсорпција цинка и кадмијума показује добро слагање са свим моделима, док кадмијум показује добро слагање са Фројндлих изотермом. Код свих допираних узорака, адсорпцију цинка најбоље описују Ленгмиров и Сипс модел ($R^2 > 0,98$), адсорпцију кадмијума Фројндлихов модел код CCN_1 и CCN_2 узорка, док код CCN_3 узорка вредности R^2 су ниже за сва 4 модела, али је најбоље слагање такође са Фројндлиховим моделом ($R^2 > 0,73$).

Вредности корелационог коефицијента R^2 за адсорпцију цинка код свих кодопираних узорака показују најбоље слагање са Ленгмир, Фројндлих и Сипс моделом. Добијене високе вредности R^2 показују да се равнотежни подаци добијени за адсорпцију кадмијума и живе на $CCNS_1$ узорку добро описују са сва 4 модела, док код $CCNS_2$ и $CCNS_3$ показују најбоље слагање са Ленгмировим и Фројндлиховим моделом.

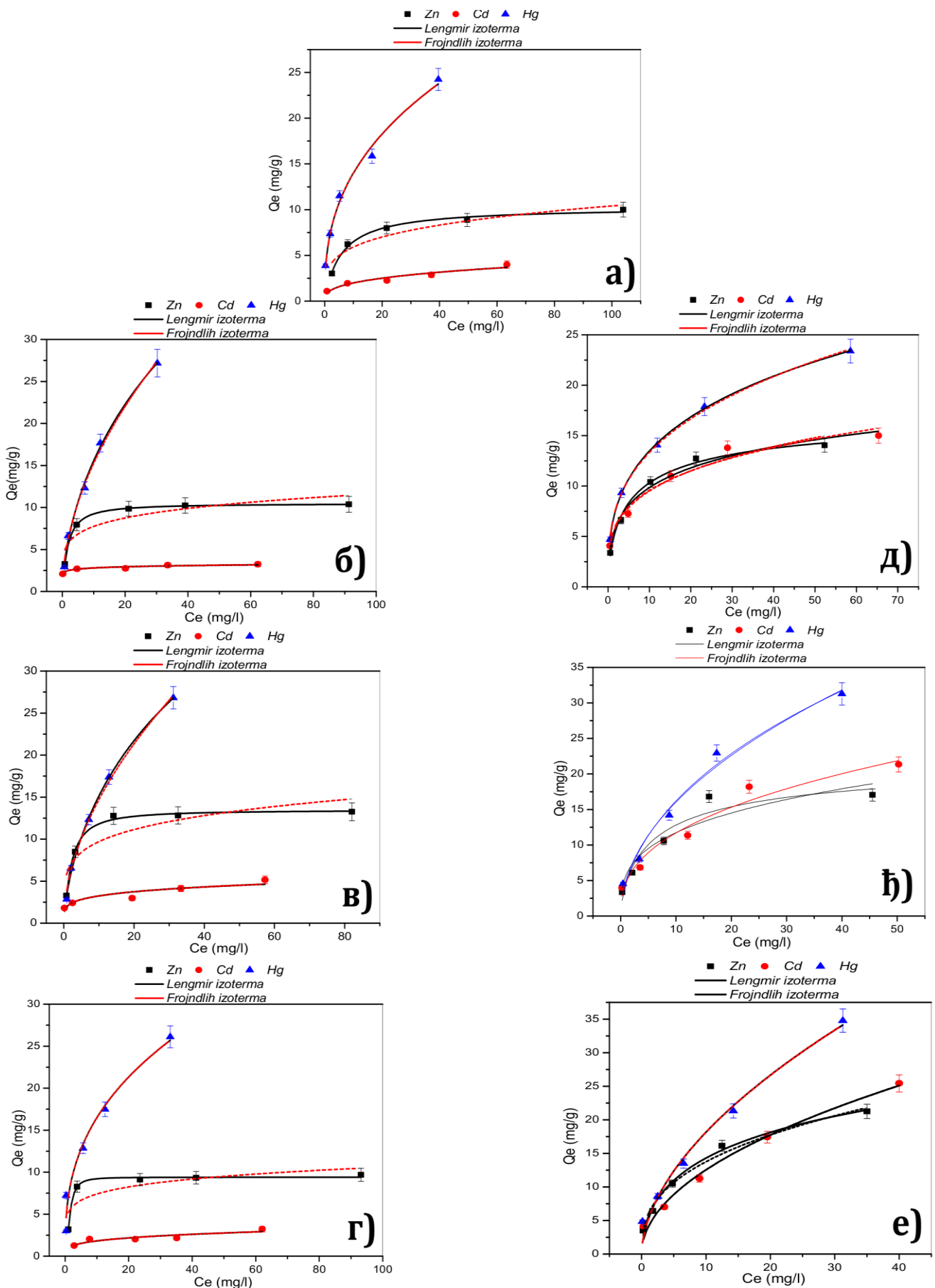
Добро слагање узорака са Ленгмир моделом указује да се на површини адсорбента формира монослој и да је расподела адсорбата на површини хомогена. Добро слагање са Сипс моделом је уобичајено за велики број система са адсорпцијом – за мале концентрације се своди на Фројндлих, а за велике на Ленгмир изотерму.

Максимални адсорпциони капацитет адсорбената је израчунат применом Ленгмировог модела. Уколико се пореде вредности Q_{max} , уочава се пораст адсорпционог капацитета за допиране и кодопиране узорке са већом специфичном површином, и величином пора у односу на немодификовани криогел. Највеће вредности адсорпционог капацитета за све метале су добијене за узорак са највећом специфичном површином и највећом номиналном концентрацијом азота, $CCNS_3$ узорак где су добијене вредности Q_{max} за цинк 46,75 mg/g, за кадмијум 295,25 mg/g и живу 250,25 mg/g. Код допираних узорака најбоље адсорптивне перформансе је показао узорак са средњом номиналном концентрацијом азота, CCN_2 , где су добијене вредности Q_{max} за цинк 13,47 mg/g, за кадмијум 82,56 mg/g и за живу 123,25 mg/g. Вредности адсорпционих капацитета добијених Сипс изотермом се слажу са подацима добијеним Ленгмировом изотермом и расту са порастом специфичне површине и величином пора. Добијени резултати су у складу са *BET* анализом и може да се закључи да је допирање азотом односно кодопирање азотом и сумпором драстично побољшало адсорпционе карактеристике угљеничног криогела. Позитивна вредност параметра B добијена из Темкиновог модела указује да је адсорпциони процес егзотерман. Када жива у почетној фази адсорпције заузме активна места, површина адсорбената постаје хетерогенија за адсорпцију цинка и кадмијума што потврђује $1/n_f$ вредност добијена Фројндлиховим моделом која је најближа нули код свих узорака. Адсорпцијом цинка и живе, површина адсорбента постаје хетерогенија (опада $1/n_f$ вредност).

На основу параметра n_f који се добија Сипсовом изотермом, утврђује се хетерогеност површине. Уколико n_f вредност више одступа од 1, то је површина хететерогенија, а уколико је мања или блиска 1, површина је хомогенија. На основу добијених резултата уочава се да је вредност n_f већа од јединице само за адсорпцију цинка на немодификованом криогелу и допираним криогеловима што указује да је површина више хетерогена и да је доминантнија физисорпција (Фројндлихов модел). У свим осталим случајевима вредност параметра n_f је нижи од 1 што указује на хомогеност површине и да се адсорпција може описати као хемисорпција (Ленгмиров модел).

Табела 14. Параметри Ленгмир и Фројндлих адсорпционе изотерме за *CC*, *CCN* и *CCNS* узорке

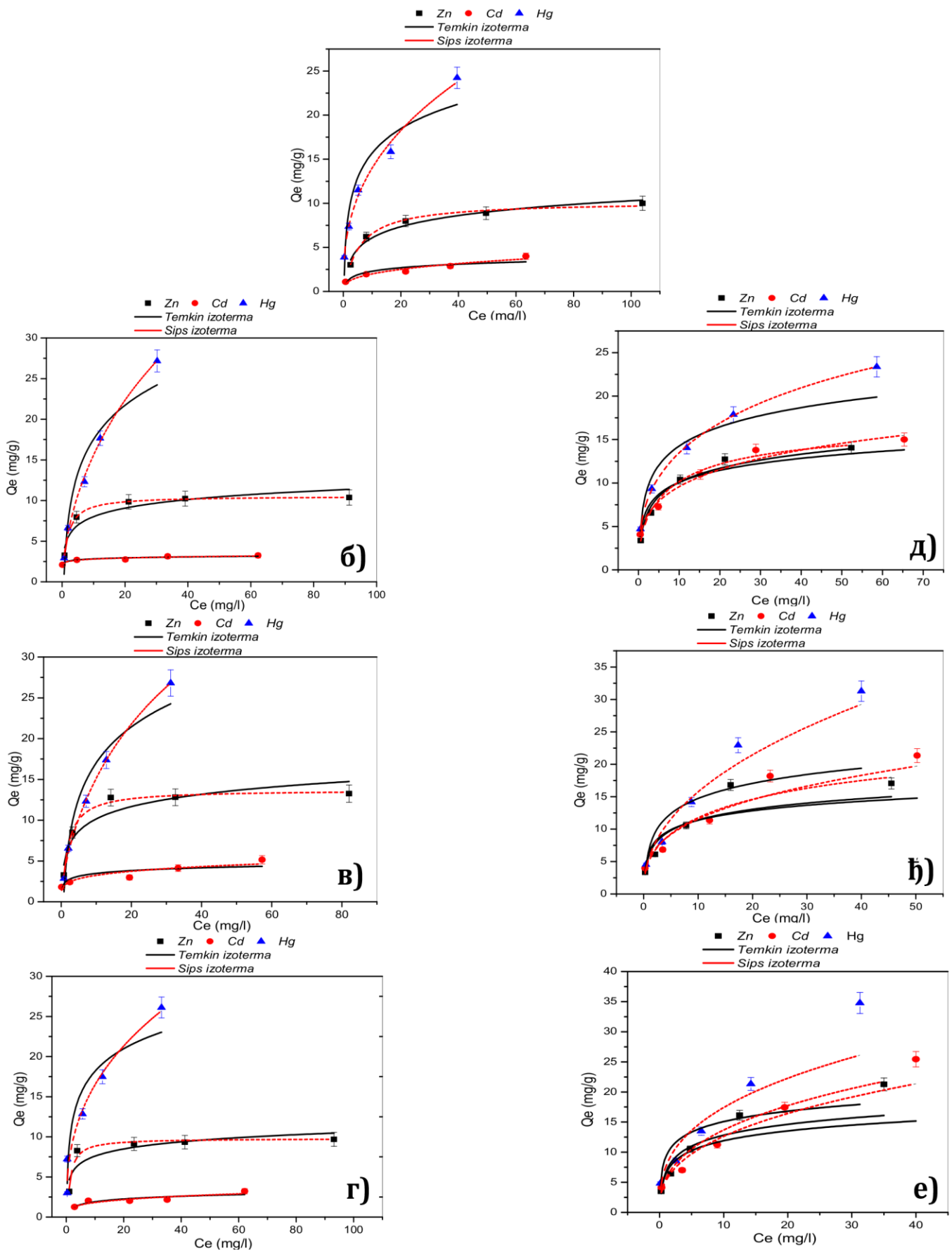
Узорци	Тешки метали	Ленгмир изотерма			Фројндлих изотерма		
		R^2	Q_{max} mg/g	b dm^3/mg	R^2	K_F $((mg/g)(dm^3/mg))^{1/n}$	$1/n_F$
<i>CC</i>	Zn	0,9818	9,30	0,1767	0,8735	3,37	0,2454
	Cd	0,8693	51,25	0,2456	0,9128	0,92	0,3343
	Hg	0,9846	89,58	0,1213	0,9898	5,77	0,3848
<i>CCN₁</i>	Zn	0,9996	10,48	0,5699	0,7520	5,16	0,1763
	Cd	0,8714	62,51	0,0397	0,9148	2,39	0,0988
	Hg	0,9947	93,29	0,0471	0,9951	4,52	0,5289
<i>CCN₂</i>	Zn	0,9919	13,47	0,4333	0,7271	6,12	0,2001
	Cd	0,7267	82,56	0,0158	0,8279	2,02	0,2045
	Hg	0,9960	123,25	0,0472	0,9944	4,27	0,5367
<i>CCN₃</i>	Zn	0,9897	11,05	0,4897	0,5993	5,18	0,1565
	Cd	0,6079	69,52	0,1109	0,7388	1,00	0,2592
	Hg	0,9425	99,56	0,2010	0,9617	7,00	0,3712
<i>CCNS₁</i>	Zn	0,9913	20,51	0,2692	0,9616	4,37	0,3236
	Cd	0,9719	180,93	0,0235	0,9818	5,05	0,2745
	Hg	0,9994	124,79	0,0567	0,9985	6,15	0,3346
<i>CCNS₂</i>	Zn	0,8802	22,56	0,2569	0,8677	5,87	0,3052
	Cd	0,9257	220,56	0,2028	0,9605	4,78	0,3893
	Hg	0,9682	181,18	0,0287	0,9782	5,13	0,4955
<i>CCNS₃</i>	Zn	0,9865	46,75	0,1321	0,9842	5,89	0,3683
	Cd	0,9699	295,25	0,1254	0,9799	3,96	0,5004
	Hg	0,9561	250,25	0,2054	0,9729	5,07	0,5541



Слика 25. Адсорпционе изотерме за адсорпцију Zn, Cd и Hg на а) немодификованом CC , б) CCN_1 , в) CCN_2 , г) CCN_3 , д) $CCNS_1$, е) $CCNS_2$, е) $CCNS_3$ добијене фитовањем Ленгмировог и Фројндлиховог модела

Табела 15. Параметри Темкин и Сипс изотерме за *CC*, *CCN* и *CCNS* узорке

Узорци	Тешки метали	Темкин изотерма			Сипс изотерма			
		R^2	A (l/g)	B (J/mol)	R^2	q_m mg/g	K (L/g)	n_s
<i>CC</i>	Zn	0,9547	2,788	1,827	0,9821	10,195	0,209	1,129
	Cd	0,7810	5,277	0,577	0,8691	89,488	$1,14 \times 10^{-6}$	0,334
	Hg	0,8836	4,977	4,015	0,9847	101,55	$6,82 \times 10^{-6}$	0,385
<i>CCN₁</i>	Zn	0,8647	19,596	1,518	0,9997	11,547	1,096	1,561
	Cd	0,8995	$1,08 \times 10^{-6}$	0,174	0,8722	74,946	$1,75 \times 10^{-6}$	0,069
	Hg	0,9117	1,808	6,052	0,9947	65,569	0,0097	0,591
<i>CCN₂</i>	Zn	0,8580	10,629	2,176	0,9883	13,709	1,0477	1,766
	Cd	0,7002	110,488	0,496	0,7269	99,240	$9,99 \times 10^{-7}$	0,204
	Hg	0,9345	1,461	6,350	0,9957	113,13	0,0137	0,628
<i>CCN₃</i>	Zn	0,6932	36,691	1,285	0,9852	9,793	76,872	7,351
	Cd	0,6947	4,552	0,498	0,6082	93,327	$9,7 \times 10^{-7}$	0,259
	Hg	0,8775	8,773	4,060	0,9453	103,16	$6,4 \times 10^{-6}$	0,371
<i>CCNS₁</i>	Zn	0,9805	7,345	2,343	0,9996	16,625	0,0484	0,439
	Cd	0,9306	15,884	1,989	0,9738	132,23	0,0041	0,286
	Hg	0,9521	8,659	3,194	0,9994	141,02	0,0042	0,347
<i>CCNS₂</i>	Zn	0,8616	12,625	2,361	0,9312	24,839	0,0169	0,387
	Cd	0,7257	22,171	2,105	0,8649	305,03	$7,29 \times 10^{-9}$	0,033
	Hg	0,6951	7,9323	3,367	0,8908	281,05	$4,81 \times 10^{-9}$	0,447
<i>CCNS₃</i>	Zn	0,8453	13,446	2,614	0,9762	61,768	0,0020	0,385
	Cd	0,6829	15,623	2,355	0,8345	350,41	$2,81 \times 10^{-6}$	0,379
	Hg	0,6275	41,688	2,499	0,7652	351,80	$2,14 \times 10^{-6}$	0,355



Слика 26. Адсорпционе изотерме за адсорпцију Zn, Cd и Hg на: а) немодификованом CC , б) CCN_1 , в) CCN_2 , г) CCN_3 , д) $CCNS_1$, е) $CCNS_2$, ж) $CCNS_3$ добијене фитовањем Темкиновог и Сипс модела

Ради поређења, у табели 16 приказане су вредности адсорпционог капацитетета за различите угљеничне материјале доступне у литератури. Уколико поредимо материјале из табеле примећује се да су вредности адсорпционих капацитетета за живу нижи од адсорпционог капацитетета узорак CCN_2 и $CCNS_3$ из ове дисертације. У случају адсорпције кадмијума, узорак $CCNS_3$ има веће вредности адсорпционог капацитетета у односу на остале материјале приказане у табели. Интересантно је да су адсорпциони капацитетети за уклањање цинка код два материјала драстично већи од капацитетета $CCNS_3$ узорак док су код преостала два материјала мањи. Важно је истаћи да су адсорпциони капацитетети код узорак из ове дисертације добијени адсорпционим експериментима који су рађени у смеси метала, док су код материјала из литературе углавном добијени експериментима са једним металом, што утиче на саму вредност адсорпционог капацитетета јер у том случају не постоји конкуренција између метала.

Табела 16. Поређење адсорпционог капацитетета допираних и кодопираних криогелова са различитим угљеничним материјалима доступним у литератури

Адсорбент	Q_{max} mg/g			Референце
	Zn	Cd	Hg	
Порозни угљенични материјал допиран азотом	/	43,5	/	[143]
Угљеничне аерогел микросфере допирани азотом	/	282,1	/	[144]
Азотом допирани угљеничне наночестице	/	94,2	99,2	[145]
Азотом допирани угљеничне наночестице	/	62,0	70,2	[146]
Сумпором допирани угљенични криогел добијен из биомасе	/	222,4	/	[147]
Угљенична влакна допирана азотом	153,5	/	/	[148]
Композит N, S кодопираног порозног угљеника са двоструко слојевитим хидроксидами	125,7	/	/	[149]
Активни угљеник	15,0	/	/	[150]
Активни угљеник из отпадне биомасе	20,0	/	/	[151]
Амфотерни макропорозни криогел	/	132-249	/	[152]

4.3.5. Механизам адсорпције тешких метала

У циљу предвиђања механизма адсорпције тешких метала, коришћена је средња Гибсова слободна енергија која је процењена на основу параметара добијених фитовањем експерименталних података Ленгмировом изотермом на основу једначине [153, 154] :

$$\Delta G = -RT \ln(K_L C^0) \quad (25)$$

где је ΔG Гибсова слободна енергија адсорпције, K_L – Ленгмирова равнотежна константа (dm^3/mol), C^0 активност воде у стандардним условима ($55,5 \text{ dm}^3/\text{mol}$), R универзална гасна константа, T температура.

За адсорпцију на површини немодификованог CC узорка, процењене вредности Гибсове слободне енергије адсорпције на основу једначине 25 износе: $33,1 \text{ kJ/mol}$, $35,2 \text{ kJ/mol}$, и $34,9 \text{ kJ/mol}$ за атоме цинка, кадмијума и живе.

Сличне вредности се добијају и за допиране и за кодопиране узорке – вредности Гибсове слободне енергије адсорпције не прелазе 36 kJ/mol, независно од структуре површине и врсте адсорбата.

Према овим вредностима, интеракција метала са испитиваним површинама се по механизму класификује као физисорпција [107]. Са друге стране, *DFT* прорачунима је показано да јачина везе расте на адсорпционим местима која садрже дефект (N, S допант). Овакав резултат указује да адсорпција тешких метала има и делимично хемијски карактер – хемисорпција, који се испољава на површини узорака које садрже дефекте.

4.3.6. Статистичка анализа

Резултати непараметријског χ^2 теста за моделе адсорпционе кинетике и адсорпционих изотерми приказани су у табелама 17 и 18. Виша вредност параметра R^2 и нижа вредност параметра χ^2 указују на добро фитовање тј. добро слагање експерименталних података са теоријским моделима и малу разлику између експерименталне и теоријске q_t вредности. Поредићи добијене вредности χ^2 са претходно израчунатим вредностима R^2 потврђују слагање са примењеним моделима и запажањима која су претходно објашњена у делу адсорпциона кинетика (4.3.3.) и адсорпционе изотерме (4.3.4.)

