

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Владан Ј. Анићијевић

УКЛАЊАЊЕ ОРГАНО-ТИОФОСФАТНИХ
ПЕСТИЦИДА ИЗ ВОДЕ АДСОРПЦИЈОМ НА
УГЉЕНИЧНЕ КРИОГЕЛОВЕ И МАТЕРИЈАЛЕ
ИЗВЕДЕНЕ ИЗ БИОМАСЕ И ГРАФЕН-ОКСИДА

докторска дисертација

Београд, 2023.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Vladan J. Anićijević

REMOVAL OF ORGANO-THIOPHOSPHATE
PESTICIDES FROM WATER BY ADSORPTION ON
CARBON CRYOGELS AND MATERIALS DERIVED
FROM BIOMASS AND GRAPHENE OXIDE

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023.

Ментори:

-
1. др Љубиша М. Игњатовић, редовни професор
Факултета за Физичку хемију Универзитета у Београду
-
2. др Тамара Д. Лазаревић – Пашти, научни саветник
Института за нуклеарне науке „Винча“ – Института од
националног значаја за Р. Србију, Универзитета у Београд

Чланови комисије:

-
1. др Игор А. Пашти, редовни професор
Факултета за Физичку хемију Универзитета у Београду
-
2. др Маја З. Милојевић Ракић, ванредни професор
Факултета за Физичку хемију Универзитета у Београду
-
3. др Радован М. Каркалић, редовни професор
Војне академије Универзитета одбране Београд

Датум одбране докторске тезе: __. __. 2023. године

Првенствено се захваљујем свом ментору др Тамари Лазаревић-Пашти, научном саветнику Института за нуклеарне науке „Винча“ – Института од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду, која је руководила овом докторском дисертацијом од осмишљавања теме и концепта до финализације. Њена спремност да се одрекне сопственог времена да би ми у сваком тренутку помогла при изради и писању су дали кључни допринос реализацији ове дисертације.

Захваљујем се свом ментору, др Љубиши Игњатовићу, редовном професору Факултета за Физичку хемију Универзитета у Београду, на указаном поверењу и што ми је омогућио да се бавим овом занимљивом тематиком, као и у интересовању за мој научни рад.

Захваљујем се Тамари Тасић и Ведрану Миланковић, истраживачима приправницима Института за нуклеарне науке „Винча“ Универзитета у Београду – Института од националног значаја за Републику Србију, који су дали несебичан допринос истраживању представљеном овде и сталној спремности да помогну у свакодневној сарадњи. Посебно им се захваљујем на помоћи при реализацији експерименталног дела рада и на стручним и пријатељским сугестијама током обраде резултата, писања тезе, као и за снимање и тумачење FTIR спектра.

Веома сам захвалан, др Игору Паштију, редовном професору и продекану за науку и докторске студије Факултета за Физичку хемију Универзитета у Београду, на снимању SEM микрографија и помоћи при обради експерименталног дела рада и сугестијама при обради резултата.

Велику захвалност дугујем проф. др Радовану Каркалићу, пруженој помоћи и подршци, корисним саветима и сугестијама, не само у току израде ове докторске дисертације, већ у целокупном мом професионалном развоју.

Захвалност дугујем и проф. др Маји Милојевић Ракић Факултета за Физичку хемију Универзитета у Београду на помоћи и сугестијама током израде и финализације ове докторске дисертације.

Такође, захваљујем се др Даници Бајук-Богдановић, вишем научном сараднику Факултета за Физичку хемију Универзитета у Београду на снимању Раманских спектра и помоћи при тумачењу резултата.

Сажетак

Како је вода је од виталног значаја, њен квалитет мора бити у оквиру строго задатих граница. Неопходно је континуирано пратити концентрације главних загађујућих супстанци воде и њихово присуство свести на најмању могућу меру. Органо-тиофосфатни (ОФ) пестициди, се често могу наћи у водама, зато је неопходно брзо и прецизно праћење њихове концентрације, као и ефикасно уклањање из воде у циљу контроле нивоа ових једињења у храни и животној средини. Постоји неколико начина уклањања ОФ пестицида (деградација путем хемијских, биолошких и физичко-хемијских метода), а један од главних фокуса истраживања је на адсорпцији.

У оквиру ове докторске дисертације испитана је адсорпција ОФ пестицида: диметоата, малатиона и хлорпирифоса из водених раствора на угљеничним материјалима: криогеловима допираним различитим садржајем азота, материјалима изведеним из биомасе и комерцијалним графен-оксидима различитих произвођача, да би се утврдила разлика у ефикасности наведених угљеничних материјала за примену у заштити животне средине и да би се идентификовао потенцијално најефикаснији адсорбенс.

Коришћени материјали примењени као адсорбенси детаљно су окарактерисани применом *SEM* (*Scanning Electron Microscope* – скенирајући електронски микроскоп), Раманске спектроскопије, *FTIR* (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* – инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом), уз помоћ *XPS* (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* – рендгенска фотоелектронска спектроскопија), као и *BET* (*Brunauer–Emmett–Teller*) анализе површине материјала. Адсорпција диметоата, малатиона и хлорпирифоса на одабраним адсорбенсима испитана је експериментално у стационарним и динамичким условима у интервалу температура 20 – 35 °С. Стабилност испитиваних ОФ пестицида проверена је у интервалу *pH* вредности 3 – 9, у опсегу температура од интереса.

Концентрација испитиваних пестицида током адсорпције праћена је методом течне хроматографије ултра ефикасних перформанси (*UPLC* – *Ultra Performance Liquid Chromatography*). Паралелно је праћено и смањење токсичности третираних узорака, мерењем активности ензима ацетилхолинестеразе (*AChE*).

Добијени резултати обрађени су применом кинетичких модела (псеудо првог реда, псеудо другог реда, Еловичевог и међучестичне дифузије), као и модела изотерми (Лангмирове, Фројнлидхове, Дубинин-Радушкевичеве, Темкинове и Лиуове) из којих су одређени карактеристични параметри адсорпције. Дефинисани су оптимални услови за уклањање ОФ пестицида из воде за сваку групу испитиваних материјала. Параметри адсорпције ОФ пестицида повезани су структурним карактеристикама материјала који су употребљени као адсорбенси. Сви добијени подаци су упоређени и искоришћени за оптимизацију процеса пречишћавања воде загађене ОФ пестицидима. У даљем истраживању, материјали са оптималним учинком су тестирани на реалним узорцима.

Ова докторска дисертација пружа корисне информације о могућностима примене угљеничних материјала за уклањање ОФ пестицида из водених раствора. Приказани резултати могу пружити добру основу за даље напоре у проналажењу једноставних доступних материјала одговарајуће ефикасности.

Кључне речи: органофосфати, пестициди, адсорпција, угљенични материјали, карактеризација материјала.

Научна област: Физичка хемија.

Ужа научна област: Физичка хемија – контрола и заштита животне средине, физичка хемија – хемијска термодинамика, материјали.

Abstract

As water is of vital importance, its quality must be within strictly defined limits. Therefore, it is necessary to continuously monitor the concentrations of the main water-polluting substances and reduce their presence to the minimum possible extent. Organo-thiophosphate pesticides (OPs) can often be found in water, so it is necessary to quickly and accurately monitor their concentration and effectively remove them from water to control the level of these compounds in the food and the environment. There are several ways to remove OPs (degradation through chemical, biological and physical-chemical methods), and one of the primary research focuses is on adsorption.

As part of this doctoral dissertation, the adsorption of OP: dimethoate, malathion, and chlorpyrifos from aqueous solutions on carbon materials: cryogels doped with different nitrogen contents, materials derived from biomass and commercial graphene oxides from different manufacturers was investigated to determine the difference in the efficiency of the aforementioned carbon materials for application in environmental protection and to identify the potentially most effective adsorbent.

The materials used as adsorbents were characterized in detail using SEM (Scanning Electron Microscope), Raman spectroscopy, FTIR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy), with the help of XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), as well as BET (Brunauer–Emmett–Teller) analysis of the material surface. Adsorption of dimethoate, malathion, and chlorpyrifos on selected adsorbents was tested experimentally in stationary and dynamic conditions in the temperature interval 20 – 35 °C. In addition, the stability of the examined OP was checked in the interval of pH values 3 – 9, in the range of temperatures from interest.

The concentration of the tested pesticides during adsorption was monitored by ultra-performance liquid chromatography (UPLC). At the same time, the reduction in toxicity of the treated samples was observed by measuring the activity of the enzyme acetylcholinesterase (AChE).

The obtained results were processed using kinetic models (pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich's, and interparticle diffusion), as well as isotherm models (Langmir's, Freynlid's, Dubinin-Radushkevich's, Temkin's and Liu's) from which characteristic adsorption parameters were determined. The optimal conditions for removing OPs from water were defined for each tested material group. The adsorption parameters of OPs are related to the structural characteristics of the materials used as adsorbents. All obtained data were compared and used to optimize the process of purifying water polluted by OPs. In further research, materials with optimal performance were tested on real samples.

This doctoral dissertation provides useful information about the possibilities of using carbon materials to remove OPs from aqueous solutions. Furthermore, the presented results can provide a good basis for further efforts in finding simple and available materials of suitable efficiency.

Keywords: organophosphates, pesticides, adsorption, carbon materials, materials characterization.

Scientific field: Physical Chemistry.

Scientific subfield: Physical chemistry – environmental control and protection, physical chemistry – chemical thermodynamics, materials.

ЛИСТА СКРАЋЕНИЦА

0D – нула-димензионални
1D – једнодимензионални
2D – дводимензионални
3D – тродимензионални
ACh – ацетилхолин
AChE – ацетилхолинестераза
AOP – унапређених процеса оксидације (*Advanced Oxidation Processes*)
ASChI – ацетилтиохолин-јодид
AU – јединица апсорбанције (*Absorbance Unit*)
BET – *Brunauer–Emmett–Teller*
CPF – хлорпирифос
CPO – хлорпирифос-оксон
DAD – диодни низ детектора (*Diode Array Detector*)
DAHP – диамонијум хидроген фосфат
DDT – 1,1,1-трихлор-2,2-бис(*p*-хлоро-фенил)етан
DFP – диизопропил-фосфоро-флуоридат
DMT – диметоат
DTNB – 5,5' – дитио-бис-(2-нитробензоева киселина)
FAO – Организација за храну и пољопривреду Уједињених нација (*Food and Agriculture Organization*)
FTIR – инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*)
EDX – енергетски дисперзивна рендгенска спектроскопија (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*)
iso-OMPA – тетра изопропил пиро-фосфорамид
IUPAC – Међународна унија за чисту и примењену хемију (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)
MLO – малатион-оксон
MLT – малатион
NLDFT – теорија функционалне нелокалне густине (*Non-Local Density Functional Theory*)
OMT – ометоат
PDA – низ фото диода (*Photo Diode Array*)
PSD – дистрибуција величине пора (*Pore Size Distribution*)
PTE – фосфо-триестераза
RF – резорцинол-формалдехид
SDS – натријум-додецил-сулфат
SEM – скенирајући електронски микроскоп (*Scanning Electron Microscope*)
TCP – 3,5,6-трихлоро-2-пиридинол
TEP – триетил фосфат
TEPP – тетраетилпирофосфат
TNB – 5-тио-2-нитробензоат
UPLC – течна хроматографија ултрависоких перформаси (*Ultra Performance Liquid Chromatography*)
UV/VIS – ултраљубичаста (*ultraviolet*)/видљива (*visible*) област спектра електромагнетног зрачења
XPS – рендгенска фотоелектронска спектроскопија (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)
ГО – графен-оксид
ОФ – органо-тиофосфати
УНМ – угљенични наноматеријали
ЦНС – централни нервни систем

ЛИСТА ТАБЕЛА

Табела 1. Подела пестицида пема намени и начину деловања [11, 12].	3
Табела 2. Основне карактеристике физисорпције и хемисорпције [151, 153].	17
Табела 3. Двопараметарски модели адсорпционих изотерми [170, 171].	19
Табела 4. Линеарни облици Лангмирове изотерме.	20
Табела 5. Тропараметарски модели адсорпционих изотерми [170, 171].	22
Табела 6. Фриц-Шландерове изотерме и други четворопараметарски модели адсорпционих изотерми.	23
Табела 7. Модели адсорпционих изотерми за вишеслојну физисорпцију.	24
Табела 8. Физичко-хемијске и токсиколошке карактеристике ОФ пестицида [274-276].	31
Табела 9. Услови импегнације, карбонизације и активације угљеничних материјала изведених из биомасе.	32
Табела 10. Оптимални услови за детекцију појединачних ОФ пестицида.	36
Табела 11. Токсичност раствора ОФ пестицида мерена током 10 дана на pH од 3 до 9, за почетну концентрацију ОФ пестицида $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (25 °C).	45
Табела 12. Специфичне површине и радијус пора угљеничних криогелова допираних азотом.	47
Табела 13: Параметри Раманских спектра за угљеничне криогелове допиране азотом.	50
Табела 14. Хемијски састав угљеничних криогелова допираних азотом.	52
Табела 15. Процентуална заступљеност различитих C , O и N трака у угљеничним криогеловима допираним азотом.	52
Табела 16. Концентрација адсорбованог диметоата, малатиона и хлорпирифоса и њихове равнотежне концентрације у супернатанту након адсорпције на испитиване угљеничне криогелове у равнотежним условима (НД – недетектовано, испод границе детекције инструмента).	54
Табела 17. Концентрација адсорбованог малатиона, хлорпирифоса и диметоата и њихова равнотежна концентрација у филтрату након адсорпције на испитиваним угљеничним криогеловима у динамичким условима (НД – недетектовано, испод границе детекције инструмента).	56
Табела 18. Ефикасност адсорпције (mg адсорбованог ОФ пестицида по g адсорбенса) диметоата, малатиона и хлорпирифоса (почетна концентрација $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) на угљеничним криогеловима допираним азотом (10 mg) у стационарним и динамичким условима.	57
Табела 19. Инхибиција $AChE$ у присуству испитиваних ОФ пестицида концентрације $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ пре и после адсорпције на испитиване материјале у стационарним и динамичким условима.	58
Табела 20. Хемијски састав угљеничних материјала изведених из биомасе одређен помоћу EDX анализе.	63
Табела 21. Текстулна својства проучаваних угљеничних материјала изведених из биомасе.	64
Табела 22. Резултати деконволуције Раманских спектра угљеничних материјала изведених из биомасе.	64
Табела 23. Процент адсорбованог диметоата, коришћењем угљеничних материјала изведених из биомасе за дозу од 10 до $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$.	66
Табела 24. Поређење литературних података о адсорпционим капацитетима ОФ пестицида.	68
Табела 25. Термодинамички параметри, константе равнотеже (K^θ) и Гибсова слободна енергија адсорпције (ΔG^θ), одређена за дозе адсорбента од 10 mg cm^{-3} , 1 mg cm^{-3} и $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$.	69

Табела 26. Инхибиција акивности <i>AChE</i> у присуству диметоата након процеса адсорпције са дозама адсорбента од 10 mg cm^{-3} , 1 mg cm^{-3} и $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$, почетна инхибиција која потиче од $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ раствора диметоата је $85 \pm 2,6\%$	70
Табела 27. Хемијски састав угљеничних материјала изведених из биомасе одређен помоћу <i>EDX</i> анализе.....	71
Табела 28. Параметри Раманских спектра за испитиване ГО.....	72
Табела 29. Кинетички параметри за адсорпцију $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ диметоата на $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ ГО.	75
Табела 30. Параметри адсорпционих изотермних модела за адсорпцију ОФ пестицида на ГО, добијени фитовањем експерименталних података.	76
Табела 31. Параметри адсорпционих изотермних модела за адсорпцију ОФ пестицида на ГО, добијени фитовањем експерименталних података.	80
Табела 32. <i>AChE</i> инхибиција раствором диметоата различитих концентрација пре и након адсорпције на ГО у дозама од $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$	80
Табела 33. Ефикасност адсорпције (mg адсорбованог ОФ пестицида по g адсорбенса) диметоата, малатиона и хлорпирифоса (почетна концентрација $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) у стационарним условима.	81
Табела 34. Ефикасност адсорпције (mg адсорбованог ОФ пестицида по g адсорбенса) диметоата, малатиона и хлорпирифоса (почетна концентрација $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) на угљеничним криогеловима допираним азотом и угљеничним материјалима изведених из биомасе (10 mg) у динамичким условима.	82

ЛИСТА СЛИКА

Слика 1. Структурна формула органофосфата - апсолутна конфигурација најактивнијих инхибитора <i>AchE</i>	5
Слика 2. Структуре конфигурација подкласа ОФ једињења/пестицида: Ознака (:S) значи да је сумпор на средишњи атом фосфора везан координатно-ковалентном везом, а ознака (-S) да је везан естерском везом.	6
Слика 3. Симптоми који се у организму манифестују због иреверзибилне инхибиције <i>AChE</i> (акутна токсичност ОФ пестицидима) [30, 31].	7
Слика 4. Класификација пора активног угља.....	11
Слика 5. Класификација угљеничних материјала.....	12
Слика 6. Структурне формуле коришћених пестицида.	29
Слика 7. Структурне формуле оксо-облика коришћених пестицида	30
Слика 8. Шематски приказ процеса синтезе угљеничних криогелова.	32
Слика 9. Попречни пресек модификованог филтера.....	34
Слика 10. Изглед (а) и шема (б) <i>UPLC</i> инструмента, структура колоне (в).	35
Слика 11. <i>UV/VIS</i> спектри диметоата (а), малатиона (б) и хлорпирифоса (в) концентрације $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$	39
Слика 12. <i>PDA</i> спектари диметоата (а), малатиона (б) и хлорпирифоса (в) концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	40
Слика 13. <i>UPLC</i> хроматограми диметоата (а), малатиона (б) и хлорпирифоса (в) концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	41
Слика 14. Калибрациони график за одређивање концентрације диметоата (а), малатиона (б) и хлорпирифоса (в) помоћу <i>UPLC</i>	41
Слика 15. Зависност деградације диметоата при <i>pH</i> од 3 до 9 и у води из славине (<i>pH</i> 6,5) на 25 °C (а) и 35 °C (б), током 70 дана (25 °C) (в).....	42
Слика 16. Зависност концентрације малатиона при <i>pH</i> од 3 до 9 и у води из славине (<i>pH</i> 6,5) на 25 °C (а) и 35 °C (б).	43
Слика 17. Зависност концентрације хлорпирифоса при <i>pH</i> од 3 до 9 и у води из славине (<i>pH</i> 6,5) на 25 °C (а), 35 °C (б) и 35 °C увећано (в).....	44
Слика 18. <i>SEM</i> микрографије угљеничних криогелова допираних азотом.....	46
Слика 19. Адсорпциона и десорпциона изотерма азота адсорбованом на угљеничним криогеловима.....	48
Слика 20. Расподела пора угљеничних криогелова.....	49
Слика 21. Рамански спектри угљеничних криогелова допираних азотом.	50
Слика 22. Рендгенски фотоелектронски спектри угљеничних криогелова допираних азотом.....	51
Слика 23. <i>FTIR</i> спектри угљеничних криогелова допираних азотом.	53
Слика 24. Хистограми упоредне ефикасности адсорпције ОФ пестицида.	54
Слика 25. Хистограми упоредне ефикасности адсорпције ОФ пестицида.	56
Слика 26. Хистограми упоредне ефикасности адсорпције ОФ пестицида из узорак у стационарним и * - динамичким условима.....	57
Слика 27. Хистограми упоредне ефикасности адсорпције ОФ пестицида из реалних узорак воде са славине у стационарним и * - динамичким условима.....	59
Слика 28. <i>SEM</i> микрографије угљеничних материјала изведених из биомасе.....	60
Слика 29. Одговарајуће елементарне карте добијене од <i>EDX</i> угљеничних материјала изведених из биомасе.....	62
Слика 30. Крива расподеле величине пора за угљеничних материјала изведених из биомасе.....	63
Слика 31. Рамански спектри угљеничних материјала изведених из биомасе [284, 285].	65
Слика 32. Адсорпциони капацитети угљеничних материјала изведених из биомасе за дозе од 10 до 0,01 mg cm^{-3}	67
Слика 33. Поређење уклањања диметоата у статичким и динамичким условима.	68
Слика 34. <i>SEM</i> микрографије ГО: <i>SM</i> (а) и <i>GNA</i> (б).....	71

Слика 35. Рамански спектри ГО: <i>SM</i> (а) и <i>GNA</i> (б) [284, 285].....	72
Слика 36. <i>FTIR</i> спектри испитиваних ГО.....	73
Слика 37. Зависност концентрације адсорбованог диметоата од времена уравнотежавања на 25 °С за почетне концентрације $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ОФ пестицида и адсорбенса $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ ГО. .	74
Слика 38. Графички приказ кинетичких модела за адсорпцију $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ диметоата на $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ ГО: <i>SM</i> (а) и <i>GNA</i> (б).	74
Слика 39. Зависност концентрације адсорбованог диметоата од температуре за почетне концентрације $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ОФ пестицида и адсорбенса $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ ГО.	76
Слика 40. Зависност адсорпционог капацитета од равнотежне концентрације диметоата, фитована једначином Темпкина (а), Дубинин – Радушкевичича (б) и Лиа (в) за $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ <i>SM</i> (десно) и <i>GNA</i> (лево) на 25, 30 и 35 °С.	77
Слика 41. Зависност адсорбоване од равнотежне концентрације ОФ пестицида	78
Слика 42. Зависност адсорпционог капацитета од равнотежне концентрације диметоата, фитована Лангмировом, Фројндлиховом, Дубинин – Радушкевичевом, Лиуовом и Темпкиновом једначином за $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ (а) и $0,05 \text{ mg cm}^{-3}$ (б) <i>SM</i> (десно) и <i>GNA</i> (лево) на 25, 30 и 35 °С.	79

САДРЖАЈ

УВОД.....	1
1. ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ.....	2
1.1. Пестициди.....	2
1.1.1. Групе пестицида.....	2
1.1.2. Органо-тиофосфатни пестициди.....	4
1.1.2.1. Историја развоја и примене органо-тиофосфатних пестицида.....	4
1.1.2.2. Хемијска структура органо-тиофосфатних пестицида.....	5
1.1.2.3. Неуротоксични ефекти органо-тиофосфатних пестицида.....	6
1.2. Уклањање органо-тиофосфатних пестицида из воде.....	8
1.2.1. Хемијска деградација органо-тиофосфатних пестицида.....	8
1.2.2. Уклањање органо-тиофосфатних пестицида микробиолошким третманом.....	9
1.2.3. Уклањање органо-тиофосфатних пестицида путем адсорпције.....	9
1.3. Угљенични материјали као адсорбенси за уклањање органо-тиофосфатних пестицида из воде.....	10
1.3.1. Особине угљеничних материјала од значаја за њихову примену у адсорпцији.....	10
1.3.2. Различити облици угљеничних материјала.....	11
1.3.3. Угљенични криогелови.....	14
1.3.4. Угљенични материјали изведени из биомасе.....	15
1.3.5. Графенски материјали - графен оксиди.....	16
1.4. Теорија адсорпције на чврстим површинама.....	17
1.4.1. Врсте адсорпције.....	17
1.4.2. Степен и капацитет адсорпције.....	18
1.4.3. Адсорпционе равнотеже.....	18
1.4.4. Адсорпционе изотерме.....	18
1.4.4.1. Двопараметарски модели адсорпционих изотерми.....	19
1.4.4.2. Тропараметарски модели адсорпционих изотерми.....	22
1.4.4.3. Вишепараметарски модели адсорпционих изотерми.....	23
1.4.4.4. Модели изотерми за вишеслојну адсорпцију.....	24
1.4.5. Термодинамика адсорпционих процеса.....	24
1.4.6. Кинетика адсорпционих процеса.....	25
2. ЦИЉ РАДА.....	28
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....	29
3.1. Материјал.....	29
3.1.1. Адсорбати - органо-тиофосфатни пестициди.....	29
3.1.2. Адсорбенси – угљенични материјали.....	31
3.1.2.1. Угљенични криогелови.....	31
3.1.2.2. Угљенични материјали изведени из биомасе.....	32
3.1.2.3. Графен оксиди.....	33
3.1.3. Остале хемикалије.....	33
3.2. Методе.....	33
3.2.1. Стабилност органо-тиофосфатних пестицида у пуферисаним растворима различите pH вредности.....	33
3.2.2. Адсорпција.....	34
3.2.2.1. Адсорпција у стационарним условима (адсорпција у условима равнотеже).....	34
3.2.2.2. Адсорпција под динамичким условима.....	34
3.2.3. Анализа органо-тиофосфатних пестицида течним хроматографом ултра високих перформанси.....	36
3.2.4. Одређивање активности ацетилхолинестеразе Елмановим тестом.....	36
3.2.5. Карактеризација угљеничних материјала.....	37
3.2.5.1. Раманска спектроскопија.....	37

3.2.5.2. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом	37
3.2.5.3. UV/VIS спектрофотометарија	37
3.2.5.4. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија	37
3.2.5.5. Анализа порозности материјала	38
3.2.5.6. Морфолошка анализа	38
3.2.6. Остала лабораторијска опрема	38
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	39
4.1. Одређивање концетрације адсорбата	39
4.1.1. Одређивање таласне дужине максимума апсорције адсорбата	39
4.1.2. Калибрациони графици за одређивање концентрације адсорбата	40
4.2. Стабилност адсорбата у воденим растворима различите рН вредности и температуре	42
4.2.1. Диметоат	42
4.2.2. Малатион	43
4.2.3. Хлорпирифос	44
4.2.4. Процена неуротоксичности раствора органо-тиофосфатних пестицида	45
4.3. Уклањање органо-тиофосфатних пестицида из воде адсорпцијом на угљеничне криогелове	46
4.3.1. Карактеризација материјала	46
4.3.1.1. SEM анализа	46
4.3.1.2. Одређивање специфичне површине и расподеле величине пора	47
4.3.1.3. Рамански спектри	50
4.3.1.4. Рендгенски фотоелектронски спектри	51
4.3.1.5. Инфрацрвени спектри са Фуријеовом трансформацијом	53
4.3.2. Испитивање параметара адсорпционог процеса	53
4.3.2.1. Адсорпција органо-тиофосфатних пестицида у стационарним условима	53
4.3.2.2. Адсорпција органо-тиофосфатних пестицида у динамичким условима	55
4.3.2.3. Поређење ефикасности адсорпције у стационарним и динамичким условима	57
4.3.3. Процена неуротоксичности раствора органо-тиофосфатних пестицида после контакта са угљеничним криогеловима допираним азотом	58
4.3.4. Примена материјала у реалним узорцима	59
4.4. Уклањање органо-тиофосфатних пестицида из воде адсорпцијом на угљеничним материјалима изведеним из биомасе	60
4.4.1. Карактеризација угљеничних материјала изведених из биомасе	60
4.4.1.1. SEM и EDX анализа	60
4.4.1.2. Одређивање специфичне површине и расподеле величине пора	63
4.4.1.3. Рамански спектри	64
4.4.2. Испитивање параметара адсорпционог процеса	66
4.4.2.1. Адсорпција органо-тиофосфатних пестицида у стационарним условима	66
4.4.2.2. Адсорпција органо-тиофосфатних пестицида у динамичким условима	68
4.4.2.3. Утицај температуре на параметре адсорпције	69
4.4.3. Процена неуротоксичности раствора органо-тиофосфатних пестицида после контакта са угљеничним материјалима изведених из биомасе	70
4.5. Уклањање органо-тиофосфатних пестицида из воде адсорпцијом на графен-оксиду	71
4.5.1. Карактеризација графен-оксида	71
4.5.1.1. SEM и EDX анализа	71
4.5.1.2. Рамански спектри	72
4.5.1.3. Инфрацрвени спектри са Фуријеовом трансформацијом	72
4.5.2. Испитивање параметара адсорпционог процеса	73
4.5.2.1. Одређивање времена потребног за успостављање равнотеже	74
4.5.2.2. Утицај температуре на параметре адсорпције	76

4.5.2.3. Утицај почетне концентрације органо-тиофосфатних пестициди и концентрације ГО на параметре адсорпције.....	78
4.5.3. Процена неуротоксичности раствора органо-тиофосфатних пестицида после контакта са графен-оксидима	80
4.6. Упоредна анализа адсорпционих карактеристика угљеничних материјала.....	81
5. ЗАКЉУЧАК	83
6. РЕФЕРЕНЦЕ.....	85
ПРИЛОЗИ.....	99

УВОД

Загађење животне средине представља један од највећих проблема савременог друштва јер утиче на много различитих аспеката, али најзначајнији утицај има на здравље људи. Прекомерна производња и употреба пестицида изазива повећање њихових концентрација у отпадним водама. Отпадне воде које садрже пестициде захтевају пречишћавање пре него што се помешају са другим водним телима. У зависности од постојаности појединих пестицида, они могу дуго остати у животној средини, или се могу трансформисати у токсичнији облик. Органо-тиофосфати су данас најчешће коришћени пестициди. Због своје способности да инхибирају ацетилхолинестеразу, имају штетан утицај на људски централни нервни и респираторни систем. Поред своје акутне токсичности, органо-тиофосфати имају низ непожељних утицаја на људско здравље, укључујући развој малигних обољења и депресије.

Токсични загађивачи, а међу њима и пестициди, морају бити уклоњени из животне средине. Начини уклањања зависе од природе загађивача. Стратегије санације животне средине укључују адсорпцију, филтрацију, оксидацију и друге хемијске и физичке третмане и њихове комбинације, као што је комбинација фотохемијске деградације и адсорпције.

Адсорпција је најједноставнији и један од најефикаснијих начина уклањања из ваздуха, земљишта и воде. Развој нових адсорбенса захтева материјале са великом специфичном површином и структуром отворених пора. Међутим, хемијске карактеристике површине такође играју важну улогу у одређивању начина на који ће загађивач ступити у интеракцију са адсорбентом.

У оквиру ове докторске дисертације, испитана је могућност адсорпције три органо-тиофосфатна пестицида (диметоат, малатион и хлорпирифос) на различите угљеничне материјале. За потребе тих испитивања, синтетисане су серије угљеничних криогелова допираних азотом и угљеничних материјала изведених из биомасе, док су коришћени графен-оксиди комерцијално доступни. Сви материјали су најпре детаљно окарактерисани низом савремених метода (скенирајућим електронским микроскопом, Раманском спектроскопијом, инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом, уз помоћ рендгенске фотоелектронске спектроскопије, као и *BET* анализе површине материјала), а затим је експериментално испитана адсорпција органо-тиофосфатних пестицида на њима. Стабилност коришћених пестицида на различитим *pH* вредностима раствора и температурама је такође испитана. Током процеса уклањања, праћена је токсичност узорака, како би се испитало да ли долази до формирања токсичнијих оксо-аналога органо-тиофосфатних пестицида.

1. ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ

Учестала употреба органо-тиофосфатних (ОФ) пестицида у пољопривреди довела је до значајне акумулације ових једињења у храни и животној средини. То је непожељно због токсичних ефеката које ОФ једињења и производи њихове трансформације испољавају ка животињама [1]. ОФ пестициди доспевају кроз ланац исхране и до људског тела, где нарушавају функцију ацетилхолинестеразе (*AChE*) и холинергичких рецептора, што у екстремним случајевима може довести до смрти. Зато постоји потреба за брзим и ефикасним праћењем, као и ефикасним уклањањем ових једињења из животне средине [2-5]. Данас постоји неколико начина за елиминацију пестицида који укључују њихову адсорпцију, разградњу и микробиолошки третман.

1.1. Пестициди

Реч пестицид потиче из латинског језика (*pestis* = пошаст, куга или болест и *caedere* = убијати) и има значење убити штеточину. Пестициди су супстанце или смеше супстанци које се користе за спречавање, одбијање, ублажавање или уништавање свих врста штеточина [6], како за њихову директну контролу, тако и за превенцију или редукуцију оштећења проузрокованих штеточинама [7, 8].

Међународна унија за чисту и примењену хемију (*International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC*) дефинише пестицид као супстанцу намењену убијању штеточина. У ширем смислу, свака супстанца која се користи за контролу или уништавање животињских, микробиолошких или биљних штеточина, назива се пестицидом [9]. Према Организацији за храну и пољопривреду Уједињених нација (*Food and Agriculture Organization – FAO*) пестицид је: „било која супстанца или смеша супстанци намењених спречавању, уништавању или сузбијању било које штеточине. То укључује векторе болести људи или животиња, нежељене врсте које наносе штету током или на било који други начин ометају производњу, прераду, складиштење, транспорт или промет хране, пољопривредних производа и дрвета.“ [10].

1.1.1. Групе пестицида

Пестициди су велика група једињења која се може поделити на разне начине. Најчешће се деле према хемијској структури, намени, начину продирања у организам (токсичности, канцерогености, мутагености, перзистентности, системичности) и механизму деловања [7, 11]. У [табели 1](#) дата је подела пестицида према намени и начину деловања.

Истовремено се сви пестициди могу поделити у две велике групе, на пестициде са контактним и системским (транслокацијским) деловањем [11]. И ова подела је условна, јер многи пестициди показују истовремено стомачно, контактано и фумигантно деловање.

Према хемијском саставу, највећи број пестицида може се класификовати као неорганско једињење, органско једињење или пестицид природног порекла [11]. Највећи број пестицида су органска једињења и у овој групи се налазе пестициди са израженом физиолошком активношћу.

Заступљеност великог броја различитих структура отежава класификацију, па је према различитим ауторима и класификација другачија. Једна од могућих подела је и општа класификација пестицида органског порекла на угљоводонике, халогеноване угљоводонике (алифатични, алициклични и ароматични), органска једињења са функционалним групама (алкохоли, феноли, етри, алдехиди, кетони, хинони, амини, нитро једињења), органске киселине и њихове деривате (алифатични, алициклични, ароматични, арилокси и њихови

естри), угљену киселину и њене деривате (карбамати, тиокарбамати, деривати урее и тиоурее), хетероциклична једињења, деривате хидразина и азо једињења, органска једињења-сумпора (меркаптани, сулфиди, деривати сумпорне, сумпорасте и сулфонске киселине), органска једињења фосфора, органска једињења живе, калаја, силицијума, германијума и олова, органска једињења арсена, антимона, бизмута, гвожђа и бора. Поред наведеног, пестициди органског порекла се често деле на [11]: органохлорна, ОФ једињења, деривате карбонских киселина, деривате фенола, итд.

Табела 1. Подела пестицида пема намени и начину деловања [11, 12].

Група пестицида	Намена
<i>намена (биолошка класификација)</i>	
Акарициди	Сузбијање прегалја: гриња/паукова /крпеља
Алгициди	Сузбијање алги и лишјајева
Антихелминти	Сузбијање црва (глиста)
Арборциди	Уништавање дрвенастих биљака
Авициди - Корвициди	Одбијање птица
Атрактанти	Привлачење штеточина
Бактерициди	Уништавање бактерија
Дефолианти	Изазивање превременог опадања лишћа
Десиканти	Изазивање увенућа и сушење биљака
Фумиганти	Деловање искључиво у гасовитом стању сузбијање инсеката и других организама
Фунгициди	Сузбијање гљивица и микроорганизама
Хемостерилизанти	Сузбијање инсеката изазивањем стерилности
Хербициди	Сузбијање коровских биљака
Инсектициди	Сузбијање штетних инсеката
Лимаациди – Молускоциди	Сузбијање штетних мекушаца (пужева)
Нематоциди	Сузбијање нематода (ваљкастих црва)
Овициди	Уништавање јаја опасних инсеката и гриња
Педикулициде	Уништавање свих врста ваши
Писцициде	Контролу риба
Прецициде	Уништавање предатора
Регулатори раста биљака	Физиолошко регулисање раста биљака
Регулатори раста инсеката	Изазивају промене у развоју инсеката
Репеленти	Одбијање штеточина
Родентициди	Сузбијање штетних глодара
Синергисти	Побољшање деловања пестицида
Термитициди	Уништавање термита
<i>начин деловања</i>	
Атрактанти	Својим мирисом и укусом привлаче инсекте и животиње
Хемостериланти	Утичу на способност организама за репродукцију
Дефолијанти	Изазивају опадање лишћа
Десиканти	Убрзавају сушење биљака
Регулатори раста биљака и инсеката	
Феромони	Производе инсекти ради деловања на исту врсту
Репеленти	Одбијају инсекте
Инхибитори	Смањују активност ензима или метаболизам у живим организмима
Ретарданти	Успоравају раст биљака и
Хормони	Поседују изузетну биолошку активност и које контролишу све виталне функције у организму

1.1.2. Органо-тиофосфатни пестициди

Фосфор је хемијски веома реактиван, што произилази из његове електронске конфигурације (P) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Фосфор има три неспарена електрона у три p -орбитале које међусобно стоје у смеру трију просторних оса. Фосфор може да гради једињења различитог степена оксидације: -3 ; $+1$; $+3$; $+4$; $+5$, док су најважнији припадници степена оксидације $+5$.

ОФ једињења су естри (и тиоестри) или амиди, анхидриди или халогениди потпуно супституисане фосфорне (и пирофосфорне), фосфонске или фосфинске киселине [13]. Структура фосфатне киселине (и њених соли), односно ОФ једињења је тетраедарска и објашњава се sp^3 хибридизацијом централног атома фосфора. Атоми кисеоника (односно O) се постављају тако да се њихове p -орбитале максимално преклопе са sp^3 хибридима фосфора. Општа структура ОФ једињења је приказана на [слици 1](#).

1.1.2.1. Историја развоја и примене органо-тиофосфатних пестицида

Историја употребе и развоја ОФ једињења од покушаја синтезе инсектицида, преко синтезе и употребе вискотоксичних хемијских супстанци, до коришћења у терористичке сврхе, започела је у XIX веку. Ласењ (*Jean Louis Lassaigne*) је у реакцији етил-алкохола и фосфорне киселине добио триетил-фосфат [14], а затим је Клеоса (*M. Cleoz*) 1847. године открио фосфорне тиоестере.

Вилиамсон (*Alexander William Williamson*) 1851. године је несрећним случајем открио нови и ефикасан начин за производњу етара користећи етил јодид и калијумове соли. На основу овог новог синтетичког приступа, 1854. године у лабораторијама париске Хемијске школе Вурца (*Charles Adolph Wurtz*), француски органски хемичар де Клермонт (*Philippe de Clermont*) и руски хемичар Мошнин (*Владимир Петрович Мошнин*), су синтетисали прво ОФ једињење које је употребљено као инсектицид – тетраетил-пирофосфат (*TEPP*).

Конверзија триалкилних фосфита у диалкилне алкилфосфонате Михаелиса (*Karl August Arnold Michaelis*) и Бекера (*Th. Becker*) 1897. године и синтеза фосфороамидних хлорида Михаелиса 1903. године, дали су нови подстицај развоју ОФ једињења [15]. Швајцарски хемичар Војгели (*Franz Anton Voegeli*) је претходно синтетисао тетраетил-фосфат (*TEP*) радећи у лабораторији Магнуса (*Heinrich Gustav Magnus*) у Берлину [16].

Ланге (*Willy Lange*) и вон Кригер (*Gerda von Krüger*) 1932. године уочили су високу токсичност појединих ОФ једињења, скоро век након прве синтезе [17-19]. Док је *TEPP* моћан инхибитор ензима ацетилхолинестеразе са IC_{50} у ниском наномоларном опсегу, *TEP* нема антихолинестеразну активност до милимоларних концентрација.

Пројекат синтетичких инсектицида у немачкој фабрици *Interessen Gemeinschaft (IG Farbenindustrie* у Леверкузену, Бајер (*Otto Bayer*) је започео 1934. године. Сва даља истраживања била су додељена хемичару Шрадери (*Gerhard Schrader*). Његов систематски рад са ОФ инсектицидима довео је до синтезе вискотоксичних једињења. Шрадер је препознао потенцијал употребе *TEPP* као инсектицида и формулисао први комерцијални ОФ инсектицидни препарат (Бладан, који је као активни састојак садржао *TEPP*), као и најпознатији инсектицид паратион 1944. године [20, 21].

Захваљујући Милеру (*Paul Müller*) 1939. године откривен је веома ефикасан инсектицид дихлоро-дифенил-трохлороетан (*DDT*). Његова употреба брзо се ширила, али је 1960. године потврђена његова токсичност за птице и друге животиње. Употреба *DDT* је забрањена у већини развијених земаља, али се још увек користи у остатку света.

Заједничко својство првих ОФ инсектицида била је и висока токсичност према сисарима. Касније су синтетисане серије вискотоксичних ОФ једињења са атомом угљеника ($P-CN$ веза) или атомом флуора ($P-F$ веза), који су директно везани за атом фосфора [15].

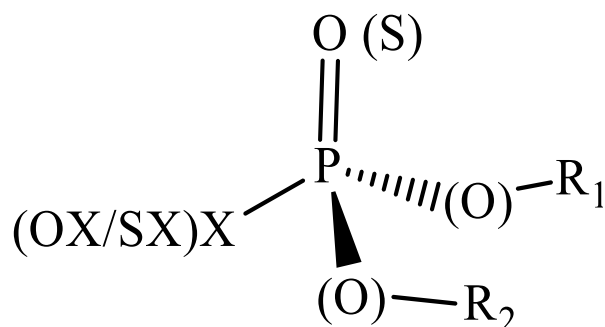
Област ОФ једињења ни данас није до краја испитана. Интерес за ОФ једињења и даље постоји, будући да се још увек често користе, нарочито у пољопривреди неразвијених земаља. Упркос доказаној токсичности, опстају у употреби због своје ефикасности и економичности.

1.1.2.2. Хемијска структура органо-тиофосфатних пестицида

Герхард Шрадер и његови сарадници марта 1937. године дали су основну структурну формулу ОФ једињења са контактним инсектицидним деловањем. Та формула је 1950. године развијена у структуру са општим обликом. Према Шрадеру, да би неко органско једињење фосфора било биолошки активно, треба да има:

- кисеоник или сумпор који су везани (координатно-ковалентном) двоструком везом за петовалентни фосфор,
- R_1 и R_2 алкил-групе везане за фосфор преко кисеоника (алкокси $-OR$ или арилокси $-OAr$ групе), азота (амидо група $-NR_2$) или директно (алкил $-R$ и арил $-Ar$ групе), као и алкилтио-, моно- или диалкил-амино групе,
- киселински остатак неорганске или органске киселине (Cl^- , F^- , CNS^- , $RCOO^-$ и др.), као и неке друге групе (енолати, меркаптиди итд).

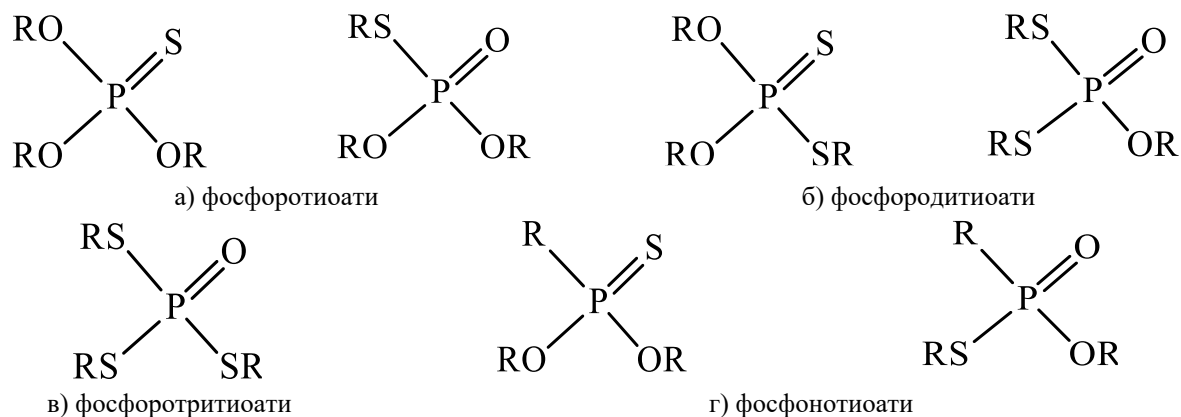
Са развојем хемије органских једињења фосфора и синтезом нових једињења сложених структура, јавила се потреба да се општа формула Шрадера модификује. Тада је група X замењена групацијом $(P)-XAM$. Кларк и сарадници су 1964. године дали основну структуру за сва једињења са фосфорилујућим својствима.



Слика 1. Структурна формула органофосфата - апсолутна конфигурација најактивнијих инхибитора *AchE*. Ако је: $X = F, CN$ или SR , $R_1 =$ алкил или алкиламин и $R_2 =$ алкил, циклоалкил, H или $(CH_2)_nN+R$ онда припадају високотоксичним ОФ једињењима; односно $X =$ алкил, алкокси или арилокси- инсектициди и лекови; тио фосфорна једињења – инсектициди; деривати пиродифосфорне киселине – инсектициди; једињења која садрже квартерни азот - лекови. Такође се уместо $-X$ приказује и $-X-A=M$. Може се обележити и P^{d+} и X^{d-} .

У формули приказаној на [слици 1](#), ако се $-OR$ замени са $-X-A=M$, ода X, A и M углавном представљају атоме водоника, угљеника, азота, кисеоника и халогена. Да би се овом формулом приказало једињење са добрим пестицидним својствима, потребно је да веза $P-X$ буде што слабија, а да група M буде што више електронегативна или да постаје електронегативна под утицајем протона или редукционих супстанци, односно да је у стању да индуктивним ефектом привуче електроне везе $P-X$. Трећи услов је да се уведе A атом са sp^2 хибридизацијом.

Несумњиво је да ова модификована Шрадерова формула може да послужи за објашњење понашања нових једињења и да објасни потребу синтезе једињења у којима су радикали различита хетероциклична једињења. Такође, помогла је да се објасне потенцијална својства молекула у зависности од протонације у присуству растварача или у прелазном стању. Тиме је објашњена зависност структуре и биолошке активности неког молекула, јер протонација фосфорилујуће супстанце игра важну улогу у физиолошким процесима. На [слици 2](#) приказане су структуре конфигурација подкласа ОФ једињења.



Слика 2. Структуре конфигурација подкласа ОФ једињења/пестицида: Ознака (:S) значи да је сумпор на средишњи атом фосфора везан координатно-ковалентном везом, а ознака (-S) да је везан естерском везом.

ОФ пестициди се деле према природи супституента који окружује централни атом фосфора и садрже одређени број атома кисеоника и сумпора. Фосфоротиоати, фосфотиоати, фосфородитиоати и фосфоротритиоати су деривати фосфорне и фосфонске киселине, код којих је један или више атома кисеоника замењен атомима сумпора.

1.1.2.3. Неуротоксични ефекти органо-тиофосфатних пестицида

Због изузетно честе употребе у пољопривреди, ОФ пестициди доспевају у људско тело углавном кроз ланац исхране [22-24]. Њихови токсични ефекти посебно су изражени због преласка из тио- ($P-S$) у аналогне оксо-облике ($P-O$), који настаје биотрансформацијом у људском организму [25-29].

Акутно токсично дејство ОФ пестицида се заснива на инхибицији ензима *AChE*, због чега се ацетилхолин (*ACh*) нагомилава на никотинским (на неуромишићном споју) и мускаринским рецепторима (на постганглијском парасимпатичком завршетку), као и у централном нервном систему (ЦНС), где су присутне обе врсте рецептора. У циркулацију доспевају инхалацијом, ингестијом или преко коже. Тежина клиничке слике је директно сразмерна количини унетог отрова. ОФ једињења манифестују своју клиничку слику углавном утицајем на респираторни, гастроинтестинални, кардиоваскуларни систем и ЦНС, који су приказани на [слици 3](#). До леталног исхода може доћи услед парализе центра за дисање или парализе респираторне мускулатуре. Они који преживе акутно тровање, могу развити следеће неуропсихијатријске дефиците: конфузију, оштећење памћења, летаргију, психозу, раздражљивост и симптоме сличне Паркинсоновој болести. На тровање са ОФ пестицидима треба посумњати када су присутни поменути симптоми и неопходно је, после примењених општих мера реанимације и пре добијања токсиколошких анализа, почети са применом антидота – атропина. У случајевима ингестије веће количине отрова или апликације отрова на већу површину тела и поред примене антидота, прогноза је лоша. Тровање се доказује одређивањем *AChE* у еритроцитима. Поред атропина користе се и реактиватори *AChE* који могу да убрзају опоравак болесника. Важност атропина као противотрова препозната је у немачким лабораторијама, где је почео да се користи за жртве несрећа током развоја и производње ОФ пестицида током Другог светског рата.

ЦНС – МОЗАК: *анксиозност, узнемиреност, депресија, кофузија, кома, тремор, конвулзија*

ПАРАСИМПАТИЧКИ И СИМПАТИЧКИ НИКОТИНСКИ ЕФЕКТИ

АУТОНОМНИ
НЕРВНИ
СИСТЕМ:
*тахикардија,
хипертензија*

СКЕЛЕТНИ
МИШИЋИ:
*мишићна
фибрилација,
мишићна
слабост,
фасцикулација и
парализа*



ОЧИ: *миоза,
повећана
лакримација,
замагљен вид*

ЕНДОКРИНЕ
ЖЛЕЗДЕ: *појачан
секрет (слињење и
знојење)*

СРЦЕ:
*хипотензија
брадикардија*

ПЛУЋА:
*bronхореја,
ринореја,
bronхоспазам,
bronхоконстри-
кција,*

ГЛАТКИ
МИШИЋИ
УНУТРАШЊИХ
ОРГАНА: *грчеви у
стомаку,
повраћање,
дијареја,
неконтролисано
уринирање*

ПАРАСИМПАТИЧКИ МУСКАРИНСКИ ЕФЕКТИ

Слика 3. Симптоми који се у организму манифестују због ирреверзибилне инхибиције *AChE* (акутна токсичност ОФ пестицидима) [30, 31].

Поред акутног товања, и хронична изложеност малим дозама ОФ пестицида има утицаја на људски организам. Проблеми у понашању деце доведени су у везу са коришћењем ОФ инсектицида хлорприфоса, као и повећан ризик од Алцхајмерове болести [32, 33]. Изложеност ОФ пестицидима повезана је и са појавом депресије [34].

1.2. Уклањање органо-тиофосфатних пестицида из воде

Вода је ресурс од виталног значаја. Квалитет воде мора бити у оквиру строго задатих граница, без обзира да ли је реч о води за пиће или отпадној води која се испушта у реципијент. Неопходно је континуално пратити концентрације главних загађујућих супстанци воде и њихову емисију свести на најмању могућу меру. Поред тога, од велике важности је и предвиђање ових концентрација како би на време могла бити пронађена адекватна решења у циљу спречавања прекорачења емисије [35].

Због раније поменуте распрострањене употребе ОФ пестицида, они се често могу наћи у водама. Зато је неопходно брзо и тачно праћење њихове концентрације, као и ефикасно уклањање из воде у циљу контроле нивоа ових једињења у храни и животној средини [3-5]. Постоји неколико начина уклањања ОФ пестицида. Данас је главни фокус на адсорпцији, разградњи и микробном третману ОФ пестицида.

