

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Данијела Б. Прокић

**УТИЦАЈ МОДИФИКАЦИЈЕ ПОВРШИНЕ  
УГЉЕНИЧНИХ МАТЕРИЈАЛА НА ЊИХОВА  
СВОЈСТВА И АДСОРПЦИЈУ ОДАБРАНИХ  
ЕСТРОГЕНИХ ХОРМОНА ИЗ ВОДЕ**

докторска дисертација

Београд, 2023

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Danijela B. Prokić

**INFLUENCE OF SURFACE MODIFICATION OF  
CARBON MATERIALS ON THEIR PROPERTIES  
AND ADSORPTION OF SELECTED  
ESTROGENIC HORMONES FROM WATER**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023

**Ментор:**

---

Др Татјана Ђуркић, редовни професор  
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

**Чланови комисије:**

---

Др Светлана Грујић, ванредни професор  
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

---

Др Марина Малетић, научни сарадник  
Иновациони центар Технолошко-металуршког факултета

---

Др Ана Калијадис, научни саветник  
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке “Винча”  
Институт од националног значаја за Републику Србију

**Датум одбране:** \_\_\_\_\_

## *Захвалница*

*Захваљујем се др Татјани Ђуркић, редовном професору Технолошко-металушког факултета Универзитета у Београду, под чијим менторством су рађена истраживања, на указаном поверењу, стручној помоћи, сарадњи и корисним саветима током целокупних докторских студија*

*Др Светлани Грујић, ванредном професору Технолошко-металушког факултета Универзитета у Београду, се овом приликом захваљујем на пренешеном знању, времену које је посветила читању и помоћи током писања тезе.*

*Најискренију захвалност дугујем др Марини Малетић, научном сараднику Иновационог центра Технолошко-металушког факултета, на несебичној помоћи током свих фаза израде ове докторске дисертације. Захваљујем јој се на помоћи током припреме експерименталног рада, тумачењу резултата, детаљном ишчитавању текста, корисним саветима и сугестијама.*

*Захваљујем се др Ани Калијадис, научном саветнику Института за нуклеарне науке “Винча” Универзитета у Београду, на помоћи током експерименталног рада, пажљивом читању рукописа, конструктивним и вредним саветима и стручним корекцијама.*

*Посебну захвалност дугујем др Марији Вукчевић, вишем научном сараднику и асистенту са докторатом Технолошко-металушког факултета Универзитета у Београду, на менторској помоћи у осмишљавању теме и експерименталних испитивања у оквиру ове докторске дисертације, као и на несебичној подршци и вођству током израде експеримената, евалуације добијених резултата и писања радова.*

*Др Биљани Бабић, научном саветнику Института за физику Универзитета у Београду, се захваљујем на сарадњи, пруженој помоћи и саветима током извођења експеримената, као и при тумачењу и интерпретацији резултата везаних за карактеризацију материјала.*

*Захваљујем се колегицама са Катедре за аналитичку хемију и контролу квалитета и Катедре за инжењерство заштите животне средине на несебичној помоћи, пријатној сарадњи и колегијалности, а посебну захвалност дугујем колегицама из лабораторије за масену спектрометрију.*

*Хвала мојим пријатељима који су ме увек подржавали и веровали у мене.*

*На крају, највећу захвалност дугујем својој драгој породици на великој и несебичној подршци, љубави и разумевању на путу ка остварењу циља.*

## Утицај модификације површине угљеничних материјала на њихова својства и адсорпцију одабраних естрогених хормона из воде

### Резиме

Предмет истраживања ове докторске дисертације је модификација површине различитих угљеничних материјала у циљу добијања ефикасних адсорбената за уклањање естрогених хормона естрона (E1), 17 $\beta$ -естрадиола (E2) и 17 $\alpha$ -етинилестрадиола (EE2) из воде, као и за екстракцију хормона на чврстој фази.

Активирана угљенична тканина, угљеничне наноцеве и угљенични криогел су хемијски модификовани помоћу HNO<sub>3</sub>, KOH или HCl, док је карбонизовани хидротермални угљеник активиран помоћу KOH. Активација је резултовала значајним повећањем специфичне површине и пречника пора. Хемијска модификација је довела до мањих или већих промена у морфологији површине материјала, као и у саставу и количини површинских група. Најзначајније промене су запажене након HNO<sub>3</sub> третмана, који је најчешће резултовао повећањем специфичне површине, удела мезопорозности и садржаја карбоксилних површинских група.

Испитивање процеса адсорпције E1, E2 и EE2 на немодификованим и модификованим материјалима је показало да ефикасност и брзина адсорпције расту са повећањем удела мезопорозности и да зависе од састава површинских група. Предложени механизам адсорпције је формирање водоничних веза између хидроксилних група естрогених хормона и кисеоничних група на површини материјала. Вредности максималних адсорпционих капацитета хемијски модификованих материјала су високе и указују на могућу примену за уклањање естрогених хормона из воде. Ефикасност десорпције хормона са модификованих материјала је такође висока, што је корисно са аспекта поновне употребе материјала.

Оптимизована је метода екстракције E1, E2 и EE2 на хемијски модификованом угљеничном крогелу, при чему су добијене високе вредности приноса и висока селективност методе. Показано је да се овај материјал може успешно користити у анализи реалних узорака воде са ниском концентрацијом хормона.

**Кључне речи:** естрогени хормони, угљенични материјали, хемијска модификација, површинска карактеризација, адсорпција, екстракција на чврстој фази, течна хроматографија-масена спектрометрија, површинске воде, подземне воде, отпадне воде

**Научна област:** Инжењерство заштите животне средине

## **Influence of Surface Modification of Carbon Materials on Their Properties and Adsorption of Selected Estrogenic Hormones from Water**

### **Abstract**

The subject of research in this doctoral dissertation is the modification of the surface of various carbon materials with the aim of obtaining efficient adsorbents for the removal of estrogenic hormones, estrone (E1), 17 $\beta$ -estradiol (E2), and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) from water, as well as for hormone extraction on a solid phase.

Activated carbon cloth, carbon nanotubes, and carbon cryogel were chemically modified using HNO<sub>3</sub>, KOH, or HCl, while carbonized hydrothermal carbon was activated using KOH. Activation resulted in a significant increase in specific surface area and pore volume. Chemical modification led to minor or major changes in material surface morphology, as well as in the composition and quantity of surface groups. The most significant changes were observed after HNO<sub>3</sub> treatment, which most frequently resulted in increased specific surface area, mesoporosity content, and carboxyl surface group content.

Investigations into the adsorption process of E1, E2, and EE2 on unmodified and modified materials showed that the efficiency and speed of adsorption increase with the increase in mesoporosity content and depend on the composition of surface groups. The proposed adsorption mechanism involves the formation of hydrogen bonds between the hydroxyl groups of estrogenic hormones and oxygen groups on the material's surface. The values of the maximum adsorption capacities of chemically modified materials are high, indicating their potential application for the removal of estrogenic hormones from water. The desorption efficiency of hormones from modified materials is also high, which is beneficial for material reuse.

An optimized method for the extraction of E1, E2, and EE2 on chemically modified carbon cryogels was developed, resulting in high recoveries and method selectivity. It has been demonstrated that this material can be successfully used in the analysis of real water samples with low hormone concentrations.

**Keywords:** estrogenic hormones, carbon materials, chemical modification, surface characterization, adsorption, solid-phase extraction, liquid chromatography-mass spectrometry, surface waters, groundwater, wastewater

**Scientific Field:** Environmental Engineering

## Садржај:

Увод.....	1
1. Теоријски део .....	3
1.1. Стероидни естрогени хормони.....	3
1.1.1. Порекло хормона у животној средини .....	3
1.1.2. Проблеми присуства естрогених хормона у животној средини .....	5
1.1.3. Естрогени хормони одабрани за анализу .....	5
1.1.4. Процеси уклањања хормона из воде .....	6
1.2. Адсорпција као физичко-хемијски процес .....	7
1.2.1. Адсорпционе изотерме.....	8
1.2.2. Кинетика адсорпције.....	11
1.2.3. Термодинамички параметри .....	13
1.3. Угљенични материјали .....	14
1.3.1. Добијање и активација угљеничних материјала .....	14
1.3.2. Најважнија својства угљеничних материјала као адсорбената .....	18
1.3.2.1. Порозност угљеничних материјала .....	18
1.3.2.2. Функционалне групе на површини угљеничних материјала .....	20
1.3.2.3. Површинско наелектрисање угљеничних материјала .....	22
1.3.3. Угљенични материјали као адсорбенти загађујућих материја из воде .....	22
1.3.3.1. Адсорпција естрогених хормона на угљеничним материјалима .....	23
1.3.3.2. Угљенични материјали коришћени при изради докторске дисертације .....	24
1.4. Анализа естрогених хормона из воде .....	26
1.4.1. Екстракција на чврстој фази .....	29
1.4.2. Течна хроматографија–тандем масена спектрометрија.....	31
1.4.3. Валидација аналитичке методе.....	36
2. Експериментални део.....	38
2.1. Коришћени материјали, начин добијања.....	38
2.2. Хемијска модификација и активација површине угљеничних материјала .....	38
2.3. Карактеризација површине угљеничних материјала .....	39
2.3.1. Одређивање специфичне површине и порозности .....	39
2.3.2. Одређивање површинских група FTIR методом.....	40
2.3.3. Одређивање тачке нултог наелектрисања .....	40
2.3.4. Одређивање рН-вредности водене суспензије узорка .....	40
2.4. Адсорпција естрогених хормона из воде на угљеничним материјалима .....	40
2.4.1. Испитивање утицаја рН-вредности раствора на адсорпцију .....	40
2.4.2. Кинетика адсорпције.....	40
2.4.3. Адсорпционе изотерме.....	41
2.4.4. Одређивање утицаја температуре на адсорпцију.....	41
2.4.5. Примена оптимизоване методе адсорпције на реалне узорке вода.....	41
2.4.6. Испитивање десорпције .....	41
2.5. Екстракција естрогених хормона из воде на угљеничним материјалима .....	42
2.5.1. Оптимизација методе екстракције на чврстој фази .....	42
2.5.2. HPLC–MS/MS анализа .....	43
2.5.3. Валидација методе .....	44
2.5.4. Примена оптимизоване SPE методе на реалне узорке вода .....	45
3. Резултати и дискусија .....	46

3.1. Карактеризација површине угљеничних материјала .....	46
3.1.1. Специфична површина и порозност .....	46
3.1.2. рН-вредност водене суспензије узорака.....	50
3.1.3. Тачка нултог наелектрисања.....	50
3.1.4. Површинске групе испитиваних угљеничних материјала.....	51
3.2. Адсорпција естрогених хормона на АСС .....	53
3.2.1. Утицај почетне рН-вредности раствора на адсорпцију .....	53
3.2.2. Утицај хемијске модификације површине АСС на адсорпцију .....	54
3.2.3. Кинетика адсорпције.....	56
3.2.4. Адсорпционе изотерме.....	57
3.3. Адсорпција естрогених хормона на МWCNT, СС, СНТС и АСНТС .....	60
3.3.1. Ефикасност адсорпције и десорпције.....	60
3.3.2. Кинетика адсорпције.....	61
3.3.3. Адсорпционе изотерме.....	71
3.3.4. Термодинамичке студије .....	78
3.3.5. Адсорпција хормона из реалних узорака вода.....	80
3.4. Екстракција естрогених хормона из воде на угљеничним материјалима .....	80
3.4.1. Оптимизација методе екстракције естрогених хормона на чврстој фази .....	81
3.4.2. Валидација аналитичке методе за одређивање естрогених хормона из воде .....	84
3.4.3. Примена оптимизоване аналитичке методе за анализу реалних узорака .....	86
4. Закључак.....	89
Литература .....	92
Објављени научни радови из докторске дисертације.....	113
Биографија аутора.....	114



## Увод

Константан и убрзан развој индустрије и медицине, као и изражен пораст продукције различитих врста хемикалија на глобалном нивоу у последњих неколико деценија, поред бројних позитивних ефеката, донео је са собом и значајне проблеме везане за контаминацију животне средине. Поједине загађујуће материје могу да интерагују са ендокриним системом живих организама, ометајући њихово нормално функционисање и проузрокујући штетне ефекте на здравље људи и животиња. Ова једињења се називају ометачи ендокриног система (енгл. *endocrine-disrupting compounds*, EDCs) [1]. EDCs су веома хетерогена група хемикалија, која обухвата широк опсег супстанци, међу којима су и стероидни естрогени хормони природног или синтетичког порекла. Међу овим хормонима се, због велике примене, честе детекције, као и нежељених ефеката које могу проузроковати, посебно истичу естрон и 17 $\beta$ -естрадиол који спадају у природне хормоне и 17 $\alpha$ -етинилестрадиол који представља синтетички хормон [2]. Иако су присутни у веома ниским концентрацијама у животној средини (реда величине ng/L), ова једињења могу проузроковати многе нежељене ефекте, као што су поремећаји у раду ендокриног система, успорен развој организма, појаву хермафродитизма, смањење репродуктивне способности [2,3].

Примарни извор естрогених хормона у животној средини су нетретиране отпадне воде, као и ефлуенти из постројења за пречишћавање отпадних вода [1,4]. Постојећа постројења за пречишћавање отпадних вода нису у могућности да уклањају ова једињења у потпуности и на тај начин естрогени хормони доспевају у природне водотокове [4].

Узимајући у обзир наведене негативне утицаје на живе организме, долази се до закључка да је развој методе екстракције и одређивања ових једињења у природним водама, као и методе за њихово уклањање из отпадних вода од изузетне важности, посебно за земљу као што је Република Србија, у којој мали број градова располаже постројењима за пречишћавање отпадних вода.

До сада су коришћене различите технике за уклањање естрогених хормона из воде, као што су адсорпција, мембранска филтрација, биодеградација, напредни оксидациони процеси и фотодеградација [5–8]. Међу овим техникама, посебно се истиче адсорпција, која поседује одређене предности у поређењу са другим методама, као што су економичност, једноставност процеса, могућност примене за широк опсег растворљивих и нерастворљивих загађујућих материја, могућност регенерације и поновне употребе адсорбента и висока ефикасност уклањања [9]. Кључни елемент приликом примене ове технике је одабир одговарајућег материјала као адсорбента [10].

Угљенични материјали привлаче велику пажњу као високо ефикасни адсорбенти различитих органских и неорганских једињења из водене фазе. Могућност добијања угљеничних материјала коришћењем великог броја различитих полазних сировина, њихова развијена специфична површина и порозност, висок степен површинске активности, као и високе вредности адсорпционог капацитета чине их посебно атрактивним за примену у адсорпцији [11]. Посебно су интересантни за истраживање, јер се њихове жељене површинске карактеристике могу добити оптимизацијом процеса производње и коришћењем одговарајућих полазних материјала. Њихове површинске карактеристике се могу додатно побољшати применом накнадних физичких или хемијских третмана са циљем да се прилагоде адсорпциона својства за одређене загађујуће материје [10].

Предмет истраживања ове докторске дисертације је модификација површине различитих микропорозних и мезопорозних угљеничних материјала са циљем добијања материјала који би имао висок афинитет адсорпције према естрогеним хормонима из водених раствора и који би на

тај начин успешно уклањао хормоне из воде. Такође, циљ је и да се добијени материјали са површинским карактеристикама прилагођеним за ефикасну адсорпцију хормона примене и као адсорбенти за предконцентрисање хормона методом екстракције на чврстој фази (енгл. solid-phase extraction, SPE), приликом њихове анализе из водених раствора.

Коришћени материјали у оквиру израде ове тезе били су угљеничне наноцеви, угљенични криогел, активирани угљеничне тканине, као и активирани и неактивирани хидротермални угљеник. Испитан је утицај различитих поступака хемијске модификације на физичко-хемијска својства површине материјала, као и на адсорпциони капацитет. У циљу одабира оптималних услова за адсорпцију испитан је утицај различитих фактора, као што су време контакта раствора и адсорбента, почетна концентрација хормона у раствору и почетна рН-вредност раствора.

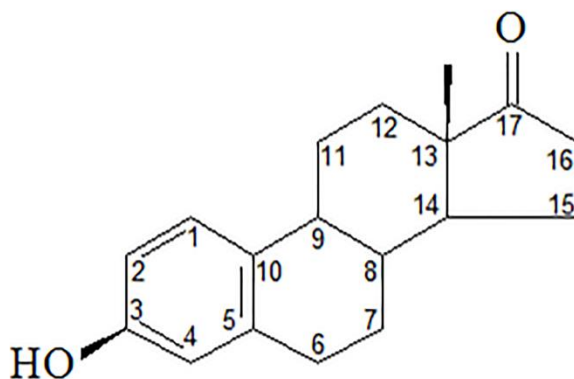
За истовремено одређивање хормона у води примењена је метода течне хроматографије високих перформанси у спрези са тандем масеном спектрометријом (енгл. high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC–MS/MS), која је савремена метода за детекцију и квантификацију слабо испарљивих и термички нестабилних једињења, присутних у веома ниским концентрацијама.

Коришћењем хемијски модификованог материјала, развијена је и оптимизована метода екстракције на чврстој фази за анализу одабраних естрогених хормона из воде. Развијена и валидирана метода, базирана на екстракцији на чврстој фази и HPLC–MS/MS анализи, примењена је у испитивању подземних, површинских и отпадних вода.

## 1. Теоријски део

### 1.1. Стероидни естрогени хормони

Стероидни естрогени хормони су биоактивна стероидна једињења која настају од холестерола. Ова једињења постоје у природном и синтетичком облику. Природни облици ових хормона, у које спадају естрон (E1),  $17\beta$ -естрадиол (E2) и естриол (E3), су женски полни хормони који су углавном укључени у регулацију физиолошких процеса у организму и у одржавању коже, мозга и груди [12]. Синтетички естрогени као што су  $17\alpha$ -етинилестрадиол (EE2) или местранол (MЕС) су изведени од E2. EE2 се најчешће користи као активни састојак већине контрацептивних пилула, често у комбинацији са неким гестагеним хормонима, док се MЕС ређе користи. Поред примене у контрацепцији, синтетички естрогени се доста користе при лечењу неких хормонских поремећаја. Због њиховог анаболичког ефекта, естрогени се користе и за поспешивање раста домаћих животиња [13]. У зависности од исхране, здравственог стања, старосне доби или трудноће, ове супстанце се излучују у различитим нивоима [12,14]. Због њиховог знатног утицаја на ендокрини систем људи и животиња, ова једињења се могу сврстати у ометаче ендокриног система [1,2,15]. Природни естрогени хормони (такође познати и као C18 стероидна група) деле исту тетрацикличну структуру. Састоје се од четири прстена: једног фенолног, два циклохексанска и једног циклопентанског прстена. Структурне разлике у оквиру C18 групе хормона леже у конфигурацији циклопентанског прстена. На пример, E1 има карбонилну групу на C17 атому, док E2 поседује хидроксилну групу на истом C атому [1,2]. EE2 је настао од E2, додавањем етинил групе на позицији C17, што резултује стварањем компоненте која је много више резистентна на биодеградацију у поређењу са природним хормонима [16]. На слици 1 приказана је структурна формула хормона E1.



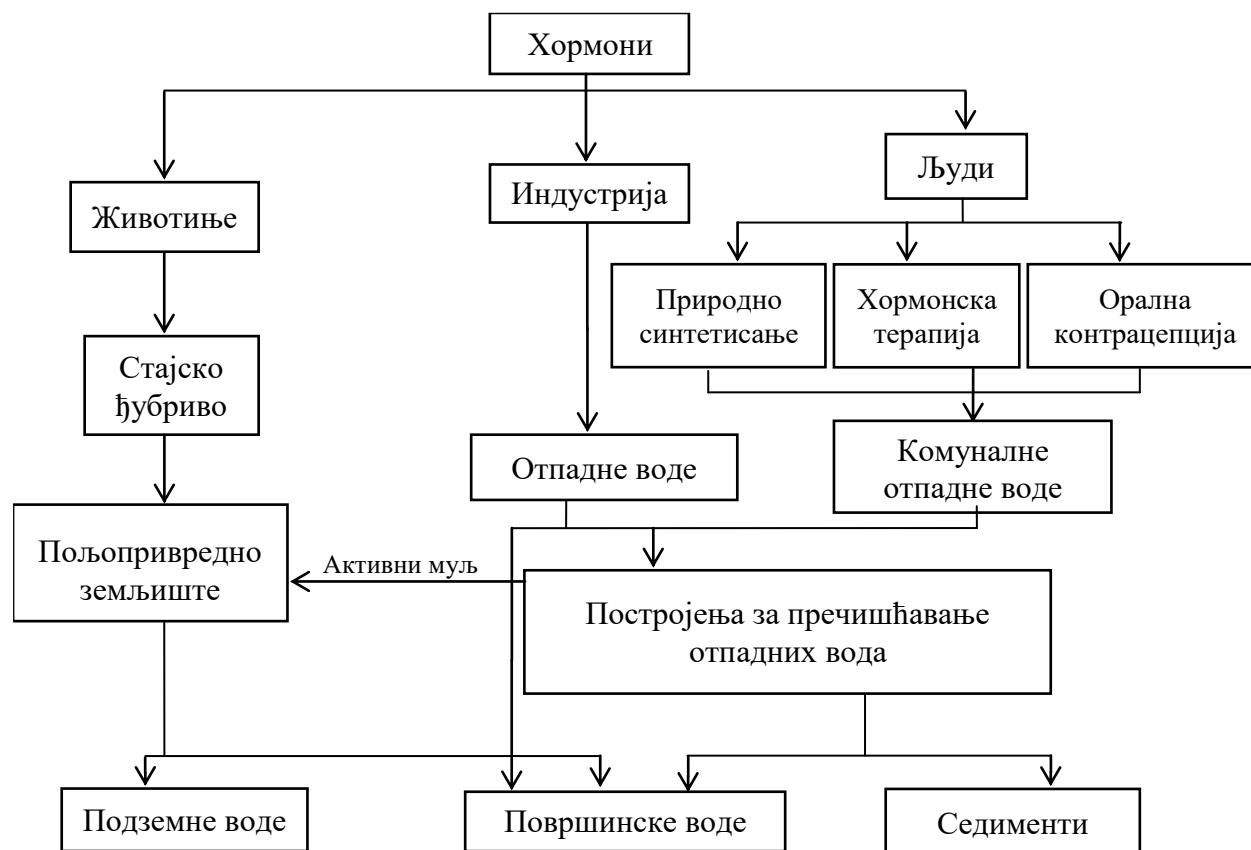
Слика 1. Структурна формула естрона

Што се тиче физичко-хемијских својстава, естрогени хормони спадају у хидрофобна, липофилна и слабо испарљива органска једињења, тако да је очекивано да је адсорпција значајан фактор у редукацији њихове концентрације у воденој фази [17].

#### 1.1.1. Порекло хормона у животној средини

Естрогени хормони могу доспети у животну средину из различитих тачкастих или нетачкастих извора загађења, као што су ефлуенти из постројења за пречишћавање отпадних

вода или отицање са пољопривредних површина (слика 2) [1]. Главни начин на који ова једињења доспевају у животну средину је континуирано испуштање нетретираних и третираних отпадних вода у природне водотокове. Како постојећа постројења за пречишћавање отпадних вода не уклањају ова једињења у потпуности, ефлуенти из оваквих постројења садрже значајне концентрације естрогена [2,18–21].



Слика 2. Шематски приказ путева којима хормони доспевају у животну средину (слика преузета и прилагођена из [1])

Људска и анимална екскреција су неки од главних извора ових једињења у животnoj средини [1,22,23]. Након екскреције, ови хормони и њихови метаболити обично доспевају до постројења за пречишћавање отпадних вода, међутим и третирана чврста и течна фракција ефлуента представља потенцијалну улазну путању ових једињења у животну средину [1].

Поред природно присутних хормона, орална контрацепција, као и хормонска терапија, представљају још један од путева којим ова једињења доспевају до природних вода [1,24,25].

С обзиром на континуирани пораст фармацеутске индустрије широм света, испуштање стероидних естрогена у отпадне воде је доста повећано, што утиче и на повећање њихове концентрације у различитим водопријемницима [12,14].

Процедне воде са депонија су такође један од извора органских загађујућих материја у животnoj средини. Ове воде могу садржати значајне количине загађујућих супстанци, укључујући и хормоне [2]. Процедне воде са оваквих депонија имају способност да мигрирају у дубље слојеве земљишта и да се инфилтрирају у подземне воде [2,26].

Болнице су идентификоване као још један извор загађења стероидним естрогенима.

Неколико истраживања је показало да су естрогени хормони детектовани у узорцима болничких ефлуената [27] .

Поједина истраживања су показала да се третиране отпадне воде и стајско ђубриво доста користе на пољопривредном земљишту, стога је јако важно проценити улазне путање и кретање ових једињења до површинских и подземних вода путем спирања и отицања [17]. Као последица интензивног испуштања ових једињења, њихово присуство се може детектовати у подземним [28,29], површинским и отпадним водама [30,31], као и у седиментима [32].

### **1.1.2. Проблеми присуства естрогених хормона у животnoj средини**

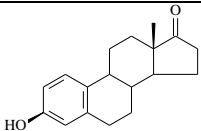
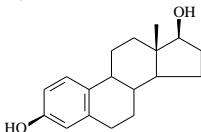
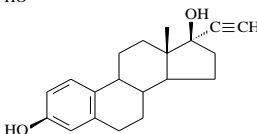
Присуство естрогених хормона у животnoj средини представља велики проблем јер може изазвати велики број нежељених ефеката код живих организама. Повећане концентрације естрогена у животnoj средини могу изазвати низ функционалних поремећаја код човека и животиња. У воденим екосистемима, естрогени хормони су познати и као ометачи ендокриног система, зато што имају способност да утичу на нормално функционисање истог, опонашајући или блокирајући ефекте ендогених хормона, као и ометајући њихов анаболизам и катаболизам [5,15]. Иако су ова једињења у воденим екосистемима присутна у веома ниским концентрацијама (реда величине ng/L) [5,33,34], она и даље могу проузроковати велики број функционалних поремећаја код живих организама [1,2,5]. Поједине студије су показале да повишене концентрације естрогених хормона, природног или синтетичког порекла, утичу на смањење репродуктивне способности риба [2,35], редукују величине тестиса [36], појаву феминизације и продукцију вителогенина код мужјака риба [25]. Вителогенин је протеин који се нормално синтетише код одраслих женки риба [37]. Синтеза овог једињења код мужјака и младунаца може за њих представљати озбиљан стрес [38]. Такође, синтетички хормон ЕЕ2 проузрокује значајно смањење биомасе риба и утиче на ланац исхране у воденој средини [2,39].

Естрогени хормони су неопходни за нормалну људску физиологију, али ако се акумулирају у животnoj средини и преко ланца исхране доспеју до човека, могу изазивати озбиљне нежељене ефекте, као што су повећан ризик од настанка кардиоваскуларних обољења [2,40–46].

### **1.1.3. Естрогени хормони одабрани за анализу**

У овом раду за анализу су одабрани природни хормони Е1 и Е2, као и синтетички хормон ЕЕ2. Изабрани су због њихове велике примене, због нежељених ефеката које могу произвести, као и због тога што се често детектују у животnoj средини. Ова три једињења су стављена на листу коју је 2015. године формирала Европска унија (енгл. Watch list) [47], која представља списак материја у који су укључене супстанце које могу представљати значајан ризик за акватичну животну средину, а за које не постоји довољно података о мониторингу. Након вишегодишњих истраживања, Е1, Е2 и ЕЕ2 су ушли у предлог листе приоритетних загађујућих супстанци Оквирне Директиве за воде Европске уније [48,49]. У табели 1 приказане су структура, хемијске формуле испитиваних хормона и њихове моларне масе.

Табела 1. Одабране карактеристике испитиваних хормона

Хормон	Структура	Хемијска формула	$M$ , g mol <sup>-1</sup>
Естрон		$C_{18}H_{22}O_2$	270,37
17 $\beta$ -Естрадиол		$C_{18}H_{24}O_2$	272,38
17 $\alpha$ -Етинилестрадиол		$C_{20}H_{24}O_2$	296,40

#### 1.1.4. Процеси уклањања хормона из воде

Са циљем да се избегне потенцијални ризик проузрокован присуством естрогених хормона у животној средини, њихово уклањање из отпадних вода пре финалног испуштања у животну средину се сматра изузетно значајним. Постоје различити начини уклањања ових једињења из воде, који се могу поделити у три основне категорије: биолошки, напредни оксидациони и физички процеси [5].

Биолошки процеси деградације су процеси при којима се под утицајем микроорганизама трансформише или мења (кроз метаболичке или ензимске реакције) структура хемикалија које се испуштају у животну средину [5]. Живи микроорганизми троше органски материјал из отпада и користе његову енергију како би одржали нормалне активности, раст и репродукцију [8]. У једној студији вршено је испитивање једанаест врста микроалги за трансформацију ЕЕ2 и неке од њих су достигле висок ниво трансформације овог хормона. На пример, врста *Selenastrum capricornutum* је била способна да трансформише 92% овог једињења [50].

Напредни оксидациони процеси представљају специфичне процесе који подразумевају оксидацију органских загађујућих материја првенствено кроз реакције са хидроксил радикалима ( $\bullet OH$ ). Ови процеси се обично састоје из две фазе: формирање хидроксил радикала и реакција ових оксиданаса са органским загађујућим материјама присутним у води [5,7]. Предности напредних оксидационих процеса су комплетна минерализација органских једињења, једноставно комбиновање са биолошким процесима и могућност примене за уклањање широког спектра загађујућих материја. С друге стране, недостаци ових процеса су то што захтевају високе капиталне инвестиције и оперативне трошкове [7]. Такође се мора истаћи да ови процеси могу довести до стварања штетних нуспроизвода због њихове реактивности са компонентама из водене матрице или микрозагађујућим материјама, при чему ти нуспроизводи могу имати сличне или чак повећане нежељене ефекте у односу на полазне загађујуће супстанце [5,51–54]. У једној студији проучавана је метода уклањања Е3, Е2 и ЕЕ2 из воде процесом хетерогене фотокатализе. Коришћена је комбинација хлорида гвожђа и натријум-нитрита ( $FeCl_3/NaNO_2$ ) као фотокатализатора. Најбољи резултати су добијени за хормон Е2, где је постигнута изузетно висока ефикасност уклањања, али при продуженом времену инкубације од тридесет дана [55].

У физичке процесе спадају адсорпција и мембранска филтрација. Мембранска филтрација представља технологију која подразумева коришћење мембранске баријере која раздваја две фазе и ограничава транспорт различитих хемикалија на селективан начин. У основи, мембране представљају танак слој материјала који може раздвајати различите супстанце у зависности од

њихових физичких и хемијских својстава, када се на њих примени нека покретачка сила. Висока селективност зависи од карактеристика мембране. Квалитетна мембрана мора поседовати висок опсег величине пора, високу порозност и танак слој материјала [56]. Мембране које се користе у процесу третирања вода су обично направљене од природних или синтетичких полимера као што су целулозни ацетати, поливинилиден дифлуориди, полиамиди, полисулфони, полипропилени, политетрафлуороетилени и поликарбонати [56]. На пример, за уклањање естрогених хормона из воде у једној студији тестиране су две различите мембране, направљене од два типа материјала: полиамид и целулозни ацетат. За хормон Е2 први материјал је показао боље резултате, при чему је ефикасност уклањања износила 83% [6]. Иако је мембрана направљена од полиамида показала боље резултате, комплетно уклањање испитиваног хормона ипак није постигнуто.

Адсорпција представља процес уклањања неке компоненте из течне или гасовите фазе везивањем за чврсту фазу [5]. Спада у најбрже, најекономичније, широко коришћене и еколошки прихватљиве технике. Ова метода се може примењивати за уклањање широког опсега растворљивих и нерастворљивих загађујућих материја, при чему се може постићи ефикасност уклањања и преко 99% [57]. Адсорпција показује одређене предности у поређењу са другим методама пре свега због једноставности извођења самог поступка, високе економичности, могућности коришћења различитих типова природних или синтетичких адсорбената, као и могућности њихове регенерације и поновне употребе [9,58]. Адсорпција је такође процес код којег не долази до стварања нуспроизвода, а применом ове технике могуће је коришћење и неких алтернативних материјала као адсорбената, попут остатака биомасе [59]. Неки од материјала који су коришћени за адсорпцију естрогених хормона су хитин и хитозан [60], пиринчане љуске [59], пектин/лигнин хидрогел честице [61], кукурузна слама [62], наночестице гвожђа [63], активни угаљ [64] и пиролизовани кокс [65].

## 1.2. Адсорпција као физичко-хемијски процес

Адсорпција представља спонтани физичко-хемијски процес. Одвија се при контакту чврсте фазе са течном или гасовитом фазом. На површини чврсте фазе постоје незасићене, неуравнотежене привлачне силе. Чврсте супстанце теже да засите ове силе тако што за своју површину везују молекуле гасова, уколико се налазе у контакту са гасовитом фазом, или молекуле или јоне из раствора када се налазе у контакту са течном фазом. Током овог процеса долази до повећања концентрације страних молекула, атома или јона на површини чврсте фазе. Адсорбована супстанца се назива адсорбат, док се чврста супстанца назива адсорбент [66–68]. Адсорпција представља површински процес, што значи да је укључена само површина адсорбента, а адсорбат не дифундује у његову структуру (за разлику од процеса који се назива апсорпција). Обрнут процес од адсорпције, који подразумева ослобађање адсорбоване супстанце са површине адсорбента, назива се десорпција [68].

Постоје две основне врсте адсорпције: физичка адсорпција (или физисорпција) и хемијска адсорпција (или хемисорпција). Физичка адсорпција је тип адсорпције када су адсорбат и адсорбент везани физичким силама. Овај вид адсорпције одвија се захваљујући Ван дер Валсовим силама, као што су Лондонове силе или силе дипол-дипол. Ове силе спадају у слабије електростатичке интеракције које се јављају између молекула. У случају физичке адсорпције може доћи до формирања више слојева адсорбата на површини адсорбента, што представља случај вишеслојне адсорпције [66–68]. За физичку адсорпцију карактеристична је ниска промена енталпије, нижа од  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , што указује да адсорбат и адсорбент нису подвргнути било каквој промени свог хемијског статуса [68]. Овај вид адсорпције изражен је

само на нижим температурама, односно на температурама нижим од тачке кључања адсорбата и најчешће је реверзибилан процес [66,67]. Хемијска адсорпција је резултат хемијских интеракција између чврсте фазе и адсорбоване супстанце. У овом случају, адсорбат формира јаке хемијске везе (најчешће ковалентне) са површином адсорбента. Само везивање се одвија у монослоју. За овај вид адсорпције карактеристична је већа промена енталпије адсорпције (већа од  $85 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Хемисорпција се може одигравати и на високим температурама. Овај процес је иреверзибилан [66–68].

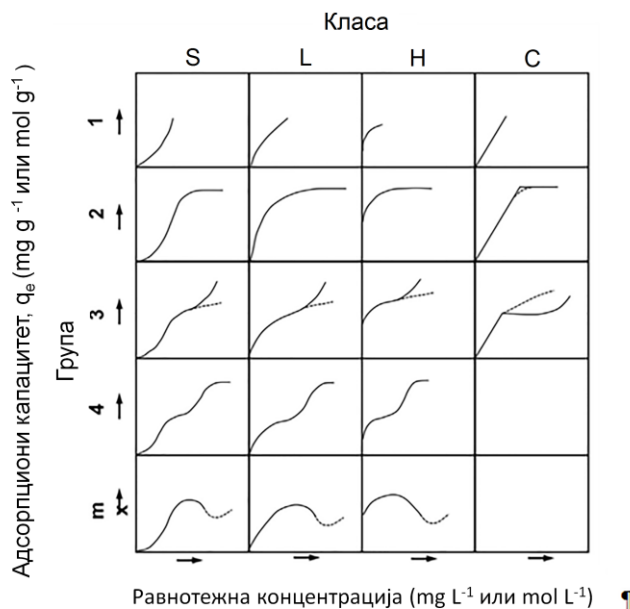
У многим случајевима адсорпција је мешовите природе, делом физичка, делом хемисорпција [66]. Највећи утицај на ефикасност и брзину адсорпције из раствора имају фактори као што су површинске карактеристике адсорбата, у које спадају облик и величина пора, као и хемија површине, затим својства адсорбата, пре свега његов облик, величина, наелектрисање, растворљивост, хидрофобност и ароматичност. Својства узорка, пре свега рН-вредност, као и присуство других супстанци, такође могу имати значајан утицај на адсорпцију [69].