Табела 17. Резултати непараметријског χ^2 теста за примењене кинетичке моделе

Узорци	Тешки метали	Псеудо први ред	Псеудо други ред	Елових модел	Модел унутарчестичне дифузије
CC	Zn	0,065	0,026	0,016	0,835
	Cd	0,021	0,009	0,012	0,806
	Hg	0,047	0,023	0,025	0,829
CCN ₁	Zn	0,075	0,028	0,016	0,833
	Cd	0,026	0,010	0,012	0,803
	Hg	0,030	0,009	0,037	0,753
CCN ₂	Zn	0,305	0,199	0,065	0,885
	Cd	0,150	0,099	0,034	0,878
	Hg	0,162	0,094	0,033	0,978
CCN ₃	Zn	0,074	0,037	0,013	0,846
	Cd	0,028	0,013	0,014	0,766
	Hg	0,032	0,012	0,024	0,767
CCNS ₁	Zn	0,046	0,026	0,002	0,943
	Cd	0,022	0,021	0,028	0,775
	Hg	0,233	0,081	0,063	0,817
CCNS ₂	Zn	0,004	0,003	0,004	0,764
	Cd	0,002	0,007	0,025	0,575
	Hg	0,548	0,105	0,237	0,809
CCNS ₃	Zn	0,002	0,005	0,019	0,870
	Cd	0,002	0,005	0,019	0,881
	Hg	0,135	0,019	0,371	0,711

Табела 18. Резултати непараметријског χ^2 теста за примењене моделе адсорпционих изотерми

Узорци	Тешки метали	Ленгмир модел	Фројндлих модел	Темкин модел	Сипс модел
<i>CC</i>	Zn	0,136	0,945	0,337	0,133
	Cd	0,159	0,102	0,257	0,154
	Hg	0,967	0,640	7,294	0,960
<i>CCN₁</i>	Zn	0,003	2,230	1,217	0,002
	Cd	0,026	0,017	0,020	0,026
	Hg	0,488	0,456	8,055	0,486
<i>CCN₂</i>	Zn	0,149	5,030	2,612	0,216
	Cd	0,494	0,329	0,542	0,493
	Hg	0,359	0,495	5,810	0,378
<i>CCN₃</i>	Zn	0,074	2,913	2,230	0,471
	Cd	0,192	0,127	0,149	0,191
	Hg	4,668	3,107	9,940	4,661
<i>CCNS₁</i>	Zn	1,16	5,129	2,605	0,590
	Cd	3,175	2,129	7,847	2,962
	Hg	0,079	0,207	6,737	0,092
<i>CCNS₂</i>	Zn	4,582	5,062	21,443	10,661
	Cd	4,019	2,676	40,025	19,715
	Hg	3,819	2,621	50,323	18,022
<i>CCNS₃</i>	Zn	0,699	0,818	24,112	3,711
	Cd	2,206	1,465	46,175	22,762
	Hg	5,786	3,846	57,684	36,383

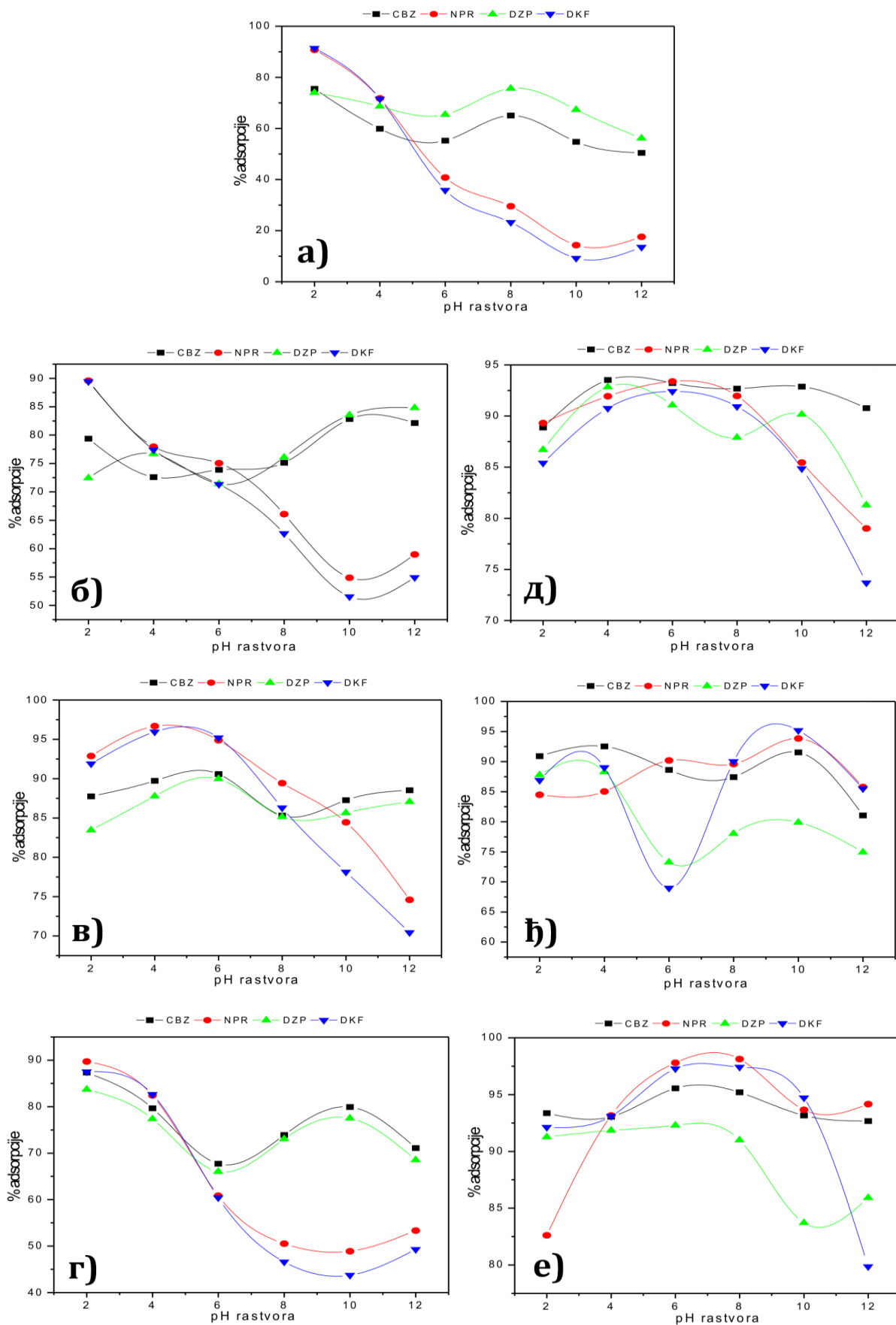
4.4. Адсорпција фармацеутика

4.4.1. Испитивање зависности адсорпције од рН вредности

Почетна рН вредност раствора је један од најважнијих параметара за оптимизацију адсорпционог процеса и његов утицај зависи од типа угљеничног адсорбента и циљаног фармацеутика [67, 155]. За тумачење и разумевање резултата зависности адсорпције од рН вредности, битан параметар је рКа вредност анализата (Табела 5). Литературне рКа вредности за испитиване фармацеутике су редом 4,14; 3,41; и 3,99 за напроксен, диазепам и диклофенак, редом [103]. Због изузетно слабе киселости амидног протона, јако је тешко експериментално одредити рКа карбамазепина те из тог разлога вредност није приказана. У раствору чија је рН вредност нижа од рКа ($pH < pK_a$) напроксен и диклофенак, с обзиром да су киселине, присутне су у неутралном облику, диазепам, као база је позитивно наелектрисан. Са друге стране уколико је рН вредност раствора виша од рКа вредности ($pH > pK_a$), диазепам је неутралан, док су напроксен и диклофенак негативно наелектрисани односно присутни у анјонском облику. Карбамазепин је у целој испитиваној рН области (2-12) неутралан. рН вредност раствора такође утиче и на наелектрисање површине адсорбента, и у вези је са тачком нултог наелектрисања (pH_{pzc}) на следећи начин: у раствору где је $pH = pH_{pzc}$ површина адсорбента је неутрална. У раствору где је $pH > pH_{pzc}$ површина адсорбента је негативно наелектрисана, функционалне групе на површини су депротонване и фаворизирана је адсорпција катјонских врста. У случају када је рН раствора мања од тачке нултог наелектрисања ($pH < pH_{pzc}$), површина адсорбента је позитивно наелектрисана, функционалне групе присутне на површини су протонване и фаворизирана је адсорпција анјонских врста [67]. На слици 27 приказан је график зависности ефикасности адсорпције од рН вредности за допирание и кодопирание узорке. У испитаном рН опсегу (2-12), ефикасност немодификованог угљеничног криогела за адсорпцију карбамазепина и диазепама варира у опсегу од 50-75% (слика 27а) и показује највећу ефикасност адсорпције на рН вредности 2 (75%) и 8 (око 70%). Ефикасност немодификованог криогела за адсорпцију напроксена и диклофенака је највећа на рН вредности 2 (90%) и опада са повећањем рН вредности. На основу добијених резултата оптимална рН вредност која је одабрана за адсорпцију анализа на немодификованом криогелу је 4. Узимајући у обзир киселинске константе фармацеутика и pH_{pzc} вредности, на оптималној $pH=4$, површина адсорбента је позитивно наелектрисана док су карбамазепин и диазепам присутни у неутралном облику, напроксен и диклофенак су већински неутрални а мањим делом негативно наелектрисани због чега је адсорпција повољна.

На слици 27б-27г приказане су криве рН зависности допираних угљеничних криогелова. Највећа ефикасност адсорпције за све фармацеутике добијена је за узорак CCN_1 , од 70-90% у рН опсегу 2-4; за CCN_2 највећа ефикасност већа од 90% у рН опсегу 4-6; и за CCN_3 највећа добијена ефикасност од 75-90 % у рН опсегу 2-4. Стога, изабрана оптимална рН вредност за адсорпцију на допирание узорке је: рН 3-4 за узорак CCN_1 и CCN_3 ; и рН 4-6 за узорак CCN_2 . На примењеном рН опсегу 3-4, површина адсорбената је позитивно наелектрисана, карбамазепин, напроксен и диклофенак су присутни у неутралном облику док је диазепам делимично присутан и у неутралном и у катјонском облику. На рН опсегу 4-6, површина адсорбента је такође позитивно наелектрисана, карбамазепин и диазепам неутрални док су напроксен и диклофенак негативно наелектрисани. Из наведених разлога адсорпција на одабраном рН је такође повољна.

На слици 27д-27е приказана је зависност од рН за кодопирани криогелове. Као у случају допираних узорака ефикасност адсорпције фармацеутика расте у рН опсегу 2-4 и тако фаворизујући адсорпцију на позитивно наелектрисаним површинама узорака $CCNS_1$ и $CCNS_2$. На рН опсегу 2-4 површина адсорбената је позитивно наелектрисана, карбамазепин, напроксен и диклофенак неутрални због чега је адсорпција повољна. Са друге стране, узорак $CCNS_3$ показује највећу ефикасност адсорпције у опсегу 6-8 која је близу pH_{pzc} , односно неутралне површине, где је адсорпција повољна. На наведеној рН вредности, карбамазепин и диазепам су присутни у неутралном облику док су напроксен и диклофенак негативно наелектрисани, због чега је адсорпција на одабраном рН повољна.



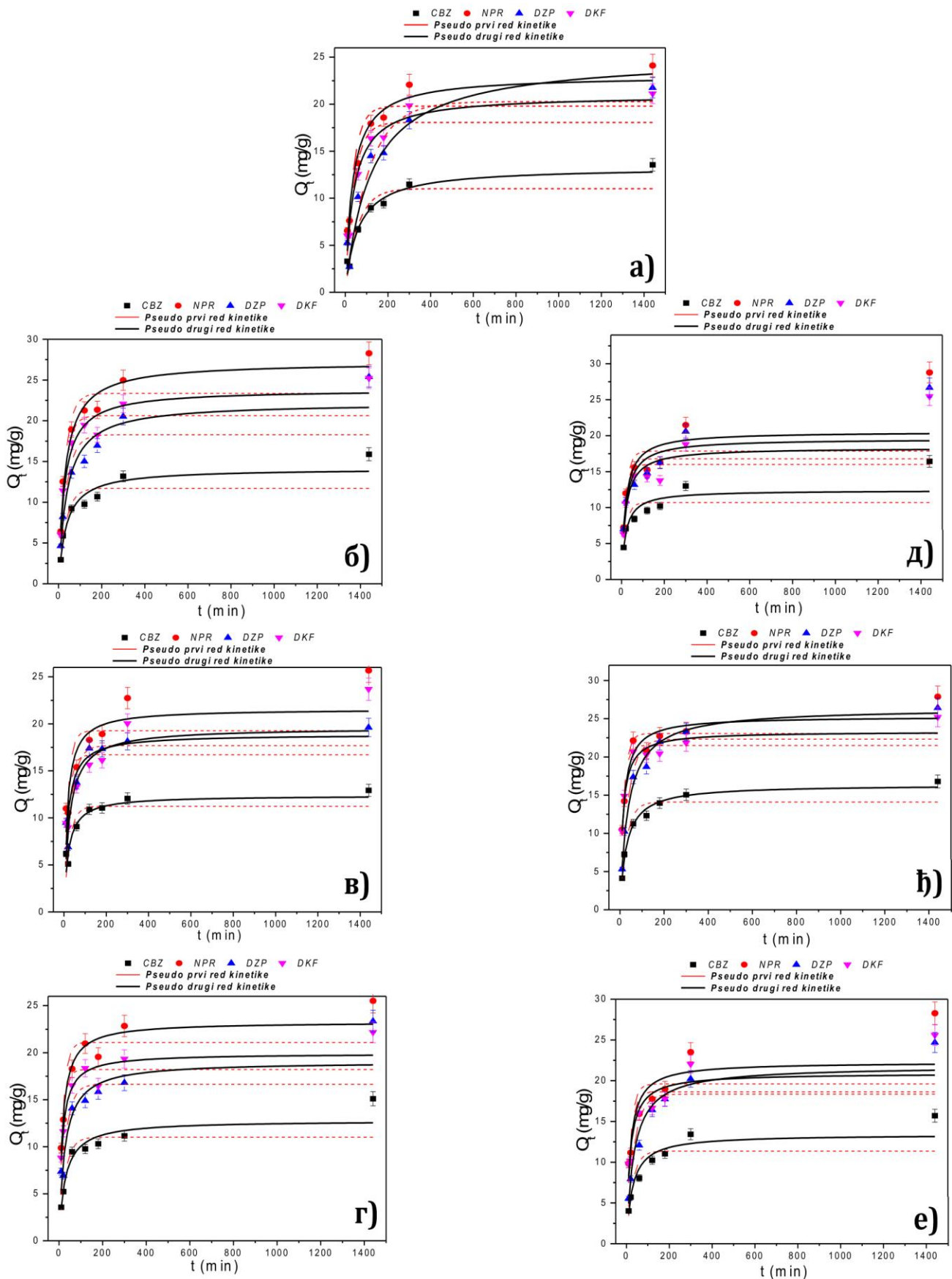
Слика 27. Зависност адсорпције фармацеутика од почетне рН вредности раствора за а) немодификован СС б) CCN₁, в) CCN₂, г) CCN₃, д) CCNS₁, ж) CCNS₂, е) CCNS₃

4.4.2. Испитивање кинетике адсорпције

Кинетика адсорпције је испитана коришћењем четири теоријска модела: псеудо први ред, псеудо други ред, Елових модел, и модел унутарчестичне дифузије. На слици 28 су приказани резултати слагања експерименталних података адсорпције фармацеутика са псеудо првим и псеудо другим редом кинетике за све испитане узорке. Оно што се може запазити, за све узорке у првом сату адсорпције, примећује се нагло повећање адсорпционих капацитета, затим адсорпција успорава све до 24 h када се постиже равнотежно стање. Релативно дуже време које је потребно да би се успоставило равнотежно стање је због отежане дифузије кроз порозне матрице релативно великих молекула фармацеутика, до активног места везивања на површини адсорбента [67]. У табели 19 приказани су добијени кинетички параметри за псеудо први и псеудо други ред адсорпције. Израчунате високе вредности корелационог коефицијента ($R^2 > 0,99$) за све узорке, може се закључити да адсорпцију фармацеутика на допирани и кодопирани узорке најбоље објашњава псеудо други ред кинетике. Такође, добро слагање између $q_{e_{calc}}$ и $q_{e_{exp}}$ потврђује најбоље слагање експерименталних вредности са псеудо другим редом кинетике. Такође, из добијених параметара се може приметити да константа брзине псеудо другог реда има ниже вредности за адсорпцију на допираним и кодопираним узорцима у поређењу са немодификованим криогелом, осим у случају адсорпције карбамазепина и диклофенака на узорку CCN_2 (табела 19). Ова појава спорије адсорпције на допираним и кодопираним узорцима је неочекивана имајући у виду високу специфичну површину и већу величину пора CCN_2 узорка. Такође, иако допирани и кодопирани узорци показују високе вредности адсорпционих капацитета у односу на немодификован криогел, они се не повећавају пропорционално са повећањем специфичне површине. Највећа вредност константе брзине k_2 је добијена за адсорпцију диклофенака на CC , CCN_3 и $CCNS_1$ узорке, и за адсорпцију карбамазепина следећим редоследом CCN_1 , CCN_2 , $CCNS_2$ и $CCNS_3$, што значи да се ови анализи први адсорбују на површину адсорбента. Константа брзине за адсорпцију диазепама има најнижу вредност што значи да се диазепам последњи адсорбује.

Табела 19. Параметри кинетике за адсорпцију фармацеутика на немодификованом криогелу (CC), допираним криогеловима (CCN₁-CCN₃) и кодопираним криогеловима (CCNS₁-CCNS₃) добијени моделима псеудо првог реда и псеудо другог реда кинетике

Узорци	Фармацеутици	Псеудо први ред			Псеудо други ред			Q _e експ, mg/g
		R ²	k ₁ , min ⁻¹	q _e изр, mg/g	R ²	k ₂ , g mg min ⁻¹	q _e calc, mg/g	
CC	CBZ	0,9684	0,0056	10,54	0,9987	0,00104	14,16	13,56
	NPR	0,9777	0,0072	17,66	0,9996	0,00110	24,81	24,11
	DZP	0,9521	0,0056	17,63	0,9953	0,00051	23,04	21,75
	DKF	0,9569	0,0083	15,90	0,9995	0,00111	21,74	21,12
CCN ₁	CBZ	0,9321	0,0047	11,20	0,9980	0,00096	16,50	15,90
	NPR	0,9004	0,0057	17,30	0,9994	0,00084	28,99	28,27
	DZP	0,9540	0,0046	18,62	0,9980	0,00054	26,52	25,40
	DKF	0,8395	0,0053	14,76	0,9989	0,00094	25,84	25,23
CCN ₂	CBZ	0,9337	0,0073	6,89	0,9998	0,00295	13,16	12,93
	NPR	0,9759	0,0054	15,58	0,9988	0,00091	26,32	25,68
	DZP	0,8332	0,0073	9,81	0,9997	0,00208	19,61	19,62
	DKF	0,9696	0,0046	15,01	0,9976	0,00077	24,45	23,69
CCN ₃	CBZ	0,7598	0,0033	9,30	0,9960	0,00100	15,62	15,11
	NPR	0,8448	0,0054	12,76	0,9992	0,00125	25,97	25,51
	DZP	0,7708	0,0031	14,29	0,9949	0,00062	24,15	23,35
	DKF	0,7280	0,0045	10,19	0,9986	0,00137	22,57	22,17
CCNS ₁	CBZ	0,9534	0,0038	10,98	0,9953	0,00085	17,06	16,43
	NPR	0,8752	0,0030	19,08	0,9912	0,00041	30,03	28,79
	DZP	0,9590	0,0036	8,11	0,9943	0,00048	27,86	26,68
	DKF	0,8076	0,0029	16,45	0,9989	0,00046	26,60	25,47
CCNS ₂	CBZ	0,9355	0,0065	10,40	0,9998	0,00159	17,18	16,79
	NPR	0,6575	0,0040	12,41	0,9987	0,00107	28,33	27,88
	DZP	0,9124	0,0063	17,14	0,9998	0,00088	27,17	26,42
	DKF	0,6474	0,0041	9,94	0,9991	0,00143	25,58	25,21
CCNS ₃	CBZ	0,9852	0,0053	11,27	0,9986	0,00108	16,26	15,71
	NPR	0,9716	0,0044	18,23	0,9972	0,00060	29,24	28,27
	DZP	0,9611	0,0049	17,76	0,9989	0,00063	25,64	24,70
	DKF	0,9443	0,0048	15,81	0,9978	0,00078	26,32	25,59



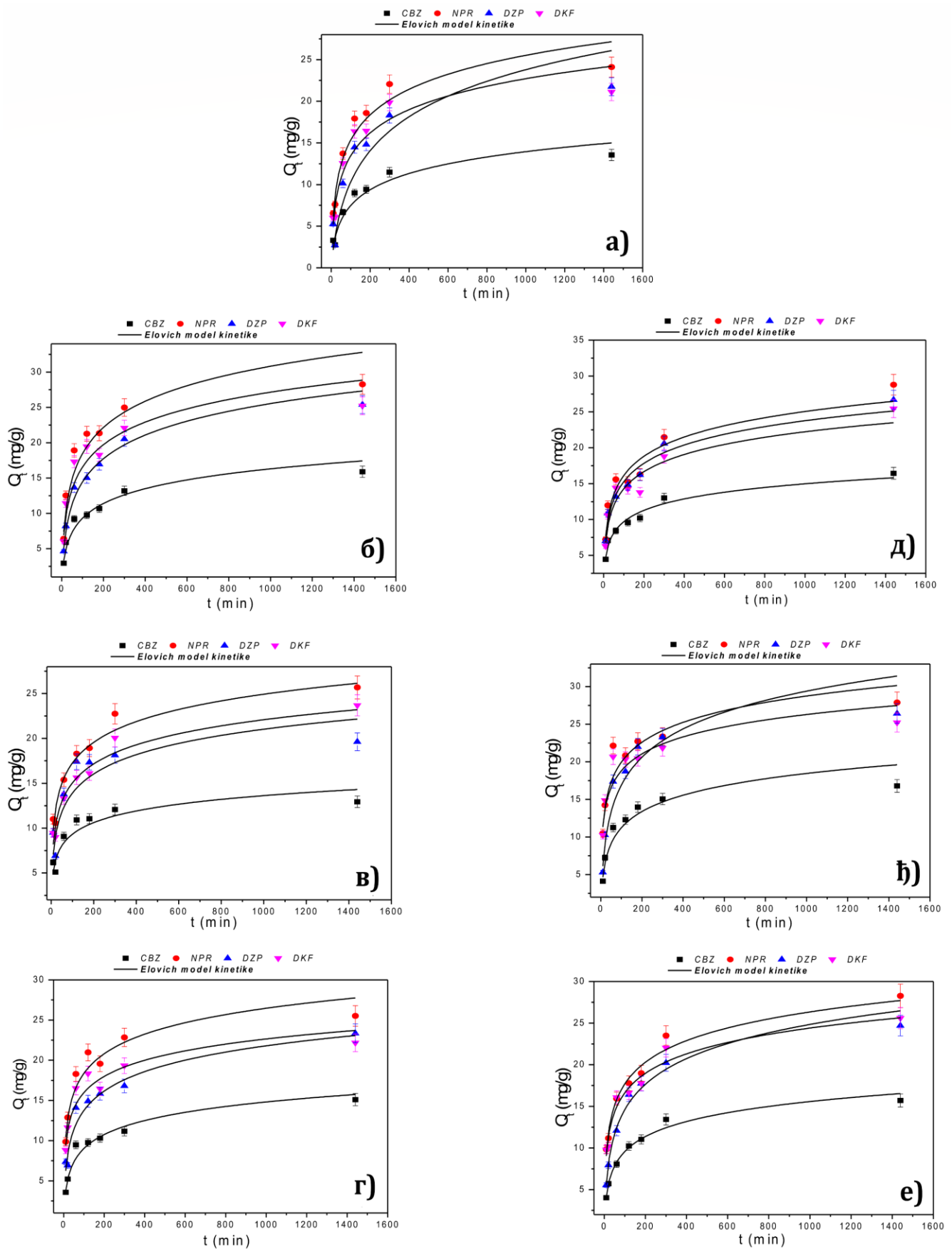
Слика 28. Експериментални подаци одређивања кинетике адсорпције фармацеутика на а) немодификованом CC , б) CCN_1 , в) CCN_2 , г) CCN_3 , д) $CCNS_1$, ђ) $CCNS_2$, е) $CCNS_3$ фитовани псеудо првим и псеудо другим моделом адсорпције

Параметри кинетике за Елових и модел унутарчестичне дифузије приказани су у табели 20, а графици фитовања на сликама 29 и 30. Добијене ниже R^2 вредности за све узорке, које се налазе у опсегу 0,5321-0,8436 за модел унутарчестичне дифузије указују на то да овај модел не описује довољно добро адсорпцију фармацеутика. То такође значи да иако унутарчестична дифузија не може утицати на адсорпцију фармацеутика, спољашњи трансфер масе може имати важну улогу у процесу адсорпције [67, 142]. На слици 32 су приказани графици линеарне зависности добијени фитовањем модела унутарчестичне дифузије. Са графика се може уочити да ниједна линија фитовања овим моделом не пролази кроз нулу што указује да унутарчестични модел није једини корак који контролише брзину адсорпције, постоји и гранични слој отпора између адсорбента и адсорбата [67].