1.2.1. Хемијска деградација органо-тиофосфатних пестицида

Најважнији путеви хемијске деградације ОФ пестицида су хидролиза, оксидација и фотолиза [36-38]. Хидролиза ОФ пестицида строго зависи од pH вредности, тј. киселости средине и присуства других конституената у медијуму. Полувреме хидролизе једног ОФ пестицида, које у лабораторијским условима ($5\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH испод 6) износи 10 дана [39], расте и до годину дана у животној средини [40]. ОФ пестициди су детектовани у земљишту годинама након апликације, што јасно указује да пестициди могу дуго опстати у животној средини. Претпоставља се да је разлог њихова адсорпција на честице у земљишту, која их чини недоступним за микробни метаболизам. Хидролиза обично започиње разарањем фосфостарских веза тиофосфорне групе помоћу нуклеофилног или електрофилног напада [41]. Поред бројних експерименталних студија хидролизе ОФ пестицида [42-44], *ab initio* испитивања алкалне хидролизе групе једињења која обухвата параоксон, метал-паратион, фенитротион, даметон-*S*, ацефати, фосалони, азинфос-етил и малати, ацефати, фосалони, азинфос-етил и малатион показали су да конформација одлазеће групе утиче на механизам разградње ОФ пестицида тио- и оксо-форми [36].

До хемијске деградације ОФ пестицида долази и применом унапређених процеса оксидације (*Advanced Oxidation Processes – AOP*), у које спадају фотохемијски (директна фотолиза, фотоосетљива оксидација, фотокатализа) [45-48] и процеси озонизације. Унапређени процеси оксидације се заснивају на производњи хидроксил радикала (OH^{\bullet}), који неселективно нападају већину органских молекула, доводећи до делимичне или тоталне декомпозиције и трансформације до токсичнијих и/или стабилнијих производа [49]. Радиолитичка деградација доводи до деградације ОФ пестицида до мање токсичних и понекад биодеградабилних једињења, а често резултује стварањем CO_2 и воде [50]. Повећавањем дозе гама зрачења до $1,0\text{ kGy}$, ниво диазинона, хлорприфоса и фосфамидона у парадајзу смањено се за 80–95 %, у зависности од третираног пестицида [50]. Унапређени процеси оксидације који представљају комбинацију микроталасног и UV зрачења у присуству TiO_2 и H_2O_2 омогућавају уклањање и до 100 % ОФ пестицида за 6 min од почетка реакције [51].

Фотодеградација под утицајем сунчеве светлости је једна од најдеструктивнијих метода за разградњу органских једињења [52]. У случају ОФ пестицида овај процес је од ограниченог значаја, због тога што већина ОФ пестицида апсорбује у UV области [53]. Неколико публикација посвећених фотодеградацији хлорприфоса показало је да је комбинација UV светлости са катализаторима као што су TiO_2 , метални јони и H_2O_2 веома ефикасна [43, 44]. Осим тога, директна и индиректна деградација доводи до стварања различитих токсичних производа или до комплетне минерализације. [54].

1.2.2. Уклањање органо-тиофосфатних пестицида микробиолошким третманом

Једну од перспективних метода деградације и детоксификације ОФ пестицида представља ензимска биодеградација [55-57]. Познато је више ензима који деградирају ОФ пестициде, међу којима је најбоље окарактерисан бактеријски ензим фосфо-триестераза (*PTE*), који има способност да разграђује различите фосфо-естарске везе [58]. У лабораторијским условима (25 °C, *pH* 7) биодеградација је за ред величине бржа од хемијске хидролизе, која је око десет пута бржа од фотолизе [57].

У природи постоји велики број микроорганизама који поседују ензиме способне да разграде ОФ пестициде. Ензимска оксидација тио-облика често води ка стварању далеко токсичнијих оксо-облика ОФ пестицида, што може бити корисно у биоаналитичким методама за детекцију ниских концентрација ових полутаната. Микробиолошка деградација у комбинацији са ремедијацијом загађених вода и земљишта помоћу хемијске деградације има синергистички ефекат [37, 59].

За разлику од већине, неке врсте бактерија су у стању да деградирају ОФ пестициде и у води и у земљишту. Тако је испитивана биодеградација хлорприфоса у присуству бактеријског соја *Pseudomonas kilonensis* (*SRK1*) изолованог из отпадних вода које садрже хлорприфос при чему су утврђени оптимални услови за уклањање овог ОФ пестицида [60]. Применом металних јона *Cu* (II), *Fe* (II) *Zn* (II) у ниским концентрацијама стимулисан је процес деградације. Са друге стране, бактеријски сој, изолован из муља прикупљеног на одводу постројења за производњу хлорприфоса, деградирао је различите *O,O*-диалкил фосфоротиоате и *O,O*-диалкил фосфате [61]. Овај сој, који припада роду *Stenotrophomonas*, је у стању да за 24 h деградира 100 % метал-паратиона, метал-параоксона, диазинона и фоксима, 95 % паратиона, 63 % хлорприфоса, 38 % профенофоса и 34 % офтриазофоса при концентрацији 50 mg dm⁻³. Недавно је изолован нови сој бактерије *Bacillus arabhatai*, означен као *SanPS1*. Способан је да у току 24 h деградира око 56 % хлорприфоса и паратиона концентрације до 500 mg cm⁻³, а изолован је из обрадивог земљишта у Индији [62].

1.2.3. Уклањање органо-тиофосфатних пестицида путем адсорпције

Адсорпција органских загађивача на чврстим адсорбенсима је једна од најчешће примењивих и најефикаснијих техника уклањања ових једињења из воде, као и детоксикације организма [63, 64]. У ту сврху користе се природни материјали као и материјали добијени од органског или индустријског отпада, који се према свом хемијском саставу могу класификовати као угљенични материјали, неоргански оксиди, полимери и слично. Са друге стране, дифузија пестицида у изабраном материјалу зависи од физичких карактеристика и величине пора чврстог материјала. Ефикасност уклањања ОФ пестицида из животне средине путем адсорпције на различите материјале зависи од доступности места везања адсорбенса, као и од стерних сметњи које зависе од структуре и функционалних група адсорбата. Као пример, може се упоредити ефикасност уклањања метил-паратиона на различитим чврстим адсорбенсима, која је због стерних сметњи и разлике у величини молекула за седам редова величине већа у односу на етил-паратион [6].

У интеракцији ОФ пестицида са угљеничним материјалима, функционалне групе и π коњуговани систем на њиховој површини имају доминантну улогу [65-67]. Утврђено је да π - π интеракција на монолитним површинама угљеника доводи до адсорпције пестицида с ароматичном структуром, док се у случају пестицида који не садрже ароматични део адсорпција одвија преко површинских функционалних група [67-69]. У процесима адсорпције, најчешће коришћени адсорбент за уклањање ОФ пестицида је активни угаљ због развијене специфичне површине и порозности, термичке стабилности и ниске киселинско-базне реактивности [70-72]. Могућност коришћења различитих активираних угљеничних материјала у адсорпцији ОФ пестицида се данас интензивно испитује [73]. Активни угаљ из отпадних

гума постиже ниво адсорпције $88,9 \text{ mg g}^{-1}$ метил-паратиона током 60 min при pH 2 из контаминиране воде у почетној концентрацији од 12 mg dm^{-3} [6]. Због очувања животне средине, посебна пажња посвећена је материјалима добијеним карбонизацијом биомасе, као и отпадних материја из пољопривреде и индустрије [72, 74, 75].

Постоји велики број литературних података који се односе на испитивање адсорпције ОФ пестицида на минералним материјалима, зеолитима, полимерима и другим материјалима [76-80]. Недавно се појавило посебно интересовање за мезопорозне материјале, јер они представљају класу адсорбенса са великом унутрашњом површином, подесивом величином и запремином пора, као и стабилном мрежом пора погодним за модификације и функционализацију [68, 81]. Група угљеничних мезопорозних материјала коришћена је за испитивање адсорпције диметоата и ометоата у циљу уклањања из водених раствора [81]. Показано је да се ефикасност адсорпције повећава увођењем ниских концентрација (< 1 %) бора, азота или фосфора у структуру угљеника, постизањем адсорпционог капацитета до 164 mg g^{-1} и адсорпцијом од 80 % ОФ пестицида, утврђено за раствор диметоата у концентрацији $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

1.3. Угљенични материјали као адсорбенси за уклањање органо-тиофосфатних пестицида из воде

Угљенични материјали су сви чврсти природни и вештачки материјали који су највећим делом састављени од елементарног угљеника (> 95 %). Иако су сви сачињени делимично или потпуно од угљеника, угљенични материјали постоје у широком спектру структуре и својстава у зависности од начина међусобног повезивања атома угљеника и различите уређености сегмената или група угљеникових атома [35].

1.3.1. Особине угљеничних материјала од значаја за њихову примену у адсорпцији

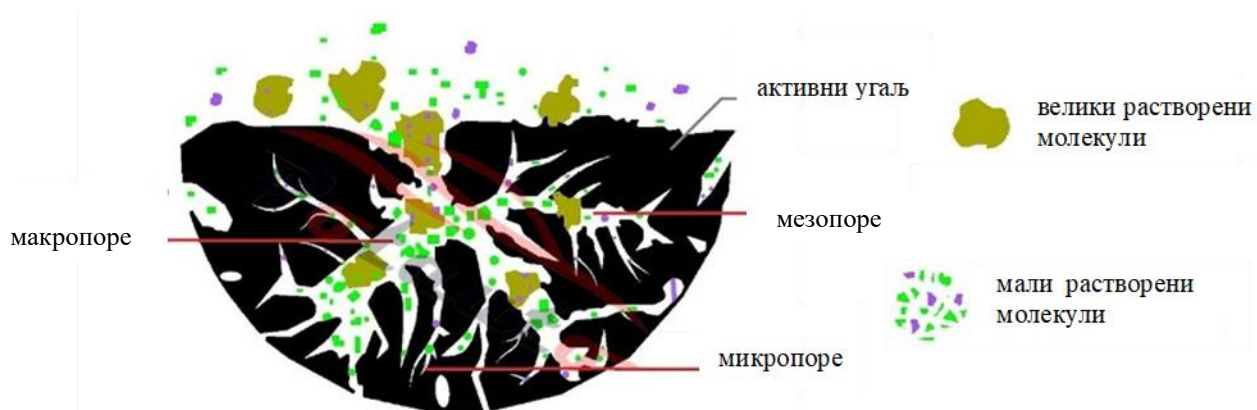
У основном стању угљеник има шест електрона и електронску конфигурацију (C) $1s^2 2s^2 2p^2$. Мала разлика енергије између $2s$ и $2p$ нивоа олакшава побуђивање једног електрона из s орбитале у празну p орбиталу вишег енергетског нивоа. У зависности од везивања са суседним атомима, ово побуђивање доводи до sp , sp^2 или sp^3 хибридизације на угљениковом атому. Енергија добијена из ковалентног везивања са суседним атомима компензује енергију преласка електрона у више енергетско стање. У зависности од типа хибридизације, могуће је везивање са другим угљениковим атомима уз настанак неке од три главне алотропске модификације угљеника [82].

Карактеристике угљеничних материјала зависе од врсте полазног материјала и начина производње [83]. За примену угљеничних материјала у адсорпцији су најзначајније њихове особине: специфична површина, облик и величина пора, површинско наелектрисање, број и врста функционалних група на површини.

При проучавању површинских особина требало би направити разлику између спољашње и унутрашње површине материјала. Сматра се да спољашњу површину материјала чини површина свих пора чија је површина већа од дубине. За унутрашњу површину важи обрнуто – површина свих пора чија је површина мања од дубине [84]. Према овој подели, унутрашња површина може бити за неколико редова величине већа од спољашње.

Поре могу бити различитих димензија, било да су цилиндричне, сферне, неправилног облика или у форми пукотина. На основу пречника цилиндричних пора или растојања између зидова пора у облику пукотина, IUPAC их је класификовао на: микропоре (< 2 nm), мезопоре (2 – 50 nm) и макропоре (> 50 nm). Даље се микропоре деле на ултрамикропоре (< 0,7 nm) и

супрамикропоре (0,7 – 2 nm). Поред уобичајене поделе по величини, поре се класификују и према пореклу – на унутарчестичне и међучестичне, затим према стању – на отворене и затворене и према снази – на ригидне и флексибилне [85]. На [слици 4](#) је приказан изглед пора.



Слика 4. Класификација пора активног угља.

За процес адсорпције је битно да поре буду униформно доступне и да чине међусобно повезани систем [86]. Макропоре имају улогу транспортних канала, а адсорпција у њима је занемарљива. Пречник микропора је реда величине молекула или јона који се адсорбују. Присуство микропора је кључно за адсорпцију малих молекула, као што су молекули гасова. Мезопорозност омогућава брзи трансфер молекула кроз мрежу пора.

Површина може бити наелектрисана позитивно, неутрално или негативно. Она је у тесној вези са површинским групама. Мале варијације у хемијској природи угљеничних материјала могу довести до велике промене адсорпционог капацитета [87-91]. Природа и количина функционалних група присутних на површини угљеничног материјала одређују поларност површине и знатно утичу на реактивност, па се другачије називају површинске групе. Њихово познавање нам помаже да, до одређене мере, предвидимо понашање материјала у примени.

1.3.2. Различити облици угљеничних материјала

Угљеник је један од најзаступљенијих елемената на Земљиној кори. Прве познате алотропске модификације угљеника биле су графит и дијамант, а 1985. године Смали (*Richard E. Smally*) је открио и трећу алотропску модификацију фулерен.

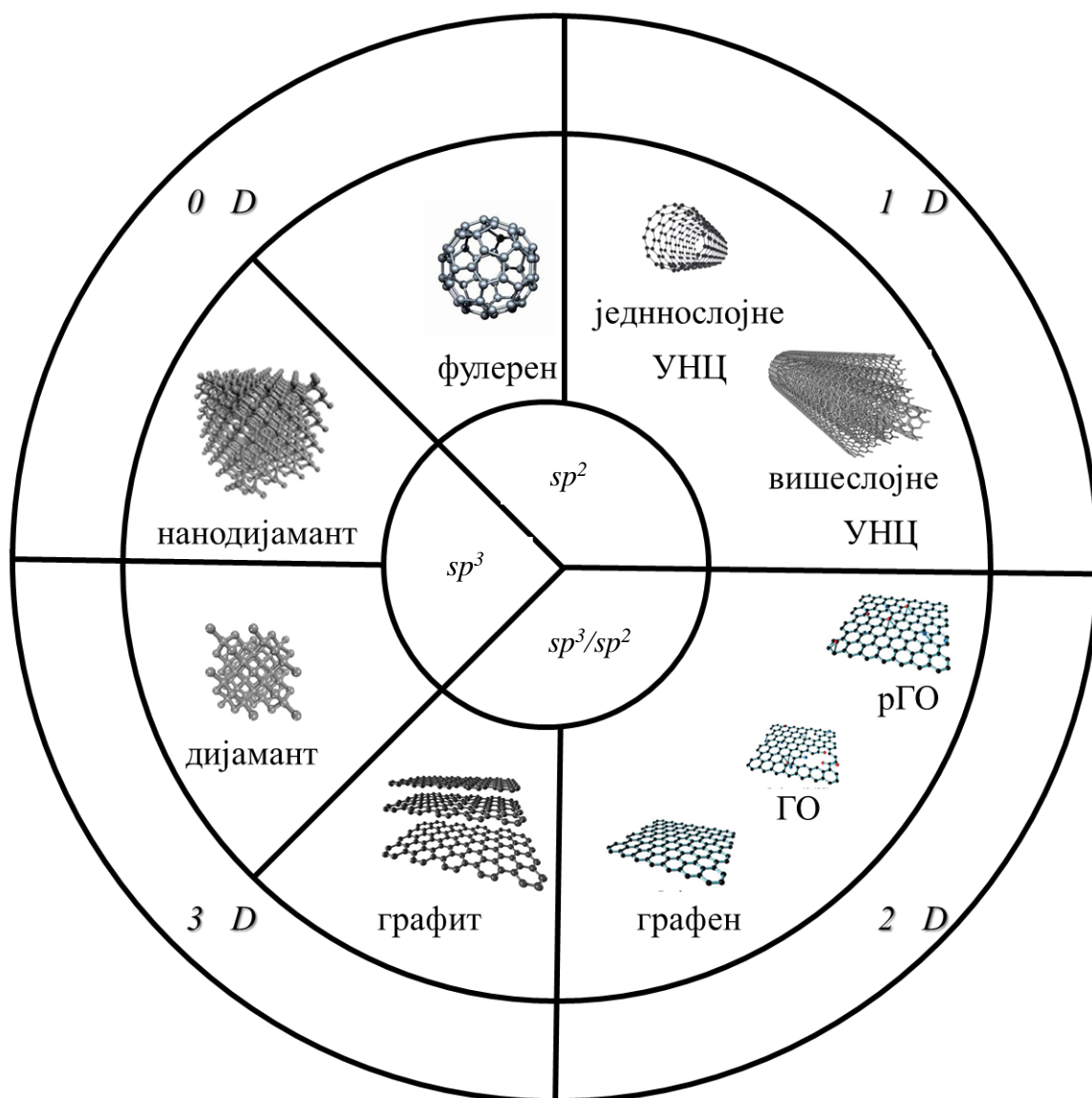
Наноматеријали обухватају велику групу материјала који се састоје од градивних јединица чија је бар једна димензија у области од 1 до 100 nm. Угљенични наноматеријали (УНМ) због својих изузетних физичко-хемијских особина, као и могућности примене у различитим областима, налазе се у средишту интересовања науке. УНМ могу имати различите физичко-хемијске карактеристике. Атоми угљеника се међусобно везују на различите начине да би формирали одређене алотропске модификације угљеника, стварајући УНМ. Физичке и хемијске особине УНМ уско су повезане са структурном конформацијом угљеника, а тако и са типом хибридизације [92]. У зависности од бочне димензије угљеничних структура, материјали се класификују као 0D, 1D, 2D или 3D материјали [93]. Различити облици угљеничних материјала приказани су на [слици 5](#).

Формално говорећи, 0D материјали су они са све три димензије испод 100 nm. Међутим, типични 0D угљенични материјали имају много мање димензије (обично само неколико нанометара). То укључује фулерене [94, 95], квантне тачке графена [96, 97], угљеничне квантне тачке [96, 98], и нанодијаманте [99]. Мале димензије обезбеђују да је већина атома

угљеника изложена површини $0D$ материјала и да је однос површине и запремине изузетно висок.

Типични примери $1D$ угљеничних наноматеријала су угљеничне наноцеви (једнослојне и вишеслојне), са додацима овој породици као што су раскопчане угљеничне наноцеви, угљеничне нанотраке и други (нановлакна, наноножице, нанотраке чијим спонтаним самоувијањем настају нанопрстенови, наношипке, нанорогови) [100]. Једна димензија ових материјала, коју сматрамо њиховом дужином, већа је од 100 nm. Ови материјали имају добро дефинисану структуру, описану кроз шему преклапања графенских листова, са добро дефинисаним пречником који је константан дуж целе наноцеви.

У $2D$ делу породице угљеника, графен и графен оксид (ГО) се истичу као класични примери [101], а такође њој припадају и деривати графена (наноструктура попут графена богата азотом – графитни угљен нитрид), нанодискови и наноплоче.



Слика 5. Класификација угљеничних материјала.

Графит је форма чистог угљеника која се најчешће налази у природи, а чија је структура састављена од слојева хексагонално уређених атома угљеника (графен), који су sp^2 хибридовани. Графит је слојевита структура у којој се налазе слојеви графена (једна графитна раван), формирана од атома угљеника везаних σ - и π -везама за још три суседна атома угљеника. Четврти везујући електрон учествује у Ван дер Валсовим (*van der Waals*) везама

између слојева, које са дисперзивним силама одржавају тенденцију графитних равни да показују паралелно поравнање. Ово доводи до високог степен анизотропије. Везе међу атомима угљеника унутар графенског слоја су врло јаке и тешко се кидају. За разлику од њих, везе међу слојевима су врло слабе, па слојеви лако могу да се померају и раздвајају, услед чега се структура графита веома лако квари, тако да уместо идеалног распореда атома, врло често постоји структура са много различитих дефеката. Графит (у равни) има још већу топлотну проводљивост него дијамант и показује добру електричну проводљивост.

Дијамант је форма угљеника која се знатно ређе среће у природи. Он је крута и изотропна 3D структура у којој сваки атом угљеника дели четири σ -везе са четири друга суседна атома угљеника, које формирају кубну кристалну структуру, где је сваки атом угљеника, који је sp^3 хибридизован, ковалентно везан за четири суседна атома у теменима правилног тетраедра. Има највећу атомску густину од било које чврсте супстанце и такође је најтврђи материјал са највећом топлотном проводљивошћу и тачком топљења.

Аморфни угљеник нема уређене домене велике површине у својој решетки, али локално садржи нанометричке домене са графитном или дијамантском структуром. Углавном се састоји од sp^2 хибридизованог угљеника и обично је проводљив [102].

У претходној дискусији, угљенични материјали су класификовани на основу њихове димензионалности, али су разматрани облици угљеника са добро дефинисаном кристалном структуром. Међутим, термини као што су угљеничне наноцеви (наношипови, жице, влакна, тромбоцити и други) се такође користе за описивање морфологије узорка угљеника (са додатком „нано“ или, тачније, „наноразмера“ ако димензије су испод 100 nm) без обзира на њихову кристалну структуру. Типичан пример је конверзија органских материјала различите морфологије у угљенике, односно њихова карбонизација, при чему је оригинална морфологија очувана у коначном угљеничном материјалу. Овај сценарио је сасвим уобичајен када су полимерне (нано) структуре карбонизоване. По правилу, морфологија полимерног прекурсора остаје очувана [100, 103]. Ситуација је иста када се биоматеријали са одређеном морфологијом, попут влакана, конвертују до угљеника [104, 105]. Сви ови материјали су углавном аморфни угљеници, али ако се производе на веома високим температурама (> 2500 °C), може доћи до графитизације. Ипак, чак и у овом случају, материјали ће се састојати од нанодимензионираних графитних домена, а уређивање на даљину се неће одвијати.

Материјал се такође сматра наноматеријалом, ако локалне структуре нано величине могу описати његову унутрашњу структуру. Како већина угљеничних материјала има развијене поре, а димензије ових пора су типично у нанометарском опсегу, сви угљеници се могу сматрати наноматеријалима. Међутим, што се тиче 3D угљеника, овај опис долази од њихове унутрашње структуре пора. Због тога је тачније називати их наноструктурираним материјалима. Унутрашња структура пора угљеничних материјала одређује већину њихове специфичне површине, а специфична површина угљеничних материјала је једна од кључних особина које одређују њихову применљивост као адсорбенса. За постизање потребних својстава угљеника, доступан је велики избор одговарајућих материјала прекурсора. У последње две деценије, интересовање за одрживе прекурсоре угљеника је изузетно порасло, а све врсте биомасе, из економских и еколошких разлога, посебно из отпада, тестиране су као прекурсори за активни угаљ [106-110]. Поред тога, развијен је низ хемијских и физичких начина за повећање површине угљеника и развој мреже пора у угљеничним материјалима [111-114]. Овај процес се назива активација, а угљенични материјал који је прошао активацију назива се активни угаљ. Све наведене класификације и атрибути могу се комбиновати за именовање датог угљеничног материјала. На пример, влакна од активног угља су угљенични материјали са влакнастом морфологијом који су активирани неким од могућих путева активације [105]. Штавише, ако говоримо о нановлакнима од активног угља, то би такође значило да је пречник влакана испод 100 nm.

1.3.3. Угљенични криогелови

Угљенични материјали са развијеном површином и порозношћу су веома атрактивни за примену у адсорпцији. Нарочито су интересантни за истраживање, јер се жељене карактеристике материјала могу добити оптимизацијом процеса производње и коришћењем различитих полазних сировина. Једна група ових материјала су угљенични криогелови, који су посебно интересантни због развијене специфичне површине и велике запремина пора, а нарочито развијене и контролисане мезопорозности, која омогућава брз трансфер молекула кроз мрежу пора. Угљенични криогел спада у групу угљеничних гелова (полупроводник, са sp^3/sp^2 хибридизацијом) и осим као адсорбенс, употребљава се за: носаче катализатора, топлотне изолаторе на високим температурама, електроде за суперкондензаторе, аноде у пуњивим литијум јон батеријама, колоне у течной хроматографији [115-119].

Угљенични гел се добија карбонизацијом сувог органског гела у инертној атмосфери. Органски гел се формира сол-гел методом, где се прво образује стабилни сол, тј. суспензија колоидних честица у течной фази. Затим услед повезивања честица и формирања мреже долази до сол-гел трансформације, потом гел очвршћава у току сушења. Процес сушења има најважнији утицај на порозност. Ако се сушење гелова изводи у подкритичним условима (загревањем гела на атмосферском притиску) настају ксерогелови, који углавном имају малу порозност и бројне пукотине. У случају сушења у наткритичним условима, тј. загревањем при притиску који је изнад критичне тачке за растварач, добијају се аерогелови, високо порозни материјали који задржавају почетну наноструктуру [120].

Сушење замрзавањем (лиофилизација) доводи до формирања криогелова, високо порозних материјала, али мање специфичне површине у односу на аерогелове [121], она се изводи тако што се гел најпре замрзне, па се сублимацијом под вакуумом уклања растварач, што доводи до формирања порозне структуре [122].

Угљенични криогелови добијају се, тј. синтетишу углавном поступком сол-гел поликондензације користећи, на пример, резорцинол и формалдехид као прекурсоре, након чега следи сушење добијених хидрогелова и њихова карбонизација у инертној атмосфери. На запремину и расподелу пора највећи утицај имају концентрација воденог раствора полазних сировина и концентрација катализатора, док значајан утицај има и pH вредност почетног раствора [35]. Ови параметри могу да се посебно варирају, како би се добио широк спектар углавном мезопорозних материјала. Умерено велике површине ($500 - 1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) и велике мезопорозне запремине ($> 0,89 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) су специфичне карактеристике угљеничних криогелова, које су довољне да задовоље критеријуме примене у адсорпцији. Адсорпција на угљеничним криогеловима је добила на значају за уклањање одређених класа једињења, укључујући неке инертне и тешко везујуће пестициде који су отпорни на фотолизу и спонтану биоразградњу.

1.3.4. Угљенични материјали изведени из биомасе

Биомаса је обновљива смеша базирана на угљенику сачињена од органских молекула биљног или животињског порекла. Поред угљеника, у свом саставу садржи водоник, често кисеоник и азот и друге атоме у малим количинама.

Интересовање за угљеничне материјале изведене из биомасе је првенствено засновано на њиховој доступности и заштити животне средине кроз рециклирање отпада, али и на специфичности морфологија и подесивости порозности коју добијени материјал има. Природа биомасе даје разне макроструктуре, што је погодно за припрему угљеничних материјала одређених структура [123]. Микроструктуре које наслеђују или развијају у процесима настанка су *0D* сферне структуре, *1D* фибринозне структуре, *2D* слојевите структуре и *3D* скелетне структуре [124]. Ови материјали настају у процесима пиролизе, активације или хидротермалне карбонизације биљака, животиња, кућног отпада и биомакромолекула [125].

Процес пиролизе је најлакши процес за добијање ових угљеничних материјала. Међутим, материјали који се добијају имају слабу порозност и мале вредности специфичне активне површине што је значајно за адсорпцију и за електродне материјале. У процесима физичке и хемијске активације долази до повећања и порозности и специфичне активне површине [126].

Физичка активација подразумева карбонизацију биомасе и накнадну активацију добијеног угља одговарајућим оксидујућим гасовима као што су ваздух, водена пара, угљеник (*IV*) оксид или њихова смеша на температурама 600 – 1200 °C [127].

Хемијска активација не захтева високе температуре нити дуга активациона времена. У овим процесима биомаса се меша са активирајућим агенсима као што су: *KOH*, *NaOH*, *KHCO₃*, *ZnCl₂*, *H₃PO₄*, *H₂SO₄* након чега се добијена смеша карбонизује на температурама 300 – 950 °C. Показано је да добијени угљенични материјал има широк опсег величине пора као и високу специфичну активну површину, са могућношћу даљег повећања кроз још један процес хемијске активације [128, 129].

Хидротермална карбонизација је још једна од метода којима могу да се добију угљенични материјали изведени из биомасе. Хемијске реакције које су укључене у овај процес су: хидролиза, дехидратација, декарбоксилација, полимеризација и ароматизација. Једноставност, економичност и незагађивање околине при овом процесу су значајне предности, али угљенични материјали добијени овом методом немају тако добре жељене карактеристике, због чега се ради на начинима повећања специфичне активне површине и порозности материјала добијених овом методом [130, 131].

Занимљива чињеница је да се управо отпад који је био део загађења животне средине користи за заштиту исте од загађења. Угљенични материјали изведени из биомасе су своју велику примену нашли у заштити животне средине, због своје велике специфичне површине и високе порозности, кроз процесе адсорпције штетних молекула из ваздуха и воде [132-134].

Показано је да се добијају угљенични материјали различитих физичко-хемијских особина у зависности од полазне биомасе. Из материјала са већим садржајем лигнина, као што су семенке грожђа и кошпице вишања, се добија макропорозна структура материјала, док уколико материјал има висок садржај целулозе, као на пример љуска бадема, добијена структура је микропорозна [134, 135]. Паљењем, екстраховањем или истискањем, ови материјали могу да се рециклирају и поново користе [136].

1.3.5. Графенски материјали - графен оксиди

Графен је материјал састављен од sp^2 хибридованих атома угљеника уређених у 2D хексагоналној (у облику саћа) кристалној решетки без листића, дебљине једног атомског слоја [137]. Основни је градивни блок угљеничних материјала различитих димензионалности [138, 139]: умотан у 0D фулерене, уралан у 1D једнослојне и вишеслојне наноцеве, 2D угљеничне нано плоче или наслагани у 3D графит [140].

Иако је графен познат од 1857. године и многи су покушавали да пронађу начин да га комерцијално произведу, одговор није стигао све до 2004. године. Волас (*Philip Russell Wallace*) је 1947. године увео идеју графена, а идеју о једнослојном графитном листу 1962. године Боехм (*Hans Peter Boehm*). Име „графен” први пут спомињу Моурас (*S. Mouras*) и сарадници, а 2004. године Андре Геим (*Andre Geim*) и Константин Новоселов (*Kostya Novoslov*) су изоловали графен у слободној форми.

Међуатомске везе између графенских слојева чине да он буде јако анизотропан, тј. да у различитим правцима има различите особине. Захваљујући анизотропности и присуству дефеката, омогућено је стварање низа нових материјала који у основи имају структуру графита, али се међусобно разликују у степену анизотропије и присуству различитих дефеката у структури. Све природне и синтетичке супстанце које се састоје углавном од атома угљеника и имају структуру графита, или се бар састоје од 2D уређених слојева угљеникових атома називамо угљеницима, односно угљеничним материјалима.

Графен је бесконачан слој угљеника распоређен у хексагоналну решетку и карактерише се изузетним термичким и механичким особинама [141]. Хексагоналну структуру намеће sp^2 хибридизација атома угљеника, тако да су хемијске везе између атома угљеника усмерене у равни. Изнад и испод равни графена формира се π електронски облак, чинећи графен полуметалом са нултим зазором [141]. Из тог разлога, нетакнути графен је изузетно хемијски инертан [142], а главна хемијска реактивност графена настаје услед присуства дефеката и ивица [103], који су увек присутни у стварним узорцима. Одређивање специфичне површине графена је такође геометријски проблем, а за нетакнути графен, специфична површина износи $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. У пракси, графен се може синтетизовати коришћењем приступи одоздо-нагоре (*bottom-up*) и одозго-надолу (*top-down*) [143]. Најпознатији и најшири коришћени начин синтезе графена је редукација ГО добијена различитим модификацијама Хамерсове (*William S. Hummers*) методе [144], али стриктно говорећи, у овом случају се добија редуковани ГО (рГО).

ГО је високо оксидована графенска плоча са садржајем кисеоника у распону од 30 до 50 ат.% [145]. Лош је проводник, односно изолатор је, а његова специфична површина може бити од 2 до $2391 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, у зависности од примењеног приступа синтезе [146]. Обично се добија љуштењем графита, коришћењем поменуте Хамерсове методе или неким другим приступом. У литератури постоји неколико модела ГО, при чему је модел Лерф–Клиновски (*Anton Lerf–Jacek Klinowski*) сада широко прихваћен [147]. У овом моделу, еокси- и хидроксилне групе се налазе на базалној равни, док се друге, попут фенолних, етарских и карбоксилних, налазе на ивицама. ГО се може редуковати у рГО са различитим количинама функционалних група кисеоника коришћењем хемијских, термичких или електрохемијских метода [148, 149]. Поред функционалних група кисеоника, комерцијални ГО може да садржи мале количине других хетероатома (као што су азот или сумпор). Штавише, структурни поремећај у овим ГО узорцима је обично веома висок, а базална раван може бити значајно оштећена са великим бројем рупа које достижу неколико нанометара у пречнику [150].

1.4. Теорија адсорпције на чврстим површинама

Адсорпција представља повећање или смањење (негативна адсорпција или десорпција) количине неке компоненте у међуфазној области (на површини фазе), у односу на њену количину у осталом делу система [151, 152]. IUPAC дефиниција адсорпције је: „Повећање концентрације супстанце на интерфејсу кондензованог и течног или гасовитог слоја захваљујући раду површинских сила“. Супстанца на којој се врши адсорпција (тј. која адсорбује) зове се адсорбенс, а супстанца која се адсорбује зове се адсорбат. У процесу адсорпције површина адсорбенса тежи да смањи своју површинску енергију. Понекад је процес адсорпције праћен и апсорпцијом супстанце тј. више или мање равномерним продирањем супстанце у главнину фаза [153-157].

Различити параметри и основна термодинамичка претпоставка изотермних модела често су пружали неке увиде у механизме адсорпције, својства површине и афинитет адсорбенаса [158].

Адсорпција се може интерпретирати кроз 4 корака:

- 1) транспорт адсорбата кроз раствор,
- 2) дифузија адсорбата преко течног филма који окружује честицу адсорбенса,
- 3) дифузија адсорбата до пора и кроз поре адсорбенса (међучестична дифузија),
- 4) адсорпција и десорпција адсорбата са површине адсорбенса.

1.4.1. Врсте адсорпције

Када разматрамо природу везе између адсорбата и адсорбенса, адсорпција може поделити на физичку (физисорпцију) и хемијску (хемисорпцију). У случају физисорпције, адсорбат може да се за површину чврстог адсорбенса веже дисперзионим или диполним слабир Ван дер Валсовим силама, а у случају хемисорпције, везује се ковалентним везама. Дат је упоредни приказ основних карактеристика физисорпције и хемисорпције у [табели 2](#).

Табела 2. Основне карактеристике физисорпције и хемисорпције [151, 153].

Својства	Физисорпција	Хемисорпција
Врста везе	Слабе ван дер Валсове силе дугог домета	Јаке силе дугог домета, Хемисорпције
Тип адсорпције	Вишеслојна	Монослојна
Енергија активације	Није потребна или је релативно мала	Висока
Утицај температуре	Јавља се само на ниским температурама (нижим од тачке кључања адсорбата) и опада са повећањем температуре	Јавља се на високим температурама (и на знатно вишим температурама од тачке кључања адсорбата) и расте са повећањем температуре
Утицај природе адсорбата и адсорбенса	Зависи више од карактеристика адсорбата него адсорбенса	Зависи од карактеристика адсорбата и адсорбенса
Знак енталпије	Негативна	Негативна
Енталпија адсорпције	Ниска енталпија адсорпције	Висока енталпија адсорпције
Природа	Реверзибилна	Ирреверзибилна
Ефекат притиска	Повећава се са повећањем притиска адсорбата	Смањује се са повећањем притиска
Брзина успостављања равнотеже	Врло брза	Активирана – брза Неактивирана – спора
Топлота адсорпције	Релативно мала	Већа – приближна топлоти реакције

Физисорпција и хемисорпција, се осим по природи везе између адсорбата и адсорбенса, разликују и по вредностима енталпије адсорпције, температурама на којима се процес адсорпције дешава, реверзибилности, зависности од карактеристика адсорбенса и адсорбата (вредност специфичне површине адсорбенса). У многим случајевима адсорпција је мешовите природе, делом физисорпција, а делом хемисорпција [153].

1.4.2. Степен и капацитет адсорпције

Степен адсорпције, тј. степен уклањања ОФ пестицида из раствора, можемо израчунати помоћу података о концентрацији ОФ пестицида у раствору пре и након адсорпције, при чему се користи следећа једначина:

$$AD / \% = \left(1 - \frac{C_t}{C_i}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

где је: C_i и C_t – почетна и тренутна концентрација ОФ пестицида у раствору за време t (mg cm^{-3}), редом.

Капацитет адсорпције представља количину адсорбованог ОФ пестицида по јединици масе адсорбенса и израчунава се коришћењем следеће једначине:

$$q_t = \frac{C_i - C_t}{m} V \quad (2)$$

где је: q_t – маса адсорбованог ОФ пестицида по јединици масе адсорбенса (mg g^{-1}); V – запремина раствора (dm^3); m – маса адсорбенса (g).

1.4.3. Адсорпционе равнотеже

Расподела адсорбата на граници фаза у стању равнотеже објашњава се изобарама ($P = \text{const}$), изостерама ($n_{ad} = \text{const.}$), изохорама ($V = \text{const}$) и најчешће изотермама ($T = \text{const}$), на основу којих се могу се добити значајне информације о адсорбату, адсорбенсу и механизму адсорпције. [159].

Адсорпционе изотерме (грчки ισος – „исто“, „једнако“, и θερμη – „топлота“) указују на расподелу молекула између течне и чврсте фазе када процес адсорпције достигне равнотежу. Оне служе за утврђивање максималног адсорпционог капацитета адсорбенаса, израженог у количини адсорбата адсорбованог по јединици масе употребљеног адсорбенса [160]. Различити модели изотерми се користе за добијање детаљних информација о интеракцијама између површине адсорбенса и молекула које треба адсорбовати [161].

1.4.4. Адсорпционе изотерме

Успостављањем контакта између течног адсорбата и чврстог адсорбенса (течно–чврсти систем) долази до трансфера честица, односно јона, атома или молекула на граници фаза. Један део честица адсорбата се одмах адсорбује на површини адсорбенса док се други део враћа у течну фазу, односно десорбује се. Процес адсорпције и десорпције одвија се све до тренутка док се брзине адсорпције и десорпције не изједначе, односно док се не успостави стање адсорпционе равнотеже. Ова равнотежа је динамичка и може се математички изразити општом функцијом:

$$q_t = f(n_{ad}, C, T) \quad (3)$$

где је: n_{ad} – количина у молонима по јединици површине или масе адсорбенса која зависи од концентрације, C и температуре, T у случају адсорпције из раствора на чврстој површини.

1.4.4.1. Двопараметарски модели адсорпционих изотерми

У случају хемисорпције у течно-чврстим системима, криве адсорпционих изотерми најчешће се изражавају математички применом Лангмирове теоријске [162] и Фројндлихове емпиријске [163] изотерме [161, 164-166]. Поред њих, постоји већи број модерних двопараметарских модела [160, 167-169], неке од њих су дате у [табели 3](#).

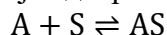
Табела 3. Двопараметарски модели адсорпционих изотерми [170, 171].

Карактер порозности адсорбенса	Модел	Референце	Једначина	Број једначине
	Лангмир (<i>Irving Langmuir</i>)	[172-174]	$q_e = \frac{q_{max} K_L c_e}{1 + K_L c_e}$	(4)
Непорозни и макропорозни (> 50 nm)	Елович (<i>Elovich</i>)	[175-177]	$\frac{q_e}{q_{max}} = K_E c_e e^{\frac{q_e}{q_{max}}}$	(5)
	Темкин (<i>Temkin</i>)	[178-181]	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T c_e)$	(6)
	Јовановић (<i>Jovanovich</i>)	[182-184]	$q_e = q_{max} (1 - e^{-K_J c_e})$	(7)
Микропорозни (< 2 nm)	Фројндлих (<i>Herbert Max Finlay Freundlich</i>)	[185, 186]	$q_e = K_F c_e^{1/n_F}$	(8)
	Дубинин-Радушкевич (<i>Михаил Михайлович Дубинин, Леонид Викторович Радушкевич</i>)	[187-192]	$q_e = q_{DR} e^{-K_{DR} (RT \ln(1 + \frac{1}{c_e}))^2}$	(9)
Мезопорозни (2-50 nm)	Харкис-Јура (<i>Harkins-Jura</i>)	[193]	$q_e = \sqrt{\frac{A_{HJ}}{B_{HJ} - \ln c_e}}$	(10)

Лангмирова изотерма [194, 195] важи за већину случајева монослојне хемисорпције и описује зависност степена покривености површине адсорбенса молекулима адсорбата [196, 197]. Полазећи од молекулско-кинетичких разматрања, Лангмир је претпоставио:

- да адсорбовани молекули могу покривати површину све док се не створи потпун монослој, после чега не долази до даље адсорпције;
- да нема међусобне интеракције адсорбованих молекула (независна од запоседнутости суседних места) и
- да је површина адсорбенса хомогена, односно да је енергија адсорпције свих адсорпционих места иста, што резултује равномерном адсорпцијом.

Ако се реакција адсорпције монослоја адсорбенса представи једначином:



где је: A , S , AS – адсорбат, адсорбент, молекул адсорбенса на површинском месту адсорбата, редом.

Константа равнотеже реакције дата је изразом:

$$K_{ads} = \frac{[AS]}{[A][S]} \quad (11)$$

где је: $[A]$, $[S]$, $[AS]$ – концентрација адсорбенса у раствору (mol dm^{-3}), дводимензионални аналози концентрације адсорбата, адсорбата на површини адсорбенса (mol cm^{-2}), редом.

Ако је θ фракција површине адсорбенса која је покривена адсорбованим молекулима из раствора у неком тренутку, онда се може показати да је:

$$\frac{[AS]}{[S]} = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (12)$$

Даље израз за константу адсорпције може се написати у облику:

$$K_{ads} = \frac{\theta}{C(1 - \theta)} = \frac{k_a}{k_d} \quad (13)$$

Израз за брзину адсорпције је:

$$v_{ads} = \frac{d\theta}{dt} = k_a C(1 - \theta) - k_d \theta \quad (14)$$

Од посебног интереса су два гранична случаја Лангмирове адсорпционе изотерме. При ниским концентрацијама Kc је мало у односу на 1 тако да $(1 + Kc)$ може да се апроксимира са 1, тако да цео израз за θ тежи Kc , ($\theta \rightarrow Kc$). То значи да је зависност покривене површине од концентрације линеарна за ниске притиске (што се и види ако погледамо Лангмирову изотерму у области ниских концентрација). Други гранични случај су високе концентрације, када је површина засићена ($\theta \rightarrow 1$) и даље повећање концентрације има мали ефекат на количину адсорбоване течности. Ово одговара равној области изотерме.

Лангмиров модел изотерме дат је [једначином \(4\)](#), а у [табели 4](#) дати су линеарни облици, где је: q_e – равнотежна количина адсорбата по јединици масе адсорбенса (mg g^{-1}); q_{max} – максимална количина адсорбата адсорбована по јединици масе адсорбенса (mg g^{-1}); C_e – равнотежна концентрација адсорбата у раствору после адсорпције (mg dm^{-3}).

Облик изотерме дефинише се сепарационим фактором или равнотежним параметром, R_L , који је дефинисан преко једнакости:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (15)$$

где је: C_0 – почетна концентрација раствора (mg dm^{-3}).

Типови адсорпционе изотерме дефинисани су према вредности R_L ; вредност $R_L > 1$ указује на нефаворизовани тип изотерме (адсорпција неповољна), $R_L = 1$ на линеарни, $0 < R_L < 1$ на фаворизовани (повољна) и $R_L = 0$ иреверибилни тип адсорпционе изотерме (неповратна).

Табела 4. Линеарни облици Лангмирове изотерме.

Линеарни модел	Линеарни облик	График зависности	Број једначине
Лангмир 1 (<i>Lineweaver–Burk</i>)	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max} C_e} + \frac{1}{q_{max}}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$	(16)
Лангмир 2	$\frac{1}{C_e} = \frac{K_L q_{max}}{q_e} - K_L$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$	(17)
Лангмир 3 (<i>Eadie–Hofstee</i>)	$q_e = -\frac{q_e}{K_L C_e} + q_{max}$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$	(18)
Лангмир 4 (<i>Scatchrd</i>)	$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_L q_{max}$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$	(19)
Лангмир 5	$C_e = \frac{q_{max} C_e}{q_e} - \frac{1}{K_L}$	$C_e = f\left(\frac{C_e}{q_e}\right)$	(20)
Лангмир 6 (<i>Hanes–Wolf</i>)	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$	(21)

Фројндлихова изотерма [\[163\]](#) користи се за описивање хетерогених система и реверзибилне адсорпције [\[198\]](#). Заснива се на претпоставци да је површина адсорбенса хетерогена са адсорпционим местима различите енергије адсорпције [\[196\]](#). Она се најчешће користи за описивање адсорпције из водених раствора при нижим концентрацијама адсорбата, модел изотерме дат је [једначином \(8\)](#), а њен линеарни је облик дат следећом једначином:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (22)$$

где су: k и n – константе Фројндлихове адсорпционе изотерме повезане са адсорпционим капацитетом ($\text{mg g}^{-1}(\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$) и интензитетом, односно степеном фаворизованости адсорпције (mg dm^{-3}), редом.

Слагање са Лангмировом или Фројндлиховом адсорпционом изотермом указује на карактеристике површине адсорбенса. Наиме, Лангмирова једначина је валидна при описивању адсорпције на потпуно хомогеној површини, док је Фројндлихова једначина примењива на адсорпцију на хетерогеној површини [\[199, 200\]](#). Вредност константе који се може одредити из Фројндлихове једначине, представља фактор хетерогености чије се вредности крећу између 0 и 1 [\[201, 202\]](#).

Дубинин-Радушкевичева изотерма [203] служи за описивање равнотежних стања и развијен је с циљем описивања значења слободне енергије у адсорпцијским процесима као и механизма Гаусове (*Gauss*) расподеле енергије на хетерогеним површинама адсорбенса [204, 205]. Овај емпиријски модел претпоставља вишеслојни карактер који укључује Ван Дер Валсове силе применљиве на процесе физичке адсорпције [187]. Често се користи за процену карактеристичне порозности поред привидне слободне енергије адсорпције [206]. Овај модел пружа увид у адсорпцију гасова на микропорозним адсорбентима [207]. Дубинин-Радушкевичева изотерма је применљива за средњи распон концентрација адсорбата, јер показује нереално асимптотско понашање и не предвиђа Хенријеве (*Henry*) законе при ниском притиску. Још једна јединствена карактеристика ове изотерме је чињеница да зависи од температуре [207, 208]. Дубинин-Радушкевичев модел изотерме дат је [једначином \(9\)](#), а линеарни облик је дат следећом једначином:

$$\ln q_e = \ln q_{DR} - K_{DR}\varepsilon^2 \quad (23)$$

где је: q_e – равнотежни адсорпциони капацитет (mg g^{-1}); q_{DR} – максимални адсорпциони капацитет (mg g^{-1}); K_{DR} – Дубинин-Радушкевичева константа ($\text{mol}^2\text{kJ}^{-2}$); T – температура (К); R – универзална гасна константа ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$); ε – Поланијев (*Polanyi*) потенцијал [209-211] и дат је следећом једначином:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (24)$$

Енергија активације или средња слободна енергија, E (kJ mol^{-1}) је енергија адсорпције по молекулу адсорбата када се она пренесе са површине чврстог тела из бесконачности у раствор [212]. Вредност E користи се за предвиђање да ли је адсорпција физисорпција или хемисорпција. Ако је $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$, адсорпција је физисорпција, а ако је $8 < E < 16 \text{ kJ mol}^{-1}$, адсорпција је хемисорпција [205]. Средња слободна енергија адсорпције (E) може да се израчуна кориштењем следеће једначине:

$$E = (-2K_{DR})^{-1/2} \quad (25)$$

Темкинова изотерма [178, 179] је заснована на Темкиновом закључку да је основни разлог за одступања експериментално добијених резултата од предвиђених помоћу Лангмирове изотерме нетачна претпоставка да је цела површина на којој се одвија адсорпција енергетски хомогена. Зато је он поставио теоријски модел адсорпције који тврди да се површина адсорбенса састоји од места са различитим силама деловања на честицу адсорбата. За свако такво место важе сва остала правила Лангмирове изотерме, али са различитим вредностима енергије адсорпције. Места са јако великим вредностима енергија адсорпције се морају потпуно попунити већ при врло ниским концентрацијама супстанце у раствору, а то указује да су за зависност адсорпције од концентрације одговорна места са ниским енергијама адсорпције [179, 181]. Темкинов модел изотерма дата је [једначином \(6\)](#), а њен линеарни облик је дат следећом једначином:

$$\ln q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (26)$$

где је: A_T и B_T – Темкинове константе, од којих прва представља адсорбат-адсорбент интеракције, а друга је повезана са топлотом адсорпције [213-215] и дат је следећом једначином:

$$b_T = \frac{RT}{B_T} \quad (27)$$

1.4.4.2. Тропараметарски модели адсорпционих изотерми

Тропараметарски модели се могу применити на широк спектар концентрација. Ови модели имају линеарну зависност концентрације у бројиоцу и експоненцијалну функцију у имениоцу. Применљиви су и за хомогене и за хетерогене системе. Они су углавном комбинован израз Лангмирове и Фројндлихове изотерме., тј изведене су и имају хибридне карактеристике Лангмирове и Фројндлихове изотерме. Постоји већи број модерних тропараметарских модела, неки од њих дати су у [табели 5](#) [167-169].

Табела 5. Тропараметарски модели адсорпционих изотерми [170, 171].