### 1.2.1. Адсорпционе изотерме

Адсорпционе изотерме представљају зависност између количине адсорбоване супстанце по јединици масе адсорбента и концентрације адсорбата заосталог у раствору након достизања равнотеже, при константној температури. Добијени подаци се приказују графички, а дати графици се називају адсорпционе изотерме и најчешће су нелинеарне. Адсорпционе изотерме помажу да се утврди механизам адсорпције, као и природа интеракција између адсорбата и адсорбента [70,71]. Познавање равнотеже процеса адсорпције је важно како би се добиле информације о адсорпционом капацитету адсорбента и како би се утврдила његова селективност према одређеној супстанци, уколико раствор садржи више компоненти које могу бити адсорбоване [72].

На основу њиховог облика, адсорпционе изотерме се класификују у типове. Све изотерме се деле на четири основне класе на основу почетног нагиба, а за сваку класу су описане подгрупе на основу облика адсорпционе криве у областима високих концентрација (слика 3). Четири главна облика изотерми су обележена словима S, L, H и C [73], док су подтипови представљени бројевима и указују на различите фазе које изотерма може да испољи у једном адсорпционом процесу.





Слика 3. Типови адсорпционих изотерми при адсорпцији из течне фазе [74]

Почетна закривљеност изотерме типа L указује на то да што је више супстрата попуњено, то постаје теже раствореним молекулима да нађу доступно место. Однос између концентрације компоненте заостале у раствору и компоненте адсорбоване на чврстој фази опада како се концентрација раствора повећава. Овај тип изотерме може понекад бити подељен у две подгрупе: када крива достигне асимптотски плато (што указује да адсорбент има ограничен адсорпциони капацитет) и када крива не достигне плато (што указује да адсорбент не показује јасно ограничен адсорпциони капацитет) [74,75].

Почетни део криве изотерме типа S указује на супротне услове. Што је више молекула адсорбовано, то је лакше новим молекулима да се везују. Ово указује на упоредну повезаност адсорбованих молекула, што им помаже да се држе на површини. Овај вид адсорпције назива се кооперативна адсорпција. S тип криве представља сигмоидалну криву код које се уочава тачка превоја. Оваква појава означава постојање најмање два механизма адсорпције, а превојна тачка представља концентрацију на којој се механизми везивања смеђују [74,75]. Изотерме типа S и L су карактеристичне за физичку адсорпцију, која се добија при формирању слабих веза (дисперзионих или водоничних) између молекула адсорбата и адсорбента.

H тип изотерме указује на чињеницу да адсорбат има висок афинитет према адсорбенту, толики да су растворене супстанце у потпуности адсорбоване на површини чврсте фазе, или је након адсорпције јако мала количина заостала у раствору. Почетни нагиб овог типа изотерме је веома висок [73–75]. Овај тип изотерме добија се при формирању јаким хемијских веза између адсорбента и адсорбата, као што су ковалентне, јонске или координативне везе. Погодан је за описивање механизма адсорпције при ниским концентрацијама.

Изотерма типа C представља најједноставнији модел за описивање механизма адсорпције. Код овог типа, однос концентрације супстанце заостале у раствору и адсорбоване на чврстој фази је константан при свим концентрацијама. Код C криве доступност адсорпционих места остаје константна при свим концентрацијама до zasiћења. Погодна је за описивање адсорпције у уском опсегу концентрација [74,75].

У циљу што бољег разумевања механизма адсорпције, испитује се слагање експерименталних резултата са различитим теоријским моделима. Фројндлихов адсорпциони

модел представља емпиријску једначину која је примењива за описивање вишеслојне адсорпције на хетерогеној површини. Овај адсорпциони модел је дат једначином (1) [76,77]:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

где је:

$q_e$  – количина адсорбоване супстанце по јединици масе адсорбента у стању равнотеже

$K_f$  – Фројндлихова емпиријска константа

$1/n$  – параметар који указује на хетерогеност површине

$C_e$  – равнотежна концентрација адсорбата

$K_f$  константа представља индикатор адсорпционог капацитета, а  $n$  означава интензитет адсорпције. Ова једначина се може превести у линеаран облик при чему се добија израз (2):

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (2)$$

Ова једначина представља једначину праве у координатном систему  $\ln q_e - \ln C_e$ . На основу вредности одсечка и нагиба из графика зависности приказане датом једначином одређују се константе  $K_f$  и  $1/n$ . Више вредности  $1/n$  указују на то да адсорбент показује већи капацитет при вишим концентрацијама раствора, док ниже вредности параметра  $1/n$  показују висок потенцијал адсорпционог капацитета адсорбента и за растворе ниске концентрације [70].

Ленгмирова адсорпциона изотерма је погодна за описивање једнослојне адсорпције на хомогеној површини адсорбента. Слагање експерименталних података са овим изотермним моделом указује на то да коришћени адсорбент показује ограничен број идентичних места за интеракцију са молекулима адсорбата, као и на то да не постоји бочна интеракција између адсорбованих молекула. Математички приказ Ленгмирове адсорпционе изотерме представљен је једначином (3) [70,78]:

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3)$$

где су:

$Q_0$  – максимални адсорпциони капацитет, изражен у количини адсорбоване супстанце по граму адсорбента

$b$  – Ленгмирова изотермна константа

Ова једначина се може модификовати у линеаран облик, при чему се добија следећи израз (4):

$$\frac{C_e}{q_e} = \left( \frac{1}{b \cdot Q_0} \right) + \left( \frac{1}{Q_0} \right) \cdot C_e \quad (4)$$

Овако графички представљена Ленгмирова изотерма представља једначину праве у координатном систему  $C_e/q_e - C_e$ , са вредностима одсечка  $1/bQ_0$  и нагиба  $1/Q_0$ . На основу вредности одсечка и нагиба могу се израчунати параметри  $Q_0$  и  $b$  [70].

Дубинин-Радушкевич (Д-Р) адсорпциона изотерма је примењива за описивање адсорпције на хетерогеној површини. Овај тип адсорпционе изотерме може бити изражен следећом једначином (5) [70,79]:

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (5)$$

где је:

$Q_m$  – капацитет засићења

$\beta$  – Д-Р изотермна константа

$\varepsilon$  – Поланијев потенцијал или адсорпциони потенцијал који је математички изражен следећом једначином (6):

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (6)$$

где је:

$R$  – универзална гасна константа

$T$  – температура

Помоћу графика Д-Р адсорпционе изотерме  $\ln Q_e - \varepsilon^2$ , из нагиба се може израчунати константа  $\beta$  [70,80]. Помоћу ове изотерме може се утврдити да ли је адсорпциони процес физичке или хемијске природе. Ова процена се врши рачунањем вредности средње слободне енергије (енгл. mean free energy,  $E$ ). Уколико је ова вредност мања од  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , адсорпција је праћена физичким интеракцијама, док више вредности од  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  указују на хемисорпцију [81]. Средња слободна енергија се може израчунати помоћу једначине (7) [70]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (7)$$

Према Темкиновој адсорпционој изотерми, топлота адсорпције површине молекула адсорбата опада са повећањем покривања површине адсорбента. Овај изотермни модел такође карактерише и равномерна расподела енергија везивања. Математичка једначина за Темкинову изотерму се изводи у линеарној форми на следећи начин (једначина 8):

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (8)$$

где је:

$A$  – Темкинова изотермна константа која је у вези са максималном енергијом везивања

$b$  – изотермна константа која је у корелацији са топлотом адсорпције

На основу графичког приказа зависности  $q_e - \ln C_e$  добијају се информације о константама  $A$  и  $b$ , на основу одсечка и нагиба. Позитивна вредност константе  $b$  указује на то да је адсорпциони процес ендотерман [70,82].

### 1.2.2. Кинетика адсорпције

Кинетика адсорпције је још један параметар који је веома значајан за процену

применљивости неког адсорбента за одређене анализе. Испитивањем овог параметра добијају се информације о брзини и механизму адсорпције и може се одредити време које је потребно за постизање равнотеже [83]. Како би се проучила кинетика адсорпције неопходно је непосредно праћење промене концентрације адсорбата у раствору током времена. Различити кинетички модели се примењују у циљу добијања информација о динамици процеса. За различите моделе рачунају се кинетичке константе, а вредности коефицијента детерминације линеарне регресије ( $R^2$ ) се упоређују како би се проценило који модел највише одговара [84]. Спор процес адсорпције доста продужава време потребно за достизање равнотеже, па се адсорпција на таквом материјалу сматра незадовољавајућом [85]. Најчешће се кинетика адсорпције испитује помоћу Лагергреновог модела псеудо-првог реда, модела псеудо-другог реда, модела интрачестичне дифузије и Елович модела.

Лагергрен је предложио једначину за кинетички модел псеудо-првог реда, који је широко прихваћен и применљив за систем течно-чврсто и његова једначина може бити изражена на следећи начин (једначина 9) [70,86]:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad (9)$$

где  $q_t$  представља количину адсорбата по јединици масе адсорбента у  $\text{mg g}^{-1}$  у времену  $t$  у  $\text{min}$ ,  $q_e$  је равнотежна количина адсорбата по јединици масе адсорбента ( $\text{mg g}^{-1}$ ), а  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) је константа брзине псеудо-првог реда.

Ова једначина може бити модификована у линеарну форму при чему се добија (једначина 10):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left( \frac{k_1}{2.303} \right) \cdot t \quad (10)$$

Константа  $k_1$  може бити израчуната из вредности нагиба графичког приказа зависности  $\log(q_e - q_t)$  од  $t$ . Примећено је да кинетика прати Лагергренову једначину модела псеудо-првог реда када се адсорпција одвија кроз процес дифузије између две фазе. За овај модел је такође карактеристично да може бити успешно примењен за описивање адсорпције при високим концентрацијама адсорбата у раствору [70,84].

Кинетички модел псеудо-другог реда полази од претпоставке да је главни ограничавајући фактор брзине хемисорпција, а да капацитет адсорпције углавном зависи од активних места на површини адсорбента [70,84]. Једначина модела псеудо-другог реда представљена је на следећи начин (једначина 11) [84,87,88]:

$$q_t = q_e - \left( \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \right)^{-1} \quad (11)$$

где је:  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) константа брзине псеудо-другог реда,  $q_e$  равнотежна количина адсорбата по јединици масе адсорбента ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_t$  количина адсорбата по јединици масе адсорбента у времену  $t$ . Једначина (11) се може превести у линеаран облик (једначина 12):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \left( \frac{1}{q_e} \right) \cdot t \quad (12)$$

Графички приказ  $t/q_t$  у функцији времена  $t$  би требао да даје линеарну везу, тако да се на основу вредности нагиба и одсечка може израчунати количина адсорбата адсорбована при равнотежним условима, као и константа брзине  $k_2$ . Модел псеудо-другог реда је погоднији за испитивање кинетике адсорпције раствора ниже концентрације [70].

Једначина Елович-кинетичког модела је погодна за описивање хемисорпције на хетерогеној површини [89,90]. Линеаризован облик овог модела представљен је једначином (13):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (13)$$

где је:  $q_t$  количина адсорбата по јединици масе адсорбента у времену  $t$ ,  $\alpha$  почетна адсорпциона брзина ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ), а  $\beta$  Елович константа ( $\text{g mg}^{-1}$ ). Код адсорпционог процеса који се слаже са овим кинетичким моделом, зависност  $q_t$  у функцији  $\ln t$  је линеарна, а вредност константе  $\beta$  се може израчунати из нагиба овог графика, док се параметар  $\alpha$  може добити на основу вредности  $\beta$  и одсечка [70].

Модел интрачестичне дифузије се обично примењује код порозних материјала и полази од претпоставке да је дифузија адсорбата кроз поре различите величине последица феномена физисорпције [70]. Овај кинетички модел су предложили Вебер и Морис 1962. године [91]. Дифузија кроз модел интрачестичне дифузије је представљена следећом једначином (14) [70,84]:

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C_i \quad (14)$$

где је:  $q_t$  количина адсорбата по јединици масе адсорбента у времену  $t$ ,  $k_{id}$  параметар који означава константу брзине интрачестичне дифузије ( $\text{mg (g min}^{1/2})^{-1}$ ),  $C_i$  параметар чија вредност пружа информације о дебљини граничног слоја. Виша вредност  $C_i$  указује на већи ефекат граничног слоја [84]. Уколико процес адсорпције на одређеном материјалу прати закон брзине интрачестичне дифузије, зависност  $q_t - t^{1/2}$  даје праву линију. Вредности  $k_{id}$  и  $C_i$  се рачунају на основу нагиба и одсечка графичког приказа зависности  $q_t - t^{1/2}$ .

### 1.2.3. Термодинамички параметри

Проучавање термодинамичких параметара је неопходно како би се проценило да ли је процес адсорпције спонтан или не. Промене слободне Гибсове енергије ( $\Delta G$ ), ентропије ( $\Delta S$ ) и енталпије ( $\Delta H$ ) су стандардни термодинамички параметри који пружају информације о изводљивости процеса адсорпције на основу температурно-зависних услова. Температура значајно утиче на равнотежне услове адсорпционог процеса и тиме утиче на промену термодинамичких параметара.

Вредност  $\Delta G$  је дата једначином (15):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (15)$$

Негативна вредност  $\Delta G$  и позитивна вредност  $\Delta S$  указују на то да се процес адсорпције одвија спонтано. За спонтани процес зависност  $\Delta G$  од температуре ( $T$ ) је увек линеарна, а ентропија ( $\Delta S$ ) и енталпија ( $\Delta H$ ) се могу израчунати коришћењем нагиба, односно одсечка графика. Позитивна вредност  $\Delta H$  указује на ендотермну природу адсорпционог процеса.

Промена Гибсове слободне енергије такође може бити мерена и коришћењем Вант Хофове једначине која може бити приказана на следећи начин:

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (16)$$

где је  $K_c$  бездимензиона термодинамичка равнотежна константа.

Константа термодинамичке равнотеже, ентропија и енталпија могу бити међусобно повезане на начин представљен једначином (17):

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (17)$$

При цртању графика зависности  $K_c - 1/T$ , добија се права линија, а вредности одсечка и нагиба се користе како би се израчунале промена ентропије и енталпије [70].

### 1.3. Угљенични материјали

Угљенични материјали су углавном изграђени од елемента угљеника. Због своје атомске структуре, овај елемент има јединствене способности везивања, како са другим елементима, тако и са самим собом. У зависности од типа хибридизације, атоми угљеника могу да формирају различите алотропске форме, међу којима су најпознатије дијамант, графит и фулерен. На атомској скали, већина угљеничних материјала показује алотропске форме графита. Графит поседује слојевиту структуру [11]. Састоји се од графитних слојева, односно појединачних графитних равни (графена). У графиту су везе између атома угљеника унутар графенског слоја врло јаке, док су везе између слојева врло слабе. Ови слојеви показују тенденцију паралелног сврставања које се одржава помоћу слабих дисперзивних и Ван дер Валсових сила. Захваљујући присуству веома слабих сила између графенских слојева, ови слојеви се врло лако узајамно померају и клизе један преко другог, услед чега се структура графита веома лако квари и долази до формирања структура са много различитих дефеката [92]. Слабе везе између слојева графита, чине да он буде јако анизотропан (да поседује различита својства у различитим правцима) [11,93,94]. Захваљујући анизотропности и присуству дефеката, могуће је стварање великог броја нових материјала који у основи задржавају структуру графита, али се међусобно разликују због присуства различитих дефеката у структури и степена анизотропије [95].

Карбонски материјали подразумевају све супстанце природног или синтетичког порекла, које се састоје углавном од атома угљеника и имају графитну структуру, или се бар састоје од дводимензионално уређених слојева угљеникових атома [95].

#### 1.3.1. Добијање и активација угљеничних материјала

Угљенични материјали се доста користе као адсорбенти у технологијама везаним за смањење загађења због своје високо порозне структуре и великог адсорпционог капацитета [96].

За добијање угљеничних материјала као полазни материјали могу се користити различите супстанце које у свом саставу имају висок садржај угљеника. Како би се добили угљенични материјали у којима су атоми угљеника главни конституенти, потребно је извршити термичку обраду угљеничног прекурсора у инертној атмосфери. Процес током којег долази до конверзије органског прекурсора у неоргански угљенични материјал састоји се из пиролизе, циклизације, ароматизације, поликондензације и карбонизације органског прекурсора. Ови процеси највише зависе од типа материјала прекурсора, као и од услова термичког третирања (температура, стопа загревања, атмосфера) и обично се преклапају један са другим, па се често цео процес од прекурсора до угљеничног материјала назива карбонизација [97].

Током процеса пиролизе долази до ослобађања алифатичних молекула мале молекулске масе. Ови молекули се ослобађају у облику гасова, углавном због тога што су неке С-С везе слабије од С-Н веза. Циклизација и ароматизација су повезане са ослобађањем угљоводоника мале молекулске масе, након чега се одвија поликондензација ароматичних молекула. На температури око 600 °С ослобађају се атоми кисеоника и азота у форми CO<sub>2</sub>, CO, (CN)<sub>2</sub>, заједно са метаном. У овој фази остатак представља гасовиту, чврсту или течну фазу у зависности од полазног материјала. На температури изнад 1000 °С углавном се ослобађа водоник, а остаци се могу назвати чврстим угљеничним материјалима, који и даље садрже водоник. На температури изнад 1300 °С ослобађају се сви страни атоми (углавном атоми водоника), а чврсти остатак представља угљенични материјал [97].

За време процеса карбонизације, прекурсор пролази кроз гасовиту, чврсту или течну фазу. У табели 2 приказани су процеси карбонизације, класификовани на основу те међуфазе. Такође су приказани и угљенични материјали добијени за време процеса [97].

Табела 2. Процеси карбонизације за продукцију различитих угљеничних материјала [97]

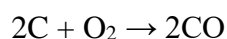
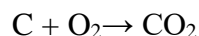
Процес карбонизације	Материјал прекурсор	Угљенични материјал	Карактеристике
Гасовита фаза карбонизације	Угљоводонични гасови, разлагање у простору	Чађ	Фине честице
	Угљоводонични гасови, разлагање на супстрату	Пиролитички угљеник	Различите текстуре
	Угљоводонични гасови са металним катализаторима	Угљенична влакна формирана паром	Влакнаста морфологија, различите нанотекстуре
	Угљенична пара	Угљеничне наноцеви	Цеваст облик, једнослојне, вишеслојне
	Угљенична пара	Фулерени	Сферични, молекуларна природа
	Угљоводонични гасови	Угљенични материјал налик дијаманту	Танки филм, $sp^3$ хибридизација, аморфна структура
Чврста фаза карбонизације	Билке, угаљ и смола	Активни угаљ	Високо порозна адсорптивност
	Фурфурил алкохол, фенолна смола, целулоза	Стакласти угљеник	Аморфна структура, непропусност за гас, конхоидални прелом површине
	Поли(акрилонитрил), целулоза, фенолна смола са стабилизацијом	Угљенична влакна	Влакнаста морфологија, висока механичка својства
Течна фаза карбонизације	Смола, катран, кокс са везивном смолом	Кокс, графитни блокови	Различите густине, различити степени оријентације

Након процеса карбонизације порозност иницијално синтетисаног материјала није довољно развијена за његову примену као адсорбента, што захтева неку врсту побољшања и додатног третирања. Ово се може постићи на неколико начина који укључују стварање додатних пора проширивањем већ постојећих пора, изменама на површини пора или модификацијом самог процеса карбонизације.

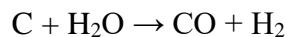
Процес којим се постиже повећање пречника и запремине пора формираних током карбонизације, чиме се постиже и повећање специфичне површине, назива се активација [98].



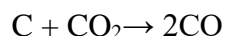
Активација се може одвијати кроз физичке (као што је испаравање са површине материјала или уклањање смоластих производа депонованих у порама који се формирају током карбонизације) или хемијске процесе. Реакције физичке (термичке) активације укључују коришћење активирајућег агенса, који може бити кисеоник, угљен-диоксид, водена пара или њихове комбинације. Активација гасом или воденом паром одвија се на високим температурама (800-1000 °C) [11,98]. Реакција угљеника са кисеоником истовремено доприноси стварању угљен-диоксида и угљен-моноксида. Ове реакције могу се представити следећим хемијским једначинама:



Реакција гасификације са воденом паром доводи до уклањања угљеника (попут реакције сагоревања), што се може представити хемијском једначином:



Атоми угљеника могу бити уклоњени и реакцијом гасификације коришћењем угљен-диоксида као активирајућег агенса [11,98]:



Поједностављено речено, физичка (термичка) активација подразумева процес селективне гасификације, односно уклањања појединачних атома угљеника [98]. Незасићени атоми угљеника, смештени на крајевима ароматичних слојева или на местима дефеката у структури, су подложнији реакцијама са активирајућим агенсом, при чему долази до њиховог напуштања површине угљеничних материјала (у облику гасовитих оксида). Ови атоми остављају иза себе нове незасићене атоме угљеника који даље реагују [95]. Реакције физичке активације (гасификације) доводе до отварања пора које иницијално нису биле доступне молекулима адсорбата, повећања запремине микропора, као и проширивања микропора у мезопоре [98].

Поред физичке постоји и хемијска активација. За разлику од физичке активације која се спроводи у два узастопна корака (термална карбонизација сировог материјала и активација), хемијска активација је углавном једнофазни процес. Овај процес подразумева термичко третирање материјала прекурсора, импрегнираног одабраним активирајућим агенсом. Након карбонизације, добијени производ се мора испирати како би се елиминисао сваки вишак активирајућег средства. Као активирајући агенси најчешће се користе фосфорна киселина, цинк-хлорид, калијум-хидроксид и натријум-хидроксид [11,99]. Након овог процеса добија се материјал са већим садржајем угљеника и уређенијом структуром. Током третмана, активирајуће средство разграђује некарбонизоване области у материјалу, што је праћено стварањем испарљивих једињења, након чега се добија материјал са високо развијеном порозношћу [96,100]. Хемијска активација поседује одређене предности у поређењу са физичком активацијом. Изводи се на нижим температурама, обично се одвија у једном кораку и омогућава добијање угљеничног материјала веома високе специфичне површине са добро развијеном микропорозношћу, која може бити контролисана. Такође, овим поступком се постиже значајно смањење садржаја минералних материја.

Експериментални услови активације се могу мењати, пре свега, због великог броја

фактора који утичу на сам процес, великог броја материјала који се могу користити као прекурсори, као и због употребе различитих хемијских агенаса, тако да је могуће изабрати оптималне услове како би се добио угљенични материјал жељених површинских карактеристика. Такође, постоје и неки недостаци код хемијске активације, као што су корозивност процеса, као и неопходност испирања материјала како би се уклониле нечистоће које потичу од активирајућег агенса, а које могу утицати на хемијске карактеристике материјала [96,99].

### 1.3.2. Најважнија својства угљеничних материјала као адсорбената

Угљенични материјали су познати као веома ефикасни адсорбенти због њихове високо развијене порозности, велике специфичне површине, варијабилних карактеристика хемије површине, високог степена површинске реактивности. Ова јединствена својства угљеничних материјала их чине веома прилагодљивим, тако да се поред велике примене у адсорпцији могу користити и у друге сврхе (нпр. као катализатори или носачи катализатора) [101].

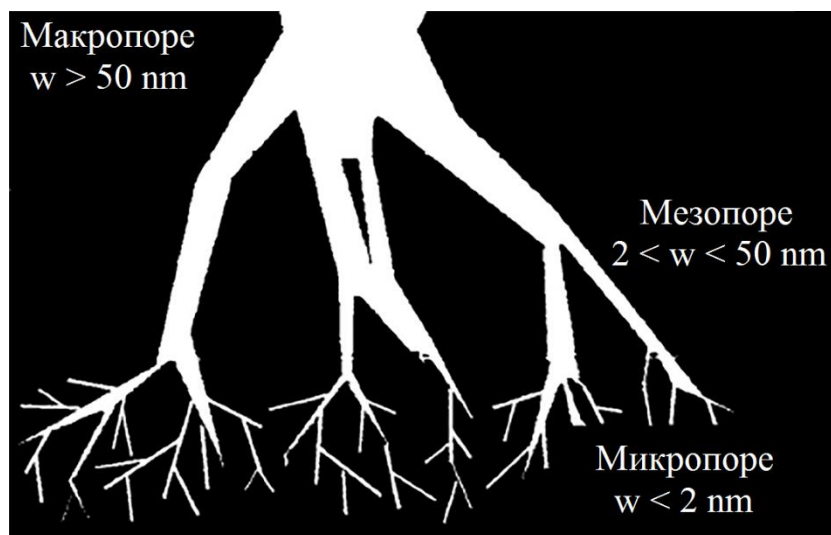
#### 1.3.2.1. Порозност угљеничних материјала

Угљенични материјали поседују развијену порозну структуру, јер су они продукт термичке разградње органских прекурсора. Присуство пора на површини ових материјала представља једну од њихових главних физичких карактеристика [11]. Структура скелета угљеничних материјала може се посматрати као смеша кристалита налик графиту и неорганизоване фазе састављене од сложених ароматично-алифатичних облика. Структура активног угља може бити посматрана као скупина слабо развијених ароматичних слојева (кристалита), распоређених насумично, међусобно одвојених неорганизованим угљеничним материјалом и неорганиском материјом која потиче од полазне сировине. Анизотропно сврставање кристалита повезано је са присуством празнина. Током процеса активације, простор између кристалита бива очишћен од мање организоване угљеничне материје, а у исто време неки од атома угљеника бивају уклоњени из кристалита. Резултујући канали локализовани у графитним регионима и међупростору између кристалита, заједно са пукотинама унутар и паралелних са графитним равнима чине порозну структуру, која обично има велику специфичну површину [11].

Поре формиране на површини ових материјала су различите величине, тако да се могу сврстати у неколико различитих група. Према Међународној унији за чисту и примењену хемију (енгл. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC), поре се на основу њихове ширине могу класификовати у три главне категорије: микропоре, мезопоре и макропоре (табела 3) [102]. Шематски приказ различитих група пора дат је на слици 4.

Табела 3. Групација пора према ширини [102]

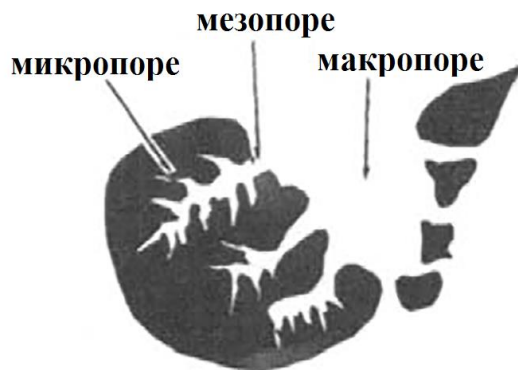
Класификација пора	Ширина пора (nm)
Микропоре	Мање од 2
Мезопоре	Од 2 до 50
Макропоре	Више од 50



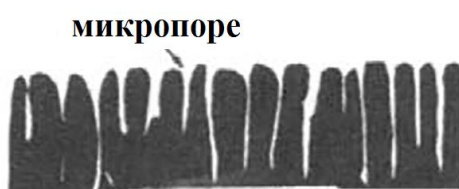
Слика 4. Приказ мреже пора угљеничног адсорбента [11]

Микропоре се даље могу поделити на ултрамикропоре (испод  $0,7 \text{ nm}$ ) и супрамикропоре ( $0,7\text{-}2 \text{ nm}$ ) [103–105]. Удео одређене групе пора се разликује код различитих материјала. На слици 5 приказана је заступљеност постојећих класа пора код влакнастих угљеничних материјала и гранулисаног активног угља.

### Гранулисани активни угаљ



### Угљенична влакна



Слика 5. Структура пора код влакнастих угљеничних материјала и гранулисаног активног угља [11]

На основу слике се може закључити да гранулисани активни угаљ поседује поре различитих

димензија (макропоре, мезопоре и микропоре), док влакнасти угљенични материјали садрже углавном микропоре на својој површини.

Код гранулисаног активног угља адсорбат, да би доспео до микропора, мора најпре да прође кроз макро- и мезопоре, док су код угљеничних влакана микропоре отворене према спољашњој површини и на тај начин су директно доступне молекулима адсорбата [105]. Пречник микропора је реда величине пречника молекула или јона који се адсорбује, тако да су микропорозни материјали погодни за адсорпцију малих молекула. Када су у питању молекули већих димензија, само мезопорозни материјали омогућавају њихову адсорпцију. Мезопорозни материјали омогућавају бржи трансфер молекула адсорбата кроз мрежу пора [106,107].

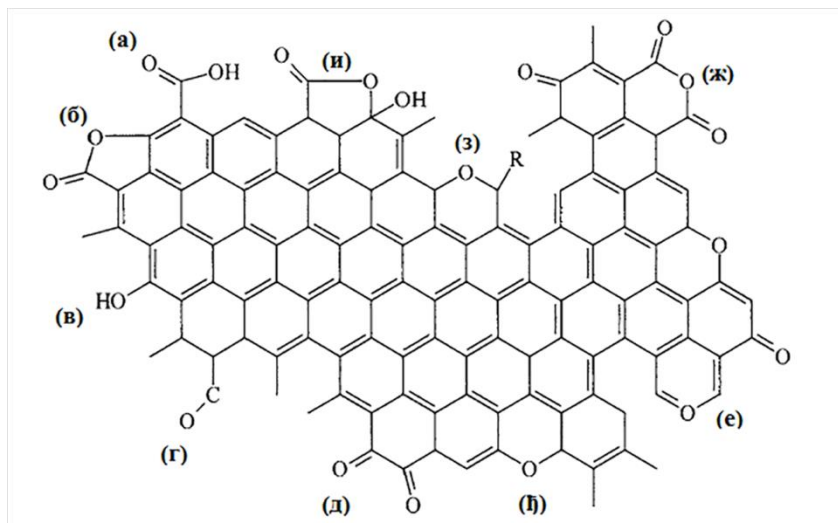
Поре се такође могу класификовати и на основу њиховог стања, при чему постоје отворене и затворене поре, док се према пореклу деле на унутарчестичне и међучестичне [105]. Поре присутне на површини угљеничних материјала могу бити идентификоване различитим техникама, што највише зависи од њихове величине. Величина и облик микропора и мезопора могу се анализирати одређивањем адсорпционих изотерми гаса (најчешће азота на температури од 77 К). Такође, директна опсервација микро- и мезопора може се вршити микроскопским техникама у комбинацији са техникама обраде слика, као и трансмисионом електронском микроскопијом, док се за анализу макропора често користе скенирајућа електронска микроскопија, оптичка микроскопија и живина порозиометрија [105].

### 1.3.2.2. Функционалне групе на површини угљеничних материјала

Поред специфичне површине и порозности, од великог значаја за адсорпцију органских једињења је и хемијска природа површине угљеничних материјала. Површинске функционалне групе утичу на хемијску стабилност и реактивност у току процеса адсорпције.

Неуређена фракција угљеничних материјала садржи различите несавршености и дефекте (нпр. празнине у структури кристала). Ови дефекти заједно са ивицама графенских слојева се називају активна места. Ова места имају велики број неспарених електрона, услед чега показују јаку тенденцију да адсорбују друге хетероатоме, као што су кисеоник, водоник, азот и сумпор, при чему настају стабилна површинска једињења, односно карактеристичне функционалне групе. Ови хетероатоми могу потицати од полазне сировине или могу постати део хемијске структуре услед неидеалне карбонизације. Такође, могу се узети за површину за време процеса активације или додатног третирања материјала. Бројност, тип и дистрибуција површинских група веома варирају, што зависи од типа угљеничног материјала и његовог предtretмана [108].

Угљенични материјали имају изражену способност да реагују са кисеоником из ваздуха, због чега су на њиховој површини најбројније кисеоничне функционалне групе. Према њиховом карактеру, кисеоничне функционалне групе могу се поделити на киселе и базне. Киселе кисеоничне функционалне групе се формирају тако што се угљенични материјал третира кисеоником на високим температурама или реакцијом са оксидационим агенсима из раствора, било на собној или високим температурама. С друге стране, базни оксиди се формирају када се површина угљеничног материјала ослободи од свих површинских једињења загревањем на високим температурама [108]. На слици 6 приказани су најчешћи типови функционалних група заступљених на површини угљеничних материјала.



Слика 6. Киселе и базне кисеоничне функционалне групе: а) карбоксилне, б) лактонске, в) хидроксилене, г) карбонилне, д) хинонске, е) етарске, е) пиронске, ж) карбоксил анхидридне, з) хроменске и и) лактолске [108]

У киселе функционалне групе спадају карбоксилне, лактонске, фенолне и лактолске групе, док базне обухватају хроменске, хинонске и пиронске групе [109]. Постоје различите, једноставне методе модификације површине ових материјала које могу утицати на њихово побољшање за постојеће примене, као и за проналажење нових. Како би се добио материјал са карактеристикама хемије површине које омогућавају специфичну интеракцију са одређеним адсорбатом, често се прибегава различитим врстама површинске модификације, што доводи до настајања група различитог типа [108]. На пример,  $\text{HNO}_3$  оксидација повећава ефикасност угљеничног ксерогела и активног угља за адсорпцију ципрофлоксацина [110], као и карбон монолита за уклањање диметоата [111], док  $\text{HCl}$  третман доводи до смањења количине површинских кисеоничних група на вишеслојним угљеничним наноцевима, што позитивно утиче на адсорпцију одређених фармацеутика [112].

Познавање хемије површине угљеничних материјала је од велике важности, пошто њихове физичко-хемијске карактеристике у великој мери зависе од присуства различитих хемијских врста на њиховој површини. Садржај и врста функционалних група на површини угљеничних материјала могу се одредити применом различитих техника. Најпопуларнија и најједноставнија метода за одређивање типа и количине функционалних група заснива се на селективној неутрализацији која представља кисело-базну титрацију. Ову методу први је развио Бем [113]. Друге методе за одређивање садржаја функционалних група су потенциометријска титрација [114–116], инфрацрвена спектроскопија [117–120], температурно програмирана десорпција (ТПД) [121], термогравиметријска анализа (ТГА) [122] и фотоелектронска спектроскопија [123].

За квалитативну анализу великог броја угљеничних материјала често се примењује инфрацрвена (енгл. *infrared*, IR) спектроскопија. Ова метода подразумева испитивање материјала при различитим фреквенцијама IR зрачења. На оним вредностима IR спектра које одговарају одређеним енергијама веза долази до адсорпције зрачења и појаве пика који је карактеристичан за дату функционалну групу [120].

За испитивање хемијске природе површине материјала често се користи инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (енгл. *Fourier transform infrared spectroscopy*,

FTIR spectroscopy). Применом ове анализе омогућава се смањење шума и боља резолуција спектра. Код FTIR спектроскопије, адсорпција зрачења на свим карактеристичним фреквенцијама се мери у сваком тренутку током анализе (што указује на сложеност и многострукост саме методе). Такође, већа количина зрачења може проћи између извора и детектора (што сведочи о пропусности ове технике). Као резултат ових предности постиже се то да трансмисија, рефлексија и емисија спектра могу бити мерени значајно брже и са већом осетљивошћу у поређењу са другима методама [120].

### 1.3.2.3. Површинско наелектрисање угљеничних материјала

На површинско наелектрисање у великој мери утичу површинске групе. Наиме, при контакту материјала са течном фазом, његова површина постаје наелектрисана услед дисоцијације функционалних група и адсорпције јона или молекула из раствора. Како би се компензовало наелектрисање на површини, долази до адсорпције супротно наелектрисаних јона из раствора. На међуповршини контакта чврсте и течне фазе долази до формирања двоструког електричног слоја. Карактеристике овог слоја дефинишу се одређивањем површинског наелектрисања и потенцијала површине, који су у вези са рН-вредношћу раствора [124].

Површинско наелектрисање може бити позитивно, нулто и негативно. Позитивно наелектрисање указује на вишак  $H^+$ -јона, а негативно на вишак  $OH^-$ -јона. Вредност рН раствора при којој је површинско наелектрисање једнако нули назива се тачка нултог наелектрисања (енгл. point of zero charge, PZC) [125].