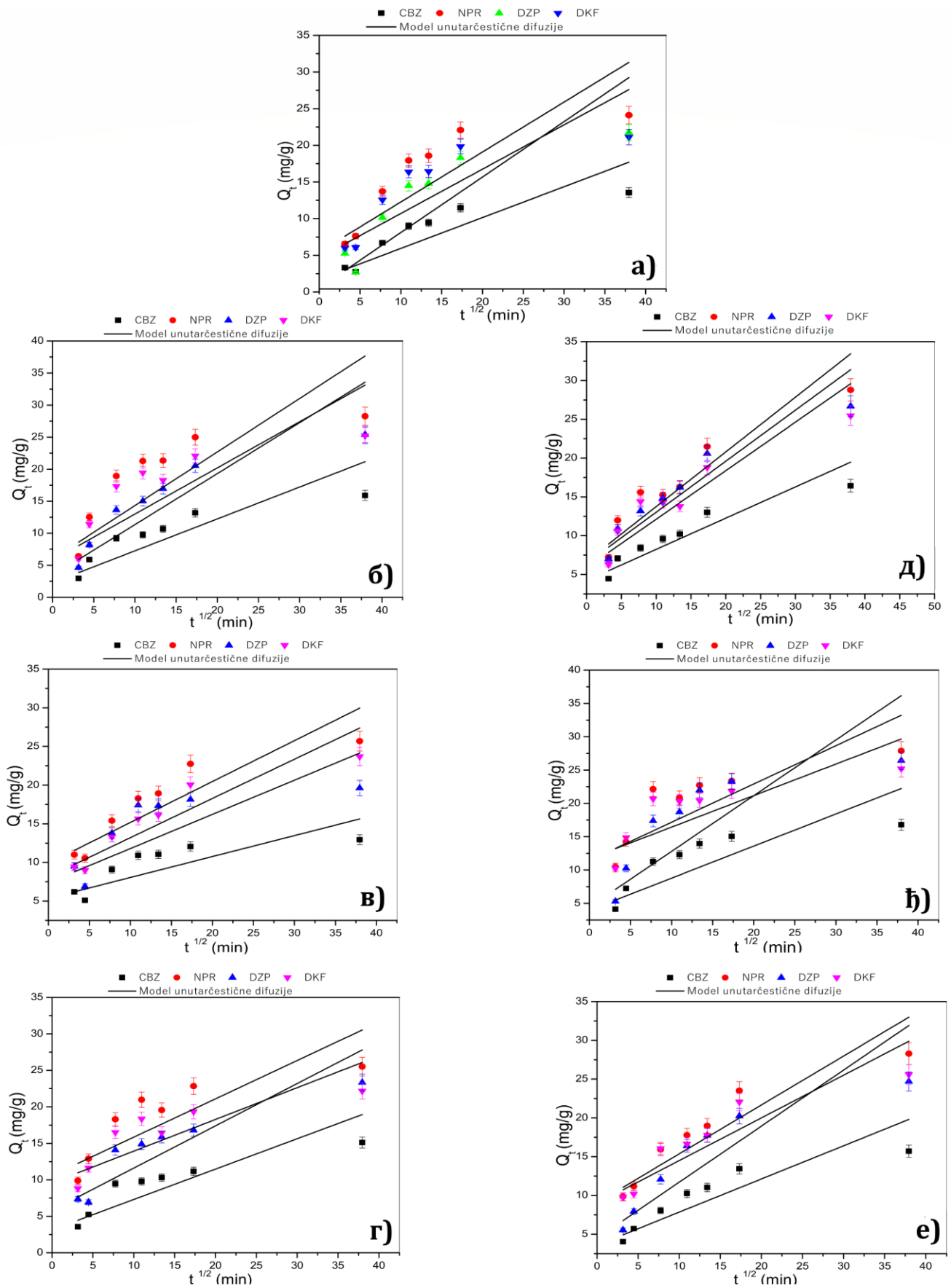
Вредности корелационог коефицијента за Елових модел налазе су у опсегу 0,8212-0,9809 што указује на добро слагање са овим моделом али ниже од псеудо другог модела. Почетна брзина адсорпције α , се израчунава помоћу овог модела и користи се за процену брзине адсорпције. Висока вредност α за допирание и кодопирание узорке у поређењу са немодификованим криогелом указују да је адсорпција бржа за допирание и кодопирание узорке [67].

Табела 20. Параметри кинетике за адсорпцију фармацутика на немодификованом криогелу (CC), допираним криогеловима (CCN₁-CCN₃) и кодопираним криогеловима (CCNS₁-CCNS₃) добијени моделима Елових и унутарчестичне дифузије

Узорци	Фармацеутици	Елових модел			Модел унутарчестичне дифузије		
		R ²	$\alpha, \text{mg/g min}$	$\beta, \text{g/mg}$	R ²	$K_{diff}, \text{mg/g min}^{1/2}$	C, mg/g
CC	CBZ	0,8658	0,352	0,345	0,7299	0,421	1,731
	NPR	0,9524	1,327	0,223	0,7217	0,681	5,461
	DZP	0,7301	0,255	0,156	0,6124	0,756	0,546
	DKF	0,9048	1,057	0,245	0,6846	0,605	4,657
CCN ₁	CBZ	0,9538	0,602	0,324	0,7294	0,497	2,281
	NPR	0,9267	1,582	0,184	0,6431	0,835	5,978
	DZP	0,9788	0,885	0,204	0,7723	0,795	3,397
	DKF	0,9201	1,597	0,215	0,6391	0,719	5,791
CCN ₂	CBZ	0,8121	2,694	0,534	0,5919	0,271	5,344
	NPR	0,9297	5,854	0,299	0,7791	0,529	9,892
	DZP	0,7335	2,691	0,321	0,5312	0,442	7,381
	DKF	0,9244	4,114	0,326	0,8254	0,508	8,132
CCN ₃	CBZ	0,9678	0,864	0,394	0,7556	0,417	3,136
	NPR	0,9501	6,476	0,284	0,6591	0,525	10,581
	DZP	0,9042	1,727	0,284	0,7771	0,579	5,805
	DKF	0,9297	7,167	0,345	0,6481	0,435	9,851
CCNS ₁	CBZ	0,9591	1,519	0,433	0,8181	0,402	4,217
	NPR	0,9281	2,427	0,257	0,8105	0,701	6,701
	DZP	0,9605	2,262	0,269	0,8444	0,655	6,455
	DKF	0,9081	2,112	0,286	0,7861	0,625	5,871
CCNS ₂	CBZ	0,9409	1,062	0,315	0,6458	0,481	3,397
	NPR	0,9235	7,013	0,261	0,6341	0,574	11,42
	DZP	0,9345	1,123	0,181	0,6552	0,836	4,44
	DKF	0,8925	10,529	0,307	0,5782	0,473	11,71
CCNS ₃	CBZ	0,9801	0,981	0,380	0,7897	0,427	3,573
	NPR	0,9775	4,113	0,266	0,8463	0,630	9,056
	DZP	0,9809	1,112	0,22	0,7883	0,722	4,477
	DKF	0,9497	4,585	0,295	0,7988	0,550	8,986



Слика 29. Експериментални подаци одређивања кинетике адсорпције фармацеутика на а) немодификованом CC , б) CCN_1 , в) CCN_2 , г) CCN_3 , д) $CCNS_1$, ж) $CCNS_2$, е) $CCNS_3$ и нелинеарно фитовање Елових моделом



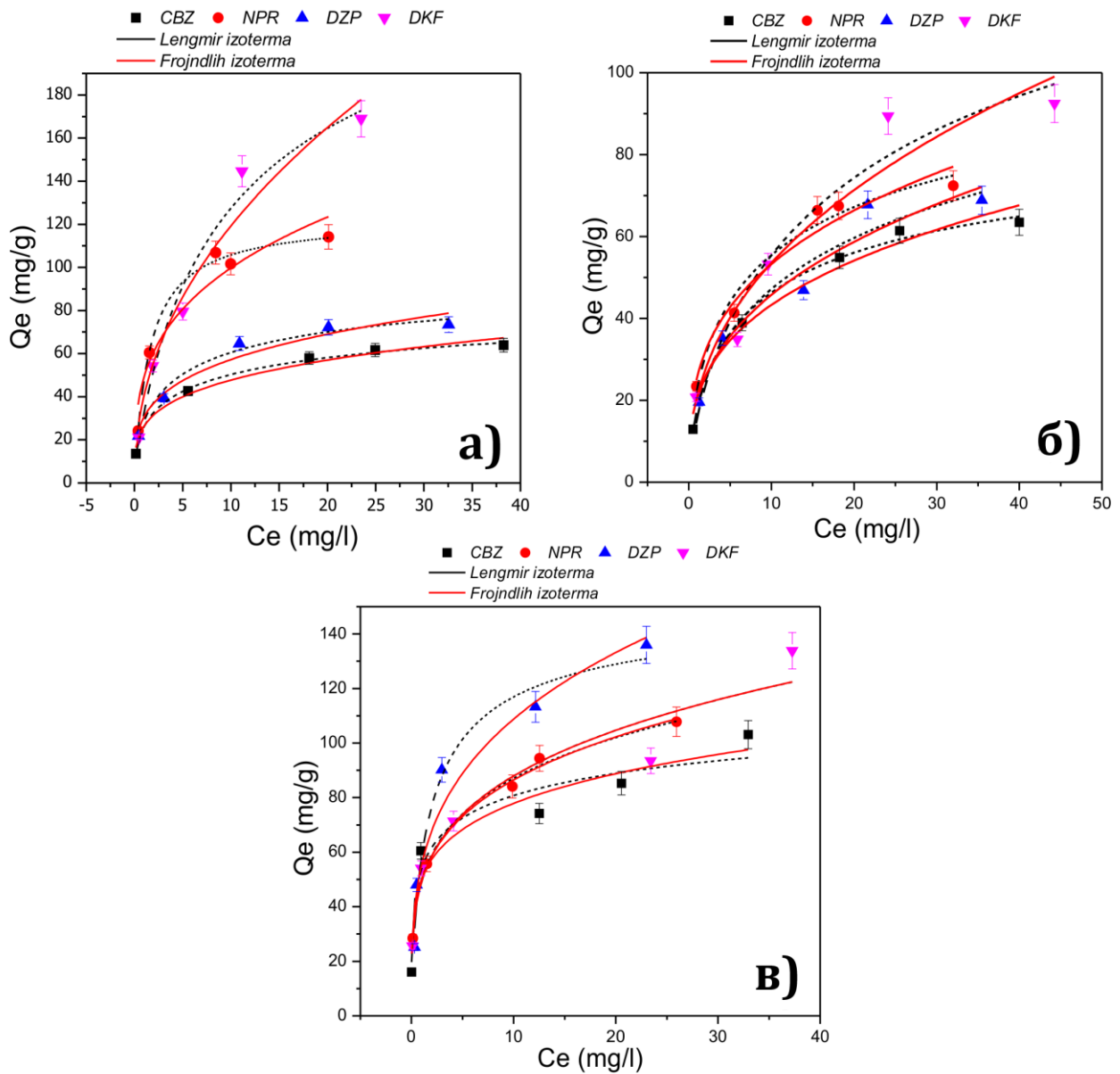
Слика 30. Експериментални подаци одређивања кинетике адсорпције фармацеутика на а) немодификованом CC , б) CCN_1 , в) CCN_2 , г) CCN_3 , д) $CCNS_1$, њ) $CCNS_2$, е) $CCNS_3$ и линеарно фитовање моделом унутарчестичне дифузије

4.4.3. Адсорпционе изотерме

Према резултатима адсорпционе кинетике узорци CCN_2 и $CCNS_3$ имају најбоље вредности параметара адсорпције стога су они узети за испитивање адсорпционих изотерми. Помоћу модела може се предвидети интерактивно понашање адсорбент – адсорбат. Израчунати параметри изотерми, Ленгмира, Фројндлиха, Темкин и Сипс-а приказани су у табелама 21 и 22. Графици фитовања су приказани на сликама 31 и 32. На основу вредности корелационог коефицијента R^2 , адсорпција карбамазепина на свим узорцима показује добро слагање са свим моделима осим $CCNS_3$ узорка где је R^2 вредност за Ленгмирову изотерму нешто нижи ($R^2=0,8896$). Напроксен код свих узорака показује најбоље слагање са Ленгмир изотермом. Адсорпција диазепама на CC и $CCNS_3$ показује најбоље слагање са Ленгмир и Темкин изотермом док CCN_2 показује боље слагање са Фројндлих изотермом. Адсорпција диклофенака на CCN_2 показује најбоље слагање са Фројндлих изотермом. Применом Ленгмировог модела израчунате су вредности максималног адсорпционог капацитета (Q_{max}). У поређењу са немодификованим криогелом, највеће Q_{max} вредности, за све испитане фармацеутике добијене су за CCN_2 и $CCNS_3$ узорке осим за диклофенак где је вредност Q_{max} већа за CC (266,28 mg/g) у односу на $Q_{max} CCN_2$ (168,92 mg/g) и $Q_{max} CCNS_3$ (237,92 mg/g). Добијени резултати су у складу са BET анализом где је специфична површина $CCNS_3$ узорка значајно већа у односу на CC узорак. Када диклофенак на површини CC и CCN_2 узорка и диазепам на површини $CCNS_3$ узорка, у почетној фази адсорпције заузму активна места, површина адсорбента постаје хетерогенија за адсорпцију осталих молекула из адсорбата што је потврђено вредношћу $1/n_F$. Добро слагање свих узорака са Сипс изотермом указује да су активна места на површини хомогена. Темкинова изотерма објашњава интеракцију адсорбента и адсорбата на основу претпоставке да енергија адсорпције није константна и да опада када дође до интеракције адсорбент – адсорбат. Ниска вредност B указује да је реакција адсорпције егзотермна и на појаву физисорпције.

Табела 21. Параметри Ленгмир и Фројндлих изотерме за CC , CCN_2 , и $CCNS_3$ узорке

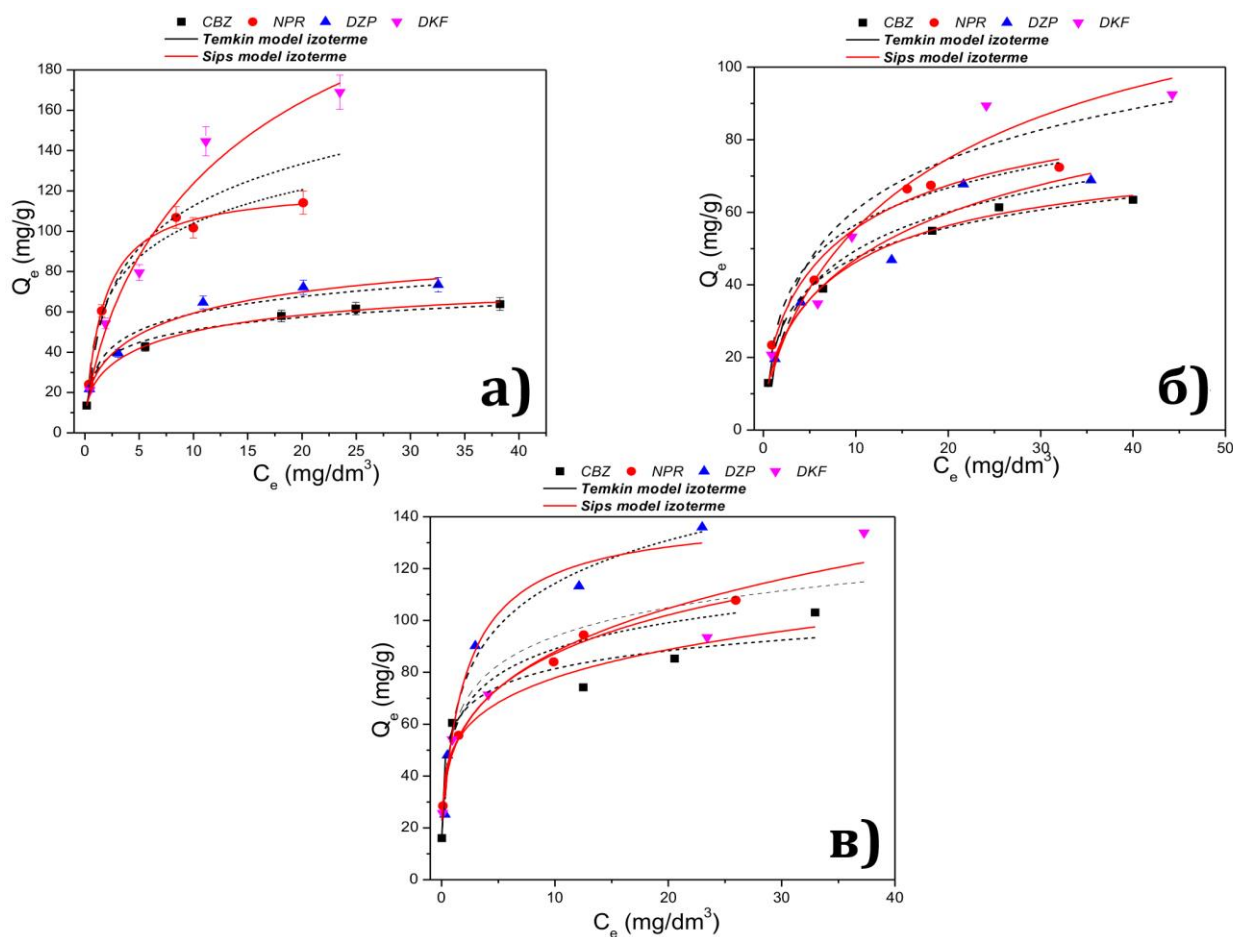
Узорци	Фармацеутици	Ленгмир изотерма			Фројндлих изотерма		
		R^2	Q_{max} mg/g	b dm ³ /mg	R^2	K_F (mg/g) (dm ³ /mg) ^{1/n}	$1/n_F$
CC	CBZ	0,9758	59,75	0,9325	0,9776	26,44	0,2567
	NPR	0,9860	114,37	1,0857	0,9014	49,28	0,3063
	DZP	0,9874	104,34	0,3254	0,9446	30,73	0,2700
	DKF	0,9860	266,28	0,1409	0,9627	40,68	0,4672
CCN ₂	CBZ	0,9910	91,28	0,2418	0,9648	20,64	0,3218
	NPR	0,9612	120,49	0,2327	0,9492	25,64	0,3176
	DZP	0,9031	152,96	0,1344	0,9297	19,98	0,3698
	DKF	0,8925	168,92	0,1007	0,9150	20,68	0,4134
CCNS ₃	CBZ	0,8896	152,97	0,5467	0,9203	50,43	0,1887
	NPR	0,9925	488,06	0,1136	0,9842	49,55	0,2418
	DZP	0,9601	153,22	0,6139	0,9345	55,55	0,2919
	DKF	0,9390	237,29	0,2726	0,9198	49,28	0,2515



Слика 31. Адсорпционе изотерме свих испитиваних фармацеутика за узорке а) CC , б) CCN_2 , в) $CCNS_3$ фитоване Ленгмировом и Фројндлиховом изотермом

Табела 22. Параметри Темкин и Сипс изотерме за *CC*, *CCN₂*, и *CCNS₃* узорке

Узорци	Аналити	Темкин изотерма			Сипс изотерма			
		R^2	A (l/g)	B (J/mol)	R^2	q_m mg/g	K	n_s
<i>CC</i>	<i>CBZ</i>	0,9881	24,702	9,343	0,9975	75,792	0,046	0,352
	<i>NPR</i>	0,9781	8,322	23,329	0,9794	122,601	0,599	0,956
	<i>DZP</i>	0,9723	10,754	12,918	0,9635	95,442	0,073	0,421
	<i>DKF</i>	0,9192	2,715	38,921	0,9630	244,443	0,069	0,732
<i>CCN₂</i>	<i>CBZ</i>	0,9850	5,292	11,970	0,9936	78,142	0,052	0,506
	<i>NPR</i>	0,9518	4,665	14,716	0,9586	87,652	0,042	0,449
	<i>DZP</i>	0,9235	2,604	15,189	0,9014	106,251	0,018	0,436
	<i>DKF</i>	0,8474	2,051	20,078	0,9015	137,956	0,029	0,604
<i>CCNS₃</i>	<i>CBZ</i>	0,9371	328,39	10,048	0,8804	1071,06	$9,28 \times 10^{-8}$	0,189
	<i>NPR</i>	0,9677	46,024	14,523	0,9901	169,817	0,007	0,253
	<i>DZP</i>	0,9811	11,806	23,957	0,9538	141,668	0,272	0,584
	<i>DKF</i>	0,8684	35,035	16,018	0,8797	2211,25	$2,69 \times 10^{-7}$	0,251



Слика 32. Адсорпционе изотерме свих испитиваних фармацеутика за узорке а) *CC*, б) *CCN₂*, в) *CCNS₃* фитоване Темкин и Сипс изотермом

У табели 23 приказане су вредности адсорпционих капацитета за уклањање фармацеутика за материјале доступним у литератури. Примећује се да $CCNS_3$ узорак има веће вредности за адсорпцију напроксена и диклофенака у односу на наведене материјале. У случају карбамазепина и диазепама, поједини материјали имају већу вредност адсорпционог капацитета у односу на $CCNS_3$ узорак. Уколико се пореде адсорпциони капацитети за уклањање карбамазепина уочава се да CCN_2 показује боље адсорптивне перформансе у односу на угљеничне наночестице и појединих узорака вишеслојних угљеничних наноцеви. Адсорпциони капацитет CCN_2 узорка за уклањање диклофенака је већи од већине материјала приказаних у табели 23. Важно је напоменути да су, као и у случају адсорпције тешких метала, адсорпциони експерименти рађени у раствору смеше фармацеутика, те да се у том случају мора имати у виду да на вредност адсорпционог капацитета утиче и конкуренција између анализата.