Карактер порозности адсорбенса	Модел	Референце	Једначина	Број једначине
	Лангмир-Фројндлихова	[216]	$q_e = q_{max} \frac{(K_{LF}c_e)^{n_{LF}}}{1+(K_{LF}c_e)^{n_{LF}}}$	(28)
	Лиу (<i>Liu</i>)	[217]	$q_e = \frac{q_{max}(K_g c_e)^{1/n_g}}{1+(K_g c_e)^{1/n_g}}$	(29)
	Сипсова (<i>Sips</i>)	[218]	$q_e = \frac{q_{max} K_S c_e^{n_S}}{1+K_S c_e^{n_S}}$	(30)
	Лангмир- Јовановић	[219]	$q_e = \frac{q_{max} c_e}{1+c_e} \left(1 - e^{-K_{LJ} c_e^{n_{LJ}}} \right)$	(31)
	Јовановић-Фројндлихова	[219]	$q_e = q_{max} \left(1 - e^{-K_{JF} c_e^{n_{JF}}} \right)$	(32)
	Тотова (<i>Toth</i>)	[220, 221]	$q_e = \frac{q_{max} c_e}{(a_T + c_e^t)^{1/t}}$	(33)
	Хилова (<i>Hills</i>)	[222]	$q_e = \frac{q_{max} c_e^{n_H}}{K_H + c_e^{n_H}}$	(34)
Непорозни и макропорозни (> 50 nm)	Радке-Праусниц (<i>Radke–Prausnitz</i>)	[223-225]	$q_e = \frac{q_{mRPI} K_{RPI} c_e}{(1+K_{RPI} c_e)^{m_{RPI}}}$ $q_e = \frac{q_{mRPI} K_{RPII} c_e}{1+K_{RPII} c_e^{m_{RPII}}}$ $q_e = \frac{q_{mRPI} K_{RPIII} c_e}{1+K_{RPIII} c_e^{m_{RPIII}-1}}$	(35)
	Канова (<i>Khan</i>)	[226-231]	$q_e = \frac{q_{max} b_K c_e}{(1+b_K c_e)^{a_K}}$	(36)
	Кобле-Кориган (<i>Koble–Corrigan</i>)	[232]	$q_e = \frac{A_{KC} c_e^{n_{KC}}}{1+B_{KC} c_e^{n_{KC}}}$	(37)
	Редлих-Петерсонова (<i>Redlich–Peterson</i>)	[233-235]	$q_e = \frac{K_R c_e}{1+a_R c_e^g}$	(38)
	Јосенс (<i>Jossens</i>)	[236-239]	$c_e = \frac{q_e}{H} e^{F q_e^p}$	(39)
	<i>Unilan (uniform distribution and Langmuir local isotherm)</i> Униформна дистрибуција и Лангмуирова локална изотерма	[216]	$q_e = \frac{q_{mU}}{2s} \ln \left(\frac{1+r e^s c_e}{1+r e^{-s} c_e} \right)$	(40)
Микропорозни (< 2 nm)	Дубинин-Астакхов (<i>Дубинин, Астакхов</i>)	[240]	$q_e = q_{DA} e^{-K_{DA} (RT \ln(1+\frac{1}{c_e}))^n}$	(41)
Мезопорозни (2-50 nm)	Френкел-Халсеи-Хил <i>FHH</i> (<i>Frenkel–Halsey–Hill</i>)*	[241]	$\ln \left(\frac{c_e}{c_s} \right) = -\frac{\alpha}{RT} \left(\frac{q_s}{q_e d} \right)^r$	(42)

*уз коришћење методе Барет-Јоунер-Халенда (*Barret-Joyner-Halenda*) за анализу резултата адсорпције, важи и за вишеслојну адсорпцију

Лангмир је такође разматрао случај када адсорбат заузима два места на адсорбенсу. У таквим случајевима, оригинална Лангмирова изотерма приказана [једначином \(4\)](#) мења облик и одређује се уз претпоставку да су брзине адсорпције и десорпције пропорционалне вредностима $(1 - \theta)^2$ и θ^2 , редом, стога, једначина брзине адсорпције постаје:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C (1 - \theta)^2 - k_d \theta^2 \quad (43)$$

где је: θ удео површине покривене адсорбатом (релативна адсорпција).

Уопштавањем за број места n и претпостављањем равнотеже, добија се Сипсова адсорпциона изотерма [218, 242], [једначина \(30\)](#) или Лиуова изотерма [једначина \(29\)](#), односно у Лангмир-Фројндлиховој форми [једначина \(28\)](#). Сипсова изотерма описује процес локализоване физичке адсорпције уз претпоставку да је симетрична квази Гаусова расподела адсорпционе енергије [218, 242].

Лангмир-Фројндлихова изотерма описује адсорпцију на хетерогеним површинама. Ова изотерма објашњава расподелу адсорпционе енергије адсорбенса на хетерогену површину. При ниским концентрацијама овај модел добија облик Фројндлихове изотерме, док у случају високих концентрација добија облик Лангмирове изотерме. Параметар n_{LF} предстаља хетерогени параметар и генерално варира између 0 и 1 и повећава се с падом степена хетерогености површине. Када је $n_{LF} = 1$, овај модел постаје Лангмиров модел, а за $n_{LF} = 0$ постаје Фројндлихов модел.

1.4.4.3. Вишепараметарски модели адсорпционих изотерми

Постоје и модели адсорпционих изотерми који у обзир узимају више од три параметра. Модели са високим бројем параметара сигурно дају јасне информације о механизму адсорпције у равнотежном стању.

Модел Фриц-Шландер IV се састоји од четири параметара са комбинованим карактеристикама изотерме Лангмир-Фројндлиха. Ова изотерма важи када су вредности α_{FS4} и $\beta_{FS4} \leq 1$. При високој концентрацији адсорбата, изотерма Фриц-Шландер IV постаје Фројндлихова једначина. Супротно томе, ако је вредност и α_{FS4} и $\beta_{FS4} = 1$, ова изотерма се своди на Лангмирову изотерму. У високим концентрацијама адсорбата у течной фази, овај модел изотерме постаје Фројндлихов модел.

Фриц-Шландеров V изотермни адсорпциони модел развијен је са циљем да прецизније симулира варијације модела за примену у широком распону података о равнотежи.

Фриц-Шландер модели са 3, 4 и 5 параметара, као и друге четворопараметарске изотерме дате су у [табели 6](#).

Табела 6. Фриц-Шландерове изотерме и други четворопараметарски модели адсорпционих изотерми.

Параметара	Модел	Референце	Једначина	Број једначине
3	Фриц-Шландер III (Fritz-Schlunder)	[243-245]	$q_e = \frac{q_{max} K_{FS3} c_e}{1 + q_{max} c_e^{m_{FS3}}}$	(44)
	Фриц-Шландер IV	[243-245]	$q_e = \frac{A_{FS4} c_e^{\alpha_{FS4}}}{1 + B_{FS4} c_e^{\beta_{FS4}}}$	(45)
	Бауду (Baudu)	[246, 247]	$q_e = \frac{q_{max} b_0 c_e^{(1+x+y)}}{1 + b_0 c_e^{(1+x)}}$	(46)
4	Вебер-Ван Влиет (Weber-Van Vliet)	[247, 248]	$c_e = P_1 q_e^{(P_2 q_e^{P_3 + P_4})}$	(47)
	Марчевски-Јарониец (Marczewski-Jaroniec)	[249, 250]	$q_e = q_{max} \left(\frac{(K_{MJ} c_e)^{n_{MJ}}}{1 + (K_{MJ} c_e)^{n_{MJ}}} \right)^{M_{MJ}/n_{MJ}}$	(48)
5	Фриц-Шландер V	[251]	$q_e = \frac{q_{max} K_{1FS5} c_e^{\alpha_{FS5}}}{1 + K_{2FS5} c_e^{\beta_{FS5}}}$	(49)

1.4.4.4. Модели изотерми за вишеслојну адсорпцију

Модели изотерми за вишеслојну адсорпцију приказани су у [табели 7](#). Брунауер–Емет–Телер (*Brunauer-Emmett-Teller, BET*) изотерма је развијена да објасни вишеслојну адсорпцију и најчешће се користи у карактеризацији порозних материјала. Претпоставке теорије (1938. године) су исте као оне које се користе у Лангмировој теорији. Претпоставља се да је енергија интеракције између чврсте материје и молекула првог слоја већа од топлоте испаравања, док је топлота адсорпције другог и следећих слојева иста и једнака је топлоти течности.

Табела 7. Модели адсорпционих изотерми за вишеслојну физисорпцију.

Параметара	Модел	Референце	Једначина	Број једначине
2	Брунауер-Емет-Телер <i>BET</i> (<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>)	[252]	$q_e = \frac{q_S c_{BET} c_e}{(c_S - c_e)[1 + (c_{BET} - 1)(c_e/c_S)]}$	(50)
3	Мек Милан-Телер <i>MET</i> (<i>MacMillan-Teller</i>)	[253]	$q_e = q_S \left(\frac{k}{\ln(c_e/c_S)} \right)^{1/3}$	(51)
4	Брунауер-Деминг-Деминг-Телер <i>BDDT</i> (<i>Brunauer-Deming-Deming-Teller</i>)	[254]	$x = c_e/c_S : q_e = q_m \frac{Zx}{1-x} \frac{1 + (ng/2-n)x^{n-1} - (ng-n+1)x^n + (ng/2)x^{n+1}}{1 + (Z-1)x + (Zg/2-Z)x^n - (Zg/2)x^{n+1}}$	(52)
	Дубинин-Серпински (<i>Дубинин, Серпински</i>)	[255]	$c_e = \frac{c_S q_e}{c_{DS}(q_0 + q_e)(1 - k_{DS} q_e)}$	(53)
	Андерсон (<i>Anderson</i>) IV	[255]	$q_e = \frac{q_{mAn,4} c_{An,4} c_e}{(c_S - j c_e)[1 + (c_{An,4} - 1)c_e/c_S]}$	(54)
5	Андерсон V	[255]	$q_e = \frac{q_{mAn,5} c_{An,5} K_A c_e}{(c_S - j K_A c_e)[1 + (c_{An,5} - 1)K_A c_e/c_S]}$	(55)

BET модел изотерме је дат [једначином \(50\)](#), где је: c_{BET} – константа *BET* адсорпционе изотерме ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$); c_S – концентрација засићења монослоја адсорбата (mg dm^{-3}); q_S – теоретски капацитет засићења изотерме (mg g^{-1}); q_e – равнотежни капацитет адсорпције (mg g^{-1}). Параметар c_{BET} зависи од експоненцијалне разлике између енергије (површинске интеракције) адсорпције првог слоја и топлоте течности.

1.4.5. Термодинамика адсорпционих процеса

Термодинамички параметри адсорпције: промена Гибсове (*Gibbs*) слободне енергије (ΔG^0), промена стандардне енталпије (ΔH^0) и промена стандардне ентропије (ΔS^0) могу да се одреде прорачуном из параметара Лангмирове или Лиуове изотерме коришћењем равнотежних константи које се мењају са температуром помоћу Вант Хофових (*Van 't Hoff*) термодинамичких једначина [\[256, 257\]](#):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(55,5 \cdot K_L) \quad (56)$$

$$-\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln(55,5 \cdot K_g) \quad (57)$$

где је: K_g – Лиуова константа ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$) која се множи са количином (mol) воде у 1 dm^3 ($55,5 \text{ mol dm}^{-3}$) у циљу добијања безимензионог параметра, јер је испитивање вршено у воденом раствору. Уместо вредности K_g може да се користи K_c стандардна константа равнотеже, која се добија једначином [\[258, 259\]](#):

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (58)$$

где је: C_0 – полазна концентрација јона метала у раствору (mol dm^{-3}); а C_e – концентрација јона у раствору након уравнотеженог адсорпционог процеса (mol dm^{-3}).

Реакција је могућа само ако је $\Delta G^\ddagger < 0$, тј. ако се снижава слободна енергија. Када су вредности ΔG^0 негативне, процеси адсорпције спонтано се одигравају. Гибсова енергија

адсорпције увек је негативна. Вредности $\Delta H^0 > 0$ указују на то да је адсорпциони процес ендотерман, док је за вредности $\Delta H^0 < 0$ екзотерман. За вредности ΔH^0 између 20 и 80 kJ mol⁻¹ у питању је физисорпција. У случају хемисорпције вредност ΔH^0 је између 100 и 400 kJ mol⁻¹, јер долази до везивања честица адсорбата за адсорбенс ковалентним везама. Уколико је вредност ΔH^0 између 80 и 100 kJ mol⁻¹, процес адсорпције укључује и физисорпцију и хемисорпцију.

Ентропија представља степен неуређености система. Када је вредност $\Delta S^0 > 0$, систем тежи већем степену неуређености између површине адсорбенса и адсорбата. Спонтани иреверзибилни процеси праћени су порастом ентропије.

Разлика слободних енергија полазног реагенса и продукта реакције једнака је ($\Delta G^\ddagger = G_1^\ddagger - G_{-1}^\ddagger$), [260] и дата је следећом једначином:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (59)$$

где је: ΔH^\ddagger – разлика енталпија, а ΔS^\ddagger – разлика ентропија.

1.4.6. Кинетика адсорпционих процеса

Кинетика процеса адсорпције се прати извођењем више серија експеримената адсорпције на константној температури, при чему се прати адсорпција у функцији времена. Квантитативно одређена брзина адсорпције, која је испитана на датим моделима, даје корисне информације, на пример, за пројектовање система за третман отпадних вода и вода за пиће. Кинетика адсорпције је крива која описује брзину задржавања или ослобађања растворене супстанце из водене средине у интерфејс чврсте фазе при датој дози адсорбенса, температури, брзини протока и *pH*.

Кинетички модели адсорпције се користе за анализу експерименталних резултата, са циљем да се одреди механизам адсорпције и корак који одређује брзину процеса. Брзина адсорпције се контролише филмом и међучестичним трансфером масе, и због тога се активна зона адсорпције назива још и зона трансфера масе [164]. Трансфер масе се дешава кроз два корака дифузије у серијама:

- 1) дифузија из главног раствора врши се кроз хидродинамички гранични слој („филм транспорт“) до површине честице и
- 2) интрачестичном (унутрашњом) дифузијом са површине ка центру честице.

Интрачестична дифузија може бити површинска дифузија, дифузија унутар пора, или комбинација обе. Дифузија унутар пора се односи на дифузију раствора из раствора у порама адсорбенса, док се површинска дифузија односи на дифузију адсорбованог раствора дуж површине адсорбенса. Брзина дифузије зависи од вредности коефицијента дифузије и од просторне области у којој се дифузија одиграва. Један од битних параметара брзине адсорпције – коефицијент трансфера масе филма, укључује дифузију слободне течности, дебљину хидродинамичког граничног слоја и коефицијент честичне дифузије [164].

Приликом дизајнирања адсорпционих третмана потребно је познавати кинетику адсорпционог процеса. У циљу бољег разумевања адсорпционог механизма и процеса који контролише брзину адсорпције, примењују се различити кинетички модели.

За анализу експерименталних података и одређивање механизма који контролише брзину процеса адсорпције, користе се упрошћени кинетички модели, а најчешће се примењују: модел псеудо првог реда [261], модел псеудо другог реда [262-264], Еловичев модел [265, 266] и модел међучестичне дифузије [267, 268]

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (60)$$

Интеграљењем се добија израз који је дат следећом једначином:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (61)$$

Линеарни облик, добијен логаритмовањем, дат је следећом једначином:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (62)$$

где је: q_e – равнотежно адсорбована количина адсорбата (mg g^{-1}); q_t – количина адсорбата (mg g^{-1}) адсорбована у неком времену t (min); k_1 – константа брзине псеудо-првог реда (min^{-1}).

Да би се објасниле експерименталне разлике током адсорпције, једначина псеудо-првог реда модификована је на следећи начин:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \frac{q_e}{q_t} (q_e - q_t) \quad (63)$$

Линеарни облик, добијен интеграљењем, дат је следећом једначином:

$$\frac{q_t}{q_e} + \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (64)$$

Модел псеудо-другог реда претпоставља да је брзина адсорпције растворене супстанце пропорционална доступним местима на адсорбенсу. Брзина реакције зависи од количине растворене супстанце на површини адсорбенса – покретачка сила ($q_e - q_t$) је пропорционална броју активних места доступних на адсорбенсу [262-264], приказује облик псеудо-другог реда, дат је следећом једначином:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (65)$$

Интеграљењем се добија израз дат следећом једначином:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (66)$$

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

Сређивањем двојног разломка добија се више различитих линеарних облика, датих следећим једначинама:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (67)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2 t} + \frac{1}{q_e} \quad (68)$$

$$q_t = q_e - \frac{1}{k_2 q_e} \frac{q_t}{t} \quad (69)$$

$$\frac{q_t}{t} = k_2 q_e^2 - k_2 q_e q_t \quad (70)$$

Модел псеудо-првог реда и псеудо-другог реда не објашњавају дифузију растворене супстанце у адсорбент. Стога, пре него што се донесу било какви закључци о механизму адсорпције, треба истражити моделе дифузије.

Модел интрачестичне дифузије, предложен од стране Вебера (*Weber*) и Мориса (*Morris*), занемарује утицај брзине екстерног транспорта масе из воденог раствора, јер се адсорпција обично одиграва у системима са константним мешањем. Интрачестична дифузија представља веома упрошћен модел, с обзиром да честице адсорбенса посматра као аморфне и хомогене сфере, а пренос масе моделује као дифузију адсорбата кроз ове чврсте сфере. Модел је заснован на другом Фиковом (*Fick*) закону, са претпоставком да је коефицијент дифузије кроз сферну честицу у свим тачкама честице константан. Једначина која представља модел интрачестичне дифузије дата је као:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C_i \quad (71)$$

где је: q_t – количина адсорбата адсорбована (mg g^{-1}) у времену t ; k_{id} – константа брзине интрачестичне дифузије ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-0.5}$); C_i – константа која пружа увид у дебљину граничног слоја.

Што је C_i веће већи је и ефекат граничног слоја односно већи је утицај површинске адсорпције у контролисању брзине процеса. Када зависност q_t од $t^{0,5}$ даје праву линију која пролази кроз нулу тада се адсорпциони процес покорава моделу интрачестичне дифузије, у супротном одговарају различитим механизмима који контролишу процес адсорпције [269].

Интрачестични модел, је широко примењен за испитивање корака ограничавања брзине током адсорпције. Адсорпција растворене супстанце у раствору укључује пренос масе адсорбата (дифузија филма), површинску дифузију и дифузију пора. Дифузија филма је независан корак, док се површинска дифузија и дифузија у порама могу појавити истовремено.

Елович (*Elovich*) је поставио кинетички модел који је у почетку коришћен за моделовање хемисорпције гасова на чврстим адсорбенсима. Касније је овај модел успешно примењен и на адсорпцију из раствора на чврстом адсорбенсу [265, 266]. Еловичев модел се изражава следећом једначином:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (72)$$

Интеграљењем се добија израз, дат следећом једначином:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta t + 1) \quad (73)$$

Како се систем приближава равнотежи $\alpha\beta \gg t$, линеарни облик дат је следећом једначином:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (74)$$

где је: q_t (mg g^{-1}) – капацитет адсорпције у тренутку t ; α ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$) – почетна брзина адсорпције; β (g mg^{-1}) – константа десорпције, која изражава опсег покривености површине и активационе енергије хемисорпције [266].

Да би се даље разумела хемисорпциона природа адсорпције, примењује се Еловичев модел, који помаже у предвиђању масе и површинске дифузије, енергије активације и деактивације система. Иако је модел првобитно примењен у гасовитим системима, његова применљивост у процесима отпадних вода је постала значајна. Модел претпоставља да се брзина адсорпције растворене супстанце експоненцијално смањује како се количина адсорбоване растворене супстанце повећава.

2. ЦИЉ РАДА

У оквиру ове докторске дисертације биће испитан утицај структуре одабраних угљеничних материјала и ОФ пестицида на ефикасност адсорпције у води. Такође, предложене методе за пречишћавање воде загађене ОФ пестицидима биће упоређене, а најефикаснији адсорбенс за уклањање ОФ пестицида издвојен, са идејом да се омогући његова имплементација у комерцијалне производе.

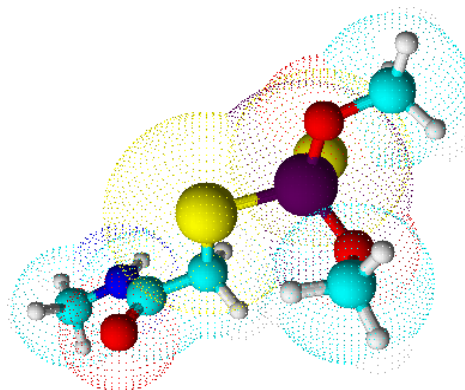
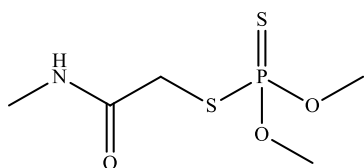
- ОФ пестициди (диметоат, малатион и хлорприфос) биће уклањани из воде путем адсорпције на угљеничне криогелове са различитим садржајем азота, угљеничне материјале изведене из биомасе и комерцијалне графен-оксида различитих произвођача.
- Материјали примењени као адсорбенси биће детаљно окарактерисани применом *SEM* (*Scanning Electron Microscope* – скенирајући електронски микроскоп), Раманске спектроскопије, *FTIR* (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* – инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом), уз помоћ *XPS* (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* – рендгенска фотоелектронска спектроскопија), као и *BET* (*Brunauer–Emmett–Teller*) анализе површине материјала.
- Испитаће се стабилност ОФ пестицида (адсорбата) на различитим *pH* вредностима раствора и температурама.
- Адсорпција ОФ пестицида на одабране материјале ће се испитати експериментално. Одредиће се ефикасност адсорпције тако што ће водени раствори ОФ пестицида одређене концентрације бити инкубирани са одабраном масом адсорбенса на константној температури. Након успостављања равнотеже, концентрација ОФ пестицида који се није адсорбовао одредиће се хроматографски применом *UPLC*. Испитаће се утицај температуре и времена контакта адсорбенса и ОФ пестицида, у стационарним и динамичким условима.
- Добијени резултати обрадиће се применом кинетичких модела (псеудо првог реда, псеудо другог реда, Еловичевог и међучестичне дифузије), као и модела изотерми (Лангмирове, Фројнлидхове, Дубинин-Радушкевичеве, Темкинове и Лиуове) из којих ће се одредити карактеристични параметри адсорпције. Биће одређени оптимални услови за уклањање ОФ пестицида из воде за сваку групу испитиваних материјала.
- Параметри адсорпције ОФ пестицида биће повезани са структурним карактеристикама материјала који су употребљени као адсорбенси. Сви добијени подаци ће бити упоређени и искоришћени за оптимизацију процеса пречишћавања воде загађене ОФ пестицидима. Материјали са оптималним учинком биће тестирани на реалним узорцима.
- Паралелно, пратиће се смањење токсичности третираних узорака мерењем активности ензима *AChE*.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

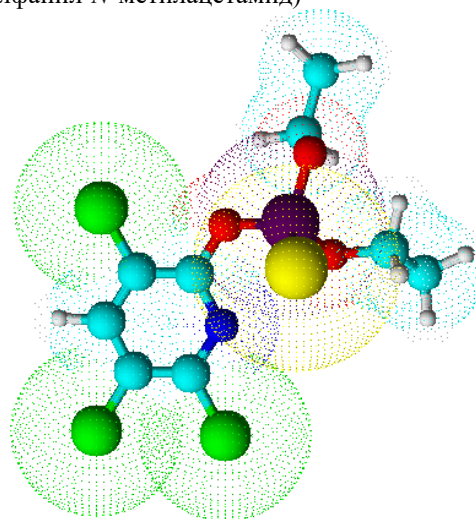
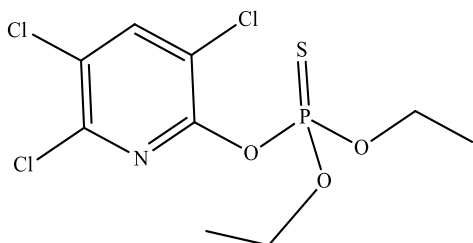
3.1. Материјал

3.1.1. Адсорбати - орвано-тиофосфатни пестициди

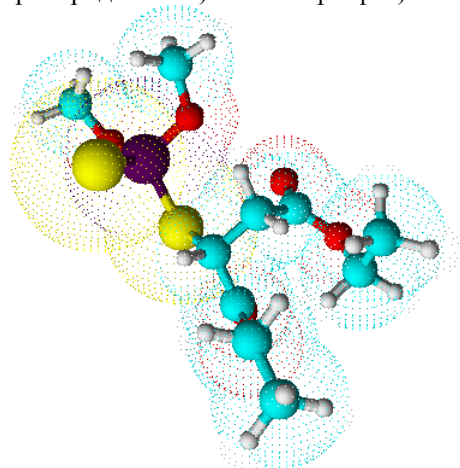
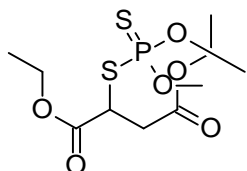
У испитивањима у оквиру ове тезе као адсорбати коришћени су диметоат, малатион и хлорпирифос (чистоће најмање 98%) произвођача *Pestinal, Sigma-Aldrich*, Данска. Њихове основне физичко-хемијске особине су обједињене у [табели 8](#), а структуре приказане су на [слици 6](#), као и структуре одговарајућих оксо-форми, приказане су на [слици 7](#).



а) диметоат (2-диметоксифосфинотиоилсулфанил-N-метилацетамид)

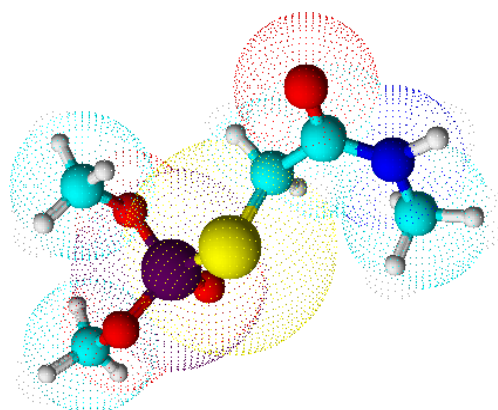
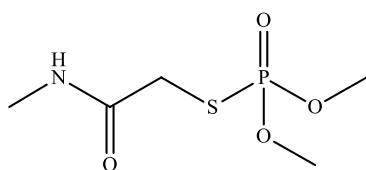


б) хлорпирифос (диетокси-сулфанилиден-(3,5,6- трихлоропиридин-2-ил)окси - λ^5 - фосфан)

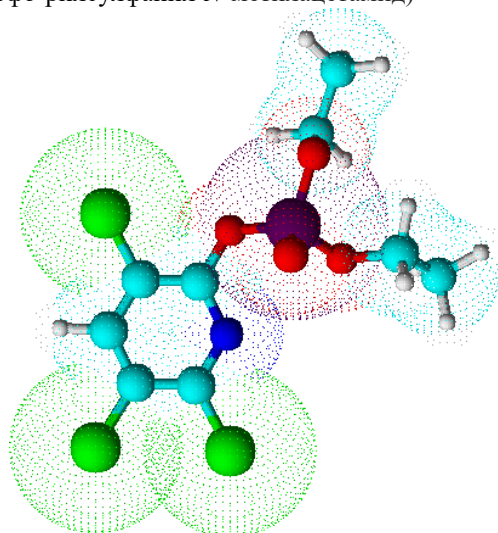
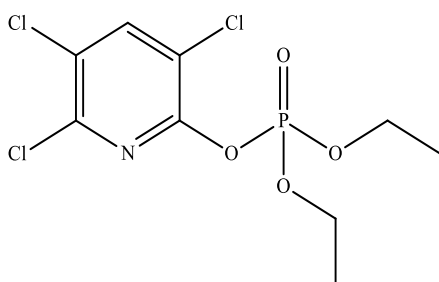


в) малатион (диетил 2-диметокси-фосфинотиоил-сулфанилбутандиоат)

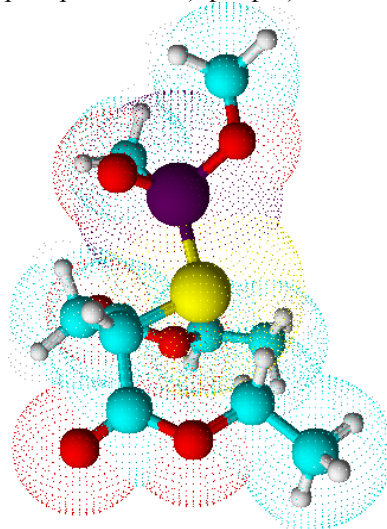
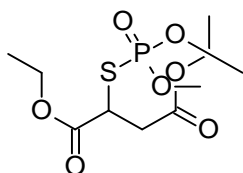
Слика 6. Структурне формуле коришћених пестицида.



а) ометоат или димет оксон (2-диметоксифосфо-рилсулфанил-*N*-метилацетамид)



б) хлорпирифос-оксон (диетил (3,5,6- три-хоропирин-2-ил) фосфат)



в) малаоксон (диетил 2-диметоксифосфорилсулфанилбутандиоат)

Слика 7. Структурне формуле оксо-облика коришћених пестицида (формуле су инпортоване - генерисане програмским додатаком „ACDlabs Freeware“).

Диметоат, хлорпирифос и малатион се користе широм света и стога се често налазе у узорцима хране. Док је добро познато да је хлорпирифос веома отрован [270], малатион се погрешно сматра умерено токсичним. Ове процене се односе на акутну токсичност поменутих ОФ пестицида, док новија истраживања указују да су ова једињења потенцијално неуротоксична, чак и у малим количинама [271-273].

Основни раствори концентрације $1 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ направљени су растварањем одговарајуће количине ОФ пестицида у етанолу. У експериментима су коришћени свеже

припремљени радни раствори концентрације од $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ до $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, добијени разблаживањем основних раствора у дејонизованој води.

Табела 8. Физичко-хемијске и токсиколошке карактеристике ОФ пестицида [274-276].

Тривијални назив	Диметоат	Хлорпирифос	Малатион
Молекулска формула	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{PS}_2$	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{PS}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{PS}_2$
Моларна маса, $M/\text{g mol}^{-1}$	229,3	350,6	330,4
Изглед	бели до сиви кристал	безбојан до бели кристал	благо жута до тамно-смеђа течност
Мирис, налик на	камфор	меркаптан	бели лук
Густина, $\rho/\text{g cm}^{-3}$	1,3	1,44	1,234
Тачка топљења, $t_f/^\circ\text{C}$	52,0	42,0	2,8
Тачка кључања, $t_k/^\circ\text{C}$	107	160	156
Напон паре, $p^0/\text{mm Hg}$	$8,25 \times 10^{-6}$	$2,03 \times 10^{-5}$	$3,38 \times 10^{-6}$
Растворљивост у води на $25^\circ\text{C}/\text{mg dm}^{-3}$	$2,5 \times 10^4$	2	145 – 78,45
Орално, $\text{LD}_{50}^*/\text{mg kg}^{-1}$	30 - 300	95 до 270	190 до 570
Преко коже, $\text{LD}_{50}^*/\text{mg kg}^{-3}$	100 до 600	> 2000	/
Инхалацијом (4 h), $\text{LC}_{50}^*/\text{mg m}^{-3}$	> 200	> 200	84,6
Максимална дозвољена концентрација у води/ g dm^{-3}	0,02	0,04	0,9
Класификација канцерогености*	могућа канцерогеност	не може се класификовати као канцероген	вероватно канцероген

* за човека

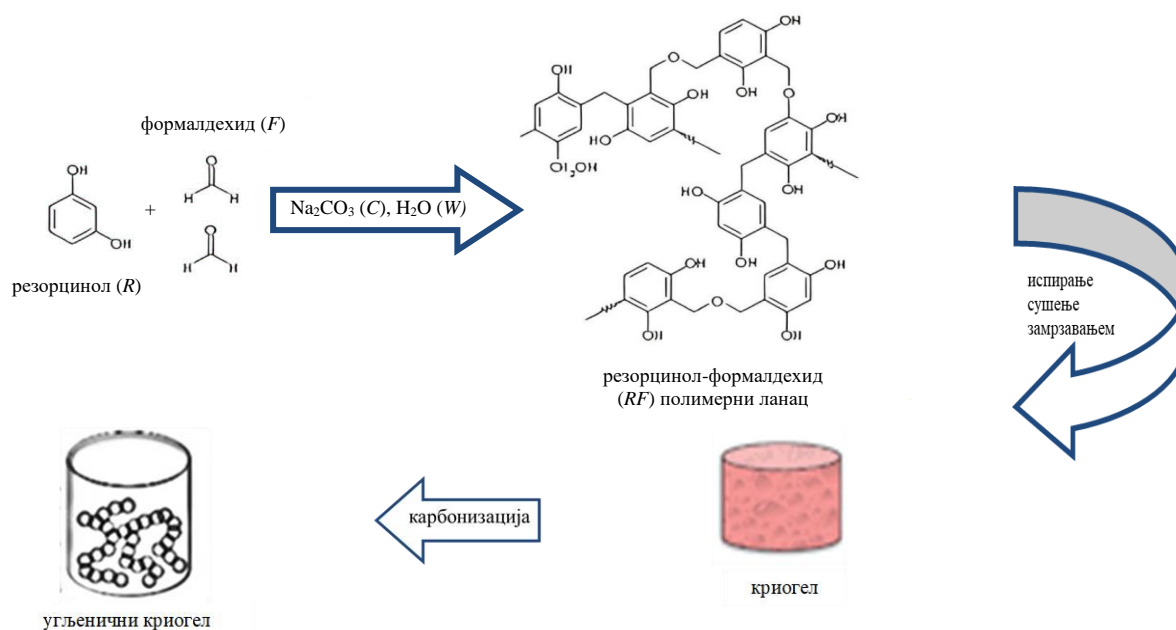
3.1.2. Адсорбенси – угљенични материјали

Као адсорбенси у овој тези коришћени су угљенични криогелови синтетисани у ИНН „Винча“, угљенични материјали изведени из вискозних влакана синтетисани у Аустрији (*Wood K plus – Kompetenzzentrum Holz*), као и комерцијални графен-оксиди.

3.1.2.1. Угљенични криогелови

Процес синтезе угљеничног криогела, приказан на [слици 8](#), почиње припремом резорцинол-формалдехид (*RF*) гела поликондензацијом резорцинола (*R*) и формалдехида (*F*) са натријум-карбонатом (*C*) као базним катализатором, према процедури коју су претходно предложили Бабић и сарадници [277]. За прављење *RF* раствора коришћени су резорцинол ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) (99%, *E. Merck*), формалдехид (*HCHO*), 36%, стабилизован у метанолу (*Fluka Chemie*), натријум-карбонат (Na_2CO_3) чистоте *p.a.* (*E. Merck*) и дестилована вода (*W*). Удели резорцинола према формалдехиду (mol/mol ; *RF*), резорцинола према води (g/ml ; *R/W*) и резорцинола према катализатору (mol/mol ; *R/C*) били су 0,5; 0,2 и 100, редом. Уреа је коришћена као извор азота и додата у почетни раствор како би се достигле концентрације азота од 2, 4, 6, 8 и 10 %. Након тога је *RF* раствор са жељеном количином уреје сипан у стаклене епрувете унутрашњег пречника 10 mm, које су затопљене како би се спречило испаравање воде. Узорци су остављени да гелирају укупно 7 дана и то два дана на собној температури (25°C), један дан на 50°C и четири дана на 85°C . Након тога је *RF* гел извађен из епрувете и испиран дуже од 24 h потапањем у 10 пута већој запремини *t*-бутанола, како би вода у узорку била замењена *t*-бутанолом. Испирање је поновљено два пута. Затим су узорци држани 24 h у замрзивачу на -30°C , како би се заледили пре сушења поступком замрзавања у лиофилизатору конструисаном у Лабораторији за материјале ИНН „Винча“. *RF* гелови стављени су у акрилне посуде и сушени нешто дуже од 24 h, при вакууму од око 0,4 mbar. *RF* криогел је затим карбонизован у конвенционалној пећи на температури до 850°C , брзином

грејања од $4\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, у инертној атмосфери азота. Добијени материјал, угљенични криогел је спрешен и чуван у затвореним *PVC* кутијама.



Слика 8. Шематски приказ процеса синтезе угљеничних криогелова.

3.1.2.2. Угљенични материјали изведени из биомасе

Вискозна влакна (1,7 dtex, 38 mm) су опрана дестилованом водом и сушена 24 h на $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затим импрегнирана 15 min у раствору диамонијум хидроген фосфата (*DAHP*) или амонијум сулфата (*AS*) у дејонизованој води. Након центрифугирања у трајању од 15 min, импрегнирана влакна су чувана у сушници на $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ током 24 h. Затим су влакна карбонизована у коморној пећи (*HTK8, Carbolite Gero GmbH, Neuhausen, Germany*) у атмосфери азота са жељеном брзином загревања и држана изотермно 30 min на жељеној температури. Након тога, карбонизована влакна су активирани у ротационој пећи *RSR-B 120/500/11 (Nabertherm GmbH, Lilienthal, Germany)* на жељеној температури током одређеног периода у адекватном протоку жељеног гаса CO_2 или H_2O . Произведени угљеник је млевен у млину (*RM 200, Retsch GmbH, Haan, Germany*) и коришћен без додатног прања.

Табела 9. Услови импегнације, карбонизације и активације угљеничних материјала изведених из биомасе.

Назив узорка	Импрегнација	Карбонизација	Активација
<i>ACF</i>	-	$850\text{ }^{\circ}\text{C}$; $5,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$870\text{ }^{\circ}\text{C}$; 165 min; $55\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}$
<i>ACF_DAHP</i>	5 % <i>DAHP</i>	$850\text{ }^{\circ}\text{C}$; $5,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$870\text{ }^{\circ}\text{C}$; 165 min; $55\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}$
<i>ACF_AS</i>	12,2 % <i>AS</i>	$850\text{ }^{\circ}\text{C}$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$870\text{ }^{\circ}\text{C}$; 300 min; $22,5\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}$
<i>CF</i>	-	$850\text{ }^{\circ}\text{C}$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	-
<i>ACF_CO2low</i>	-	$850\text{ }^{\circ}\text{C}$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$870\text{ }^{\circ}\text{C}$; 150 min; $22,5\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}$
<i>ACF_AS_H2O</i>	12,2 % <i>AS</i> раствор	$850\text{ }^{\circ}\text{C}$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$870\text{ }^{\circ}\text{C}$; 150 min; $0,02\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}$ (H_2O)
<i>CF_AS</i>	12,2 % <i>AS</i>	$850\text{ }^{\circ}\text{C}$; $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	-
<i>CF_AS_600</i>	10 % <i>AS</i>	$600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	-
<i>ACF_AS_600</i>	10 % <i>AS</i>	$600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$600\text{ }^{\circ}\text{C}$; 300 min; $94\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}$

У [табели 9](#) су описани конкретни услови синтезе за све коришћене материјале. Уколико није другачије наглашено, материјали су активирани угљеник (*IV*) оксидом. *ACF* се користи као ознака за влакна од активног угља која нису импрегнирана, карбонизована су на $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ и активирани помоћу CO_2 на $870\text{ }^{\circ}\text{C}$. *CF* се користи за карбонизована влакна која нису

активирана. Даље варијације од стандардних параметара су дате као суфикси у нотацији узорка.

3.1.2.3. Графен оксиди

Као адсорбенси коришћени су ГО набављени од произвођача: „graphenea“ (GNA) и „supermarket“ (SM) у основној концентracији од 4 mg cm^{-3} . За праћење адсорпције ОФ пестицида на испитиваним материјалима, направљене су суспензије концентracије 1 mg cm^{-3} , $0,5 \text{ mg cm}^{-3}$, $0,1 \text{ mg cm}^{-3}$, $0,05 \text{ mg cm}^{-3}$ и $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ у 10 % етанолу.

3.1.3. Остале хемикалије

Коришћене су хемикалије следећих произвођача:

- „J.T. Baker“ (етанол (C_2H_5OH), 96% и ацетонитрил (CH_3CN), HPLC квалитета);
- „Sigma Aldrich, St. Louis“, MO, USA (AChE из електричне јегуље (специфична активност 288 IU mg^{-1}), ацетилтиохолијодид (ASChI), 5,5'-дитио-бис-(2-нитробензоева) кисеина (DTNB));
- „Merck KgaA“, Немачка (калијумхидроген-фосфат ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$)).

3.2. Методе

3.2.1. Стабилност орoано-тиофосфатних пестицида у пуферисаним растворима различите pH вредности

Стабилност (хидролиза) изучаваних ОФ пестицида на различитим pH вредностима праћена је на различитим температурама до 70 дана. Растварањем ОФ пестицида почетне концентracије $1 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ у 50 mmol dm^{-3} раствору фосфатног пуфера, pH вредности у распону од 3 до 9, направљени су раствори концентracије $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, а затим су остављени у шејкеру да се термостатитарају на $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и $35 \text{ }^\circ\text{C}$ и инкубирају до 70 дана. Концентracије испитиваних ОФ пестицида су мерене као што је описано у [поглављу 3.2.3](#), у аликвотима узетим у релевантним временским тачкама. Поред тога, разлагање ОФ пестицида анализирано је и у узорцима воде из славине како би се резултати повезали са реалним условима [278].

Кинетика хидролизе дата је следећом једначином:

$$-\frac{dC}{dt} = k_h C \quad (75)$$

Интеграљењем се добија следећи израз:

$$C_t = C_0 e^{-k_h t} \quad (76)$$

где је: k_h – константа брзине хидролизе; C_t и C_0 преостале концентracије ОФ пестицида у датом тренутку (t) и почетна концентracија ОФ пестицида.

Полувреме хидролизе се рачуна из константе брзине хидролизе за ОФ пестициде према једначини:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_h} \quad (77)$$

где је: $t_{1/2}$ – полувреме хидролизе.

3.2.2. Адсорпција

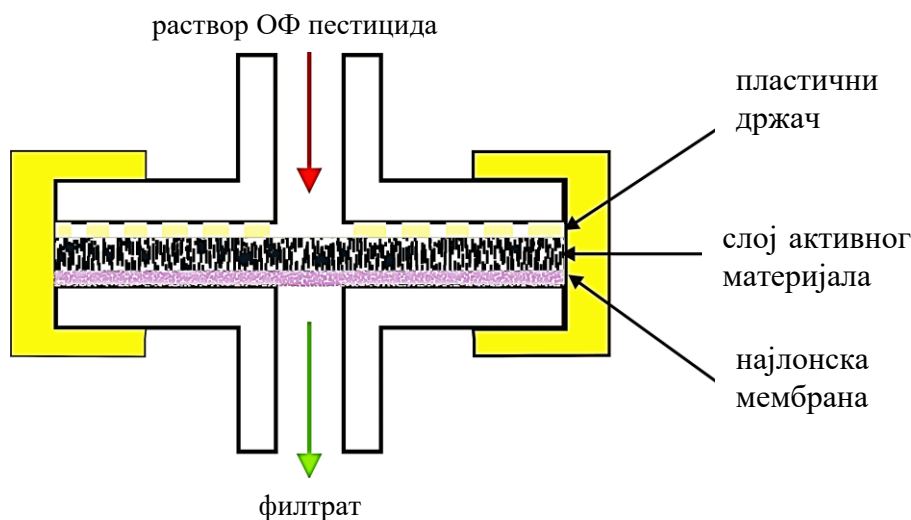
Адсорпција ОФ пестицида на угљеничним материјалима је праћена у стационарним и динамичким условима.

3.2.2.1. Адсорпција у стационарним условима (адсорпција у условима равнотеже)

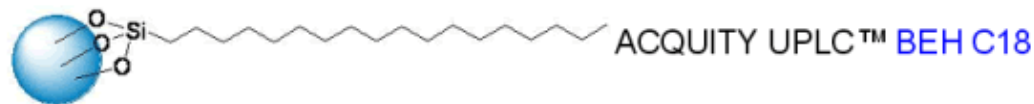
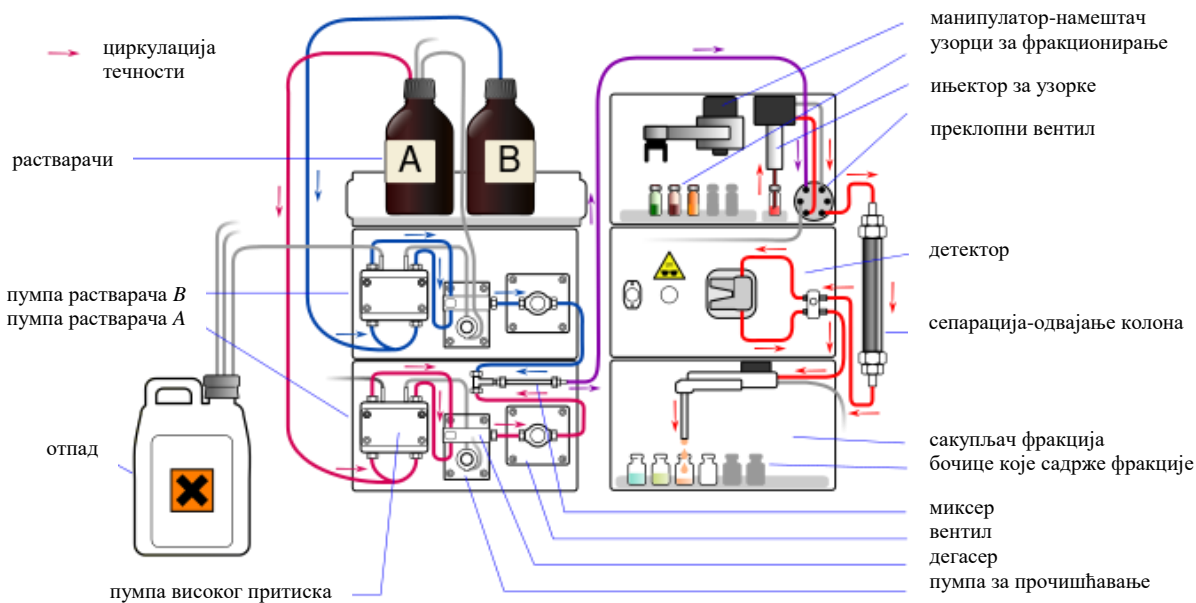
Испитани адсорбенси су дисперговани у дејонизованој води и додата је жељена количина основног раствора ОФ пестицида да би се обезбедила циљана концентрација адсорбенса и адсорбата. Затим је посуда која садржи смешу адсорбенса и ОФ пестицида стављена на лабораторијски шејкер и остављена током 21 h на 25 °C да би се обезбедило постизање равнотеже. После еквилибрације, смеша је центрифугирана 10 min на 14500 rpm и супернатант је филтриран кроз најлонску филтер мембрану. Концентрација преосталог ОФ пестицида након адсорпције (C_e) је одређена помоћу *UPLC* анализе. Контролни експерименти су изведени на идентичан начин, али без угљеничних адсорбенса, како би се избегао утицај евентуалне деградације ОФ пестицида у временским оквирима описаних експеримената. Концентрација адсорбованог пестицида (C_{ads}) одређена је из разлике почетне концентрације и концентрације преосталог пестицида након адсорпције.

3.2.2.2. Адсорпција под динамичким условима

Комерцијални филтер од најлонске мембране је модификован тако да укључује слој адсорбенса, шематски је приказан на [слици 9](#). Модификација је извршена на следећи начин: одређена количина сваког узорка (од 1 до 10 mg) је ресуспендована у 1 cm³ дејонизоване воде и убризгана у комерцијални филтер (*KX Syringe Filter, Kinesis*, пречника 13 mm и величине пора 0,22 μm, *Cole Parmer, St. Neots, UK*). Вишак воде је уклоњен из модификованог филтера компримованим ваздухом. Након тога је кроз модификовани филтер убризган раствор пестицида жељене концентрације. Концентрација ОФ пестицида је одабрана тако да одговара концентрацији коришћеној у серијама мерења адсорпције у стационарним условима да би се омогућило поређење.



Слика 9. Попречни пресек модификованог филтера.



а
Слика 10. Изглед (а) и шема (б) UPLC инструмента, структура колоне (в).

б

в

3.2.3. Анализа органо-тиофосфатних пестицида течним хроматографом ултра високих перформанси

Концентрација ОФ пестицида у води је праћена применом течног хроматографа ултра ефикасних перформанси (*Ultra Performance Liquid Chromatograph, UPLC*).

За хроматографску (од грчких речи *χρῶμα*: хрома – боја и *γραφειν*: графеин – писати) анализу коришћен је *Waters ACQUITY UPLC* систем, са бинарном пумпом (*Binary Solvent Manager*), аутоматским узоркивачем (*Sample Manager*) и подесивим *UV* детектором (*Photo Diode Array, PDA*) у опсегу таласних дужина од 190 до 500 nm. Низ фото диода (*PDA*), такође познат као детектор низа диода (*Diode Array Detector, DAD*), може да мери цео опсег таласних дужина у реалном времену, што може пружити и друге предности. Рад уређаја контролисан је *Empower 2.0* софтвером. Инструмент је приказан на [слици 10](#).

Примењена је хроматографска колона *ACQUITY UPLC™ BEH C₁₈*, (*Ethylene Bridged Hybrid Particles, BEH*) димензија 1,7 μm, величине 100 mm × 2,1 mm (*Waters, Milford, MA, USA*) као стационарна фаза. Све анализе урађене су у изократским условима, са мобилном фазом која се састојала од ацетонитрила (Б) и воде (А) мешаних у различитим односима.

Брзина протока била је константна (0,2 cm³ min⁻¹), а ињекциона запремина узорка 10 mm³, док су 3D хроматограми праћени су у области таласних дужина од 190 до 550 nm. Идентификација компоненти урађена је упоређивањем ретенционог времена, *t_R*, чистих супстанци и компоненти испитиваних узорака. Оптимални услови за детекцију појединачних ОФ пестицида приказани су у [табели 10](#).

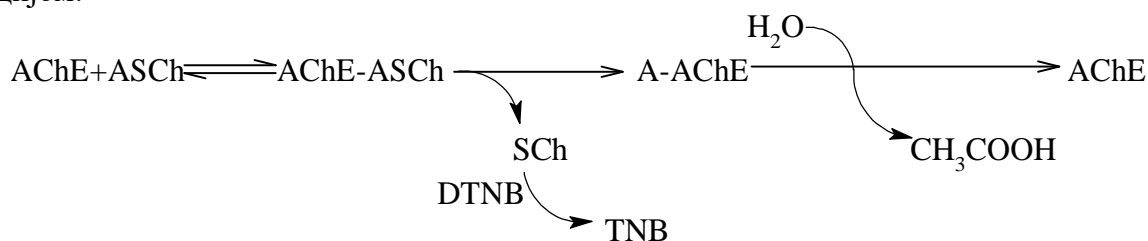
Табела 10. Оптимални услови за детекцију појединачних ОФ пестицида.

ОФ пестицид	% мобилне фазе А	% мобилне фазе Б	λ/nm
Диметоат	90	10	200
Ометоат	90	10	200
Малатион	40	60	205
Малаоксон	40	60	205
Хлорпирифос	20	80	230
Хлорпирифос-оксон	20	80	230

3.2.4. Одређивање активности ацетилхолинестеразе Елмановим тестом

Активност *AChE* мерена је применом модификоване методе Елмана (*George L. Ellman*) [279] у финалној запремини реакционе смеше 700 mm³ у периоду од 8 min на 37 °C. Експерименти *in vitro* су изведени излагањем 0,5 IU комерцијално пречишћеног ензима из електричне јегуље растворима ОФ пестицида пре и после контакта са испитиваним адсорбенсима. Као супстрат коришћен је 0,075 mol dm⁻³ *ASChI* у комбинацији са 1×10⁻⁴ mol dm⁻³ *DTNB* као хромогеним агенсом. Реакција је праћена у 50 mmol dm⁻³ фосфатном пуферу на *pH* 8, а заустављена је додатком 50 mm³ натријум-додецил-сулфата (*SDS*) концентрације 1×10⁻¹ mol dm⁻³. Интензитет жуте боје производа ензимске реакције тиохолина, који са *DTNB* гради 5-тио-2-нитробензоат (*TNB*), као мерило активности ензима, праћен је спектрофотометријски на 412 nm.

Принцип одређивања активности *AChE* применом Елмановог теста приказан је следећом реакцијом:



Инхибиција *AChE* рачуната је по следећој формули:

$$I / \% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (78)$$

где је: A_0 , A – активност *AChE* у одсуству ОФ пестицида и након излагања датом ОФ пестицида, редом.

3.2.5. Карактеризација угљеничних материјала

3.2.5.1. Раманска спектроскопија

Рамански спектри су добијени приликом побуђивања са *HeNe* гасним ласером (ексцитациона таласна дужина 532 nm, снага 2 mW) и снимљени на *DXR* раманском микроскопу (*Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA*) опремљеним *Olympus* оптичким микроскопом и *CCD (charge-coupled device)* детектором. Ласерки сноп је фокусиран на пробу објективом чије је увећање $\times 50$ фокусираном на тачку од 2,1 μm на површини узорка. Расејана светлост је анализирана спектрографом са дифракционом решетком са 900 уреза/mm. Спектар је добијен као просек од три мерења на различитим местима на сваком узорку (10 експозиција, по 10 s по месту).