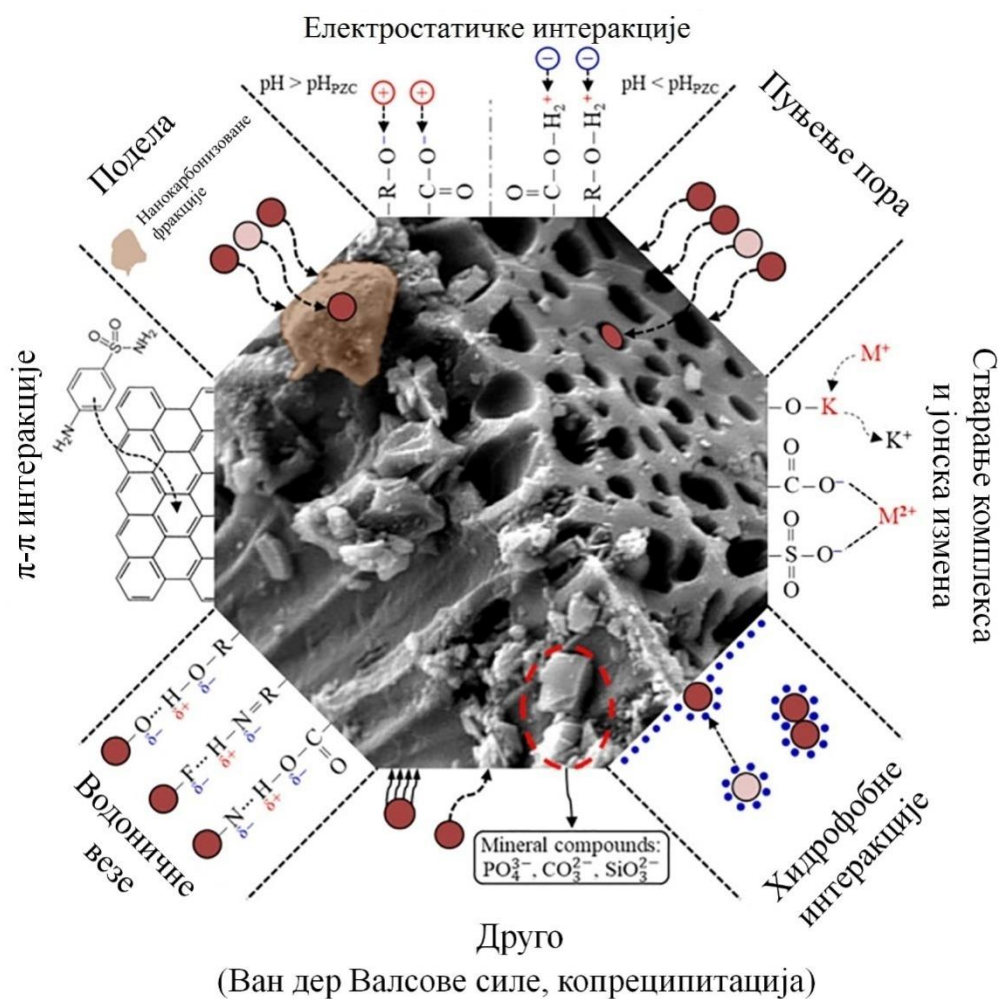
### 1.3.3. Угљенични материјали као адсорбенти загађујућих материја из воде

Угљенични материјали су доста интересантни као адсорбенти због својих физичких и хемијских својстава, као што су развијена порозност, велика специфична површина, висок адсорпциони капацитет, хемијска стабилност, отпорност на корозију [11]. Карактеристике материјала у великој мери утичу на процес адсорпције, зато што оне контролишу различите аспекте равнотежне адсорпције. С друге стране параметри воде су такође веома важни јер и они имају утицај на адсорпцију на површини материјала. Неки од тих параметара су присуство органских материја, рН, температура, тврдоћа воде, тип адсорбата [126].

На ефикасност адсорпције утичу и физичка и хемијска својства адсорбата. Капацитет адсорпције зависи од приступачности органских молекула унутрашњој површини адсорбента, што зависи од њихове величине. Мањи молекули, као што су феноли могу доспети до микропора, док природне органске материје углавном имају приступ мезопорама [127]. Поједина истраживања су показала да мања растворљивост једињења повећава адсорпцију [128]. Поларност молекула адсорбата такође има битну улогу у самом процесу. Поларност је резултат неједнаке расподеле густине електрона између атома различите електро негативности (способности привлачења електрона) [128,129]. Органски молекули веће поларности се боље растварају у води, што има неповољан утицај на адсорпцију [126].

Хемијски фактори, такође морају бити узети у обзир. Хемија површине угљеничних материјала, количина и типови функционалних група, хемијске карактеристике раствора, могу олакшавати или отежавати адсорпцију. У случају угљеничних материјала, на њиховој површини највише су заступљене кисеоничне функционалне групе, што им омогућава адсорпцију различитих органских загађујућих материја. Интеракције које се дешавају између молекула адсорбата и адсорбента могу бити електростатичке интеракције, које могу бити реакције привлачења или одбијања, водоничне везе између функционалних група и ароматичних

молекула, Ван дер Валсове силе, хидрофобне интеракције, формирање комплекса акцептор-донор електрона [126,127,130]. На слици 7 дат је шематски приказ типова интеракција између молекула адсорбата и адсорбента. Присуство хетероатома утиче на хемијску природу површине материјала, па самим тим и на интеракције између материјала и адсорбата [131].



Слика 7. Шематски приказ физичких и хемијских интеракција механизма адсорпције [131]

### 1.3.3.1. Адсорпција естрогених хормона на угљеничним материјалима

При испитивању адсорпције естрогених хормона на угљеничним материјалима често се користи активни угаљ [60,64,132]. Због његових карактеристика (велика специфична површина, порозна структура, висок адсорпциони капацитет, променљив садржај хемије површине), овај материјал се доста користи за третман вода [133,134]. Једна студија је показала да је гранулисани активни угаљ показао велику адсорпциону способност за хормоне E1 и E2, али се процес адсорпције показао као доста спор [60]. Током истраживања изведен је закључак да капацитет адсорпције опада са повећањем количине адсорбента, због присуства колоида који формирају везе са хормонима. Такође, уочено је да присуство сурфактанта и хуминске киселине неповољно утичу на адсорпцију [60]. Угљеничне наноцеви се доста користе као адсорбенти за

уклањање хормона из воде [135–138]. У једном раду испитивана је могућност уклањања Е2 из контаминираних воде коришћењем угљеничних наноцеви функционализованих са Fe-Mn бинарним оксидом [138]. Утврђено је да су доминирајући механизми адсорпције Е2 на поменути материјалима водоничне везе и  $\pi$ - $\pi$  интеракције. Такође, уочено је да страни јони нису показали значајну инхибицију за уклањање испитиваног хормона из водених раствора. Изузетак је био јон  $\text{PO}_4^{3-}$ , који је имао неповољан утицај на адсорпцију [138]. Приликом испитивања адсорпције ЕЕ2 на угљеничним наноцевима у другој студији, утврђено је да адсорпција овог хормона на поменутом материјалу највише зависи од концентрације адсорбата у воденој фази и рН-вредности раствора [136].

Испитивање адсорпције Е2 на угљеничним материјалима вршено је и коришћењем угљенисаних говећих костију као адсорбента [139]. Уочено је да је адсорпција хормона на овом адсорбенту веома комплексна и да интрачестична дифузија представља ограничавајући фактор [139]. Испитивањем адсорпције Е2 на композиту титанат нанотуба и дрвеног угља, утврђено је да су хидрофобни ефекти и  $\pi$ - $\pi$  интеракције доминантни механизми процеса адсорпције [140]. Такође, вршено је и испитивање адсорпције Е1 и Е2 на пиролизованом коксу, који је синтетисан процесом пиролизе отпадног муља. Резултати истраживања показали су да се адсорпција одвија у монослоју и да прати закон брзине псеудо-првог реда [65].

На основу података приказаних у литератури, може се закључити да на адсорпцију естрогених хормона на површини угљеничних материјала утичу различити фактори као што су карактеристике воденог раствора (нпр. рН-вредност), функционализација површине адсорбента и присуство других компоненти у раствору.

### 1.3.3.2. Угљенични материјали коришћени при изради докторске дисертације

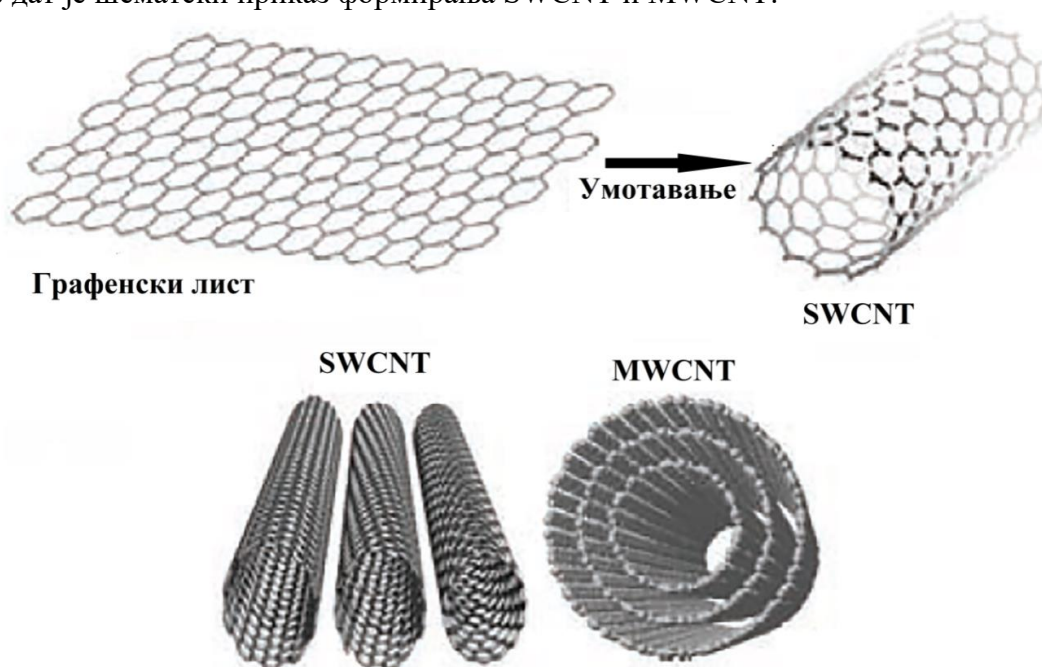
У оквиру израде ове докторске дисертације, као адсорбенти коришћени су активирани угљеничне тканине (енгл. activated carbon cloths, ACC), угљеничне наноцеви (енгл. multi-walled carbon nanotubes, MWCNT), угљенични криогел (енгл. carbon cryogel, CC) и хидротермални карбонизовани угљеник (енгл. carbonized hydrothermal carbon, CHTC).

ACC се добијају процесом карбонизације и активације претходно импрегнираних полимерних влакана, тканина или филцева, углавном целулозног порекла. Након активације, овај материјал чува своју влакнасту структуру, односно свој текстилни облик и карактеристике [141]. Порозна структура ових угљеничних материјала се за разлику од активног угља углавном састоји од микропора [142]. Облик и величина пора зависе од природе материјала и адитива који се користе у поступцима карбонизације и активације. У зависности од степена активације, специфична површина може достићи вредност и до  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ . Облик микропора има веома важан утицај на селективну адсорпцију одређених молекула адсорбата [141]. Природа функционалних група у великој мери зависи од методе активације, као и од сировине од које је произведен угљенични материјал. Иако ове групе заузимају мали део од укупне површине, оне могу значајно утицати на адсорпциони капацитет. Функционалне групе које садрже кисеоник имају највише утицаја на површинске карактеристике активираних угљеничних тканина [92]. Активирани угљенични тканине су до сада употребљаване као адсорбенти за уклањање различитих једињења, као што су пестициди [143], испарљива органска једињења [144], боје [145], феноли [146], јони метала [147], фармацеутски препарати [148,149].

Угљеничне наноцеви спадају у групу угљеничних материјала цилиндричног облика. Оне се састоје од листа графена, умотаног у цилиндричну форму, која може имати отворене или затворене крајеве [150]. Постоје два типа угљеничних наноцеви, чија је подела базирана на броју слојева од којих се састоје [151]:



— једнослојне угљеничне наноцеви (енгл. single-walled carbon nanotubes, SWCNT) и  
 — вишеслојне угљеничне наноцеви (енгл. multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)  
 На слици 8 дат је шематски приказ формирања SWCNT и MWCNT.



Слика 8. Графенска раван умотана тако да формира угљеничну наноцев [152]

SWCNT се састоје од једног слоја графена, умотаног у цилиндар. Пречник овог угљеничног материјала износи од 0,4 до 2 nm. MWCNT настају слагањем SWCNT једне у другу, при чему долази до формирања угљеничне структуре састављене од више слојева графена омотаних око своје осе [152]. Код MWCNT спољашњи и унутрашњи пречник варирају од 2 до 100 nm и од 1 до 3 nm. Ови материјали имају велику примену као адсорбенти широког спектра органских и неорганских загађујућих материја [153–157] због њихових јаких физичких и хемијских интеракција, брзог постизања равнотеже, високог адсорпционог капацитета, могућности модификације хемије површине [158]. Такође, овај материјал је користан у ремедијацији животне средине због своје цилиндричне шупљикаве структуре, велике специфичне површине, хидрофобних зидова, високог односа површина/запремина и дужина/пречник [158,159].

СС су посебна класа угљеничних материјала, који се обично формирају сол-гел поликондензацијом резорцинола и формалдехида, након чега следи сушење замрзавањем и накнадна карбонизација. Погодни су за примену као адсорбенти, порозне електроде за електричне кондензаторе, материјал за пуњење HPLC колоне, носачи катализатора и топлотни изолатори на високим температурама. Ови материјали се такође одликују електричном проводљивошћу и високом хемијском отпорношћу [160]. СС се добијају у инертној атмосфери процесом карбонизације сувих органских криогелова. Органски гелови се добијају коришћењем сол-гел технологије, реакцијама кондензације и полимеризације олигомера мале масе. Овако добијени гелови се подвргавају накнадном сушењу замрзавањем (енгл. freeze-drying), односно лиофилизацији [161,162]. Процес лиофилизације се спроводи тако што се гел прво замрзне, након чега се замрзнут подвргава сублимацији растварача под вакуумом уз пажљиво грејање. Сушење замрзавањем доводи до формирања криогелова високе порозности [163]. Гелови

добијени поликондензацијом резорцинола (Р) и формалдехида (Ф) као прекурсора су до сада највише испитивани. РФ смоле се лако гелирају у води, једноставне су за даљи рад и доводе до формирања великих, монолитних и еластичних хидрогелова [160]. Фазе синтезе РФ СС приказане су на слици 9.



Слика 9. Синтеза РФ угљеничног криогела [106]

СС су погодни материјали за примену у адсорпцији због њихове високе специфичне површине, велике запремине пора, добро развијене и подесиве мезопорозности што омогућава брз трансфер молекула кроз мрежу пора. Структура пора СС може бити лако модификована одабиром одговарајућег органског прекурсора, као и контролом параметара синтезе [160]. До сада је испитивана могућност адсорпције различитих органских и неорганских загађујућих материја уз коришћење СС као адсорбента, при чему је овај материјал показао добра адсорпциона својства [162,164–166].

СНТС је материјал који настаје конверзијом сирове биомасе у високо функционализоване угљеничне материјале под умереним условима обраде. Једна од главних предности овог материјала је што се при његовој синтези може користити јефтина и обновљива биомаса као угљенични прекурсор, што представља економичан и еколошки прихватљив процес конверзије [167,168]. Код СНТС сирове биомаса се преводи у угљенични материјал уз коришћење воде као медијума за карбонизацију. Овај процес се одвија на нижим температурама (<200 °C) и при самогенеришућем притиску. Добијени угљенични материјал је могуће модификовати применом различитих метода активације и функционализације, при чему се могу добити жељене карактеристике у зависности од његове потенцијалне примене. Један од главних недостатака СНТС је тај што поседује ограничену порозност и специфичну површину. За разлику од активног угља, овај материјал, произведен на ~ 180 °C нема развијену микропорозност, па је са становишта адсорпције потребно урадити додатно термално третирање или неки облик хемијске активације [169].

У оквиру ове докторске дисертације биће испитана могућност коришћења немодификованих и модификованих АСС, МWCNT и СС, као и активiranог и неактивiranог СНТС за адсорпцију естрогенних хормона у циљу уклањања ових једињења из воде.

#### 1.4. Анализа естрогенних хормона из воде

Због негативног утицаја естрогенних хормона на живи свет, као и због њихове велике присутности у животној средини, неопходно је развити ефикасну, осетљиву и брзу методу њихове детекције у циљу мониторинга ових загађујућих материја. Ова једињења су у животној средини присутна у веома ниским концентрацијама, па је за њихову детекцију потребно развити ефикасну методу припреме узорка која обухвата изоловање и предконцентрисање анализата. Овај корак је од изузетне важности, посебно када се ради о комплексним матрицама. У табели 4 дат је преглед метода анализе одабраних хормона у узорцима воде и концентрације детектованих хормона.

Табела 4. Преглед метода анализе и детектованих концентрација одабраних хормона у узорцима воде

Матрица	Хормон	Метода екстракције	Детектоване концентрације, ng/L	Метода анализе	Лит.
Отпадне воде (инфлуент)	E1		н.д. – 376		
	E2	SPE	<LOQ – 74	HPLC–MS/MS	[170]
	EE2		н.д.		
Речна вода	E1		0,3 – 4,9		
	E2	SPE	н.д. – 1,9	LC/LC–MS/MS	[171]
	EE2		н.д.		
Језерска вода	E1		н.д. – 9,62		
	E2	SPE	н.д. – 17,58	HPLC–MS/MS	[172]
	EE2		н.д. – 16,85		
Отпадне воде	E2	DLLME	32	HPLC–FLD	[173]
	EE2		18		
Речна вода	E1		н.д.		
	E2	SPE	н.д.	HPLC–FLD–UV	[174]
	EE2		н.д.		
Отпадне воде (инфлуент)	E1	SPE, DSPE	30,1 – 178,7	HPLC–MS/MS	[175]
	E2		10,6 – 76,7		
	EE2		н.д. – 4,6		
Отпадне воде (ефлуент)	E1		н.д.		
	E2	SPE	90	LC/LC–MS/MS	[176]
	EE2		н.д.		
Речна вода	E1		н.д. – <LOQ		
	E2	SPE	н.д. – 9,22	UHPLC–MS/MS	[177]
	EE2		н.д. – 5,24		
Језерска вода	E1	LLE	1,22 – 1,98	HPLC–UV	[178]
	E2		1,67 – 3,58		
Речна вода	E2	MSPE	н.д.	UHPLC–HRMS	[179]
Отпадна вода (инфлуент)	E1		н.д.		
	E2	SPE	н.д.	UHPLC–MS/MS	[180]
	EE2		31 – 34		
Вода са чесме	E1	SPME	н.д.	HPLC–UV	[181]
	EE2		н.д.		
Отпадна вода (инфлуент)	E1	SPE	27 – 28	HPLC–MS/MS	[182]
Језерска вода	E1		0,86		
	E2	SPE	0,56	HPLC–MS/MS	[183]
	EE2		<LOQ		
Речна вода	E1		2,3 – 77,5		
	E2	LLE	2,3 – 10,2	GC–MS	[184]
	EE2		<LOD – 28,6		

Табела 4. наставак

Матрица	Хормон	Метода екстракције	Детектоване концентрације, ng/L	Метода анализе	Лит.
Отпадне воде (ефлуент)	E1	SPE	85,15	HPLC–MS/MS	[185]
	E2		4,72		
	EE2		64,24		
Језерска вода	E1	SCSE	3,38	HPLC–DAD	[186]
	EE2		н.д.		
Речна вода	E1	DSPME	н.д.	UHPLC–MS/MS	[187]
	E2		н.д.		
	EE2		н.д.		
Речна вода	E1	SPE	н.д.	HPLC–DAD	[188]
	E2		н.д.		
	EE2		н.д.		
Отпадна вода (инфлуент)	E1	SPE	3050	GC–MS	[19]
	E2		776		
	EE2		3180		
Нетретирана вода за пиће	E1	SPE	0,90 – 4,43	UFLC–MS	[189]
	E2		н.д.		
	EE2		н.д.		
Третирана вода за пиће	E1	SPE	н.д.	UFLC–MS	[189]
	E2		н.д.		
	EE2		н.д.		
Отпадна вода (инфлуент)	E1	SPE	37 – 5190	HPLC–MS/MS	[31]
	E2		128 – 244		
	EE2		н.д.		

HPLC – течна хроматографија високе перформансе; GC – гасна хроматографија; MS – масена спектрометрија; UHPLC – течна хроматографија ултра високе перформансе; UFLC – ултрабрза течна хроматографија; HRMS – масена спектрометрија високе резолуције; FLD – флуоресцентни детектор; UV – ултраљубичасти детектор; DAD – детектор са диоидним низом; SPE – екстракција на чврстој фази; SPME – микроекстракција на чврстој фази; DSPE – дисперзивна екстракција на чврстој фази; DSPME – дисперзивна микроекстракција на чврстој фази, MSPE – магнетна екстракција на чврстој фази; SCSE – сорптивна екстракција уз мешање; LLE – течно-течно екстракција; DLLME – дисперзивна течно-течно микроекстракција, н.д. – није детектован

За припрему узорака користе се различите методе, као што су екстракција на чврстој фази, микроекстракција (solid-phase microextraction, SPME), дисперзивна екстракција на чврстој фази (dispersive solid-phase extraction DSPE, течна-течна екстракција (liquid-liquid extraction, LLE) или дисперзивна течна-течна микроекстракција (dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME). На основу прегледа литературе може се закључити да се припрема водених узорака хормона за анализу најчешће спроводи применом SPE методе [170–172,177,183,185]. Ова метода је стекла предности у последње време због своје једноставности, високе ефикасности, широког спектра комерцијално доступних адсорбента [190,191].

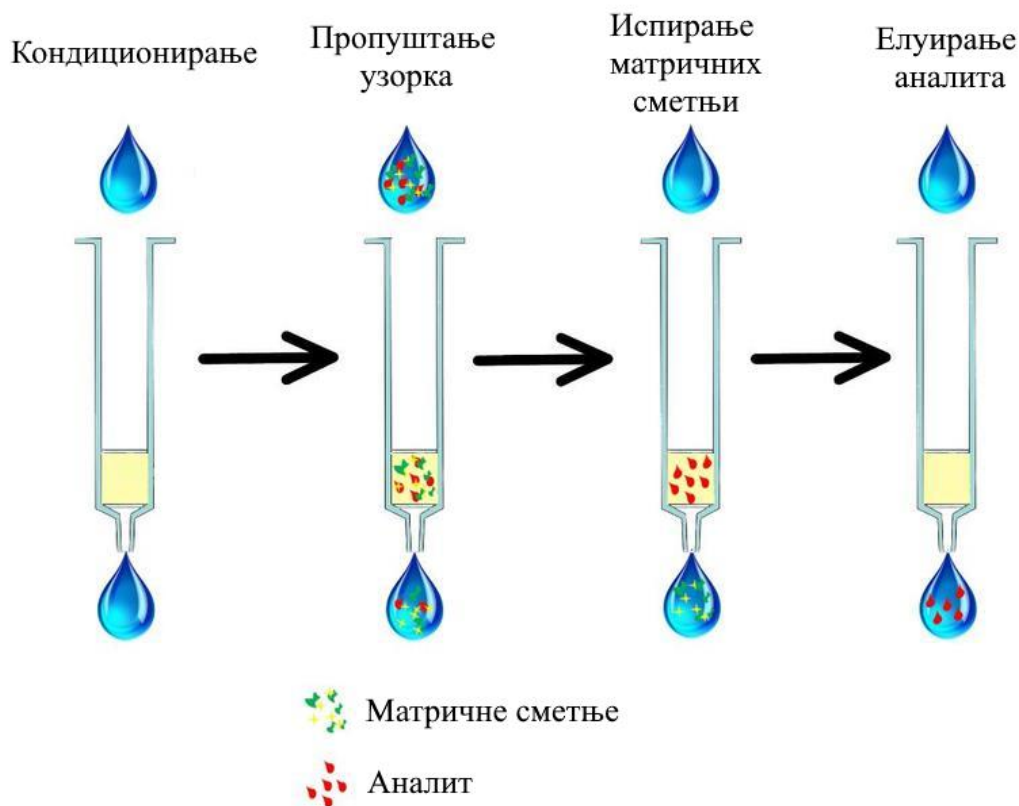
Две методе које се често користе за анализу трагова естрогених хормона у води су, HPLC–MS/MS [171,177,185,192] и гасна хроматографија – масена спектрометрија (gas chromatography–mass spectrometry, GC–MS) [19,32,193]. Због слабе испарљивости естрогених хормона, њихова анализа методом гасне хроматографије захтева претходно њихову дериватизацију, како би им се повећала испарљивост [194]. Дериватизација продужава време анализе, а може резултирати и губитком анализата [170]. При коришћењу течне хроматографије за идентификацију и квантификацију естрогених хормона у воденим матрицама испарљивост и термолабилност анализата нису ограничавајући фактори, због чега се HPLC–MS/MS метода више користи као аналитички алат за детекцију и квантификацију хормона у узорцима из животне средине [170].

Као што се из резултата приказаних у табели 4 може видети, концентрације хормона у водама у природи су веома ниске и налазе се у области од десетих делова до неколико десетина ng/L. Концентрације хормона у отпадним водама су знатно више и иду до реда величине µg/L.

#### 1.4.1. Екстракција на чврстој фази

Екстракција на чврстој фази је доста популарна метода пречишћавања и концентрисања компоненти од интереса из течног узорка. Ова метода подразумева довођење течног узорка у контакт са чврстом фазом, односно адсорбентом, при чему се једињења селективно адсорбују на површину чврсте фазе пре елуирања. Чврста фаза се обично пакује у мале тубе или кертрице, при чему је смештена између две полиетиленске или тефлонске фрите [195,196]. Пажљив одабир адсорбента је од изузетне важности код примене ове технике, пошто он утиче на параметре као што су афинитет анализата, селективност адсорбента према одређеном анализу и ефикасност екстракције [197]. Након одабира одговарајућег адсорбента, постиже се задржавање анализата на његовој површини и одвајање од компонента матрице. Заостали састојци матрице могу бити испрани пропуштањем одговарајућег растварача. Након тога, компоненте од интереса могу бити елуиране. Узорак се обично упарава пре анализе [196]. На овај начин постиже се добијање екстракта чија је запремина знатно мања у односу на запремину полазног узорка, чиме се постиже знатно концентровање анализата [195].

Ова метода у новије време има предност у односу на класичну течна-течна екстракцију због своје једноставности, високе ефикасности, брзине, широког опсега комерцијално доступних адсорбента, мале потрошње органског растварача, због чега је и еколошки прихватљива [190,195,197]. Шематски приказ екстракције на чврстој фази дат је на слици 10.



Слика10. Шематски приказ екстракције на чврстој фази [198]

SPE апаратура се најчешће састоји од вакуум пумпе и вакуум каде са перфораним поклопцем на који се постављају кертрици. Кертрици су најчешће направљени од полипропилена (мада могу бити и састављени од стакла или политетрафлуоретилена), са ширим улазом, кроз који се наноси узорак, и уским излазом. Одговарајући адсорбент је позициониран између две фрите, које имају улогу да га фиксирају и да филтрирају честице. Ове фрите су обично направљене од полиетилена са величинама пора око 20  $\mu\text{m}$ . Као адсорбенти, најчешће се користе силикатни материјали са различитим површинским групама и честицама неправилног облика, пречника између 30 и 60  $\mu\text{m}$  [196]. Поред силикатних материјала, велику примену имају и синтетички полимерни адсорбенти, као и порозни угљенични материјали [195].

За екстракцију естрогених хормона на чврстој фази често се користе полимерни материјали као што је Oasis HLB (Waters, САД) [19,183,194,199–201]. Oasis HLB је хидрофилно-липофилни материјал, добијен полимеризацијом N-винилпиролидина и дивинилбензена, који омогућава постизање веће ефикасности екстракције и задржавање базних, киселих и неутралних анализита, било да су поларни или неполарни [194]. Такође, за екстракцију хормона доста се користе и  $\text{C}_{18}$  кертрици [190,194,202,203].

У скорије време испитивана је могућност коришћења угљеничних наноцеви, као адсорбената за екстракцију естрогених хормона на чврстој фази. У једној студији испитивана је могућност коришћења композита угљеничних наноцеви и аминок-функционализованог  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  као SPE материјала за екстракцију E2, при чему су добијене задовољавајуће вредности приноса.

Истраживања су показала да је кључни фактор који је утицао на ефикасност екстракције био тип растварача који се користио за елуирање. Такође, ефикасност екстракције зависила је и од запремине оптималног растварача за елуирање, као и од времена елуирања [204].

У овом раду биће испитивана могућност коришћења угљеничног криогела као адсорбента за екстракцију хормона на чврстој фази из воде, у циљу добијања SPE адсорбента који има висок ниво селективности према испитивим хормонима, ради њиховог предконцентрисања при анализи хормона из узорка воде.

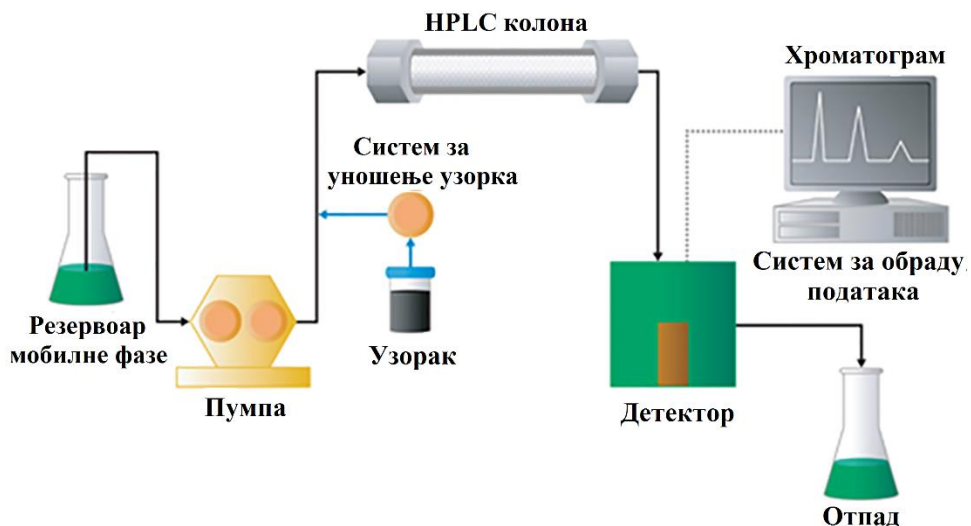
#### 1.4.2. Течна хроматографија–тандем масена спектрометрија

Хроматографија је физичка метода раздвајања компоненти, које су дистрибуиране између две фазе. Једна фаза је стационарна, а друга је мобилна која се креће у одређеном правцу [205]. Хроматографско раздвајање одвија се тако што једињења присутна у смеси на различите начине интерагују са мобилном или стационарном фазом, при чему је различито њихово време кретања од позиције уношења узорка до места на којем одређена супстанца бива детектована.

Код течне хроматографије високих перформанси мобилна фаза је течност под високим притиском до 400 bar ( $4 \times 10^7$  Pa), како би се осигурао константан проток и репродуктивна хроматографија, док је стационарна фаза пакована у колону која има способност да истолерише притиске који су неопходни [205]. Хроматографска колона је изграђена од нерђајућег челика, обично дужине од 10 до 25 cm и испуњена је финим силикатним честицама. Код течне хроматографије високе перформансе честице стационарне фазе су веома малих димензија (3–10  $\mu\text{m}$ ), што омогућава велику контактну површину и веома ефикасно раздвајање компонента [195,206]. Такође, постоји и унапређена техника течне хроматографије која носи назив течна хроматографија ултра високих перформанси (енгл. ultra high performance liquid chromatography, UHPLC). Ова техника подразумева коришћење краћих колона величине честица мање од 2  $\mu\text{m}$ , што омогућава бољу ефикасност и краће време раздвајања у јединици времена у односу на честице већих димензија [207,208]. Једна од неповољности ове технике је у томе што она захтева употребу скувих инструмената који могу да раде под веома високим притиском (1000 bar или више) [209].

Основни делови течног хроматографа су (слика 11) [195]:

- резервоар мобилне фазе,
- пумпа,
- систем за уношење узорка – ињектор и аутосемплер,
- хроматографска колона,
- детектор и
- систем за обраду података.



Слика 11. Шематски приказ HPLC система [210]

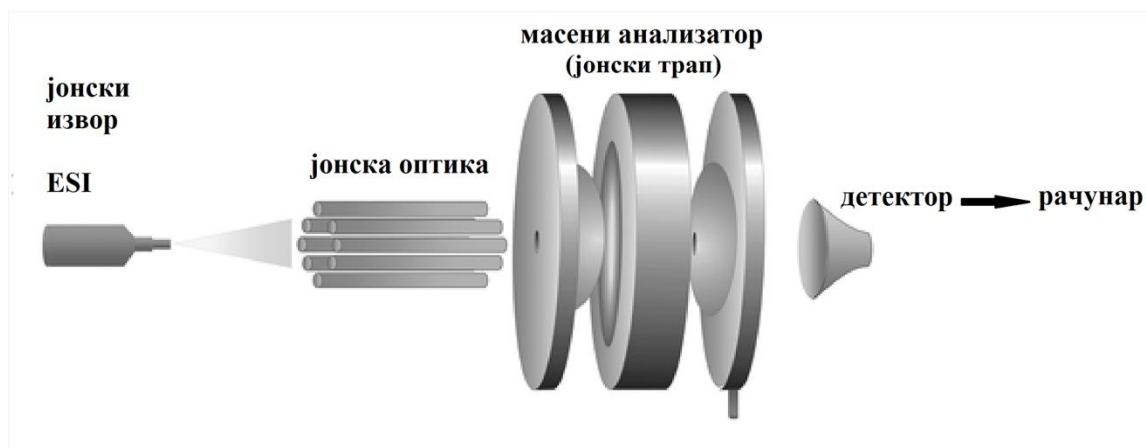
Графички приказ зависности интензитета сигнала детектора у функцији времена назива се хроматограм. Помоћу хроматограма може се вршити квалитативна и квантитативна анализа узорка. Квалитативна анализа у хроматографији врши се на основу ретенционог времена. Ретенционо време неког анализата је време које протекне од његовог уношења до детекције и зависи од хемијске природе анализата. Ретенционо време неке компоненте добијено приликом анализе узорка се упоређује са одговарајућим ретенционим временом, добијеног анализом стандардног раствора, који садржи испитивани аналит. Квантитативна анализа се врши на основу површине хроматографског пика. Хроматографски пик настаје при наглном порасту сигнала детектора услед проласка компоненте кроз детектор и његова површина је сразмерна концентрацији анализата [195].

Како ретенционо време често није довољно за поуздану идентификацију неког једињења, често се користе детектори који пружају додатне податке о датој компоненти, као што је масени детектор [205]. Масени спектрометар омогућава најпоузданију идентификацију у односу на друге HPLC детекторе. Једна од предности масеног детектора је та што омогућава одређивање молекулске масе анализата, што заједно са информацијама о структури које могу бити генерисане, често пружа недвосмислену идентификацију. У масеном спектрометру испитивани узорак се јонизује, а добијени јони се раздвајају према односу масе и наелектрисања ( $m/z$ ) [205]. Као резултат добија се графички приказ који се назива масени спектар и он даје релативну заступљеност јона у односу на однос масе и наелектрисања ( $m/z$ ) [206]. Још неке предности масеног спектрометра су висока осетљивост, селективност и прецизност [205]. Основни делови масеног спектрометра су:

- јонски извор,
- јонска оптика,
- масени анализатор,
- вакуум систем,
- детектор и
- рачунар.

Шематски приказ масеног спектрометра дат је на слици 12.