Табела 23. Поређење адсорпционог капацитета допираних и кодопираних криогелова са различитим угљеничним материјалима доступним у литератури

Адсорбент	Q_{max} mg/g				Референце
	<i>CBZ</i>	<i>NPR</i>	<i>DZP</i>	<i>DKF</i>	
Угљенични ксерогел	/	/	/	126,4	[156]
Угљенични ксерогел	/	/	/	80,0	[157]
Хидроксил-модификовани цирконијум/порозни угљеник нанокомполит	186,21	/	/	/	[158]
Магнетне угљеничне наночестице	65,0	/	/	/	[159]
Мезопорозни активни угљеник/угљеничне наноцеви	224,6	/	/	/	[160]
Порозни активни угљеник из биомасе	/	158-176	/	/	[161]
Порозни активни угљеник из биомасе	/	167	/	/	[162]
Хитозаном модификована отпадна гума	/	2,3	/	17,7	[163]
Мезопорозни угљеник	/	286,0	/	/	[164]
Порозни активни угљеник пореклом од семена кајсије	/	/	/	5,4	[165]
Мезопорозни угљеник	/	/	/	411,8	[166]
Порозни активни угљеник	/	/	287,3	/	[167]
Нановлакна са TiO_2	/	/	20	/	[168]
Вишеслојне угљеничне наноцеви	26-243	/	/	35-209	[169]

4.4.4. Механизам адсорпције фармацеутика

За испитивање природе адсорпционог процеса, односно механизма адсорпције, коришћена је Дубинин – Радушкевич адсорпциона изотерма приказана једначином (17). За дефинисање механизма адсорпције израчуната је енергија адсорпције E и резултати су приказани у табели 24.

Табела 24. Параметри Дубинин – Радушкевич адсорпционе изотерме

Узорци	Фармацеутици	Дубинин – Радушкевич изотерма (Д-Р)		
		R^2	q_m (mg/g)	$ E $ (kJ/mol)
CC	CBZ	0,9779	56,68	2,89
	NPR	0,9815	107,18	2,24
	DZP	0,7995	60,82	2,24
	DKF	0,7983	108,70	1,58
CCN ₂	CBZ	0,9238	54,21	1,58
	NPR	0,8202	61,74	1,29
	DZP	0,8113	55,70	1,10
	DKF	0,6379	64,18	1,29
CCNS ₃	CBZ	0,9421	80,40	7,07
	NPR	0,8265	84,77	3,54
	DZP	0,9679	114,27	2,24
	DKF	0,7695	86,67	3,54

Високе вредности R^2 осим за адсорпцију DZP, DKF на CC узорак и адсорпцију DKF на узорак CCN₂ (вредности R^2 су нешто ниже) показују добро слагање експерименталних резултата са Дубинин-Радушкевич изотермом. Ако се пореде добијене вредности адсорпционе енергије (E , kJ/mol), за испитане узорке уочава се да се крећу у опсегу од 1,1 kJ/mol за адсорпцију диазепама на CCN₂ узорку, до 7,07 kJ/mol за адсорпцију карбамазепина на CCNS₃ узорку. С обзиром да су вредности енергија адсорпције за све испитане узорке и све анализе мање од 8 kJ/mol, може се закључити да је највероватнији механизам адсорпције фармацеутика физисорпција [170]. Физисорпција подразумева успостављање слабих електростатичких интеракција попут Ван дер Валсових, π - π интеракција, јон-дипол, и дипол-дипол интеракција. Како физисорпција зависи од карактеристика адсорбата, понашање фармацеутика у раствору, на оптималној рН вредности адсорпције (описане у поглављу 4.4.1) је од круцијалног значаја за предвиђање адсорпционог механизма. У зависности од наелектрисања на фармацеутика на оптималној рН вредности, долази до успостављања електростатичких интеракција са наелектрисаном површином адсорбента.

4.4.5. Статистичка анализа

Резултати непараметријског χ^2 теста за експерименте кинетике приказани су у табели 25. Висока вредност параметра R^2 и ниска χ^2 вредност указују на добро фитовање тј добро слагање експерименталних података са теоријским моделима и малу разлику између експерименталне и теоријске q_t вредности. Ниске χ^2 вредности за модел псеудо другог реда и претходно израчунате високе R^2 ($R^2 > 0,99$) потврђују најбоље слагање експерименталних вредности са псеудо другим моделом кинетике.

Резултати χ^2 теста за експерименте адсорпционих изотерми приказани су у табели 26. За *CC* узорак добијена је ниска вредност параметра χ^2 у односу на Фројндлих и Темкин изотерму за адсорпцију свих фармацеутика. За *CCN₂* узорак фитовање Сипс моделом има најмању грешку за адсорпцију карбамазепина и напроксена док за адсорпцију диазепама и диклофенака слагање са Фројндлих моделом показује најмању грешку. За *CCNS₃* узорак најмања χ^2 вредност је добијена код Темкин модела за адсорпцију карбамазепина и диазепама док је за напроксен и диклофенак најмања χ^2 вредност добијена за Фројндлих модел.

Табела 25. Резултати непараметријског χ^2 теста за примењене кинетичке моделе

Узорци	Фармацеутици	Псеудо први ред	Псеудо други ред	Елових модел	Модел унутарчестичне дифузије
<i>CC</i>	<i>CBZ</i>	0,87	0,025	17,50	35,21
	<i>NPR</i>	2,36	0,020	4,76	27,87
	<i>DZP</i>	0,96	0,072	52,49	75,37
	<i>DKF</i>	1,71	0,018	10,05	33,31
<i>CCN₁</i>	<i>CBZ</i>	1,97	0,022	6,43	37,69
	<i>NPR</i>	6,96	0,018	9,09	44,27
	<i>DZP</i>	2,47	0,047	2,88	30,76
	<i>DKF</i>	7,43	0,014	9,15	41,61
<i>CCN₂</i>	<i>CBZ</i>	5,29	0,004	10,18	22,20
	<i>NPR</i>	6,55	0,016	3,10	9,75
	<i>DZP</i>	9,81	0,000	18,43	32,43
	<i>DKF</i>	5,02	0,024	3,62	8,33
<i>CCN₃</i>	<i>CBZ</i>	3,63	0,017	3,26	24,75
	<i>NPR</i>	12,74	0,008	2,49	17,09
	<i>DZP</i>	5,74	0,027	7,30	16,99
	<i>DKF</i>	14,08	0,007	3,22	16,10
<i>CCNS₁</i>	<i>CBZ</i>	2,71	0,023	2,88	12,92
	<i>NPR</i>	4,94	0,051	5,94	14,41
	<i>DZP</i>	42,52	0,050	2,81	11,20
	<i>DKF</i>	4,95	0,048	7,22	16,95
<i>CCNS₂</i>	<i>CBZ</i>	3,93	0,009	6,66	39,93
	<i>NPR</i>	19,28	0,007	4,00	19,21
	<i>DZP</i>	5,02	0,021	9,39	49,50
	<i>DKF</i>	23,46	0,005	4,79	18,80
<i>CCNS₃</i>	<i>CBZ</i>	1,75	0,019	0,81	18,84
	<i>NPR</i>	5,53	0,032	1,18	8,08
	<i>DZP</i>	2,71	0,034	0,98	23,00
	<i>DKF</i>	6,05	0,020	2,51	9,94

Табела 26. Резултати непараметријског χ^2 теста за примењене моделе адсорпционих изотерми

Узорци	Фармацеутици	Ленгмир модел	Фројндлих модел	Темкин модел	Сипс модел
CC	CBZ	2,33	10,01	5,17	1,06
	NPR	15,48	136,68	31,82	15,40
	DZP	19,04	28,79	19,52	13,97
	DKF	149,36	180,31	308,39	141,14
CCN ₂	CBZ	3,97	15,50	6,61	2,82
	NPR	21,57	22,48	21,29	18,32
	DZP	43,49	31,56	34,33	43,10
	DKF	110,26	87,53	157,43	101,50
CCNS ₃	CBZ	119,45	86,20	67,98	129,30
	NPR	7,62	5,93	32,87	7,79
	DZP	83,34	136,46	39,38	96,17
	DKF	201,57	134,22	219,88	201,35

4.5. Десорпција и поновна употреба адсорбената

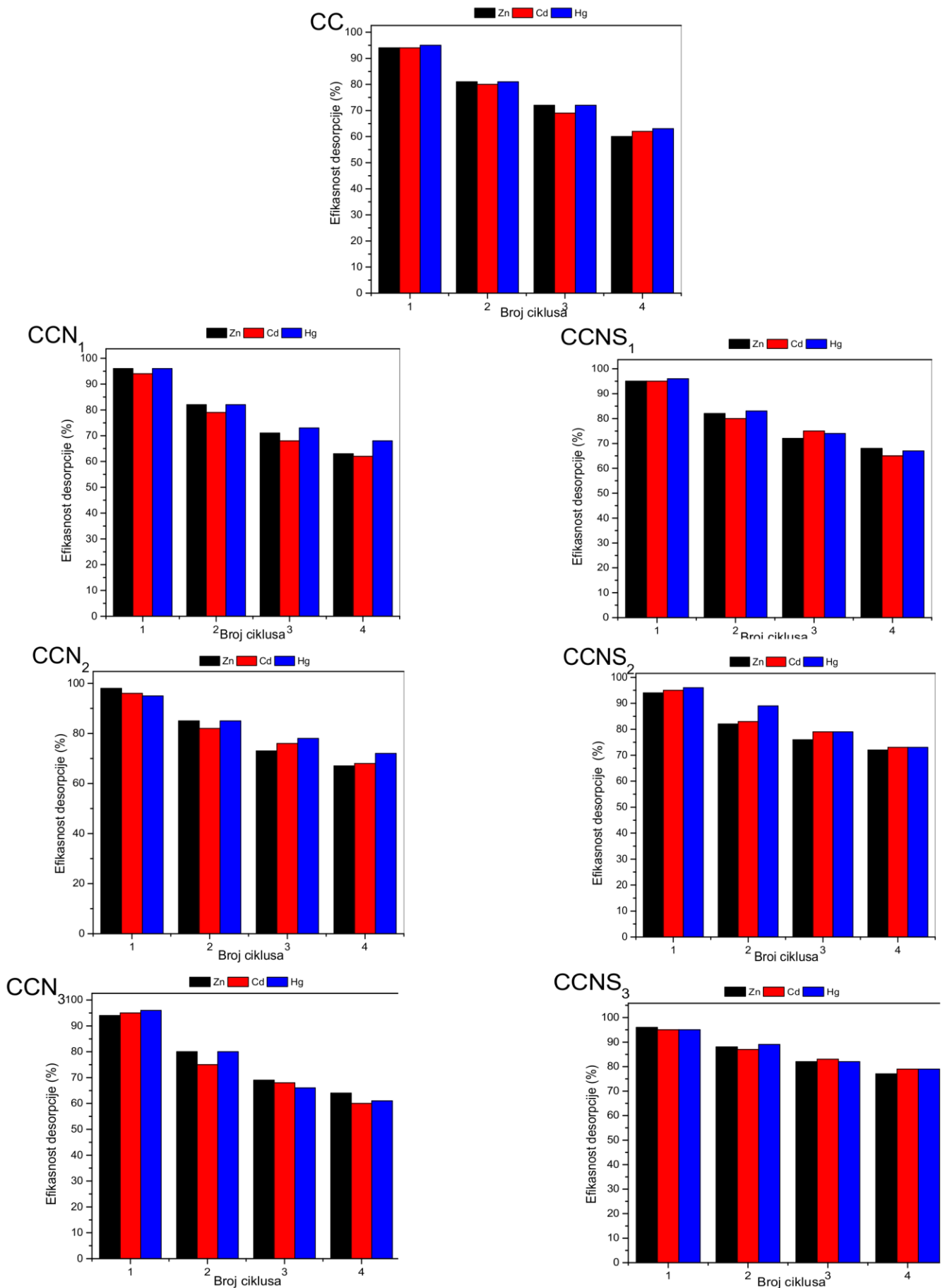
4.5.1. Десорпција и поновна употреба након адсорпције тешких метала

Резултати десорпције тешких метала и поновне употребе адсорбенаса приказани су на сликама 33 и 34. Експерименти су рађени у четири адсорпционо – десорпционих циклуса. Након првог циклуса десорпције, сви узорци су показали висок степен десорпције, више од 94% за сва три метала. У другом и трећем циклусу, успешност десорпције опада за 7-20% код свих узорака за сва три метала. Након четвртог циклуса, десорпција цинка у узорку CC је опала за 34% у односу на први циклус, код допираних узорака за 30-32%, а код кодопираних узорака 20-27%. С обзиром да је ефикасност десорпције након четвртог циклуса више од 62% за немодификован CC и допиране узорке, док код CCNS₃ узорка износи око 79% резултати указују да испитани узорци показују задовољавајућу способност регенерације.

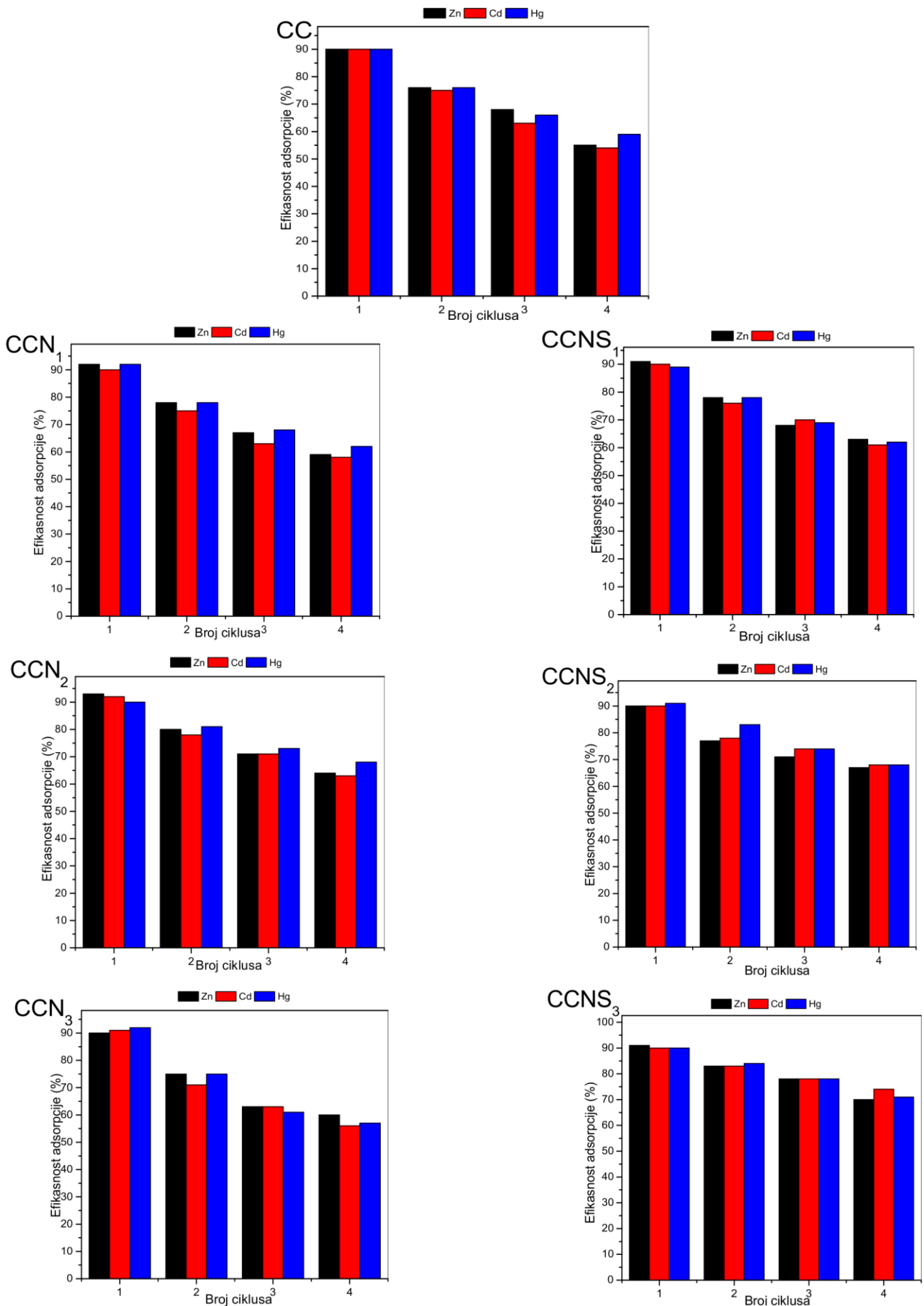
Експерименти поновне адсорпције, тј. поновне употребе регенерисаних адсорбената показали су да сви узорци након првог адсорпционог циклуса адсорбују око 90% тешких метала. Након другог и трећег циклуса, успешност адсорпције за цинк опада у опсегу од 20-26%; за кадмијум, од 12% (за CCNS₃ узорак) до 27% за CC и CCN₁ узорак; за живу, од 13% за CCNS₃ узорак до 29% за CCN₃ узорак.

Након последњег, четвртог циклуса, ефикасност поновне адсорпције цинка за немодификован CC је 55%, за допиране узорке од 59-64% док за кодопиране узорке од 63-70%; адсорпција кадмијума за немодификован CC је 54%, за допиране узорке од 53-63% док за кодопиране узорке од 61-74%; адсорпција живе за немодификован CC је 59%, за допиране узорке од 52-68% док за кодопиране узорке од 62-71%.

Добијени резултати регенерације и поновне употребе показали су да сви адсорбенти показују задовољавајући степен регенерације и поновне употребе, док допирани и кодопирани узорци показују нешто боље регенеративне способности у односу на немодификован CC узорак.