3.2.5.2. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом

Вибрациони спектри спрашених узорака, дисперговани у *KBr* и компресовани у пастиле, су анализирани на инструменту *Nicolet 6700 FTIR Spectrometer (Thermo Scientific, USA)*, са резолуцијом 2 cm^{-1} у опсегу $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.5.3. UV/VIS спектрофотометарија

Спектрофотометријска мерења вршена су на апарату *UV/VIS Perkin Elmer, Lambda 35*, у стакленој кивети са оптичким путем 1 cm.

3.2.5.4. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија

XPS мерења су обављена користећи спектрометар *PHI Quantum 2000 (Physical Electronics, USA)*, са извором под углом од 45° . Рендгенски зраци су добијени коришћењем монохроматског *Al K α* извора (1486,6 eV), са снагом од 150 W. Прегледни спектри су снимљени са енергијом прелаза од 160 eV, док је снимање унутрашњих нивоа атома вршено са енергијама од 20 eV. Током експеримента, унутрашњи притисак у систему је био 2×10^{-8} mbar. Анализирана површина са које су сакупљени подаци коришћењем хибридног електростатичког и електромагнетног система сочива је око 300×700 mm. Подаци су анализирани коришћењем *CasaXPS* софтверског пакета уз употребу *Kratos* фактора релативне осетљивости. Скенирања унутрашњих нивоа атома су калибрисана базирањем на фитовању *CI s* снимка, са компонентом која потиче од ароматичног угљеника постављеном на 284,1 eV, *Shirley* позадина је коришћена за све деконволуције. При фитовању су коришћени Гаус–Лоренцови (*Gaussian–Lorentzian*) профили максимума са 30 % масеним уделом Лоренца.

3.2.5.5. Анализа порозности материјала

Одређивање укупне површине, запремине и расподеле пора угљеничног материјала изведено је помоћу изотермалне адсорпције азота на 77 К у аутоматском волуметријском анализеру сорпције (*Autosorb iQ, Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, USA*).

Текстура носача и прекурсора је одређена методом нискотемпературне физисорпције азота на $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ је рађена на уређају *Sorptomatic 1990* на коме су прикупљени подаци затим анализирани употребом програмског пакета *Advanced Data Processing 5.13*. Одређене су адсорпционо-десорпционе изотерме на основу којих су, употребом *BET* једначине, израчунате специфичне површине (S_{BET}) носача и прекурсора [252]. Специфична запремина микропора (V_{mikro}) је рачуната по методи Дубинин-Радушкевич [207], а запремина мезопора (V_{mezo}) по методи Барет, Ђоинер и Халенда (*Barrett, Joyner i Halenda, BHJ*) [279] из адсорпционе гране изотерме и стандардне изотерме дате у литератури [280]. Укупна запремина пора (V_{total}) одређена је при релативном притиску 0,98. На основу облика адсорпционо-десорпционих изотерми анализиран је и доминантан тип пора у складу са *IUPAC* номенклатуром [281].

Специфична површина и изведена дистрибуција величине пора (*pore size distribution PSD*) су израчунати коришћењем методе *BET* и теорије функционалне нелокалне густине (*non-local density functional theory NLDFT*), редом.

3.2.5.6. Морфолошка анализа

Морфологија угљеничног материјала је проучавана коришћењем *SEM PhenomProX* (*Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA*). Узорак је стављен на угљеничну траку (који је лепљива на обе стране – на једној од лепљиве стране траке са пинцетом је нанет прах хомогенизованог узорка), а друга страна лепљиве траке је залепљена на носач узорака и затим је носач узорака заједно са узорком стављен у комору *SEM*, а затим се спроводило одговарајуће мерење. Извор електрона је било волфрамско влакно, напон је износио 20 kV. Исти инструмент је коришћен за анализу хемијског састава карбонизованог материјала коришћењем енергетски дисперзивне рендгенске спектроскопије (*EDX energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Поред тога, *JSM-IT500HR* је опремљен софтвером за микроанализу „*Thermo Scientific Pathfinder Microanalysis Software*“, који омогућава брзу конверзију карактеристичних рендгенских пикова у масене и атомске проценте.

3.2.6. Остала лабораторијска опрема

Коришћена је следећа лабораторијска опрема:

- За одмеравање хемикалија коришћене су аналитичка вага *Sartorius 2632* и техничка вага *Mettler*, а течних узорака аутоматске пипете *Eppendorf Research* запремине од 100 до 1000 mm³;
- За дисперговање (уситњавање) чврстих узорака – адсорбенса ултразвучно купатило *Ultrasonic cleaners UD35S – 0,7L*;
- За мешање узорака употребљен је вртложни (*Vortex*) миксер *LLG-uniTEXERlabware* и мешалица *Orbital shaker-Incubator Grant-bio ES-20*;
- За одвајање чврсте и течне фазе коришћена је центрифуга *Mini Spin PLUS, EPPENDORF* са максималном брзином окретаја 14,5 rpm;
- За мерење *pH* пуфера и праћења *pH* током титрације раствора коришћен је *pH* метар *Consart C830 multi-parameter analyser*;
- Дејонизована вода добијена је коришћењем *Purite Select Fusion* уређаја.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

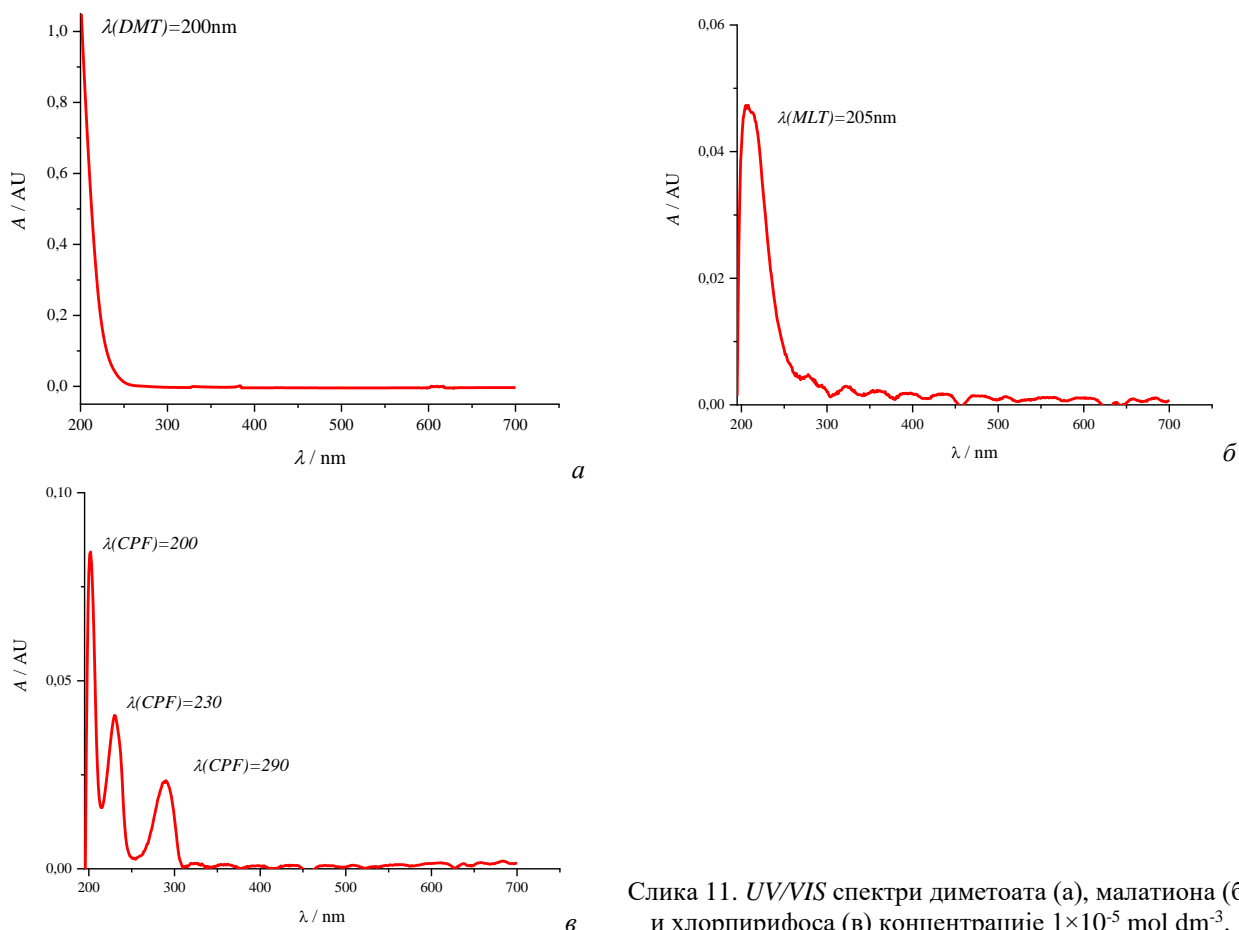
4.1. Одређивање концентracије адсорбата

Да би се одредила концентрација испитиваних ОФ пестицида, најпре је било неопходно да се одреде њихови апсорпциони максимуми. Затим су конструисани калибрациони графици пратећи површину пика ОФ пестицида одређеног хроматографски на утврђеној таласној дужини у зависности од његове концентрације.

4.1.1. Одређивање таласне дужине максимума апсорције адсорбата

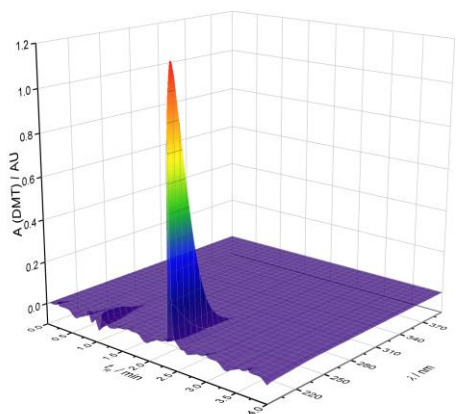
Снимањем *UV/VIS* спектра раствора испитиваних ОФ пестицида концентрације $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, одређени су њихови максимуми апсорпције, приказани на [слици 11](#).

Из приказаних резултата, види се да је апсорпциони максимум алифатичног малатиона на 205, а диметоата на 200 nm. Са друге стране, ароматични хлорприфос има три карактеристична максимума апсорпције и то на 200, 230 и 290 nm.

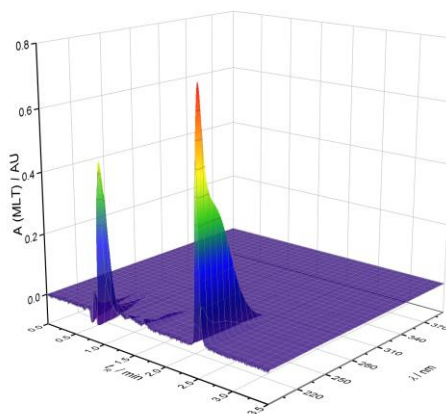


Слика 11. *UV/VIS* спектри диметоата (а), малатиона (б) и хлорпирифоса (в) концентрације $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

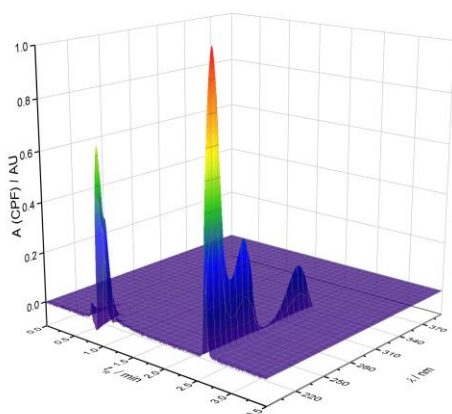
Такође су током хроматографске анализе снимани *PDA* спектри, који су потврдили поменуте резултате. Спектри за диметоат, малатион и хлорпирифос су приказани на [слици 12](#).



a



б



в

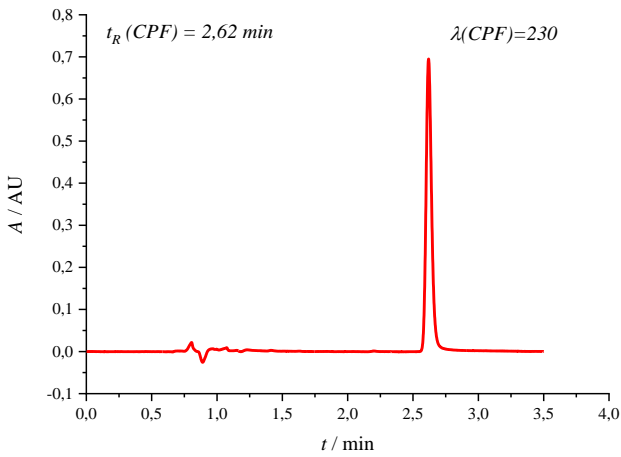
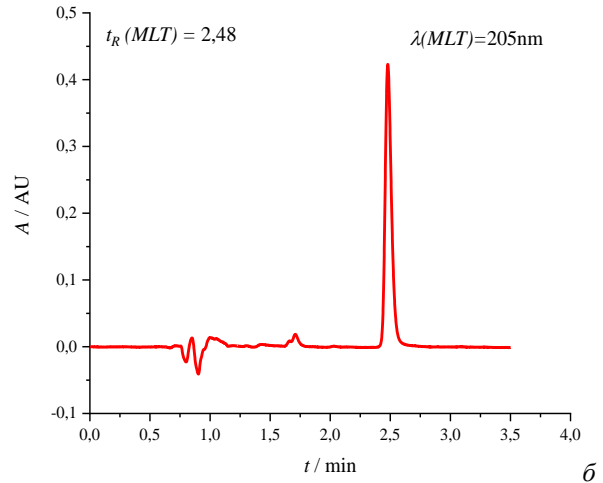
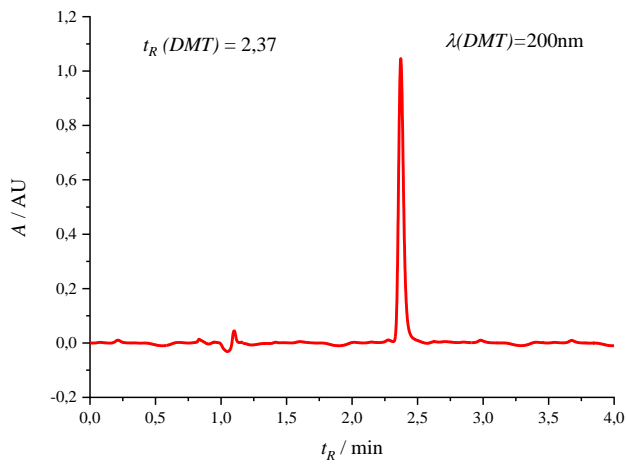
Слика 12. PDA спектри диметоата (а), малатиона (б) и хлорпирифоса (в) концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

4.1.2. Калибрациони графици за одређивање концентрације адсорбата

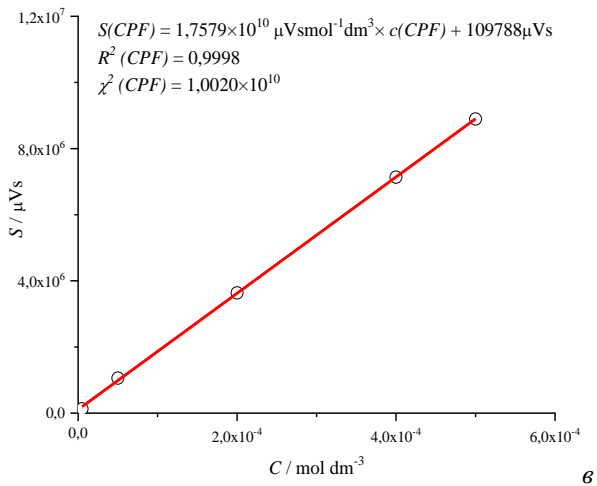
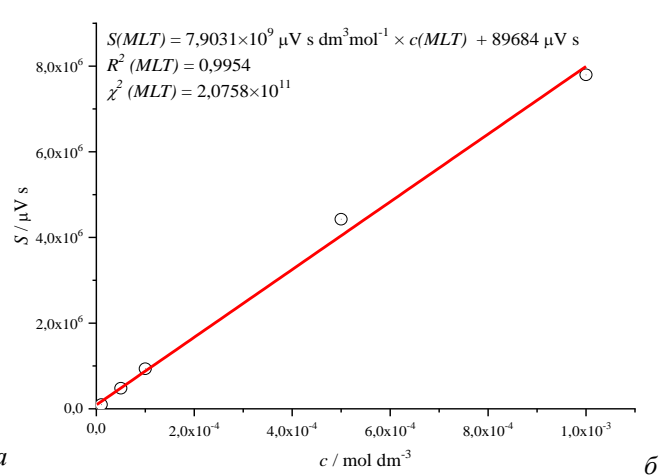
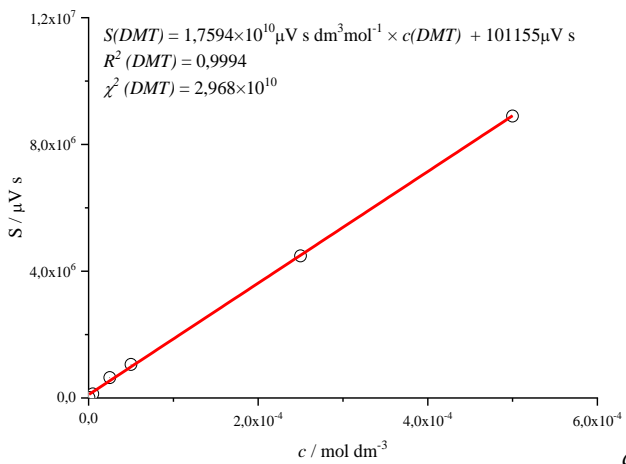
Да би се одредило ретенционо време испитиваних ОФ пестицида, снимљени су хроматограми $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ диметоата, малатиона и хлорпирифоса, под условима описаним у [поглављу 3.2.3](#) и приказани на [слици 13](#). Из хроматограма се види, да је ретенционо време $2,37 \pm 0,05 \text{ min}$ за диметоат, $2,48 \pm 0,05 \text{ min}$ за малатион, а за хлорпирифос $2,62 \pm 0,05 \text{ min}$ при датим условима.

Да би се добили калибрациони графици за одређивање концентрације испитиваних ОФ пестицида, праћена је површина хроматографских пикова у функцији од њихове концентрације у опсегу од 1×10^{-3} до $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Помоћу добијених података конструисане су праве са којих је могуће прочитати непознату концентрацију испитиваних ОФ пестицида у датом опсегу. Калибрационе праве представљене су на [слици 14](#).

Из добијених калибрационих графика одређена је концентрација адсорбованих ОФ пестицида, као разлика између почетне и резидуалне концентрације ОФ пестицида у раствору. Под резидуалном концентрацијом се подразумева концентрација анализата у филтрату након адсорпције и односи се на материју која се није адсорбовала.



Слика 13. UPLC хроматограми диметоата (а), малатиона (б) и хлорпирифоса (в) концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.



Слика 14. Калибрациони график за одређивање концентрације диметоата (а), малатиона (б) и хлорпирифоса (в) помоћу UPLC.

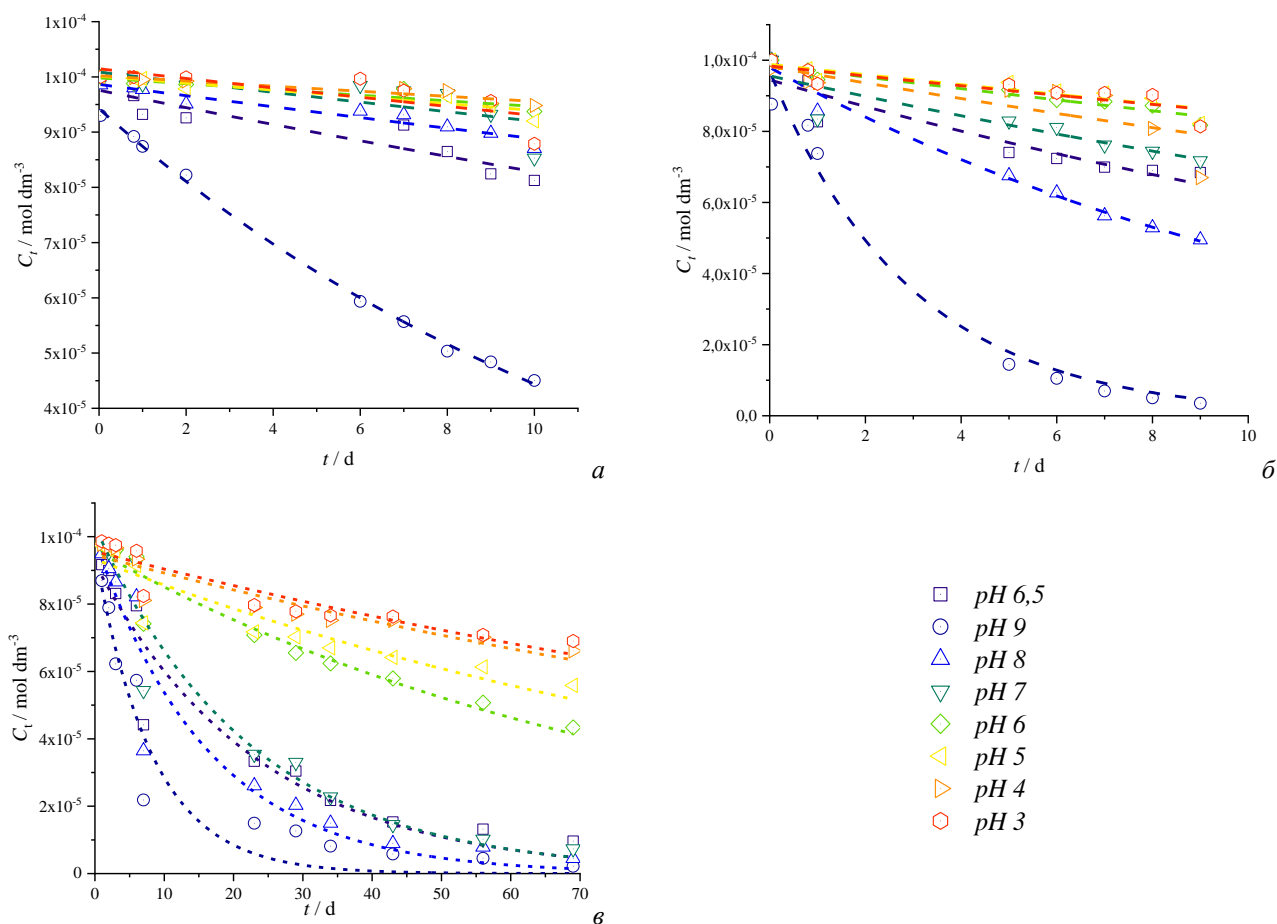
4.2. Стабилност адсорбата у воденим растворима различите pH вредности и температуре

Како би се што прецизније одредила ефикасност адсорпције испитиваних ОФ пестицида на жељене материјале, било је неопходно проучити њихову стабилност у воденим растворима различите pH вредности, као и на различитим температурама. Познато је да температура и pH средине утичу на брзину хидролизе, те је од значаја да се процени у коликој мери, како би се ефикасност материјала за адсорпцију одредила независно од тог утицаја.

Такође, фундаментално разумевање механизма хидролизе ОФ пестицида је од велике важности за прецизно планирање њиховог одлагања и уклањања. Разумевање хидролизе ОФ пестицида би могло да омогући оптимизацију хемијског третмана контаминираних узорака како би се максимизовала разградња контаминаната на нетоксичне производе без употребе агресивних и штетних хемикалија.

4.2.1. Диметоат

Зависност деградације диметоата почетне концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ од pH вредности средине на 25°C и 35°C је приказана на [слици 15](#). Резултати показују да са порастом pH вредности, тј. базности раствора нелинеарно расте ефикасност деградације. Полувреме хидролизе диметоата концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на pH 9 на 25°C је 8 дана, а на 35°C је 2 дана, док се за 9 дана на 35°C распадне на $(3,5 \pm 0,5) \%$ од почетне концентрације.



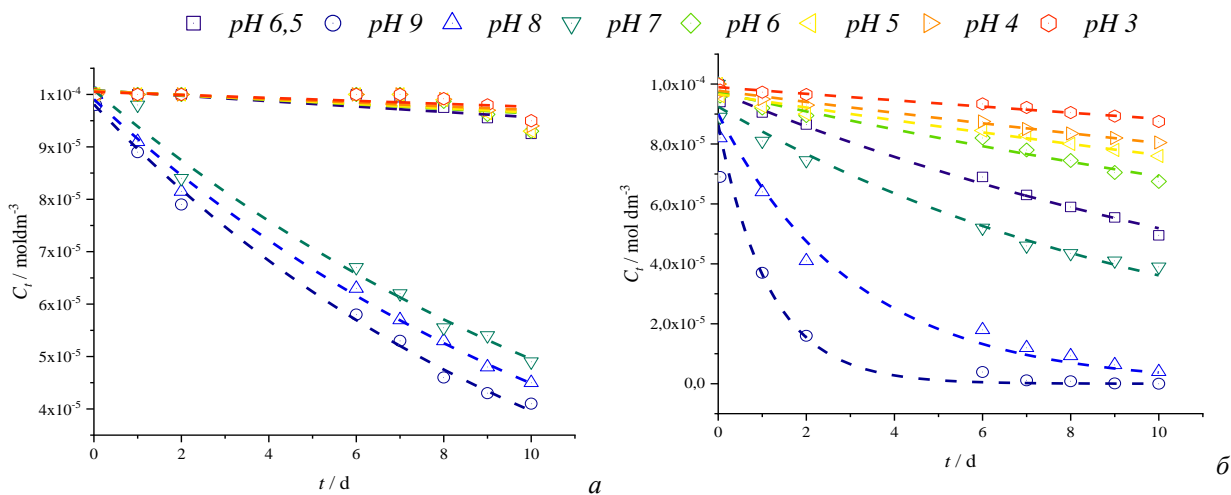
Слика 15. Зависност деградације диметоата при pH од 3 до 9 и у води из слаvine (pH 6,5) на 25°C (а) и 35°C (б), током 70 дана (25°C) (в).

Из приказаних резултата такође се види да пораст температуре од 10 °C убрзава деградацију око десет пута на pH 9. Мање ефикасна деградација на pH 8 на 35 °C показује да је време полураспада 9 дана, што значи да смањење pH за 1 повећава дужину деградације 4,5 пута. Ово важи за смањење pH са 9 на 8, за остале промене pH деградација је вишеструко дужа.

Зависност деградације диметоата од pH вредности на 25 °C испитана је и у дужем временском периоду и приказана на [слици 15](#). Резултати су показали да се на pH 9 диметоат за 70 дана распадне на $(2,2 \pm 0,5)$ % од почетне вредности. У растворима веће киселости финално достигнут степен деградације је нижи и износи за pH од 8 до 3: 4,5; 7,3; 43,4; 55,9; 66,1 и 69,0 %, редом. Концентрација диметоата је праћена и у води из славине током 70 дана. У том случају, после наведеног периода преостаје $(9,6 \pm 0,5)$ % диметоата, што је у складу са осталим резултатима, када се узме у обзир да је pH вредност чесменске воде 6,5. Овај резултат показује да у чесменској води не постоји утицај матрикса на хидролизу испитиване концентрације диметоата.

4.2.2. Малатион

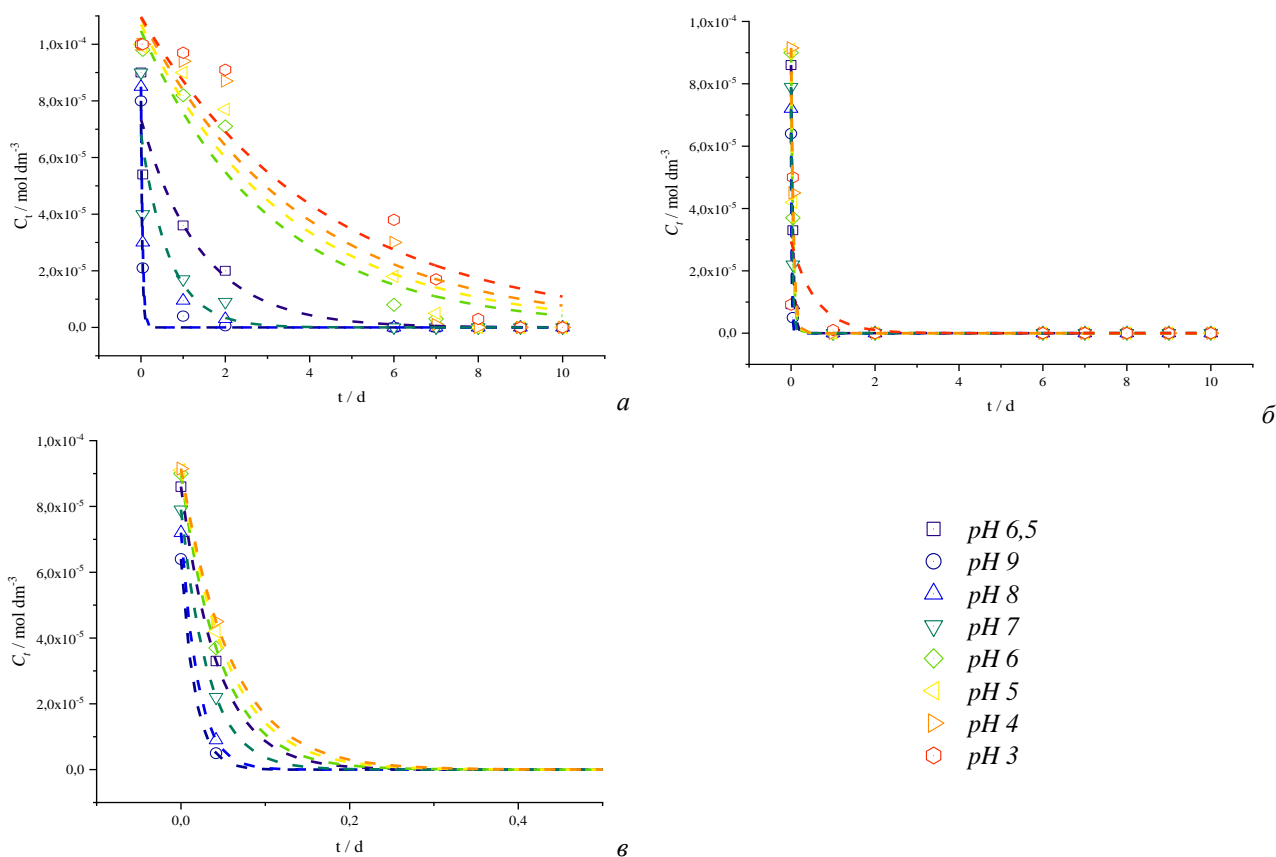
Зависност деградације малатиона почетне концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ од pH вредности средине на 25 °C и 35 °C је приказана на [слици 16](#). Као и код диметоата, резултати показују да са порастом pH вредности, тј. базности раствора нелинеарно расте ефикасност деградације. Полувреме хидролизе малатиона концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на pH 9 на 25 °C је 7,5 дана, а на 35 °C је 1 дан, док се за 10 дана на 35 °C у потпуности распадне. Из приказаних резултата такође се види да пораст температуре од 10 °C вишеструко убрзава деградацију малатиона под датим експерименталним условима (pH 9). Мање ефикасна деградација на pH 8 на 35 °C показује да је полувреме хидролизе 2 дана, што значи да смањење pH за 1 повећава дужину деградације 2 пута. Као и у случају диметоата, ово важи за смањење pH са 9 на 8, за остале промене pH деградација је вишеструко дужа.



Слика 16. Зависност концентрације малатиона при pH од 3 до 9 и у води из славине (pH 6,5) на 25 °C (а) и 35 °C (б).

4.2.3. Хлорпирифос

Зависност деградације хлорпирифоса почетне концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ од pH вредности средине на $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и $35 \text{ }^\circ\text{C}$ је приказана на [слици 17](#). Као и у претходним случајевима, резултати показују да са порастом pH вредности, тј. базности раствора нелинеарно расте ефикасност деградације. Полувреме хидролизе хлорпирифоса концентрације $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на $pH 9$ на $25 \text{ }^\circ\text{C}$ је 29 min , док је на $35 \text{ }^\circ\text{C}$ та вредност чак 4 min . Очигледно је да је деградација ароматичног хлорпирифоса на $pH 9$ много бржа него у случају оба испитивана алифатична ОФ пестицида. На $25 \text{ }^\circ\text{C}$ време потребно за потпуну деградацију хлорпирифоса је значајно краће од 1 d (мери се у минутима) за све pH вредности веће од 6 , као и за чесменску воду. Са друге стране, на $35 \text{ }^\circ\text{C}$ потпуна деградација је веома брза за све испитиване pH вредности, а готово тренутна за базне. Из приказаних резултата такође се види да пораст температуре од $10 \text{ }^\circ\text{C}$ убрзава деградацију хлорпирифоса за $7,5$ пута на $pH 9, 8$ и 7 . На pH вредностима нижим од 7 , деградација хлорпирифоса се убрзава од 1000 до 2000 пута када се температура повећа за $10 \text{ }^\circ\text{C}$.



Слика 17. Зависност концентрације хлорпирифоса при pH од 3 до 9 и у води из славине ($pH 6,5$) на $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (а), $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (б) и $35 \text{ }^\circ\text{C}$ увећано (в).

Резултати испитивања стабилности диметоата, малатиона и хлорпирифоса на различитим pH и температурама раствора показало је да постоје изражене разлике у доприносима ових параметара. У случају диметоата, pH има већу улогу у одређивању брзине процеса деградације, док је код малатиона то температура. Када је реч о хлорпирифосу, оба параметра имају подједнак допринос.

4.2.4. Процена неуротоксичности раствора органо-тиофосфатних пестицида

Токсичност раствора диметоата, малатиона и хлорпирифоса је процењена путем теста инхибиције *AChE* као што је описано у [поглављу 3.2.4](#). Аликвоти за тестирање инхибиције *AChE* су узети на почетку и након 1, 2, 6 и 10 дана. Резултати су дати у [табели 11](#).

Из приказаних резултата јасно се види да токсичност раствора ОФ пестицида са временом опада на свим *pH* вредностима раствора. Такође, може се уочити да је пад токсичности израженији на вишим *pH* вредностима, што је у складу са измереним концентрацијама ОФ пестицида. Приказани резултати су у складу са подацима доступним у литератури [[282](#), [283](#)].

Табела 11. Токсичност раствора ОФ пестицида мерена током 10 дана на *pH* од 3 до 9, за почетну концентрацију ОФ пестицида $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (25 °C).

ОФ пестицид	<i>pH</i>	<i>AChE</i> инхибиција активности/% контроле				
		дан 0	дан 1	дан 2	дан 6	дан 10
Диметоат	3	34 ± 2	33 ± 2	33 ± 2	30 ± 2	31 ± 2
	4	36 ± 3	34 ± 2	34 ± 1	31 ± 1	30 ± 2
	5	34 ± 2	32 ± 3	30 ± 2	30 ± 3	30 ± 1
	6	32 ± 1	30 ± 3	30 ± 2	29 ± 2	29 ± 1
	7	32 ± 2	31 ± 2	29 ± 2	26 ± 1	25 ± 2
	8	32 ± 2	28 ± 1	24 ± 1	20 ± 1	17 ± 1
	9	33 ± 3	22 ± 2	20 ± 2	13 ± 1	10 ± 1
	вода из славине (<i>pH</i> 6,5)	32 ± 2	30 ± 1	30 ± 2	24 ± 1	21 ± 1
Малагион	3	65 ± 3	64 ± 3	64 ± 2	63 ± 2	60 ± 2
	4	66 ± 3	65 ± 2	64 ± 1	63 ± 2	60 ± 2
	5	65 ± 2	64 ± 4	64 ± 3	63 ± 3	60 ± 1
	6	65 ± 3	64 ± 3	64 ± 2	63 ± 2	59 ± 2
	7	64 ± 4	64 ± 2	59 ± 2	57 ± 3	50 ± 2
	8	64 ± 2	60 ± 4	59 ± 1	56 ± 3	50 ± 4
	9	61 ± 4	59 ± 2	55 ± 2	50 ± 3	42 ± 1
	вода из славине (<i>pH</i> 6,5)	66 ± 1	63 ± 4	64 ± 2	62 ± 3	58 ± 2
Хлорпирифос	3	99 ± 1	99 ± 1	93 ± 2	89 ± 2	6 ± 2
	4	99 ± 1	98 ± 2	94 ± 1	81 ± 1	7 ± 2
	5	99 ± 1	99 ± 1	90 ± 2	70 ± 3	6 ± 1
	6	90 ± 4	87 ± 3	53 ± 2	10 ± 2	6 ± 1
	7	85 ± 3	80 ± 4	41 ± 2	7 ± 1	4 ± 2
	8	82 ± 2	77 ± 3	12 ± 1	5 ± 1	4 ± 1
	9	80 ± 3	70 ± 3	8 ± 2	5 ± 1	3 ± 1
	вода из славине (<i>pH</i> 6,5)	87 ± 3	81 ± 4	59 ± 2	5 ± 1	4 ± 1

4.3. Уклањање органо-тиофосфатних пестицида из воде адсорпцијом на угљеничне криогелове

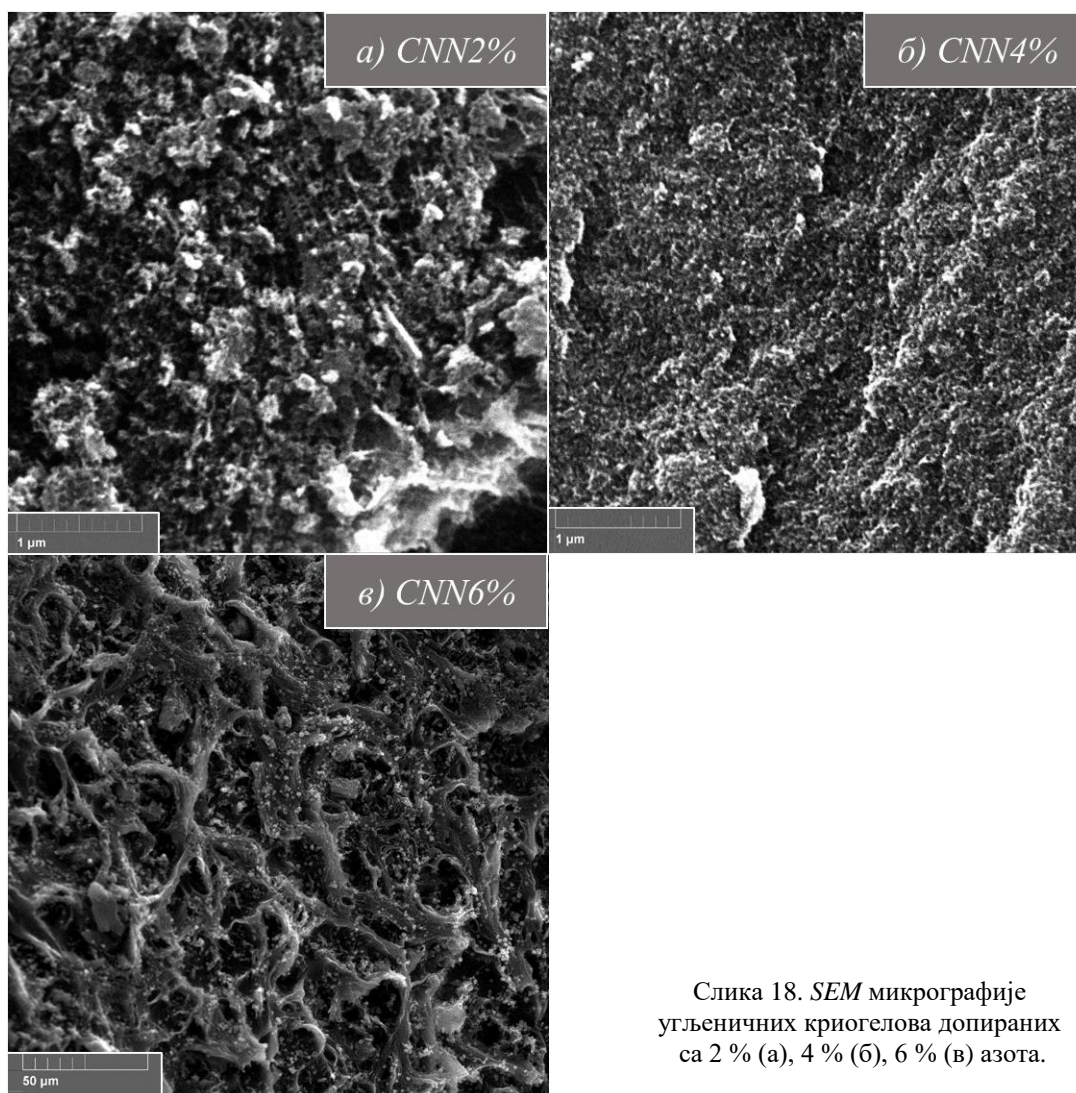
4.3.1. Карактеризација материјала

Угљенични криогелови допирани азотом синтетисани према процедури описаној у [поглављу 3.1.2.1](#) садржали су од 2 до 10 % азота, па су сходно томе обележени као *CCN2%*, *CCN4%*, *CCN6%*, *CCN8%* и *CCN10%*.

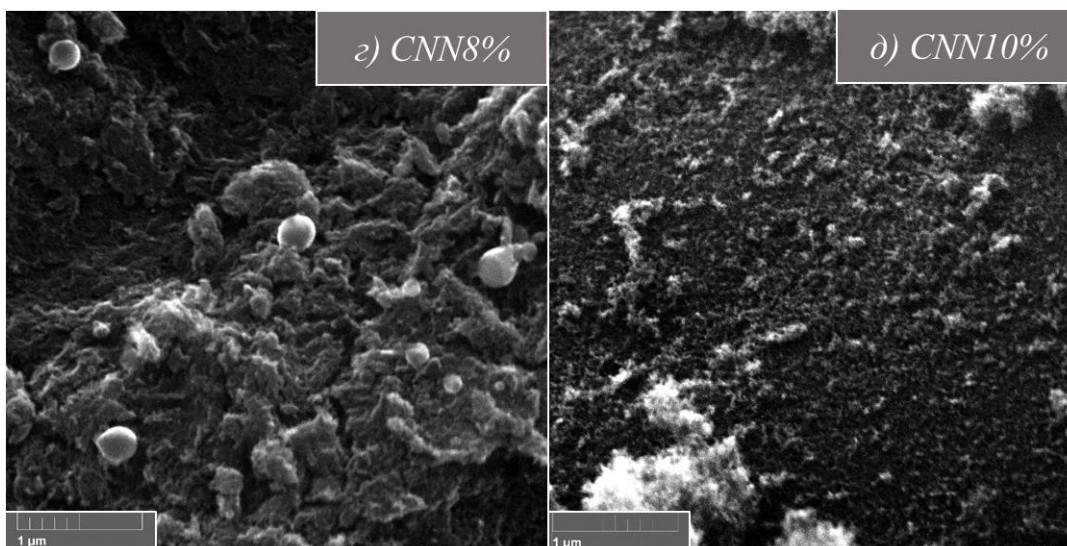
Сви синтетисани материјали окарактерисани су применом: *SEM* микрографије, Раманске спектроскопије, *FTIR* спектроскопије, уз помоћ *XPS*, као и *BET* анализе површине материјала.

4.3.1.1. *SEM* анализа

Морфологија испитиваних угљеничних криогелова проучена је помоћу скенирајућег електронског микроскопа, а микрографије су приказане на [слици 18](#). Из приказаних резултата јасно је да су сви материјали порозни и са порама неправилног облика. Такође се може закључити да допирање криогелова различитим количинама азота није довело до великих разлика у површинској морфологији узорака.



Слика 18. *SEM* микрографије угљеничних криогелова допираних са 2 % (а), 4 % (б), 6 % (в) азота.



Наставак слике 18. SEM микрографије угљеничних криогелова допираних са 8 % (г) и 10 % (д) азота.

4.3.1.2. Одређивање специфичне површине и расподеле величине пора

Специфична површина угљеничних криогелова допираних азотом и расподела величине пора добијене су помоћу BET анализе.

На [слици 19](#) приказане су адсорпционе и десорпционе изотерме азота за све синтетисане узорке. Резултати су представљени као удео адсорбованог и десорбованог азота на материјалу у функцији од релативног притиска на $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Из резултата приказаних на [слици 19](#), види се да су све изотерме типа IV према IUPAC класификацији и са хистерезисном петљом, типичном за мезопорозне материјале. Хистерезисна петља материјала CCN2% је типа H3, типична за агрегате плочастих структура који слабо интерагују и постојањем шире дистрибуције пора. Хистерезисна петља материјала CCN4% је типа H4, што указује на узане поре у облику пукотина. Са друге стране, за материјал CCN6% уочава се хистерезис типа H2b, који указује на слабо дефинисане униформне мезопоре, које су делимично блокиране. Материјали CCN8% и CCN10% одликују се хистерезисном петљом типа H1, карактеристичном за системе пора у виду уских канала. Овакав облик хистерезиса увек је повезан са уском расподелом пора по величини. Велика запремина адсорбована на ниском релативном притиску указује на присуство микропора у свим испитиваним узорцима.

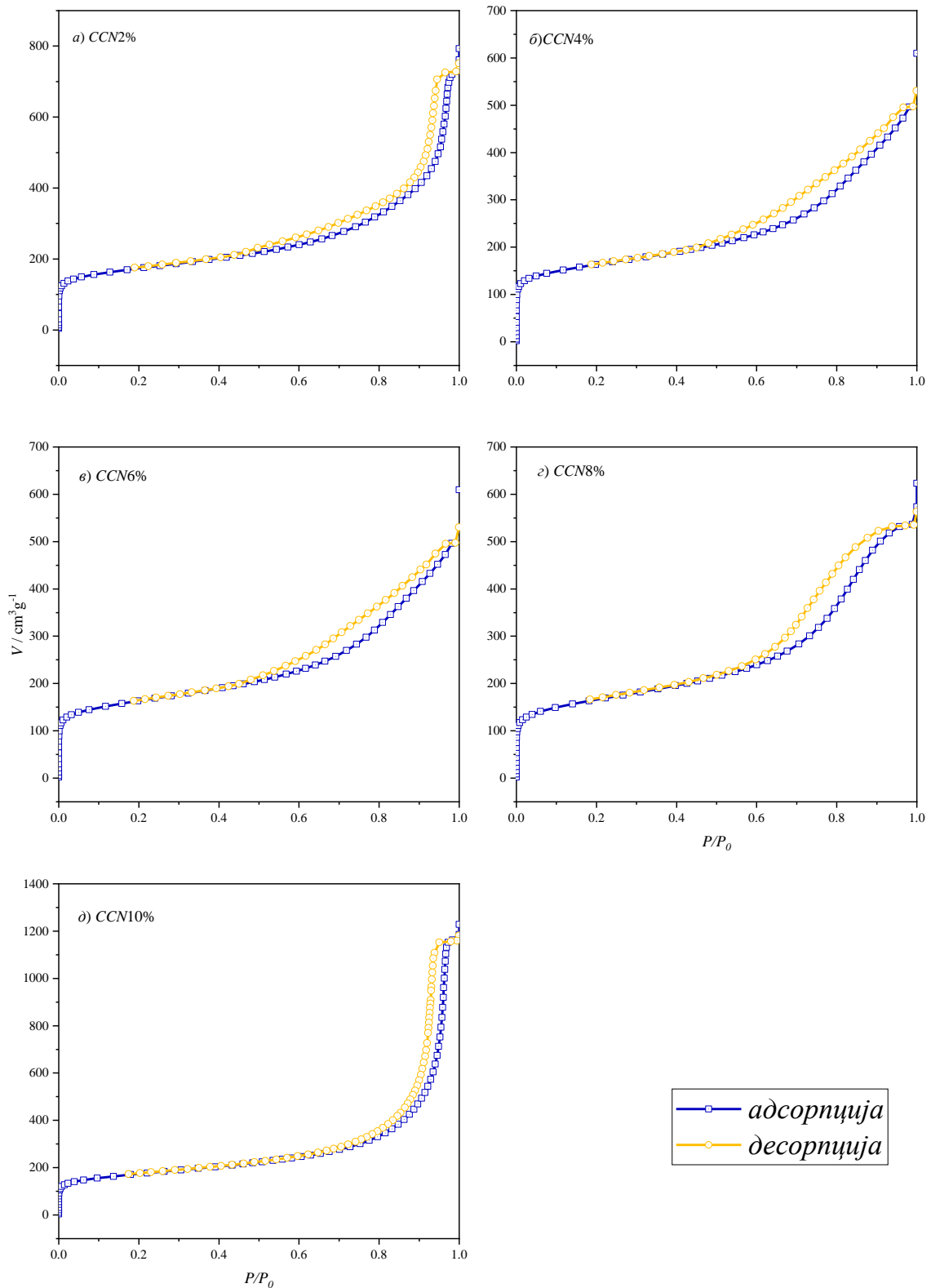
На основу приказаних резултата и помоћу BET једначине одређене су специфичне површине материјала, S_{BET} и приказане у [табели 12](#). Може се приметити да су специфичне површине свих материјала у распону између 580 и 630, као и да се специфична површина не мења систематски са повећањем садржаја азота у материјалу. Такође, израчунате површине су у складу са литературом и подацима за сличне материјале [277].

Табела 12. Специфичне површине и радијус пора угљеничних криогелова допираних азотом.