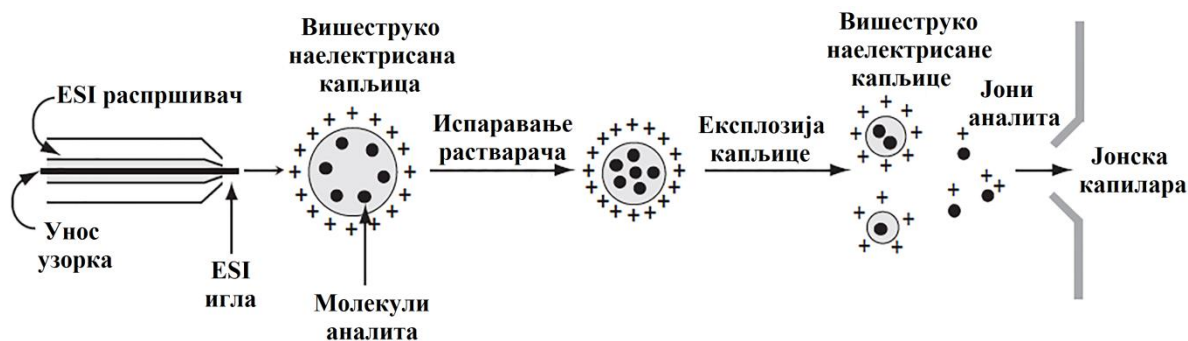




Слика 12. Шематски приказ масеног спектрометра [211]

Постоји више различитих техника јонизације. Хемијска јонизација и јонизација електронима су погодне када су у питању аналити који се загревањем могу превести у гасовито стање. Термоспреј (енгл. thermospray ionization, TSI), електроспреј (енгл. electrospray ionization, ESI) и јонизација на атмосферском притиску (енгл. atmospheric pressure chemical ionization, APCI) се користе за јонизацију неиспарљивих и термодеградабилних једињења и имају примену код HPLC–MS анализе. Јонизација хормона се врши најчешће применом ESI [183,190,202,212] и APCI технике [170,192,213].

Електроспреј јонизација је погодна техника за јонизацију неиспарљивих, поларних једињења велике моларне масе. ESI спада у меке технике јонизације зато што се током ње формира веома мали број фрагментних јона. Сам процес се одвија на атмосферском притиску, а јони аналита се добијају директно из раствора, без загревања. Раствор аналита се убризгава кроз капилару у комору на атмосферском притиску. Веома мале капљице раствора које садрже аналит се формирају на крају капиларе која се одржава на високом нивоу позитивног или негативног потенцијала. Ово електрично поље доводи до стварања велике количине набоја у овим капљицама. Уклањање растварача се обично врши применом инертног гаса ( $N_2$ ). Са испаравањем растварача, долази до смањивања капљица и до приближавања наелектрисаних честица. Када Кулонове одбојне силе надвладају кохезионе силе површинског напона долази до експлозије капљица. На овај начин се формирају мање капљице које могу да понављају овај процес и на крају јако електрично поље на површини микрокапљица доводи до избацивања јона из раствора у гасну фазу, при чему се формирају протонвани или депротонвани молекули аналита [195,206]. Шематски приказ електроспреј јонизације дат је на слици 13.

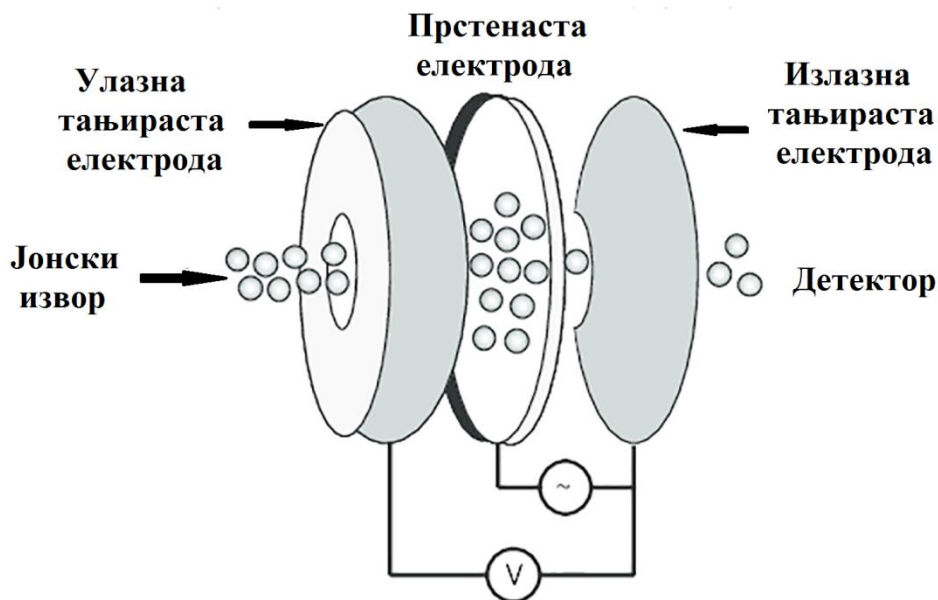


Слика 13. Шематски приказ електроспреј јонизације [214]

За одређивање трагова хормона у животној средини од масених анализатора најчешће се користе троструки квадрупол [177,190,215] и јонски трап [213,216–218]. Јонски трап представља тип масеног анализатора у ком могу да се анализирају или чувају јони применом радиофреквентног електричног поља. Могу се поделити на [195]:

- тродимензионалне, 3Д јонске трапове
- дводимензионалне, 2Д јонске трапове
- орбитрап

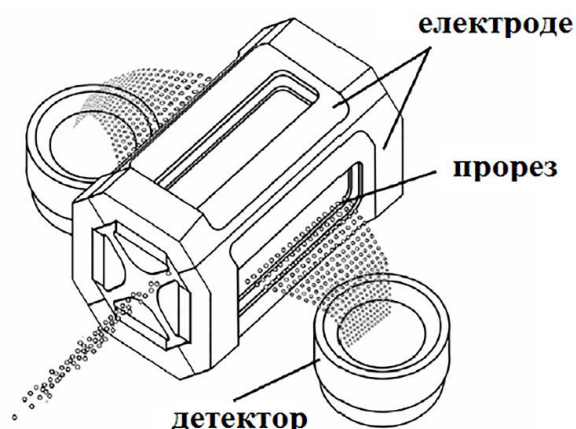
Тродимензионални јонски трап или квадруполни јонски трап (назива се још и Полов јонски трап) представља врсту масеног анализатора у коме су јони затворени између три електроде: две тањирасте и једне прстенасте. Тањирасте електроде затварају прстен са горње и доње стране. Иако су по изгледу једноставни уређаји, њихов основни принцип функционисања је сложен. На горњој и доњој тањирастој електроди налазе се отвори кроз које јони улазе и излазе из трапа према детектору. Складиштење јона постиже се довођењем радиофреквентног сигнала на прстенасту электроду, чиме се индукује поље унутар прстена. Задржавање јона у трапу постиже се мењањем смера електричног поља када се јони приближе електродама. Док су складиштени у трапу, јони се крећу у правцу прстенасте електроде, или супротно, ка центру трапа. Свака група јона одређеног односа масе и наелектрисања има сопствену путању кретања. У трапу се могу само задржавати јони чији пречник путање није већи од унутрашњости трапа. Масени спектар се добија постепеним изbacивањем јона по растућем низу њиховог односа масе и наелектрисања ( $m/z$ ). Ова врста масеног анализатора је доста осетљива, омогућава вишестепену масену анализу и компатибилна је са различитим техникама јонизације [195,206]. Шематски приказ квадруполног јонског трапа приказан је на слици 14.



Слика 14. Шематски приказ квадруполног јонског трапа [214]

Дводимензионални јонски трап, такође познат и као линеарни јонски трап, је масени анализатор који се састоји из два пара електрода. На крајевима електрода налазе се сочива чија је функција да усмеравају јоне ка унутрашњости трапа. Јони су складиштени у простору између

електрода. У овом трапу јони су у радијалном правцу затворени помоћу квадруполног поља, а у аксијалном правцу помоћу електричног поља. Четири електроде су најчешће подељене у три сегмента. У централном делу између две наспрамно постављене електроде налазе се прорези који служе за избацивање јона из трапа. Како би се јони раздвајали, потребно је примењивати различите наизменичне напоне за различите сегменте јонског трапа. Повећањем наизменичног напона јони се кроз прорезе на електродама избацују из трапа на основу односа  $m/z$  (радијално избацивање) према детекторима који се налазе са обе стране трапа. Јони се такође могу избацивати и дуж осе јонског трапа (аксијално избацивање) [195,219,220]. Шематски приказ линеарног јонског трапа дат је на слици 15.



Слика 15. Шематски приказ линеарног јонског трапа [195]

Технике јонизације као што су ESI или APCI спадају у меке технике јонизације, чијом применом се углавном продукују прекурсор јони са веома мало фрагмената, што није случај са другим методама јонизације, као што је јонизација електронима. Овако добијени спектри често нису довољни за структурну карактеризацију. У оваквим случајевима потребна је индукована фрагментација [206]. Због тога се код HPLC–MS анализе користи тандем масена спектрометрија (MS/MS) која омогућава поуздану идентификацију не само према прекурсор јонима већ и на основу карактеристичних фрагмента добијених у MS/MS спектру [195]. Тандем масена спектрометрија је метода која подразумева изоловање псевдомолекулског јона анализата, као и даљу фрагментацију и анализу насталих фрагментних јона, што представља други ступањ MS анализе. На овај начин се са сигурношћу може утврдити о ком се аналиту ради, не само према односу ( $m/z$ ) псевдомолекулског јона, већ и на основу добијених фрагмената. Уколико се врши даља фрагментација и анализа насталих јона, таква анализа се означава као MS<sup>n</sup> [221]. Постоје две различите врсте HPLC–MS/MS система, а најчешће се користе трипл квадрупол и јонски трапови. Тандем масена спектрометрија може бити:

- тандем масена спектрометрија у простору – експерименти се изводе симултано. Изводе се повезивањем три просторно одвојена масена спектрометра, код којих се у првом одвија изоловање псевдомолекулског јона, у другом његова фрагментација, а у трећем анализа насталих фрагмената. За ову сврху се најчешће користи трипл квадрупол;
- тандем масена спектрометрија у времену – експерименти се изводе у истом простору, али у различито време. За ову сврху најчешће се користи јонски трап [205,219]. Најпре се врши изоловање јона анализата у јонском трапу, затим њихово разлагање на фрагментне јоне и на крају анализа насталих фрагментних јона.

### 1.4.3. Валидација аналитичке методе

Валидација аналитичке методе представља проверу да ли је постигнута аналитичка сврха дате методе помоћу које су добијени аналитички резултати са прихватљивим нивоом сигурности. Валидација се спроводи када је у питању нова метода испитивања или када се стара метода мења. Како би се спровела валидација методе, неопходно је идентификовати параметре као што су тачност, прецизност, граница детекције и граница квантификације, селективност, линеарност [222,223].

- Тачност методе представља блискост добијене вредности тачној вредности. У циљу провере тачности методе често се одређује принос методе. Принос (енгл. recovery) је измерена количина анализата изражена у процентима у односу на додату количину анализата узорку који не садржи дати аналит или га садржи у малој количини.
- Прецизност је један од најважнијих параметара валидације и може се дефинисати као блискост резултата добијених независним мерењима под утврђеним условима. Изражава се стандардном девијацијом или релативном стандардном девијацијом (енгл. relative standard deviation, RSD).
- Граница детекције (енгл. limit of detection, LOD) подразумева најнижу концентрацију анализата, која може бити детектована у узорку уз прихватљиву прецизност и тачност. Граница квантификације (енгл. limit of quantification, LOQ) представља најнижу концентрацију анализата, која може бити квантитативно одређена у узорку. Вредности граница детекције и граница квантификације указују на осетљивост аналитичке методе.
- Селективност представља својство методе да разликује аналит који се одређује од других компоненти присутних у матрици, односно могућност издвајања аналитичког сигнала који потиче само од испитиваног анализата.
- Линеарност аналитичке методе подразумева меру линеарне зависности сигнала инструмента и концентрације анализата. За одређивање линеарности потребно је извршити мерења у распону у коме је предвиђено да се дата метода спроводи. Мера линеарности се изражава преко коефицијента детерминације ( $R^2$ ) праве која се добија цртањем зависности одзива инструмента и посматраног опсега концентрација. Сматра се да је метода линеарна када је вредност коефицијента детерминације праве већа од 0,99.
- Ефекат матрице – Састав матрице узорка може имати велики утицај на аналитички сигнал, линеарност, тачност и понивљивост методе. Такође, може довести и до стварања лажног позитивног резултата. Компоненте присутне у саставу матрице могу имати велики утицај и на ефикасност техника јонизације, посебно меких техника јонизације, као што је ESI. APCI техника јонизације је мање осетљива на ефекат матрице у односу на ESI технику [170]. Један од најефикаснијих начина да се редукује утицај матрице је пажљив избор одговарајуће калибрационе технике. Најчешће коришћене технике калибрације су [195]
  - метода унутрашњег стандарда,
  - екстерна калибрација са стандардима анализата који одговарају матрици узорка (енгл. matrix-matched standards) и
  - метода стандардног додатка.

Метода унутрашњег стандарда обухвата припрему стандардних раствора анализата и додавање исте количине одабраног једињења (интерног стандарда) у сваки раствор и узорак пре анализе. На овај начин се постиже елиминисање утицаја матричних сметњи као и утицаја експерименталних услова на резултате анализе. Метода унутрашњег стандарда је доста

поуздана, али недостатак ове методе састоји се у томе да када је потребно одредити велики број анализата при једној анализи, неопходно је користити и велики број интерних стандарда, а они нису увек доступни или су доста скупи.

Метода калибрације са стандардима анализата у матрици подразумева додаток стандардног раствора познате концентрације анализата у екстракт узорка који не садржи аналит. Ефекат матрице се процењује тако што се површина пика анализата у стандардном раствору који садржи аналит пореди са површином пика анализата у чистом растварачу. Ова техника калибрације се често користи, али је често проблем пронаћи одговарајућу матрицу узорка која не садржи одабране анализате.

Метода стандардног додатка се састоји у припреми стандардних раствора анализата, након чега се у сваки раствор додаје иста запремина узорка који садржи непознату концентрацију анализата. Ова метода је доста ефикасна за уклањање ефекта матрице, али захтева пуно времена јер је за сваки узорак потребно припремање посебне калибрационе криве.

## 2. Експериментални део

### 2.1. Коришћени материјали, начин добијања

Материјали коришћени при изради ове докторске дисертације су АСС, МWCNT, СС, и активирани и неактивирани СНТС.

АСС, СС и СНТС су произведени у Институту за нуклеарне науке „Винча“. Вискозне тканине (Вискоза, Лозница) су коришћене као прекурсор за добијање АСС. Тканина је импрегнирана солима амонијум-хлорида и цинк-хлорида. Након импрегнације, тканина је подвргнута процесу карбонизације. Активација је вршена угљен-диоксидом. Узорци су затим испирани у дестилованој води, како би се уклонили трагови хлорида и других нечистоћа. Добијени материјали су чувани у ексикатору до употребе. Импрегнација, карбонизација и активација су детаљније описане у литератури [224].

Прва фаза процеса синтезе СС била је припремање РФ гела. Синтеза РФ гела вршена је процесом поликондензације резорцинола и формалдехида са натријум-карбонатом као базним катализатором. РФ раствор је сипан у стаклене епрувете, након чега су узорци остављени 7 дана да се гелирају. Након гелирања, узорци су испирани т-бутанолом и држани у замрзивачу на температури  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . РФ гелови су затим стављени у акрилне посуде и сушени нешто дуже од 24 часа, при вакууму од око  $0,4\text{ mbar}$ . Сушени РФ гелови су затим подвргнути процесу карбонизације на температури од  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  у инертној атмосфери азота и хлађени на собној температури. Добијени СС је спрашен и чуван у затвореним ПВЦ кутијама. Детаљнији поступак синтезе овог материјала описан је у литератури [162].

За добијање СНТС, као полазни материјал коришћена је пиљевина добијена као отпад из дрвне индустрије. Хидротермална карбонизација пиљевине вршена је у аутоклаву, направљеном од нерђајућег челика, на температури од  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  при самогенеришућем притиску. Након карбонизације, чврсти продукт је испиран у метанолу и дестилованој води. Са циљем да се побољшају адсорпциона својства, добијени СНТС је активирањем калијум-хидроксида као активирајућег агенса. Активација је вршена у електричној пећи при константном протоку азота на температури од  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Детаљнији поступак синтезе овог материјала описан је у литератури [168].

Поред поменутих три материјала коришћене су и МWCNT (Sigma-Aldrich, САД), чистоте  $> 95\%$ , димензија  $6,9\text{ nm} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ .

### 2.2. Хемијска модификација и активација површине угљеничних материјала

Хемијска модификација вршена је третирањем АСС, МWCNT и СС растворима  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KOH}$  или  $\text{HCl}$ . Услови примењених хемијских третмана, као и скраћени називи добијених материјала, приказани су у табели 5. Након хемијског третирања добијени материјали су испирани дестилованом водом и сушени на температури од  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

СНТС је био подвргнут процесу активације. Активација је вршена коришћењем  $\text{KOH}$  као активирајућег агенса. Однос маса СНТС и  $\text{KOH}$  био је 2/1. Процес је спроведен у електричној пећи до температуре  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , са стопом загревања од  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , при константном протоку азота. Добијени материјал је означен као АСНТС.

Табела 5. Хемијска модификација угљеничних адсорбената

Угљенични материјал	Назив	Агенс, услови третирања
Активирана угљенична тканина	ACC	Без третмана
	ACC/HNO <sub>3</sub>	5 М HNO <sub>3</sub> , 3 h, ~ 80 °C
	ACC/KOH	4 М KOH, 3 h, ~ 80 °C
Угљеничне наноцеви	ACC/HCl	1 М HCl, 3 h, собна температура
	MWCNT	Без третмана
	MWCNT/HNO <sub>3</sub>	4 М HNO <sub>3</sub> , 4 h, ~ 80 °C
	MWCNT/KOH	4 М KOH, 4 h, ~ 80 °C
Угљенични криогел	MWCNT/HCl	1 М HCl, 4 h, собна температура
	CC	Без третмана
	CC/HNO <sub>3</sub>	4 М HNO <sub>3</sub> , 4 h, ~ 80 °C
	CC/KOH	4 М KOH, 4 h, ~ 80 °C
Хидротермални угљеник	CHTC	Без третмана
	ACHTC	Активација: KOH:CHTC = 2:1, 900 °C, 5 °C/min, при константном протоку азота

### 2.3. Карактеризација површине угљеничних материјала

Карактеризација површине угљеничних материјала у оквиру ове докторске дисертације вршена је на следећи начин:

- одређивањем специфичне површине,
- одређивањем порозности,
- одређивањем типа и количине функционалних група методом инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом,
- одређивањем тачке нултог наелектрисања и
- одређивањем рН-вредности водене суспензије узорка.

#### 2.3.1. Одређивање специфичне површине и порозности

Подаци о карактеристикама текстуре испитиваних материјала добијени су одређивањем адсорпционих и десорпционих изотерми азота. Изотерме су одређиване на температури -196 °C. Специфична површина је одређена коришћењем BET методе (енгл. Brunauer-Emmet-Teller, BET) [225]. Специфична површина ( $S_{\text{BET}}$ ), укупна запремина пора ( $V_{\text{total}}$ ), запремина мезопора ( $V_{\text{meso}}$ ), запремина микропора ( $V_{\text{micro}}$ ), као и површина микропора ( $S_{\text{micro}}$ ) су израчунате на основу адсорпционих изотерми азота. Површина мезопора ( $S_{\text{meso}}$ ) добијена је одузимањем параметра  $S_{\text{micro}}$  од  $S_{\text{BET}}$ . Расподела величине пора је израчуната на основу ВЈН методе (енгл. Barrett, Joyner, Halenda, ВЈН) [226], за десорпциони део изотерме. Запремина микропора ( $V_{\text{micro}}$ ) је израчуната из  $\alpha_s$  графика [227]. Коришћени инструмент био је анализатор површине и порозности Micromeritics ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation, САД).

### 2.3.2. Одређивање површинских група FTIR методом

Одређивање типа и количине функционалних група на површини материјала вршено је FTIR методом. Узорци испитиваних материјала су помешани са спрашеним и осушеним калијум бромидом (KBr) у авану. Добијена смеша је коришћена за прављење пастила у одговарајућем калу. Формиране пастиле су стављане на снимање. Ова мерења вршена су на инструменту Bomem MB-Series (Hartmann & Braun, Канада). FTIR спектри су мерени у опсегу  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.3. Одређивање тачке нултог наелектрисања

Одређивање тачке нултог наелектрисања вршено је према методи предложеној у литератури [224]. Узорци материјала (0,0075 g) су потапани у раствор 0,1 M NaCl, запремине 15 mL са подешеним рН-вредностима. Почетне рН-вредности ( $\text{pH}_i$ ) раствора варираше од 2 до 9 и биле су подешаване помоћу 0,1 M раствора HCl или NaOH. Узорци су чувани под азотом, на собној температури ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ), у затвореним стакленим бочицама, до устаљења рН-вредности. Након уравнотежења (24 h), измерене су рН-вредности суспензија ( $\text{pH}_f$ ).  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  је одређен на основу графика зависности  $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ , односно на основу вредности  $\text{pH}_f$  на којима је постигнут плато.

### 2.3.4. Одређивање рН-вредности водене суспензије узорака

Одређивање рН-вредности водених суспензија након достизања равнотеже (енгл. pH-slurry) вршено је на следећи начин: 0,2 g сваког материјала је потапано у 2 mL дејонизоване воде. Узорци су чувани под азотом у затвореним пластичним киветама на собној температури ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ), до устаљења рН-вредности.

## 2.4. Адсорпција естрогених хормона из воде на угљеничним материјалима

Адсорпција E1, E2 и EE2 је испитивана у шаржном систему, при константном протоку мешања (200 o/min). Угљенични материјали (маса 0,02 g) су потапани у 25 mL воденог раствора смеше хормона одређене концентрације и рН-вредности. Након адсорпције, сви узорци су филтрирани кроз  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  PVDF филтере у вијале за аутосемплер.

### 2.4.1. Испитивање утицаја рН-вредности раствора на адсорпцију

У овом експерименту коришћене су модификоване и немодификоване АСС. Сваки узорак материјала је потапан у 25 mL воденог раствора хормона, концентрације  $5\text{ mg L}^{-1}$ , почетних рН-вредности подешених на 5, 6, 7, 8 и 10. рН-вредности водених раствора подешаване су коришћењем раствора сирћетне киселине и амонијум хидроксида. Адсорпција се одвијала на собној температури. Пробе су узимане након три сата адсорпције. Узорци су филтрирани и мерени.

### 2.4.2. Кинетика адсорпције

Почетна концентрација раствора смеше хормона за испитивање кинетике адсорпције износила је  $5\text{ mg L}^{-1}$ . Почетна рН-вредност раствора била је подешена на 7. Пробе код АСС су узимане на 5, 15, 30, 60, 120, 180 min, 20 сати и 24 сата. У случају MWCNT, CC, CNTC и



АСНТС, пробе су узимане на 3, 5, 15, 30, 60, 120, 180 min и 24 часа након адсорпције. Адсорпција се одвијала на собној температури (25 °C). На основу резултата експеримента утврђено је време потребно за достизање равнотеже. У циљу израчунавања кинетичких параметара коришћени су линеаризовани и нелинеаризовани облици Лагергреновог модела псеудо-првог реда (једначине 9 и 10) и модела псеудо-другог реда (једначине 11 и 12), као и линеаризовани облици Елович-кинетичког модела (једначина 13) и модела интрачестичне дифузије (једначина 14).

### 2.4.3. Адсорпционе изотерме

Испитивање адсорпције при различитим почетним концентрацијама раствора хормона уз коришћење АСС као адсорбента вршено је при концентрацијама 2, 4, 6, 8, 10 и 12 mg L<sup>-1</sup>. У случају MWCNT, СС и АСНТС почетне концентрације су износиле 2, 4, 6, 8, 10, 12, 25 и 50 mg L<sup>-1</sup>. Почетне рН-вредности свих раствора биле су подешене на 7. Адсорпција се одвијала на собној температури (25 °C). Пробе су узете након 24 часа. Слагање равнотежних адсорпционих података са теоријским моделима испитано је коришћењем линеаризованих и нелинеаризованих облика Фројндлиховог (једначине 1 и 2) и Ленгмировог адсорпционог модела (једначине 3 и 4), као и линеаризованих облика Д-Р и Темкиновог модела (једначине 5 и 8).

### 2.4.4. Одређивање утицаја температуре на адсорпцију

Утицај температуре на адсорпцију је испитиван при различитим температурама адсорпције. Адсорпција се одвијала на температурама од 25, 35, 45 и 55 °C. Адсорпција је испитивана у шаржном систему уз константно мешање. Пробе су узимане након 3 сата. Термодинамички адсорпциони процес је испитиван коришћењем једначина 15 и 17.

### 2.4.5. Примена оптимизоване методе адсорпције на реалне узорке вода

Реални узорци подземних, површинских и отпадних вода су спајковани са смешом раствора хормона са циљем да се добије почетна концентрација од 5 mg L<sup>-1</sup> у узорцима вода. Узорци вода су сакупљени из Рени бунара (подземна вода), са подручја реке Пек (површинска вода) и из улаза у постројење за пречишћавање отпадних вода у Аранђеловцу (отпадне воде). Адсорпција хормона из спајкованих узорака вода (25 mL) испитивана је на 0,02 g материјала, у шаржном систему, уз константно мешање на собној температури.

### 2.4.6. Испитивање десорпције

Десорпција хормона са материјала спроведена је коришћењем смеше метанола (MeOH) и дихлорметана (DCM), (1:1) у проточном систему. 5 mL смеше растварача је пропуштено кроз кертрице у којима су се налазили испитивани материјали. Пре елуирања, паковања угљеничних материјала су била у контакту са смешом растварача 10 min. Овај поступак је поновљен два пута. Сакупљени елуент је упараван до сува под струјом азота и реконституисан у 25 mL мобилне фазе која се састојала од 75% MeOH и 25% мравље киселине (0,1% водени раствор).

## 2.5. Екстракција естрогених хормона из воде на угљеничним материјалима

За ове експерименте коришћени су кертрици запремине 3 mL. Кертрици су пуњени одговарајућом масом материјала који је био спакован између две фрите. Пре наношења узорка кертрици су кондиционирани како би се постигла што већа способност задржавања хормона на материјалу. Кондиционирање је вршено пропуштањем 5 mL одговарајућег органског растварача кроз кертриц, а затим 5 mL дејонизоване воде. Након кондиционирања, вршено је наношење узорка одговарајуће запремине и рН-вредности, после чега су кертрици сушени под вакуумом 10 min и елуирани одговарајућим органским растварачем. Елуенти су сакупљени у стаклене кивете, упаравани до сува под азотом и реконституисани у 1 mL мобилне фазе. Након реконституисања, сви узорци су стављани на вортекс и филтрирани кроз PVDF филтере, величине пора 0.45  $\mu\text{m}$  у стаклене вијале.

При испитивању екстракције хормона на угљеничним материјалима, најпре је извршен прелиминарни експеримент у коме су коришћени немодификовани СС, MWCNT и АСС. Кертрици су били напуњени са по 20 mg одговарајућег материјала. 100 mL узорка је било пропуштено кроз кертрице. Елуирање је вршено коришћењем смеше MeOH и DCM. Сакупљено је 15 mL елуента. Материјал који се показао као најефикаснији је коришћен као адсорбент у наредним експериментима, при оптимизацији екстракције хормона на чврстој фази.

### 2.5.1. Оптимизација методе екстракције на чврстој фази

Са циљем да се добију што више вредности приноса SPE методе, следећи параметри су оптимизовани:

- маса адсорбента,
- запремина узорка,
- почетна рН-вредност узорка,
- врста и запремина органског растварача за елуирање и
- метода модификације материјала.

Оптимални параметри екстракције су изабрани на основу највиших вредности приноса. Маса адсорбента је оптимизована коришћењем 20, 50 и 100 mg материјала. Након избора оптималне масе, одређена је оптимална запремина узорка спровођењем екстракције из 25, 50, 100 и 200 mL воденог раствора хормона. У циљу добијања оптималне почетне рН-вредности узорка, екстракција одабраних хормона вршена је коришћењем 20 mg материјала и 200 mL раствора. рН-вредности раствора подешене су на 5, 6, 7, 8, 9, 10 и 11. Оптималан органски растварач за елуирање изабран је према вредностима приноса добијених коришћењем MeOH, ацетонитрила (ACN), етилацетата (EtOAc), смеше DCM и MeOH (1:1), и смеше EtOAc и MeOH (1:1). Следећи корак је био избор одговарајуће запремине елуента. Узорци су били елуирани са 5, 10 и 15 mL одговарајућег органског растварача. У крајњем кораку оптимизације вршен је одабир оптималне методе модификације материјала, при чему је екстракција вршена на материјалу модификованом са HNO<sub>3</sub>, KOH или HCl. Сви експерименти су спровођени применом параметара оптимизованих у претходном кораку.

Вредности приноса, добијене при коришћењу кертрица пакованих са најефикаснијим материјалом, су поређене са вредностима приноса добијених коришћењем комерцијалних кертрица: Supelclean Envi Carb, Supelclean Envi-18, Supelclean LC-SCX, Supelclean LC-18 (Sigma–Aldrich, САД) и Oasis HLB (Waters, САД). Оптимизована метода је примењена на реалне узорке вода.

## 2.5.2. HPLC–MS/MS анализа

Анализа хормона у раствору у оквиру ове докторске дисертације вршена је HPLC–MS/MS методом. За реверзно-фазно раздвајање хормона коришћена је Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18 аналитичка колона, димензија 75 mm×4,6 mm×3,5 μm.

При коришћењу АСС као адсорбената коришћен је Dionex UltiMate 3000® HPLC систем (Thermo Fisher Scientific, САД). Почетни састав мобилне фазе састојао се од 75% MeOH и 25% мравље киселине (0,1% водени раствор), при константном протоку од 0,5 mL min<sup>-1</sup>, при чему се садржај MeOH мењао од 75 до 100% у року од 10 min. Након 15 min почетни услови су поново успостављени и држани током наредних 5 min. Детектовање и квантификација хормона вршена је коришћењем LTQ XL (Thermo Fisher Scientific, САД) масеног спектрометра са електроспреј јонским извором и линеарним јонским трапом. Снимање је вршено у позитивном моду. Оптимални параметри јонског извора били су: напон јонског извора 5 kV, гас носач 8 релативних јединица, помоћни гас 12 релативних јединица, температура капиларе 350 °C. Прекурсор јон, оптимална енергија судара, најинтензивнији фрагментни јон, као и оптимална ширина опсега изолације приказани су у табели 6.

Табела 6. HPLC–MS/MS параметри квантификације за испитиване хормоне при праћењу њихове адсорпције на АСС

Хормон	Ретенционо време (min)	Прекурсор јон (m/z)	Енергија судара (%)	Фрагментни јон (m/z)	Ширина опсега изолације
E1	3,48	271,0	12	253,1	2
E2	3,37	255,0	20	159,0	2
EE2	3,16	279,1	20	133,1	2

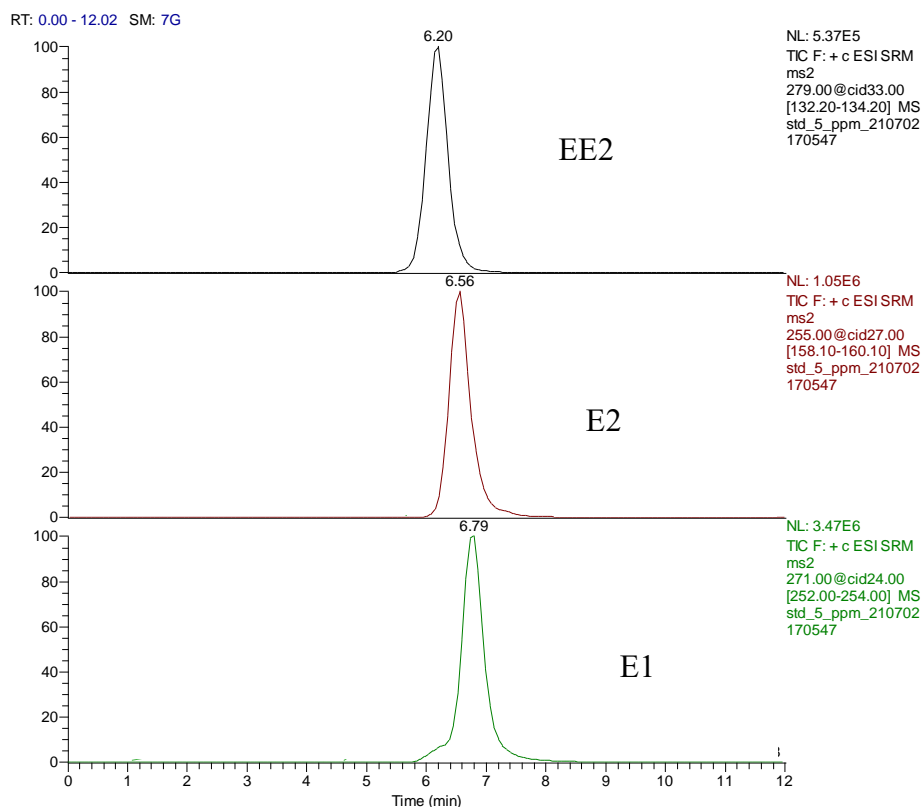
У случају адсорпције на MWCNT, CC, СНТС и АСНТС, као и при анализи добијеног екстракта хормона коришћен је инструмент Surveyor LC систем (Thermo Fisher Scientific, САД). Мобилна фаза се састојала од 75% MeOH и 25% мравље киселине (0,1% водени раствор) са константним протоком 0,3 mL min<sup>-1</sup>. Метода је била изократска. За детекцију и квантификацију хормона коришћен је LCQ Advantage (Thermo Fisher Scientific, САД) масени спектрометар са електроспреј јонским извором и квадруполним јонским трапом. Снимање је вршено у позитивном моду. Оптимални параметри јонског извора били су: напон јонског извора 5 kV, гас носач 33 релативне јединице, помоћни гас 7 релативних јединица, температура капиларе 350 °C. Прекурсор јон, оптимална енергија судара, најинтензивнији фрагментни јон као и оптимална ширина опсега изолације приказани су у табели 7.

Табела 7. HPLC–MS/MS параметри квантификације за испитивање хормона након екстракције на чврстој фази

Хормон	Ретенционо време (min)	Прекурсор јон (m/z)	Енергија судара (%)	Фрагментни јон (m/z)	Ширина опсега изолације
E1	6,79	271,0	24	253,0	2
E2	6,56	255,0	27	159,1	2
EE2	6,20	279,0	33	133,2	2

При свакој HPLC–MS/MS анализи одабраних хормона у оквиру ове докторске дисертације сви хроматограми добијени су као хроматограми одабране реакције (енгл. selected reaction monitoring – SRM) [205,228]. На слици 16 дат је хроматограм смеше хормона E1, E2

и ЕЕ2.



Слика 16. Масени хроматограм смеше Е1, Е2 и ЕЕ2 добијен LC–MS/MS методом

### 2.5.3. Валидација методе

Линеарност методе је испитивана на основу седам различитих концентрација испитиваних естрогених хормона у опсегу од 10 до 500  $\mu\text{g L}^{-1}$ . На основу криве зависности површине пика сваког хормона од концентрације у раствору израчунате су вредности коефицијената детерминације ( $R^2$ ). Поновљивост методе је израчуната преко релативне стандардне девијације на основу три мерења истог узорка у једном дану (интра-дневна анализа). Границе детекције и границе квантификације су добијене на основу односа сигнала и шума (енгл. signal to noise, S/N), прочитаних са хроматограма. Граница детекције и граница квантификације израчунате су као минимална количина анализата која је потребна да би се продуковао S/N 3 и 10, респективно.

Утицај матрице (енгл. matrix effect, ME) је израчунат применом једначине 18:

$$ME(\%) = \frac{P_{matrix} - P_{blank}}{P_{solvent}} \cdot 100\% \quad (18)$$

где је:

$P_{matrix}$  – површина пика анализата у спајкованом екстракту узорка,

$P_{blank}$  – површина пика анализата у неспајкованом екстракту узорка

$P_{solvent}$  – површина пика анализата у чистом растварачу.

Спајковани екстракти, односно стандарди који одговарају матрици узорка су добијени на тај начин што је екстрахован узорак воде у последњој фази експеримента, након упаравања до сува, реконституисан у стандардном раствору смеше хормона одређене концентрације. Приликом рачунања вредности МЕ, површина пика сваког хормона детектованог у узорку воде је одузета од површине пика хормона у „matrix-matched“ стандарду. Ова разлика је подељена са површином пика стандардног раствора хормона у МеОН одговарајуће концентрације. Вредности МЕ више од 100% указују на појачање, док вредности испод 100% указују на супресију сигнала анализата.