Слика 33. Ефикасност десорпције Zn, Cd и Hg са узорка CC, CCN и CCNS

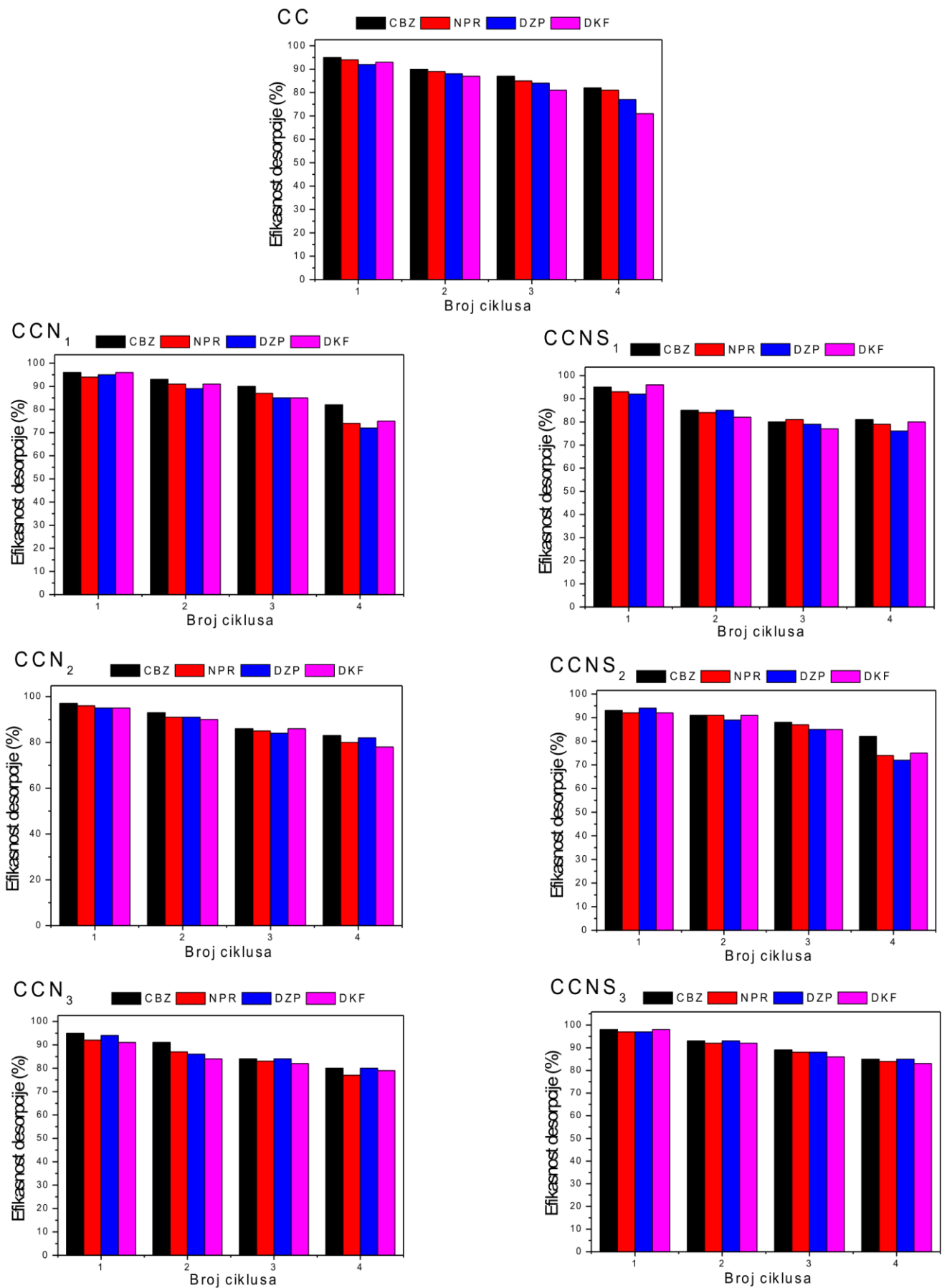


Слика 34. Ефикасност поновне адсорпције Zn, Cd и Hg на регенерисаним узорцима **CC**, **CCN** и **CCNS**

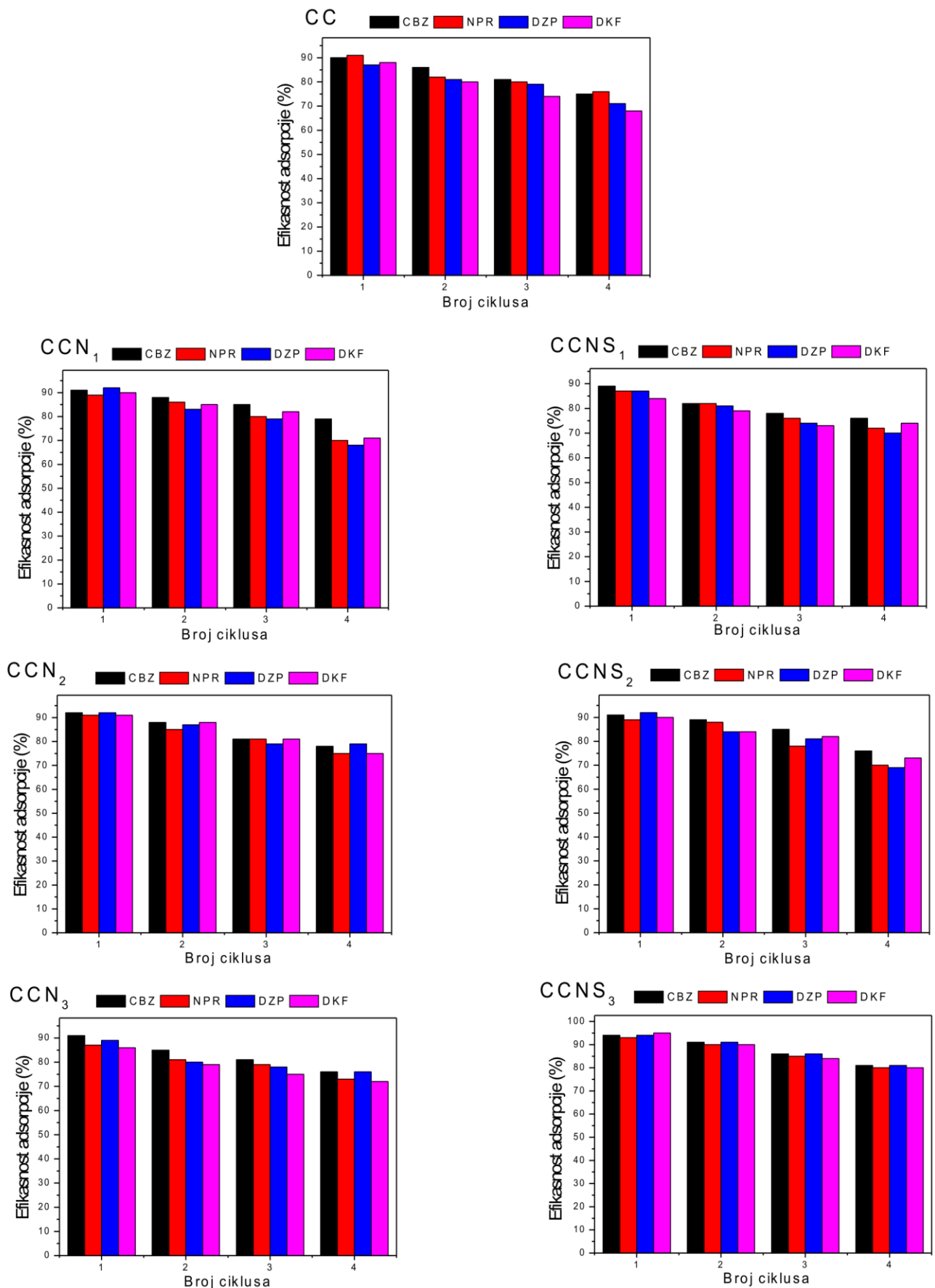
4.5.2. Десорпција и поновна употреба након адсорпције фармацеутика

Резултати експеримената десорпције и поновне употребе коришћених адсорбената приказани су на сликама 35 и 36. Након првог адсорпционо-десорпционог циклуса за све испитане узорке, добијена је ефикасност десорпције већа од 90% за све фармацеутике осим за $CCNS_3$ узорак где је ефикасност већа од 95%. Након четвртог циклуса адсорпције-десорпције, ефикасност пада али је и даље висока; за CC узорак у опсегу од 72% за диазепам до 84% за карбамазепин, док допирани узорци показују сличне вредности за ефикасност десорпције и налазе се у опсегу 75-87%. Кодопирани узорци такође показују сличну десорпциону способност. За узорак $CCNS_1$ и $CCNS_2$ креће се у опсегу од 77% за диклофенак до 87% за карбамазепин, док $CCNS_3$ узорак показује боље резултате, преко 85% [67].

Након првог циклуса, ефикасност поновне адсорпције код свих регенерисаних узорака је преко 85%, за све фармацеутике. Након четвртог адсорпционо – десорпционог циклуса, ефикасност адсорпције за CC узорак је опсегу од 71% за диазепам до 79% за напроксен. Ефикасност адсорпције узорака $CCNS_1$ и $CCNS_2$ је слична и креће се у опсегу од 72% до 80% док код $CCNS_3$ узорка је око 82% за све фармацеутике. Добијени резултати показују задовољавајућу способност поновне употребе за све испитане узорке посебно за $CCNS_3$ који се истиче са нешто бољим вредностима адсорпције – десорпције у односу на остале узорке [67].



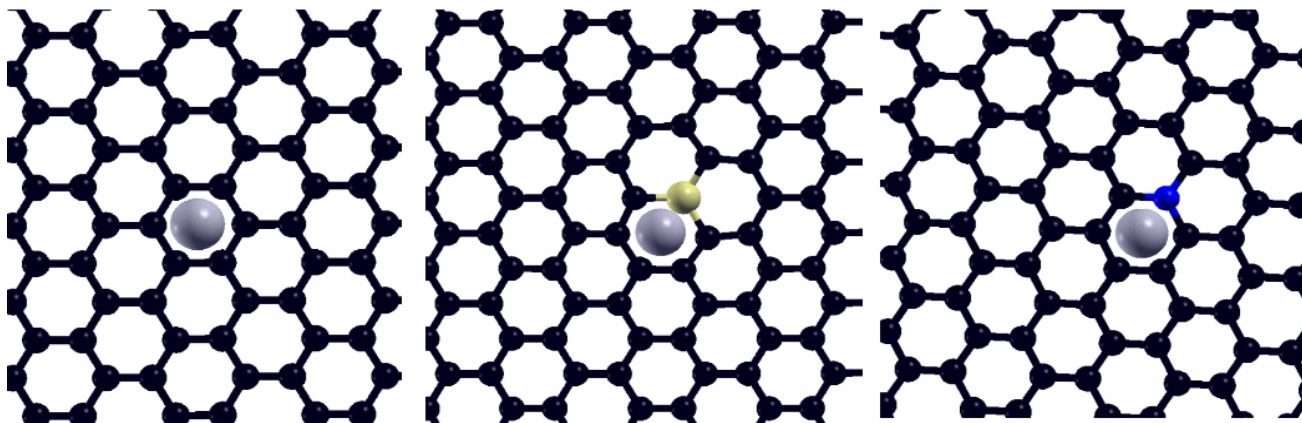
Слика 35. Ефикасност десорпције фармацеутика са узорка *CC*, *CCN* и *CCNS*



Слика 36. Ефикасност поновне адсорпције фармацеутика на регенерисаним узорцима *CC*, *CCN* и *CCNS*

4.6. Адсорпција Zn, Cd и Hg атома на моделима површине графена

Експериментално испитивање адсорпције метала на припремљеним материјалима допуњено је теоријским испитивањем адсорпције, методом теорије функционала густине (*DFT*) на одговарајућим моделима површине. Испитана су три модела површине графена, немодификован графен, адсорпционо место са N-допантом и адсорпционо место са S-допантом. Модели површине графена са адсорбатом приказани су на слици 37:



Слика 37. Модели површине графена са адсорбованим металом (лево – немодификован графен, у средини – графен са S-допантом, десно – графен са N-допантом). Атоми метала су сиви, угљеника црни; сумпора жути и азота плави.

Израчунате енергије адсорпције метала приказане су у табели 27:

Табела 27. Енергије адсорпције (E_{ads} / у eV) метала на испитиваним површинама

E_{ads}/eV	Немодификован графен	N-допант	S-допант
Zn	-0,206	-3,64	-4,34
Cd	-0,230	-3,53	-3,33
Hg	-0,198	-4,46	-3,29

На основу приказаних резултата може се закључити да је везивање цинка, кадмијума и живе на немодификованом графену слабо, са енергијом адсорпције реда величине 0,2 eV. Резултати су у складу са ранијим литературним подацима о немодификованом графену [171, 172]. С друге стране, јачина адсорпције вишеструко расте на моделима са N и S допантом (енергија адсорпције 3,5-4,4 eV). Повећана ефикасност адсорпције такође је потврђена кроз смањење равнотежне дистанце метал-адсорбат у случају допираних површина у односу на чисту (табела 28).

Табела 28. Растојања адсорбата од површине (d / у Bohr) на испитиваним површинама

E_{ads}/eV	Немодификован графен	N-допант	S-допант
Zn	6,22	5,94	5,97
Cd	6,77	6,11	6,05
Hg	6,31	6,03	5,97

Резултати адсорпције метала на допираним површинама су у задовољавајућем складу са доступним литературним подацима за тешке метале [173]. Може се закључити да су допирани површине ефикасније од недопираних за адсорпцију испитиваних метала, односно да адсорпциона места где је присутан допант служе као функционализована места са врло ефикасном адсорпцијом. На овај начин, укупан допринос допирања ефикасности адсорпције зависи од броја адсорпционих места која садрже допант, па се у зависности од количине допанта очекује већа ефикасност кодопираних површина у односу на допирани површине.

На основу теоријских израчунавања може се закључити да је допирање угљеничних криогелова хетероатомом значајна стратегија за повећање ефикасности адсорпције. Од интереса је да се достигне максималан садржај допанта како би модификована адсорпциона места на површини криогелова била ефикаснија у везивању адсорбата као што је показано *DFT* прорачунима.

4.7. Примена на реалним узорцима

У циљу тестирања примене синтетисаних адсорбената на реалним узорцима, испитана је адсорпција тешких метала и фармацеутика узорка речне воде узорковане на реци Дунав у насељу Винча. Одабрани су адсорбенти који су у експериментима адсорпционе студије показали најбоље адсорптивне перформансе, CCN_2 од допираних узорака, $CCNS_3$ од кодопираних узорака и за поређење је коришћен CC узорак. Параметри адсорпције су подешени у складу са експериментално добијеним резултатима. Пре адсорпције урађена је хемијска анализа воде и резултати су приказани у табели 29. С обзиром да је садржај тешких метала детектован у релативно ниским концентрацијама, а фармацеутици у узорку нису детектовани, да би се добила реална слика о адсорпцији, узорку воде је додат стандардни раствор смеше тешких метала у концентрацији 10 ppm, односно стандардни раствор смеше фармацеутика исте концентрације.

Резултати анализе узорка пре и после адсорпције приказани су у табели 30. Уочава су да су тестирани адсорбенци показали успешну примену у реалном систему. Ефикасност уклањања тешких метала расте код узорака са већом специфичном површином и већом величином пора, и то у опсегу од 64-71% за CC узорак; од 78-81% за CCN_2 узорак; и у опсегу од 86-93% за $CCNS_3$ узорак. Узорак са највећом специфичном површином, $CCNS_3$, је показао најбоље адсорптивне перформансе за уклањање тешких метала чиме су потврђени експериментални резултати добијени адсорпционом студијом. Присуство интерференци, јона метала, катјона и анјона, није утицало значајно на смањење адсорпције Zn, Cd, и Hg.

У случају адсорпције фармацеутика, испитивани адсорбенци су такође показали успешну примену у реалном систему. Такође се уочава пораст ефикасности адсорпције са повећањем специфичне површине и величином пора узорака. Код CC узорка, ефикасност адсорпције је у опсегу од 62% за диклофенак до 71% за диазепам. Код CCN_2 узорка, ефикасност расте и у опсегу је од 71% за диазепам до 81% за диклофенак. Код адсорбента са највећом величином пора, $CCNS_3$ узорка, ефикасност уклањања је највећа у поређењу са друга два адсорбента и у опсегу је од 87% за диклофенак до 92% за карбамазепин. Такође се може приметити да присуство осталих јона метала, катјона и анјона као интерференци не утиче значајно на адсорпцију фармацеутика.

Табела 29. Параметри хемијске анализе воде

Координате места узорковања	44° 76'11.8" N 20° 62'45.9" E	
Параметар	Мерна јединица	Резултат испитивања
Температура	°C	13,8
pH		7,86
Специфична проводљивост	µS/cm	420,5
Суви остатак нефилтрираног узорка		110,29
Калцијум		65,25
Магнезијум		17,83
Хлориди		26,52
Сулфати		18,28
Фосфати		4,26
Нитрати		1,25
Нитрити		0,15
Амонијум јон	mg/dm ³	0,04
Олово		2,60
Кадмијум		0,28
Жива		<LOD
Бакар		0,22
Цинк		0,55
Карбамазепин		<LOD
Напроксен		<LOD
Диазепам		<LOD
Диклофенак		<LOD

Табела 30. Резултати анализе испитиваног узорка речне воде пре и после адсорпције

Узорак	Пре адсорпције	После адсорпције					
		CC		CCN ₂		CCNS ₃	
Аналити	C _i , mg/dm ³	C _e , mg/dm ³	% уклањања	C _e , mg/dm ³	% уклањања	C _e , mg/dm ³	% уклањања
Zn	10,45	3,18	69,57	2,24	78,54	1,45	86,11
Cd	10,20	3,64	64,35	2,95	71,11	0,96	90,55
Hg	9,95	2,87	71,18	1,87	81,22	0,66	93,41
Ca	65,25	52,04	20,25	46,35	28,96	39,37	39,66
Mg	17,83	16,02	10,15	15,08	15,44	10,30	42,25
Pb	2,60	1,61	38,25	1,47	43,55	0,81	68,87
Cu	0,22	0,12	46,25	0,10	55,68	0,06	72,68
Cl ⁻	26,52	9,19	65,35	7,33	72,35	3,03	88,57
SO ₄ ²⁻	18,28	9,99	45,35	8,91	51,25	9,99	45,36
PO ₄ ³⁻	4,26	1,85	56,57	0,93	78,25	1,16	72,88
NO ₃ ⁻	1,25	0,76	39,25	0,47	62,25	0,38	69,54
NO ₂ ⁻	0,15	0,07	54,53	0,05	66,52	0,07	52,67
NH ₄ ⁺	0,04	0,02	45,98	0,02	38,45	0,02	52,58
CBZ	9,89	3,40	65,58	2,40	75,77	0,73	92,57
NPR	9,92	3,02	69,59	2,00	79,85	0,98	90,12
DZP	10,12	2,91	71,22	2,89	71,44	0,89	91,25
DKF	10,05	3,77	62,52	1,88	81,25	1,26	87,44

На основу добијених резултата може се закључити да узорци који су показали најбоље адсорптивне особине у експериментима адсорпционе студије показују успешну примену у реалним узорцима вода.

5. ЗАКЉУЧЦИ

У оквиру ове докторске дисертације синтетисани су узорци азотом допираних и азотом и сумпором кодопираних угљеничних криогелова, и испитана је могућност њихове примене за адсорпцију тешких метала (Zn, Cd и Hg) и фармацеутика (карбамазепина, напроксена, диазепама и диклофенака) из узорака вода. Урађена је карактеризација синтетисаних узорака, адсорпциона студија, студије десорпције и регенерације и примена у реалном систему. У наставку ће бити наведени закључци на основу добијених резултата.

- Елементална анализа је потврдила успешност уградње азота и сумпора у угљеничну структуру. Додатком меламина, концентрација азота у допираним узорцима је од 0,45% за CCN_1 до 1,15% за CCN_3 . Код кодопираних узорака, додатком тиоуреа, концентрација азота се налази у опсегу од 0,95% за $CCNS_1$ до 1,12% за $CCNS_3$, док је садржај сумпора у опсегу од 0,46-0,52%. Анализом је потврђено да је финална концентрација оба допанта у кодопираним узорцима слична и не зависи од количине додате тиоуреа.
- *SEM* анализом је показано да допирање и кодопирање доводи до формирања различитих морфологија у поређењу са немодификованим криогелом. Присуство азота код допираних узорака довело је до настанка морфологије са много шупљина које имају закривљене зидове, док је присуство азота и сумпора у кодопираним узорцима довело до појаве равних и еродираних делова.
- *BET* анализа је показала да је допирање односно кодопирање довело до значајног повећања специфичне површине и величине пора. Вредност S_{BET} за немодификован криогел износила је $592 \text{ m}^2/\text{g}$, за допирани узорак у опсегу од $676 \text{ m}^2/\text{g}$ за CCN_3 узорак до $928 \text{ m}^2/\text{g}$ за CCN_2 узорак. Добијена вредност величине пора за немодификовани угљенични криогел је $1,91 \text{ nm}$. Величина пора за допирани узорак је опсегу од $1,99 \text{ nm}$ за CCN_1 до $3,80 \text{ nm}$ за CCN_3 . Уочено је да је највећа вредност специфичне површине добијена за узорак са средњом номиналном концентрацијом азота док вредност величине пора расте са порастом концентрације азота. Код кодопираних узорака, S_{BET} је у опсегу од $780 \text{ m}^2/\text{g}$ за $CCNS_1$ до $1530 \text{ m}^2/\text{g}$ за $CCNS_3$. Величина пора кодопираних узорака је опсегу $5,03\text{-}7,05 \text{ nm}$ и расте са порастом додате концентрације тиоуреа. Анализа је такође показала да су узорци претежно мезопорозни и да је мезопорозност сачувана и након уградње азота/азота и сумпора.
- *FTIR* анализа је показала да уградња азота и сумпора не утиче квалитативно на површинску хемију узорака.
- Обе методе структурне анализе (Раман спектроскопија и Рендген – структурна анализа) су показале да нема значајних промена у структури угљеничног криогела узрокованих уградњом азота/азота и сумпора и да је генерално сачувана турбостратична угљенична структура без настанка нових секундарних фаза и да су облик и приближни положај врхова пикова сачувани. На овај начин се потврђује да допирање и кодопирање не утиче на структурне карактеристике криогела и да је неуређеност угљеничне структуре сачувана без настанка других секундарних фаза.
- *XPS* анализом је такође потврђено присуство азота у узорцима и сумпора у траговима (око $0,04 \text{ at.}\%$). Детектовано је присуство нових функционалних група на површини док се истовремено садржај површинских кисеоничних група у допираним и кодопираним узорцима смањује.