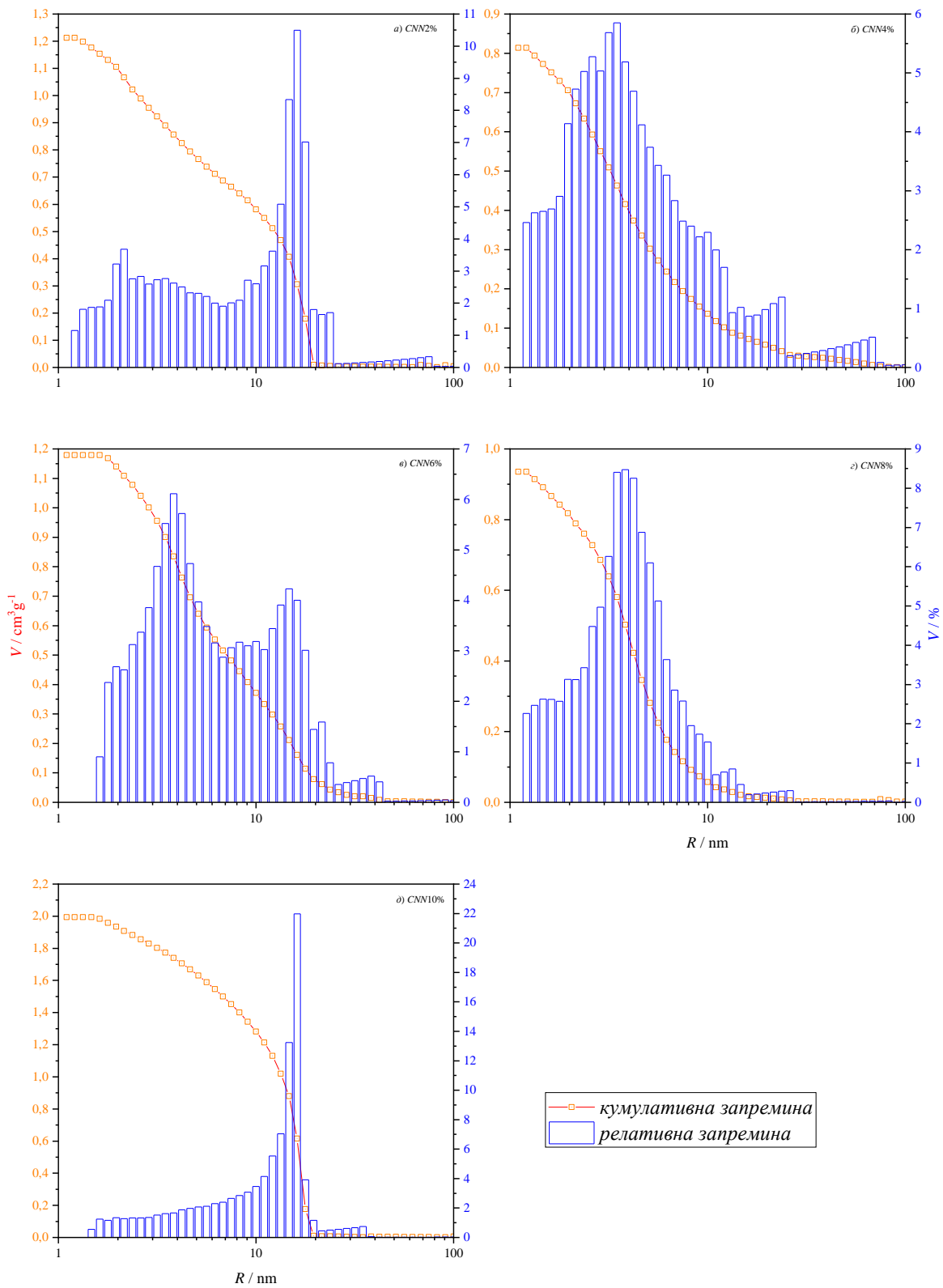
Адсорбент	CCN2%	CCN4%	CCN6%	CCN8%	CCN10%
$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	628	586	595	589	621
$r_{\text{ВЛН}}/\text{nm}$	8,5	3,5	5,4	3,6	12,3

Расподела пора испитиваних материјала дата је на [слици 20](#). Из приказаних резултата видисе да пречници пора, $r_{\text{ВЛН}}$ испитиваних криогелова имају вредности између 3 и 13 nm, што значи да су мезопорозни према IUPAC класификацији. Такође, радијус пора не мења се систематски са повећањем садржаја азота у материјалу. На дијаграмима расподеле радијуса пора за узорке са 2, 4, 8 и 10 % допираних азота уочавамо један пик, што значи да су материјали

хомогени. За материјал са 6 % азота, уочавају се два пика, што указује на доминацију пора са два различита радијуса.



Слика 19. Адсорпциона и десорпциона изотерма азота адсорбованом на угљеничним криогеловима допираних са 2 % (а), 4 % (б), 6 % (в), 8 % (г) и 10 % (д) азота.



Слика 20. Распoдела пора угљеничних криогелова допираних са 2 % (а), 4 % (б), 6 % (в), 8 % (г) и 10 % (д) азота.

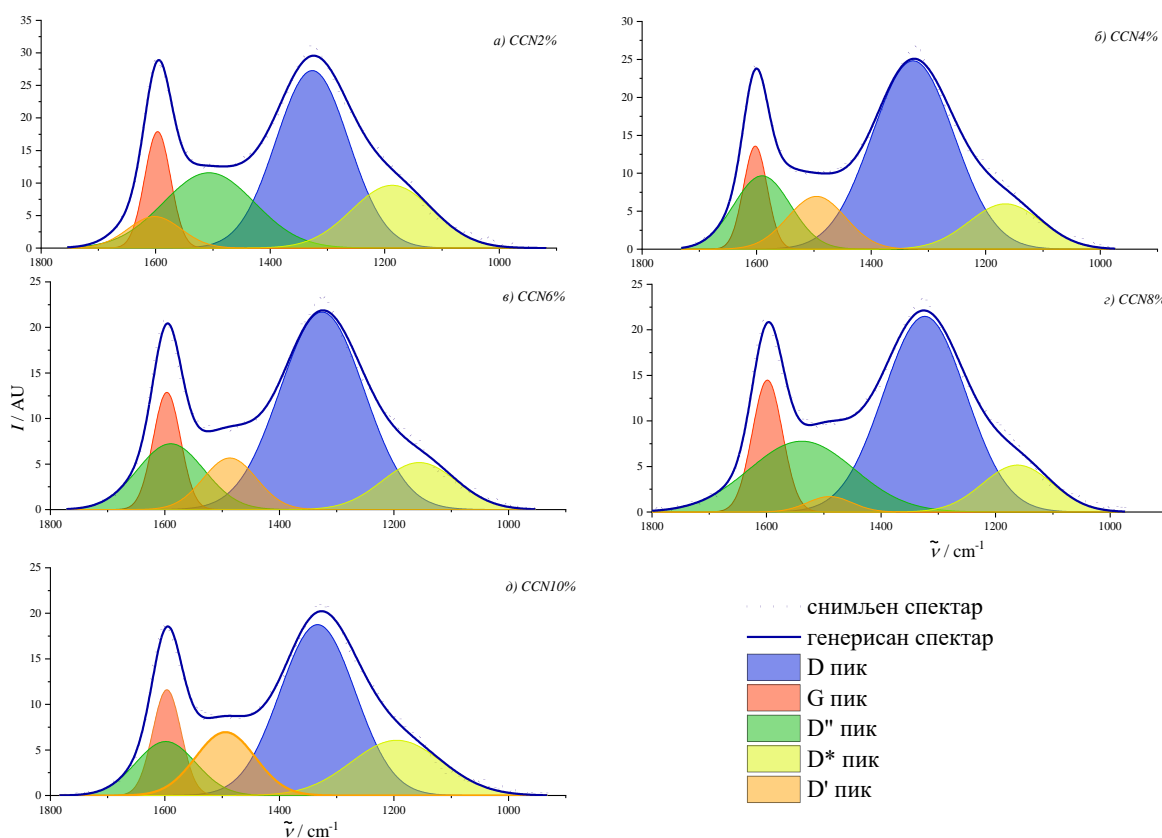
4.3.1.3. Рамански спектри

На [слици 21](#) приказани су Рамански спектри испитиваних угљеничних криогелова допираних азотом. На свим спектрима уочавају се два широка пика, D пик на око 1350 cm^{-1} и G пик на око 1600 cm^{-1} . Ови пикови су карактеристични за угљеничне материјале. D трака представља регион дефекта и потиче од последица вибрација ван равни које се приписују присуству структурних дефеката, док G трака представља графитни регион и резултат је вибрација у равни sp^2 везаних атома угљеника. Из односа интензитета D и G траке може се добити информација о неуређености материјала. Што је њихов однос ближи 1, то је материјал уређенији. Насупрот томе, вредности значајно више од 1 указују на велику неуређеност материјала.

Табела 13: Параметри Раманских спектра за угљеничне криогелове допиране азотом.

Ознака пика	$D^* (D4)$	$D (D1)$	$D'' (D3)$	G	$D' (D2)$	I_D/I_G	$I_D/I_{D'}$
Адсорбенс	Центар пика (cm^{-1})/ Интензитет пика (AU)						
CCN2%	1187/10	1327/27	1602/5	1597/18	1507/12	1,52	2,3
CCN4%	1166/6	1327/25	1495/7	1602/14	1591/10	1,04	2,5
CCN6%	1156/5	1326/22	1487/6	1597/13	1590/7	1,68	3,1
CCN8%	1162/5	1324/22	1490/2	1599/14	1539/8	1,48	2,7
CCN10%	1195/6	1333/19	1494/7	1597/12	1599/6	1,62	3,1

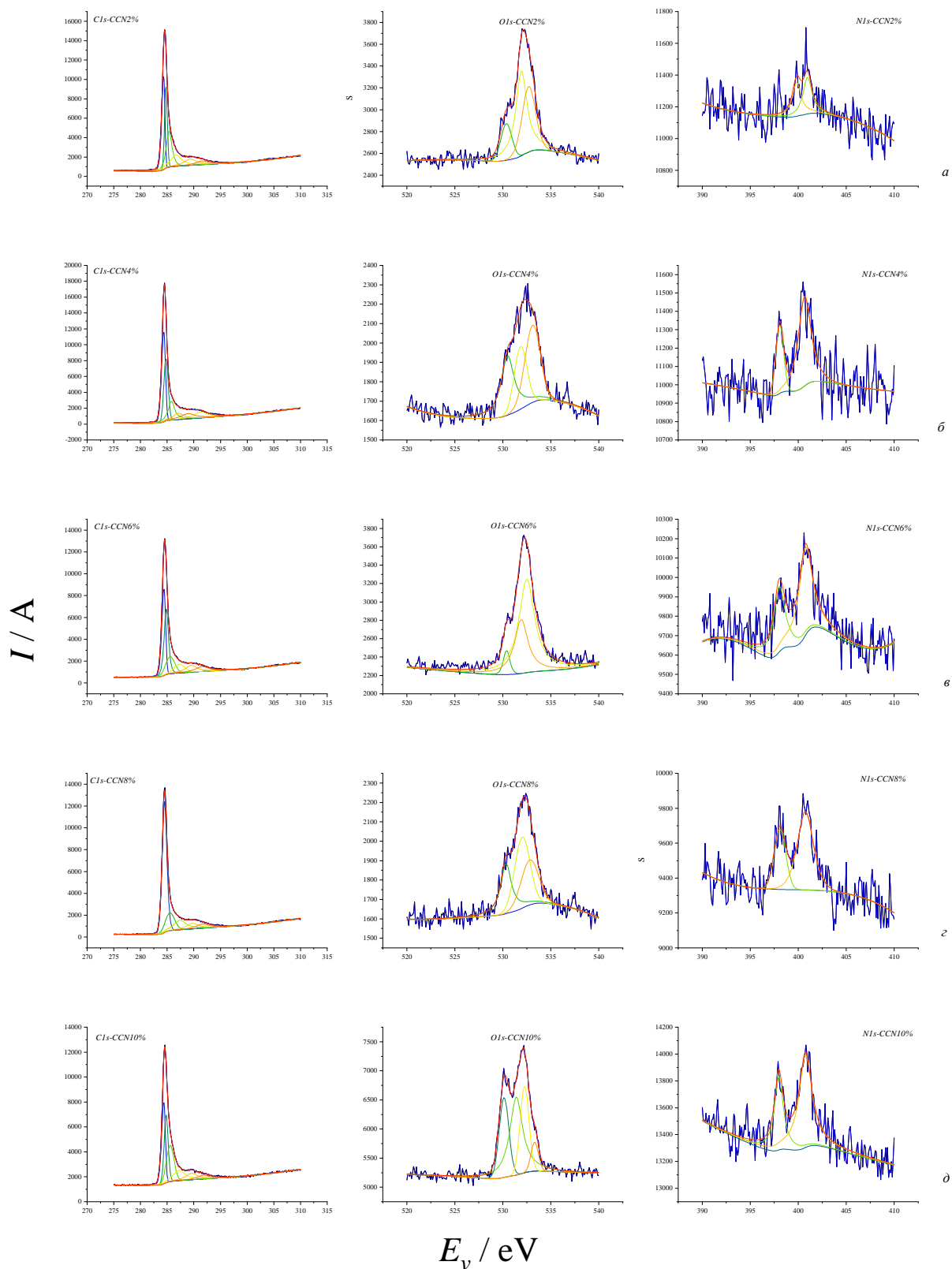
Параметри Раманских спектра за испитиване материјале дати су у [табели 13](#). Дакле, како је однос I_D/I_G већи од 1 код свих испитиваних криогелова, то значи им је структура неуређена. Изузетак је материјал CCN4%, где је однос I_D/I_G близак 1, што значи да је структура тог криогела веома уређена.



Слика 21. Рамански спектри угљеничних криогелова допираних са 2 % (а), 4 % (б), 6 % (в), 8 % (г) и 10 % (д) азота [284, 285].

4.3.1.4. Рендгенски фотоелектронски спектри

У циљу одређивања структуре и хемијског састава испитиваних материјала, снимљени су њихови рендгенски фотоелектронски спектри. Спектри $Cl1s$, $O1s$ и $N1s$ приказани су на [слици 22](#). Хемијски састав испитиваних материјала приказан је у [табели 14](#).



Слика 22. Рендгенски фотоелектронски спектри угљеничних криогелова допираних са 2 % (а), 4 % (б), 6 % (в), 8 % (г) и 10 % (д) азота, $Cl1s$ спектри су дати са леве стране, $O1s$ у средини и $N1s$ са десне стране.

Можемо приметити да је количина азота који се током синтезе уградио у материјал око 10 % од додате. Анализом приказаних спектра може се добити садржај угљеника, кисеоника и азота, као и детектовати постојање функционалних група које садрже ове елементе. Код свих испитиваних криогелова присутне су траке са истим положајем максимума, али се њихови интензитети разликују, приказано у [табели 15](#). Интензитети трака су директно пропорционални садржају одређених група у материјалу, те се ови подаци могу користити за квантитативно одређивање састава.

Табела 14. Хемијски састав угљеничних криогелова допираних азотом.

Адсорбент	Износ/ат. %		
	C	N	O
CCN2%	97,06	0,24	2,7
CCN4%	98,19	0,39	1,42
CCN6%	96,74	0,73	2,53
CCN8%	97,55	0,59	1,85
CCN10%	93,9	1	5,08

У случају *C1s* спектра ([слика 22](#)) урађена је деконволуција за све испитиване материјале. Добијене су траке са различитим положајима максимума интензитета у зависности од енергије везивања, које се могу приписати различитим групама. Из литературе [286] је познато да се трака са највећим интензитетом која има максимум на 284,5 eV може приписати $C=C sp^2$ вези, док су такође присутне и друге траке: $C-C$ на 285,1 eV која се приписује sp^3 вези, $C-O$ на 285,9 eV приписана sp^3 вези, $C=O$ трака на 287,5 eV и на крају трака слабог интензитета на 290,0 eV која се приписује $\pi \rightarrow \pi^*$ прелазима у $O-C=C$ групи.

O1s спектри ([слика 22](#)) имају широку траку у области од око 530 до око 535 eV. Ова трака потиче од разних типова $C-O$ веза. Раздвајањем (деконволуцијом), добијају се траке са максимумима на 530,3 eV и 531,8 eV које се приписују $C=O$ вези, на 532,5 eV која се приписује $C-O-C$ вези и на 533,7 eV које припадају $C-OH$ и $H-OH sp^3$ везама.

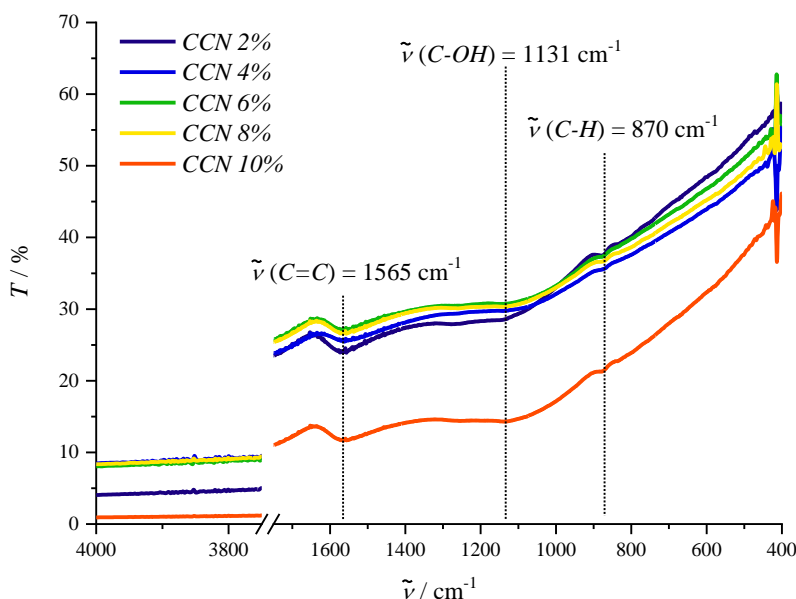
N1s спектри ([слика 22](#)) имају ширу траку на око 399 eV, која је карактеристична за $C-NH_2$ везе.

Табела 15. Процентуална заступљеност различитих C, O и N трака у угљеничним криогеловима допираним азотом.

Трака	E _v /eV	Асигнација	Релативни износ сваке групе/%				
			CCN2 %	CCN4 %	CCN6 %	CCN8 %	CCN10 %
C	284,5	$C=C (sp^2)$	27,60895	32,66382	27,35916	56,30283	26,83716
	285,1	$C-C (sp^3)$	20,45319	24,63841	24,8232	14,70933	23,30141
	285,9	$C-O$	20,34745	15,46242	19,34685	14,28587	23,09003
	287,5	$C=O$	15,89103	9,2458	12,48935	8,105278	13,78553
	290,0	$O-C=C$	9,712462	8,499826	10,33054	0	8,116561
	292,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,686534	9,175027	4,736936	5,569037	4,729558
O	530,3	$C=O$	15,20621	35,29243	5,104235	29,15086	24,80436
	531,8	$C=O$	50,60547	25,11141	63,36917	40,85558	43,37107
	532,5	$C-O-C$	34,07499	37,38442	31,52637	29,993	24,61614
	533,7	$C-OH, H-OH$					6,913203
N	398,8	$C-NH_2$	50,1447	28,14323	38,48915	34,26368	35,20369
	400,8	$C-NH_2$	49,8553	71,85677	61,51085	65,73632	64,79631

4.3.1.5. Инфрацрвени спектри са Фуријеовом трансформацијом

Из FTIR спектра узорака, приказаног на [слици 23](#), може се видети да се траке не разликују значајно у свом положају, ни у интензитету.



Слика 23. FTIR спектри угљеничних криогелова допираних азотом.

У испитивању области таласних дужина издвајају се само три траке, и то на 1565 cm^{-1} , на 1131 cm^{-1} и 870 cm^{-1} . На 1565 cm^{-1} код свих адсорбенса јављају се вибрације sp^2 хибридоизоване $C=C$ везе у равни. $C-OH$ вибрације јављају се на око 1131 cm^{-1} . Траке на 870 cm^{-1} приписују се љуљајућим слободним $C-H$ везама ван равни ароматичног прстена.

4.3.2. Испитивање параметара адсорпционог процеса

4.3.2.1. Адсорпција органо-тиофосфатних пестицида у стационарним условима

Испитивана је адсорпција $5 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$ диметоата, малатиона и хлорпирифоса на угљеничне криогелове допирани азотом у концентрацији од 10 mg cm^{-3} . Време инкубације пестицида и адсорбенса је било 24 h, па се концентрације одређене у супернатанту могу сматрати равнотежним. Резултати су приказани у [табели 16](#).

Из података приказаних у [табели 16](#) може се видети да се алифатични ОФ пестициди, диметоат и малатион веома успешно адсорбују на свим тестираним криогеловима под стационарним условима. Процент азота у криогеловима не утиче на ефикасност њихове адсорпције.

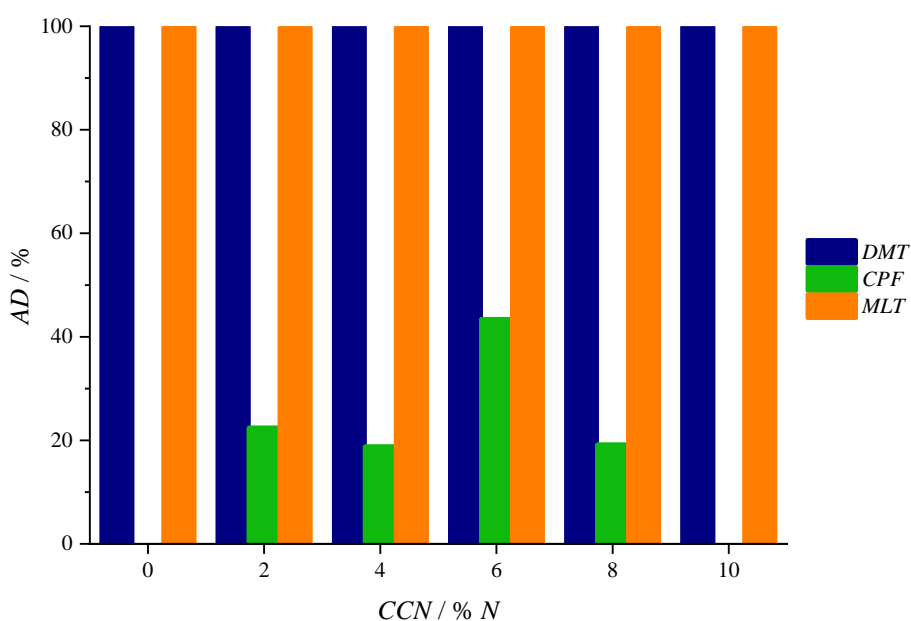
У супернатанту декантованом након адсорпције, диметоат није могао бити детектован. То значи да је концентрација диметоата пала испод $1 \times 10^{-8}\text{ mol dm}^{-3}$, границе детекције инструмента коришћеног за ову анализу (UPLC) у датим експерименталним условима. Ови резултати сугеришу да је сав диметоат из раствора адсорбован на свим испитиваним материјалима.

У случају малатиона било је могуће детектовати ниске концентрације пестицида у декантованим супернатантима, у концентрацијама од 10^{-7} до $10^{-8}\text{ mol dm}^{-3}$, што је практично занемарљиво с обзиром да је почетна концентрација малатиона била $5 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$. У овом случају такође можемо констатовати да је ОФ пестицид потпуно адсорбован на све испитиване материјале.

Табела 16. Концентрација адсорбованог диметоата, малатиона и хлорпирифоса и њихове равнотежне концентрације у супернатанту након адсорпције на испитиване угљеничне криогелове у равнотежним условима (НД – недетектовано, испод границе детекције инструмента).

	ОФ пестицид + адсорбенс	RT/min	S/ μ Vs	AD/%	$C_e/\text{mol dm}^{-3}$	$C_{ads}/\text{mol dm}^{-3}$
Диметоат	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	1,783	15544	-	$3,30 \times 10^{-4}$	-
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 0$	НД	0	100	НД	$3,30 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 2\%$	НД	0	100	НД	$3,30 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 4\%$	НД	0	100	НД	$3,30 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 6\%$	НД	0	100	НД	$3,30 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 8\%$	НД	0	100	НД	$3,30 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 10\%$	НД	0	100	НД	$3,30 \times 10^{-4}$
Малатион	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	2,359	22465	НД	$1,38 \times 10^{-4}$	-
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 0$	2,356	5	100	$3,07 \times 10^{-8}$	$1,38 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 2\%$	2,354	23	100	$1,41 \times 10^{-7}$	$1,38 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 4\%$	2,353	7	100	$4,29 \times 10^{-8}$	$1,38 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 6\%$	2,568	8	100	$4,91 \times 10^{-8}$	$1,38 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 8\%$	2,554	16	100	$9,82 \times 10^{-8}$	$1,38 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 10\%$	2,558	4	100	$2,45 \times 10^{-8}$	$1,38 \times 10^{-4}$
Хлорпирифос	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	2,653	990	-	$2,76 \times 10^{-4}$	-
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 0$	2,421	990	0	$2,76 \times 10^{-4}$	0
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 2\%$	2,526	771	22	$2,14 \times 10^{-4}$	$6,20 \times 10^{-5}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 4\%$	2,575	807	18	$2,24 \times 10^{-4}$	$5,20 \times 10^{-5}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 6\%$	2,809	562	43	$1,56 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 8\%$	2,808	802	19	$2,23 \times 10^{-4}$	$5,30 \times 10^{-5}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 10\%$	2,695	990	0	$2,76 \times 10^{-4}$	0

С друге стране, код ароматичног хлорпирифоса ситуација је другачија. Материјали *CCN* 0 и *CCN*10% (без азота и са највећим садржајем азота) су се у овом случају показали потпуно неефикасним. Насупрот томе, материјал *CCN*6% се показао као најпогоднији адсорбенс, који је адсорбовао 43% расположивог хлорпирифоса. Материјали *CCN*2%, *CCN*4% и *CCN*8% су адсорбовали око 20% доступног ОФ пестицида. Процент азота у криогеловима има утицаја на адсорпцију ароматичног хлорпирифоса.



Слика 24. Хистограми упоредне ефикасности адсорпције ОФ пестицида.

Ради бољег увида у разлике између перформанси материјала у односу на испитиване ОФ пестициде, резултати су приказани и путем хистограма на [слици 24](#).

Из [табеле 16](#) се може видети да су узорци ОФ пестицида без додатка адсорбенса третирани на исти начин као и они са додатком адсорбенса (мућкани 24 h на температури од 25 °C) у хроматографској анализи показали концентрације ниже од првобитно додатих у смеше. Разлог за то је нестабилност испитиваних ОФ пестицида и њихова спонтана хидролиза на одређеном *pH*, о чему је било речи у поглављу [поглављу 4.2](#). Обзиром да је *pH* вредност радних раствора током адсорпције на криогелове била око 6, резултати су у складу са нашим претходним испитивањима.

4.3.2.2. Адсорпција органо-тиофосфатних пестицида у динамичким условима

Адсорпција $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ диметоата, малатиона и хлорпирифоса на угљеничним криогеловима допираним азотом у концентрацији 10 mg cm^{-3} је такође испитана под динамичким условима описаним у [поглављу 3.2.2.2](#). По 10 mg сваког од испитиваних адсорбенаса убризгано је у комерцијалне најлонске филтере као додатни слој. Затим је 1 cm^3 $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ раствора сваког од испитиваних ОФ пестицида филтриран кроз модификовани најлонски филтер у року од 1 min. У филтрату је хроматографски одређена концентрација преосталих ОФ пестицида. Резултати су представљени у [табели 17](#).

Адсорпција помоћу филтера у динамичким условима показала је другачији тренд резултата у поређењу са експериментом у стационарним условима. Из резултата датих у [табели 17](#) види се да је ароматични хлорпирифос онај који се потпуно адсорбује на све испитиване материјале. Преостале трагове пестицида у филтратима није било могуће детектовати, јер је њихова концентрација испод границе детекције инструмента ($1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$).

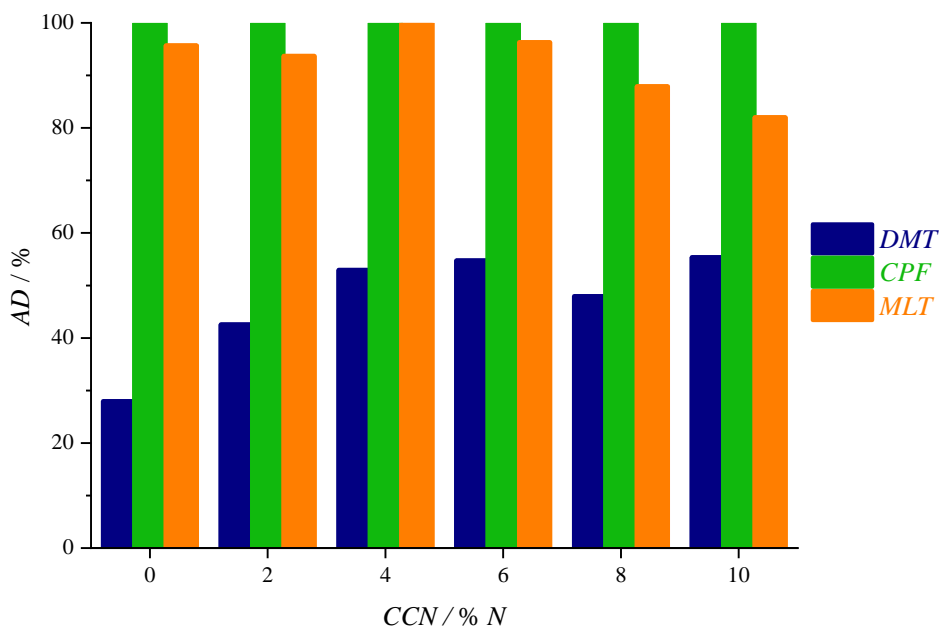
Из података приказаних у [табели 17](#) види се да се у динамичким условима алифатични малатион такође адсорбује у високом проценту на свим испитиваним криогеловима. Материјал *CCN4%* (уређенији од осталих) је показао најбољи резултат и скоро потпуно адсорбовао почетну количину пестицида (99%). Даља ефикасност је следећа: материјал *CCN0* (без азота) и *CCN6%* са 96% адсорбованог малатиона и материјал *CCN4%* са 94%. Материјали *CCN8%* и *CCN10%*, са 88% и 82% адсорбованог малатиона, показали су ниже перформансе. Иако проценат адсорбованих пестицида варира од 82 до 99, можемо рећи да су сви испитивани материјали у динамичким условима ефикасни адсорбенси за уклањање малатиона, због горе наведених количина у стварним узорцима, које су знатно ниже од испитиваних.

За разлику од хлорпирифоса и малатиона, испитивани материјали су дали значајно лошије резултате у погледу адсорпције диметоата у динамичким условима. Проенти адсорпције се крећу од 29% за материјал *CCN0* (без азота) до 43% до 56% за остале материјале (са азотом у структури). Очигледно је да додаток азота повољно утиче на ефикасност адсорпције диметоата, али садржај азота не игра значајну улогу у датом оквиру. Иако је ефикасност адсорпције у овим условима око 50%, овај резултат, иако знатно лошији од адсорпције друга два ОФ пестицида, никако није занемарљив, с обзиром на већ дискутовану ситуацију у животној средини. Штавише, постоје случајеви када је брзина адсорпције изузетно важна (нпр. адсорпција нервних бојних отрова са структуром органофосфата) и игра већу улогу од ефикасности адсорпције. У тим околностима предност имају материјали који адсорбују велики број потенцијалних загађивача у динамичким условима, чак и ако ефикасност адсорпције није 100% за све потенцијално штетне материјале.

Табела 17. Концентрација адсорбованог малатиона, хлорпирифоса и диметоата и њихова равнотежна концентрација у филтрату након адсорпције на испитиваним угљеничним криогеловима у динамичким условима (НД – недетектовано, испод границе детекције инструмента).

	ОФ пестицид + адсорбент	RT/min	S/ μ Vs	AD/%	$C_e/\text{mol dm}^{-3}$ у филтрату	$C_{ads}/\text{mol dm}^{-3}$
Диметоат	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	1,761	23803	-	$5,00 \times 10^{-4}$	НД
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 0$	1,754	16959	29	$3,60 \times 10^{-4}$	$1,40 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 2\%$	1,760	13526	43	$2,87 \times 10^{-4}$	$2,13 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 4\%$	1,779	11090	53	$2,35 \times 10^{-4}$	$2,65 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 6\%$	1,780	10638	55	$2,26 \times 10^{-4}$	$2,74 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 8\%$	1,770	12264	48	$2,60 \times 10^{-4}$	$2,40 \times 10^{-4}$
Малатион	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 10\%$	1,794	10514	56	$2,23 \times 10^{-4}$	$2,77 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	2,357	81137	НД	$5,00 \times 10^{-4}$	НД
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 0$	2,359	3481	96	$2,13 \times 10^{-5}$	$4,79 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 2\%$	2,359	5106	94	$3,13 \times 10^{-5}$	$4,69 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 4\%$	2,353	27	99	$1,66 \times 10^{-7}$	$5,00 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 6\%$	2,565	2987	96	$1,83 \times 10^{-5}$	$4,82 \times 10^{-4}$
Хлорпирифос	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 8\%$	2,556	9837	88	$6,03 \times 10^{-5}$	$4,40 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 10\%$	2,559	14628	82	$8,97 \times 10^{-5}$	$4,10 \times 10^{-4}$
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	2,629	1825	НД	$5,00 \times 10^{-4}$	НД
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 0$	НД	0	100	НД	5×10^{-4}
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 2\%$	НД	0	100	НД	5×10^{-4}
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 4\%$	НД	0	100	НД	5×10^{-4}
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 6\%$	НД	0	100	НД	5×10^{-4}
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 8\%$	НД	0	100	НД	5×10^{-4}
	$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} + \text{CCN } 10\%$	НД	0	100	НД	5×10^{-4}

Ради бољег увида у разлике између перформанси материјала у односу на испитиване ОФ пестициде, резултати су приказани и путем хистограма на [слици 25](#).



Слика 25. Хистограми упоредне ефикасности адсорпције ОФ пестицида.

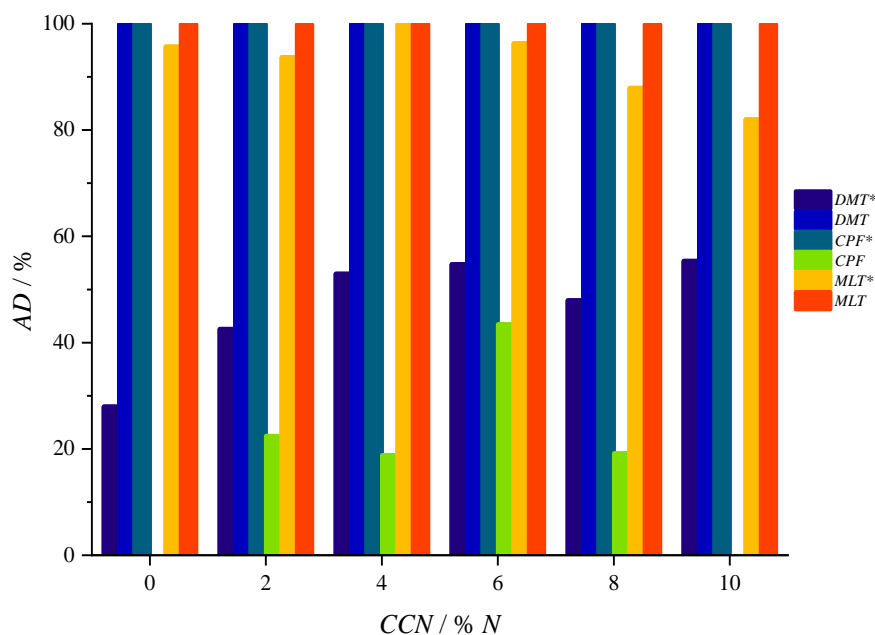
4.3.2.3. Поређење ефикасности адсорпције у стационарним и динамичким условима

Да би се упоредила адсорпцију диметоата, хлорпирифоса и малатиона на угљеничним криогеловима допираним различитим количинама азота у динамичким и стационарним условима, изражена је ефикасност адсорпције као mg адсорбованог ОФ пестицида по g адсорбенса. Резултати су збирно представљени у [табели 18](#). Очекивало би се да је ефикасност адсорпције за све проучаване ОФ пестициде већа у стационарним него у динамичким условима. Из резултата приказаног у [табели 18](#), очигледно је да је ефикасност адсорпције за хлорпирифос на свим проучаваним адсорбентима већа у динамичким условима ($5,00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) у поређењу са стационарним ($5,20 \times 10^{-6} - 1,20 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$). То се може објаснити чињеницом да хлорпирифос није стабилан у датим експерименталним условима (24 h инкубације са адсорбентом на собној температури 25 °C). Због тога се хлорпирифос делимично хидролизује у 3,5,6-трихлоро-2-пиридинол (TCP) и диетил фосфоротиоат, што је потврђено хроматографским мерењима. TCP и диетил фосфоротиоат имају структуре аналогне деловима структуре хлорпирифоса, али су мање. Због тога им је лакше да приђу порам адсорбенса и заузму адсорпциона места на његовој површини.

Табела 18. Ефикасност адсорпције (mg адсорбованог ОФ пестицида по g адсорбенса) диметоата, малатиона и хлорпирифоса (почетна концентрација $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) на угљеничним криогеловима допираним азотом (10 mg) у стационарним и динамичким условима.

Адсорбент	Ефикасност адсорпције (mg адсорбованог ОФ пестицида/g адсорбенса)					
	Стационарни услови			Динамички услови		
	диметоат	малатион	хлорпирифос	диметоат	малатион	хлорпирифос
CCN 0	7,57	4,56	0	3,21	15,82	17,53
CCN2 %	7,57	4,56	2,17	4,88	15,49	17,53
CCN4 %	7,57	4,56	1,82	6,08	16,52	17,53
CCN6 %	7,57	4,56	4,21	6,28	15,92	17,53
CCN8 %	7,57	4,56	1,86	5,50	14,54	17,53
CCN10 %	7,57	4,56	0	6,35	13,54	17,53

Ради бољег увида резултати су приказани и путем хистограма на [слици 26](#).



Слика 26. Хистограми упоредне ефикасности адсорпције ОФ пестицида из узорак у стационарним и * - динамичким условима.

У случају малатиона, може се приметити да је ефикасност адсорпције такође већа у динамичким условима, као у случају хлорпирифоса (табела 18). Нестабилност малатиона такође може објаснити ову врсту понашања на собној температури. Међутим, у овом случају је очигледно да се сав недеградирани малатион адсорбује на свим проучаваним криогеловима и да нема конкуренције са производима његове деградације. Ова разлика се може објаснити његовом алифатичном структуром, за разлику од ароматичног хлорпирифоса. Алифатични диметоат је показао очекиване резултате: ефикасност адсорпције већа је у стационарним него у динамичким условима. Овај резултат је у складу са стабилношћу диметоата, која је највећа од свих проучаваних ОФ пестицида (поглавље 4.2).

4.3.3. Процена неуротоксичности раствора органо-тиофосфатних пестицида после контакта са угљеничним криогеловима допираним азотом

Токсичност раствора испитиваних ОФ пестицида након њихове инкубације са угљеничним криогеловима процењена је мерењем инхибиције *AChE* помоћу Елмановог теста описаног у поглављу 3.2.4. Активност *AChE* праћена је у раствору ОФ пестицида пре и после третирања адсорбенсима у стационарним и динамичким условима. Резултати су приказани у табели 19.

Резултати приказани у табели 19 показују да сви испитивани ОФ пестициди инхибирају *AChE* у почетној концентрацији и то највише хлорпирифос, затим малатион, а најмање диметоат. Такође се може приметити да инхибиција ензима опада у нетретираним узорцима који су провели 24 h на 25 °C, као и узорци тестирани у стационарним условима. Разлог је већ поменута нестабилност ОФ пестицида.

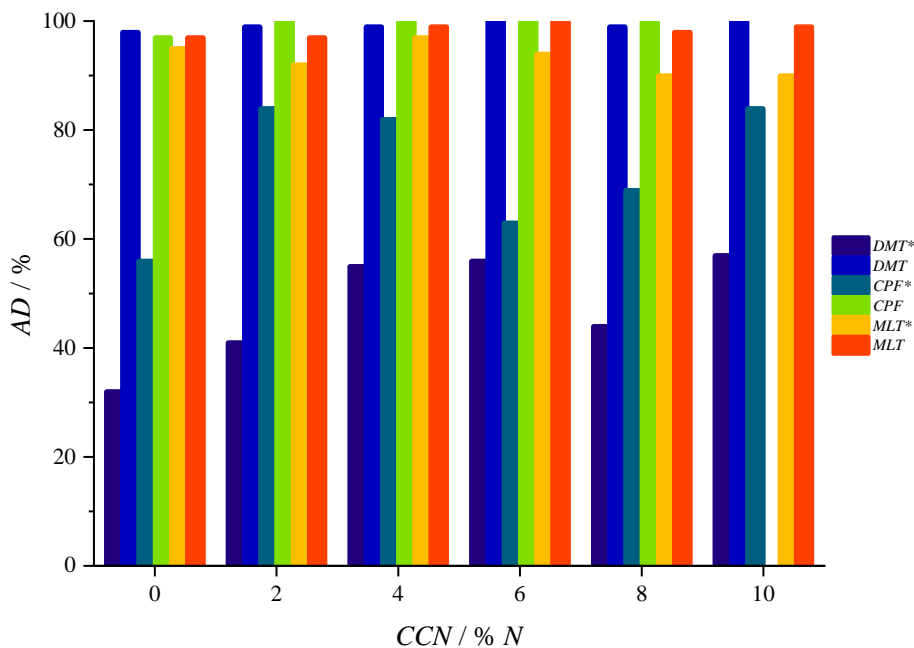
Табела 19. Инхибиција *AChE* у присуству испитиваних ОФ пестицида концентрације $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ пре и после адсорпције на испитиване материјале у стационарним и динамичким условима.

Адсорбенс	<i>AChE</i> инхибиција/% контроле					
	Стационарни услови			Динамички услови		
	диметоат	малатион	хлорпирифос	диметоат	малатион	хлорпирифос
ОФ пестицид	13±1	72±2	100±1	17±1	85±3	100±1
CCN0 %	0	0	90±3	0	10±1	0
CCN2 %	0	0	25±1	0	13±1	0
CCN4 %	0	0	38±3	0	0	0
CCN6 %	0	0	0	0	8	0
CCN8 %	0	0	32±2	0	26±2	0
CCN10 %	0	0	88±2	0	39±2	0

Након третирања узорака воде адсорбенсима, у свим случајевима долази до смањења инхибиције *AChE*. Овај резултат нам говори да се токсичност почетног раствора смањује после контакта са криогеловима. Уједно, то је и потврда да у контакту материјала и ОФ пестицида не долази до формирања токсичнијих производа (нпр. производа оксидације ОФ пестицида).

4.3.4. Примена материјала у реалним узорцима

Угљенични криогелови допирани азотом успешно су примењени и на реалне узорке чесменске воде обogaћене са испитиваним ОФ пестицидима под истим условима као у претходним поглављима [4.3.2.1](#) и [4.3.2.2](#). Резултати су приказани на [слици 27](#). Јасно се види да утицај матрикса није значајан.



Слика 27. Хистограми упоредне ефикасности адсорпције ОФ пестицида из реалних узорака воде са славине у стационарним и * - динамичким условима.

4.4. Уклањање орвано-тиофосфатних пестицида из воде адсорпцијом на угљеничним материјалима изведеним из биомасе

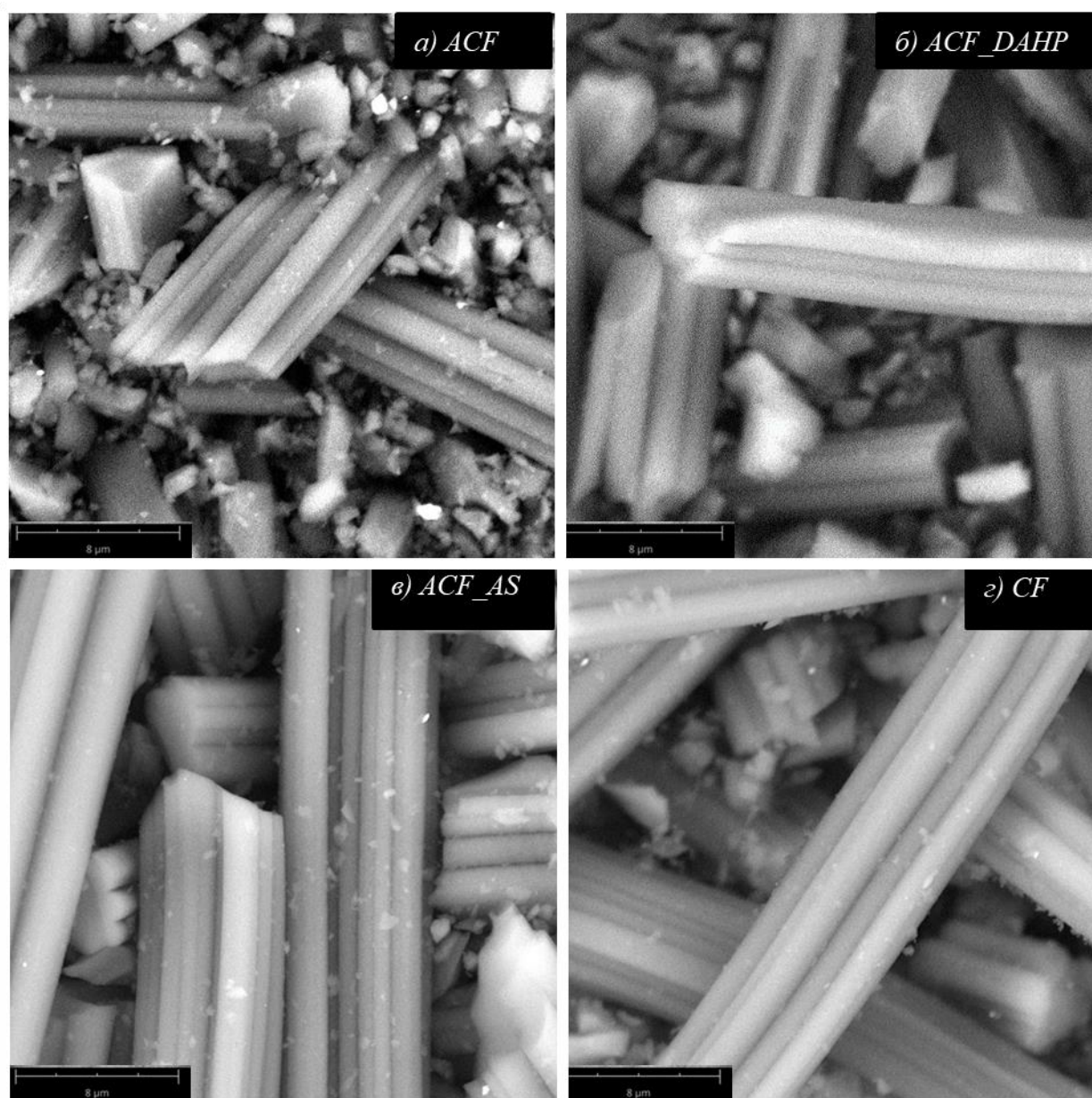
4.4.1. Карактеризација угљеничних материјала изведених из биомасе

Угљенични материјали изведени из биомасе синтетисани су према процедури описаној у [поглављу 3.1.2.2](#) и обележени како је наведено у [табели 9](#).

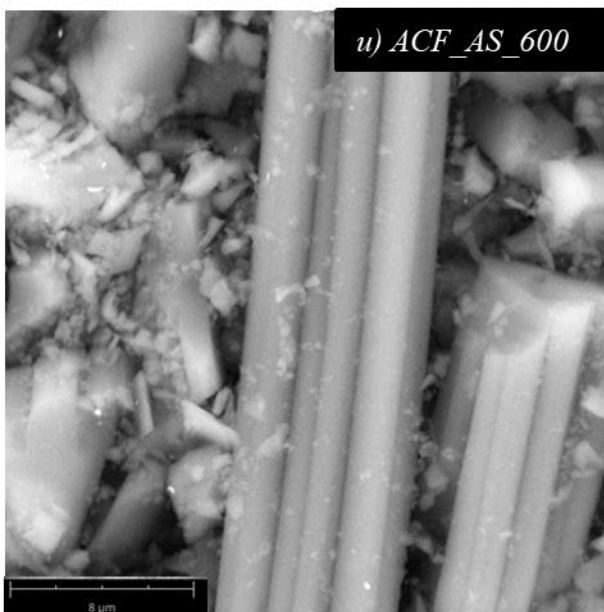
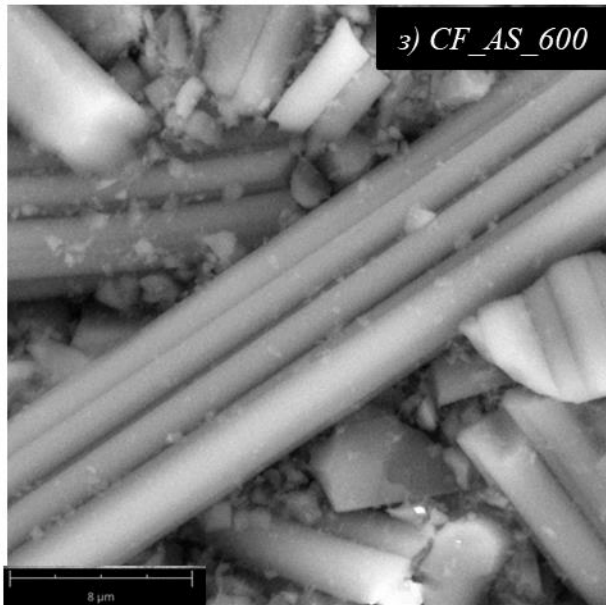
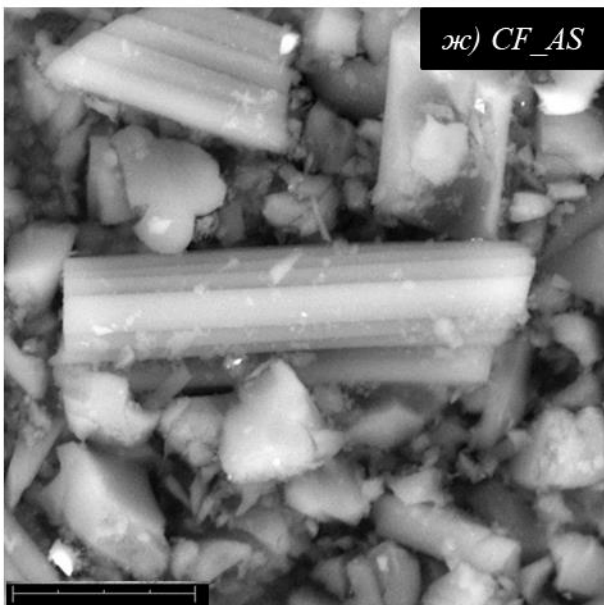
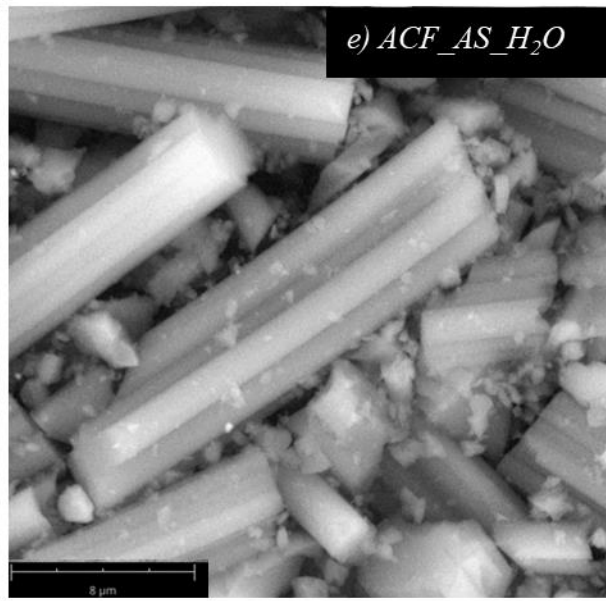
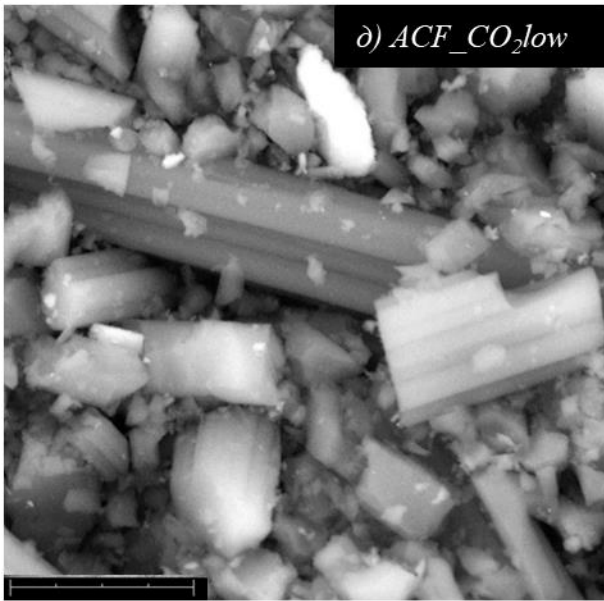
Сви синтетисани материјали окарактерисани су применом: *SEM*, *EDX*, Раманске спектроскопије и *BET* анализе површине материјала.