#### **2.5.4. Примена оптимизоване SPE методе на реалне узорке вода**

У оквиру експерименталног дела ове докторске дисертације вршена је и примена претходно оптимизоване методе екстракције на чврстој фази за изоловање одабраних естрогених хормона из реалних узорака вода. Пре наношења узорака кертрици су пуњени одговарајућом масом угљеничног криогела модификованог са  $\text{HNO}_3$ .

Узорци подземних (енгл. groundwater, GW), обележени као GW1 и GW2 сакупљани су из Рени бунара близу Дунава (општина Ковин). Узорци површинских вода (енгл. surface water, SW), сакупљани са подручја Дунава (локалитет Нови Сад, означен као SW1, и Кладово, означен као SW2), Велике Мораве (локалитет 1 km пре ушћа у Дунав, означен као SW3) и Пека (локалитет удаљен 8 km од ушћа у Дунав, означен као SW4). Два узорка отпадних вода (енгл. wastewater, WW), сакупљени су са подручја Београда (WW1 узоркован из испуста отпадне воде у Дунав, који се налази близу ушћа Саве у Дунав, и из испуста локализованог близу београдског сајма (WW2)), док су још два додатна узорка сакупљена из улазне и излазне струје из постројења за пречишћавање отпадних вода у Аранђеловцу (WW3 и WW4, респективно).

Узорци воде су сакупљени у пластичне боце, запремине 1 L и чувани у замрзивачу. Пре екстракције на чврстој фази, узорци су филтрирани кроз филтере са стакленим влакнима, величине пора 1-3 $\mu\text{m}$  (Whatman GmbH, Немачка).

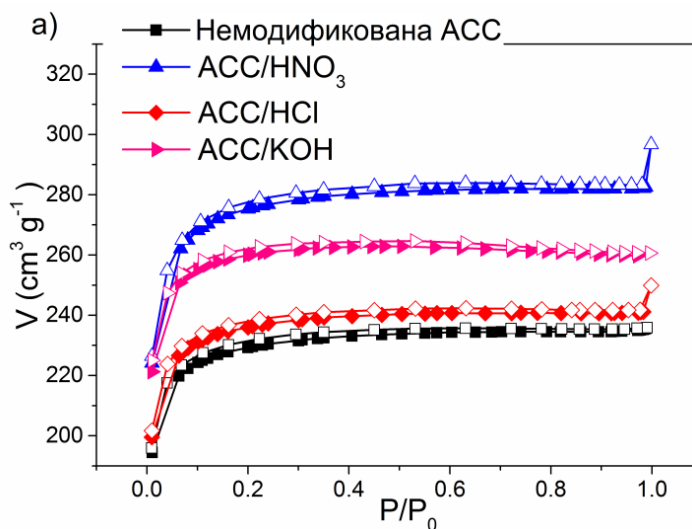
### 3. Резултати и дискусија

#### 3.1. Карактеризација површине угљеничних материјала

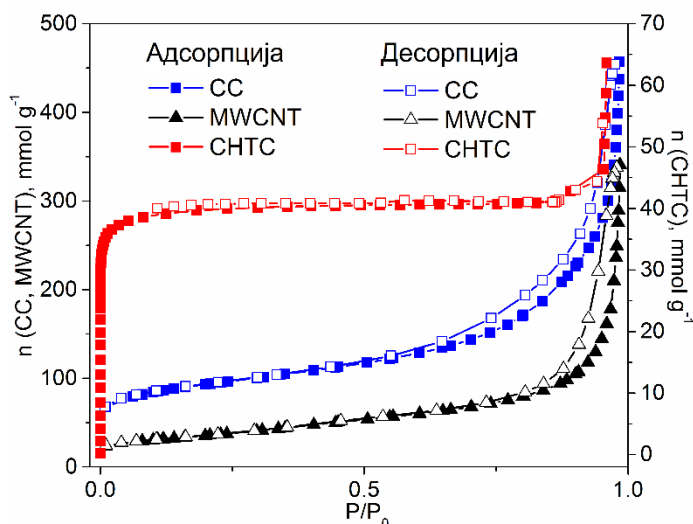
Карактеризација површине СС, МWCNT, СНТС, АСНТС и АСС вршена је са циљем да се утврди која својства материјала имају највише утицаја на ефикасност адсорпције. У оквиру карактеризације одређена је специфична површина и порозност, врста и количина функционалних група на површини материјала, тачка нултог наелектрисања и рН-вредност водене суспензије узорка.

##### 3.1.1. Специфична површина и порозност

Адсорпционо-десорпционе изотерме азота испитиваних угљеничних материјала, представљене су као зависност количине адсорбованог/десорбованог азота у функцији релативног притиска на температури течног азота. Добијене изотерме приказане су на сликама 17 (за немодификоване и модификоване АСС) и 18 (за МWCNT, СС и СНТС). У случају АСС, изотерме сва четири материјала имају оштар нагиб у области ниског релативног притиска, што указује на високу адсорпцију у овом региону и веома низак нагиб у области високог релативног притиска без хистерезисне петље. Овај тип изотерми припада класи I(b) према IUPAC класификацији [229]. Тип I(b) изотерме је карактеристичан за микропорозне материјале који имају дистрибуцију величине пора у опсегу од ширих микропора ка ужим мезопорама (< 2,5 nm).



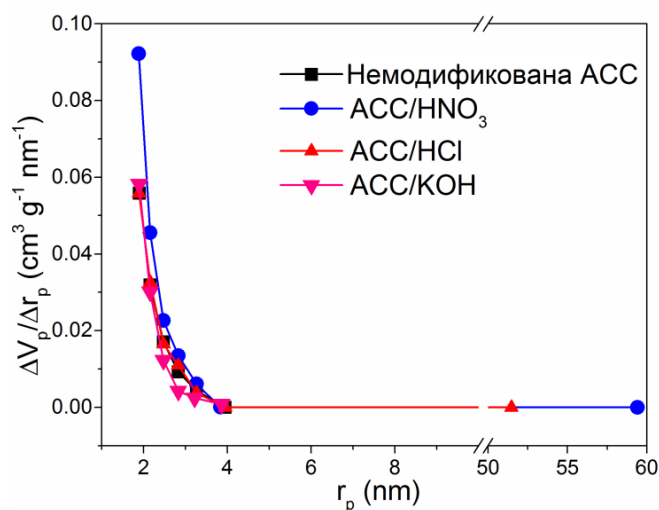
Слика 17. Адсорпционо-десорпционе изотерме азота за АСС



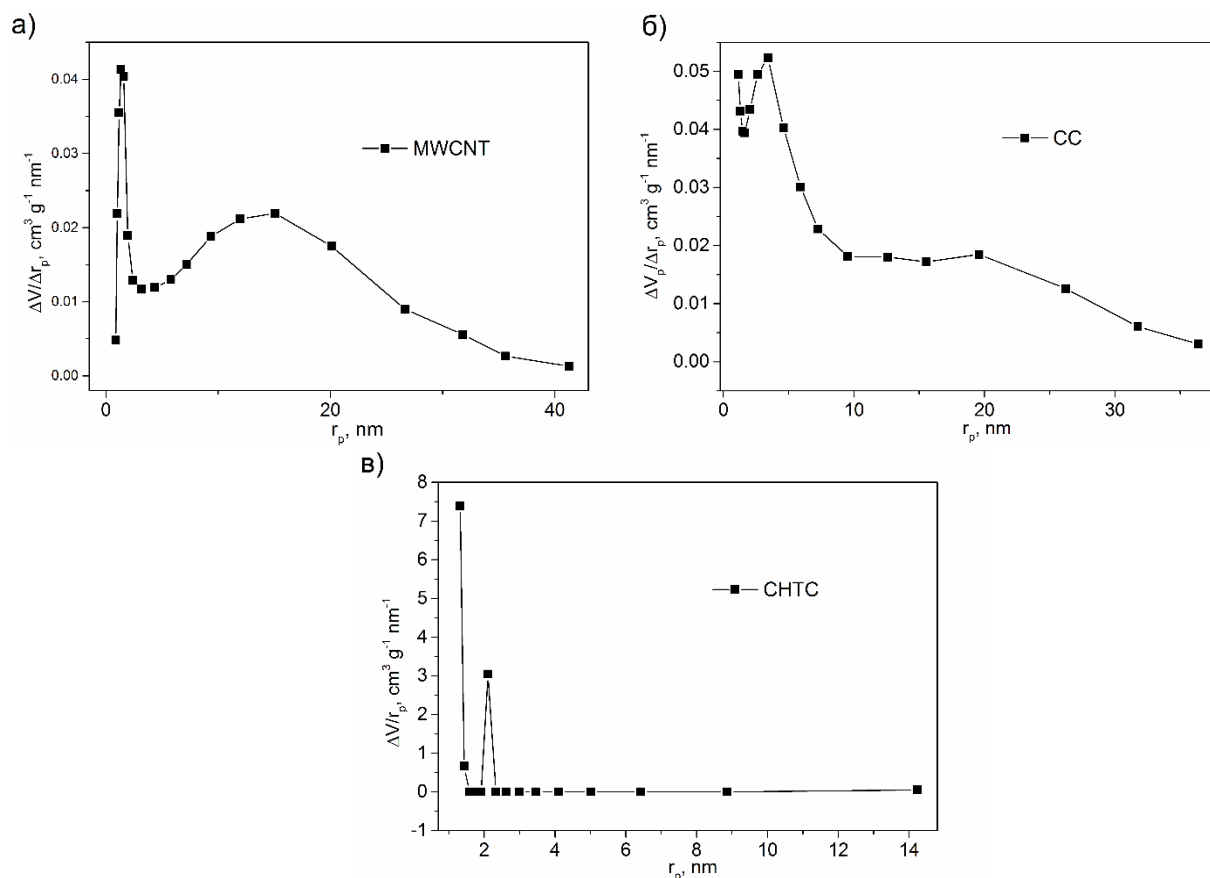
Слика 18. Адсорпционо-десорпционе изотерме немодификованих MWCNT, CC и CNTC

Адсорпционе изотерме немодификованих MWCNT и CC припадају изотермама типа IV са  $H_2$ -хистерезисном петљом. Ово је карактеристично за поре недефинисаног облика на мезопорозним материјалима. Изотерме CNTC припадају типу I, што је одлика микропорозних материјала.

Претежно микропорозна природа активираних угљеничних тканина потврђена је и расподелом величине пора (слика 19), која је добијена коришћењем ВЈН методе из десорпционе гране изотерме. Дистрибуција пора ових материјала је узана, са средњим пречником пора 2,13-2,25 nm. Дистрибуција величине пора MWCNT, CC и CNTC приказана је на слици 20 а, б и в, редом. Широка дистрибуција величине пора добијена је за MWCNT и CC, са просечним пречником 14,98 и 12,14 nm, редом, што потврђује мезопорозни карактер ових материјала. С друге стране, дистрибуција величине пора CNTC је веома уска, са просечним пречником 1,5 nm, што је карактеристика микропорозних материјала.



Слика 19. Расподела величине пора ACC



Слика 20. Распореда величине пора а) немодификованих МWCNT, б) СС и в) СHTC

Карактеристике порозности испитиваних угљеничних материјала приказане су у табелама 8 (за модификоване и немодификоване АСС) и 9 (за све остале испитиване материјале). Све АСС имају релативно велику специфичну површину која се креће у опсегу од 683 до 820  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Делјењем вредности  $S_{\text{meso}}$  и  $S_{\text{micro}}$  може се закључити да су сви АСС узорци претежно микропорозни. Удео мезопорозности расте након модификације АСС са  $\text{HNO}_3$ , а опада након модификације са  $\text{HCl}$  и  $\text{KOH}$ . ВЕТ анализа показује да се специфична површина повећава након процеса модификације, од 3% после третирања тканина са  $\text{HCl}$  до 20% после  $\text{HNO}_3$  третмана, док је средњи пречник пора ( $D_{\text{mean}}$ ) незнатно мањи код модификованих узорака. Ови резултати су у складу са резултатима добијеним у литератури [230], где је показано да модификација угљеничних влакнастих материјала помоћу  $\text{HNO}_3$  доводи до повећања вредности  $S_{\text{вет}}$ . Могући узрок ове промене је формирање додатних површинских дефеката на материјалу, као последица оксидације [230]. Повећање  $S_{\text{вет}}$  је запажено и након модификације угљеничног ксерогела помоћу  $\text{HNO}_3$  [231], а аутори као могуће објашњење нуде формирање нових или отварање до тада недоступних пора. Када је у питању третман материјала помоћу  $\text{KOH}$ , у литератури [232] је забележено да третман активног угља доводи до незнатног повећања специфичне површине, укупне запремине пора, као и запремине микропора, што одговара резултатима добијеним у овој дисертацији. У раду у којем је вршена модификација активног угља помоћу  $\text{HCl}$  такође је постигнуто повећање  $S_{\text{вет}}$ , као и укупна запремина пора [233]. До повећања је вероватно дошло услед уклањања минерала са површине материјала њиховим растварањем у хлороводоничној киселини [233].



Табела 8. Карактеристике порозности активираних угљеничних тканина

Узорак	$S_{\text{ВЕТ}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{micro}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{meso}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{meso}}/S_{\text{micro}}$	$V_{\text{total}}$ , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{m}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{m}^3 \text{g}^{-1}$ )	$D_{\text{mean}}$ (nm)
Немодификована ACC	683	558	125	0,22	0,36	0,04	0,35	2,25
ACC/ $\text{HNO}_3$	820	635	185	0,29	0,44	0,06	0,41	2,19
ACC/ $\text{HCl}$	703	578	125	0,22	0,37	0,04	0,36	2,20
ACC/ $\text{KOH}$	771	650	121	0,18	0,40	0,03	0,39	2,13

Примењени хемијски третмани нису имали значајан утицај на специфичну површину MWCNT, пошто се вредност  $S_{\text{ВЕТ}}$  модификованих MWCNT разликује мање од 6% у поређењу са немодификованим узорцима. С друге стране, хемијска модификација је значајније утицала на специфичну површину CC, тако што се вредност  $S_{\text{ВЕТ}}$  смањила од 11% код материјала CC/ $\text{KOH}$  до 18% код CC/ $\text{HNO}_3$ . У истраживању у којем је вршено третирање угљеничне тканине помоћу натријум хипохлорита, такође је запажено смањење  $S_{\text{ВЕТ}}$ , као и мање смањење  $V_{\text{micro}}$ , што је вероватно последица попуњавања пора површинским функционалним групама формираним за време третмана [149].

Повећање односа  $S_{\text{meso}}/S_{\text{micro}}$  је приметно код свих модификованих MWCNT и CC. Такође, њега прати и промена у средњем пречнику пора, који је већи код модификованих MWCNT и CC, у односу на немодификоване.

Табела 9. Карактеристике порозности модификованих и немодификованих MWCNT, CC и СНТС

Материјал	$S_{\text{ВЕТ}}$ , ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{micro}}$ , ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{meso}}$ , ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{meso}}/S_{\text{micro}}$	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}$ , ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$D_{\text{mean}}$ , (nm)
MWCNT	252	16,3	235	14,8	1,05	1,05	0,07	15,0
MWCNT/ $\text{HNO}_3$	258	10,0	248	24,8	1,36	1,36	0,08	18,1
MWCNT/ $\text{KOH}$	246	9,8	236	24,1	1,31	1,31	0,07	17,9
MWCNT/ $\text{HCl}$	239	7,3	231	31,7	1,21	1,22	0,07	17,1
CC	612	226	386	1,71	1,40	1,35	0,23	12,1
CC/ $\text{HNO}_3$	499	163	336	2,06	1,31	1,27	0,19	13,1
CC/ $\text{KOH}$	546	155	391	2,51	1,68	1,63	0,21	15,5
СНТС	213	210	3	0,01			0,19	1,5
АСНТС	1002	947	55	0,06			0,48	2,9

Из резултата добијених за СНТС и АСНТС може се запазити да активација материјала доводи до драстичног повећања специфичне површине од 213 до 1002  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , остављајући микропорозни карактер површине са повећањем средњег пречника пора од 1,5 до 2,9 nm. АСНТС поседује највећу специфичну површину у односу на све испитиване материјале. У једном истраживању такође је уочено знатно повећање вредности  $S_{\text{ВЕТ}}$  након процеса хемијске активације карбон монолита помоћу  $\text{KOH}$  [111]. За време процеса активације разлагање  $\text{KOH}$  је било праћено процесом гасификације на високим температурама. Са повећањем удела активирајућег агенса на 2:1, уочено је веће повећање  $S_{\text{ВЕТ}}$ . Већа количина активирајућег агенса довела је до отварања порозне структуре материјала и повећања  $S_{\text{ВЕТ}}$ . Међутим даље повећање удела  $\text{KOH}$  довело је до смањења специфичне површине услед прекомерног процеса гасификације и обрушавања пора [111]. Повећање специфичне површине након активације

помоћу КОН запажено је и у истраживању у којем је вршена активација активног угља [234].

### 3.1.2. рН-вредност водене суспензије узорака

Одређивање вредности рН *slurry* вршено је код модификованих и немодификованих MWCNT и СС, као и код СНТС и АСНТС, а добијени резултати су дати у табели 10. Приказани резултати указују на то да постоји велика разлика у кисело-базним својствима површине испитиваних материјала.

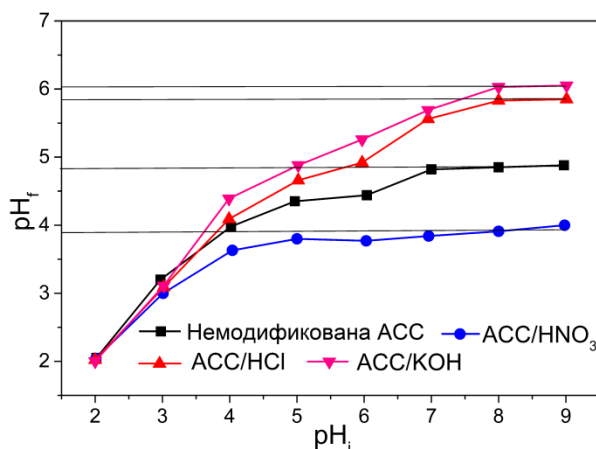
Табела 10. рН *slurry* вредности испитиваних материјала

Материјал	рН <i>slurry</i>
MWCNT	6,1
MWCNT/HNO <sub>3</sub>	4,2
MWCNT/KOH	8,2
MWCNT/HCl	6,0
CC	9,7
CC/HNO <sub>3</sub>	5,1
CC/KOH	5,4
CHTC	7,5
ACHTC	4,7

рН *slurry* вредности варирају од киселих (4,2 за материјал MWCNT/HNO<sub>3</sub>) до базних (9,7 за немодификовани СС). Примењени хемијски третмани изменили су киселост површине испитиваних материјала. Модификацијом помоћу HNO<sub>3</sub> и HCl дошло је до повећања киселости површине, док је модификација помоћу КОН довела до смањења киселости површине MWCNT и неочекивано до повећања киселости површине код СС. Ове промене указују на промене у саставу површинских група испитиваних материјала након третмана. У једном истраживању такође је примећено повећање киселости површине карбон монолита, након модификације помоћу КОН и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, што се објашњава претпоставком да је већина формираних група за време третмана била киселог карактера [111]

### 3.1.3. Тачка нултог наелектрисања

Одређивање тачке нултог наелектрисања вршено је на узорцима немодификованих и модификованих АСС. Резултати ових експеримената приказани су на слици 21 која представља зависност финалне рН-вредности раствора након достизања равнотеже са узорцима АСС (рН<sub>f</sub>) и почетних рН-вредности раствора (рН<sub>i</sub>).



Слика 21. Одређивање рН<sub>рзс</sub> АСС

рН<sub>рзс</sub>-вредност је одређена као рН<sub>f</sub>- вредност на којој је достигнут плато. рН<sub>рзс</sub>-вредности за све испитиване материјале дате су у табели 11.

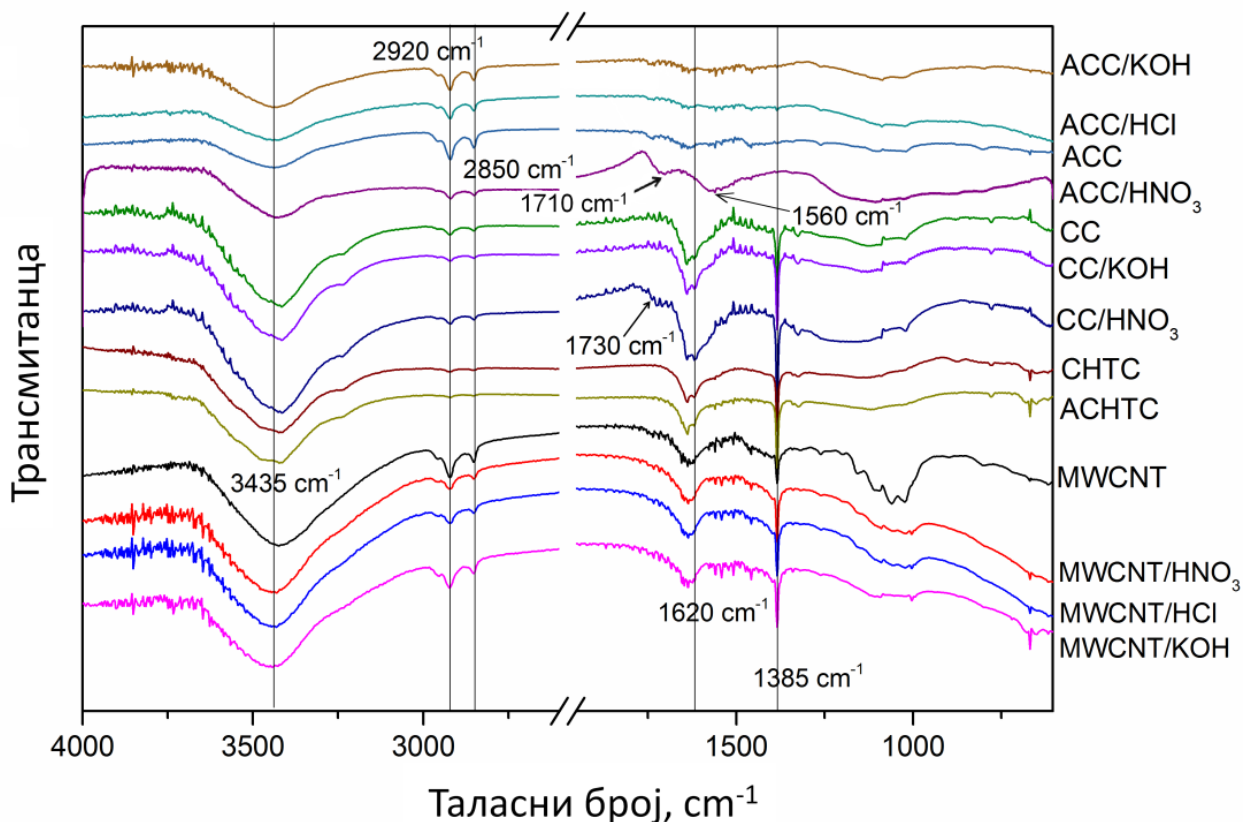
Табела 11. рН<sub>рзс</sub>-вредности АСС

Материјал	рН <sub>рзс</sub>
Немодификована АСС	4,8
АСС/ННО <sub>3</sub>	3,9
АСС/НСИ	5,8
АСС/КОН	6,0

рН<sub>рзс</sub> немодификованих АСС је на рН-вредности 4,8. Процес модификације помоћу ННО<sub>3</sub> повећао је киселост површине АСС (рН<sub>рзс</sub> = 3,9), што упућује на пораст киселих група на површини, попут карбоксилних група. До истих резултата су дошли и аутори студије у којој је рађена модификација угљеничне тканине помоћу натријум хипохлорита. Примењени хемијски третман је резултовао повећањем садржаја карбоксилних група, као и незнатним смањењем броја карбонилних група, што је за последицу имало и смањење рН<sub>рзс</sub>-вредности третираног материјала [149]. На основу добијених рН<sub>рзс</sub>-вредности може се уочити да се киселост површине смањила након модификације помоћу НСИ и КОН што указује на могуће формирање базних функционалних група, као што су пирони, хинони, хромени [235].

### 3.1.4. Површинске групе испитиваних угљеничних материјала

FTIR спектроскопија је рађена са циљем да се утврде промене површинских функционалних група испитиваних материјала након хемијског третмана. FTIR спектри испитиваних угљеничних материјала приказани су на слици 22.



Слика 22. FTIR спектри испитиваних угљеничних материјала

За све испитиване узорке карактеристично је присуство широких трака на таласном броју око  $3435\text{ cm}^{-1}$  које потичу од вибрација истегања O–H везе карбоксилних или фенолних група [236]. Код свих испитиваних узорака присутна су два мала пика на таласним бројевима око  $2850$  и  $2920\text{ cm}^{-1}$ , који могу бити приписани симетричним или асиметричним C–H вибрацијама метил или метилених група [237]. Мање или више изражени пикови у области  $1620\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$  су карактеристични за скелетне C=C вибрације у ароматичним прстеновима [238–242]. Широке траке у области  $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  обично се приписују C–O вибрацијама истегања етарских, естарских или фенолних група [237]. Адсорпционе траке у региону испод  $800\text{ cm}^{-1}$  могу потицати од вибрација савијања C–H које су обично локализоване на ивицама ароматичних прстенова [236,237].

Када су у питању ACC, запажају се промене у садржају површинских функционалних група након њиховог хемијског третмана, које су најизраженије након третмана са  $\text{HNO}_3$ , док су најслабије изражене после третирања са  $\text{HCl}$ . Интензитет адсорпционих пикова на таласном броју око  $3435\text{ cm}^{-1}$  и у области  $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  је виши у спектрима модификованих узорака тканина (посебно у случају  $\text{ACC}/\text{HNO}_3$ ), што указује на то да модификоване ACC садрже већи број OH функционалних група у поређењу са немодификованим. Такође, запажено је да пикови на таласним бројевима  $2920$  и  $2850\text{ cm}^{-1}$  имају мањи интензитет код модификованих узорака тканина (посебно код узорка  $\text{ACC}/\text{HNO}_3$ ) у поређењу са немодификованим узорцима, што указује да су неке алифатичне групе оксидисане за време третмана. Посебна карактеристика спектра узорка  $\text{ACC}/\text{HNO}_3$  је појава јаке адсорпционе траке на таласном броју око  $1560\text{ cm}^{-1}$  која

може потицати од C=O вибрација истезања карбоксилних група [243] и истакнут пик на таласном броју  $1710\text{ cm}^{-1}$  што даље сугерише на формирање C=O површинских група, као што су карбоксилне, естарске или лактонске [237]. Повећање концентрације карбоксилних група на материјалу ACC/HNO<sub>3</sub> је у складу са резултатима добијеним испитивањем рН<sub>PZC</sub>, која су показала повећање киселости површине овог материјала.

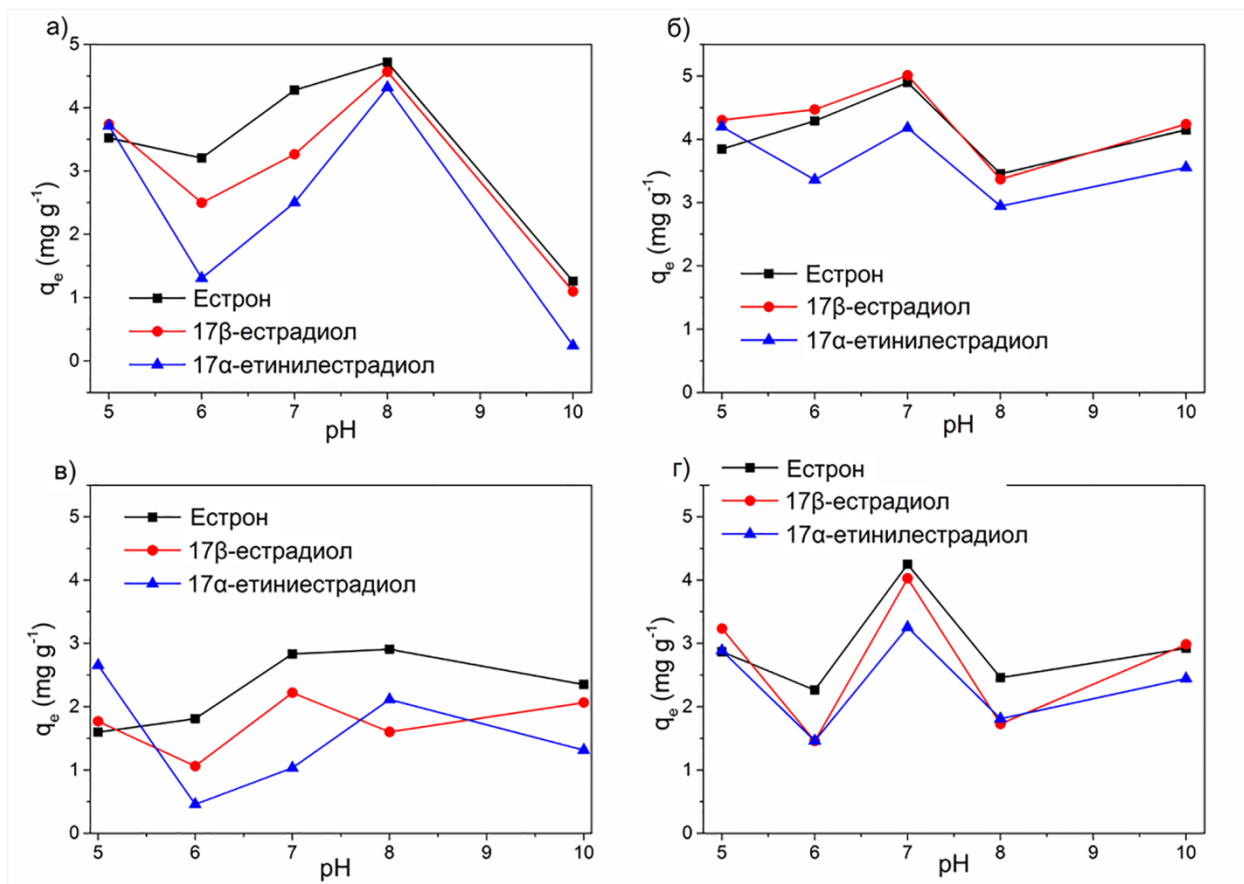
Повећање количине површинских група запажено је и у већ поменутој студији [231], у којој је вршено испитивање утицаја модификације угљеничног ксерогела помоћу HNO<sub>3</sub>. Ово повећање је било изражено при вишим концентрацијама раствора HNO<sub>3</sub>. Модификација влакнастих угљеничних материјала у присуству HNO<sub>3</sub> доводи до појаве додатних пикова на модификованом материјалу, што указује на формирање нових функционалних група на површини материјала насталих за време третмана [230]. Лендзион-Биелун и сарадници [232] су вршили модификацију активног угља, помоћу KOH, у циљу побољшања адсорпционих својства овог материјала према CO<sub>2</sub>. Третирање материјала резултовало је комплетним уклањањем карбоксилних и лактонских група, као и смањењем укупног садржаја киселих група, док се количина хидроксилних група повећала [232]. Ово је у складу са примећеним повећањем интензитета O–H траке код ACC/KOH у односу на ACC и повећањем рН<sub>PZC</sub>-вредности.

Код свих узорака CC и MWCNT, као и CNTC и ACNTC нису уочене значајне разлике у типовима површинских функционалних група, узрокованих примењеним хемијским третманима. Међутим разлике у интензитету пикова указују на измене у количини површинских кисеоничних група. Код узорака MWCNT може се уочити смањен интензитет трака локализованих у региону  $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  након модификације. Промене у овој области могу бити повезане са смањењем количине хидроксилних, естарских или етарских група. Са друге стране, хемијска модификација узорака CC доводи до повећања интензитета пикова у региону од  $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ , што је више изражено код узорка третираног са HNO<sub>3</sub>. Код спектра CC/HNO<sub>3</sub> такође се запажа и присуство пика малог интензитета на таласном броју  $1730\text{ cm}^{-1}$  који одговара C=O вибрацијама карбоксилних група [244]. Хемијска модификација CC и MWCNT помоћу HNO<sub>3</sub>, као и активација CNTC довеле су до значајног пораста интензитета пикова око таласног броја  $1385\text{ cm}^{-1}$ , које се могу приписати O–H вибрацијама карбоксилних група [245]. Повећана количина карбоксилних група на FTIR спектрима поменутих узорака је у складу са повећањем киселости ових материјала (табела 10).

## 3.2. Адсорпција естрогених хормона на ACC

### 3.2.1. Утицај почетне рН-вредности раствора на адсорпцију

Утицај почетне рН-вредности раствора на адсорпцију одабраних хормона испитиван је из разлога што ова вредност има значајан утицај на адсорпциони процес јонизујућих органских хемикалија [246]. Резултати приказани на слици 23 показују да је рН-вредност значајан параметар у процесу адсорпције естрогених хормона на узорцима ACC. Са слике се може уочити да све испитиване тканине показују највећу адсорпциону ефикасност на рН-вредностима између 7 и 8. Слични резултати су добијени за адсорпцију ових хормона на другим материјалима [247,248]. рКа вредности E1, E2 и EE2 износе 10,77; 10,4 и 10,71, редом [249,250]. У опсегу рН-вредности 7-8 сва три хормона се налазе у молекулској форми, док је према вредностима рН<sub>PZC</sub> површина ACC негативно наелектрисана. На вишим рН-вредностима и површина материјала и хормони су негативно наелектрисани и електростатичка одбијања између њих доводе до смањене адсорпције, као што је приказано у литератури [247,251].



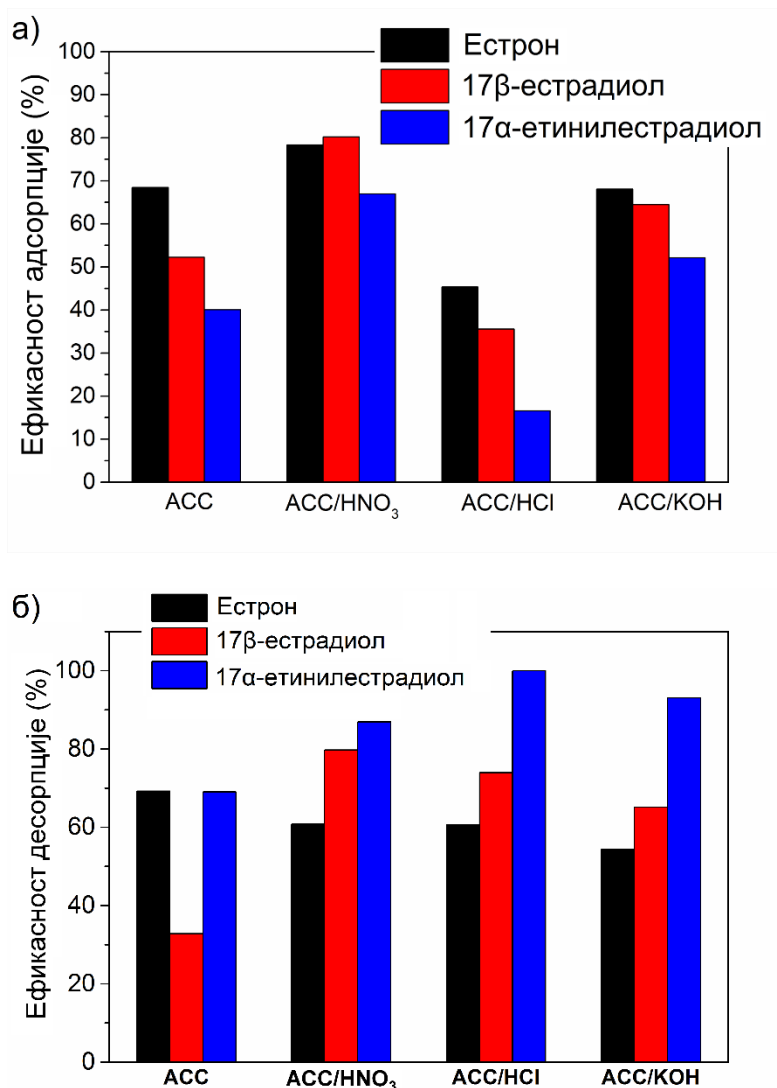
Слика 23. Утицај рН-вредности на адсорпцију хормона на а) немодификованој АСС и на АСС модификованој са б)  $\text{HNO}_3$ , в)  $\text{HCl}$  и г)  $\text{KOH}$

Такође је уочљиво да је утицај рН-вредности израженији при адсорпцији хормона на немодификованом у односу на модификоване материјале.