- Тачка нултог наелектрисања за све узорке је слична и у опсегу је 7,00-7,33 рН јединица, док је изоелектрична тачка за 5 рН јединица нижа и износи око 2,5 рН јединице за све узорке. Ова разлика између pH_{pzc} и изоелектричне тачке указује на нехомогену расподелу површинског наелектрисања.
- Оптимизација масе адсорбента и запремине адсорбата показала је да је оптимална маса адсорбента 50,0 mg на запремину адсорбата од 20,0 cm³ и да у том случају показује највећу ефикасност уклањања тешких метала.
- Експерименти зависности адсорпције тешких метала од рН вредности показали су да је оптимална рН вредност за адсорпцију тешких метала приближно 5 рН јединица, за све узорке, док се код фармацеутика налази у опсегу 3-6 рН јединица за немодификовани криогел, допирани криогел, $CCNS_1$ и $CCNS_2$ док је за $CCNS_3$ узорак у опсегу 6-8 рН јединица.
- Кинетика адсорпције тешких метала је испитана применом четири модела, псеудо првог реда, псеудо другог реда, Елових, и модела унутарчестичне дифузије. Вредност израчунатог корелационог коефицијента показује да добро слагање узорака са псеудо другим редом, док код CC и CCN_2 узорка и Елових модел показује добро слагање. Израчунате вредности $q_{e_{calc}}$ и $q_{e_{exp}}$ такође потврђују добро слагање са псеудо другим редом, као и ниске вредности параметра χ^2 . Константе брзине за цинк и кадмијум показале су да се они најбрже адсорбују на кодопираним узорцима, док се жива брже адсорбује на допираним узорцима. Такође, експерименти кинетике су показали да се равнотежно стање за адсорпцију сва три метала, код CC и CCN узорака постиже након 3 h, док код кодопираних узорака, за Zn и Cd након 2 часа, а за Hg након 5 h.
- Кинетика адсорпције фармацеутика такође је испитана применом четири модела, псеудо првог реда, псеудо другог реда, Елових, и модела унутарчестичне дифузије. Добијене вредности $R^2 > 0,99$ за све узорке показали су да адсорпцију фармацеутика на допираним и кодопираним узорак најбоље описује псеудо други ред кинетике. Такође, добро слагање између $q_{e_{calc}}$ и $q_{e_{exp}}$ потврђује најбоље слагање експерименталних вредности са псеудо другим редом кинетике. Такође је примећено да константа брзине псеудо другог реда има ниже вредности за адсорпцију на допираним и кодопираним узорцима у поређењу са немодификованим криогелом, осим у случају адсорпције карбамазепина и Диклофенака на узорку CCN_2 . Експерименти кинетике су показали да се равнотежно стање за адсопрцију сва четири фармацеутика, код свих испитиваних узорака постиже након 24 h.
- Адсорпционе изотерме су испитане применом Ленгмировог, Фројндлиховог, Темкиновог и Сипсовог модела. Добијене вредности корелационог коефицијена за CC показале су да адсорпција Zn и Cd показује добро слагање са свим моделима, док Cd показује добро слагање са Фројндлих изотермом. Код свих допираних узорака, адсорпцију Zn најбоље описују Ленгмиров и Сипс модел ($R^2 > 0,98$), адсорпцију Cd Фројднлихов модел код CCN_1 и CCN_2 узорка, док код CCN_3 узорка вредности R^2 су ниже за сва 4 модела, али је најбоље слагање такође са Фројндлиховим моделом ($R^2 > 0,73$). Вредности теоријски максималног адсорпционог капацитета који је добијен из Ленгмирове једначине су веће да допираним и кодопираним узорке за све метале. Највеће вредности адсорпционог капацитета за све метале су добијене за узорак са највећом специфичном површином и највећом номиналном концентрацијом азота, $CCNS_3$ узорак где су добијене вредности Q_{max} за Zn 46,75 mg/g, за Cd 295,25 mg/g и Hg 250,25 mg/g. Код допираних узорка најбоље адсорптивне перформансе је показао узорак са средњом номиналном концентрацијом азота, CCN_2 , где су добијене вредности Q_{max} за Zn 13,47 mg/g, за Cd 82,56 mg/g и за Hg 123,25 mg/g.

- Адсорпционе изотерме за адсорпцију фармацеутика су такође испитане применом Ленгмировог, Фројндлиховог, Темкиновог и Сипсовог модела. На основу вредности R^2 , адсорпција карбамазепина на свим узорцима показала је добро слагање са свим моделима осим за $CCNS_3$ узорак где је R^2 вредност за Ленгмирову изотерму нешто нижи ($R^2=0,8896$). Напроксен је код свих узорака показао најбоље слагање са Ленгмир изотермом. Адсорпција диазепама на CC и $CCNS_3$ је показала најбоље слагање са Ленгмир и Темкин изотермом док је CCN_2 показао боље слагање са Фројндлих изотермом. Адсорпција диклофенака на CCN_2 је показала најбоље слагање са Фројндлих изотермом. Применом Ленгмировог модела израчунате су вредности максималног адсорпционог капацитета (Q_{max}). У поређењу са немодификованим криогелом, највеће Q_{max} вредности, за све испитане фармацеутике имају CCN_2 и $CCNS_3$ узорци осим за диклофенак где је вредност Q_{max} већа за CC (266,28 mg/g) у односу на Q_{max} CCN_2 (168,92 mg/g) и Q_{max} $CCNS_3$ (237,92 mg/g).
- Вредности израчунате Гибсове слободне енергије адсорпције показали су да је физисорпција механизам везивања метала на већем делу површине док су DFT прорачуни показали да је на адсорпционим местима које садрже азот и сумпор, хемисорпција доминатнија. Резултати указују да је вероватни механизам адсорпције метала на синтетисаним узорцима комбинација физисорпције и хемисорпције.
- Ниске вредности енергије адсорпције ($E_{ads} < 8$ kJ/mol) добијене за адсорпцију свих фармацеутика применом Дубинин – Радушкевич изотерме указују да је највероватнији механизам адсорпције физисорпција.
- Експерименти десорпције и поновне употребе адсорбенса након адсорпције тешких метала показали су задовољавајућу способност регенерације након четири адсорпционо – десорпционих циклуса. Ефикасност десорпције након четвртог циклуса за немодификован CC и допиране узорке је виша од 62 % док код $CCNS_3$ износи око 79%. Након четвртог циклуса, ефикасност поновне адсорпције Zn за немодификован CC је 55%, за допиране узорке од 59% до 64% док за кодопиране узорке од 63% до 70%; адсорпција Cd за немодификован CC је 54%, за допиране узорке од 53% до 63% док за кодопиране узорке од 61% до 74%; адсорпција Hg за немодификован CC је 59%, за допиране узорке од 52% до 68% док за кодопиране узорке од 62% до 71%. Резултати су показали да допирани и кодопирани узорци показују нешто боље способности регенерације у односу на немодификован криогел.
- Експерименти десорпције и поновне употребе адсорбенса након адсорпције фармацеутика такође су показали задовољавајуће регенеративне способности након четири адсорпционо десорпционих циклуса. Након четвртог циклуса добијене ефикасности десорпције су: за CC узорак у опсегу од 72% за диазепам до 84% за карбамазепин, док допирани и кодопирани узорци показују сличне вредности за ефикасност десорпције и налазе се у опсегу од 75% до 87%. Након четвртог циклуса, ефикасност адсорпције за CC узорак је опсегу од 71% за диазепам до 79% за напроксен. Ефикасност адсорпције узорака $CCNS_1$ и $CCNS_2$ је слична и креће се у опсегу од 72% до 80% док код $CCNS_3$ узорка је око 82% за све фармацеутике.
- DFT прорачунима је показано да је везивање цинка, кадмијума и живе на немодификованом графену слабо, са енергијом адсорпције реда величине 0,2 eV. Такође јачина адсорпције вишеструко расте на моделима са N и S допантом, а ефикасност адсорпције је потврђена кроз смањење равнотежне дистанце метал – адсорбат у случају допираних површина у односу на немодификовану.

- Примена синтетисаних материјала у реалном систему показала је да сасвим задовољавајуће адсорптивне способности, више од 90% уклањања тешких метала и фармацеутика на $CCNS_3$ узорку. Интерференце нису значајно утицале на ефикасност адсорпције.

На основу резултата добијених у овој докторској дисертацији може се закључити да уградња атома азота и сумпора значајно утиче на побољшање адсорптивних перформанси допираних и кодопираних угљеничних криогелова, а посебно је то изражено код узорка са највећом специфичном површином и величином пора, а то је $CCNS_3$ узорак. Адсорпциона студија је показала да су угљенични криогелови допирани азотом и кодопирани азотом и сумпором ефикасни и стабилни адсорбенти и могу бити потенцијално добро решење за уклањање тешких метала (Zn, Cd, Hg) и фармацеутика (карбамазепин, напроксен, диазепам, диклофенак) из вода.

6. ЛИТЕРАТУРА

- [1] C. Zamora-Ledezma D. Negrete-Bolagay, F. Figureoa, E. Zamora-Ledezma, M. Ni, F. Alexis, "Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods," *Environ. Technol. Innov.* **22** (2021) 101504.
doi: 10.1016/j.eti.2021.101504
- [2] W. Phasuphan, N. Praphairaksit, A. Imyim, "Removal of ibuprofen, diclofenac, and naproxen from water using chitosan-modified waste tire crumb rubber" *J. Mol. Liq.* **294** (2019).
doi: 10.1016/j.molliq.2019.111554
- [3] OECD, "Pharmaceutical Residues in Freshwater Hazards and Policy Responses," Paris, August 2019.
- [4] B. Ghosh, A. Sengar, A. Ahamad, R. F. Waris, "Pharmaceuticals and personal care products: occurrence, detection, risk, and removal technologies in aquatic environment," *Contamination of Water: Health Risk Assessment and Treatment Strategies* (2021) 265–284. doi: 10.1016/B978-0-12-824058-8.00021-9
- [5] A. Joss, S. Zabczynski, A. Gobel, B. Hoffmann, D. Loffler, C. S. McArdell, T. A. Ternes, A. Thomsen, H. Siergrist, "Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme" *Water. Res.* **40** (2006).
doi: 10.1016/j.watres.2006.02.014
- [6] M. J. Luján-Facundo, M. I. Iborra-Clar, J. A. Mendoza-Roca, M. I. Alcaina-Miranda, "Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant" *J. Clean. Prod.* **238** (2019).
doi: 10.1016/j.jclepro.2019.117866
- [7] S. Chandrashekar Kollarahithlu, R. M. Balakrishnan, "Adsorption of pharmaceuticals pollutants, Ibuprofen, Acetaminophen, and Streptomycin from the aqueous phase using amine functionalized superparamagnetic silica nanocomposite" *J. Clean. Prod.* **294**, (2021). doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126155
- [8] M. C. Ndoun, H. A. Elliott, H. E. Preisendanz, C. F. Williams, A. Knopf, J. E. Watson, "Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions using biochar derived from cotton gin waste and guayule bagasse" *Biochar* **3** (2021).
doi: 10.1007/s42773-020-00070-2
- [9] X. Yuan, N. An, Z. Zhu, H. Sun, J. Zheng, M. Jia, Chunmei, W. Zhang, N. Liu, "Hierarchically porous nitrogen-doped carbon materials as efficient adsorbents for removal of heavy metal ions," *Process Safety and Environmental Protection* **119** (2018).
doi: 10.1016/j.psep.2018.08.012
- [10] W. Zhan, L. Gao, X. Fu, S. H. Siyal, G. Sui, X. Yang, "Green synthesis of amino-functionalized carbon nanotube-graphene hybrid aerogels for high performance heavy metal ions removal" *Appl. Surf. Sci.* **467–468** (2019). doi: 10.1016/j.apsusc.2018.10.248
- [11] S. J. Segovia-Sandoval, L. M. Pastrana-Martínez, R. Ocampo-Pérez, S. Morales-Torres, M. S. Berber-Mendoza, F. Carrasco-Marín, "Synthesis and characterization of carbon xerogel/graphene hybrids as adsorbents for metronidazole pharmaceutical removal: Effect of operating parameters" *Sep. Purif. Technol.* **237** (2020) 116341
doi: 10.1016/J.SEPPUR.2019.116341

- [12] G. Aylaz, M. Okan, M. Duman, H. M. Aydin, "Study on Cost-Efficient Carbon Aerogel to Remove Antibiotics from Water Resources" *ACS Omega* **5** (2020). doi: 10.1021/acsomega.0c01479
- [13] N. S. Rusli, N. Ngadi, "Adsorptive Removal of Chromium (VI) Ions Using Cryogel Derived from Oil Palm Fronds' Lignin," *Appl. Mech. Mater.* **818** (2016). doi: 10.4028/www.scientific.net/amm.818.242
- [14] R. Ganesamoorthy, V. K. Vadivel, R. Kumar, O. S. Kushwaha, H. Mamane, "Aerogels for water treatment: A review" *J. of Clean. Prod.* **329** (2021). doi: 10.1016/j.jclepro.2021.129713
- [15] M. M. Sabzehmeidani, S. Mahnaee, M. Ghaedi, H. Heidari, V. A. L. Roy, "Carbon based materials: A review of adsorbents for inorganic and organic compounds" *Advan. Mater.* **2** (2021). doi: 10.1039/d0ma00087f
- [16] J. P. Vareda, A. J. M. Valente, L. Durães, "Silica aerogels/xerogels modified with nitrogen-containing groups for heavy metal adsorption" *Molecules* **25** (2020). doi: 10.3390/molecules25122788
- [17] R. W. Pekala, "Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde" *J. Mater. Sci.* **24** (1989). doi: 10.1007/BF01139044
- [18] D. Geng, S. Yang, Y. Zhang, J. Yang, J. Liu, R. Li, T. Kong Sham, X. Sun, S. Ye, S. Knights, "Nitrogen doping effects on the structure of graphene" *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011). doi: 10.1016/j.apsusc.2011.05.131
- [19] H. F. Gorgulho, F. Gonçalves, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, "Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels" *Carbon* **47** (2009) 2032–2039. doi: 10.1016/J.CARBON.2009.03.050
- [20] D. Salinas-Torres, A. F. Léonard, V. Stergiopoulos, Y. Busby, J. J. Pireaux, N. Job, "Effect of nitrogen doping on the pore texture of carbon xerogels based on resorcinol-melamine-formaldehyde precursors" *Micropor. Mesopor. Mat.* **256** (2018) 190–198. doi: 10.1016/J.MICROMESO.2017.08.004
- [21] A. F. Zainul Abidin, K. S. Loh, W. Y. Wong, A. B. Mohamad, "Nitrogen-doped carbon xerogels catalyst for oxygen reduction reaction: Improved structural and catalytic activity by enhancing nitrogen species and cobalt insertion" *Int. J. Hydrogen. Energy.* **44**. (2019) 28789–28802. doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.09.066
- [22] A. Zahoor, M. Christy, Y. J. Hwang, Y. R. Lim, P. Kim, K. S. Nahm, "Improved electrocatalytic activity of carbon materials by nitrogen doping" *Appl. Catal. B.* **147** (2014) 633–641. doi: 10.1016/J.APCATB.2013.09.043
- [23] A. Kalijadis J. Djordjević, Z. Papp, B. Jokić, V. Spasojević, B. Babić, T. Trtić-Petrović, "A novel carbon paste electrode based on nitrogen-doped hydrothermal carbon for electrochemical determination of carbendazim," *J. Serb. Chem. Soc.* **82** (2017). doi: 10.2298/JSC161228053K
- [24] A. Kalijadis, J. Djordjević, T. Trtić-Petrović, M. Vukčević, M. Popović, V. Maksimović, Z. Rakočević, Z. Laušević, "Preparation of boron-doped hydrothermal carbon from glucose for carbon paste electrode" *Carbon* **95** (2015). doi: 10.1016/j.carbon.2015.08.016

- [25] Z. U. Khan, A. Kausar, H. Ullah, "A Review on Composite Papers of Graphene Oxide, Carbon Nanotube, Polymer/GO, and Polymer/CNT: Processing Strategies, Properties, and Relevance" *Polymer - Plastics Technology and Engineering* **55** (2016). doi: 10.1080/03602559.2015.1098693
- [26] M. Inagaki, F. Kang, "Fundamental Science of Carbon Materials," *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals* (2014) 17–217. doi: 10.1016/B978-0-12-800858-4.00002-4
- [27] Ana Kalijadis, "Uticaj ugradnje bora na strukturne i površinske osobine staklastog ugljenika," Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, (2011).
- [28] G. Yang, L. Li, W. B. Lee, M. C. Ng, "Structure of graphene and its disorders: a review" *Sci. Technol. Adv. Mater.* **19** (2018). doi: 10.1080/14686996.2018.1494493.
- [29] Z. Zhen and H. Zhu, "Structure and Properties of Graphene" *Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications* (2018) 1–12. doi: 10.1016/B978-0-12-812651-6.00001-X
- [30] <https://www.quora.com/What-is-the-molecular-structure-of-graphite>.
- [31] T. Xu, L. Sun, "Structural defects in graphene" in *Defects in Advanced Electronic Materials and Novel Low Dimensional Structures* (2018). doi: 10.1016/B978-0-08-102053-1.00005-3
- [32] A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat, "Adsorption by Carbon Gels," *Novel Carbon Adsorbents* (2012). 207–244. doi: 10.1016/B978-0-08-097744-7.00007-7
- [33] H. Tamon, A. G. Olabi, "Carbon Aerogels" *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (2016). doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.02290-6
- [34] M. Inagaki, "Pores in carbon materials-Importance of their control," *Xinxing Tan Cailiao/ New Carbon Materials* **24** (2009). doi: 10.1016/S1872-5805(08)60048-7
- [35] R. Baby, B. Saifullah, M. Z. Hussein, "Carbon Nanomaterials for the Treatment of Heavy Metal-Contaminated Water and Environmental Remediation" *Nanoscale Res. Lett.* **14** (2019). doi: 10.1186/s11671-019-3167-8
- [36] C. Saka, "Overview on the Surface Functionalization Mechanism and Determination of Surface Functional Groups of Plasma Treated Carbon Nanotubes" *Crit. Rev. Anal. Chem.* **48** (2018). doi: 10.1080/10408347.2017.1356699
- [37] M. Sajid, M. Asif, N. Baig, M. Kabeer, I. Ihsanullah, A. W. Mohammad, "Carbon nanotubes-based adsorbents: Properties, functionalization, interaction mechanisms, and applications in water purification " *Journal of Water Process Engineering* **47**, (2022) 102815. doi: 10.1016/J.JWPE.2022.102815
- [38] Y. Song, L. Wei, P. Yin, Z. Yang, Y. Xu, X. Liu, W. Sun, S. Zhang, H. Cai, Q. Xu, "Phosphonic acid-functionalized carbon nanotubes/bismuth sulfide composite with efficient electrochemical hydrogen storage performance" *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **197** May (2022) 1055–1062. doi: 10.1080/10426507.2022.2056603
- [39] J. Rentería, A. Gallego, D. Gamboa, K. Cagua, B. Herrera, "Effect of amide-functionalized carbon nanotubes as commercial diesel and palm-oil biodiesel additives on the ignition delay: A study on droplet scale" *Fuel* **338** (2023) 127202. doi: 10.1016/J.FUEL.2022.127202