4.4.1.1. *SEM* и *EDX* анализа

Морфологија испитиваних угљеничних материјала изведених из биомасе испитана је помоћу скенирајућег електронског микроскопа. Микрографије су приказане на [слици 28](#).



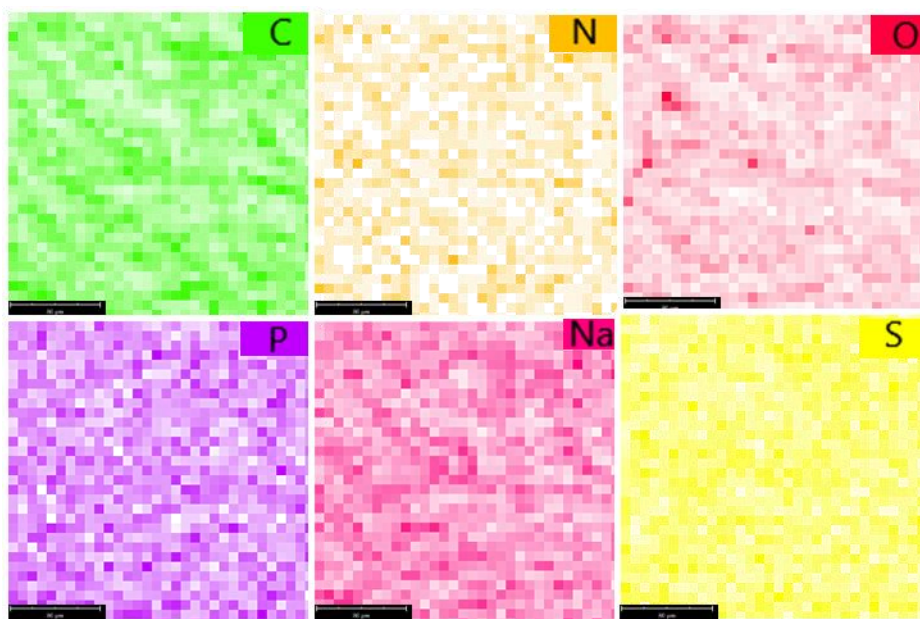
Слика 28. *SEM* микрографије угљеничних материјала изведених из биомасе: *ACF* (а), *ACF_DHP* (б), *ACF_AS* (в) и *CF* (г).



Наставак слике 28. SEM микрографије угљеничних материјала изведених из биомасе: *ACF_CO₂low* (д), *ACF_AS_H₂O* (е), *CF_AS* (ж), *CF_AS_600* (з) и *ACF_AS_600* (и).

Са приказаних микрографија јасно се види да су сви проучавани узорци слични и да су задржали морфологију прекурсора (вискозног влакна) током процеса карбонизације. Влакна су дијаметра око 8 μm и делимично су изломљена током млевења узорка.

EDX анализа проучаваних узорака, дата у [табели 20](#), показала је присуство угљеника, кисеоника, азота, фосфора, а у неким случајевима и мале количине натријума. Фосфор је пронађен практично у траговима, осим у узорку *ACF_DANP*, чији је прекурсор импрегниран са *DANP*. Исти узорак је имао највећу концентрацију кисеоника, што је такође сугерисало стварање фосфатних једињења током карбонизације и активације, у складу са претходним запажањима [[288](#), [289](#)].



Слика 29. Одговарајуће елементарне карте добијене од *EDX* угљеничних материјала изведених из биомасе.

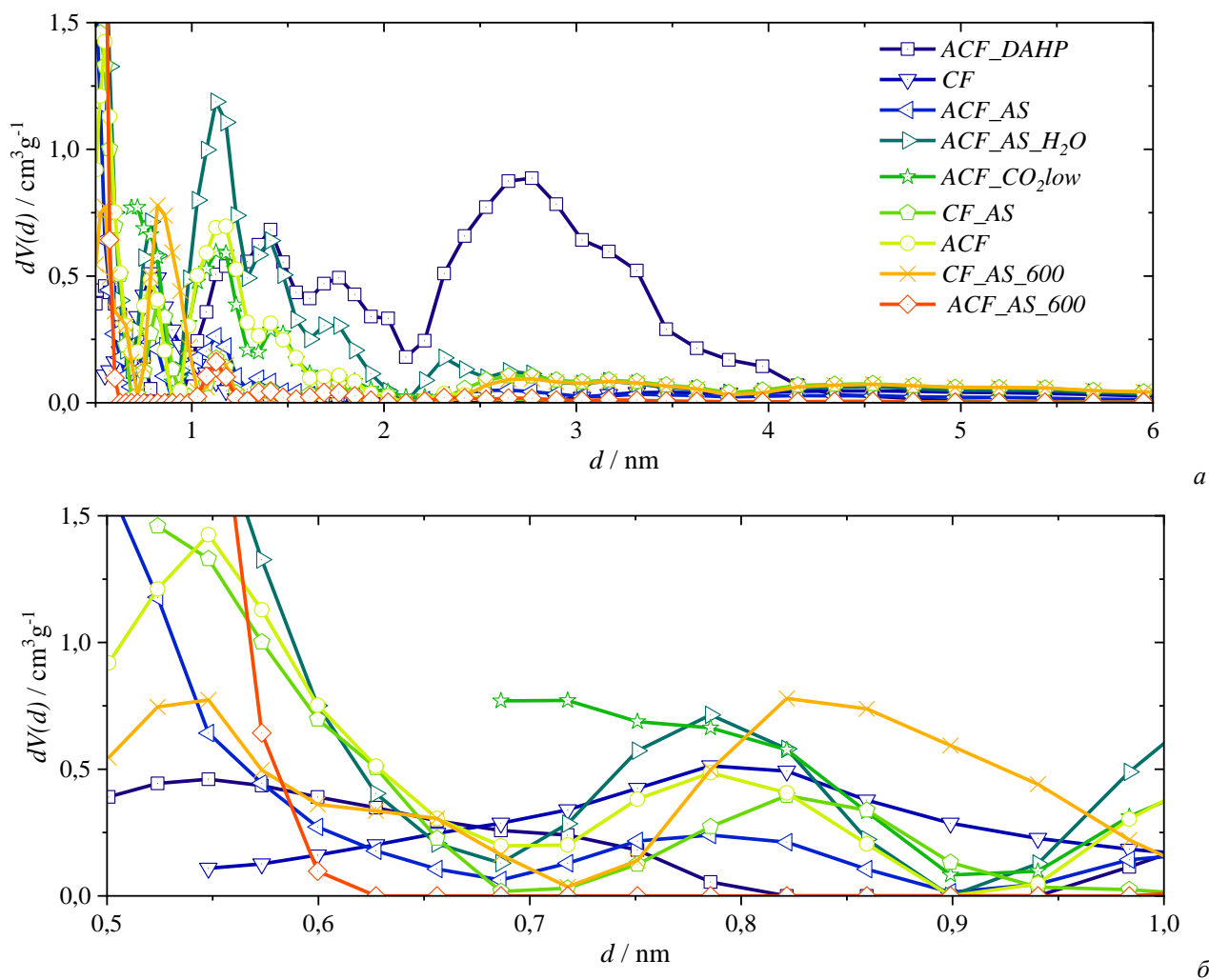
Како је дошло до значајног преклапања између *C* и *N* сигнала у *EDX* резултатима, можда је дошло до неке систематске грешке у процењеном атомском садржају азота, али то није искључено из анализе чак ни у случајевима када се *N* није очекивао у узорку, јер је било битно да се проуче општи трендови. Ипак, веће концентрације азота су нађене за узорке са прекурсорима импрегнираним *AS*. То није био случај за узорак *ACF_AS_H2O*, који је активиран воденом паром. Једињења која садрже азот су вероватно била испрана током активације, што је довело до нижег садржаја азота од других узорака када је корак импрегнације са *AS* био укључен у синтезу. За ове узорке се могло очекивати да ће сумпор бити присутан у већим количинама, али то није био случај. У већини узорака пронађени су само трагови сумпора, а фитовање *EDX* спектра за линију сумпора је предузето са мањом поузданошћу него за друге елементе, осим фосфора. *EDX* мапирање узорака при малом увећању показало је прилично уједначену дистрибуцију идентификованих елемената ([слика 29](#)). Треба напоменути да је *EDX* мапирање предузето при малом увећању ($\times 1.000$) да би се правилно усредњио садржај елемента у узорцима. При већим увећањима, мали комадићи крхотина су се могли видети на површинама влакана, али није било израженог контраста са основним влакнима, што сугерише да су ови комади крхотина резултат млевења узорака. *EDX* мапе већег увећања такође подржавају релативно уједначену дистрибуцију елемената, док скенирање линија дуж појединачних влакана показује неке осцилације у елементарном садржају, али без оштрих промена.

Табела 20. Хемијски састав угљеничних материјала изведених из биомасе одређен помоћу EDX анализе.

Адсорбент	Атомска концентрација/ат.%					
	Угљеник	Кисеоник	Азот	Сумпор	Фосфор	Натријум
ACF	89,36	8,21	1,62	0,15	0,00	0,67
ACF_DAHP	80,14	14,61	3,49	0,15	1,61	-
ACF_AS	86,76	6,87	6,33	0,04	0,01	-
CF	90,87	6,36	2,73	0,02	0,02	-
ACF_CO ₂ low	85,24	11,07	2,29	0,13	0,02	1,25
ACF_AS_H ₂ O	89,08	8,85	2,03	0,03	0,02	-
CF_AS	82,83	9,76	7,33	0,06	0,03	-
CF_AS_600	86,57	7,17	6,25	0,01	0,01	-
ACF_AS_600	86,39	8,05	5,54	0,01	0,01	-

4.4.1.2. Одређивање специфичне површине и расподеле величине пора

Специфична површина угљеничних материјала изведених из биомасе и расподела величине пора добијене су помоћу BET анализе. Резултати су приказани на [слици 30](#) и у [табели 21](#).



Слика 30. Крива расподеле величине пора за угљеничних материјала изведених из биомасе: цео опсег (а) и увећан(б).

Припремљени угљенични материјали изведених из биомасе показују значајну варијабилност у својим физичким и хемијским својствима. Пре свега, њихове специфичне површине варирају у широком опсегу, од $264 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ до $2833 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (табела 21).

Табела 21. Текстулна својства проучаваних угљеничних материјала изведених из биомасе.

Адсорбент	$S_{BET}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$\Delta V_{0-1\text{nm}}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$\Delta V_{1-2\text{nm}}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$\Delta V_{2-4\text{nm}}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_{pore}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$
ACF	1568	0,318	0,255	0,020	0,603
ACF_DAHF	2833	0,135	0,465	0,950	1,590
ACF_AS	535	0,172	0,028	0,008	0,217
CF	264	0,085	0,008	0,005	0,116
ACF_CO ₂ low	1488	0,310	0,225	0,024	0,570
ACF_AS_H ₂ O	1272	0,295	0,170	0,026	0,518
CF_AS	380	0,115	0,015	0,018	0,184
CF_AS_600	430	0,135	0,011	0,016	0,212
ACF_AS_600	473	0,162	0,013	0,003	0,186

Шест од девет узорака је активирано (табела 9), али само четири су показала S_{BET} изнад $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Генерално, укупна запремина пора (V_{pore}) је прилично добро корелисана са специфичном површином (табела 21). Међутим, ситуација је нешто другачија ако се узму у обзир различити распони (ΔV) криве расподеле величине пора (табела 21 и слика 30). За истраживање адсорпције ОФ пестицида, узет је у обзир опсеге пречника пора, који је до једног пречника молекула ОФ пестицида (отприлике 1 nm), између једног и два и два и четири пречника, који су у вези са попуњавањем пора угљеничних материјала у току процеса адсорпције. Корелација је такође прилично добра за поре испод 1 nm и оне између 2 и 4 nm, при чему је узорак ACF_DAHF у овом случају изван граница. Овај узорак је у великој мери мезопорозан, што се слаже са претходним резултатима у вези са активним угљеничним влакнима добијеним од импрегнираних вискозних влакана DAHF [105, 287, 288].

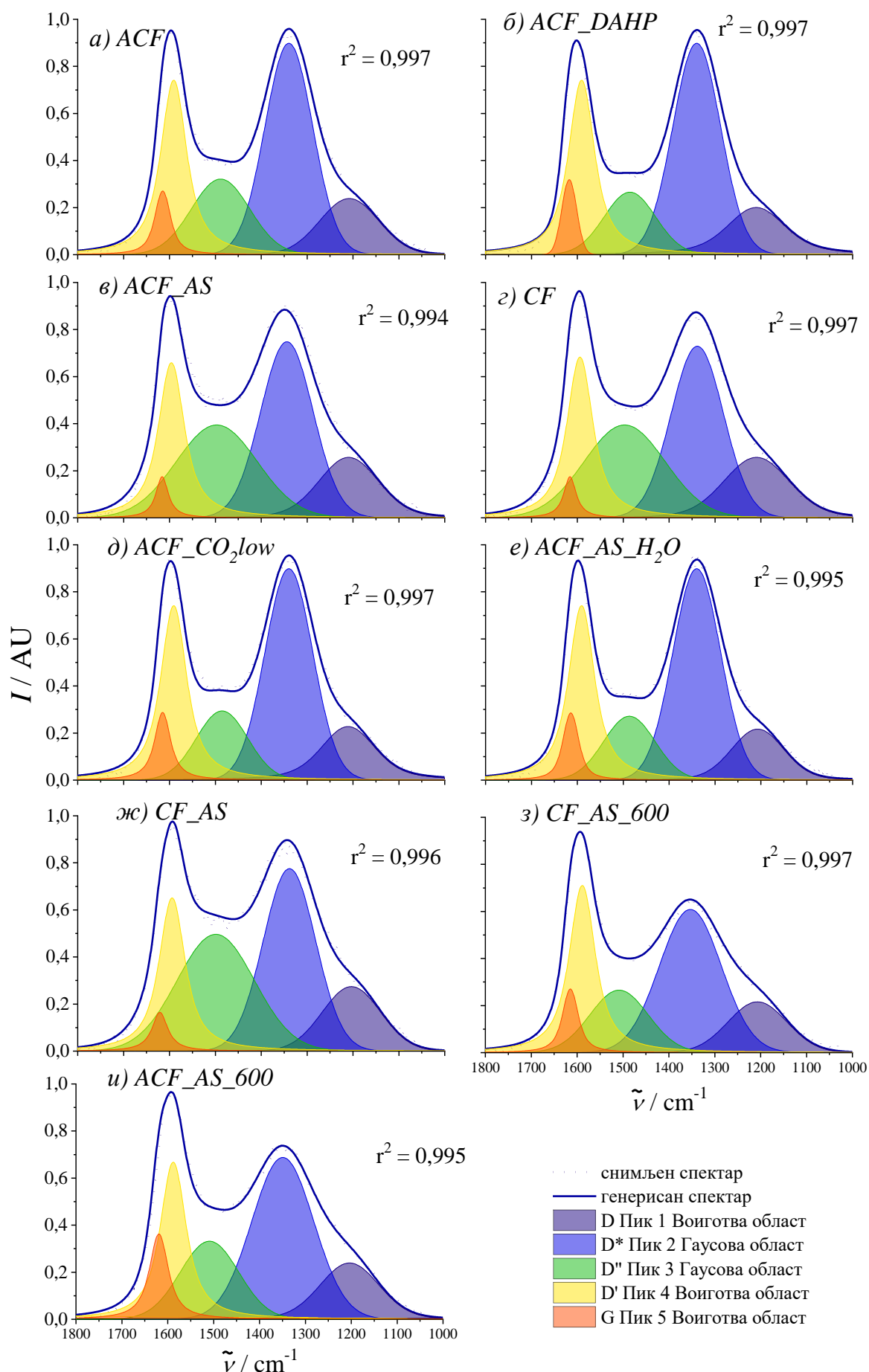
4.4.1.3. Рамански спектри

На слици 31 приказани су Рамански спектри испитиваних угљеничних материјала изведених из биомасе. Као и у случају угљеничних криогелова, на свим спектрима се уочавају два широка пика, D и G пик.

Табела 22. Резултати деконволуције Раманских спектра угљеничних материјала изведених из биомасе.

Тип функције	Voigt	Gauss	Gauss	Voigt	Voigt	I_D/I_G	I_D/I_D'
Ознака пика	$D^* (D4)$	$D (D1)$	$D'' (D3)$	G	$D' (D2)$		
Адсорбент	Центар пика (cm^{-1})/Површина пика (AU)						
ACF	1208/38	1340/117	1489/51	1591/74	1615/16	1,58	7,3
ACF_DAHF	1210/39	1340/117	1485/37	1591/74	1618/13	1,58	9,0
ACF_AS	1209/45	1344/107	1497/87	1596/66	1616/9	1,62	11,9
CF	1209/50	1338/104	1497/87	1594/69	1616/9	1,51	11,6
ACF_CO ₂ low	1211/41	1340/117	1485/41	1591/74	1616/18	1,58	6,5
ACF_AS_H ₂ O	1207/33	1340/117	1487/38	1591/74	1614/16	1,58	7,3
CF_AS	1203/44	1338/111	1499/105	1594/65	1621/11	1,71	10,1
CF_AS_600	1207/35	1353/103	1509/42	1589/71	1615/16	1,45	6,4
ACF_AS_600	1204/41	1349/116	1509/53	1588/67	1619/27	1,73	4,3

Вредности добијене поступком деконволуције ових пикова (центар, површина, амплитуда и ширина трака) приказане су у табели 22.



Слика 31. Рамански спектри угљеничних материјала изведених из биомасе: *ACF* (а), *ACF_DAHP* (б), *ACF_AS* (в), *CF* (г), *ACF_CO₂low* (д), *ACF_AS_H₂O* (е), *CF_AS* (ж), *CF_AS_600* (з) и *ACF_AS_600* (и) [284, 285].

Спектрални опсежи који одговарају D и G тракама ($1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$) подељени су на пет компоненти [284, 289], које се састоје од D ($\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$) и G опсега ($\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$), који су одређени коришћењем Гаусовог профила, и додатне три траке означене као D^* ($\sim 1205 \text{ cm}^{-1}$), D'' ($\sim 1495 \text{ cm}^{-1}$) и D' ($\sim 1615 \text{ cm}^{-1}$), за које су коришћени Воигтови профили. Сви узорци имају сличне I_D/I_G односе и положај G траке који се углавном креће у опсегу од 1590 до 1600 cm^{-1} (табела 22), што сугерише релативно ниску фракцију sp^3 домена. Што се тиче односа интензитета I_D/I_D' , четири узорка имају овај однос близу 7 , што се сматра индикацијом дефекта типа празнине [290]. Други сет узорака (ACF_DAHP , ACF_AS , CF , CF_AS) има већи I_D/I_D' однос интензитета, између 9 и $11,9$. На основу [290], однос интензитета I_D/I_D' од око 13 указује на sp^3 тип дефекта. Дакле, ови узорци могу имати комбинацију празнина и дефеката типа sp^3 . Коначно, низак однос интензитета I_D/I_D' ($\sim 3,5$) повезан је са дефектима граничног типа, а низак однос се види само за узорак ACF_AS_600 , који је и карбонизован и активираан на најнижој температури од $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4.2. Испитивање параметара адсорпционог процеса

4.4.2.1. Адсорпција органо-тиофосфатних пестицида у стационарним условима

Испитивана је адсорпција $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ диметоата на угљеничне материјале изведене из биомасе у различитим концентрацијама, на $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Време инкубације пестицида и адсорбенса је било 24h како би било сигурно да је дошло до успостављања равнотеже. Резултати су приказани у табели 23.

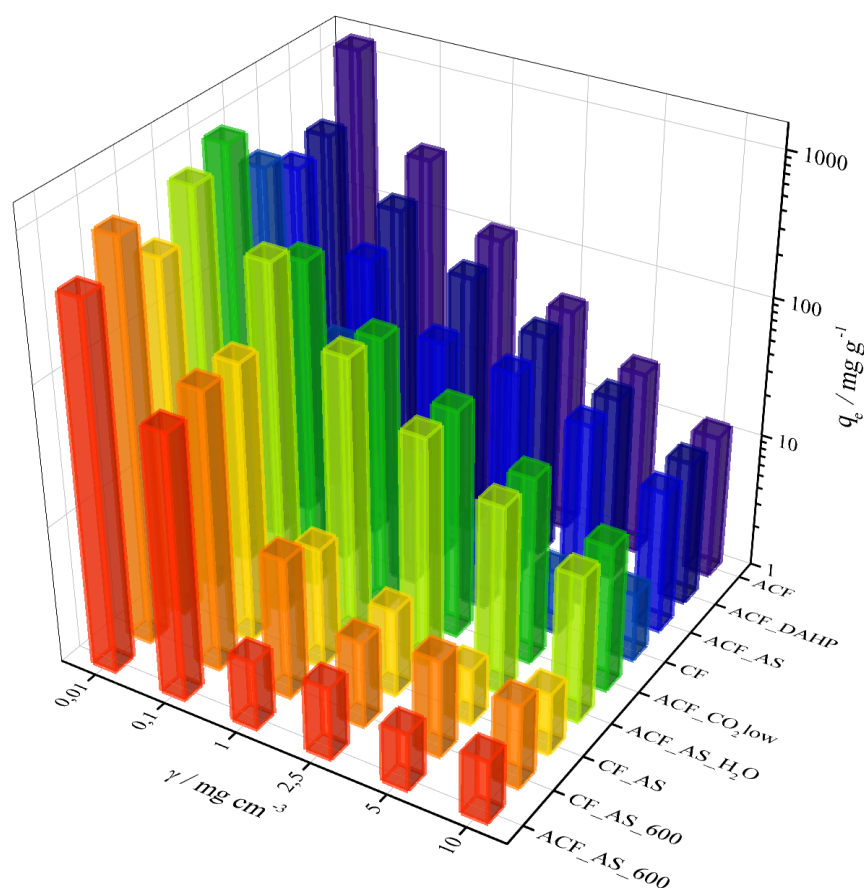
Табела 23. Процент адсорбованог диметоата, коришћењем угљеничних материјала изведених из биомасе за дозу од 10 до $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$.

Адсорбент	Доза адсорбенса/ mg cm^{-3}					
	10	5,00	2,50	1,00	0,10	0,01
<i>ACF</i>	99,8	99,7	99,5	93,1	25,5	11,2
<i>ACF_DAHP</i>	99,6	99,1	97,4	71,9	15,6	3,9
<i>ACF_AS</i>	95,4	97,5	78,2	35,9	9,9	3,2
<i>CF</i>	27,3	12,6	9,4	6,4	3,6	4,5
<i>ACF_CO₂low</i>	99,7	99,4	99,4	85,6	20,5	9,1
<i>ACF_AS_H₂O</i>	99,9	99,8	99,8	96,0	29,4	6,7
<i>CF_AS</i>	24,1	11,0	9,2	9,6	9,1	3,2
<i>CF_AS_600</i>	34,8	22,0	9,1	9,0	9,0	6,5
<i>ACF_AS_600</i>	24,7	11,4	7,3	7,7	7,2	3,8

Из приказаних резултата види се да постоје две групе узорака. Они који адсорбују диметоат у великој мери (висока адсорпција) када је доза адсорбенса висока су узорци који су активирани на вишој температури и имају велике специфичне површине. Другу групу чине узорци са ниским специфичним површинама. Такође се може приметити да се проценат адсорбованог диметоата смањује како се доза адсорбенса смањује.

Да би се даље проценила успешност адсорпције, израчунати су капацитети адсорпције у условима равнотеже, анализирајући процес адсорпције за константну концентрацију диметоата и варирајући дозу адсорбенса. Затим су процењени капацитети адсорпције, прикано на слици 32. За велику дозу адсорбенса (10 mg cm^{-3}), добијени капацитети адсорпције су прилично скромни, и крећу се само до око 15 mg g^{-1} за активирани узорке са специфичном површином изнад $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Како је доза адсорбенса смањена, адсорпциони капацитети су се значајно повећали. Када су дозе адсорбенса биле у опсегу од 1 до $0,1 \text{ mg cm}^{-3}$, адсорпциони капацитети су били у опсегу типичним за адсорпцију ОФ пестицида на угљеничним материјалима изведених из биомасе, између 100 и 200 mg g^{-1} . Капацитет адсорпције био је и даље већи за активирани узорке. Међутим, даљим смањењем дозе адсорбенса, адсорпциони капацитети су се даље повећавали, а за најнижу дозу адсорбенса достижу прилично високе

вредности, у неким случајевима и изнад 1000 mg g^{-1} . Приметно је да узорци са највећом специфичном површином нису нужно најбољи за најнижу дозу адсорбенса. Узорак *ACF_DAHP*, који има највећу специфичну површину, не даје најбољи резултат, већ узорак *ACF* са капацитетом адсорпције од 1280 mg g^{-1} . Овај резултат је веома важан, јер пружа општи контекст у коме се врши процена перформанси адсорпције и треба се критички размотрити. У принципу, у литератури адсорбенти су генерално упоређени према њиховим капацитетима адсорпције. Ипак, јасно је да је за правилно поређење неопходно да тестирање буде спроведено под идентичним условима или барем да услови буду прецизирани. Тако у раду [65] аутори пријављују запањујуће капацитете адсорпције. У поменутом раду ГО и рГО су коришћени као адсорбенти за три различита пестицида: ендосулфан, хлорпирифос и малатион. За дозу адсорбента од $3,1 \times 10^{-3} \text{ mg cm}^{-3}$, адсорпциони капацитет за хлорпирифос је достигао до 1200 mg g^{-1} када је адсорбован ОФ пестицид ниске концентрације (2 mg dm^{-3}). За веће дозе адсорбента, до $0,25 \text{ mg cm}^{-3}$, капацитети адсорпције су били веома мали, реда величине 10 mg g^{-1} . Са друге стране, у раду [284, 289] приказана је важност концентрације адсорбата за процену и упоређивање капацитета адсорпције. Концентрација адсорбата мора бити довољно висока да обезбеди засићење површине адсорбента за дате експерименталне услове ако се жели проценити максимални капацитет материјала.



Слика 32. Адсорпциони капацитети угљеничних материјала изведених из биомасе за дозе од 10 до $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$.

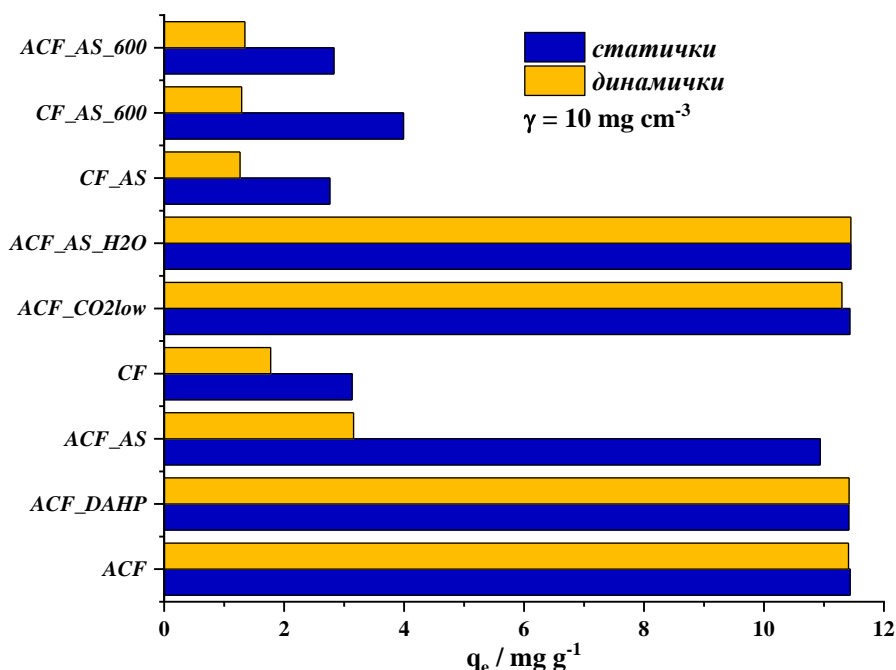
У [табели 24](#) приказани су подаци из литературе помоћу којих се могу упоредити перформансе неких адсорбената за уклањање ОФ пестицида. Као што се може видети, капацитети адсорпције су у распону између 0 и око 1200 mg g^{-1} , а већина њих је реда величине стотина mg g^{-1} . Питање је да ли ово поређење даје стварну слику о томе колико су адсорбенси на бази угљеника универзални или су постојећи резултати последица значајног различитих приступа и експерименталних услова који се користе за процену адсорпционих капацитета.

Табела 24. Поређење литературних података о адсорпционим капацитетима ОФ пестицида.

ОФ пестицид	Адсорбент	Капацитет адсорпције/ mg g^{-1}	Референце
Хлорфенвинфос	силицијум обложен графеном	4,9	[291]
Хлорпирифос	целулоза/ГО	150	[292]
Хлорпирифос	ГО и рГО	до 1200	[66]
Хлорпирифос	Биохарс	4,32 до 14,8	[293]
Хлорпирифос-метил		15,0 до 50,5	
Хлорпирифос	графенске наноплочнице	140	[69]
Хлорпирифос	скоро једнослојни графен	79	
Диметоат	ГО	5,2	[288]
Диметоат	скоро једнослојни графен	37	
Диметоат	vlakна од активног угљеника добијена од вискозе	до 400	[67]
Диметоат	монолити активног угља	0 – 0,046	[294]
Диазинон	модификована љуска ораха активног угља	4,9 до 156	[295]
Диазинон	NH_4Cl - индуковани активни угља	до 250	[296]
Малатион	гранулирани активни угља	до 900	[297]
Диметоат	Влакна од активног угљеника добијена од вискозе	до 1280	

4.4.2.2. Адсорпција органо-тиофосфатних пестицида у динамичким условима

Адсорпција диметоата на сет угљеничних материјала изведених из биомасе је испитана и у динамичким условима, односно током филтрирања. У ту сврху коришћени су најлонски филтери модификовани слојем сваког проучаваног угљеника, као што је описано у поглављу [3.2.2.2.](#)



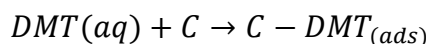
Слика 33. Поређење уклањања диметоата у стационарним и динамичким условима.

Доза адсорбенса у филтеру је била еквивалентна 10 mg cm^{-3} , што је омогућавало поређење процента адсорбованог диметоата под динамичким и стационарним условима (слика [33](#)). Може се приметити да су узорци који дају најбоље резултате при статичким условима такође најбољи у динамичким условима. Међутим, само узорци са значајним $S_{\text{ВЕТ}} (> 1000 \text{ m}^2$

g^{-1}) имају практично исти капацитет адсорпције под равнотежним и динамичким условима. На пример, узорак *ACF_AS* ($S_{\text{BET}} = 535 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) под статичким условима показује капацитет адсорпције близак оном код узорака велике површине. Међутим, у динамичким условима, његов адсорпциони капацитет је три пута мањи. Такође, сви остали узорци са ниским S_{BET} показују значајно мањи капацитет адсорпције у динамичким условима од оних који су одређени у условима равнотеже, а који су већ прилично ниски будући да је коришћена велика доза адсорбенса.

4.4.2.3. Утицај температуре на параметре адсорпције

Иако за овај сет резултата није било могуће конструисати адсорпционе изотерме, будући да се анализира зависност дозе адсорбенса од адсорпционог капацитета, могу се направити неке термодинамичке анализе. Претпостављајући једноставну једначину која одговара процесу адсорпције:



где је: *DMT* молекула диметоата у раствору (*aq*) или адсорбован (*ads*), а место адсорпције *C* на површини угљеника, константа дистрибуције (K_{dist}) је:

$$K_{\text{dist}} = \frac{q_e}{C_e} \quad (79)$$

На основу дискусије дате у [298], константа дистрибуције K_{dist} није бездимензионална. Избор стандардног стања за адсорбат у адсорбованом и слободном стању ће утицати на процењене термодинамичке параметре. Због тога су у рачуници коришћена стандардна стања предложена у литератури [298]. За адсорбовани слој, постављен је стандардни капацитет адсорпције на 1 mol kg^{-1} (q_θ) и стандардну концентрацију адсорбата од 1 mol dm^{-3} (C_θ). Затим су равнотежне константе (K^θ) процењене коришћењем овако дефинисаних стандардних стања (табела 25) како следи:

$$K_{\text{dist}} = \frac{q_e}{C_e} \times \frac{C_\theta}{q_\theta} \quad (80)$$

Такође, на основу израчунатог K^θ , израчуната је Гибсова слободна енергија (ΔG^θ) за адсорпцију као и у једначини 59.

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K \quad (81)$$

Табела 25. Термодинамички параметри, константе равнотеже (K^θ) и Гибсова слободна енергија адсорпције (ΔG^θ), одређена за дозе адсорбента од 10 mg cm^{-3} , 1 mg cm^{-3} и $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$.

Адсорбент	K^θ /бездимензионални			$\Delta G^\theta/\text{kJ mol}^{-1}$		
	10 mg cm^{-3}	1 mg cm^{-3}	$0,01 \text{ mg cm}^{-3}$	10 mg cm^{-3}	1 mg cm^{-3}	$0,01 \text{ mg cm}^{-3}$
<i>ACF</i>	$4,34 \times 10^4$	$1,35 \times 10^4$	$1,26 \times 10^4$	-26,5	-23,6	-23,4
<i>ACF_DAHF</i>	$2,37 \times 10^4$	$2,56 \times 10^3$	$4,04 \times 10^3$	-25,0	-19,4	-20,6
<i>ACF_AS</i>	$2,08 \times 10^3$	$5,61 \times 10^2$	$3,28 \times 10^3$	-18,9	-15,7	-20,1
<i>CF</i>	$3,76 \times 10^1$	$6,83 \times 10^1$	$4,73 \times 10^3$	-9,0	-10,5	-21,0
<i>ACF_CO2low</i>	$3,56 \times 10^4$	$5,95 \times 10^3$	$1,00 \times 10^4$	-26,0	-21,5	-22,8
<i>ACF_AS_H2O</i>	$7,13 \times 10^4$	$2,38 \times 10^4$	$7,18 \times 10^3$	-27,7	-25,0	-22,0
<i>CF_AS</i>	$3,18 \times 10^1$	$7,02 \times 10^1$	$3,34 \times 10^3$	-8,6	-10,5	-20,1
<i>CF_AS_600</i>	$7,42 \times 10^1$	$8,17 \times 10^1$	$9,22 \times 10^3$	-10,7	-10,9	-22,6
<i>ACF_AS_600</i>	$5,34 \times 10^1$	$9,89 \times 10^1$	$6,89 \times 10^3$	-9,9	-11,4	-21,9

Добијене вредности ΔG^θ (табела 25) указују на егзергони процес адсорпције са ΔG^θ у распону између $-26,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ и $-8,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Узорци су груписани у два кластера за дозу адсорбенса од 10 mg g^{-1} : оним са високим и са ниским S_{BET} . Међутим, груписање се смањује како се доза адсорбенса смањује. За узорке велике површине, ΔG^θ постаје позитивнији, док за узорке мале површине, ΔG^θ постаје негативнији са смањењем дозе адсорбенса. За $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ адсорбенса, сви ΔG^θ се крећу између $-23,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ и $-20,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Дакле, избор дозе

адсорбенса такође утиче на израчунате термодинамичке параметре. Међутим, опсег израчунатих ΔG^θ сугерише да у свим случајевима делује релативно слаба физисорпција, као и у другим студијама адсорпције за угљеничне адсорбенсе [298, 299].

4.4.3. Процена неуротоксичности раствора органо-тиофосфатних пестицида после контакта са угљеничним материјалима изведених из биомасе

Како би применљивост испитиваних угљеничних адсорбенаса била стављена у одговарајући контекст, анализирана је токсичност узорака пречишћене воде. Показано је да диметоат инхибира око 85% *AChE* у почетној концентрацији која је коришћена у експериментима ($5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$). Након третмана, тј. контакта почетног раствора са угљеничним материјалом концентрације 10 mg cm^{-3} , за четири активирани узорка инхибиција *AChE* је у потпуности отклоњена, док је за узорак *ACF_AS* преостала инхибиција ниска (табела 26). Остали узорци дали су прилично лоше резултате, а раствори диметоата који се њима третирају задржали су високу токсичност, али је она свакако мања него токсичност нетретираног раствора.

Табела 26. Инхибиција активности *AChE* у присуству диметоата након процеса адсорпције са дозама адсорбента од 10 mg cm^{-3} , 1 mg cm^{-3} и $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$, почетна инхибиција која потиче од $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ раствора диметоата је $85 \pm 2,6\%$.

Адсорбент	Инхибиција <i>AChE</i> /% од контроле		
	10 mg cm^{-3}	1 mg cm^{-3}	$0,01 \text{ mg cm}^{-3}$
<i>ACF</i>	0	$10,4 \pm 2,1$	$75,7 \pm 6,2$
<i>ACF_DaHP</i>	0	$44,3 \pm 3,6$	$78,8 \pm 6,0$
<i>ACF_AS</i>	$6,3 \pm 1,8$	$71,5 \pm 6,2$	$80,3 \pm 5,9$
<i>CF</i>	$75,0 \pm 6,2$	$81,2 \pm 5,8$	$81,9 \pm 5,7$
<i>ACF_CO₂low</i>	0	$24,1 \pm 1,9$	$77,3 \pm 6,1$
<i>ACF_AS_H₂O</i>	0	$5,3 \pm 1,8$	$74,2 \pm 6,2$
<i>CF_AS</i>	$76,2 \pm 6,1$	$81,2 \pm 5,8$	$80,6 \pm 5,9$
<i>CF_AS_600</i>	$68,2 \pm 6,2$	$80,9 \pm 5,8$	$81,5 \pm 5,8$
<i>ACF_AS_600</i>	$72,0 \pm 6,2$	$80,6 \pm 5,9$	$80,6 \pm 5,9$

У смислу редуковања токсичности, проценат апсорпције има већи утицај од капацитета адсорпције материјала. Наиме, како се доза адсорбенса смањује, смањује се и проценат адсорбованог ОФ пестицида, па раствори диметоата задржавају висок проценат почетне токсичности. Дакле, иако за дозу адсорбенса од $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ адсорпциони капацитети достижу веома високе вредности, они у пракси не значе много. За практичне примене у пречишћавању воде, много је релевантније прилагодити дозу адсорбенса на такав начин да постигне максимална адсорпција загађивача.

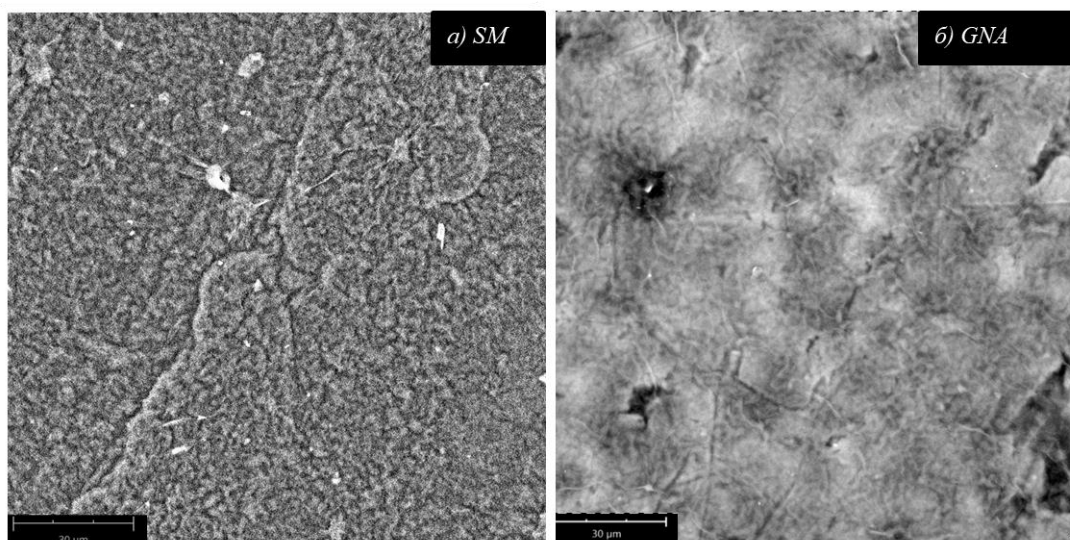
4.5. Уклањање органо-тиофосфатних пестицида из воде адсорпцијом на графен-оксиду

4.5.1. Карактеризација графен-оксида

Графен-оксиди произвођача „*Graphynea*“ (*GNA*) и „*Supermarket*“ (*SM*) окарактерисани су применом: *SEM*, *EDX*, Раманске спектроскопије и *FTIR*. На сајту произвођача доступни су резултати и *XPS* и *UV/VIS* анализа [150, 300].

4.5.1.1. *SEM* и *EDX* анализа

Морфологија испитиваних ГО истражена је помоћу скенирајућег електронског микроскопа. *SEM* микрографије оба проучавана ГО приказане су на слици 34. Са слике се може запазити да у оба случаја графен-оксид има слојевиту структуру са јако танким и хомогеним слојевима графена. Такви слојеви су делом преплетени, а делом континуални. Могуће је распознати ивице појединачних слојева, укључујући пукотине и набране делове.



Слика 34. *SEM* микрографије ГО: *SM* (а) и *GNA* (б).

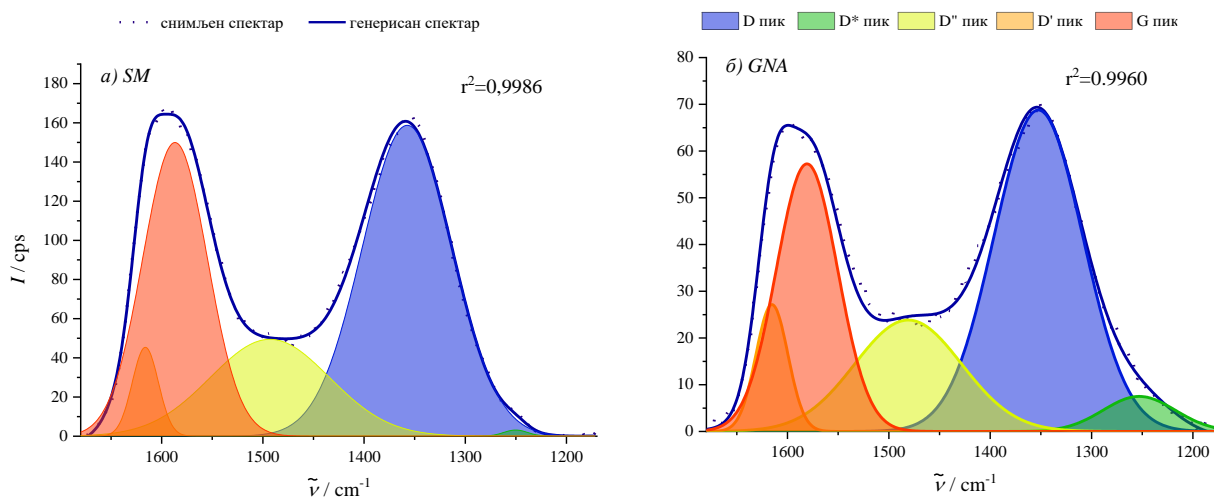
EDX анализа показује (табела 27) доминантно присуство угљеника, 52,17% (*SM*) и 64,69% (*GNA*) и кисеоника 29,88% (*SM*) и 19,24% (*GNA*) у оба узорка. Присуство алуминијума у великом проценту, сребра и бабра се објашњава природом носача за наношење узорка. Добијени резултати су, такође, указали и на присуство *N*, *Mg*, *SI* и *S* у траговима и приметно је да су ове нечистоће заступљеније у случају *SM*.

Табела 27. Хемијски састав угљеничних материјала изведених из биомасе одређен помоћу *EDX* анализе.

Адсорбент	Атомска концентрација/ат.%								
	Угљеник	Азот	Кисеоник	Магнезијум	Алуминијум	Силицијум	Сумпор	Бакар	Сребро
<i>SM</i>	52,17	1,59	29,88	-	13,69	1,91	0,06	0,31	0,06
<i>GNA</i>	64,69	-	19,24	0,66	14,88	-	0,17	-	0,10

4.5.1.2. Рамански спектри

На [слици 35](#) приказани су Рамански спектри испитиваних ГО. Као и у случају угљеничних криогелова и материјала изведених из биомасе, на оба спектра се уочавају два широка пика, *D* пик на око 1350 cm^{-1} и *G* пик на око 1600 cm^{-1} .



Слика 35. Рамански спектри ГО: *SM* (а) и *GNA* (б) [284, 285].

Вредности добијене поступком деконволуције ових пикова (центар, површина, амплитуда и ширина трака) приказане су у [табели 28](#). Из приказаних резултата видимо да је у случају оба ГО однос I_D/I_G већи од 1, то значи им структура није уређена. Такође, може се уочити да је *SM* уређенији од *GNA*.

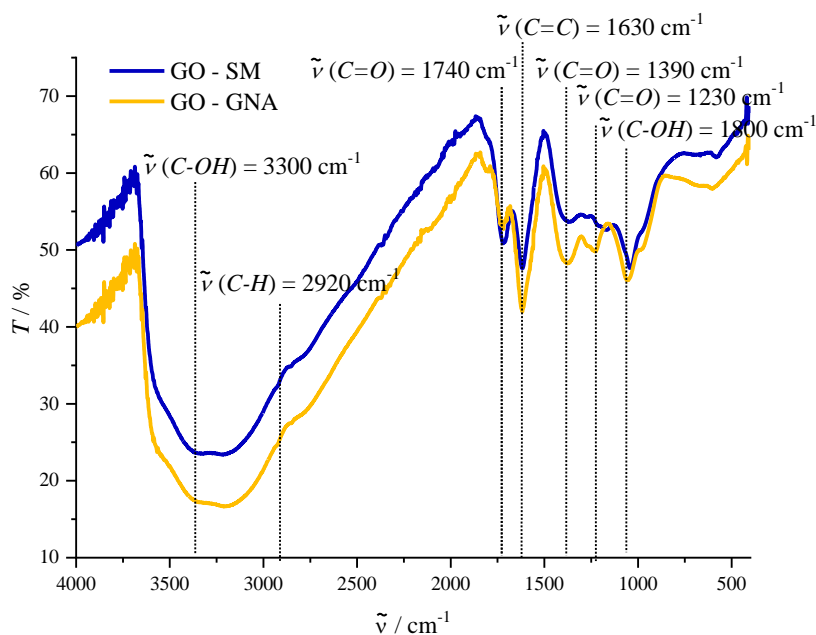
Табела 28. Параметри Раманских спектра за испитиване ГО.

Тип функције	<i>Gauss Amp</i>	<i>Gauss Amp</i>	<i>Gauss Area</i>	<i>Gauss Amp</i>	<i>Gauss Amp</i>	I_D/I_G	$I_D/I_{D'}$	
Ознака пика	<i>D*</i> (<i>D4</i>)	<i>D</i> (<i>D1</i>)	<i>D''</i> (<i>D3</i>)	<i>G</i>	<i>D'</i> (<i>D2</i>)			
Адсорбенс	Центар пика (cm^{-1})/Површина пика (%)							
<i>SM</i>	1250/0,2	1357/45,9	1493/18,9	1587/31,1	1616/3,8	1,48	12,1	
<i>GNA</i>	1253/4,0	1352/45,0	1481/18,7	1581/25,8	1615/6,4	1,74	7,0	

4.5.1.3. Инфрацрвени спектри са Фуријеовом трансформацијом

Из *FTIR* спектра узорка ГО ([слика 36](#)), може се видети да се траке у области таласних дужина од 2000 до 4000 cm^{-1} не разликују значајно у свом положају, док се значајније разлике могу уочити области од 1000 до 1700 cm^{-1} . Ови резултати су у складу са литературним подацима [301, 302]. Широка трака у области око 3300 cm^{-1} може се приписати вибрацијама истежања хидроксилне групе ($C-O-H$). На око 2920 cm^{-1} јављају се $C-H$ вибрације истежања, код којих је угљеник sp^3 хибридозован, а које услед велике ширине траке која потиче од хидроксилне групе нису изражене. Остале вибрационе траке могу се приписати вибрацијама кисеоничних функционалних група на површини ГО. На вредности таласног броја 1740 cm^{-1} у случају оба узорка ГО се уочава трака која потиче од вибрације карбонилне групе ($C=O$) и примећују се мале разлике. Приметне разлике ова два узорка се уочавају на таласном броју 1630 cm^{-1} , што указује на већи број $C=C$ веза, код узорка *GNA*. Највећа разлика у спектрима се примећује на вредностима 1390 cm^{-1} и 1230 cm^{-1} које су приписане вибрацијама $-C=O$ и карбоксилне групе. Ове траке су изражене у случају *GNA*, док су једва приметне у случају *SM*. $C-OH$ вибрације јављају се и на око 1080 cm^{-1} . Може се закључити да *FTIR* спектри указују да

адсорбенси имају већи број интрамолекуларних интеракција, највероватније због присуства кисеоничних функционалних група.



Слика 36. FTIR спектри испитиваних ГО.

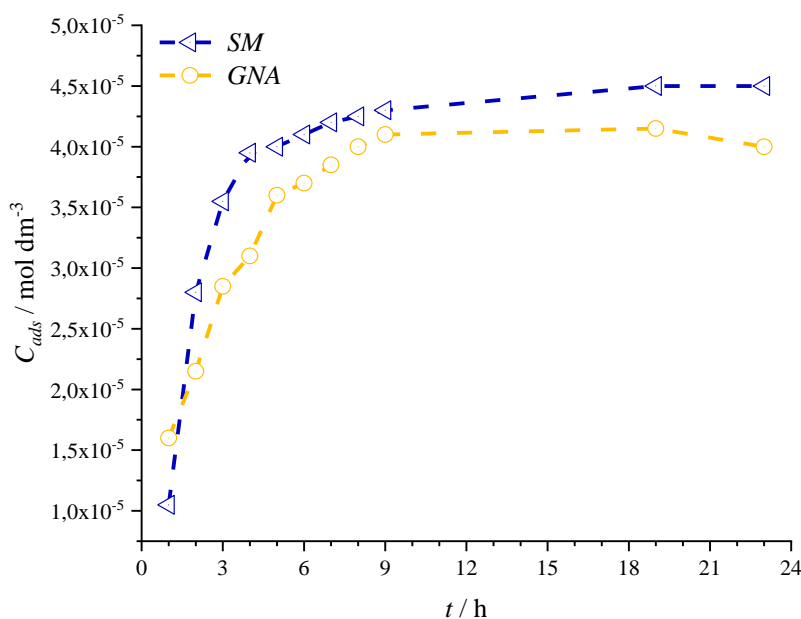
4.5.2. Испитивање параметара адсорпционог процеса

Адсорпција диметоата на одабраним ГО праћена је у стационарним условима, на температури од 25 °C, 30 °C и 35 °C. Разблаживањем суспензије адсорбенса почетне концентрације 4 mg cm^{-3} у 10 % етанолу (*EtOH*) направљене су радне суспензије концентрације $0,02 \text{ mg cm}^{-3}$ и $0,10 \text{ mg cm}^{-3}$. Од ОФ пестицида почетне концентрације $1 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ у води добијени су радни раствори концентрације од $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ до $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Тако добијене суспензије и раствори помешани су у односу 1:1, при чему су додатно два пута разблажени до финалних концентрација адсорбенса од $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ и $0,05 \text{ mg cm}^{-3}$ и ОФ пестицида у распону од $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ до $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Затим су остављене у шејкеру у временском распону од 1 до 24 h да се термостатирају на испитиваним температурама. Након истека времена инкубације, суспензије су центрифугиране, супернатанти су филтрирани и припремљени за хроматографску анализу.