### 3.2.2. Утицај хемијске модификације површине АСС на адсорпцију

Ефикасност адсорпције за све испитиване материјале на почетној рН-вредности 7, из воденог раствора хормона концентрације  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , приказана је на слици 24 а. Уочљиво је да модификација помоћу  $\text{HNO}_3$  и  $\text{KOH}$  доводи до повећања, док модификацијом са  $\text{HCl}$  долази до смањења адсорпционе ефикасности за све испитиване хормоне. Највиша ефикасност адсорпције запажа се код узорка АСС/ $\text{HNO}_3$ , који има највећу специфичну површину, као и највећи садржај кисеоничних површинских група. Узимајући у обзир резултате ВЕТ анализе за све испитиване АСС (табела 8), може се закључити да специфична површина нема доминантан утицај на капацитет адсорпције, пошто је узорак АСС/ $\text{HCl}$ , упркос његовој високој специфичној површини у поређењу са немодификованом АСС, показао нижи адсорпциони капацитет. Са друге стране, ефикасност адсорпције прати исти тренд као и промене у садржају кисеоничних површинских група узрокованих примењеним хемијским третманима. Као што је показала FTIR анализа,  $\text{HNO}_3$  третман проузроковао је највише промена у хемији површине, док је  $\text{HCl}$  третман проузроковао најмање. Може се претпоставити да је повећана количина киселих кисеоничних површинских група, проузрокована  $\text{HNO}_3$  модификацијом побољшала адсорпциони процес. Сва три испитивана хормона карактеришу се присуством хидроксилене

групе која може формирати водоничне везе са кисеоничним функционалним групама на површини адсорбента, што се претпоставља да је главни адсорпциони механизам [252,253]. ACC/HNO<sub>3</sub> такође има и највећи удео мезопорозности (табела 8), што је такође могући узрок побољшања ефикасности адсорпције, услед олакшане дифузије адсорбата.



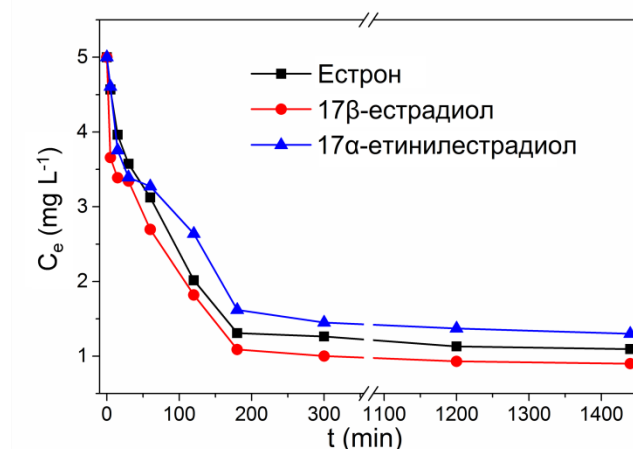
Слика 24. Ефикасност а) адсорпције и б) десорпције узорака ACC

У погледу десорпције, највећа ефикасност за E1 постигнута је са немодификоване ACC, за E2 са тканине ACC/HNO<sub>3</sub>, а за EE2 са тканине ACC/HCl (слика 24 б). Такође се уочава смањење ефикасности десорпције модификованих материјала за хормон E1, док је за E2 и EE2 модификација имала позитиван утицај на десорпцију.

Пошто је HNO<sub>3</sub> третман позитивно утицао на ефикасност адсорпције хормона и показао најмању зависност од почетне рН-вредности раствора, материјал ACC/HNO<sub>3</sub> је коришћен за даље експерименте.

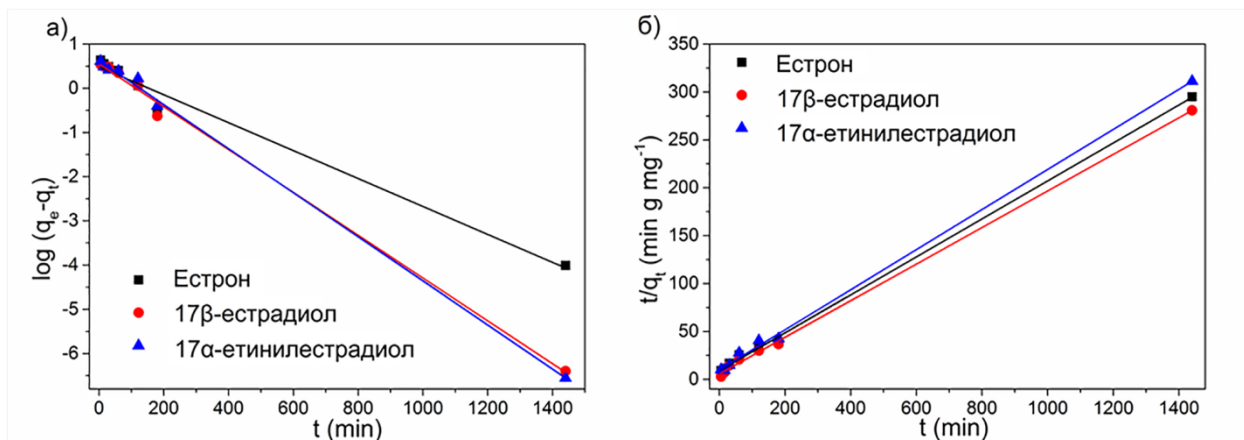
### 3.2.3. Кинетика адсорпције

Утицај времена контакта на адсорпцију Е1, Е2 и ЕЕ2 на материјалу АСС/ННО<sub>3</sub> приказан је на слици 25. На основу резултата, може се уочити да је адсорпција ових једињења била бржа у току прва три сата, вероватно због доступности адсорпционих места, након чега се процес успорио. Равнотежа је достигнута у току 24 часа. Након 24 часа ефикасност уклањања за Е1 износила је 78,2%, за Е2 82% и за ЕЕ2 76%.



Слика 25. Утицај времена контакта на адсорпцију Е1, Е2 и ЕЕ2 на АСС/ННО<sub>3</sub>

Параметри кинетике адсорпције израчунати су коришћењем кинетичког модела псеудо-првог и модела псеудо-другог реда (слика 26). Адсорпционе константе ( $k_1$  и  $k_2$ ), коефицијенти детерминације ( $R^2$ ) и количина хормона адсорбована при равнотежним условима, израчуната из ова два модела ( $q_{e, mod}$ ) приказани су у табели 12. Како би се омогућило поређење, равнотежна количина адсорбованих хормона на материјалу добијена експериментално ( $q_{e, exp}$ ) је такође приказана у табели 12.



Слика 26. Слагање експерименталних података са линеаризованим облицима кинетичких модела а) псеудо-првог и б) псеудо другог реда за адсорпцију хормона на АСС/ННО<sub>3</sub>, рН=7



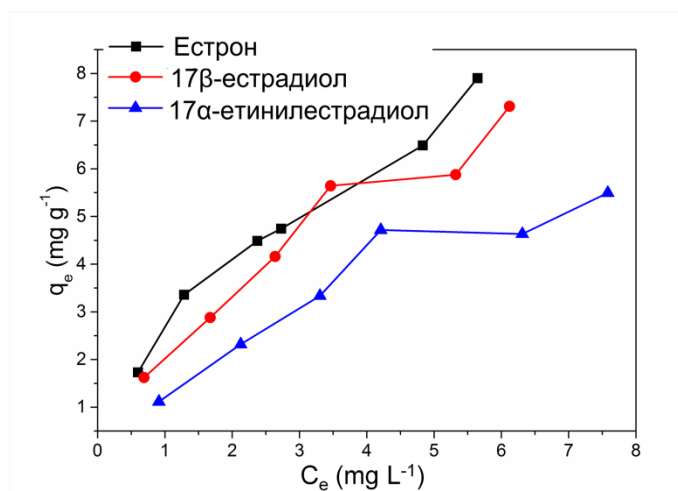
Табела 12. Кинетички параметри и коефицијенти детерминације за адсорпцију E1, E2 и EE2 на ACC/HNO<sub>3</sub>

Хормон	Псеудо-први ред			Псеудо-други ред			$q_{e, \text{exp}}$ mg g <sup>-1</sup>
	R <sup>2</sup>	$k_1$ min <sup>-1</sup>	$q_{e, \text{mod}}$ mg g <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	$k_2$ g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	$q_{e, \text{mod}}$ mg g <sup>-1</sup>	
E1	0,9777	0,0073	3,08	0,9989	0,0044	5,04	4,88
E2	0,9964	0,0111	3,57	0,9990	0,0064	5,23	5,12
EE2	0,9980	0,0115	4,27	0,9984	0,0055	4,78	4,63

Вредности R<sup>2</sup> добијене за модел псеудо-другог реда су више у односу на исте вредности добијене за модел псеудо-првог реда. Вредности  $q_{e, \text{exp}}$  су ближе теоретским вредностима ( $q_{e, \text{mod}}$ ) модела псеудо-другог реда. Ови подаци указују на то да кинетички модел псеудо-другог реда боље описује адсорпцију испитиваних хормона на ACC/HNO<sub>3</sub> него модел псеудо-првог реда.

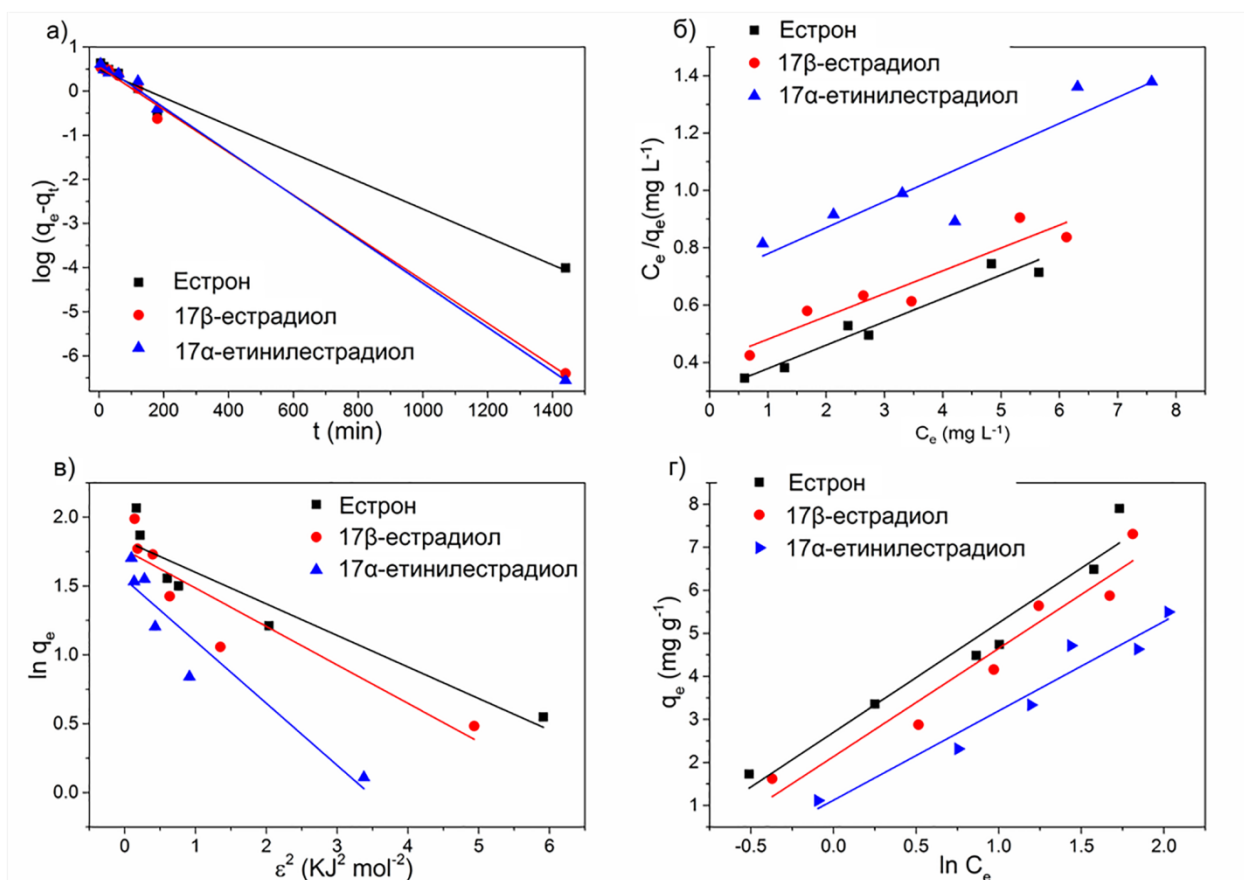
### 3.2.4. Адсорпционе изотерме

Равнотежни подаци добијени за адсорпцију E1, E2 и EE2 на ACC/HNO<sub>3</sub> приказани су на слици 27. У испитиваном опсегу концентрација адсорпциони капацитети су се повећавали са повећањем почетне концентрације хормона. Међутим, карактеристичан плато није постигнут, што указује на то да површина материјала ACC/HNO<sub>3</sub> није била засићена.



Слика 27. Равнотежни подаци за адсорпцију E1, E2 и EE2 на ACC/HNO<sub>3</sub>

У циљу бољег разумевања адсорпције при равнотежним условима коришћени су различити изотермни модели. Адсорпциони подаци су анализирани коришћењем Ленгмировог, Фројндлиховог, Дубинин-Радушкевич и Темкиновог модела. Равнотежни адсорпциони подаци поређени са линеаризованим облицима поменутих модела приказани су на слици 28, док су израчунати параметри изотерми приказани у табели 13.



Слика 28. Слагање експерименталних података са а) Фројндлиховим, б) Ленгмировим, в) Дубинин-Радушкевић и г) Темкиновим моделом

Ленгмиров и Темкинов модел према вредностима  $R^2$  показују умерено слагање са експерименталним подацима (табела 13). Експериментални подаци показују најбоље слагање са Фројндлиховим изотермним моделом, који описује вишеслојну адсорпцију са интеракцијама између адсорбованих молекула на хетерогеној површини адсорбента са различитим адсорпционим местима. Дубини-Радушкевич модел је показао најмање слагање са експерименталним подацима. Пошто овај теоријски модел подразумева да адсорпциони процес прати механизам пуњења пора, његово неслагање са експерименталним подацима указује да дифузија хормона кроз микропорозну површину може бити отежана због димензија хормона.

Табела 13. Параметри изотерми за адсорпцију Е1, Е2 и ЕЕ2 на АСС/ННО<sub>3</sub>

Параметри изотерми	Е1	Е2	ЕЕ2
<b>Ленгмир</b>			
$Q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	12,3	12,7	11,1
$b$	0,27	0,20	0,13
$R^2$	0,95	0,89	0,85
<b>Фројндлих</b>			
$K_f$ (mg <sup>1-1/n</sup> dm <sup>3/n</sup> g <sup>-1</sup> )	2,56	2,11	1,29
$1/n$	0,63	0,68	0,75
$R^2$	0,98	0,98	0,96
<b>Дубинин-Радушкевић</b>			
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	6,23	5,84	4,71
$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	1,45	1,34	1,05
$R^2$	0,89	0,86	0,90
<b>Темкин</b>			
$A$ (L g <sup>-1</sup> )	13,4	7,21	2,68
$B$ (J mol <sup>-1</sup> )	0,37	0,37	0,45
$R^2$	0,95	0,94	0,95

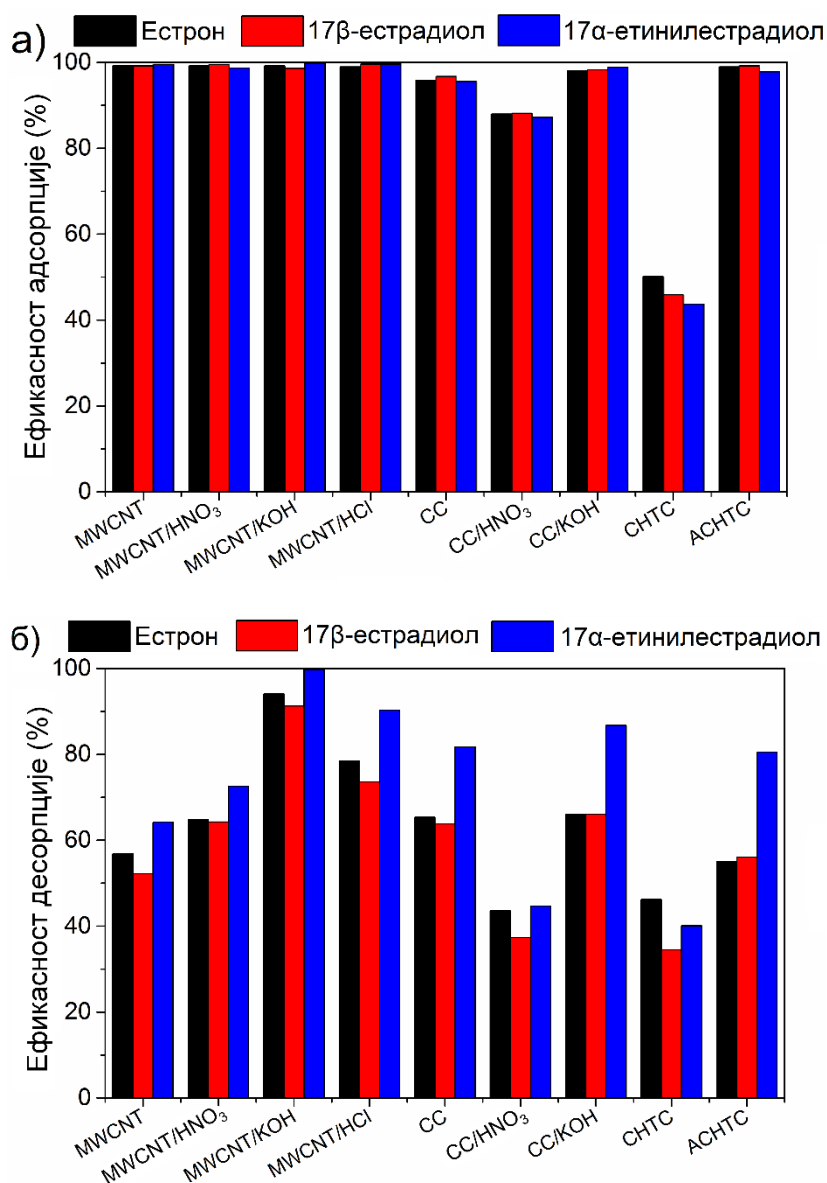
За сва три испитивана хормона, добијене вредности параметра  $1/n$  су испод један, што указује на хетерогену површину АСС/ННО<sub>3</sub>, док вредности  $n$  у опсегу од 1 до 10 указују на велики афинитет адсорбента према адсорбату [254,255]. Вредност средње адсорпционе енергије ( $E$ ), израчунате из нагиба Дубинин-Радушкевич графика, повезана је са механизмом процеса. Добијене вредности  $E$ , за Е1, Е2 и ЕЕ2 износиле су 1,45; 1,34 и 1,05 kJ mol<sup>-1</sup>, редом. Обзиром на то да се за хемијску адсорпцију вредност  $E$  креће од 8 до 16 kJ mol<sup>-1</sup>, а да је вредност мања од 8 kJ mol<sup>-1</sup> карактеристична за физичку адсорпцију [81], добијене вредности овог параметра за испитиване хормоне у овом раду указују на то да се они крећу у опсегу енергије физисорпције.

Максимални адсорпциони капацитети, израчунати из Ленгмировог модела износили су 12,3; 12,7 и 11,1 mg g<sup>-1</sup> за хормоне Е1, Е2 и ЕЕ2, редом. Ове вредности су биле упоредиве са вредностима максималног адсорпционог капацитета (10,12 mg g<sup>-1</sup>), где су коришћене угљенисане говеђе кости као адсорбенти [139]. Нешто боље резултати добијени су при коришћењу зеолита модификованог помоћу хексадецилтриметиламонијум раствора, где су вредности  $Q_0$  за Е1 и Е2 износиле 25,58 и 13,004 mg g<sup>-1</sup>, редом [256]. Слабији резултати су постигнути при испитивању адсорпције на пиролизованом коксу, где су  $Q_0$  вредности за хормоне Е1 и Е2 износиле 0,05 и 0,033 mg g<sup>-1</sup>, редом [65]. На основу вредности максималних адсорпционих капацитета, добијених у овом раду, као и на основу резултата добијених у неким претходним истраживањима, може се закључити да материјал АСС/ННО<sub>3</sub> показује солидне адсорпционе карактеристике према испитиваним хормонима и да се може користити као адсорбент за уклањање хормона из воде.

### 3.3. Адсорпција естрогених хормона на MWCNT, CC, CNTC и ACNTC

#### 3.3.1. Ефикасност адсорпције и десорпције

Ефикасност адсорпције испитиваних материјала за хормоне E1, E2 и EE2 из воде приказана је на слици 29 а. Већина испитиваних материјала је скоро потпуно уклонила хормоне из воденог раствора концентрације  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , са ефикасношћу адсорпције од 87,22 до 99,76%. Једини изузетак био је материјал CNTC са ефикасношћу уклањања око 50% за све хормоне. Ниска адсорпциона ефикасност CNTC узорка може да буде последица мале специфичне површине. Такође, претежна заступљеност микропора је можда омела дифузију молекула хормона великих димензија и тиме редуковала њихову адсорпцију. Активација овог материјала, којом је драстично повећана специфична површина, као и средњи пречник пора, је значајно повећала ефикасност адсорпције, чак до 98,2%.



Слика 29. Ефикасност а) адсорпције и б) десорпције на узорцима MWCNT, CC, CNTC и ACNTC

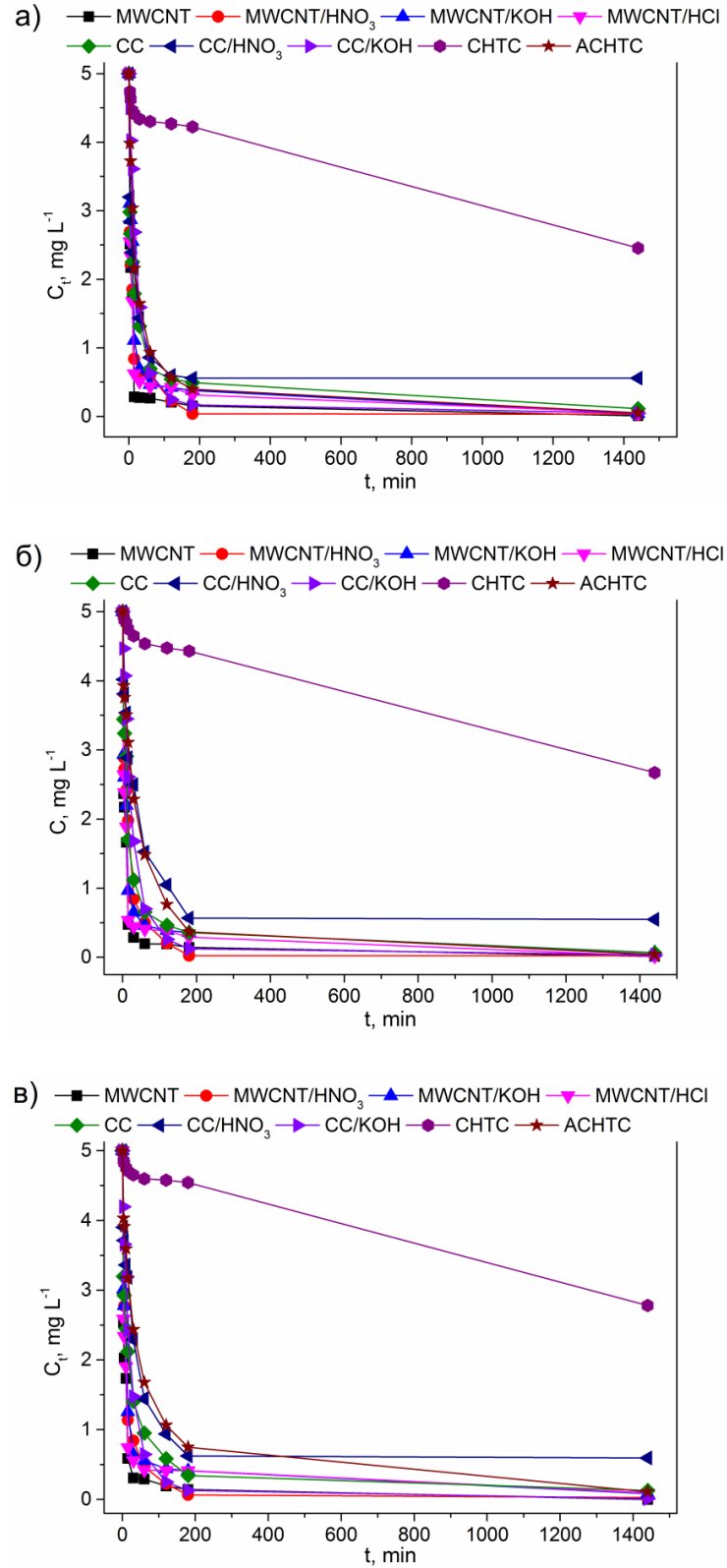
Најефикаснији адсорбенти испитиваних хормона су немодификовани и модификовани MWCNT материјали, са ефикасношћу блиском 99%. Обзиром да ови материјали имају умерену вредност  $S_{\text{вет}}$  (табела 9), ови резултати указују да специфична површина нема доминантни утицај на ефикасност адсорпције. Са друге стране, MWCNT материјали имају највише вредности  $S_{\text{meso}}/S_{\text{micro}}$ , што указује да велики утицај на ефикасност одабраних хормона има величина пора.

Ефикасност десорпције приказана је на слици 29 б. Највећа ефикасност десорпције од 91,27% за Е2 до 99,81% за ЕЕ2 добијена је за узорак MWCNT/КОН, док су најслабији резултати забележени код СНТС узорка (од 34,51% за Е2 до 46,23% за Е1). Може се уочити да је активација повећала ефикасност десорпције, пошто је узорак АСНТС показао већу ефикасност десорпције (50,06-80,50%) у односу на СНТС (34,51-46,23%). Могуће објашњење је да је повећање пречника пора и удела мезопора узорка АСНТС омогућило лакшу дифузију хормона током процеса адсорпције и десорпције. У случају СС модификација је имала позитиван или негативан утицај на ефикасност десорпције. СС третиран помоћу КОН показао је већу ефикасност десорпције, док се код узорка СС/ $\text{HNO}_3$  ефикасност смањила након модификације. Код MWCNT десорпција се повећала након сваког хемијског третмана, а највеће промене запажене су код узорка MWCNT/КОН. Промене у хемији површине MWCNT, узроковане модификацијом, највероватније су утицале на то да током процеса адсорпције доминира физисорпција, што је довело до лакше десорпције хормона са површине адсорбента.

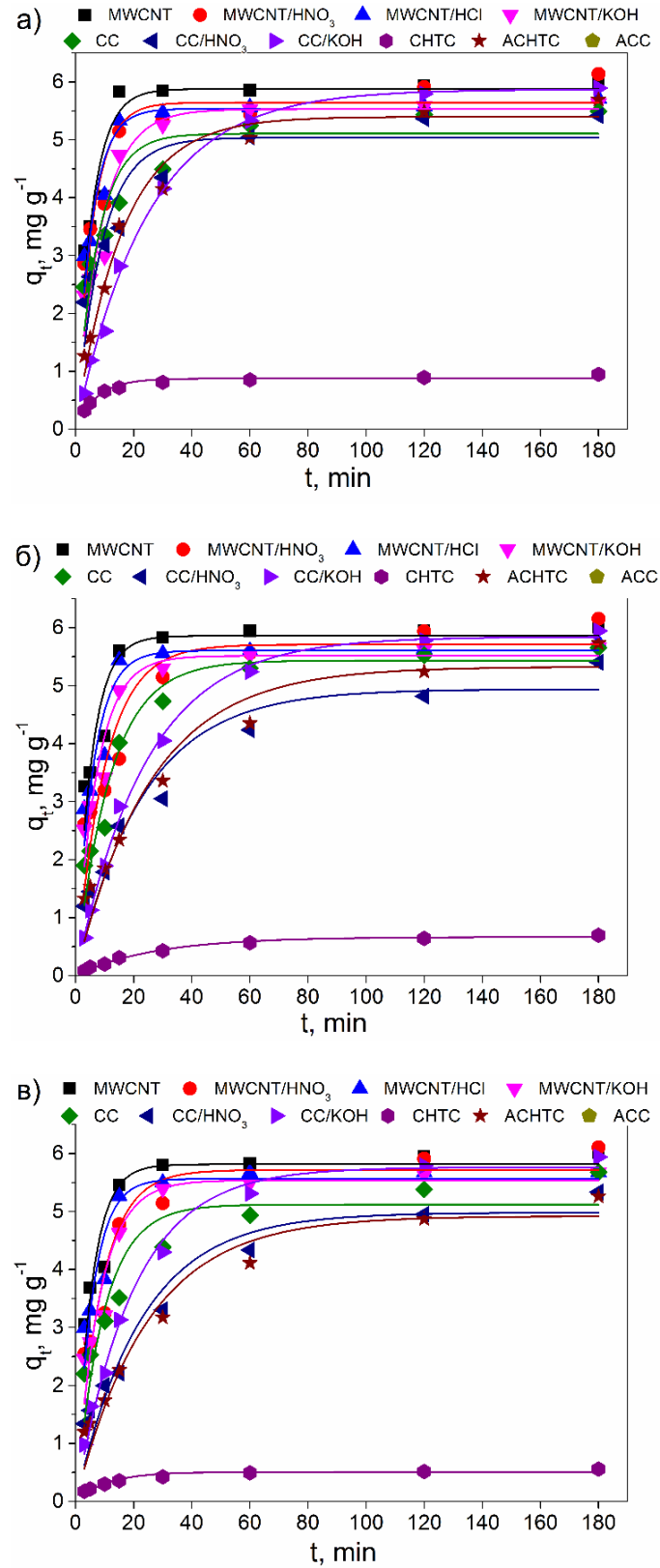
### 3.3.2. Кинетика адсорпције

Утицај времена контакта на адсорпцију Е1, Е2 и ЕЕ2 на MWCNT, СС СНТС и АСНТС приказан је на слици 30. MWCNT су показале највећи адсорпциони капацитет и брз адсорпциони процес, који је достигао равнотежу након приближно 30 min. Узорци СС су такође показали високе адсорпционе капацитете у донекле споријем адсорпционом процесу, пошто је овај материјал био засићен после приближно 180 min. За АСНТС такође је постигнута висока адсорпциона ефикасност, а уравнотежење је успостављено у току 24 часа, док СНТС није постигао равнотежу у испитиваном времену.

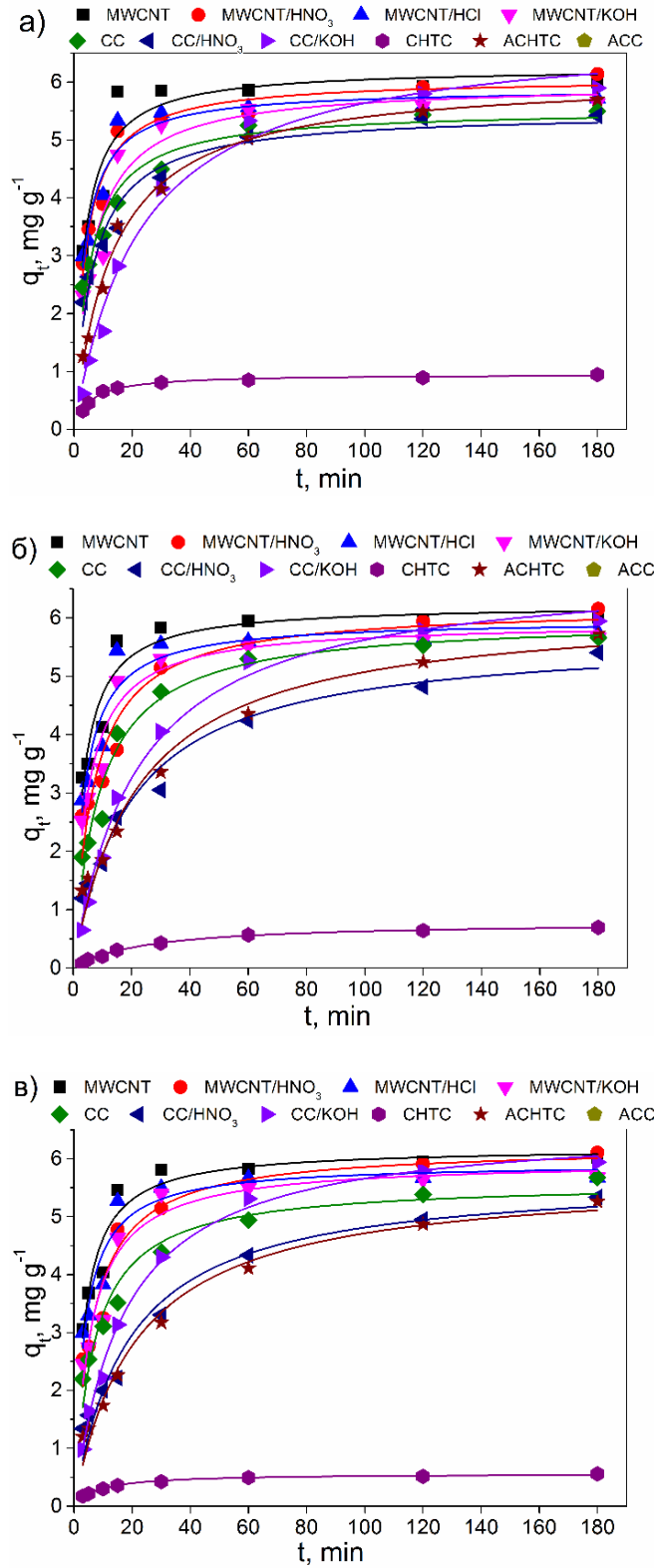
У циљу испитивања кинетике адсорпције хормона на тестираним угљеничним материјалима, експериментални подаци су били поређени са кинетичким моделима псеудо-првог (слика 31), и псеудо-другог реда (слика 32), Елович моделом (слика 33) и моделом међучестичне дифузије (слика 34). Сви испитивани хормони показали су слично понашање. Кинетички параметри за адсорпцију Е1, добијени фитовањем експерименталних података са поменутих кинетичким моделима, приказани су у табели 14, док су кинетички параметри за адсорпцију Е2 и ЕЕ2 приказани у табелама 15 и 16, редом.