- [40] H. Hosseini, M. Ghaffarzadeh, "Surface functionalization of carbon nanotubes via plasma discharge: A review" *Inorg. Chem. Commun.* **138** (2022) 109276. doi: 10.1016/J.INOCHE.2022.109276
- [41] A. Kalijadis, Z. Jovanović, M. Laušević, Z. Laušević, "The effect of boron incorporation on the structure and properties of glassy carbon " *Carbon* **49** (2011). doi: 10.1016/j.carbon.2011.02.054
- [42] S. Xue, J. Tan, X. Ma, Y. Xu, R. Wan, H. Tao, "Boron-doped activated carbon derived from *Zoysia sinica* for Rhodamine B adsorption: The crucial roles of defect structures" *FlatChem* **34** (2022) 100390. doi: 10.1016/J.FLATC.2022.100390
- [43] M. K. Ubhi, M. Kaur, D. Singh, V. K. Sharma, "Structural and adsorptive properties of boron- and phosphorous-doped graphene oxide: Insight into effective removal of Pb(II) and As(III)," *Journal of Water Process Engineering* **52** (2023) 103539. doi: 10.1016/J.JWPE.2023.103539
- [44] Y. Zhou, L. Luo, W. Yan, Z. Li, M. Fan, G. Du, W. Zhao, "Controlled preparation of nitrogen-doped hierarchical carbon cryogels derived from Phenolic-Based resin and their CO₂ adsorption properties" *Energy* **246** (2022) 123367. doi: 10.1016/J.ENERGY.2022.123367
- [45] S. Zhang, S. Zhang, X. Huo, S. Xu, Y. Zhang, B. Zhang, M. Wang, Q. Wang, J. Zhang, "Original sulfur-doped carbon materials synthesized by coffee grounds for activating persulfate to BPA degradation: The key role of electron transfer" *Process Safety and Environmental Protection* **168** (2022) 1219–1234. doi: 10.1016/J.PSEP.2022.10.073
- [46] I. Mechnou, S. Meskini, I. Mourtah, L. Lebrun, M. Hlaibi, "Use of phosphorus-doped microporous carbon from olive mill wastewater for effective removal of Crystal violet and Methylene blue" *J. Clean. Prod.* **393** (2023) 136333. doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2023.136333
- [47] L. Roldán, Y. Marco, E. García-Bordejé, "Bio-sourced mesoporous carbon doped with heteroatoms (N,S) synthesised using one-step hydrothermal process for water remediation" *Microporous and Mesoporous Mater.* **222** (2016). doi: 10.1016/j.micromeso.2015.10.008
- [48] I. A. Pašti, N. Gavrilov, M. Momčilović, M. Stojmenović, A. Topalov, D. Stanković, B. Babić, G. Ćirić Marjanović, S. Mentus, "The Effects of a Low-Level Boron, Phosphorus, and Nitrogen Doping on the Oxygen Reduction Activity of Ordered Mesoporous Carbons" *Electrocatalysis* **6** (2015). doi: 10.1007/s12678-015-0271-0
- [49] X. Ma, D. Gao, "High Capacitive Storage Performance of Sulfur and Nitrogen Codoped Mesoporous Graphene" *ChemSusChem* **11** (2018). doi: 10.1002/cssc.201702457
- [50] W. Lei, J. Guo, Z. Wu, C. Xuan, W. Xiao, D. Wang, "Highly nitrogen and sulfur dual-doped carbon microspheres for supercapacitors" *Sci Bull (Beijing)* **62** (2017). doi: 10.1016/j.scib.2017.06.001
- [51] L. Liu, W. Cui, Q. Meng, G. Tian, "Nitrogen and sulfur co-doped carbon cryogel electrode for membrane capacitive deionization" *Desalination Water. Treat.* **132** (2018). doi: 10.5004/dwt.2018.23123
- [52] J. Song, T- Xu, M. Gordin, P. Zhu, D. Lv, Y. Bing Jiang, Y. Chen, Y. Duan, D. Whang, "Nitrogen-doped Mesoporous carbon promoted chemical adsorption of sulfur and fabrication of high-Areal-capacity sulfur cathode with exceptional cycling stability for lithium-sulfur batteries" *Adv. Funct. Mater.* **24** (2014). doi: 10.1002/adfm.201302631

- [53] B. Wang, J. Hu, L. Zhang, "Nitrogen and sulfur co-doped hierarchical porous carbon as functional sulfur host for lithium-sulfur batteries" *Mater. Today Commun.* **27** (2021). doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102312
- [54] J. Tong, W. Li, J. Ma, W. Wang, L. Bo, Z. Lei, A. Mahboob, "Nitrogen and Sulfur Dual Self-Doped Graphitic Carbon with Highly Catalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction" *ACS Appl. Energy Mater.* **1** (2018). doi: 10.1021/acsaem.8b01333
- [55] Z. Laušević, S. Marinković, *Savremeni karbonski materijali*. Beograd: Institut za nuklearne nauke "Vinča", Laboratorija za materijale, (1999).
- [56] I. Zeferino González, H. C. Chiu, R. Gauvin, G. P. Demopoulos, Y. Verde-Gómez, "Silicon doped carbon nanotubes as high energy anode for lithium-ion batteries" *Mater. Today Commun* **30** (2022) 103158. doi: 10.1016/J.MTCOMM.2022.103158
- [57] L. Zhang, N. Zheng, A. Gao, C. Zhu, Z. Wang, Y. Wang, Z. Shi, Y. Liu, "A robust fuel cell cathode catalyst assembled with nitrogen-doped carbon nanohorn and platinum nanoclusters" *J. Power Sources* **220** (2012). doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.08.009
- [58] D. W. Wang F. Li, L. Chang Yin, X. Lu, Z. Gang Chen, I. Gentle, G. Qing, H. Ming Cheng, "Nitrogen-doped carbon monolith for alkaline supercapacitors and understanding nitrogen-induced redox transitions" *Chemistry – A European Journal* **18** (2012). doi: 10.1002/chem.201102806
- [59] C. Qin, X. Lu, G. Yin, Z. Jin, Q. Tan, X. Bai, "Study of activated nitrogen-enriched carbon and nitrogen-enriched carbon/carbon aerogel composite as cathode materials for supercapacitors" *Mater. Chem. Phys.* **126** (2011). doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.09.019
- [60] Z. Li, T. Chen, X. Wu, L. Luo, Z. Zhang, Z. Li, M. Fan, Z. Su, W. Zhao, "Nitrogen-containing high surface area carbon cryogel from co-condensed phenol-urea-formaldehyde resin for CO₂ capture" *J. Porous Mater.* **26** (2019). doi: 10.1007/s10934-018-0680-6
- [61] X. Huang, X. Yin, X. Yu, J. Tian, W. Wu, "Preparation of nitrogen-doped carbon materials based on polyaniline fiber and their oxygen reduction properties" *Colloids Surf. A Physicochem Eng. Asp.* **539** (2018). doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.12.024
- [62] M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, T. Morishita, "Nitrogen-doped carbon materials" *Carbon* **132** (2018) 104–140. doi: 10.1016/j.carbon.2018.02.024
- [63] B. Khalid, Q. Meng, J. Li, B. Cao, "Nitrogen rich graphene-cross-linked melamine formaldehyde carbon cryogels for supercapacitors" *Electrochim. Acta* **142** (2014). doi: 10.1016/j.electacta.2014.07.102
- [64] P. A. Denis, "When noncovalent interactions are stronger than covalent bonds: Bilayer graphene doped with second row atoms, aluminum, silicon, phosphorus and sulfur" *Chem. Phys. Lett.* **508** (2011). doi: 10.1016/j.cplett.2011.04.018
- [65] P. A. Denis, "Concentration dependence of the band gaps of phosphorus and sulfur doped graphene," *Comput. Mater. Sci.* **67** (2013). doi: 10.1016/j.commatsci.2012.08.041
- [66] T. Wang, L. X. Wang, D. L. Wu, W. Xia, and D. Z. Jia, "Interaction between nitrogen and sulfur in co-doped graphene and synergetic effect in supercapacitor" *Sci. Rep.* **5** (2015). doi: 10.1038/srep09591
- [67] A. Krstić, A. Lolić, M. Mirković, J. Kovač, T. Minović Arsić, B. Babić, A. Kalijadis, "Synthesis of nitrogen doped and nitrogen and sulfur co-doped carbon cryogels and their application for pharmaceuticals removal from water" *J. Environ. Chem. Eng.* **10** (2022) 108998. doi: 10.1016/j.jece.2022.108998

- [68] https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_vodama.html.
- [69] “Правилник о хигијенској исправности воде за пиће (‘Sl. list SRJ’, br. 42/98 i 44/99 i ‘Sl. glasnik RS’, br. 28/2019)”.
- [70] E. Parliament, “Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption,” *Official Journal of the European Union* **435** (2020).
- [71] “<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>.”
- [72] T. K. Das, A. Poater, “Review on the Use of Heavy Metal Deposits from Water Treatment Waste towards Catalytic Chemical Syntheses” *Int. J. Mol. Sci.* (22) (2021) 13383. doi: 10.3390/ijms222413383
- [73] F. Gode, E. Pehlivan, “Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature” *J. Hazard Mater.* **136** (2006) 330–337. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.021
- [74] Anita S. Leovac Maćerak, “Adsorpciono ponašanje odabranih organskih ksenobiotika na sorbentima relevantnim za tretman voda,” Prirodno-Matematički fakultet, Novi Sad, (2016).
- [75] European Commission, “Decision 2018/840,” *Official Journal of the European Union*, (2018).
- [76] L. Bu, S. Zhou, Z. Shi, L. Deng, G. Li, Q. Yi, N. Gao., “Degradation of oxcarbazepine by UV-activated persulfate oxidation: kinetics, mechanisms, and pathways” *Environmental Science and Pollution Research* **23** (2016). doi: 10.1007/s11356-015-5524-1
- [77] H. V. Lutze, N. Kerlin, T. C. Schmidt, “Sulfate radical-based water treatment in presence of chloride: Formation of chlorate, inter-conversion of sulfate radicals into hydroxyl radicals and influence of bicarbonate” *Water Res.* **72** (2015). doi: 10.1016/j.watres.2014.10.006
- [78] Y. Lan, C. Coetsier, C. Causserand, K. Groenen Serrano, “On the role of salts for the treatment of wastewaters containing pharmaceuticals by electrochemical oxidation using a boron doped diamond anode” *Electrochim. Acta* **231** (2017). doi: 10.1016/j.electacta.2017.01.160
- [79] J. Zhang, Y. Zhou, B. Yao, J. Yang, D. Zhi, “Current progress in electrochemical anodic-oxidation of pharmaceuticals: Mechanisms, influencing factors, and new technique” *J. Hazard Mater.* **418** (2021) 126313. doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2021.126313
- [80] Marija M. Vukčević, “Uticaj morfologije i površinskih grupa nanoporoznih ugljeničnih materijala na adsorpciju pesticida iz vode” Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-Metalurški fakultet, Beograd, (2013).
- [81] Tamara Z. Minović Arsić, “Sinteza i karakterizacija ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija za primenu u adsorpciji arsena iz vodenih rastvora” Beograd, (2018).
- [82] G. Newcombe, “Adsorption from Aqueous Solutions: Water Purification” *Adsorption by Carbons* (2008) 679–709. doi: 10.1016/B978-008044464-2.50030-4
- [83] S. S. Ray, R. Gusain, N. Kumar, “Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics” *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification* (2020) 101–118. doi: 10.1016/B978-0-12-821959-1.00005-2

- [84] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith, "786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids" *J. Chem. Soc. (Resumed)* (1960). doi: 10.1039/jr9600003973
- [85] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical" *J. Colloid Interface Sci.* **47** (1974). doi: 10.1016/0021-9797(74)90252-5
- [86] J. Li, S. Li, J. Chen, R. Cheng, F. Chen, X. Li, X. Zhang, T. Zeng, Haobo Hou, "A new strategy for efficient removal of Cd(II) and Pb(II) by porous and high-capacity N-doped carbon aerogels microspheres" *J. Mol. Liq.* **341** (2021). doi: 10.1016/j.molliq.2021.117354
- [87] W. Yu, F. Lian, G. Cui, and Z. Liu, "N-doping effectively enhances the adsorption capacity of biochar for heavy metal ions from aqueous solution" *Chemosphere* **193** (2018). doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.10.134
- [88] S. Kundu, I. H. Chowdhury, M. K. Naskar, "Nitrogen-Doped Nanoporous Carbon Nanospheroids for Selective Dye Adsorption and Pb(II) Ion Removal from Waste Water" *ACS Omega* **3** (2018). doi: 10.1021/acsomega.8b01252
- [89] P. Veselá, V. Slovák, "N-doped carbon xerogels prepared by ammonia assisted pyrolysis: Surface characterisation, thermal properties and adsorption ability for heavy metal ions" *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **109** (2014). doi: 10.1016/j.jaap.2014.06.002
- [90] B. Liu, X. Ren, L. Chen, X. Ma, Q. Chen, Q. Sun, L. Zhang, P. Si, "High efficient adsorption and storage of iodine on S, N co-doped graphene aerogel" *J. Hazard Mater.* **373** (2019). doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.04.005
- [91] Y. Ren, F. Chen, K. Pan, Y. Zhao, L. Ma, S. Wei, "Studies on kinetics, isotherms, thermodynamics and adsorption mechanism of methylene blue by N and S co-doped porous carbon spheres" *Nanomaterials* **11** (2021). doi: 10.3390/nano11071819
- [92] K. Zhu, Y. Shen, J. Hou, J. Gao, D. He, J. Huang, H. He, L. Lei, W. Chen "One-step synthesis of nitrogen and sulfur co-doped mesoporous graphite-like carbon nanosheets as a bifunctional material for tetracycline removal via adsorption and catalytic degradation processes: Performance and mechanism" *Chemical Engineering Journal* **412** (2021) 128521. doi: 10.1016/J.CEJ.2021.128521
- [93] H. R. Ghenaatian, M. Shakourian-Fard, G. Kamath, "The effect of sulfur and nitrogen/sulfur co-doping in graphene surface on the adsorption of toxic heavy metals (Cd, Hg, Pb)" *J. Mater, Sci.* **54** (2019). doi: 10.1007/s10853-019-03791-3
- [94] B. Babić, B. Kaluderović, L. Vračar, N. Krstajić, "Characterization of carbon cryogel synthesized by sol-gel polycondensation and freeze-drying" *Carbon* **42** (2004). doi: 10.1016/j.carbon.2004.05.046
- [95] A. Kalijadis, N. Gavrilov, B. Jokić, M. Gilić, A. Krstić, I. Pašti, B. Babić, "Composition, structure and potential energy application of nitrogen doped carbon cryogels." *Mater. Chem. Phys.* **239** (2020). doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122120
- [96] Y. Zhou, L. Luo, W. Yan, Z. Li, M. Fan, G. Du, W. Zhao, "Controlled preparation of nitrogen-doped hierarchical carbon cryogels derived from Phenolic-Based resin and their CO₂ adsorption properties" *Energy* **246** (2022) 123367. doi: 10.1016/J.ENERGY.2022.123367

- [97] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, H. W. Salzberg, "Adsorption Surface Area and Porosity" *J. Electrochem. Soc.* **114** (1967). doi: 10.1149/1.2426447
- [98] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms" *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951). doi: 10.1021/ja01145a126
- [99] B. C. Lippens, J. H. de Boer, "Studies on pore systems in catalysts. V. The t method" *J. Catal.* **4** (1965). doi: 10.1016/0021-9517(65)90307-6
- [100] "PDXL Integrated X-Ray Powder Diffraction Software, Rigaku, Tokyo, (2011)." Rigaku, Tokyo, Japan, (2011).
- [101] Y. H. Li, S. Wang, Z. Luan, J. Ding, C. Xu, D. Wu, "Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes" *Carbon* **41** (2003).
- [102] B. Magnusson and U. editors Örnemark, *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 2nd ed. Available from www.eurachem.org.* (2014).
- [103] Alex Avdeef, *Absorption and Drug Development Solubility, Permeability, and Charge State*, Second Edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, (2012).
- [104] M. Shalash, A. Makahleh, S. M. Salhimi, B. Saad, "Vortex-assisted liquid-liquid-liquid microextraction followed by high performance liquid chromatography for the simultaneous determination of fourteen phenolic acids in honey, iced tea and canned coffee drinks" *Talanta* **174** (2017). doi: 10.1016/j.talanta.2017.06.039
- [105] M. A. Farajzadeh, A. Sadeghi Alavian, M. Sattari Dabbagh, "Application of vortex-assisted liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplets for determination of some pesticides in fruit juice samples" *Analytical Methods* **10** (2018). doi: 10.1039/c8ay01766b
- [106] I. C. H. H. T. Guideline, "Validation of analytical procedures: text and methodology Q2 (R1)," *IFPMA: Geneva*, (2005).
- [107] S. Żółtowska-Aksamitowska, P. Bartczak, J. Zembrzuska, T. Jesionowski, "Removal of hazardous non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solutions by biosorbent based on chitin and lignin" *Sci. Total Environ.* **612** (2018) 1223–1233. doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2017.09.037
- [108] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, "QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials" *Journal of Physics Condensed Matter.* **21** (2009). doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502
- [109] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996). doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [110] S. Grimme, "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction" *J. Comput. Chem.* **27** (2006). doi: 10.1002/jcc.20495
- [111] W. Sun, G. Ceder, "Efficient creation and convergence of surface slabs" *Surf. Sci.* **617** (2013) 53–59. doi: 10.1016/J.SUSC.2013.05.016
- [112] H. J. Monkhorst J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations" *Phys. Rev. B.* **13** (1976). doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188
- [113] <https://environ.readthedocs.io/en/latest/index.html>.

- [114] A. Kokalj, "XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities" *J. Mol. Graph Model* **17** (1999) 176–179.
doi: 10.1016/S1093-3263(99)00028-5
- [115] Q. Wu, W. Li, S. Liu, C. Jin, "Hydrothermal synthesis of N-doped spherical carbon from carboxymethylcellulose for CO₂ capture" *Appl. Surf. Sci.* **369** (2016).
doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.022
- [116] K. S. W. Sing, "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity" *Pure Appl. Chem.* **57** (1985). doi: 10.1351/pac198557040603
- [117] S. Lowell, J. Shields, M. Thomas, M. Thommes, "Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density" *Choice Reviews Online* **42** (2005).
doi: 10.5860/choice.42-5288
- [118] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, Kenneth S.W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)" *Pure Appl. Chem.* **87** (2015). doi: 10.1515/pac-2014-1117
- [119] J. S. Dorđević, A. M. Kalijadis, K. R. Kumrić, Z. M. Jovanović, Z. V. Laušević, and T. M. Trtić-Petrović, "Glassy carbon and boron doped glassy carbon electrodes for voltammetric determination of linuron herbicide in the selected samples" *Cent. Eur. J. Chem.* **10** (2012).
doi: 10.2478/s11532-012-0042-1
- [120] SigmaAldrich, "IR Spectrum Table & Chart," *Sigma Aldrich*, (2021).
- [121] M. Domingo-García, F. J. López Garzón, M. J. Pérez-Mendoza, "On the characterization of chemical surface groups of carbon materials" *J. Colloid Interface Sci.* **248** (2002).
doi: 10.1006/jcis.2001.8207
- [122] J. H. Zhou, Z. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y. Chun Dai, W. Kang Yuan, "Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR" *Carbon* **45** (2007). doi: 10.1016/j.carbon.2006.11.019
- [123] C. Laginhas, J. M. V. Nabais, and M. M. Titirici, "Activated carbons with high nitrogen content by a combination of hydrothermal carbonization with activation," *Microporous and Mesoporous Mater.* **226** (2016). doi: 10.1016/j.micromeso.2015.12.047
- [124] Sigma-Aldrich, "IR Spectrum Table by Frequency Range," *IR Spectrum Table and Chart*, (2018).
- [125] L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. A. Kinloch, I. P. Asanov, A. G. Kurenya, A. G. Kudashov, X. Chen, H. Song, "Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes" in *Physica Status Solidi (B) Basic Research* (2008).
doi: 10.1002/pssb.200879592
- [126] R. Saito, A. Grüneis, G. G. Samsonidze, V. W. Brar, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. Jorio, L. G. Cançado, C. Fantini, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, "Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes" *New Journal of Physics* **5** (2003).
doi: 10.1088/1367-2630/5/1/15
- [127] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, P. C. Eklund, "Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films" *Nano Lett.* **6** (2006).
doi: 10.1021/nl061420a

- [128] M. J. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. Endo, "Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials" *Phys. Rev. B Condens. Matter. Mater. Phys.* **59** (1999). doi: 10.1103/physrevb.59.r6585
- [129] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*, Springer (2011) 125. doi: 10.1007/978-3-642-16635-8
- [130] 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). doi: 10.1039/c6ra06736k
- [131] R. Jia, J. Chen, J. Zhao, J. Zheng, C. Song, L. Lia, Z. Zhu., "Synthesis of highly nitrogen-doped hollow carbon nanoparticles and their excellent electrocatalytic properties in dye-sensitized solar cells" *J. Mater. Chem.* **20** (2010). doi: 10.1039/c0jm01799j
- [132] L. Huang, Z. Yang, L. Yan, S. Issaka Alhassan, H. Gang, T. Wang, H. Wang, "Preparation of 2D carbon ribbon/Al₂O₃ and nitrogen-doped carbon ribbon/Al₂O₃ by using MOFs as precursors for removing high-fluoride water" *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* **31** (2021). doi: 10.1016/S1003-6326(21)65647-9
- [133] K. Radhakrishnan, P. Panneerselvam, M. Marieeswaran, "A green synthetic route for the surface-passivation of carbon dots as an effective multifunctional fluorescent sensor for the recognition and detection of toxic metal ions from aqueous solution" *Analytical Methods* **11** (2019). doi: 10.1039/c8ay02451k
- [134] S. A. C. Carabineiro, T. Thavorn-Amornsri, M. F. R. Pereira, P. Serp, and J. L. Figueiredo, "Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin" *Catal. Today* **186** (2012). doi: 10.1016/j.cattod.2011.08.020
- [135] T. Z. Minović, J. Gulicovski, M. Stoiljković, B. Jokić, L. Živković, B. Matović, B. Babić, "Surface characterization of mesoporous carbon cryogel and its application in arsenic (III) adsorption from aqueous solutions" *Microporous and Mesoporous Materials* **201** (2015). doi: 10.1016/j.micromeso.2014.09.031.
- [136] M. Barczak, K. Michalak-Zwierz, K. Gdula, K. Tyszczyk-Rotko, R. Dobrowolski, A. Dąbrowski, "Ordered mesoporous carbons as effective sorbents for removal of heavy metal ions" *Microporous and Mesoporous Materials* **211** (2015). doi: 10.1016/j.micromeso.2015.03.010.
- [137] S. Mihajlović, M. Vukčević, B. Pejić, A. P. Grujić, M. Ristić, "Application of waste cotton yarn as adsorbent of heavy metal ions from single and mixed solutions," *Environmental Science and Pollution Research* **27** (2020). doi: 10.1007/s11356-020-09811-z
- [138] C. Haktanır, "Removal of Heavy Metals From Aqueous Solution Using Activated Carbon Embedded Cryogels" *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry* **1** (2017). doi: 10.15671/hjbc.2017.145
- [139] B. M. Babić, S. K. Milonjić, M. J. Polovina, S. Čupić, B. V. Kaludjerović, "Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth" *Carbon* **40** (2002). doi: 10.1016/S0008-6223(01)00256-1
- [140] A. Z. Baimenov, D. A. Berillo, K. Moustakas, V. J. Inglezakis, "Efficient removal of mercury (II) from water by use of cryogels and comparison to commercial adsorbents under environmentally relevant conditions" *J. Hazard Mater.* **399** (2020). doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123056