За обраду резултата који приказују зависност адсорбоване концентрације диметоата на адсорбентима ГО коришћене су стандардне методе које описују адсорпцију компоненте из раствора на чврсту површину. Концентрација ОФ пестицида у супернатанту одређивана је хроматографски. С обзиром на то да је диметоат адсорбован на оба материјала у стационарним условима, а време инкубације је било од 1 до 24 h, може се сматрати да су концентрације ОФ пестицида одређене у декантованом раствору равнотежне. Експерименте под динамичким условима није било могуће извести са ГО због великог отпора при филтрирању.

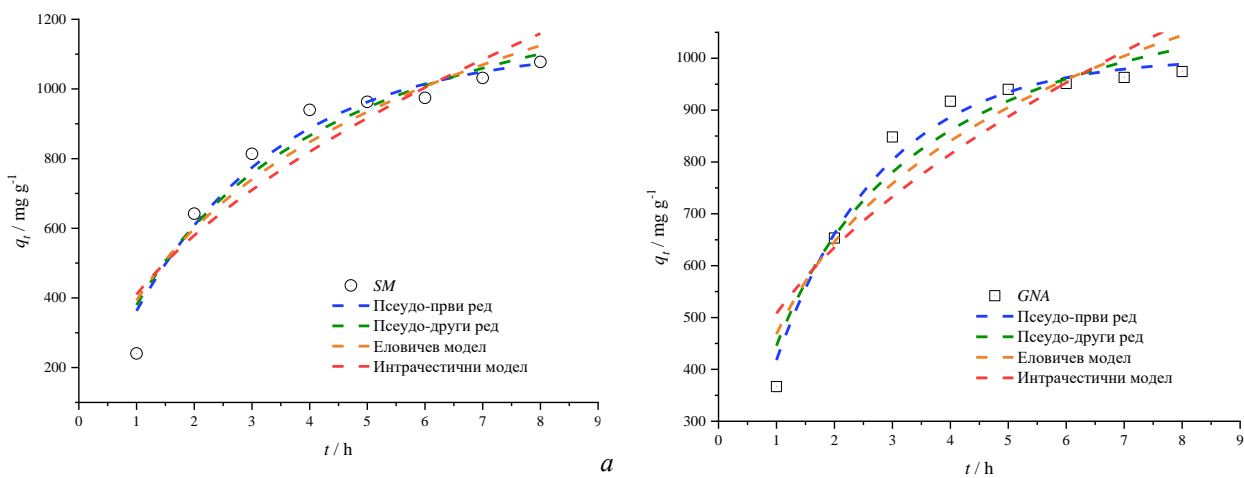
4.5.2.1. Одређивање времена потребног за успостављање равнотеже

На [слици 37](#) је приказана зависност концентрације адсорбованог диметоата почетне концентрације $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ од времена контакта са адсорбентом концентрације $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ на температури $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Из графика се може закључити да се код *SM* максимум достиже после 6 h, а код *GNA* после 5 h. Ефикасност на максимуму је готово једнака за оба материјала, а у случају *GNA* касније незнатно опада. Иако *SM* достиже максимум спорије, то је бољи избор за уклањање диметоата из воде, јер је адсорпција стабилна у дужем временском интервалу.



Слика 37. Зависност концентрације адсорбованог диметоата од времена у равнотежавању на $25 \text{ }^\circ\text{C}$ за почетне концентрације $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ОФ пестицида и адсорбенса $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ ГО.

Како би се одредили кинетички параметри адсорпције диметоата на ГО, резултати су фитовани са кинетичким моделима псеудо-првог и псеудо-другог реда, као и Еловичевим и интрачестичним моделом. Резултати су приказани на [слици 38](#) и у [табели 29](#).



Слика 38. Графички приказ кинетичких модела за адсорпцију $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ диметоата на $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ ГО: *SM* (а) и *GNA* (б).

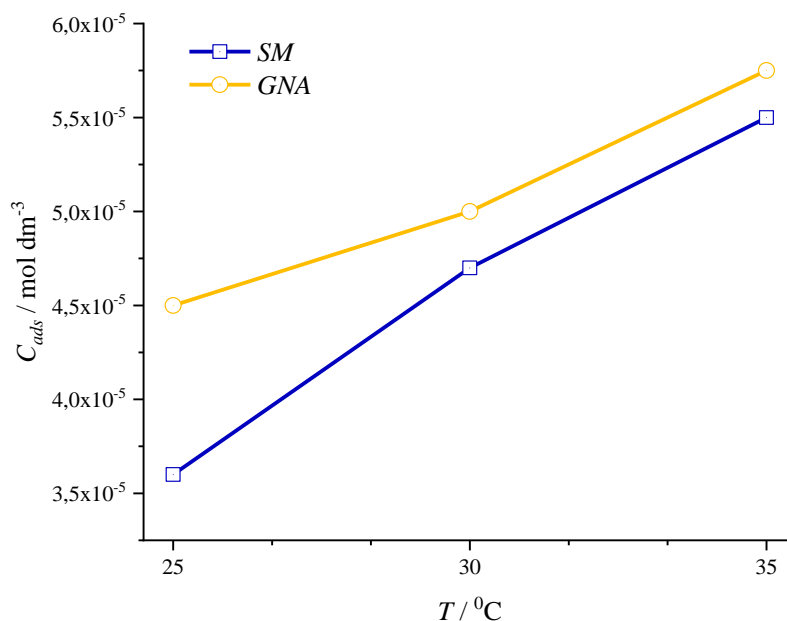
Из приказаних резултата се види да у оба случаја вредности најбоље фитују са кинетичким моделом псеудо-првог реда и да се капацитети не разликују много за *SM* и *GNA*. Такође се може приметити да је капацитет *SM* за адсорпцију диметоата незнатно већи у односу на *GNA*, али да је константа брзине адсорпције већа за *GNA*. То практично значи да је адсорпција диметоата на *GNA* бржи процес у односу на адсорпцију на *SM*, али да материјал *SM* има већи капацитет за испитивани ОФ пестицид. Када би покушали да одредимо који ГО је ефикаснији као адсорбенс за диметоат, морали би узети у обзир да ли је важнија брзина процеса или максимални капацитет материјала и одабрати у складу са тим. Из параметара добијених из Еловичевог модела, види се да су већи за *GNA* у односу на *SM*, што значи да су адсорпција и десорпција на диметоат на овом материјалу брже. Ово је у складу са параметрима добијеним из модела псеудо-првог реда. Из параметара добијених из интрачестичним моделом види се да је C_i веће код *GNA*, што указује да је већи и ефекат граничног слоја односно већи је утицај површинске адсорпције у контролисању брзине процеса, код *SM* је приближно 0. Адсорпциони процес се не покорава моделу интрачестичне дифузије, односно одговарају различитим механизмима који контролишу процес адсорпције.

Табела 29. Кинетички параметри за адсорпцију $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ диметоата на $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ ГО.

Параметар/адсорбенс	<i>SM</i>	<i>GNA</i>
Псеудо-први ред		
$q_e/\text{mg g}^{-1}$	1122,05	1002,05
k_1/min^{-1}	0,39	0,5000
χ^2	3724,09	1040,79
R^2	0,951	0,977
Псеудо-други ред		
$q_e/\text{mg g}^{-1}$	1510,53	1248,37
$k_2/\text{mg min}^{-1} \text{ g}^{-1}$	0,0002	0,00045
χ^2	5329,53	2917,72
R^2	0,93	0,936
Еловичев модел		
$\alpha/\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	624,99	1096,86
$\beta/\text{g mg}^{-1}$	0,0022	0,0032
χ^2	7386,14	5350,04
R^2	0,903	0,882
Интрачестични модел		
$C_i/\text{mg g}^{-1}$	$1,0061 \times 10^{-13}$	200,9967
$k_{id}/\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	409,8652	307,0144
χ^2	11708,1082	9722,6522
R^2	0,84686	0,7866

4.5.2.2. Утицај температуре на параметре адсорпције

На [слици 39](#) је приказана зависност концентрације адсорбованог диметоата од температуре на којој се дешава адсорпција, за почетну концентрацију ОФ пестицида $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ и концентрацију адсорбенса $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ и време у равнотеживања 19 h.



Слика 39. Зависност концентрације адсорбованог диметоата од температуре за почетне концентрације $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ОФ пестицида и адсорбенса $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ ГО.

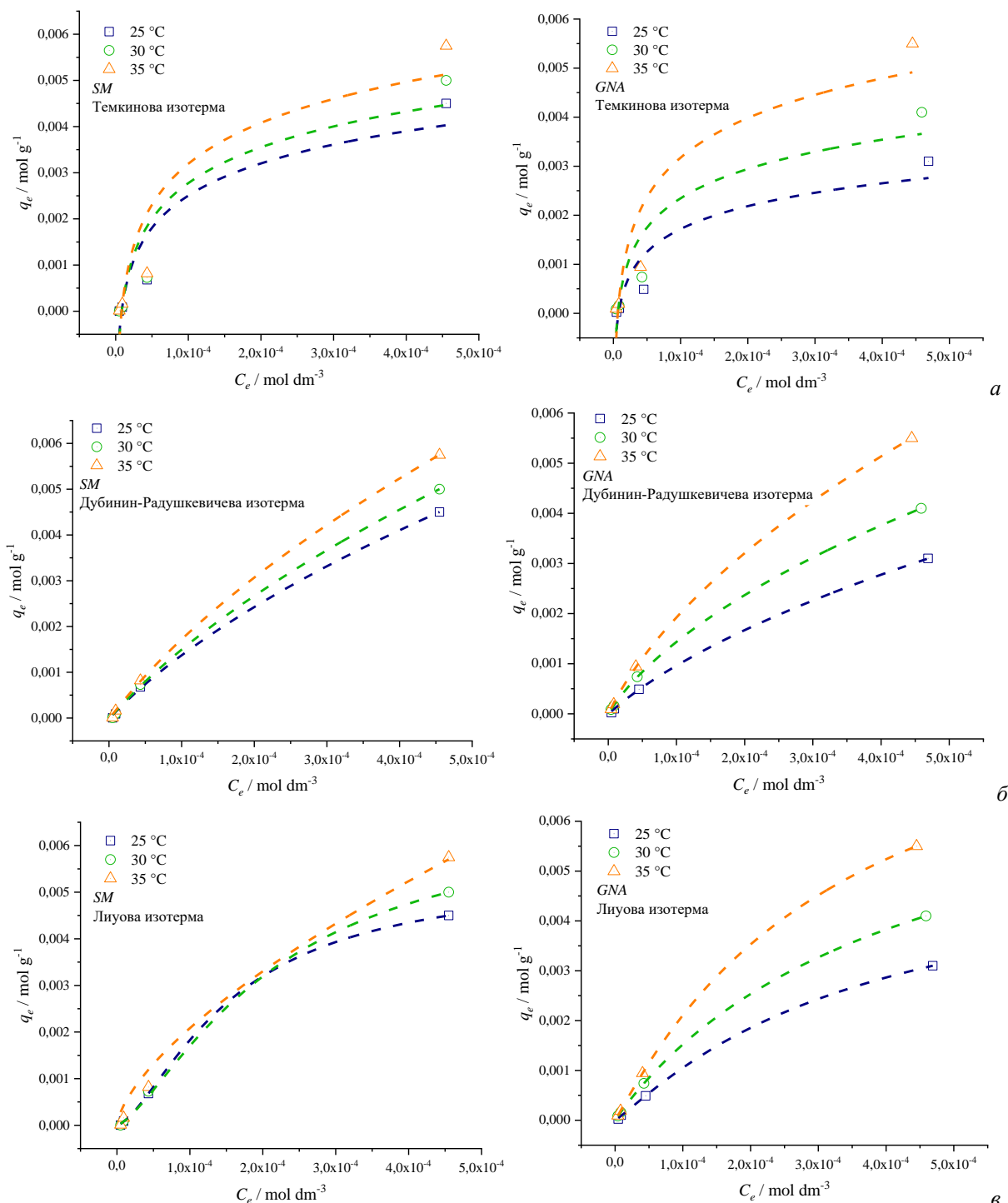
Утицај температуре на адсорпцију ОФ пестицида је анализиран у температурном опсегу од 25 до 35 °C. Резултати су приказани на [слици 40](#) и приказани у [табели 30](#).

Табела 30. Параметри адсорпционих изотермних модела за адсорпцију ОФ пестицида на ГО, добијени фитовањем експерименталних података.

	SM			GNA		
T/K	298,15	303,15	308,15	298,15	303,15	308,15
Лиуова изотерма						
$q_{max}/\text{mol g}^{-1}$	0,0054	0,0060	0,0086	0,0054	0,0081	0,0096
$K_g/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	6419,43	6265,49	3838,80	2789,15	2229,30	2992,07
n	0,6628	0,6600	0,7989	0,9003	1,0241	0,9537
$\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	-31,6879	-32,1581	-31,4334	-29,6216	-29,5536	-30,7950
$\chi^2 \times 10^{10}$	9,8399	10,9117	33,7832	5,4409	3,1663	0,0007
R^2	0,9998	0,9998	0,9996	0,9998	0,9999	1
Темкинова изотерма						
$K_T/\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$	0,5260	0,5225	0,5306	0,5637	0,6650	0,6650
$bT/\text{J g mol}^{-1} \text{ mg}^{-1} \times 10^9$	4,4047	4,8844	5,5822	2,9319	3,7571	5,1025
$\chi^2 \times 10^7$	7,2491	9,2296	12,5236	3,6190	5,9623	10,7734
R^2	0,8421	0,83765	0,83225	0,83055	0,83622	0,83735
Дубинин-Радушкевичева изотерма						
$q_{DR}/\text{mol g}^{-1}$	0,07042	0,08178	0,09378	0,0433	0,04562	0,06559
$K_{DR}/\text{mol}^2 \text{ J}^{-2} \times 10^9$	7,56416	7,68599	7,67892	7,31035	6,64264	6,77836
$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	8,130264	8,065571	8,069283	8,270198	8,675902	8,588606
$\chi^2 \times 10^9$	3,8445	4,1127	2,6776	0,3579	0,1148	0,5383
R^2	0,9992	0,9993	0,9996	0,9998	0,9999	0,9999

Из графика се може закључити да концентрација адсорбованог диметоата расте са температуром, на сваких 5 °C око $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, што износи 1 до 2 % почетне концентрације. То указује да је процес адсорпције диметоата на оба ГО ендотерман. Иако концентрација

диметоата адсорбована на повишеној температури није занемарљива у смислу заштите животне средине, економски аспект процеса мора се размотрити у пракси. Загревање повећава цену процеса, а разлика која се постиже није велика, поготово код *SM*, који је бољи адсорбенс.



Слика 40. Зависност адсорпционог капацитета од равнотежне концентрације диметоата, фитована једначином Темпкина (а), Дубинин – Радушкевича (б) и Лиа (в) за $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ *SM* (десно) и *GNA* (лево) на 25, 30 и 35 °С.

Из резултата приказаних у [табели 30](#) види се да се параметри добијени из Лиуове изотерме не мењају значајно са температуром, као и да се не разликују пуно за *SM* и *GNA*. Са друге стране, константа изведена из Темкинове изотерме која је у вези са енергијом адсорпције система, b_T , расте са порастом температуре у случају оба ГО. То значи да је адсорпција диметоата на оба испитивана ГО лакша на вишим температурама. Енергија адсорпције

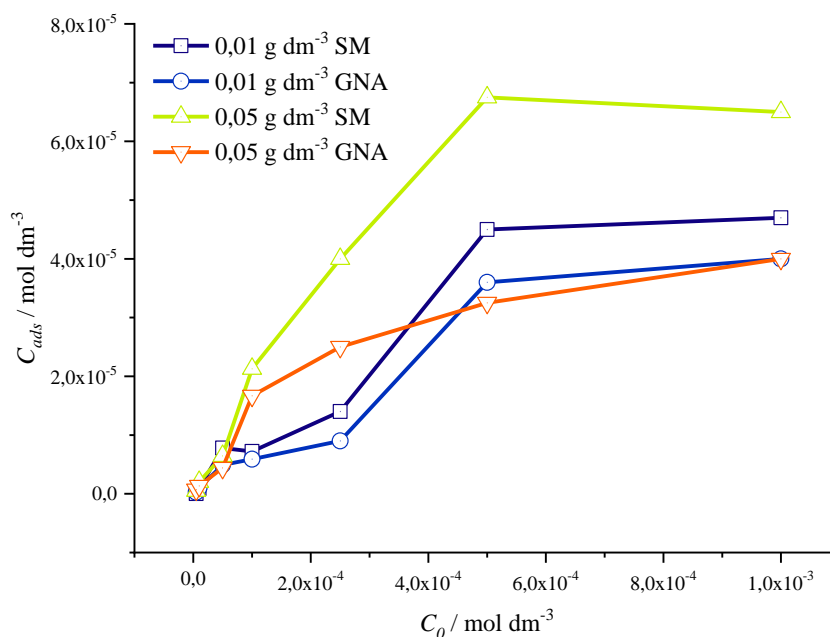
израчуната из Дубинин-Радушкевичеве изотерме не мења се значајно са температуром и има вредности веће од 8 kJ mol^{-1} , што указује да је у питању хемисорпција.

4.5.2.3. Утицај почетне концентрације органо-тиофосфатних пестициди и концентрације графен-оксида на параметре адсорпције

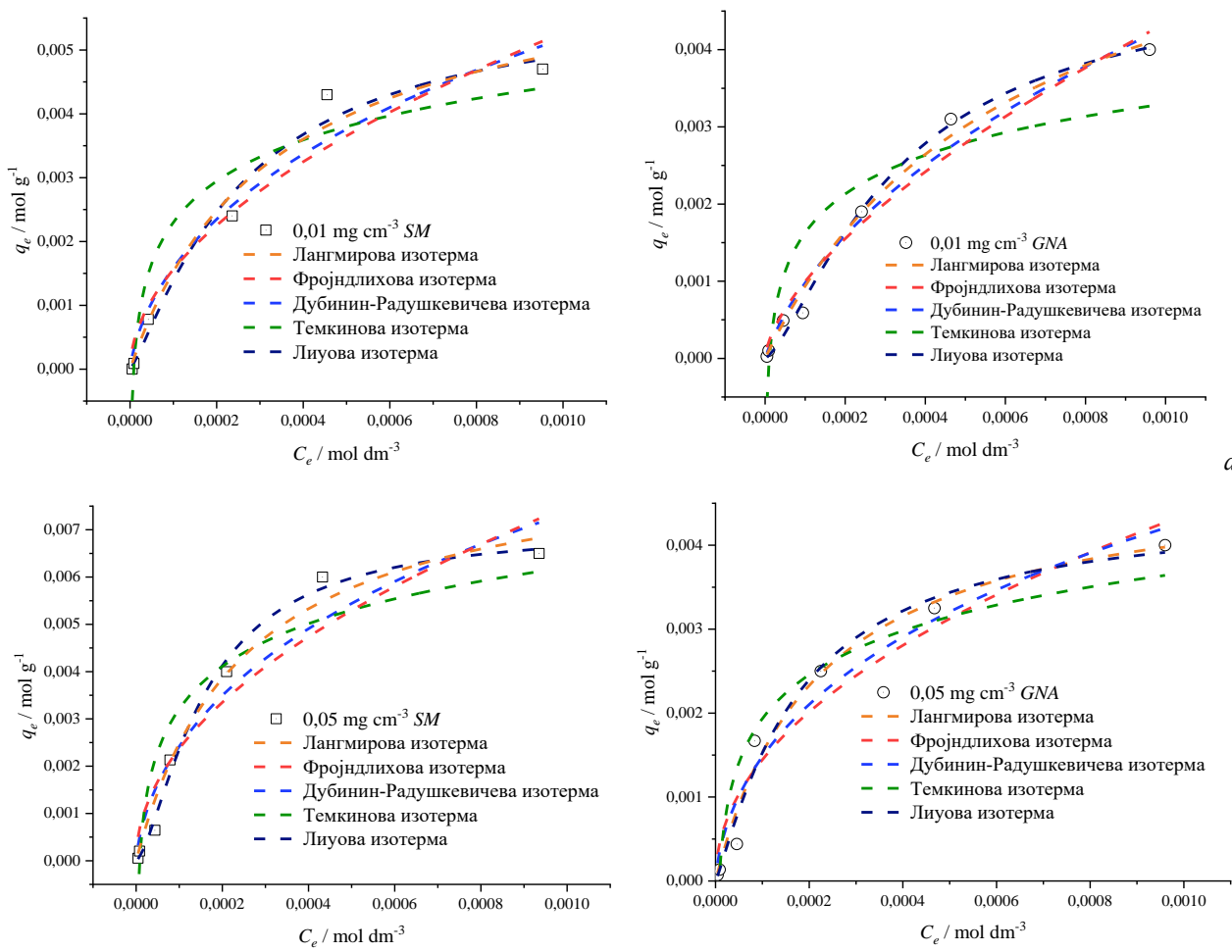
Адсорпција диметоата на ГО је испитивана у условима константне концентрације адсорбенса $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ и $0,05 \text{ mg cm}^{-3}$, док се концентрација адсорбата мењала у опсегу од $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ до $5,00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. На [слици 41](#) је приказана зависност концентрације адсорбованог диметоата од равнотежне концентрације диметоата у раствору у присуству $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ и $0,05 \text{ mg cm}^{-3}$ ГО. Из приказаних резултата се може закључити да *SM* боље адсорбује диметоат од *GNA*. Утицај масене концентрације адсорбенса на адсорпцију је следећи: *GNA* у концентрацијама $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ и $0,05 \text{ mg cm}^{-3}$ једнако адсорбује концентрације ОФ пестицида од $4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ до $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, док *SM* боље адсорбује диметоат када је додат у смешу у концентрацији $0,05 \text{ mg cm}^{-3}$ него $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$.

Добијени резултати интерпретирани су применом Лангмирове, Фројндлихове, Дубинин – Радушкевичеве, Лиуове и Темпкинове изотерме за адсорпцију диметоата на $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ и $0,05 \text{ mg cm}^{-3}$ ГО и приказани на [слици 42](#).

У [табели 31](#) дати су параметри адсорпционих изотерми диметоата на *SM* и *GNA* концентрација $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ и $0,05 \text{ mg cm}^{-3}$ добијени анализом Лангмировим, Фројндлиховим, Лиуовим, Дубинин-Радушкевичевим и Темпкиновим моделом.



Слика 41. Зависност адсорбоване од равнотежне концентрације ОФ пестицида у раствору у присуству $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ и $0,05 \text{ mg cm}^{-3}$ ГО.



Слика 42. Зависност адсорпционог капацитета од равнотежне концентрације диметоата, фитована Лангмировом, Фројндлиховом, Дубинин – Радушкевичевом, Лиуовом и Темпкиновом једначином за $0,01 \text{ mg cm}^{-3}$ (а) и $0,05 \text{ mg cm}^{-3}$ (б) *SM* (десно) и *GNA* (лево) на 25, 30 и 35 °C.

Из приказаних резултата видимо да је целокупно уклапање експерименталних података са моделима изотерми прилично добро (високи R^2) у готово свим случајевима. Најбоље је слагање резултата са Лангмировом изотермом. То нас доводи до закључка да је у питању монослојна адсорпција, али да не испуњава строге захтеве Лангмировог модела, с обзиром да је слагање добро и са Фројндлиховим моделом. Разлог је постојање различитих функционалних група кисеоника на адсорбенским површинама што резултира локалним структурним нехомогеностима и променом снаге интеракције ОФ пестицида са површином адсорбенса. Штавише, интеракције између молекула адсорбата не могу бити искључене за диметоат. Као и у случају адсорпционих капацитета рачунатих из кинетичких модела, види се да оба проучавана ГО имају сличне вредности овог параметра. За разлику од капацитета, афинитет *SM* је већи за диметоат у односу на афинитет *GNA*. Из табеле се такође може закључити да је адсорпција диметоата на оба испитивана ГО фаворизована, јер је n већи од 1 у свим случајевима. Енергија адорпције система (b_T) је већа код *SM*, што значи да се диметоат лакше адсорбује на овај ГО. Вредности енергије адсорпције указују да је реч о хемисорпцији у свим испитиваним случајевима. Ово је у складу са добрим слагањем са Лангмировом изотермом, као и са резултатима испитивања утицаја температуре на процес адсорпције диметоата на ГО, који се показао као ендотермни.

Табела 31. Параметри адсорпционих изотермних модела за адсорпцију ОФ пестицида на ГО, добијени фитовањем експерименталних података.

Параметар/адсорбенс	0,01 mg cm ⁻³	0,01 mg cm ⁻³	0,05 mg cm ⁻³	0,05 mg cm ⁻³
	SM	GNA	SM	GNA
Лангмирова изотерма				
$q_{max}/\text{mg g}^{-1}$	1510,82	1545,21	1983,1	1121,08
$K_L/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$	3010,87	1614,72	4016,04	4547,47
$\chi^2 \times 10^7$	1,0186	0,2923	1,6038	0,5529
R^2	0,9767	0,9883	0,9785	0,979
Фројндлихова изотерма				
n	1,89351	1,5635	1,0029	2,0854
$K_F/\text{mol g}^{-1}(\text{mol}^{-1} \text{dm}^{-3})^n$	0,2024	0,3603	0,2354	0,1196
$\chi^2 \times 10^7$	2,85329	0,8906	6,5782	1,6871
R^2	0,9347	0,9642	0,9118	0,9326
Лиуова изотерма				
$q_{max}/\text{mol g}^{-1}$	0,00584	0,00496	0,00707	0,00477
$K_g/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$	3858,94	2992,33	6278,56	5672,76
n	0,81757	0,71899	0,67216	0,86483
$\chi^2 \times 10^8$	12,1190	1,74984	7,34057	6,4329
R^2	0,9723	0,9930	0,9902	0,9743
Темкинова изотерма				
$K_T/\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	0,5122	0,4112	0,5156	0,5652
$b_T/\text{J g mol}^{-1} \text{mg}^{-1} \times 10^9$	4,0698	3,1641	5,7232	3,2922
$\chi^2 \times 10^7$	4,2187	5,0352	9,2262	2,4969
R^2	0,9035	0,7977	0,8763	0,9003
Дубинин-Радушкевичева изотерма				
$q_{DR}/\text{mol g}^{-1}$	0,0237	0,0287	0,0308	0,0167
$K_{DR}/\text{mol}^2 \text{J}^{-2} \times 10^9$	5,1878	6,4898	4,8848	4,6512
$E/\text{kJ mol}^{-1}$	9,8173	8,7775	10,1172	10,3682
$\chi^2 \times 10^7$	1,9695	0,5903	4,6228	1,1570
R^2	0,9549	0,9763	0,9380	0,9538

4.5.3. Процена неуротоксичности раствора органо-тиофосфатних пестицида после контакта са графен-оксидима

Као и у случају осталих адсорбенаса, анализирана је токсичност узорака пре и после адсорпције. Резултати су приказани у [табели 32](#). Видимо да се токсичност смањује после контакта са ГО у свим испитиваним случајевима. Разлог је то што се концентрација диметоата после адсорпције смањила, али ови резултати показују и да није дошло до формирања токсичнијих производа при контакту диметоата и ГО.

Табела 32. AChE инхибиција раствором диметоата различитих концентрација пре и након адсорпције на ГО у дозама од 0,01 mg cm⁻³.

Адсорбенс	Инхибиција AChE/% од контроле		
	10 ⁻³ mol dm ⁻³	10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	10 ⁻⁵ mol dm ⁻³
диметоат	46	12	6
SM	28	7	0
GNA	29	8	0

4.6. Упоредна анализа адсорпционих карактеристика угљеничних материјала

Како би се одабрао најпогоднији материјал за уклањање испитиваних ОФ пестицида из воде путем адсорпције, упоређене су ефикасности тестираних адсорбенаса. Резултати су обједињени у [табелама 33](#) за стационарне и [34](#) за динамичке услове.

Табела 33. Ефикасност адсорпције (mg адсорбованог ОФ пестицида по g адсорбенаса) диметоата, малатиона и хлорпирифоса (почетна концентрација $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) у стационарним условима.

Адсорбенс	Ефикасност адсорпције (mg адсорбованог ОФ пестицида/g адсорбенаса)			
	диметоат	малатион	хлорпирифос	
<i>CCN 0</i>	7,57	4,56	0	
<i>CCN2 %</i>	7,57	4,56	2,17	
<i>CCN4 %</i>	7,57	4,56	1,82	
<i>CCN6 %</i>	7,57	4,56	4,21	
<i>CCN8 %</i>	7,57	4,56	1,86	
<i>CCN10 %</i>	7,57	4,56	0	
<i>10 mg cm⁻³</i>	<i>ACF</i>	11,44	-	
	<i>ACF_DAHP</i>	11,41	-	
	<i>ACF_AS</i>	10,94	-	
	<i>CF</i>	3,13	-	
	<i>ACF_CO₂low</i>	11,43	-	
	<i>ACF_AS_H₂O</i>	11,45	-	
	<i>CF_AS</i>	2,76	-	
	<i>CF_AS_600</i>	3,99	-	
	<i>ACF_AS_600</i>	2,83	-	
	<i>SM</i>	2063,34	-	0
	<i>GNA</i>	2063,34	-	0
	<i>ACF</i>	1283,86	-	-
	<i>0,01 mg cm⁻³</i>	<i>ACF_DAHP</i>	444,76	-
<i>ACF_AS</i>		364,52	-	
<i>CF</i>		518,13	-	
<i>ACF_CO₂low</i>		1045,43	-	
<i>ACF_AS_H₂O</i>		768,02	-	
<i>CF_AS</i>		370,25	-	
<i>CF_AS_600</i>		739,36	-	
<i>ACF_AS_600</i>		432,16	-	

Из [табела 33](#) и [34](#) види се да су сви тестирани материјали способни да адсорбују диметоат у концентрацијама које су релевантне са аспекта заштите животне средине под свим испитиваним условима. Поред диметоата, криогелови су се показали као веома ефикасни и за уклањање малатиона. Са друге стране, уклањање ароматичног хлорпирифоса изразито зависи од избора материјала и експерименталних услова, што се може приметити из приказаних резултата.

У динамичким условима ([табела 34](#)) ефикасност адсорпције диметоата на угљеничне криогелове и материјале изведене из биомасе је мања у односу на стационарне услове. Та разлика је незнатна за материјале који су овај пестицид добро адсорбовали (криогелови и угљенични материјали изведени из биомасе активирани на вишој температури), док су материјали са лошијим перформансама под динамичким условима показали изразито ниске ефикасности. У случају малатиона и хлорпирифоса, адсорпција под динамичким условима је много ефикаснија у односу на стационарне, што је већ дискутовано у поглављу [4.3.2](#). Стога ови материјали имају потенцијал да се успешно користе за израду филтера за пречишћавање отпадних вода. Ефикасност адсорпције ОФ пестицида на ГО није било могуће испитати у динамичким условима на исти начин као остале материјале због високог отпора који се јављао при филтрирању узорака.

Угљенични материјали изведени из биомасе активирани на високим температурама, поред велике ефикасности, имају предност у односу на остале тестиране адсорбенте јер су лаки за руковање, њихова синтеза је једноставна и нису токсични. Такође, то што су добијени из биомасе у складу је са принципима зелене хемије и циркуларне економије. Узевши у обзир све приказано, угљенични материјали изведени из биомасе активирани на високим температурама показали су се као најбољи избор за уклањање ОФ пестицида.

Табела 34. Ефикасност адсорпције (mg адсорбованог ОФ пестицида по g адсорбента) диметоата, малатиона и хлорпирифоса (почетна концентрација $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) на угљеничним криогеловима допираним азотом и угљеничним материјалима изведених из биомасе (10 mg) у динамичким условима.

Адсорбент	Ефикасност адсорпције (mg адсорбованог ОФ пестицида/g адсорбента)		
	диметоат	малатион	хлорпирифос
<i>CCN 0</i>	3,21	15,82	17,53
<i>CCN2 %</i>	4,88	15,49	17,53
<i>CCN4 %</i>	6,08	16,52	17,53
<i>CCN6 %</i>	6,28	15,92	17,53
<i>CCN8 %</i>	5,50	14,54	17,53
<i>CCN10 %</i>	6,35	13,54	17,53
<i>ACF</i>	11,3	-	-
<i>ACF DAHP</i>	11,31	-	-
<i>ACF AS</i>	3,11	-	-
<i>CF</i>	1,72	-	-
<i>ACF CO₂low</i>	11,20	-	-
<i>ACF AS H₂O</i>	11,45	-	-
<i>CF AS</i>	1,23	-	-
<i>CF AS 600</i>	1,31	-	-
<i>ACF AS 600</i>	1,42	-	-

5. ЗАКЉУЧАК

У оквиру ове докторске дисертације испитан је утицај структуре одабраних угљеничних материјала и ОФ пестицида на ефикасност адсорпције у води. Такође, предложене методе за пречишћавање воде загађене ОФ пестицидима упоређене су, а најефикаснији адсорбенс за уклањање ОФ пестицида издвојен, са идејом да се омогући његова имплементација у комерцијалне производе.

Најпре је испитана стабилност ОФ пестицида (диметоата, малатиона и хлорприфоса) на различитим pH вредностима раствора и температурама. Утврђено је да су сви коришћени ОФ пестициди стабилни на pH нижим од 7, док им стабилност опада у базној средини и са порастом температуре. Материјали примењени као адсорбенси детаљно су окарактерисани применом *SEM*, Раманске спектроскопије, *FTIR*, уз помоћ *XPS*, као и *BET* анализом површине материјала. Затим су ОФ пестициди уклоњени из воде путем адсорпције на угљеничне криогелове са различитим садржајем азота, угљеничне материјале изведене из биомасе и комерцијалне ГО различитих произвођача. Испитан је утицај температуре и времена контакта адсорбенса и ОФ пестицида, у стационарним и динамичким условима. Добијени резултати обрађени су различитим кинетичким моделима (псеудо првог реда, псеудо другог реда, Еловичевог и међучестичне дифузије), као и модела изотерми (Лангмирове, Фројнлидхове, Дубинин-Радушкевичеве, Темкинове и Лиуове) из којих су одређени карактеристични параметри адсорпције. Одређени су оптимални услови за уклањање ОФ пестицида из воде за сваку групу испитиваних материјала.

Утврђено је да су угљенични криогелови који су коришћени као адсорбенси мезопорозни материјали са пречницима пора између 3 и 13 nm, као и да допирање азотом није значајно утицало на порозност и морфологију узорка. Такође је утврђено да су ови материјали неуређене структуре. Површине испитиваних криогелова су у распону од 586 до 628 m^2g^{-1} . Анализа хемијског састава испитиваних криогелова показала је да се садржај угљеника креће између 96,74 и 98,19 %, азота од 0,24 до 1 %, а кисеоника од 1,42 до 5,08 %. Кад је реч о адсорпцији ОФ пестицида на криогелове, показано је да се алифатични диметоат и малатион концентрације $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ успешно адсорбују на ове материјале независно од садржаја азота у стационарним и динамичким условима. Са друге стране, ароматични хлорприфос није могао бити адсорбован при стационарним условима, али при динамичким јесте и то у потпуности, у испитиваној концентрацији од $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Адсорпциони капацитети криогелова за тестиране ОФ пестициде крећу се у опсегу од 0 до 7,57 mg адсорбованог ОФ пестицида по граму адсорбенса у стационарним условима, а од 3,21 до 17,73 mg за динамичке услове.

Угљенични материјали изведени из биомасе задржали су структуру и храпавост свог прекурсора, вискозних влакана. Анализа елементарног састава показала је присуство угљеника (80,14 – 90,87 %), кисеоника (6,36 – 14,61 %), азота (1,62 – 7,33 %), фосфора (0,01 – 1,61 %), а у неким случајевима и мале количине натријума (0,67 – 1,25 %). Површине испитиваних материјала кретале су се од 264 до 2833 m^2g^{-1} , у зависности од начина импрегнације и активације. Површине преко 1000 m^2g^{-1} имају узорци који су активирани на вишим температурама. Укупна запремина пора генерално је добро корелисана са поршинама за све узорке. Пречник пора углавном износи од 1 до 4 nm, што значи да су ови материјали мезопорозни. Анализа Раманских спектра показала је да су сви материјали из ове групе неуређени, слично криогеловима. Резултати испитивања адсорпције диметоата на материјале из ове групе показало је да бољи резултат дају материјали са већим површинама, тј. они који су активирани на високим температурама. Капацитети адсорпције за велике концентрације адсорбенса су скромни (око 15 $mg g^{-1}$), али расту са смањењем количине материјала и достижу од 100 до 200 $mg g^{-1}$ у стационарним условима. Под динамичким условима, капацитети су нижи.

Два комерцијална ГО испитана у оквиру ове дисертације показала су хомогену порозну структуру, која није уређена. Елементарни састав им се разликује, па *SM* поседује чак 29,88 % кисеоника, док *GNA* има 19,24 %. Сходно томе, *GNA* има већи садржај угљеника (64,69 %) у односу на *SM* (52,17 %). Испитивање адсорпције диметоата на ГО показало је да се равнотежа достиже после 5 до 6 h, као и да се процес поковава кинетичком моделу псеудо-првог реда. Вредност константе брзине је већа код *GNA* ($0,50 \text{ min}^{-1}$) у односу на *SM* ($0,39 \text{ min}^{-1}$), што значи да је адсорпција диметоата на овај ГО бржа. Испитивање адсорпције на различитим температурама показало је да је процес у оба случаја ендотерман, а одређени параметри указују на хемисорпцију. Капацитети адсорпције оба ГО одређени при изузетно ниским концентрацијама адсорбенса ($0,01 \text{ mg cm}^{-3}$) су око 1500 mg g^{-1} .

Сви испитивани материјали успешно су примењени у реалним узорцима воде, при чему је утицај матрикса био занемарљив. Такође, испитивање неуротоксичности показало је да долази до њеног опадања после третмана ОФ пестицида угљеничним материјалима у свим тестираним случајевима, што указује да нема формирања штетних производа

Поређењем свих добијених резултата за три групе адсорбенса утврђено је да угљенични материјали изведени из биомасе активирани на високим температурама, поред велике ефикасности, имају предност у односу на остале тестиране адсорбенте јер су лаки за руковање, њихова синтеза је једноставна и нису токични. Такође, то што су добијени из биомасе у складу је са принципима зелене хемије и циркуларне економије. Узевши у обзир све приказано, угљенични материјали изведени из биомасе активирани на високим температурама показали су се као најбољи избор за уклањање ОФ пестицида.

6. РЕФЕРЕНЦЕ

- [1] A.K. Greaves, R.J. Letcher, A Review of Organophosphate Esters in the Environment from Biological Effects to Distribution and Fate, *Bull Environ Contam Toxicol* 98 (2017) 2-7.
- [2] M.S. Bootharaju, T. Pradeep, Understanding the degradation pathway of the pesticide, chlorpyrifos by noble metal nanoparticles, *Langmuir* 28 (2012) 2671-2679.
- [3] J. He, L. Song, S. Chen, Y. Li, H. Wei, D. Zhao, K. Gu, S. Zhang, Novel restricted access materials combined to molecularly imprinted polymers for selective solid-phase extraction of organophosphorus pesticides from honey, *Food Chem* 187 (2015) 331-337.
- [4] J.J. Rasmussen, P. Wiberg-Larsen, A. Baattrup-Pedersen, N. Cedergreen, U.S. McKnight, J. Kreuger, D. Jacobsen, E.A. Kristensen, N. Friberg, The legacy of pesticide pollution: An overlooked factor in current risk assessments of freshwater systems, *Water Res* 84 (2015) 25-32.
- [5] X. Wang, H. Xing, Y. Jiang, H. Wu, G. Sun, Q. Xu, S. Xu, Accumulation, histopathological effects and response of biochemical markers in the spleens and head kidneys of common carp exposed to atrazine and chlorpyrifos, *Food Chem Toxicol* 62 (2013) 148-158.
- [6] N. Tabassum, U. Rafique, K.S. Balkhair, M.A. Ashraf, Chemodynamics of methyl parathion and ethyl parathion: adsorption models for sustainable agriculture, *Biomed Res Int* 2014 (2014) 831989.
- [7] J. De Witt, *Private Pesticide Applicator Study Guide*, Iowa State University, Ames, 2002.
- [8] R.R. Dietert, J.M. Dietert, J.C. DeWitt, Environmental risk factors for autism, *Emerging health threats journal* 4 (2011) 7111.
- [9] J. Duffus, Glossary for chemists of terms used in toxicology (IUPAC Recommendations 1993), *Pure and applied chemistry* 65 (1993) 2003-2122.
- [10] Fao, *The State of Food and Agriculture 2001*, Food & Agriculture Org.2001.
- [11] G.S. Gruzdyev, V.A. Zinchenk, V.A. Kalinin, R.I. Slovtsov, *The Chemical Protection of Plants*, Mir Publishers, Moskow, 1988.
- [12] G.W. Ware, *Fundamentals of pesticides: a self instruction guide*, Thomson publications1986.
- [13] V.J. Aničijević, T.D. Lazarević-Pašti, Organophosphates: Application, Effects on Human Health and Removal, in: F. Marquis (Ed.), *Organophosphate Pesticides*, Nova Science Publishers, Inc.2020, pp. 1 – 42.
- [14] C. Fest, K.-J. Schmidt, *The chemistry of organophosphorus pesticides*, Springer Science & Business Media2012.
- [15] T.C. Kwong, Organophosphate pesticides: biochemistry and clinical toxicology, *Ther Drug Monit* 24 (2002) 144-149.
- [16] G. Petroianu, The synthesis of phosphor ethers: who was Franz Anton Voegeli?, *Die Pharmazie* 64 4 (2009) 269-275.
- [17] G.A. Petroianu, Toxicity of phosphor esters: Willy Lange (1900-1976) and Gerda von Krueger (1907-after 1970), *Pharmazie* 65 (2010) 776-780.
- [18] G. Petroianu, The history of cholinesterase inhibitors: who was Moschnin(e)?, *Die Pharmazie* 63 4 (2008) 325-327.
- [19] B. Holmstedt, Structure-activity relationships of the organophosphorus anticholinesterase agents, *Cholinesterases and Anticholinesterase Agents*, Springer1963, pp. 428-485.
- [20] R. Krieger, *Handbook of pesticide toxicology: Principles and agents*, Academic press2001.
- [21] G. Matolcsy, M. Nádasy, V. Andriska, *Pesticide chemistry*, Elsevier1989.
- [22] M.B. Čolović, D.Z. Krstić, V.M. Vasić, A.M. Bondžić, G.S. Ušćumlić, S.D. Petrović, Organofosfatni insekticidi: toksični efekti i bioanalitički testovi za evaluaciju toksičnosti tokom procesa degradacije, *Hem. Ind* 67 (2013) 217-230.
- [23] F.R. Sidell, E.T. Takafuji, D.R. Franz, *Medical aspects of chemical and biological warfare*, Office of the Surgeon General (ARMY) Falls Church VA, 1997.
- [24] L.G. Costa, Current issues in organophosphate toxicology, *Clinica chimica acta* 366 (2006) 1-13.

- [25] K.M. Hayden, M.C. Norton, D. Darcey, T. Østbye, P.P. Zandi, J.C.S. Breitner, K.A. Welsh-Bohmer, Occupational exposure to pesticides increases the risk of incident AD: the Cache County study, *Neurology* 74 (2010) 1524-1530.
- [26] A. Vučemilović, Toxicological effects of weapons of mass destruction and noxious agents in modern warfare and terrorism, *Archives of industrial hygiene and toxicology* 61 (2010) 247-256.
- [27] C.M. Fraser, M.R. Dando, Genomics and future biological weapons: the need for preventive action by the biomedical community, *Nature genetics* 29 (2001) 253-256.
- [28] A. Oppenheimer, Briefing Nuclear, Biological and Chemical Detection, Coulsdon, Surrey: Jane's Information Group Limited (2004).
- [29] A. Moretto, M. Johnson, Toxicology of organophosphates and carbamates, *Toxicology of Pesticides*, Springer 1987, pp. 33-48.
- [30] A. Adeyinka, E. Muco, L. Pierre, *Organophosphates*, (2018).
- [31] V.J. Anićijević, R.M. Karkalić, Organophosphates as Chemical Warfare Agents, in: T. Lazarević-Pašti (Ed.), *Organophosphates Detection, Exposure and Occurrence*, Published by Nova Science Publishers, Inc. New York 2022, pp. 1-36.
- [32] S.A. Greene, R.P. Pohanish, Chlorpropham, Sittig's handbook of pesticides and agricultural chemicals. William Andrew Publishing, Norwich (2005) 211-213.
- [33] W. Kramer, K.H. Buchel, *Chemistry of pesticide*, John Wiley and Sons, New York, NY (1983) 280-281.
- [34] M. Mitić, T. Lazarević-Pašti, Does the application of acetylcholinesterase inhibitors in the treatment of Alzheimer's disease lead to depression?, *Expert Opinion on Drug Metabolism & Toxicology* (2021).
- [35] T. Minović-Arsić, A. Kalijadis, B. Matović, M. Stoiljković, J.R. Pantić, J. Jovanović, R. Petrović, B.M. Jokić, B.M. Babić, Arsenic (III) adsorption from aqueous solutions on novel carbon cryogel/ceria nanocomposite, *Processing and Application of Ceramics* 10 (2016) 17-23.
- [36] E. Dyguda-Kazimierowicz, S. Roszak, W.A. Sokalski, Alkaline hydrolysis of organophosphorus pesticides: the dependence of the reaction mechanism on the incoming group conformation, *J Phys Chem B* 118 (2014) 7277-7289.
- [37] R. Murillo, J. Sarasa, M. Lanao, J.L. Ovelleiro, Degradation of chlorpyrifos in water by advanced oxidation processes, *Water Supply* 10 (2010) 1-6.
- [38] T. Wu, U. Jans, Nucleophilic substitution reactions of chlorpyrifos-methyl with sulfur species, *Environ Sci Technol* 40 (2006) 784-790.
- [39] D.H. Ellison, *Handbook of chemical and biological warfare agents*, CRC press 2007.
- [40] K.V. Ragnarsdottir, Environmental fate and toxicology of organophosphate pesticides, *Journal of the Geological Society* 157 (2000) 859-876.
- [41] K. Lai, N.J. Stolowich, J.R. Wild, Characterization of P-S bond hydrolysis in organophosphorothioate pesticides by organophosphorus hydrolase, *Arch Biochem Biophys* 318 (1995) 59-64.
- [42] R.W. Hay, N. Govan, K.E. Parchment, A metallomicelle catalysed hydrolysis of a phosphate triester, a phosphonate diester and O-isopropyl methylfluorophosphonate (Sarin), *Inorganic Chemistry Communications* 1 (1998) 228-231.
- [43] M.S. Hossain, A.N.M. Fakhrudin, M. Chowdhury, Degradation of chlorpyrifos, an organophosphorus insecticide in aqueous solution with gamma irradiation and natural sunlight, *Journal of environmental chemical engineering* 1 (2013) 270-274.
- [44] H.D. Burrows, L.M. Canle, J.A. Santaballa, S. Steenken, Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides, *J Photochem Photobiol B* 67 (2002) 71-108.
- [45] A.S. Dermalah, N. Nakatani, H. Sakugawa, Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-Fenton reaction, *Chemosphere* 57 (2004) 635-644.
- [46] Y. Hirahara, H. Ueno, K. Nakamuro, Aqueous photodegradation of fenthion by ultraviolet B irradiation: contribution of singlet oxygen in photodegradation and photochemical hydrolysis, *Water Res* 37 (2003) 468-476.

- [47] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways, *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 319-335.
- [48] J. Wu, C. Lan, G.Y.S. Chan, Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxon intermediates, *Chemosphere* 76 (2009) 1308-1314.
- [49] M. Bavcon Kralj, U. Cernigoj, M. Franko, P. Trebse, Comparison of photocatalysis and photolysis of malathion, isomalathion, malaaxon, and commercial malathion--products and toxicity studies, *Water Res* 41 (2007) 4504-4514.
- [50] M. Ismail, H.M. Khan, M. Sayed, W.J. Cooper, Advanced oxidation for the treatment of chlorpyrifos in aqueous solution, *Chemosphere* 93 (2013) 645-651.
- [51] F.C.F. Barros, A.L. Barros, M.A.A. Silva, R.F.J.I.J.o.C. do Nascimento, E.E. IJCEE-IJENS, Use of microwave-assisted oxidation for removal of the pesticide chlorpyrifos from aqueous media, 13 (2013) 16-27.
- [52] T. Katagi, Photodegradation of pesticides on plant and soil surfaces, *Rev Environ Contam Toxicol* 182 (2004) 1-189.
- [53] A.A.D. Amarathunga, F. Kazama, Photodegradation of chlorpyrifos with humic acid-bound suspended matter, *Journal of Hazardous Materials* 280 (2014) 671-677.
- [54] J.Z. Savic, S. Petrovic, A.R. Leskovac, T.D. Lazarevic-Pasti, B.J. Nastasijevic, B.B. Tanovic, S.M. Gasic, V.M. Vasic, UV-C light irradiation enhances toxic effects of chlorpyrifos and its formulations, *Food Chemistry* 271 (2019) 469-478.
- [55] T. Lazarević-Pašti, M. Čolović, J. Savić, T. Momić, V. Vasić, Oxidation of diazinon and malathion by myeloperoxidase, *Pesticide Biochemistry and Physiology* 100 (2011) 140-144.
- [56] F.M. Raushel, Bacterial detoxification of organophosphate nerve agents, *Curr Opin Microbiol* 5 (2002) 288-295.
- [57] B.K. Singh, A. Walker, Microbial degradation of organophosphorus compounds, *FEMS Microbiol Rev* 30 (2006) 428-471.
- [58] E. Ghanem, F.M. Raushel, Detoxification of organophosphate nerve agents by bacterial phosphotriesterase, *Toxicol Appl Pharmacol* 207 (2005) 459-470.
- [59] Y. Samet, L. Agengui, R. Abdelhédi, Anodic oxidation of chlorpyrifos in aqueous solution at lead dioxide electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 650 (2010) 152-158.
- [60] S. Khalid, I. Hashmi, S.J. Khan, Bacterial assisted degradation of chlorpyrifos: The key role of environmental conditions, trace metals and organic solvents, *J Environ Manage* 168 (2016) 1-9.
- [61] S. Deng, Y. Chen, D. Wang, T. Shi, X. Wu, X. Ma, X. Li, R. Hua, X. Tang, Q.X. Li, Rapid biodegradation of organophosphorus pesticides by *Stenotrophomonas* sp. G1, *J Hazard Mater* 297 (2015) 17-24.
- [62] S. Pailan, D. Gupta, S. Apte, S. Krishnamurthi, P. Saha, Degradation of organophosphate insecticide by a novel *Bacillus aryabhatai* strain SanPS1, isolated from soil of agricultural field in Burdwan, West Bengal, India, *International Biodeterioration & Biodegradation* 103 191-195.
- [63] V. Anićijević, M. Jelić, A.Z. Jovanović, N. Potkonjak, I.A. Pašti, T.D. Lazarević-Pašti, Organophosphorous pesticide removal from water by graphene-based materials-Only adsorption or something else as well?, *Journal of the Serbian Chemical Society* 86 (2021) 699-710.
- [64] 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) 4014.
- [65] E. Ayranci, N. Hoda, Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth, *Chemosphere* 60 (2005) 1600-1607.
- [66] S.M. Maliyekkal, T.S. Sreeprasad, D. Krishnan, S. Kouser, A.K. Mishra, U.V. Waghmare, T. Pradeep, Graphene: A Reusable Substrate for Unprecedented Adsorption of Pesticides, *Small* 9 (2013) 273-283.
- [67] M. Vukcevic, A. Kalijadis, B. Babic, Z. Lausevic, M. Lausevic, Influence of different carbon monolith preparation parameters on pesticide adsorption, *Journal of Serbian Chemical Society* 78 (2013) 1617-1632.