Слика 30. Утицај времена контакта на адсорпцију E1, E2 и EE2 на MWCNT, CC CHTC и ACHTC

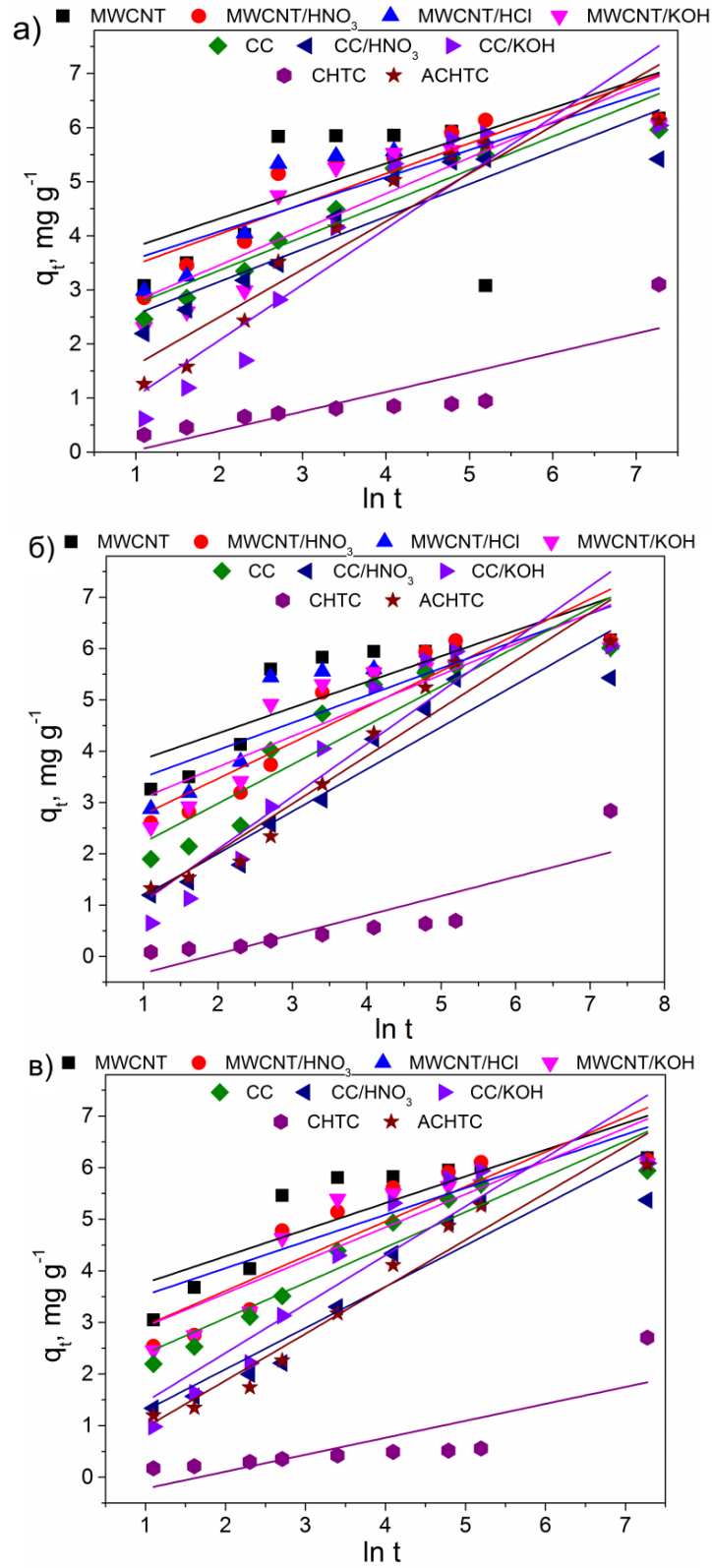


Слика 31. Кинетички подаци добијени за адсорпцију а) Е1, б) Е2 и в) ЕЕ2 на испитиваним материјалима фитовани са моделом псеудо-првог реда

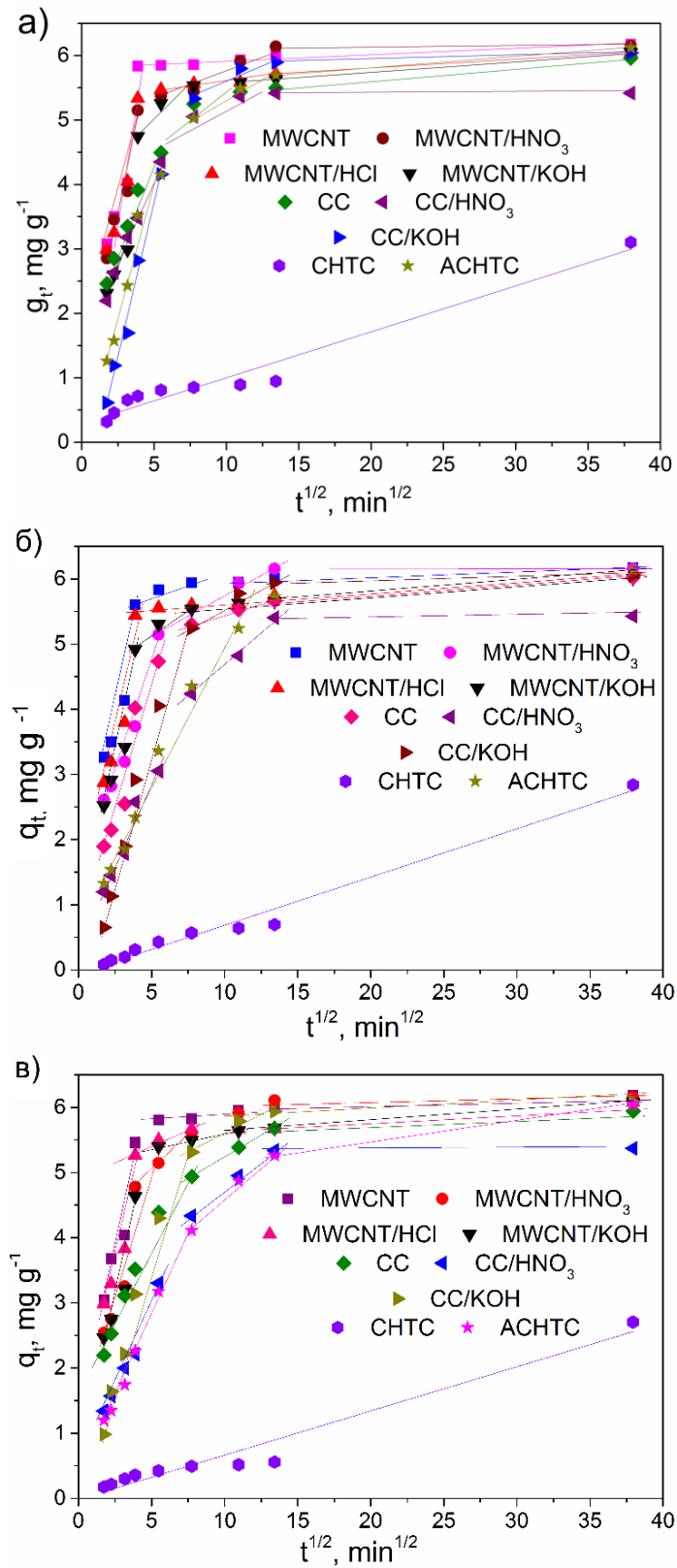


Слика 32. Кинетички подаци добијени за адсорпцију а) E1, б) E2 и в) EE2 на испитиваним материјалима фитовани са моделом псеудо-другог реда





Слика 33. Елович модел за адсорпцију а) E1, б) E2 и в) EE2 на испитиваним материјалима



Слика 34. Модел међучестичне дифузије за адсорпцију а) E1, б) E2 и в) EE2 на испитиваним материјалима

Према вредностима коефицијената детерминације ( $R^2$ ), добијених за моделе псеудо-првог и псеудо-другог реда, експериментални подаци свих тестираних узорака, уз изузетак СС/КОН, се боље слажу са моделом псеудо-другог реда, што би указивало на то да хемисорпција може бити корак који ограничава брзину (енгл. rate-limiting step) у процесу адсорпције хормона на тестираним материјалима [257]. Међутим, поређењем слагања експериментално добијених вредности,  $q_{e\text{ exp}}$  са  $q_{e\text{ mod}}$ , добијених овим кинетичким моделима, дало је нешто другачије резултате. Уочено је да адсорпција хормона на материјалима МWCNT и СС модификованим са КОН показује боље слагање са моделом псеудо-првог реда, док адсорпција хормона на МWCNT и СС третираним са  $\text{HNO}_3$  показује изузетно добро слагање са моделом псеудо-другог реда. Ови резултати се слажу са резултатима испитивања десорпције, где је показано да је ефикасност десорпције знатно виша на материјалима модификованим са КОН у односу на материјале модификоване са  $\text{HNO}_3$ , што упућује на различиту природу процеса адсорпције.

Вредности константе брзине  $k_2$  (табеле 14-16) указују да је процес адсорпције Е1, Е2 и ЕЕ2 најбржи на МWCNT материјалима (уз изузетак адсорпције Е1 на МWCNT/КОН), у односу на све друге испитиване материјале, укључујући и АСС. Када се погледају својства различитих материјала (табеле 8-11), оно што издваја МWCNT у односу на остале материјале је највећи удео мезопорозности ( $S_{\text{meso}}/S_{\text{micro}}$ ), што је омогућило хормонима лакши приступ порозној структури материјала. С друге стране, микропорозни материјали се карактеришу споријом адсорпцијом због отежане дифузије хормона кроз микропоре. Када је у питању утицај хемијске модификације површине материјала на  $k_2$ , може се приметити да хемијска модификација најчешће доводи до извесног смањења константе брзине.

Ниске вредности коефицијената детерминације добијене за Елович модел (слика 33) указују на то да овај модел не описује адсорпцију хормона довољно добро.

Како би се испитао механизам адсорпције хормона на тестираним материјалима и како би се утврдило који процес има највећи утицај на брзину адсорпције, коришћен је кинетички модел међучестичне дифузије. Према овом моделу, уколико је интрачестична дифузија корак који контролише брзину адсорпције, зависност  $q_t - t^{1/2}$  даје праву линију. Мултилинеарност дијаграма међучестичне дифузије (слика 34), добијена за све испитиване материјале, осим за СНТС, указује на то да је брзина адсорпције хормона на тестираним угљеничним материјалима под утицајем више фактора. Из слике 34 може се уочити да постоје три различита линеарна дела, која се могу објаснити на следећи начин [186]: први део са великим нагибом представља дифузију кроз гранични слој, која је најбржи процес, фаза међучестичне дифузије је умерене брзине и последњи део који је скоро линеаран и означава равнотежно стање система. Чињеница да ниједна од фаза у мултилинеарном дијаграму међучестичне дифузије не пролази кроз координатни почетак сугерише на то да међучестична дифузија није једини фактор контроле брзине у целокупном адсорпционом процесу. С друге стране, експериментални подаци добијени за материјал СНТС су фитовани правом линијом која пролази близу координатног почетка. Ово указује да је адсорпција Е1, Е2 и ЕЕ2 на СНТС контролисана међучестичном дифузијом због веома ниског удела мезопорозности и специфичне површине.

Табела 14. Кинетички параметри и коефицијенти детерминације за адсорпцију Е1 на узорцима МWCNT, СС, СНТС и АСНТС

Материјал	MWCNT	MWCNT/ HNO <sub>3</sub>	MWCNT/HCl	MWCNT/ KOH	CC	CC/HNO <sub>3</sub>	CC/KOH	CHTC	ACHTC
$q_e \text{ exp, mg g}^{-1}$	5,99	6,14	5,72	5,64	5,49	5,42	5,89	0,95	5,69
Псеудо-први ред									
$R^2$	0,86	0,85	0,89	0,90	0,80	0,82	0,996	0,96	0,97
$k_1, \text{ min}^{-1}$	0,18	0,17	0,19	0,11	0,13	0,11	0,04	0,14	0,06
$q_e \text{ mod, mg g}^{-1}$	5,88	5,64	5,54	5,53	5,11	5,04	5,87	0,87	5,40
Псеудо-други ред									
$R^2$	0,88	0,94	0,92	0,93	0,95	0,96	0,98	0,99	0,99
$k_2, \text{ g}^{-1}\text{mg min}^{-1}$	0,29	0,26	0,30	0,17	0,20	0,16	0,04	0,19	0,08
$q_e \text{ mod, mg g}^{-1}$	6,25	6,06	5,89	5,98	5,53	5,48	6,93	0,95	6,11
Елович модел									
$R^2$	0,61	0,76	0,6	0,74	0,89	0,82	0,83	0,69	0,87
$\alpha, \text{ mg g}^{-1}\text{min}$	317	102	229	16,6	19,0	15,3	1,04	0,14	19,2
$\beta, \text{ g}^{-1}\text{mg}$	1,95	1,79	1,99	1,51	1,61	1,66	0,97	2,77	1,13
Модел међучестичне дифузије									
$R_1^2$	0,82	0,90	0,92	0,76	0,97	0,99	0,98	0,96	0,94
$k_{id,1}, \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{1/2}$	1,20	0,99	1,08	1,05	0,545	0,56	0,95	0,07	0,82
$C_1, \text{ mg g}^{-1}$	0,82	1,13	0,95	0,28	1,61	1,32	1,04	0,29	0,11
$R_2^2$	0,90	0,94	0,84	0,86	0,64	0,81	0,84	-	0,96
$k_{id,2}, \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{1/2}$	0,02	0,10	0,03	0,20	0,16	0,18	0,10	-	0,12
$C_2, \text{ mg g}^{-1}$	5,75	4,75	5,33	4,05	3,73	3,47	4,59	-	4,13
$R_3^2$	0,93	1	1	1	1	1	1	-	1
$k_{id,3}, \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{1/2}$	0,01	0,0005	0,01	0,02	0,02	0	0,01	-	0,02
$C_3, \text{ mg g}^{-1}$	5,81	6,13	5,54	5,40	5,24	5,42	5,81	-	5,46

Табела 15. Кинетички параметри и коефицијенти детерминације за адсорпцију Е2 на узорцима МWCNT, СС, СНТС и АСНТС

Материјал	МWCNT	МWCNT/ HNO <sub>3</sub>	МWCNT/ HCl	МWCNT/ KOH	СС	СС/HNO <sub>3</sub>	СС/KOH	СНТС	АСНТС
$q_{e\text{ exp}}, \text{mg g}^{-1}$	6,00	6,16	5,74	5,66	5,66	5,40	5,94	0,66	5,73
Псеудо-први ред									
$R^2$	0,85	0,80	0,87	0,90	0,93	0,92	1	0,99	0,92
$k_1, \text{min}^{-1}$	0,17	0,10	0,17	0,14	0,08	0,04	0,04	0,04	0,04
$q_{e\text{ mod}}, \text{mg g}^{-1}$	5,86	5,71	5,60	5,51	5,43	4,94	5,84	0,66	5,33
Псеудо-други ред									
$R^2$	0,91	0,91	0,89	0,94	0,96	0,96	0,99	0,99	0,96
$k_2, \text{g}^{-1} \text{mg min}^{-1}$	0,30	0,15	0,27	0,21	0,11	0,05	0,04	0,04	0,04
$q_{e\text{ mod}}, \text{mg g}^{-1}$	6,23	6,19	5,97	5,92	5,99	5,69	6,88	0,08	6,19
Елович модел									
$R^2$	0,65	0,82	0,67	0,74	0,82	0,89	0,84	0,71	0,92
$\alpha, \text{mg g}^{-1} \text{min}$	396	13,4	140	38,6	5,17	1,27	1,07	0,06	1,14
$\beta, \text{g}^{-1} \text{mg}$	1,99	1,43	1,88	1,67	1,31	1,21	0,98	2,66	1,07
Модел међучестичне дифузије									
$R_1^2$	0,85	0,96	0,84	0,85	0,79	0,98	0,97	0,98	0,96
$k_{id,1}, \text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$	1,05	0,68	1,13	1,04	0,92	0,51	0,78	0,07	0,40
$C_1, \text{mg g}^{-1}$	1,24	1,26	0,71	0,57	0,11	0,34	0,50	0,06	0,80
$R_2^2$	0,83	0,97	0,88	0,89	0,79	0,99	0,90	-	0,98
$k_{id,2}, \text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$	0,09	0,12	0,03	0,16	0,16	0,20	0,13	-	0,24
$C_2, \text{mg g}^{-1}$	5,30	4,52	5,38	4,36	3,73	2,63	4,30	-	2,48
$R_3^2$	0,93	1	0,98	0,99	1	1	1	-	1
$k_{id,3}, \text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$	0,01	0,0002	0,02	0,01	0,01	0,001	0,004	-	0,02
$C_3, \text{mg g}^{-1}$	5,88	6,15	5,48	5,44	5,46	5,39	5,89	-	5,51

Табела 16. Кинетички параметри и коефицијенти детерминације за адсорпцију ЕЕ2 на узорцима МWCNT, СС, СНТС и АСНТС

Материјал	МWCNT	МWCNT/ HNO <sub>3</sub>	МWCNT/ HCl	МWCNT/ KOH	СС	СС/HNO <sub>3</sub>	СС/KOH	СНТС	АСНТС
$q_{e \text{ exp}}, \text{ mg g}^{-1}$	6,01	6,10	5,67	5,68	5,68	5,34	5,94	0,56	5,26
Псеудо-први ред									
$R^2$	0,86	0,87	0,86	0,90	0,82	0,91	0,99	0,92	0,94
$k_1, \text{ min}^{-1}$	0,18	0,12	0,18	0,12	0,10	0,04	0,05	0,09	0,04
$q_{e \text{ mod}}, \text{ mg g}^{-1}$	5,81	5,72	5,57	5,54	5,12	4,98	5,76	0,51	4,92
Псеудо-други ред									
$R^2$	0,93	0,94	0,91	0,93	0,95	0,96	0,99	0,99	0,97
$k_2, \text{ g}^{-1} \text{ mg min}^{-1}$	0,29	0,17	0,28	0,18	0,15	0,05	0,06	0,12	0,05
$q_{e \text{ mod}}, \text{ mg g}^{-1}$	6,19	6,21	5,92	5,97	5,60	5,71	6,61	0,56	5,71
Елович модел									
$R^2$	0,68	0,77	0,70	0,76	0,90	0,87	0,84	0,61	0,95
$\alpha, \text{ mg g}^{-1} \text{ min}$	281	19,5	174	22,5	8,35	1,49	1,63	0,06	0,97
$\beta, \text{ g}^{-1} \text{ mg}$	1,94	1,48	1,93	1,56	1,46	1,25	1,05	3,05	1,10
Модел међучестичне дифузије									
$R_1^2$	0,86	0,80	0,85	0,92	1	0,98	0,96	0,95	0,99
$k_{id,1}, \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{1/2}$	1,02	0,99	1,01	0,83	0,58	0,51	0,72	0,07	0,50
$C_1, \text{ mg g}^{-1}$	1,25	0,62	1,08	0,94	1,23	0,39	0,01	0,01	0,26
$R_2^2$	0,82	0,90	0,65	0,88	1	0,99	0,91	-	0,98
$k_{id,2}, \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{1/2}$	0,03	0,14	0,05	0,03	0,13	0,18	0,11	-	0,20
$C_2, \text{ mg g}^{-1}$	5,64	4,45	5,14	5,25	3,92	2,97	4,47	-	2,55
$R_3^2$	1	1	1	1	1	1	1	-	1
$k_{id,3}, \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{1/2}$	0,01	0,002	0,02	0,02	0,01	0,001	0,02	-	0,03
$C_3, \text{ mg g}^{-1}$	5,91	6,08	5,46	5,46	5,53	5,32	5,86	-	4,83

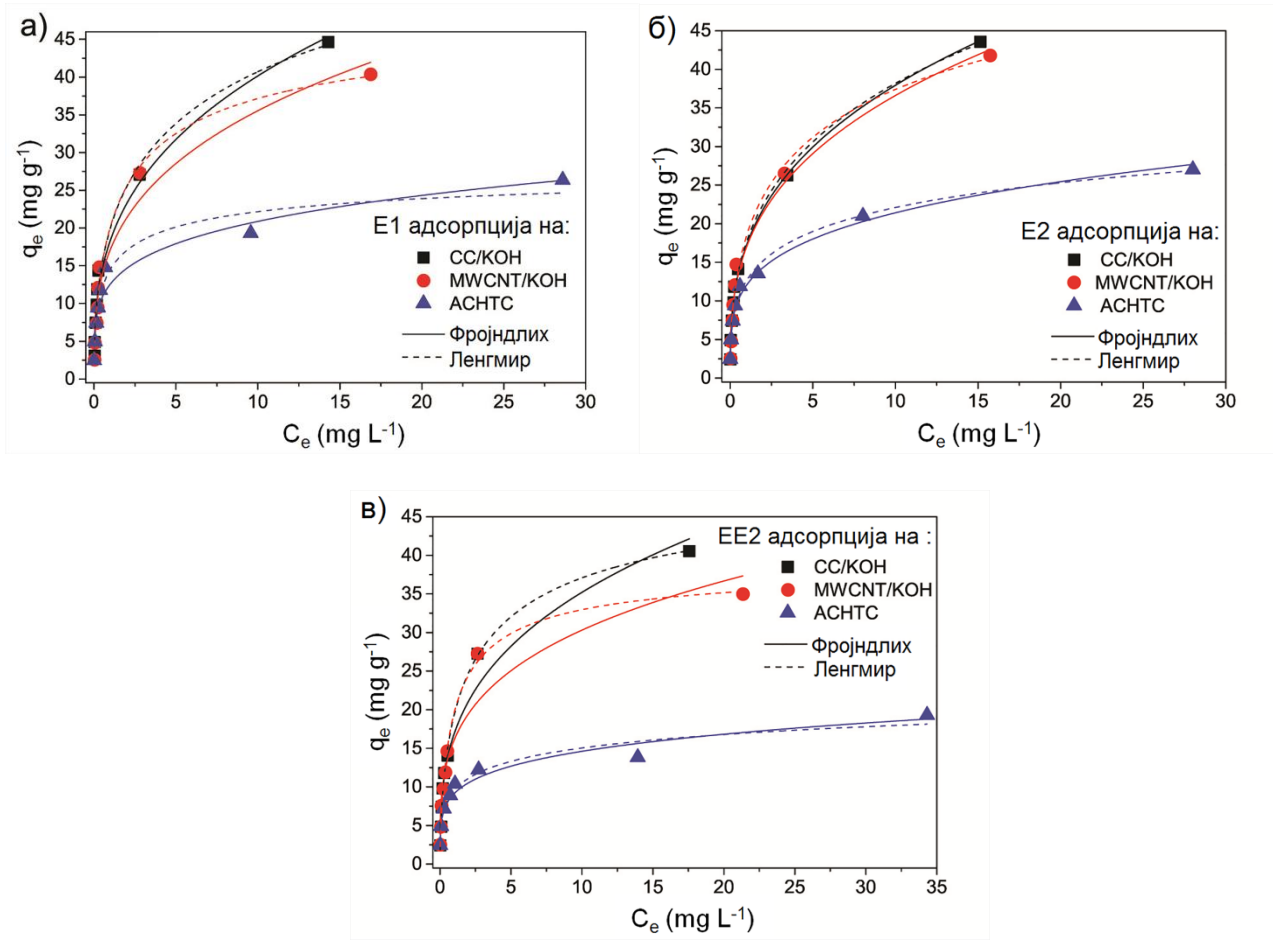
### 3.3.3. Адсорпционе изотерме

По један од сваког типа материјала (MWCNT, СС и АСНТС) је изабран за испитивање адсорпционих изотерми и процене утицаја почетне концентрације хормона на адсорпцију. Материјали MWCNT/КОН, СС/КОН и АСНТС су изабрани за ове експерименте као узорци са високом адсорпционом и највишом десорпционом ефикасношћу (слика 29). Равнотежни подаци за адсорпцију на MWCNT/КОН, СС/КОН и АСНТС фитовани са Ленгмировим и Фројндлиховим изотермним моделима приказани су на слици 35, док је фитовање са Дубинин-Радушкевич и Темкиновим моделом приказано на сликама 36 и 37, редом.

Адсорпциони капацитети испитиваних материјала се повећавају са повећањем почетне концентрације хормона, мада карактеристичан плато није постигнут у испитиваном опсегу концентрација, посебно у случају узорака MWCNT/КОН и СС/КОН. Израчунати параметри фитовања приказани су у табели 17. Према вредностима  $R^2$ , Ленгмиров модел је најпогоднији за описивање равнотежне адсорпције хормона, иако се експериментални подаци добро слажу и са Фројндлиховим и Темкиновим моделом. Ово указује да се адсорпција хормона на површини MWCNT/КОН, СС/КОН и АСНТС дешава углавном хомогено, при чему не постоји интеракција између адсорбованих молекула [252] и да адсорпција укључује униформну расподелу енергије везивања. Добијени максимални адсорпциони капацитет ( $Q_0$ ), израчунат из Ленгмировог изотермног модела, био је висок за сва три испитивана материјала и кретао се у опсегу од 29,4 до 195 mg g<sup>-1</sup> (табела 17), а највише вредности  $Q_0$  за адсорпцију сва три хормона добијене су на СС/КОН. Сва три материјала су показала веће адсорпционе капацитете у односу на оне добијене на АСС/HNO<sub>3</sub>.

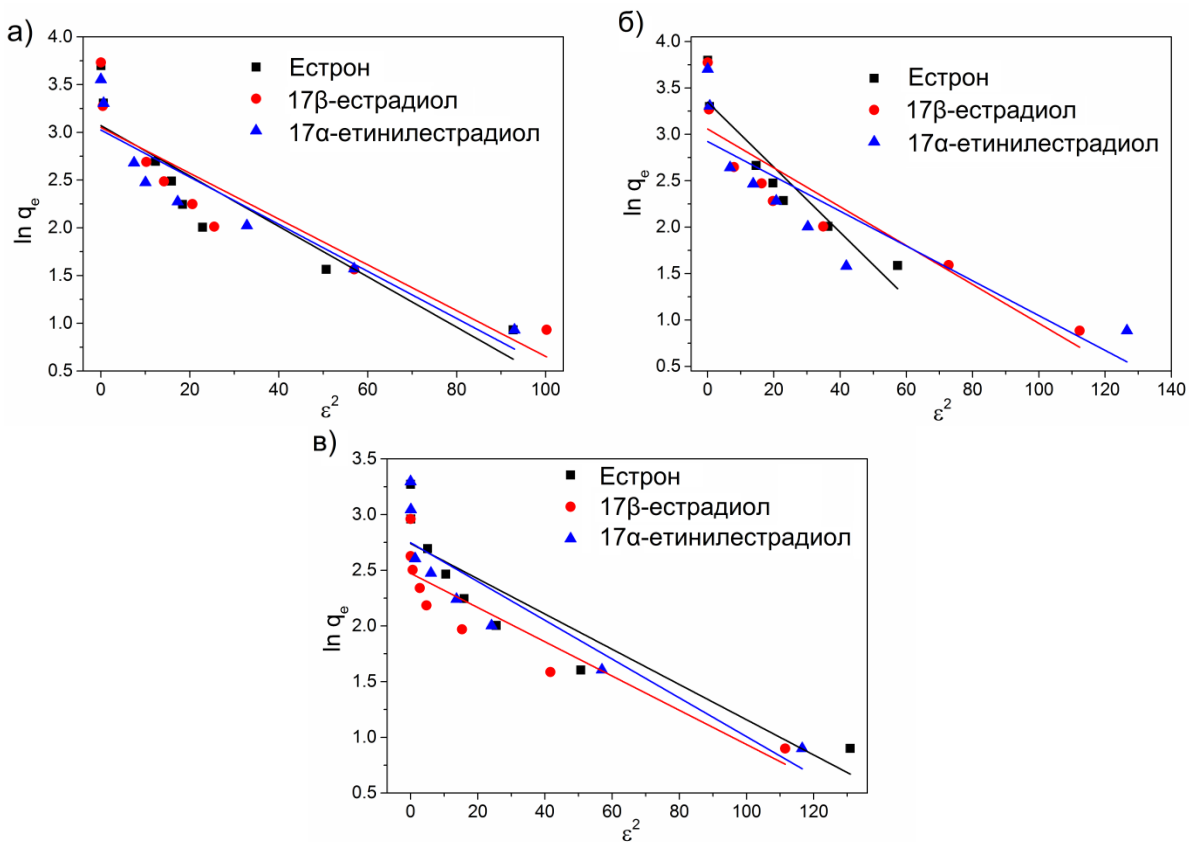
Средња слободна енергија,  $E$ , добијена из Дубинин-Радушкевич модела кретала се у опсегу од 3,77 kJ mol<sup>-1</sup> за адсорпцију Е1 на СС/КОН, до 5,77 kJ mol<sup>-1</sup> за адсорпцију ЕЕ2 на АСНТС, док је Темкинова константа, повезана са топлотом адсорпције, у опсегу од 2,02 J mol<sup>-1</sup> за адсорпцију ЕЕ2 на АСНТС до 6,91 J mol<sup>-1</sup> за адсорпцију Е1 на СС/КОН. Ови резултати показују да се адсорпција Е1, Е2 и ЕЕ2 на испитиваним угљеничним материјалима одвија кроз механизам физисорпције.

Вредности максималних адсорпционих капацитета добијених у оквиру ове докторске дисертације и добијених у неким претходним студијама приказане су у табели 18. На основу приказаних резултата, може се закључити да су вредности  $Q_0$  добијене у овом раду најчешће упоредиве или више у односу на вредности дате у табели, што указује на то да су испитивани материјали, посебно MWCNT/КОН и СС/КОН, високо ефикасни адсорбенти за уклањање естрогенних хормона из воде

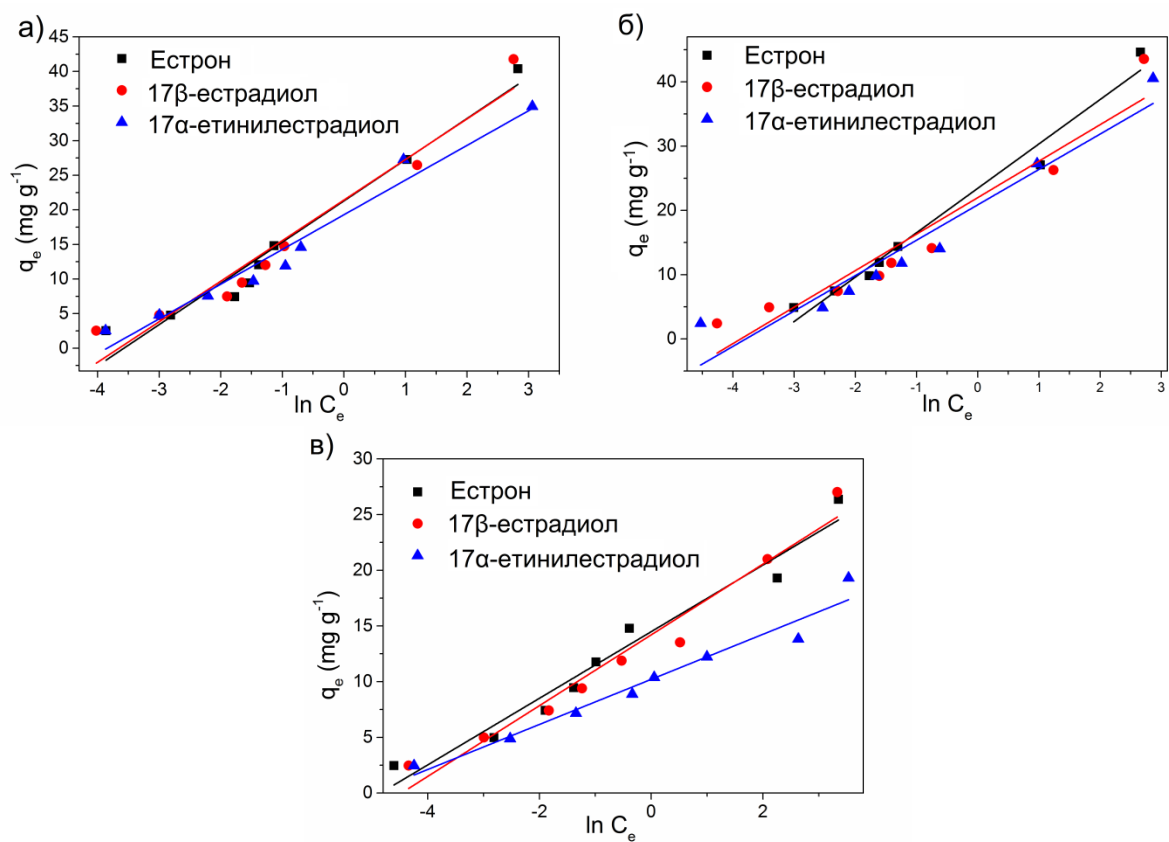


Слика 35. Равнотежни подаци адсорпције а) E1, б) E2 и в) EE2 на СС/КОН, МWCNT/КОН и АЧТС фитовани са Фројндлиховим и Ленгмировим моделом





Слика 36. Дубинин-Радушкевич изотермни модел за адсорпцију Е1, Е2 и ЕЕ2 на а) МWCNT/КОН, б) СС/КОН и в) АСНТС



Слика 37. Темкинов изотермни модел за адсорпцију E1, E2 и EE2 на а) MWCNT/KOH, б) CC/KOH и в) АСНТС

Табела 17. Параметри изотерми за адсорпцију Е1, Е2 и ЕЕ2 на  
СС/КОН, МWCNT/КОН и АСНТС

Материјал	МWCNT/КОН			СС/КОН			АСНТС		
	Е1	Е2	ЕЕ2	Е1	Е2	ЕЕ2	Е1	Е2	ЕЕ2
Ленгмирова адсорпциона изотерма									
$R^2$	0,99	0,99	0,99	0,98	1	1	0,95	0,99	0,95
$Q_0, \text{mg g}^{-1}$	50,5	74,3	39,2	83,8	195	52,9	29,4	51,1	30,7
$b$	0,66	0,33	1,00	0,31	0,10	0,58	0,97	0,33	0,45
Фројндлихова адсорпциона изотерма									
$R^2$	0,96	0,98	0,92	0,98	0,99	0,97	0,94	0,98	0,95
$K_f, \text{mg}^{1-1/n} \text{L}^n \text{g}^{-1}$	17,1	17,0	16,1	18,2	17,3	16,9	12,6	12,1	9,14
$1/n$	0,32	0,33	0,27	0,03	0,34	0,32	0,22	0,25	0,20
Темкинова адсорпциона изотерма									
$R^2$	0,96	0,95	0,96	0,98	0,80	0,92	0,96	0,96	0,96
$A, \text{l/g}$	35,6	38,5	46,7	29,7	0,13	44,1	127	87,4	155
$B, \text{J mol}^{-1}$	5,96	5,86	5,02	6,91	4,48	5,51	2,99	3,18	2,02
Дубинин-Радушкевич адсорпциона изотерма									
$R^2$	0,83	0,83	0,87	0,88	0,84	0,75	0,83	0,84	0,84
$q_m \text{mg g}^{-1}$	63,1	69,2	70,7	50,4	79,9	79,7	105	96,7	109
$E, \text{kJ mol}^{-1}$	4,38	4,56	4,50	3,77	4,89	5,16	5,62	5,62	5,77

Табела 18. Максимални адсорпциони капацитети различитих адсорбената за Е1, Е2 и ЕЕ2 из литературе и у овом раду

Хормон	Адсорбент	Концентрација адсорбата, mg L <sup>-1</sup>	Количина адсорбента, g L <sup>-1</sup>	Q <sub>0</sub> , mg g <sup>-1</sup>	Литература
E1	Љуска пиринча	3-12	4	2,70	[258]
E2				1,65	
E2	Угљенисане говеђе кости	5 и 9	0,5-50	10,1	[139]
E1	Зеолит/HDTMA	2-20	1	25,6	[259]
E2				13	
E2	MWCNT/FMBO	0,2-6	0,05	47,2	[138]
EE2	MWCNT	0,025-0,1	0,5	5,59x10 <sup>-3</sup>	[136]
EE2	MWCNT	100-200	1	15,5	[135]
E2	MWCNT-C/C <sub>0</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,4-2,4	0,1	29,1	[137]
	MWCNT-N/C <sub>0</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			31,8	
EE2	MWCNT	5-70	0,2	26	[259]
E2	Активни угаљ	0,1-1,5	0,5	2,57	[140]
	Активни угаљ/титанат нанотубе			2,78	
E1	Пиролизованани кокс	0,1x10 <sup>-3</sup> –1x10 <sup>-3</sup>	0,025-0,25	0,05	[65]
E2				0,033	
E2	Монтморилонит	0,1-8	5	30,27 x10 <sup>-3</sup>	[260]
	Колин			16,48x10 <sup>-3</sup>	
	Хематит			20,72x10 <sup>-3</sup>	
	Монтморилонит-хуминска киселина			130,6x10 <sup>-3</sup>	
	Колин-хуминска киселина			49,32x10 <sup>-3</sup>	
	Хематит-хуминска киселина			25,64 x10 <sup>-3</sup>	

Табела 18. (наставак)

Хормон	Адсорбент	Концентрација адсорбата, mg L <sup>-1</sup>	Количина адсорбента, g L <sup>-1</sup>	Q <sub>0</sub> , mg g <sup>-1</sup>	Литература
E1	Силицијум диоксид екстрахован из љуске пиринча	0,1x10 <sup>-4</sup> -10x10 <sup>-4</sup>	1,5	0,56x10 <sup>-4</sup>	[261]
E2				0,62x10 <sup>-4</sup>	
E2	Наночестице гвожђа	0,1-1,0	1-9	84,7 x10 <sup>-3</sup>	[63]
E1	ACC	2-12	0,8	12,3	Овај рад
E2				12,7	
EE2				11,1	
E1	MWCNT/КОН			50,6	
E2				74,3	
EE2				39,2	
E1	CC/КОН	2-50	0,8	83,8	
E2				195	
EE2				52,9	
E1	АСНТС			29,4	
E2				51,1	
EE2				30,8	

Зеолит/НДТМА – зеолит модификован помоћу хексадецилтриметиламонијум раствора

FMBO – FeMn бинарни оксид

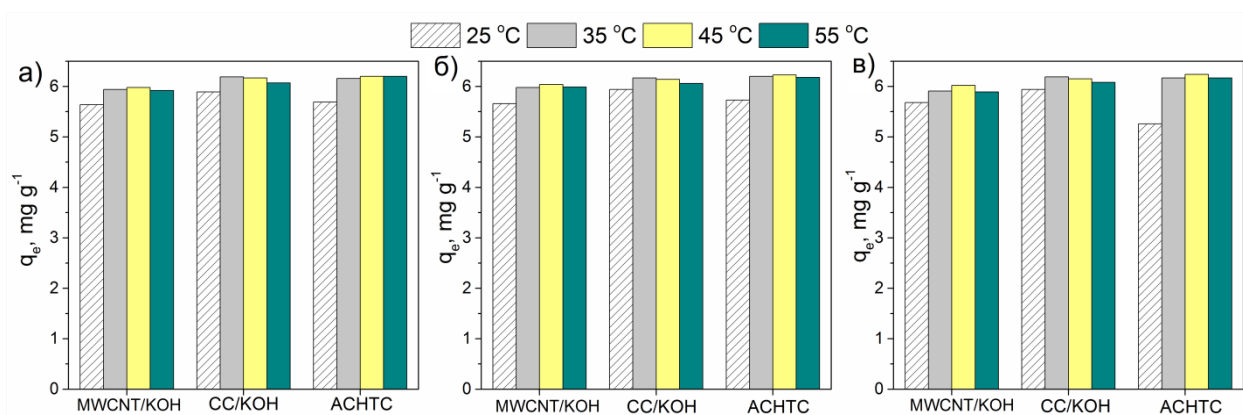
MWCNT-C/C<sub>0</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>– композит карбоксилних MWCNT и кобалт ферита

MWCNT-N/C<sub>0</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>– композит аминок MWCNT и кобалт ферита

### 3.3.4. Термодинамичке студије

Термодинамичка истраживања адсорпције E1, E2 и EE2 на CC/KOH, MWCNT/KOH и АСНТС вршена су на четири различите температуре (25, 35, 45 и 55 °C). Ова испитивања су вршена са циљем да се утврди механизам којим су испитивани хормони били адсорбовани на тестиране материјале.