- [141] V. J. Inglezakis, A. Kudarova, A. Guney, N. Kinayat, Z. Tauanov, "Efficient mercury removal from water by using modified natural zeolites and comparison to commercial adsorbents" *Sustain. Chem. Pharm.* **32** (2023) 101017. doi: 10.1016/j.scp.2023.101017
- [142] O. Adam, "Removal of Resorcinol from Aqueous Solution by Activated Carbon: Isotherms, Thermodynamics and Kinetics" *American Chemical Science Journal* **16** (2016). doi: 10.9734/acsj/2016/27637.
- [143] X. Yuan, N. An, Z. Zhu, H. Sun, J. Zheng, M. Jia, C. Lu, W. Zhang, N. Liu, "Hierarchically porous nitrogen-doped carbon materials as efficient adsorbents for removal of heavy metal ions" *Process Safety and Environmental Protection* **119** 2018 320–329. doi: 10.1016/J.PSEP.2018.08.012
- [144] J. Li, S. Li, J. Chen, R. Cheng, F. Chen, X. Li, X. Zhang, T. Zeng, H. Hou, "A new strategy for efficient removal of Cd(II) and Pb(II) by porous and high-capacity N-doped carbon aerogels microspheres" *J. Mol. Liq.* **341** (2021) 117354. doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2021.117354
- [145] Z. Rahmani, M. Ghaemy, A. Olad, "Removal of heavy metals from polluted water using magnetic adsorbent based on κ -carrageenan and N-doped carbon dots" *Hydrometallurgy* **213** (2022) 105915. doi: 10.1016/J.HYDROMET.2022.105915
- [146] S. Perumal, R. Atchudan, P. Thirukumaran, D. H. Yoon, Y. R. Lee, I. W. Cheong, "Simultaneous removal of heavy metal ions using carbon dots-doped hydrogel particles" *Chemosphere* **286** (2022) 131760. doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.131760
- [147] C. Saka, İ. Teğin, K. Kahvecioğlu, "Sulphur-doped carbon particles from almond shells as cheap adsorbent for efficient Cd(II) adsorption" *Diam. Relat. Mater.* **131** (2023) 109542. doi: 10.1016/J.DIAMOND.2022.109542
- [148] S. Guo, Y. Liu, W. Zhang, Y. Wang, B. Xiao, and Y. Gao, "N-doped carbon fibers in situ prepared by hydrothermal carbonization of Camellia sinensis branches waste for efficient removal of heavy metal ions" *Environmental Science and Pollution Research*, **29** (2022). doi: 10.1007/s11356-022-21923-2.
- [149] P. Huang, K. Yan, X. Hong, M. Xia, F. Wang, "Construction of the composites of nitrogen and sulfur-doped porous carbon and layered double hydroxides and the synergistic removal of heavy metal pollutants" *Adv. Powder Technol.* **33** (2022) 103824. doi: 10.1016/J.APT.2022.103824
- [150] U. Kouakou, A. S. Ello, J. A. Yapo, A. Trokourey, "Adsorption of iron and zinc on commercial activated carbon" *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology* **5** (2013). doi: 10.5897/JECE2013.0264
- [151] S. Tuomikoski, R. Kupila, H. Romar, D. Bergna, T. Kangas, H. Runtti, U. Lassi, "Zinc adsorption by activated carbon prepared from lignocellulosic waste biomass" *Applied Sciences* **9** (2019). doi: 10.3390/app9214583
- [152] A. Baimenov, D. Berillo, S. Azat, T. Nurgozhin, V. Inglezakis, "Removal of Cd²⁺ from water by use of super-macroporous cryogels and comparison to commercial adsorbents" *Polymers* **12** (2020). doi: 10.3390/polym12102405
- [153] 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" *Applied Sciences* **11** (2021). doi: 10.3390/app11094014

- [154] X. Zhou, X. Zhou, "The unit problem in the thermodynamic calculation of adsorption using the langmuir equation" *Chem. Eng. Commun.* **201** (2014).
doi: 10.1080/00986445.2013.818541.
- [155] X. Tan, Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu, Z. Yang, "Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions" *Chemosphere* **125** (2015).
doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.058
- [156] A. I. Moral-Rodriguez, R. Leyva-Ramos, F. Carrasco-Marín, M. I. Bautista-Toledo, A. F. Pérez-Cadenas, "Adsorption of Diclofenac from Aqueous Solution onto Carbon Xerogels: Effect of Synthesis Conditions and Presence of Bacteria" *Water Air Soil Pollut.* **231** (2020).
doi: 10.1007/s11270-019-4385-5
- [157] S. Álvarez, R. S. Ribeiro, H. T. Gomes, J. L. Sotelo, J. García, "Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants" *Chem. Eng. Res. Des.* **95** (2015) 229–238.
doi: 10.1016/j.CHERD.2014.11.001
- [158] S. Cheng, P. Xie, Z. Yu, R. Gu, and W. Wu, "Hydroxyl-modified zirconia/porous carbon nanocomposite used as a highly efficient and renewable adsorbent for removal of carbamazepine from water" *Environ. Res.* **214** (2022) 114030.
doi: 10.1016/j.ENVRES.2022.114030.
- [159] Y. Deng, Y. S. Ok, D. Mohan, C. U. Pittman, and X. Dou, "Carbamazepine removal from water by carbon dot-modified magnetic carbon nanotubes" *Environ. Res.* **169** (2019) 434–444.
doi: 10.1016/j.ENVRES.2018.11.035
- [160] M. C. Ncibi M. Sillanpää, "Optimizing the removal of pharmaceutical drugs Carbamazepine and Dorzolamide from aqueous solutions using mesoporous activated carbons and multi-walled carbon nanotubes" *J. Mol. Liq.* **238** (2017) 379–388.
doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2017.05.028
- [161] D. S. P. Franco, J. Georgin, M. S. Netto, K. da Boit Martinello, L. F. O. Silva, "Preparation of activated carbons from fruit residues for the removal of naproxen (NPX): Analytical interpretation via statistical physical model" *J. Mol. Liq.* **356** (2022) 119021.
doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2022.119021
- [162] J. Georgin, K. da Boit Martinello, D. S.P. Franco, M. Netto, D. Picilli, E. Foletto, L. F.O. Silva, G. Luiz Dotto, "Efficient removal of naproxen from aqueous solution by highly porous activated carbon produced from Grapetree (*Plinia cauliflora*) fruit peels" *J. Environ. Chem. Eng.* **9** (2021) 106820. doi: 10.1016/J.JECE.2021.106820
- [163] W. Phasuphan, N. Praphairaksit, A. Imyim, "Removal of ibuprofen, diclofenac, and naproxen from water using chitosan-modified waste tire crumb rubber" *J. Mol. Liq.* **294** (2019) 111554. doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2019.111554
- [164] K. Jedynak, B. Szczepanik, N. Rędzia, P. Słomkiewicz, A. Kolbus, P. Rogala, "Ordered mesoporous carbons for adsorption of paracetamol and non-steroidal anti-inflammatory drugs: Ibuprofen and naproxen from aqueous solutions" *Water* **11** (2019).
doi: 10.3390/w11051099
- [165] S. D. Salman, I. M. Rasheed, M. M. Ismaeel, "Removal of diclofenac from aqueous solution on apricot seeds activated carbon synthesized by pyro carbonic acid microwave" *Chemical Data Collections* **43** (2023) 100982. doi: 10.1016/J.CDC.2022.100982

- [166] X. Xu, Z. He, H. Tang, Y. Sun, S. Zhang, D. Shi, F. Ji, "Removal of diclofenac and oxytetracycline from synthetic urine by furfuryl alcohol-derived mesoporous carbon" *Chemosphere* **288** (2022) 132317. doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132317
- [167] M. J. Luján-Facundo, M. I. Iborra-Clar, J. A. Mendoza-Roca, and M. I. Alcaina-Miranda, "Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant" *J. Clean Prod.* **238** (2019) 117866. doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2019.117866
- [168] V. K. Gupta, A. Fakhri, S. Agarwal, A. K. Bharti, M. Naji, and A. G. Tkachev, "Preparation and characterization of TiO₂ nanofibers by hydrothermal method for removal of Benzodiazepines (Diazepam) from liquids as catalytic ozonation and adsorption processes" *J. Mol. Liq.* **249** (2018) 1033–1038. doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2017.11.144
- [169] H. Zhao, X. Liu, Z. Cao, Y. Zhan, X. Shi, Y. Yang, J. Zhou, J. Xu, "Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes" *J. Hazard Mater.* **310** (2016). doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.02.045
- [170] Q. Hu Z. Zhang, "Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis" *J. Mol. Liq.* **277** (2019). doi: 10.1016/j.molliq.2019.01.005
- [171] F. Weber, C. Müller, B. Paulus, P. Reinhardt, "Calculation of Zn, Cd, Hg adsorption on graphene with incremental CCSD(T) and range-separated hybrid DFT" *Mol. Phys.* **114** (2016). doi: 10.1080/00268976.2015.1137644
- [172] I. A. Pašti, A. Jovanović, A. S. Dobrota, S. V. Mentus, B. Johansson, N. V. Skorodumova, "Atomic adsorption on pristine graphene along the Periodic Table of Elements – From PBE to non-local functionals" *Appl. Surf. Sci.* **436** (2018) 433–440. doi: 10.1016/J.APSUSC.2017.12.046
- [173] S. Shanmugam, S. Nachimuthu, V. Subramaniam, "DFT study of adsorption of ions on doped and defective graphene" *Mater. Today Commun.* **22** (2020). doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.100714

7. ПРИЛОГ

Табела П1. Аналитички параметри за квантификацију фармацеутика

Аналит	λ (nm)	R_t (min)	Једначина праве $y=ax+b$	R^2
Карбамазепин	230	2,97	$y=72249x+1627,2$	0,9994
Напроксен	230	4,38	$y=320594x+2613,5$	0,9995
Диазепам	230	5,19	$y=128193x+1346$	0,9992
Диклофенак	220	5,75	$y=64291x+43,315$	0,9996

Табела П2. Параметри тачности, прецизности, поновљивости и репродуцибилности за карбамазепин

Параметри	Први ниво стандардног дodatка		Други ниво стандардног дodatка		Трећи ниво стандардног дodatка	
	Дан 1	Дан 2	Дан 1	Дан 2	Дан 1	Дан 2
X_1 , (mg/dm ³)	0,109	0,110	4,99	5,05	50,64	51,50
X_2 , (mg/dm ³)	0,105	0,099	5,25	5,22	52,47	50,25
X_3 , (mg/dm ³)	0,103	0,102	5,21	5,05	50,25	52,25
X_{sr} , (mg/dm ³)	0,11		5,13		50,79	
Средња вредност <i>Recovery</i> (%) - истинитост	105		103		102	
<i>BIAS</i> (%)	5		3		2	
S_w (mg/dm ³)	0,005		0,121		1,101	
S_x (mg/dm ³)	0,001		0,031		0,152	
S_b (mg/dm ³)	0,002		0,048		0,445	
S_{tot} (mg/dm ³)	0,005		0,130		1,188	
Прецизност (%)	2,82		1,92		1,97	
R (mg/dm ³)	0,013		0,339		3,083	
R (mg/dm ³)	0,014		0,364		3,326	

Табела ПЗ. Параметри тачности, прецизности, поновљивости и репродуцибилности за напроксен

Параметри	Први ниво стандардног додатка		Други ниво стандардног додатка		Трећи ниво стандардног додатка	
	Дан 1	Дан 2	Дан 1	Дан 2	Дан 1	Дан 2
X_1 , (mg/dm ³)	0,106	0,105	5,31	4,85	49,58	49,89
X_2 , (mg/dm ³)	0,101	0,108	4,56	4,88	48,58	51,47
X_3 , (mg/dm ³)	0,105	0,098	4,98	4,85	52,25	52,14
X_{sr} , (mg/dm ³)	0,10		4,91		50,65	
Средња вредност <i>Recovery</i> (%) - истинитост	104		98		101	
<i>BIAS</i> (%)	4		2		1	
S_w (mg/dm ³)	0,004		0,266		1,571	
S_x (mg/dm ³)	0,000		0,064		0,728	
S_b (mg/dm ³)	0,002		0,105		0,568	
S_{tot} (mg/dm ³)	0,004		0,286		1,670	
Прецизност (%)	2,51		0,35		2,28	
R (mg/dm ³)	0,011		0,745		4,398	
R (mg/dm ³)	0,012		0,801		4,677	

Табела П4. Параметри тачности, прецизности, поновљивости и репродуцибилности за диазепам

Параметри	Први ниво стандардног додатка		Други ниво стандардног додатка		Трећи ниво стандардног додатка	
	Дан 1	Дан 2	Дан 1	Дан 2	Дан 1	Дан 2
X_1 (mg/dm ³)	0,102	0,102	5,05	4,98	47,88	48,44
X_2 (mg/dm ³)	0,103	0,103	5,25	5,12	48,22	51,65
X_3 (mg/dm ³)	0,105	0,098	4,95	5,12	49,05	49,55
X_{sr} (mg/dm ³)	0,10		5,08		49,13	
Средња вредност <i>Recovery</i> (%) - истинитост	102		102		98	
<i>BIAS</i> (%)	2		2		2	
S_w (mg/dm ³)	0,002		0,122		1,229	
S_x (mg/dm ³)	0,002		0,007		1,058	
S_b (mg/dm ³)	0,001		0,050		0,255	
S_{tot} (mg/dm ³)	0,002		0,132		1,255	
Прецизност (%)	1,50		2,15		2,790	
R (mg/dm ³)	0,006		0,342		3,441	
R (mg/dm ³)	0,006		0,369		3,514	

Табела П5. Параметри тачности, прецизности, поновљивости и репродуцибилности за диклофенак

Параметри	Први ниво стандардног додатка		Други ниво стандардног додатка		Трећи ниво стандардног додатка	
	Дан 1	Дан 2	Дан 1	Дан 2	Дан 1	Дан 2
X_1 (mg/dm ³)	0,102	0,097	4,96	5,10	51,25	50,10
X_2 (mg/dm ³)	0,103	0,095	5,05	5,12	53,25	50,50
X_3 (mg/dm ³)	0,099	0,096	5,12	5,31	51,36	52,25
X_{sr} (mg/dm ³)	0,10		5,11		51,45	
Средња вредност <i>Recovery</i> (%) - истинитост	99		102		102	
<i>BIAS</i> (%)	1		2		2	
S_w (mg/dm ³)	0,002		0,102		1,134	
S_x (mg/dm ³)	0,004		0,092		0,709	
S_b (mg/dm ³)	0,001		0,018		0,361	
S_{tot} (mg/dm ³)	0,002		0,103		1,190	
Прецизност (%)	3,31		2,26		2,240	
R (mg/dm ³)	0,005		0,285		3,175	
R (mg/dm ³)	0,006		0,289		3,332	

Табела П6. Границе детекције (*LOD*) и границе квантификације (*LOQ*) за фармацеутике

Аналит	<i>LOD</i> (mg/dm ³)	<i>LOQ</i> (mg/dm ³)
Карбамазепин	0,017	0,056
Напроксен	0,019	0,064
Диазепам	0,012	0,042
Диклофенак	0,023	0,076

Табела П7. Захтевани критеријуми за тачност и прецизност

Захтевани критеријум	Тачност (%)	Прецизност (%)
Први ниво стандардног додатка	95-105 % <i>recovery</i>	3,7
Други ниво стандардног додатка	97-103 <i>recovery</i>	2,7
Трећи ниво стандардног додатка	98-102 <i>recovery</i>	7,3

Табела П8. Резултати оптимизације масе адсорбента и запремине адсорбата за уклањање тешких метала

Време (min)	Систем 1			Систем 2		
	% адсорпције			% адсорпције		
	Zn	Cd	Hg	Zn	Cd	Hg
10	97	86	77	91	75	75
20	91	82	88	88	70	81
60	88	71	86	93	66	92
120	90	71	91	93	75	95
300	77	67	80	91	75	95
24 h	81	81	87	88	84	96

Табела П8. Наставак

Време (min)	Систем 3			Систем 4		
	% адсорпције			% адсорпције		
	Zn	Cd	Hg	Zn	Cd	Hg
10	93	80	81	92	93	82
20	90	82	83	94	95	83
60	84	67	92	95	85	94
120	89	88	90	95	94	93
300	88	90	91	94	93	95
24 h	95	96	96	95	87	96

8. БИОГРАФИЈА

Александар Крстић је рођен 19.06.1991. у Лесковцу. Основну школу завршио је у Власотинцу. Средњу Медицинску школу, смер фармацеутски техничар, завршио је 2010. године у Лесковцу. Основне студије хемије на Хемијском факултету Универзитета у Београду уписао је школске 2010/2011. године, а дипломирао 2014. године са просечном оценом 8,32 и оценом 10 на дипломском раду. Исте године је уписао и мастер академске студије које је завршио септембра 2015. године са просечном оценом 10,00. Докторске академске студије на студијском програму „Хемија“ на катедри за аналитичку хемију Хемијског факултета у Универзитета Београду уписао је 2015. године.

Професионалну каријеру започео је радећи као хемијски аналитичар у акредитованој лабораторији за испитивање Институт МОЛ д.о.о. од 2015. до 2018. године где се бавио испитивањима вода, земљишта и карактеризације отпадних материјала. Од 2018. године је запослен у Лабораторији за физичку хемију, Института за Нуклеарне науке „Винча“ а тренутно је ангажован као истраживач на програмској теми „Развој и примена функционалних угљеничних материјала“ руководиоца др Ане Калијадис у оквиру програма истраживања „Нови материјали и нанонауке“. Такође је ангажован на тржишно комерцијалним пословима Лабораторије за физичку хемију, а у периоду од марта 2019. до фебруара 2020. био је Технички руководиоца за предмете испитивања отпад и грађевински материјали у оквиру акредитоване лабораторије за испитивање.

Школске 2021/2022 године био је ангажован као сарадник у настави на предмету Биохемија хране на Пољопривредном факултету Универзитета у Београду.

Као истраживач – хемијски аналитичар, учествовао је на пројекту Организације уједињених нација за индустријски развој (*UNIDO*) под називом „Environmentally Sound Management and Final Disposal of PCBs“.

Члан је Српског хемијског друштва и Клуба младих хемичара Србије.

Александар Крстић је коаутор 12 научних радова објављених у међународним часописима и то: један рад из категорије М21а, три рада из категорије М21, и осам радова из категорије М22, као и 12 саопштења на скуповима од међународног значаја, и 3 саопштења на скуповима националног значаја.

9. ЛИСТА РАДОВА

Из ове докторске дисертације су проистекла два рада, објављена у врхунском и истакнутом међународном часопису и 3 саопштења са међународних скупова.

Рад у врхунском међународном часопису (M21)

1. Aleksandar Krstić, Aleksandar Lolić, Miljana Mirković, Janez Kovač, Tamara Minović Arsić, Biljana Babić, Ana Kalijadis, „*Synthesis of nitrogen doped and nitrogen and sulfur co-doped carbon cryogels and their application for pharmaceuticals removal from water*” *Journal of Environmental Chemical Engineering* **10** (2022) 108998.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122120>

Рад у истакнутом међународном часопису (M22)

1. Ana Kalijadis, Nemanja Gavrilov, Bojan Jokić, Martina Gilić, Aleksandar Krstić, Igor Pašti, Biljana Babić, „*Composition, structure and potential energy application of nitrogen doped carbon cryogels*” *Materials Chemistry and Physics* **239** (2020) 122120.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108998>

Саопштења са међународних скупова штампаних у целини (M33)

1. Aleksandar Krstić, Ivan Bracanović, Petar Batinić, Dragana Vasić-Anićijević, Djurica Katnić, Ana Kalijadis, Removal of pharmaceutical residues from aqueous solution by doped cryogels materials, 16th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, 2022, Proceedings ISBN 978-86-82475-41-5, p. 497-500.
2. Aleksandar Krstić, Tamara Minović Arsić, Miljana Mirković, Aleksandar Lolić, Ana Kalijadis, Nitrogen doped carbon cryogel as a sorbent for heavy metal ions (Zn, Cd, Hg), 15 th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia , 2021, Proceedings ISBN 978-86-82475-39-2, p.635-638

Саопштења са међународних скупова штампаних у изводу (M34)

1. Aleksandar Krstić, Aleksandar Lolić, Miljana Mirković, Ana Kalijadis, Utilization of nitrogen doped carbon cryogel for efficient removal of pharmaceutical residues from water, YUCOMAT 2021, Herceg Novi, Montenegro, Book of abstracts, ISSN 978-86-919-111-6-4, p.67

10. ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Име и презиме аутора Александар Крстић

Број индекса ДХ 03/2015

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Примена угљеничних криогелова допираних азотом и сумпором за уклањање тешких метала и фармацеутика у процесу пречишћавања вода

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

У Београду, 31.08.2023

Потпис аутора

A. Krstić

11. ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ ДОКТОРСКОГ РАДА

Име и презиме аутора Александар Крстић

Број индекса ДХ 03/2015

Студијски програм Хемија

Наслов рада

Примена угљеничних криогелова допираних азотом и сумпором за уклањање тешких метала и фармацеутика у процесу пречишћавања вода

Ментори: **др Александар Лолић, др Ана Калијадис**

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

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

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

У Београду, 31.08.2023

Потпис аутора

A. Krstić

12. ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

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

Примена угљеничних криогелова допираних азотом и сумпором за уклањање тешких метала и фармацеутика у процесу пречишћавања вода

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

У Београду, 31.08.2023.

Потпис аутора

A. Krstić

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