- [68] Z. Wu, D. Zhao, Ordered mesoporous materials as adsorbents, *Chem Commun (Camb)* 47 (2011) 3332-3338.
- [69] T. Lazarević-Pašti, V. Anićijević, M. Baljžović, D.V. Anićijević, S. Gutić, V. Vasić, N.V. Skorodumova, I.A. Pašti, The impact of the structure of graphene-based materials on the removal of organophosphorus pesticides from water, *Environmental Science: Nano* 5 (2018) 1482-1494.
- [70] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process, *J Hazard Mater* 175 (2010) 1-11.
- [71] V.K. Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal, A. Nayak, Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire, *Water Res* 45 (2011) 4047-4055.
- [72] T.A. Saleh, V.K. Gupta, Processing methods, characteristics and adsorption behavior of tire derived carbons: a review, *Adv Colloid Interface Sci* 211 (2014) 93-101.
- [73] C. Faur, H. Métivier-Pignon, P. Le Cloirec, Multicomponent adsorption of pesticides onto activated carbon fibers, *Adsorption* 11 (2005) 479-490.
- [74] O.A. Ioannidou, A.A. Zabaniotou, G.G. Stavropoulos, M.A. Islam, T.A. Albanis, Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption, *Chemosphere* 80 (2010) 1328-1336.
- [75] B.H. Hameed, J.M. Salman, A.L. Ahmad, Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones, *Journal of hazardous materials* 163 (2009) 121-126.
- [76] F. Bruna, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M.A. Ulibarri, Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite, *Applied Clay Science* 33 (2006) 116-124.
- [77] A. Leovac, E. Vasyukova, I. Ivančev-Tumbas, W. Uhl, M. Kragulj, J. Tričković, Đ. Kerkez, B. Dalmacija, Sorption of atrazine, alachlor and trifluralin from water onto different geosorbents, *RSC Advances* 5 (2015) 8122-8133.
- [78] M.M. Mirkovic, T.D.L. Pasti, A.M. Dosen, M.Z. Cebela, A.A. Rosic, B.Z. Matovic, B.M. Babic, Adsorption of malathion on mesoporous monetite obtained by mechanochemical treatment of brushite, *RSC Advances* 6 (2016) 12219-12225.
- [79] M. Valickova, J. Derco, K. Simovicova, Removal of selected pesticides by adsorption, *Acta Chimica Slovaca* 6 (2013) 25-28.
- [80] P. Wang, Y. Yin, Y. Guo, C. Wang, Preponderant adsorption for chlorpyrifos over atrazine by wheat straw-derived biochar: experimental and theoretical studies, *RSC Advances* 6 (2016) 10615-10624.
- [81] 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 Advances* 6 (2016) 62128-62139.
- [82] M.S. Mauter, M. Elimelech, Environmental applications of carbon-based nanomaterials, *Environmental science & technology* 42 (2008) 5843-5859.
- [83] E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Aktas, A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Fuel* 87 (2008) 3278-3285.
- [84] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.W. Salzberg, Adsorption surface area and porosity, *Journal of The electrochemical society* 114 (1967) 279C.
- [85] M. Inagaki, Pores in carbon materials-importance of their control, *New Carbon Materials* 24 (2009) 193-232.
- [86] J. Shi, H. Chen, Z. Hua, L. Zhang, Synthesis and properties of mesoporous-based materials for environmental applications, *Environmental Applications of Nanomaterials: Synthesis, Sorbents and Sensors* (2007) 351.
- [87] J.A. Menéndez-Díaz, I. Martín-Gullón, Types of carbon adsorbents and their production, *Interface science and technology*, Elsevier2006, pp. 1-47.
- [88] L.R. Radovic, Surface chemistry of activated carbon materials: state of the art and implications for adsorption, *Surfactant science series* 78 (1999) 529-565.
- [89] T.J. Bandoz, C.O. Ania, Surface chemistry of activated carbons and its characterization, *Interface Science and Technology*, Elsevier2006, pp. 159-229.

- [90] C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon* 42 (2004) 83-94.
- [91] D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Study of hexane adsorption on activated carbons with differences in their surface chemistry, *Molecules* 23 (2018) 476.
- [92] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene, *nature* 318 (1985) 162-163.
- [93] E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov, Classification schemes for carbon phases and nanostructures, *New Carbon Materials* 28 (2013) 273-282.
- [94] A. Barberis, Y. Spissu, A. Fadda, E. Azara, G. Bazzu, S. Marceddu, A. Angioni, D. Sanna, M. Schirra, P.A. Serra, Simultaneous amperometric detection of ascorbic acid and antioxidant capacity in orange, blueberry and kiwi juice, by a telemetric system coupled with a fullerene-or nanotubes-modified ascorbate subtractive biosensor, *Biosensors and Bioelectronics* 67 (2015) 214-223.
- [95] C. Zhang, J. He, Y. Zhang, J. Chen, Y. Zhao, Y. Niu, C. Yu, Cerium dioxide-doped carboxyl fullerene as novel nanoprobe and catalyst in electrochemical biosensor for amperometric detection of the CYP2C19* 2 allele in human serum, *Biosensors and Bioelectronics* 102 (2018) 94-100.
- [96] L. Lu, L. Zhou, J. Chen, F. Yan, J. Liu, X. Dong, F. Xi, P. Chen, Nanochannel-confined graphene quantum dots for ultrasensitive electrochemical analysis of complex samples, *ACS nano* 12 (2018) 12673-12681.
- [97] Z.S. Qian, X.Y. Shan, L.J. Chai, J.J. Ma, J.R. Chen, H. Feng, DNA nanosensor based on biocompatible graphene quantum dots and carbon nanotubes, *Biosensors and Bioelectronics* 60 (2014) 64-70.
- [98] M. Zheng, S. Ruan, S. Liu, T. Sun, D. Qu, H. Zhao, Z. Xie, H. Gao, X. Jing, Z. Sun, Self-targeting fluorescent carbon dots for diagnosis of brain cancer cells, *ACS nano* 9 (2015) 11455-11461.
- [99] Z. Wang, T. Hu, R. Liang, M. Wei, Application of zero-dimensional nanomaterials in biosensing, *Frontiers in chemistry* 8 (2020) 320.
- [100] G. Ćirić-Marjanović, I. Pašti, S. Mentus, One-dimensional nitrogen-containing carbon nanostructures, *Progress in Materials Science* 69 (2015) 61-182.
- [101] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Advanced materials* 22 (2010) 3906-3924.
- [102] P.M. Ajayan, Nanotubes from carbon, *Chemical reviews* 99 (1999) 1787-1800.
- [103] I.A. Pašti, A.J. Ležaić, N.M. Gavrilov, G. Ćirić-Marjanović, S.V. Mentus, Nanocarbons derived from polymers for electrochemical energy conversion and storage—A review, *Synthetic Metals* 246 (2018) 267-281.
- [104] S. Breitenbach, N. Gavrilov, I. Pašti, C. Unterweger, J. Duchoslav, D. Stifter, A.W. Hassel, C. Fürst, Biomass-Derived Carbons as Versatile Materials for Energy-Related Applications: Capacitive Properties vs. Oxygen Reduction Reaction Catalysis, *C* 7 (2021) 55.
- [105] S. Breitenbach, A. Lumetzberger, M.A. Hobisch, C. Unterweger, S. Spirk, D. Stifter, C. Fürst, A.W. Hassel, Supercapacitor electrodes from viscose-based activated carbon fibers: significant yield and performance improvement using diammonium hydrogen phosphate as impregnating agent, *C* 6 (2020) 17.
- [106] M. Bilal, J.A. Shah, T. Ashfaq, S.M.H. Gardazi, A.A. Tahir, A. Pervez, H. Haroon, Q. Mahmood, Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—a review, *Journal of hazardous materials* 263 (2013) 322-333.
- [107] M. Danish, T. Ahmad, A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 87 (2018) 1-21.
- [108] A. Jain, R. Balasubramanian, M.P. Srinivasan, Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review, *Chemical Engineering Journal* 283 (2016) 789-805.
- [109] N.M. Nor, L.C. Lau, K.T. Lee, A.R. Mohamed, Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 658-666.

- [110] T. Tay, S. Ucar, S. Karagöz, Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 481-485.
- [111] H. Marsh, F.R. Reinoso, *Activated carbon*, Elsevier 2006.
- [112] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview, *Carbon* 30 (1992) 1111-1118.
- [113] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M.T. González, The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons, *Carbon* 33 (1995) 15-23.
- [114] J. Wang, S. Kaskel, KOH activation of carbon-based materials for energy storage, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 23710-23725.
- [115] K.Y. Kang, B.I. Lee, J.S. Lee, Hydrogen adsorption on nitrogen-doped carbon xerogels, *Carbon* 47 (2009) 1171-1180.
- [116] A. Halama, B. Szubzda, G. Pasciak, Carbon aerogels as electrode material for electrical double layer supercapacitors—Synthesis and properties, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 7501-7505.
- [117] X. Yuan, Y.-J. Chao, Z.-F. Ma, X. Deng, Preparation and characterization of carbon xerogel (CX) and CX–SiO composite as anode material for lithium-ion battery, *Electrochemistry communications* 9 (2007) 2591-2595.
- [118] R.A. Catalao, F.J. Maldonado-Hódar, A. Fernandes, C. Henriques, M.F. Ribeiro, Reduction of NO with metal-doped carbon aerogels, *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 135-141.
- [119] L.W. Hrubesh, R.W. Pekala, Thermal properties of organic and inorganic aerogels, *Journal of Materials Research* 9 (1994) 731-738.
- [120] J.M.D. Tascón, *Novel carbon adsorbents*, Elsevier 2012.
- [121] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.-N. Rouzaud, F. Béguin, J.-P. Pirard, Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials, *Carbon* 43 (2005) 2481-2494.
- [122] L. Qian, H. Zhang, Controlled freezing and freeze drying: a versatile route for porous and micro-/nano-structured materials, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 86 (2011) 172-184.
- [123] W. Zhang, H. Lin, Z. Lin, J. Yin, H. Lu, D. Liu, M. Zhao, 3 D Hierarchical Porous Carbon for Supercapacitors Prepared from Lignin through a Facile Template-Free Method, *ChemSusChem* 8 (2015) 2114-2122.
- [124] Z. Gao, Y. Zhang, N. Song, X. Li, Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage, *Materials Research Letters* 5 (2017) 69-88.
- [125] J. Deng, M. Li, Y. Wang, Biomass-derived carbon: synthesis and applications in energy storage and conversion, *Green chemistry* 18 (2016) 4824-4854.
- [126] J. Wang, P. Nie, B. Ding, S. Dong, X. Hao, H. Dou, X. Zhang, Biomass derived carbon for energy storage devices, *Journal of materials chemistry a* 5 (2017) 2411-2428.
- [127] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review, *Renewable and sustainable energy reviews* 11 (2007) 1966-2005.
- [128] X. Wu, L. Jiang, C. Long, Z. Fan, From flour to honeycomb-like carbon foam: carbon makes room for high energy density supercapacitors, *Nano Energy* 13 (2015) 527-536.
- [129] F. Chen, J. Yang, T. Bai, B. Long, X. Zhou, Facile synthesis of few-layer graphene from biomass waste and its application in lithium ion batteries, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 768 (2016) 18-26.
- [130] L. Jiang, L. Sheng, Z. Fan, Biomass-derived carbon materials with structural diversities and their applications in energy storage, *Science China Materials* 61 (2018) 133-158.
- [131] G.K. Parshetti, S.K. Hoekman, R. Balasubramanian, Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches, *Bioresource technology* 135 (2013) 683-689.
- [132] C.A. Takaya, K.R. Parmar, L.A. Fletcher, A.B. Ross, Biomass-derived carbonaceous adsorbents for trapping ammonia, *Agriculture* 9 (2019) 16.
- [133] C. Xu, M. Strømme, Sustainable porous carbon materials derived from wood-based biopolymers for CO₂ capture, *Nanomaterials* 9 (2019) 103.

- [134] A. Xie, J. Dai, X. Chen, J. He, Z. Chang, Y. Yan, C. Li, Hierarchical porous carbon materials derived from a waste paper towel with ultrafast and ultrahigh performance for adsorption of tetracycline, *RSC advances* 6 (2016) 72985-72998.
- [135] D. Savova, E. Apak, E. Ekinici, F. Yardim, N. Petrov, T. Budinova, M. Razvigorova, V. Minkova, Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, *Biomass and Bioenergy* 21 (2001) 133-142.
- [136] Y. Jiao, C. Wan, J. Li, Synthesis of carbon fiber aerogel from natural bamboo fiber and its application as a green high-efficiency and recyclable adsorbent, *Materials & Design* 107 (2016) 26-32.
- [137] D.D. Tošić, Z.M. Marković, S.P. Jovanović, M.S. Milosavljević, B.M. Todorović Marković, Komparativna analiza različitih metoda za sintezu grafenskih nanotraka, *Chemical Industry/Hemijska Industrija* 67 (2013).
- [138] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*, World Scientific 2010, pp. 11-19.
- [139] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat Mater* 6 (2007) 183-191.
- [140] https://www.who.int/water_sanitation_health/WHS_WWD2010_guidelines_2010_6_en.pdf?ua=1.
- [141] A.C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'Ko, K.S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F.H.L. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems, *Nanoscale* 7 (2015) 4598-4810.
- [142] 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, *Applied Surface Science* 436 (2018) 433-440.
- [143] P. Avouris, C. Dimitrakopoulos, Graphene: synthesis and applications, *Materials today* 15 (2012) 86-97.
- [144] J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon* 64 (2013) 225-229.
- [145] A.T. Dideikin, A.Y. Vul, Graphene oxide and derivatives: the place in graphene family, *Frontiers in Physics* 6 (2019) 149.
- [146] S. Zhang, H. Wang, J. Liu, C. Bao, Measuring the specific surface area of monolayer graphene oxide in water, *Materials Letters* 261 (2020) 127098.
- [147] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of graphite oxide revisited, *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 4477-4482.
- [148] Y. Shao, J. Wang, M. Engelhard, C. Wang, Y. Lin, Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 743-748.
- [149] S.Y. Toh, K.S. Loh, S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: synthesis and characterisation, *Chemical Engineering Journal* 251 (2014) 422-434.
- [150] <https://www.graphenea.com/collections/graphene-oxide/products/graphene-oxide-4-mg-ml-water-dispersion-1000-ml>.
- [151] A. Dąbrowski, Adsorption—from theory to practice, *Advances in colloid and interface science* 93 (2001) 135-224.
- [152] V. Pokropivny, V. Skorokhod, Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science, *Materials Science and Engineering: C* 27 (2007) 990-993.
- [153] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*, World Scientific, pp. 11-19.
- [154] V.K. Gupta, A. Nayak, S. Agarwal, R. Dobhal, D.P. Uniyal, P. Singh, B. Sharma, S. Tyagi, R. Singh, Arsenic speciation analysis and remediation techniques in drinking water, *Desalination and Water Treatment* 40 (2012) 231-243.
- [155] Z.S. Veličković, A.D. Marinković, Z.J. Bajić, J.M. Marković, A.A. Perić-Grujić, P.S. Uskokovic, M.D. Ristic, Oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon

- nanotubes for the separation of low concentration arsenate from water, *Separation Science and Technology* 48 (2013) 2047-2058.
- [156] S. Pollard, G. Fowler, C. Sollars, R. Perry, Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review, *Science of the total environment* 116 (1992) 31-52.
- [157] J.S. Mattson, H.B. Mark, *Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution*, M. Dekker 1971.
- [158] K.C. Nebaghe, Y. El Boundati, K. Ziat, A. Naji, L. Rghioui, M. Saidi, Comparison of linear and non-linear method for determination of optimum equilibrium isotherm for adsorption of copper (II) onto treated Martil sand, *Fluid Phase Equilibria* 430 (2016) 188-194.
- [159] S. Raghav, D. Kumar, Adsorption equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies of fluoride adsorbed by tetrametallic oxide adsorbent, *Journal of Chemical & Engineering Data* 63 (2018) 1682-1697.
- [160] R. Ramadoss, D. Subramaniam, Removal of divalent nickel from aqueous solution using blue-green marine algae: adsorption modeling and applicability of various isotherm models, *Separation Science and Technology* 54 (2019) 943-961.
- [161] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II. Models with more than two parameters, *Journal of hazardous materials* 147 (2007) 401-411.
- [162] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical society* 40 (1918) 1361-1403.
- [163] H. Freundlich, Freundlich's Adsorption Isotherm, *Phys. Chem* 57 (1906) 384.
- [164] D.D. Do, *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*, Imperial college press London 1998.
- [165] D. Andrieux, J. Jestin, N. Kervarec, R. Pichon, M. Privat, R. Olier, Adsorption mechanism of substituted pyridines on silica suspensions: an NMR study, *Langmuir* 20 (2004) 10591-10598.
- [166] W. Rudzinski, D.H. Everett, *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces*, Academic Press 2012.
- [167] R. Ramadoss, D. Subramaniam, Adsorption of chromium using blue green algae-Modeling and application of various isotherms, *International Journal of Chemical Technology* 10 (2018) 1-22.
- [168] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *Journal of Chemistry* (2017) 11 pages
- [169] S. Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical engineering journal* 156 (2010) 11-24.
- [170] A. Marczewski, *A practical guide to isotherms of adsorption on heterogeneous surfaces*, *Adsorption Glossary* (2002).
- [171] <http://adsorption.org/awm/ads/>.
- [172] T.M. Elmorsi, Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent, *Journal of Environmental Protection* 2 (2011) 817.
- [173] A. Günay, E. Arslankaya, I. Tosun, Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of hazardous materials* 146 (2007) 362-371.
- [174] N. Ayawei, S.S. Angaye, D. Wankasi, E.D. Dikio, Synthesis, characterization and application of Mg/Al layered double hydroxide for the degradation of congo red in aqueous solution, *Open Journal of Physical Chemistry* 5 (2015) 56.
- [175] A. Achmad, J. Kassim, T.K. Suan, R.C. Amat, T.L. Seey, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of direct dye onto a novel green adsorbent developed from *Uncaria gambir* extract, *Journal of Physical Science* 23 (2012) 1-13.
- [176] S.Y. Elovich, O. Larinov, Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form,(II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk* 2 (1962) 209-216.

- [177] S.Y. Elovich, O. Larionov, Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science* 11 (1962) 191-197.
- [178] M. Temkin, V. Pyzhev, Recent modifications to Langmuir isotherms, (1940).
- [179] M. Temkin, V. Pyzhev, Kinetics of the synthesis of ammonia on promoted iron catalysts, *Jour Phys Chem (USSR)* 13 (1940) 851-867.
- [180] H. Shahbeig, N. Bagheri, S.A. Ghorbanian, A. Hallajisani, S. Poorkarimi, A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon, *World Journal of Modelling and Simulation* 9 (2013) 243-254.
- [181] M. Tempkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Phys. Chim. USSR* 12 (1940) 327.
- [182] S.K. Kent, *Adsorbent Selections*. Dublin, OH: Adsorption Research, Inc, 2000.
- [183] A. Kiselev, Vapor adsorption in the formation of adsorbate molecule complexes on the surface, *Kolloid Zhur* 20 (1958) 338-348.
- [184] D.S. Jovanović, Physical adsorption of gases, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 235 (1969) 1214-1225.
- [185] N. Ayawei, A. Ekubo, D. Wankasi, E. Dikio, Adsorption of congo red by Ni/Al-CO₃: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, *Oriental Journal of Chemistry* 31 (2015) 1307-1318.
- [186] H.K. Boparai, M. Joseph, D.M. O'Carroll, Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles, *J Hazard Mater* 186 (2011) 458-465.
- [187] M. Dubinin, The equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 1947, pp. 327-329.
- [188] C. Travis, E.L. Etnier, A survey of sorption relationships for reactive solutes in soil, *Journal of Environmental Quality* 10 (1981) 8-17.
- [189] O. Celebi, Ç. Üzümlü, T. Shahwan, H.N. Erten, A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba²⁺ ions on nanoparticles of zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 761-767.
- [190] C. Theivarasu, S. Mysamy, Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon developed from cocoa (*Theobroma Cacao*) shell-A kinetic and equilibrium studies, *Journal of Chemistry* 8 (2011) S363-S371.
- [191] K. Vijayaraghavan, T.V. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan, Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models, *J Hazard Mater* 133 (2006) 304-308.
- [192] U. Israel, U. Eduok, Biosorption of zinc from aqueous solution using coconut (*Cocos nucifera* L) coir dust, *Archives of Applied Science Research* 4 (2012) 809-819.
- [193] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical engineering journal* 156 (2010) 2-10.
- [194] I. Langmuir, A new adsorption isotherm, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.
- [195] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *Journal of the American chemical society* 38 (1916) 2221-2295.
- [196] R. Perry, *Chemical Engineering Handbook*./R. Perry; DW Green, Edot, McGraw-Hill, 1999.
- [197] D.M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley & Sons 1984.
- [198] P. Baroni, R.S. Vieira, E. Meneghetti, M.G. da Silva, M.M. Beppu, Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes, *J Hazard Mater* 152 (2008) 1155-1163.
- [199] Q. Hu, Q. Wang, C. Feng, Z. Zhang, Z. Lei, K. Shimizu, Insights into mathematical characteristics of adsorption models and physical meaning of corresponding parameters, *Journal of Molecular Liquids* 254 (2018) 20-25.
- [200] S. Azizian, S. Eris, L.D. Wilson, Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution, *Chemical physics* 513 (2018) 99-104.
- [201] H. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für physikalische Chemie* 57 (1907) 385-470.

- [202] R.E. Treybal, Mass transfer operations, New York 466 (1980).
- [203] M. Dubinin, L. Radushkevich, Evaluation of microporous materials with a new isotherm, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1947, pp. 331-334.
- [204] W. Nigussie, F. Zewge, B. Chandravanshi, Removal of excess fluoride from water using waste residue from alum manufacturing process, Journal of Hazardous Materials 147 (2007) 954-963.
- [205] K. Babaeivelni, A.P. Khodadoust, Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: effect of pH, ionic strength, and co-existing ions, J Colloid Interface Sci 394 (2013) 419-427.
- [206] L. Radushkevich, Potential theory of sorption and structure of carbons, Zhurnal Fizicheskoi Khimii 23 (1949) 1410-1420.
- [207] M. Dubinin, The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces, Chemical Reviews 60 (1960) 235-241.
- [208] M. Dubinin, Modern state of the theory of volume filling of micropore adsorbents during adsorption of gases and steams on carbon adsorbents, Zhurnal Fizicheskoi Khimii 39 (1965) 1305-1317.
- [209] M. Abe, K. Kawashima, K. Kozawa, H. Sakai, K. Kaneko, Amination of activated carbon and adsorption characteristics of its aminated surface, Langmuir 16 (2000) 5059-5063.
- [210] K. Yang, L. Zhu, B. Xing, Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials, Environmental science & technology 40 (2006) 1855-1861.
- [211] M. Geszke-Moritz, M. Moritz, APTES-modified mesoporous silicas as the carriers for poorly water-soluble drug. Modeling of diflunisal adsorption and release, Applied Surface Science 368 (2016) 348-359.
- [212] M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmaili, Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin, Chemical Engineering Journal 125 (2006) 111-117.
- [213] A.G. El-Said, N.A. Badawy, A.Y. Abdel-Aal, S.E. Garamon, Optimization parameters for adsorption and desorption of Zn (II) and Se (IV) using rice husk ash: kinetics and equilibrium, Ionics 17 263-270.
- [214] D. Kavitha, C. Namasivayam, Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters, Chemical Engineering Journal 139 (2008) 453-461.
- [215] A.R. Nestic, S.J. Velickovic, D.G. Antonovic, Characterization of chitosan/montmorillonite membranes as adsorbents for Bezactiv Orange V-3R dye, Journal of Hazardous Materials 209-210 (2012) 256-263.
- [216] D.P. Valenzuela, A.L. Myers, Adsorption equilibrium data handbook, Prentice Hall 1989.
- [217] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6500>.
- [218] R. Sips, Combined form of Langmuir and Freundlich equations, J. Chem. Phys 16 (1948) 490-495.
- [219] I. Quiñones, G. Guiochon, Derivation and application of a Jovanovic–Freundlich isotherm model for single-component adsorption on heterogeneous surfaces, Journal of colloid and interface science 183 (1996) 57-67.
- [220] M. Rolando, R. Roque-Maherbe, Adsorption and diffusion in nanoporous materials, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, 2007.
- [221] T. Benzaoui, A. Selatnia, D. Djabali, Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration, Adsorption Science & Technology 36 (2018) 114-129.
- [222] R. Farouq, N.S. Yousef, Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) ions on natural biosorbent, International Journal of Chemical Engineering and Applications 6 (2015) 319.
- [223] B. Subramanyam, D. Ashutosh, Adsorption isotherm modeling of phenol onto natural soils–applicability of various isotherm models, international Journal of environmental Research 6 (2012) 265-276.
- [224] O.M. Ravnote, N.I.Z. Adsorpcijo, Evaluation of equilibrium isotherm models for the adsorption of Cu and Ni from wastewater on bentonite clay, Materiali in tehnologije 47 (2013) 481-486.

- [225] C.J. Radke, J.M. Prausnitz, Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions, *AIChE Journal* 18 (1972) 761-768.
- [226] B.H. Khan, Web-based instruction, *Educational Technology* 1997.
- [227] A. Khan, R. Ataullah, A. Al-Haddad, Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures, *Journal of colloid and interface science* 194 (1997) 154-165.
- [228] M. Sathishkumar, A.R. Binupriya, K. Vijayaraghavan, S.I. Yun, Two and three-parameter isothermal modeling for liquid-phase sorption of Procion Blue H-B by inactive mycelial biomass of *Panus fulvus*, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology* 82 (2007) 389-398.
- [229] O. Amrhar, H. Nassali, M.S. Elyoubi, Application of nonlinear regression analysis to select the optimum absorption isotherm for Methylene Blue adsorption onto Natural Illitic Clay, *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège* (2015).
- [230] G. Varank, A. Demir, K. Yetilmezsoy, S. Top, E. Sekman, M.S. Bilgili, Removal of 4-nitrophenol from aqueous solution by natural low-cost adsorbents, (2012).
- [231] F.B. Aarden, Adsorption onto heterogeneous porous materials: equilibria and kinetics, *Technische Universiteit Eindhoven* 2001.
- [232] R.A. Koble, T.E. Corrigan, Adsorption isotherms for pure hydrocarbons, *Industrial & Engineering Chemistry* 44 (1952) 383-387.
- [233] M. Davoudinejad, S.A. Ghorbanian, Modeling of adsorption isotherm of benzoic compounds onto GAC and introducing three new isotherm models using new concept of Adsorption Effective Surface (AES), *Sci Res Essays* 8 (2013) 2263-2275.
- [234] F. Brouers, T.J. Al-Musawi, On the optimal use of isotherm models for the characterization of biosorption of lead onto algae, *Journal of Molecular Liquids* 212 (2015) 46-51.
- [235] C. Ng, J.N. Losso, W.E. Marshall, R.M. Rao, Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin–water system, *Bioresource technology* 85 (2002) 131-135.
- [236] L. Jossens, J. Prausnitz, W. Fritz, E. Schlünder, A. Myers, Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions, *Chemical Engineering Science* 33 (1978) 1097-1106.
- [237] M.F. Dilekoglu, Use of Genetic Algorithm Optimization Technique in the Adsorption of Phenol on Banana and Grapefruit Peels, *Journal of the Chemical Society of Pakistan* 38 (2016).
- [238] R.-S. Juang, F.-C. Wu, R.-L. Tseng, Adsorption isotherms of phenolic compounds from aqueous solutions onto activated carbon fibers, *Journal of Chemical & Engineering Data* 41 (1996) 487-492.
- [239] A. Itaya, N. Kato, J. Yamamoto, K.-I. Okamoto, Liquid phase adsorption equilibrium of phenol and its derivatives on macroreticular adsorbents, *Journal of chemical engineering of Japan* 17 (1984) 389-395.
- [240] P. Cheng, Y.H. Hu, Dubinin-Astakhov model for acetylene adsorption on metal-organic frameworks, *Applied Surface Science* 377 (2016) 349-354.
- [241] S. Zhang, S. Tang, D. Tang, W. Huang, Z. Pan, Determining fractal dimensions of coal pores by FHH model: Problems and effects, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 21 (2014) 929-939.
- [242] R. Sips, On the structure of a catalyst surface, *The Journal of Chemical Physics* 16 (1948) 490-495.
- [243] W. Fritz, E.-U. Schluender, Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon, *Chemical Engineering Science* 29 (1974) 1279-1282.
- [244] Z.L. Yaneva, B.K. Koumanova, N.V. Georgieva, Linear and nonlinear regression methods for equilibrium modelling of p-nitrophenol biosorption by *Rhizopus oryzae*: Comparison of error analysis criteria, *Journal of Chemistry* 2013 (2013).
- [245] M. Podder, C. Majumder, Simultaneous biosorption and bioaccumulation: a novel technique for the efficient removal of arsenic, *Sustainable Water Resources Management* 3 (2017) 357-389.

- [246] G. McKay, A. Mesdaghinia, S. Nasser, M. Hadi, M.S. Aminabad, Optimum isotherms of dyes sorption by activated carbon: fractional theoretical capacity & error analysis, *Chemical Engineering Journal* 251 (2014) 236-247.
- [247] B. Van Vliet, W. Weber Jr, H. Hozumi, Modeling and prediction of specific compound adsorption by activated carbon and synthetic adsorbents, *Water Research* 14 (1980) 1719-1728.
- [248] K. Vijayaraghavan, Biosorption of lanthanide (praseodymium) using *Ulva lactuca*: Mechanistic study and application of two, three, four and five parameter isotherm models, *Journal of Environment & Biotechnology Research* 1 (2015) 10-17.
- [249] N. Sivarajasekar, R. Baskar, Adsorption of basic red 9 onto activated carbon derived from immature cotton seeds: isotherm studies and error analysis, *Desalination and Water Treatment* 52 (2014) 7743-7765.
- [250] C. Chen, Evaluation of equilibrium sorption isotherm equations, *The Open Chemical Engineering Journal* 7 (2013).
- [251] G.R. Parker, Optimum isotherm equation and thermodynamic interpretation for aqueous 1, 1, 2-trichloroethene adsorption isotherms on three adsorbents, *Adsorption* 1 (1995) 113-132.
- [252] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American chemical society* 60 (1938) 309-319.
- [253] M.W. Mc, E. Teller, The assumptions of the B.E.T. theory, *The Journal of physical and colloid chemistry* 55 (1951) 17-20.
- [254] R.M. Abdelhameed, H. Abdel-Gawad, C.M. Silva, J. Rocha, B. Hegazi, A.M.S. Silva, Kinetic and equilibrium studies on the removal of 14 C-ethion residues from wastewater by copper-based metal-organic framework, *International Journal of Environmental Science and Technology* 15 (2018) 2283-2294.
- [255] R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N.E. Fard, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media, *Korean Journal of Chemical Engineering* 32 (2015) 787-799.
- [256] H. Xiyili, S. Çetintaş, D. Bingöl, Removal of some heavy metals onto mechanically activated fly ash: Modeling approach for optimization, isotherms, kinetics and thermodynamics, *Process Safety and Environmental Protection* 109 (2017) 288-300.
- [257] S.K. Milonjić, A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *Journal of the Serbian chemical society* 72 (2007) 1363-1367.
- [258] T. Albanis, D. Hela, T. Sakellarides, T. Danis, Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques, *Global Nest: The International Journal* 2 (2000) 237-244.
- [259] M.J. Iqbal, M.N. Ashiq, Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal, *J Hazard Mater* 139 (2007) 57-66.
- [260] I. Enayetullah, A.M.M. Sinha, S.S.A. Khan, Urban solid waste management scenario of Bangladesh: problems and prospects, *Waste Concern* 2005.
- [261] S.K. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar* 24 (1898) 1-39.
- [262] J.E. Saiers, G.M. Hornberger, L. Liang, First-and second-order kinetics approaches for modeling the transport of colloidal particles in porous media, *Water Resources Research* 30 (1994) 2499-2506.
- [263] Y.-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry* 34 (1999) 451-465.
- [264] Y.S. Ho, A.E. Ofomaja, Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber, *J Hazard Mater* 129 (2006) 137-142.
- [265] A. Augustine, B. Orike, A. Edidiong, Adsorption kinetics and modeling of Cu (II) ion sorption from aqueous solution by mercaptoacetic acid modified cassava (*manihot sculenta cranz*) wastes, *EJEAFCh* 6 (2007) 2221-2234.
- [266] S. Chien, W. Clayton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Science Society of America Journal* 44 (1980) 265-268.

- [267] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the sanitary engineering division* 89 (1963) 31-60.
- [268] J.C. Igwe, A. Abia, C. Ibeh, Adsorption kinetics and intraparticulate diffusivities of Hg, As and Pb ions on unmodified and thiolated coconut fiber, *International Journal of Environmental Science & Technology* 5 (2008) 83-92.
- [269] E. Worch, Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling, Walter de Gruyter.
- [270] H.U. ur Rahman, W. Asghar, W. Nazir, M.A. Sandhu, A. Ahmed, N. Khalid, A comprehensive review on chlorpyrifos toxicity with special reference to endocrine disruption: Evidence of mechanisms, exposures and mitigation strategies, *Science of The Total Environment* 755 (2021) 142649.
- [271] H. Richendrfer, R. Creton, Chlorpyrifos and malathion have opposite effects on behaviors and brain size that are not correlated to changes in AChE activity, *Neurotoxicology* 49 (2015) 50-58.
- [272] E. Elmorsy, A. Al-Ghafari, H. Al Doghaither, M. Salama, W.G. Carter, An Investigation of the Neurotoxic Effects of Malathion, Chlorpyrifos, and Paraquat to Different Brain Regions, *Brain Sciences* 12 (2022) 975.
- [273] D.W. Sparling, G. Fellers, Comparative toxicity of chlorpyrifos, diazinon, malathion and their oxon derivatives to larval *Rana boylei*, *Environmental Pollution* 147 (2007) 535-539.
- [274] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/dimethoate>.
- [275] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chlorpyrifos>.
- [276] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Malathion>.
- [277] B. Babić, B. Kaluđerović, L. Vračar, N. Krstajić, Characterization of carbon cryogel synthesized by sol-gel polycondensation and freeze-drying, *Carbon* 42 (2004) 2617-2624.
- [278] V.J. Aničijević, M. Petković, I.A. Pašti, T.D. Lazarević-Pašti, Decomposition of Dimethoate and Omethoate in Aqueous Solutions — Half-Life, Eco-Neurotoxicity Benchmarking, and Mechanism of Hydrolysis, *Water, Air, & Soil Pollution* 233 (2022) 390.
- [279] 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, *Journal of the American Chemical society* 73 (1951) 373-380.
- [280] M.R. Bhambhani, P.A. Cutting, K.S.W. Sing, D.H. Turk, Analysis of nitrogen adsorption isotherms on porous and nonporous silicas by the BET and α s methods, *Journal of Colloid and Interface Science* 38 (1972) 109-117.
- [281] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press 2013.
- [282] T. Lazarević-Pašti, T. Momić, A. Onjia, L. Vujisić, V. Vasić, Myeloperoxidase-mediated oxidation of organophosphorus pesticides as a pre-step in their determination by AChE based bioanalytical methods, *Microchimica Acta* 170 (2010) 289-297.
- [283] T. Mitrovic, S. Lazović, B. Nastasijevic, I. Pašti, V. Vasić, T. Lazarević-Pašti, Non-thermal plasma needle as an effective tool in dimethoate removal from water, *Journal of Environmental Management* 246 (2019) 63-70.
- [284] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon* 43 (2005) 1731-1742.
- [285] T. Mondal, A. Tripathi, J. Zhang, V. Sathe, T. Shripathi, H. Shinohara, A. Tiwari, Temperature-Dependent Raman Study of Gd@C82, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 12698-12702.
- [286] S. Rella, A. Giuri, C.E. Corcione, M.R. Acocella, S. Colella, G. Guerra, A. Listorti, A. Rizzo, C. Malitesta, X-ray photoelectron spectroscopy of reduced graphene oxide prepared by a novel green method, *Vacuum* 119 (2015) 159-162.
- [287] A. Jocić, S. Breitenbach, D. Bajuk-Bogdanović, I.A. Pašti, C. Unterweger, C. Fürst, T. Lazarević-Pašti, Viscose-Derived Activated Carbons Fibers as Highly Efficient Adsorbents for Dimethoate Removal from Water, *Molecules* 27 (2022) 1477.

- [288] A. Jocić, S. Breitenbach, I.A. Pašti, C. Unterweger, C. Fürst, T. Lazarević-Pašti, Viscose-derived activated carbons as adsorbents for malathion, dimethoate, and chlorpyrifos—screening, trends, and analysis, *Environmental Science and Pollution Research* 29 (2022) 35138-35149.
- [289] S. Claramunt, A. Varea, D. Lopez-Diaz, M.M. Velázquez, A. Cornet, A. Cirera, The importance of interbands on the interpretation of the Raman spectrum of graphene oxide, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 10123-10129.
- [290] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K.S. Novoselov, C. Casiraghi, Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy, *Nano Letters* 12 (2012) 3925-3930.
- [291] X. Liu, H. Zhang, Y. Ma, X. Wu, L. Meng, Y. Guo, G. Yu, Y. Liu, Graphene-coated silica as a highly efficient sorbent for residual organophosphorus pesticides in water, *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013) 1875-1884.
- [292] F. Suo, G. Xie, J. Zhang, J. Li, C. Li, X. Liu, Y. Zhang, Y. Ma, M. Ji, A carbonised sieve-like corn straw cellulose–graphene oxide composite for organophosphorus pesticide removal, *RSC Advances* 8 (2018) 7735-7743.
- [293] H. Zheng, Q. Zhang, G. Liu, X. Luo, F. Li, Y. Zhang, Z. Wang, Characteristics and mechanisms of chlorpyrifos and chlorpyrifos-methyl adsorption onto biochars: Influence of deashing and low molecular weight organic acid (LMWOA) aging and co-existence, *Science of the Total Environment* 657 (2019) 953-962.
- [294] M. Bayat, A. Alighardashi, A. Sadeghasadi, Fixed-bed column and batch reactors performance in removal of diazinon pesticide from aqueous solutions by using walnut shell-modified activated carbon, *Environmental Technology & Innovation* 12 (2018) 148-159.
- [295] G. Moussavi, H. Hosseini, A. Alahabadi, The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 214 (2013) 172-179.
- [296] A. Jusoh, W. Hartini, A. Endut, Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon, *Bioresource technology* 102 (2011) 5312-5318.
- [297] V. Anićijević, T. Tasić, V. Milanković, S. Breitenbach, C. Unterweger, C. Fürst, D. Bajuk-Bogdanović, I.A. Pašti, T. Lazarević-Pašti, How Well Do Our Adsorbents Actually Perform? - The Case of Dimethoate Removal Using Viscose Fiber-Derived Carbons, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2023.
- [298] T. Chen, T. Da, Y. Ma, Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant, *Journal of Molecular Liquids* 322 (2021) 114980.
- [299] M.M. Hamed, H.E. Rizk, I.M. Ahmed, Adsorption behavior of zirconium and molybdenum from nitric acid medium using low-cost adsorbent, *Journal of Molecular Liquids* 249 (2018) 361-370.
- [300] <https://graphene-supermarket.com/Graphene-Oxide/>.
- [301] Sudesh, N. Kumar, S. Das, C. Bernhard, G.D. Varma, Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB₂, *Superconductor Science Technology* 26 (2013).
- [302] Z. Tang, L. Zhang, C. Zeng, T. Lin, B. Guo, General route to graphene with liquid-like behavior by non-covalent modification, *Soft Matter* 8 (2012) 9214-9220.

ПРИЛОЗИ

Биографија аутора

Владан (Јовице) Анићијевић рођен је 16.11.1983. године у Крушевцу, Република Србија. Основну школу и средњу хемијско-технолошку школу завршио је у Крушевцу. Средњу стручну војну школу - смер артиљерија завршио је у Крагујевцу 2003, године, од када је запослен у Министарству одбране и Војсци Србије као подофицир.

Основе студије на Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду уписао је 2005, године, а завршио 2015, године са просечном оценом 7,57. Дипломски рад под називом „Испитивање унутрашњег пропуштања филтрирајућих заштитних маски методом пламене емисионе спектрометрије“ одбранио је са оценом 10.

Мастер академске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду уписао је 2015, године, а завршио 2016, године са просечном оценом 10,00. У Лабораторији за физичку хемију Института за нуклеарне науке „Винча“ Универзитета у Београду радио је мастер рад на тему „Уклањање органофосфата из животне средине путем адсорпције на графен и графен-оксид“, који је одбранио је са оценом 10.

Докторске академске студије (студије трећег степена) је уписао у октобру 2018, године, на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду, област физичка хемија животне средине. Положио је све испите предвиђене наставним планом и програмом.

Од 01.11.2018. године у Лабораторији за физичку хемију 050 ИНН „Винча“ Универзитета у Београду, изводи истраживања у оквиру експерименталног дела докторске дисертације из области пречишћавања вода контаминираних пестицидима. У досадашњем раду био је ангажован на истраживачким задацима: испитивање пестицида из групе органо-тиофосфата и метода њиховог уклањања из животне средине – адсорпцијом на различитим угљеничним материјалима, конкретно криогеловима и материјалима изведеним из биомасе и графен-оксида, као и на испитивању стабилности органо-тиофосфатних пестицида у води. Сходно томе, његова истраживања припадају ужим научним областима Физичка хемија – контрола и заштита животне средине и Физичка хемија – материјали. Научно-истраживачки рад Владана Анићијевића се од мастер рада (израда мастер рада у периоду од 20.03.2015. до 08.09.2016. године) одвија под менторством др Тамаре Лазаревић-Пашти, научног саветника Института за нуклеарне науке „Винча“, као и под менторством др Љубише Игњатовића, редовног професора Универзитета у Београду - Факултет за физичку хемију,

Одлуком Научног већа Војнотехничког института у Београду, број 05/245-133 од 24.12.2019. године изабран је у звање истраживач-приправник, а затим Одлуком број 04/154-75 од 01.12.2021. године изабран је у звање истраживач-сарадник.

Библиографија кандидата

1. Монографије, монографске студије, тематски зборници, лексикографске и картографске публикације међународног значаја M10

1.1 Врста резултата (M14) – Монографска студија/поглавље у књизи M12 (Монографија међународног значаја)

- 1.1.1 V. J. Anićijević, T. D. Lazarević-Pašti, Organophosphates: Application, Effects on Human Health and Removal, in: F. Marquis (Ed.), Organophosphate Pesticides, Nova Science Publishers, Inc. 2020, pp. 1 – 42.
- 1.1.2 V. J. Anićijević, R. M. Karkalić, Organophosphates as Chemical Warfare Agents, in: T. Lazarević-Pašti (Ed.), Organophosphates Detection, Exposure and Occurrence, Published by Nova Science Publishers, Inc. New York 2022, pp. 1-36.

2. Радови објављени у научним часописима међународног значаја M20

2.1 Врста резултата (M21a) – радови у међународном часопису изузетне вредности

- 2.1.1 T. Lazarević-Pašti, V. J. Anićijević, M. Baljuzović, D.V. Anićijević, S. Gutić, V. Vasić, N.V. Skorodumova, I. A. Pašti, The impact of the structure of graphene-based materials on the removal of organophosphorus pesticides from water, Environmental Science: Nano 5 (2018) 1482-1494. <https://doi.org/10.1039/C8EN00171E>

2.2 Врста резултата (M21) – радови у врхунском међународном часопису

- 2.2.1 V. J. Anićijević, T. Tasić, V. Milankovic, S. Breitenbach, C. Unterweger, C. Fuerst, D. Bajuk-Bogdanović, I. Pašti, T. Lazarević-Pašti, How Well Do Our Adsorbents Actually Perform? - The Case of Dimethoate Removal Using Viscose Fiber-Derived Carbons, 20 (2023) 4553. <https://doi.org/10.3390/ijerph20054553>

2.3 Врста резултата (M22) – радови у истакнутом међународном часопису

- 2.3.1 M. D. Milovic, D. D. Vasic Anicijevic, D. Jugovic, V. J. Anicijevic, Lj. Veselinovic, M. Mitric, D. Uskokovic, On the presence of antisite defect in monoclinic Li₂FeSiO₄ – A combined X – Ray diffraction and DFT study, Solid State Sciences, 87, (2019), 81-86. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.11.008>
- 2.3.2 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) 4014. <https://doi.org/10.3390/app11094014>
- 2.3.3 V. J. Anićijević, M. Petković, I.A. Pašti, T.D. Lazarević-Pašti, Decomposition of Dimethoate and Omethoate in Aqueous Solutions — Half-Life, Eco-Neurotoxicity Benchmarking, and Mechanism of Hydrolysis, Water, Air, & Soil Pollution 233 (2022) 390. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05861-w>

2.4 Врста резултата (M23) – радови у међународном часопису

- 2.4.1 V. J. Anićijević, M. Jelić, A.Z. Jovanović, N. Potkonjak, I. A. Pašti, T. D. Lazarević-Pašti, Organophosphorous pesticide removal from water by graphene-based materials- Only adsorption or something else as well?, Journal of the Serbian Chemical Society 86 (2021) 699-710. <https://doi.org/10.2298/JSC210108012A>

3. *Зборници међународних научних скупова М30*

3.1 **Врста резултата (М33) – Рад саопштен на скупу међународног значаја штампан у целини**

- 3.1.1 **V. J. Anićijević**, T. Lazarević-Pašti, D. Vasić-Anićijević, Adsorption of dimethoate and sarin on graphene – establishing a DFT model, 9th International Scientific Conference on Defensive Technologies OTEH 2020, 15-16th October 2020, Belgrade, Serbia, In press,
- 3.1.2 **V. J. Anićijević**, S. Breitenbach, C. Unterweger, C. Fürst and T. Lazarević-Pašti, Eco-friendly activated carbon as an adsorbent for dimethoate removal from water, 22 September 2021, 7th Workshop, Specific Methods for Food Safety and Quality, Book of Abstracts,
- 3.1.3 **V. J. Anićijević**, N. Potkonjak and T. Lazarević-Pašti, Graphene oxide as an adsorbent for dimethoate removal from water, 15th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 20-24 September 2021, Book of Abstracts,
- 3.1.4 **V. J. Anićijević**, K. Kokanov, T. Tasić, V. Milanković, T. Lazarević-Pašti, Waste-Derived Carbon Material For Malathion Adsorption, 10th International Scientific Conference on Defensive Technologies OTEH 2022, Belgrade, Serbia.
- 3.1.5 D. D. V. Anićijević, **V. J. Anićijević**, T. D. Lazarević-Pašti, Dimethoate And Omethoate Hydrolysis In Aqueous Solutions And The Assessment Of Their Neurotoxic Effects, 10th International Scientific Conference on Defensive Technologies OTEH 2022 Belgrade, Serbia.

3.2 **Врста резултата (М34) – Рад саопштен на скупу међународног значаја штампан у изводу**

- 3.2.1 T. Lazarević-Pašti, **V. J. Anićijević**, D. Vasić-Anićijević, S. Gutić, I. Pašti, V. Vasić, Multidisciplinary approach to the analysis of organophosphate pesticides removal from water using graphene-based nanomaterials, Optical NanoSpectroscopy IV, 28-31st March 2017, Lisbon, Portugal, Proceedings, p, 109,
- 3.2.2 D. D. Vasic Anicijevic, **V. J. Anićijević**, M. D. Milovic, Structural properties and antisitedefect formation in monoclinic Li₂FeSiO₄ – a DFT aspect, Seventeenth Young Researchers; Conference – Materials Science and Engineering, December 5-7, 2018, Belgrade, Serbia, Program and the Book of Abstracts p, 25,
- 3.2.3 **V. J. Anićijević**, D. D. Vasic Anicijevic, T. Lazarević-Pašti, Effects of organophosphate poisoning on human organs – an overview, The 1st DISC2021, December 16th 2021, Novi Sad, Serbia
- 3.2.4 **V. J. Anićijević**, T. Lazarević-Pašti, Carbon-based materials as an adsorbent for dimethoate removal from water, The 1st DISC2021, December 16th 2021, Novi Sad, Serbia

4. *Радови објављени у научним часописима националног значаја М50*

4.1 **Врста резултата (М52) – радови у истакнутом националном часопису**

- 4.1.1 **V. J. Anićijević**, T. D. Lazarević-Pašti, D. D. Vasić-Anićijević, R. M. Karkalić, (2019), Esters of organophosphorus acids: Toxicity, application and removal from the environment, Scientific Technical Review, 69(3), 15-29,

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Владан Ј. Анићијевић
број индекса 307/2018

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Уклањање органо-тиофосфатних пестицида из воде адсорпцијом на угљеничне криогелове и материјале изведене из биомасе и графен-оксида

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

У Београду, __. __. 2023. године

Потпис докторанда



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Владан Ј. Анићијевић

Број индекса 307/2018

Студијски програм Докторске академске студије физичка хемија

Наслов рада Уклањање орвано-тиофосфатних пестицида из воде адсорпцијом на угљеничне криогелове и материјале изведене из биомасе и графен-оксида

Ментор др Љубиша М. Игњатовић, редовни професор

др Тамара Д. Лазаревић – Пашти, научни саветник

Потписани/а Владан Ј. Анићијевић

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, __. __. 2023. године



Изјава о коришћењу

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

Уклањање органо-тиофосфатних пестицида из воде адсорпцијом на угљеничне криогелове и материјале изведене из биомасе и графен-оксида

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

У Београду, __. __. 2023, године

Потпис докторанда



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