Генерално, адсорпциони капацитети тестираних угљеничних материјала су се повећавали са порастом температуре (слика 38). За мезопорозне узорке (CC/KOH и MWCNT/KOH) уочено је мало повећање адсорпционих капацитета, док је микропорозан материјал (АСНТС) показао највећи пораст капацитета адсорпције са повећањем температуре од 25 до 35 °C. Повећање температуре омогућило је олакшану дифузију молекула хормона кроз порозну матрицу испитиваних угљеничних материјала и повољнију адсорпцију, која је посебно уочљива за узорак АСНТС.



Слика 38. Утицај температуре на адсорпцију а) E1 б) E2 и в) EE2 на MWCNT/KOH CC/KOH, и АСНТС

Термодинамички параметри, израчунати из једначина 16 и 18, приказани су у табели 19.

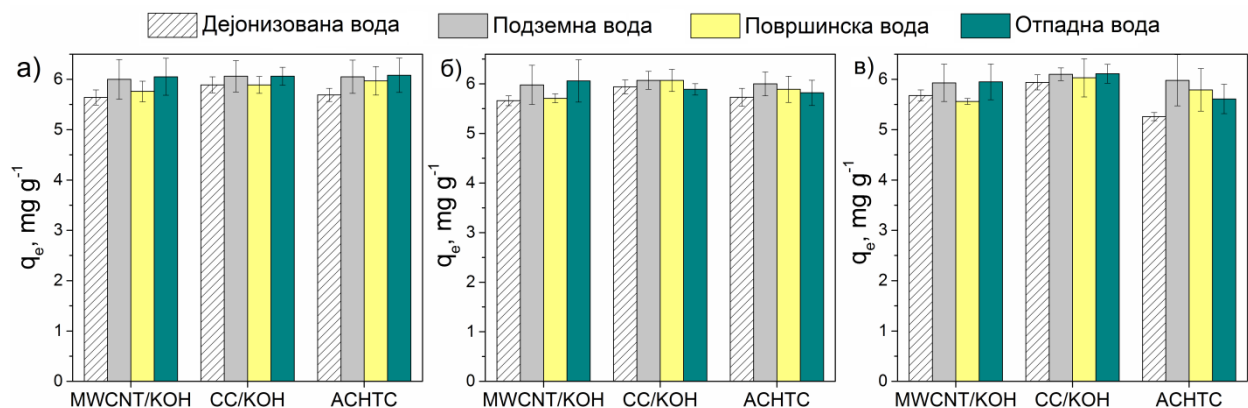
Према добијеним вредностима  $\Delta H$  и  $\Delta G$ , адсорпција E1, E2 и EE2 на CC/KOH, MWCNT/KOH и АСНТС је спонтан ендотермни процес погоднији за високе температуре. Генерално, вредност  $\Delta G$  се креће у распону од 0 до  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  за физичку адсорпцију [262]. Вредности Гибсове слободне енергије, које су се кретале у опсегу од  $-6,62$  до  $-15,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , указују на то да су тестирани хормони били адсорбовани на CC/KOH, MWCNT/KOH и АСНТС кроз механизам физисорпције, што је у складу са резултатима добијеним при одређивању адсорпционих изотерми. Добијене вредности енталпије за адсорпцију хормона на CC/KOH и MWCNT/KOH, такође, указују на то да се адсорпција одвија кроз механизам физисорпције ( $\Delta H$  од  $-20$  до  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  [263]). Вредност енталпије, добијена за адсорпцију хормона на АСНТС, која се кретала у опсегу од 60 до  $82 \text{ kJ mol}^{-1}$  указује пре на хемијску природу адсорпционог процеса. Позитивне вредности ентропије ( $66\text{-}299 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$ ) указују на повећану неуређеност након процеса адсорпције [247].

Табела 19. Термодинамички параметри за адсорпцију E1, E2 и EE2 на СС/КОН, МWCNT/КОН и АСНТС

Термодинамички параметри	Т	МWCNT/КОН			СС/КОН			АСНТС		
		E1	E2	EE2	E1	E2	EE2	E1	E2	EE2
$\Delta H$ , kJ mol <sup>-1</sup>		17,8	23,6	16,4	17,3	10,3	12,4	69,8	60,0	82,1
$\Delta S$ , kJ mol <sup>-1</sup> K		0,08	0,10	0,08	0,09	0,07	0,07	0,26	0,23	0,30
$\Delta G$ , kJ mol <sup>-1</sup>	298	-6,62	-6,79	-6,75	-9,25	-9,20	-9,42	-7,49	-8,59	-6,97
	308	-7,44	-7,81	-7,53	-10,1	-9,86	-10,1	-10,1	-10,9	-9,95
	318	-8,26	-8,83	-8,30	-11,0	-10,5	-10,9	-12,7	-13,2	-12,9
	328	-9,08	-9,85	-9,08	-11,9	-11,2	-11,6	-15,3	-15,5	-15,9

### 3.3.5. Адсорпција хормона из реалних узорака вода

Адсорпција E1, E2 и EE2 на материјалима СС/КОН, МWCNT/КОН и АСНТС вршена је из спајкованих узорака површинских, подземних и отпадних вода. Резултати су били упоређени са резултатима добијених из спајкованих узорака дејонизоване воде да би се испитао ефекат матрице реалних узорака воде (нпр. присуство других загађујућих материја) на адсорпциони капацитет ових материјала. Јако мале промене у адсорпционом капацитету (мање од 10%) су уочене, при поређењу са адсорпцијом из дејонизоване воде (слика 39).



Слика 39. Утицај матрице реалних узорака воде на адсорпцију а) E1 б) E2 и в) EE2 на МWCNT/КОН СС/КОН и АСНТС

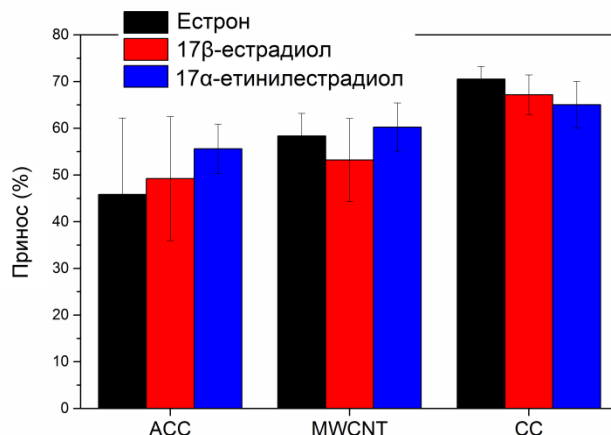
Ови подаци указују на то да ефекат матрице реалних узорака воде нема значајан утицај на адсорпционе капацитете СС/КОН, МWCNT/КОН и АСНТС, што показује високу селективност према испитиваним хормонима.

На основу овог, као и претходних испитивања, може се закључити да одабрани материјали могу бити коришћени као високо ефикасни и високо селективни адсорбенти за уклањање естрогених хормона из воде.

### 3.4. Екстракција естрогених хормона из воде на угљеничним материјалима

У циљу испитивања могућности коришћења угљеничних материјала као адсорбента за екстракцију естрогених хормона на чврстој фази, у прелиминарном експерименту екстракција је вршена на немодификованим АСНТС, МWCNT и СС. Вредности приноса екстракције на поменути материјалима приказани су на слици 40.





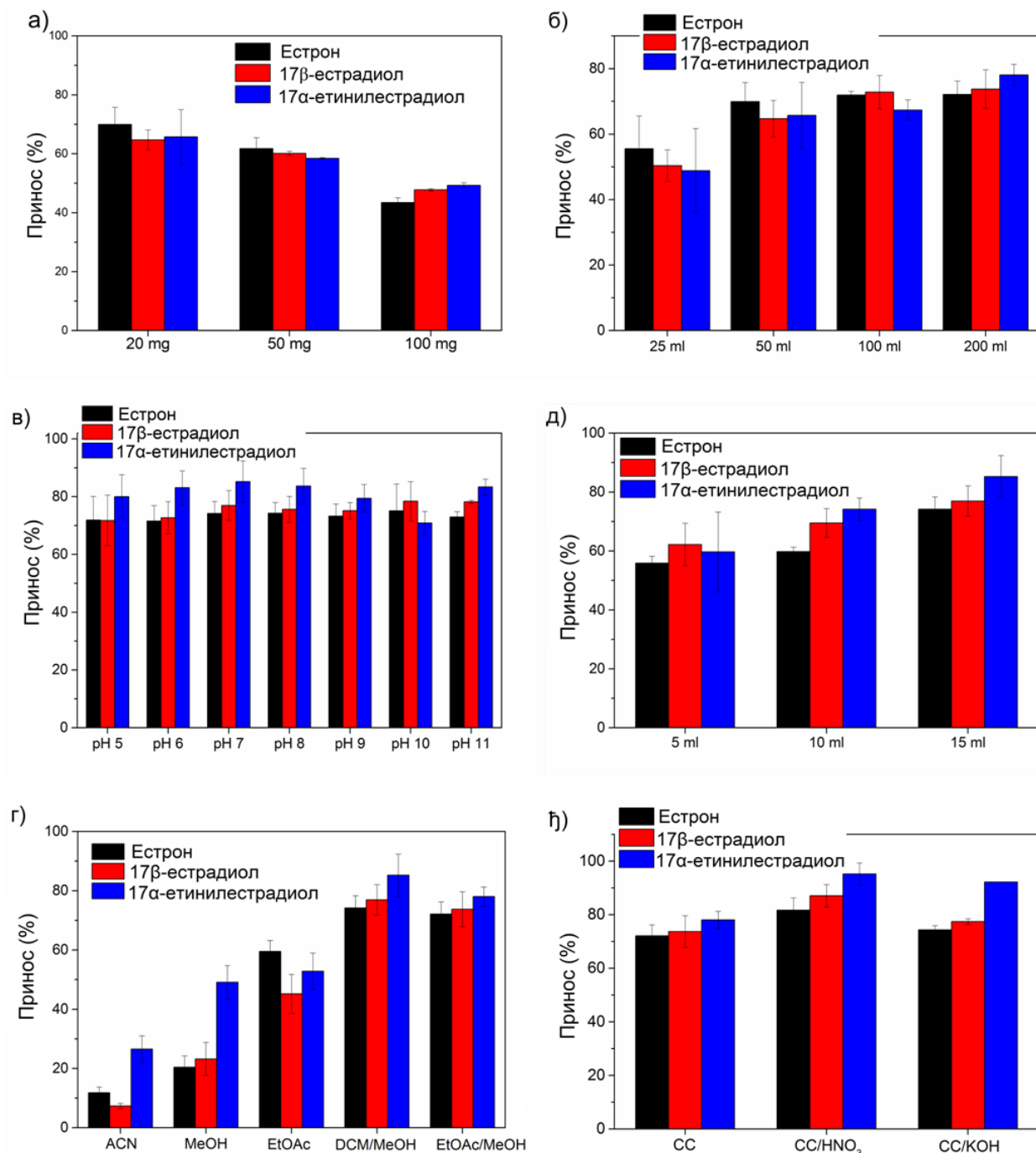
Слика 40. Приноси испитиваних хормона добијени екстракцијом на ACC, MWCNTи CC

На основу резултата са слике, може се уочити да се материјал ACC показао као најлошији, са приносима од 46 до 56%. При коришћењу материјала MWCNT добијене су нешто више вредности приноса (од 53 до 60%), а као најбољи показао се материјал CC (од 65 до 70%). Имајући у виду добијене резултате, као материјал за оптимизацију SPE методе изабран је CC.

### 3.4.1. Оптимизација методе екстракције естрогених хормона на чврстој фази

У циљу оптимизације екстракције на чврстој фази за анализу хормона из водених раствора, прво је извршен избор одговарајуће масе материјала. Утицај масе адсорбента на ефикасност екстракције приказан је на слици 41 а. Резултати су показали да се приноси сва три испитивана хормона повећавају како маса материјала опада. Може се претпоставити да повећање масе адсорбента доводи до смањења хомогености густо пакованог материјала, што онемогућава формирање задовољавајућег контакта између честица адсорбента и раствора. Највише вредности приноса, које су се кретале у опсегу од 65 до 70%, добијене су при коришћењу 20 mg адсорбента, према томе ова маса адсорбента је изабрана за наредне експерименте.

Избор одговарајуће запремине раствора је важан корак у оптимизацији методе екстракције на чврстој фази. Мала запремина узорка има предност када се разматрају могући ефекти матрице и време потребно за екстракцију, а са друге стране са повећањем запремине расте фактор концентрисања, а са њиме и осетљивост одређивања [264]. Испитиване запремине износиле су 25, 50, 100 и 200 mL. Приноси методе екстракције на чврстој фази за сва три испитивана хормона приказани су на слици 41 б. Највише вредности приноса испитиваних хормона добијене су при запремини раствора од 200 mL (72-78%), док су најниже вредности добијене при запремини од 25 mL (49-55%), што указује на то да се вредност приноса повећава са повећањем запремине узорка, али због времена потребног за извођење експеримента, више запремине од 200 mL нису тестиране. На крају је запремина од 200 mL изабрана као оптимална за симултану екстракцију E1, E2 и EE2, пошто ова запремина омогућава високе и прихватљиве вредности приноса за сва три испитивана хормона.



Слика 41. Вредности приноса испитиваних хормона добијене коришћењем различитих а) маса адсорбента, б) запремина узорака, в) почетних рН-вредности узорака, г) растварача за елуирање, д) запремина елуента, ђ) немодификованог и хемијски модификованог СС

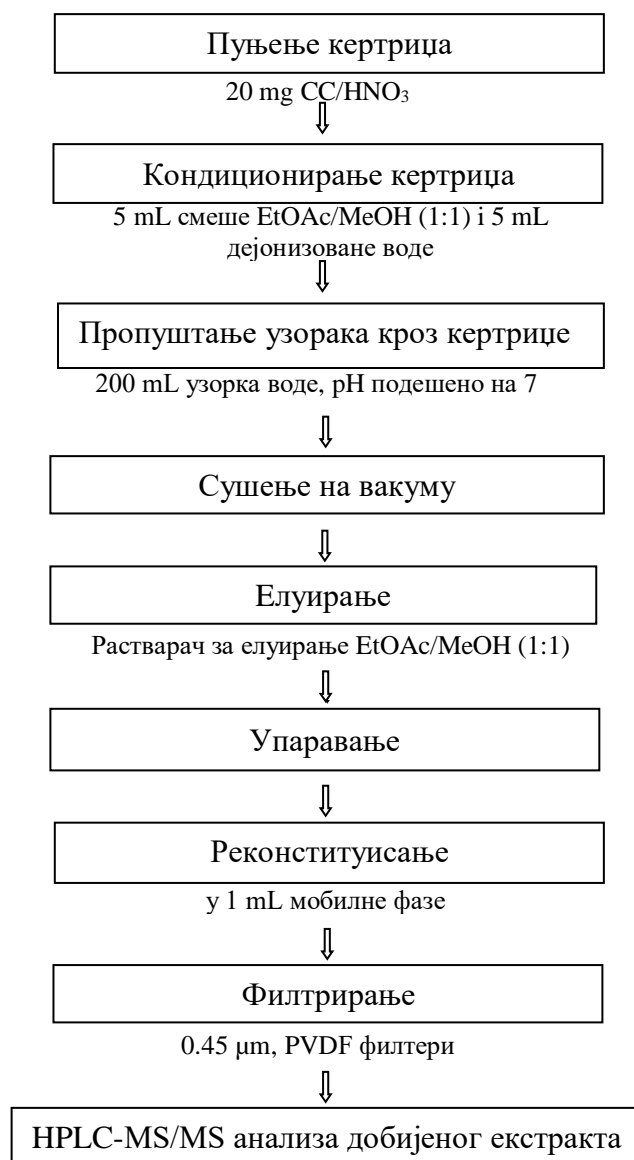
Утицај почетне рН-вредности узорка је испитиван варирањем рН-вредности у опсегу од 5 до 11. Приноси добијени за све испитиване хормоне (слика 41 в) у испитиваном опсегу рН-вредности су били високи и прихватљиви (72-85%). Пошто рН није имао значајан утицај на ефикасност екстракције, рН-вредност 7 је изабрана за наредне експерименте. Такође, при неутралној рН-вредности добијене су највише вредности приноса за ЕЕ2.

На слици 41 г приказан је утицај различитих елуената на ефикасност екстракције. Пошто су при коришћењу АСН добијене најниже вредности приноса за сва три испитивана хормона у поређењу са другим растварачима, јасно је да се АСН не би требао користити за елуирање датих једињења. Такође је уочљиво да се чисти МеОН и ЕтОАс не би требали користити у ове сврхе, пошто су вредности приноса за све испитиване хормоне биле неприхватљиво ниске. Са друге стране, при коришћењу смеше ЕтОАс/МеОН и ДСМ/МеОН добијени су високи и прихватљиви приноси за сваки хормон. Иако су нешто виши приноси добијени коришћењем смеше ДСМ/МеОН, ипак је смеша ЕтОАс/МеОН изабрана као погодан растварач за елуирање при екстракцији испитиваних једињења, због мање токсичности ЕтОАс у односу на ДСМ [265–267].

У следећем кораку оптимизована је запремина елуента. Тестиране запремине елуента биле су 5, 10 и 15 mL. Према резултатима приказаним на слици 41 д, приноси испитиваних хормона се повећавају са повећањем запремине елуента. Запремина елуента од 15 mL је била довољна да се добију задовољавајуће вредности приноса за сваки хормон (74-85%), тако да је та запремина изабрана као оптимална.

Крајњи корак у оптимизацији екстракције хормона на чврстој фази био је избор методе модификације материјала која ће омогућити добијање највише ефикасности екстракције хормона на СС. Добијени резултати (слика 41 њ) указују на то да не постоји велика разлика у вредностима приноса након хемијске модификације СС. Међутим, обзиром да су нешто бољи резултати добијени при коришћењу СС/ $\text{HNO}_3$  као адсорбента за сва три хормона, овај материјал је изабран као оптималан.

Оптимизована метода састојала се из следећег: кертрици запремине 3 mL пуњени са 20 mg СС/ $\text{HNO}_3$  су кондиционирани тако што је кроз њих пропуштено 5 mL смеше ЕтОАс/МеОН (1:1), а затим и 5 mL дејонизоване воде. Након кондиционирања, кроз кертрице је пропуштено 200 mL узорка воде са почетном рН-вредности подешеном на 7. Кертрици су сушени под вакуумом 10 min, након чега су анализи елуирани помоћу смеше ЕтОАс/МеОН (1:1), док се у стаклене кивете није сакупило 15 mL екстракта. Сакупљени екстракти су упаравани до сува под азотом и реконституисани у 1 mL мобилне фазе. Добијени екстракти су филтрирани кроз PVDF филтере (0,45  $\mu\text{m}$ ) у стаклене вијале и анализирани. Шематски приказ оптимизоване SPE методе дат је на слици 42.



Слика 42. Шематски приказ оптимизоване SPE методе

Оптимизована метода дала је високе вредности приноса за све испитиване хормоне које су се кретале у опсегу од 82 до 95%. Овако развијена SPE метода је валидирана и примењена за анализу реалних узорака вода.

### 3.4.2. Валидација аналитичке методе за одређивање естрогених хормона из воде

Са циљем да се утврди примењивост развијене аналитичке методе за екстракцију испитиваних хормона из реалних узорака воде, одређивани су линеарност, поновљивост, ефекат матрице (енгл. matrix effect, ME), граница детекције (енгл. limit of detection, LOD) и граница квантификације (енгл. limit of quantification, LOQ). Добијени резултати су приказани у табели 20. Калибрационе криве базиране на шест калибрационих нивоа, који су се кретали у опсегу од

5 до 500  $\mu\text{g/L}$  показале су добру линеарност са коефицијентима детерминације од 0,998 за E1, 0,991 за E2 и 0,997 за EE2. Релативна стандардна девијација се кретала у опсегу од 4,06 до 4,59%, указујући на добру поновљивост. За све испитиване хормоне израчунате вредности LOD и LOQ кретале су се у опсегу од 2,63 до 6,36  $\text{ng L}^{-1}$  и од 8,77 до 21,2  $\text{ng L}^{-1}$  редом. LOD вредности добијене у оквиру ове докторске дисертације биле су ниже у односу на исте вредности добијене у неким претходним студијама [19,181,185,186,202,268] и упоредиве са неким другим, недавно објављеним студијама [31,269]. У новије време, Глинеур са сар. [270] је развио методу у којој су постигнуте ниже вредности LOD и LOQ, али та метода захтева више времена јер је неопходан додатан корак пречишћавања екстракта.

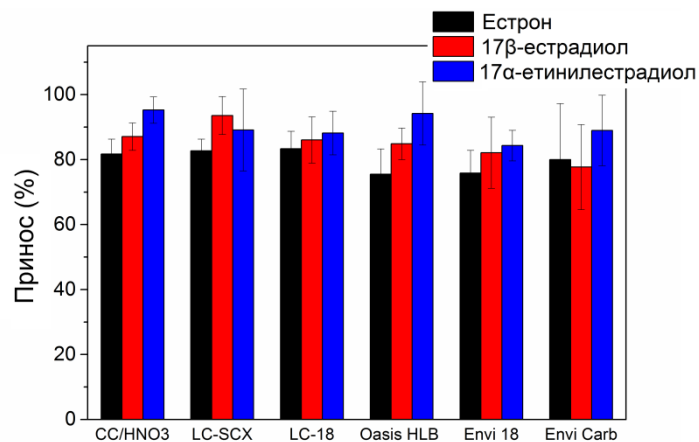
Присуство неких коекстрахованих супстанци (као што су природне органске материје или друга једињења) у животној средини могу имати утицај на интензитет HPLC–MS/MS сигнала кроз појачање или супресију сигнала. Стога се може закључити да је процена ефекта матрице од изузетне важности. Резултати приказани у табели 20 показују да ефекат матрице није имао значајан утицај на анализу у овом случају.

Табела 20. Аналитичке карактеристике LC-MS/MS методе добијене за анализу одабраних хормона

Хормон	Принос (%)	Линеарност ( $R^2$ )	RSD (%)	LOD ( $\text{ng L}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{ng L}^{-1}$ )	GW	SW	WW
E1	82	0,998	4,59	6,36	21,2	94	89	91
E2	87	0,991	4,06	2,63	8,77	117	114	118
EE2	95	0,997	4,21	5,14	17,1	102	103	110

У свим испитиваним матрицама девијација резултата је била мања од 20%, што указује на високу селективност  $\text{CC/HNO}_3$  према одабраним хормонима. Међутим, у циљу повећавања тачности, коришћена је метода стандардног додатка за анализу реалних узорака вода.

Приноси добијени коришћењем оптимизоване методе су упоређени са приносима добијеним коришћењем комерцијалних кертрица. Према резултатима приказаним на слици 43 очигледно је да су приноси добијени коришћењем кертрица пуњених са  $\text{CC/HNO}_3$  упоредиви са приносима добијеним коришћењем комерцијалних кертрица и да  $\text{CC/HNO}_3$  може бити успешно коришћен као адсорбент за анализу тестираних хормона у узорцима воде. Приноси предложене методе су такође упоредиви са неким претходно објављеним студијама [31,183,202] где су коришћени скуп комерцијални кертрици, што указује на економичност методе, развијене у оквиру ове докторске дисертације.



Слика 43. Приноси одабраних хормона добијени коришћењем комерцијалних кертрица и кертрица пуњених са  $CC/HNO_3$

### 3.4.3. Примена оптимизоване аналитичке методе за анализу реалних узорака

Оптимизована метода је примењена у анализи узорака подземних, површинских и отпадних вода. У табели 21 приказане су детектоване концентрације испитиваних хормона.

Табела 21. Детектоване концентрације хормона у подземним, површинским и отпадним водама

Узорак	Локалитет	Хормон	Концентрација (ng/L)
GW1	Ковин 1	E1	<LOQ
		E2	<LOQ
		EE2	<LOQ
GW2	Ковин 2	E1	<LOD
		E2	<LOQ
		EE2	<LOD
SW1	Дунав, Нови Сад	E1	36,2
		E2	10,1
		EE2	<LOD
SW2	Дунав, Кладово	E1	<LOD
		E2	<LOD
		EE2	<LOD
SW3	Велика Морава	E1	<LOD
		E2	8,8
		EE2	<LOD
SW4	Пек	E1	22,8
		E2	10,2
		EE2	9,6
WW1	Београд, Ушће	E1	99,3
		E2	<LOD
		EE2	<LOD
WW2	Београд, Београдски Сајам	E1	71,3
		E2	<LOD
		EE2	<LOD
WW3	WWTP Аранђеловац, улаз	E1	163,5
		E2	101,8
		EE2	91,0
WW4	WWTP Аранђеловац, излаз	E1	<LOD
		E2	<LOD
		EE2	<LOD

Најмање један хормон је детектован у осам од десет испитиваних узорака, што указује на знатну распрострањеност ових једињења у воденој животној средини.

У узорцима подземних вода детектовани су само трагови испитиваних хормона, присутни испод граница квантификације, што је у складу са резултатима добијеним у неким претходним студијама [271–273], док су више концентрације забележене у подземним водама Пољске ( $\leq 43 \text{ ng L}^{-1}$  за E1 и  $\leq 48 \text{ ng L}^{-1}$  за E2) [274]. Ниједан од испитиваних хормона није био детектован у узорку SW2, сакупљеном из Дунава, Кладово, док су се у преосталим узорцима површинских вода концентрације хормона кретале од 8,8 до  $36,2 \text{ ng L}^{-1}$ , што је упоредиво са концентрацијама добијеним у претходним студијама у Италији [275], Пољској [276] Кини [215], Индонезији [277] и Малезији [278]. Више концентрације су детектоване у речној води у Бразилу, где су концентрације хормона износиле и до  $820 \text{ ng L}^{-1}$  [270], у близини Сао Луиса, савезна држава Марањао. Ово подручје је под великим утицајем урбанизације, дефорестације,

загађивања воде [270], чиме се могу објаснити овако високе концентрације испитиваних хормона у овој области. У речним водама Швајцарске детектоване концентрације износиле су до  $3,7 \text{ ng L}^{-1}$  [279], што је ниже у односу на концентрације у овом раду.

Као што је очекивано, највише концентрације хормона детектоване су у узорцима отпадних вода. Концентрације Е1, Е2 и ЕЕ2 у овом раду износиле су до  $163,6 \text{ ng L}^{-1}$ ,  $101,8 \text{ ng L}^{-1}$  и  $91,0 \text{ ng L}^{-1}$ , редом. Највише концентрације хормона биле су детектоване у узорку WW3 из улаза у постројење за пречишћавање отпадних вода у Аранђеловцу, док у излазу из истог постројења није детектован ниједан хормон. Концентрација Е1 у узорку WW3 је била упоредива са добијеном концентрацијом Е1 у инфлуенту отпадних вода у Француској [280] и Словенији [281]. Концентрација Е2 у узорку WW3 је такође била упоредива са концентрацијом Е2 детектованом у инфлуенту отпадних вода у Малезији [282], док више концентрације Е1 и ЕЕ2 су забележене у инфлуентима отпадних вода у Бразилу [19].

Имајући у виду добијене резултате, може се закључити да је развијена метода ефикасно примењена за селективно одређивање трагова естрогених хормона у сложеним воденим матрицама из животне средине.



## 4. Закључак

### *Карактеризација површине угљеничних материјала*

- На основу адсорпционо-десорпционих изотерми азота утврђено је да су сви АСС узорци претежно микропорозни материјали, релативно велике специфичне површине. Примењени хемијски третмани довели су до повећања специфичне површине узорака АСС, нарочито после третмана са  $\text{HNO}_3$ , којим је специфична површина увећана за 20%. Након модификације АСС са  $\text{HNO}_3$  расте и удео мезопорозности, а опада након модификације са  $\text{HCl}$  и  $\text{KOH}$ . Узорци  $\text{MWCNT}$  и  $\text{CC}$  су мезопорозне природе, с том разликом што  $\text{CC}$  поседују знатно већи удео микропора и већу специфичну површину у односу на  $\text{MWCNT}$ . Примењени хемијски третмани нису имали значајан утицај на специфичну површину  $\text{MWCNT}$ , док је у случају  $\text{CC}$  дошло до смањења површине од 11 до 18%. Удео мезопорозности је већи код свих модификованих  $\text{MWCNT}$  и  $\text{CC}$  у односу на немодификоване материјале.  $\text{CNTC}$  је микропорозан материјал са веома уском дистрибуцијом величине пора, средњег пречника 1,5 nm. Хемијска активација  $\text{CNTC}$  довела је до повећања специфичне површине овог материјала скоро пет пута, као и до повећања средњег пречника пора.
- Вредност  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  немодификованих АСС износила је 4,7. Хемијска модификација АСС узорака помоћу  $\text{HNO}_3$  довела је до повећања киселости површине ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 3,9$ ), док је након третирања материјала помоћу  $\text{KOH}$  и  $\text{HCl}$  дошло до смањења киселости површине ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$  6,0 и 5,8, респективно), што указује на промену природе површинских група.
- На основу  $\text{pH}$  *slurry* вредности узорака  $\text{MWCNT}$ ,  $\text{CC}$  и  $\text{CNTC}$  и  $\text{ACNTC}$  може се закључити да оне доста варирају и крећу се у опсегу од средње киселих (4,7 за  $\text{ACNTC}$ ) до базних (9,7 за немодификовани  $\text{CC}$ ). Модификација  $\text{MWCNT}$  и  $\text{CC}$  помоћу  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  доводи до повећања киселости површине, док је модификација помоћу  $\text{KOH}$  довела до смањења киселости површине  $\text{MWCNT}$  и повећања киселости површине  $\text{CC}$ .
- FTIR анализа је показала да је дошло до промене у саставу функционалних група (посебно кисеоничних функционалних група) након хемијског третмана АСС. Највеће промене настале су након третмана са  $\text{HNO}_3$ , и указују на оксидацију алифатичних група и формирање карбоксилних група на површини материјала. У случају  $\text{MWCNT}$ ,  $\text{CC}$ , као и  $\text{CNTC}$  састав функционалних група се није значајно мењао након третирања, међутим разлике у интензитету пикова указују на измене у количини површинских кисеоничних група. Поново су промене најизраженије након третмана са  $\text{HNO}_3$  и упућују на пораст количине карбоксилних група.

### *Адсорпција естрогених хормона на угљеничним материјалима*

- Хемијска модификација АСС помоћу  $\text{HNO}_3$  или  $\text{KOH}$  имала је позитиван утицај на ефикасност адсорпције одабраних естрогених хормона, док се након модификације помоћу  $\text{HCl}$  уочава смањење ефикасности. Претпоставља се да се повећањем количине киселих кисеоничних функционалних група побољшао и адсорпциони процес, пошто ефикасност адсорпције прати исти тренд као и промене у садржају кисеоничних група. Сва три испитивана хормона карактерише присуство хидроксилне групе која може формирати водоничне везе са кисеоничним функционалним групама на површини адсорбента, што је вероватно главни механизам адсорпције.

- Модификацијом СС и МWCNT нису постигнуте значајније промене у погледу ефикасности адсорпције. Оба материјала су се показала као изузетно ефикасни адсорбенти и пре и након модификације. С друге стране, хемијска активација СНТС је повећала ефикасност адсорпције скоро пет пута, што се претпоставља да је последица драстичног повећања специфичне површине, као и повећања средњег пречника пора, чиме је омогућена лакша дифузија молекула адсорбата.
- При испитивању десорпције са АСС узорака, уочено је да се ефикасност десорпције за хормоне Е2 и ЕЕ2 повећала након хемијске модификације материјала, док је за Е1 дошло до смањења. У случају СС и МWCNT узорака, модификација је такође позитивно утицала на десорпцију (изузетак је материјал СС/ $\text{HNO}_3$ ), што се може објаснити претпоставком да су промене узроковане модификацијом утицале на то да током процеса адсорпције доминира физисорпција, што је хормонима омогућило лакшу десорпцију са површине адсорбента. Активација СНТС материјала је имала позитиван утицај на десорпцију, што је вероватно поново последица повећања средњег пречника пора, као и удела мезопора, чиме је олакшана дифузија хормона током адсорпције и десорпције.
- При испитивању утицаја почетне рН вредности раствора на ефикасност адсорпције на АСС материјалима, показало се да су најбољи резултати добијени у опсегу рН вредности између 7 и 8, као и да је утицај рН вредности на адсорпцију много израженији код немодификованих у односу на модификоване узорке.
- Праћење кинетике адсорпције на испитиваним материјалима показало је да је најкраће време за успостављање равнотеже (30-60 min) постигнуто је при коришћењу МWCNT, док је процес најспорији на СНТС, где није постигнута равнотежа у испитиваном периоду од 24 h. На основу добијених коефицијената детерминације ( $R^2$ ) утврђено је да експериментални подаци већине материјала прате кинетички модел псеудо-другог реда. Вредности константе брзине  $k_2$  указују на то да је од свих испитиваних материјала, адсорпција на МWCNT најбржа. Овај материјал у односу на остале издваја највиши удео мезопора, што молекулима адсорбата омогућава лакши приступ порозној структури материјала.
- Равнотежни подаци за адсорпцију хормона на АСС/ $\text{HNO}_3$ , МWCNT/ $\text{KOH}$ , СС/ $\text{KOH}$  и АСНТС су анализирани коришћењем Ленгмировог, Фројндлиховог, Дубинин-Радушкевич и Темкиновог модела. При коришћењу АСС/ $\text{HNO}_3$  узорка као адсорбента, експериментални подаци показали су најбоље слагање са Фројндлиховим изотермним моделом, док се равнотежна адсорпција хормона на остала три материјала најбоље може описати Ленгмировим моделом. Максимални адсорпциони капацитети, израчунати из Ленгмировог изотермног модела, били су високи, а највиши су добијени за СС/ $\text{KOH}$  у опсегу од 52,9 до 195  $\text{mg g}^{-1}$ .
- Термодинамичке студије указују на то да је адсорпција Е1, Е2 и ЕЕ2 на МWCNT/ $\text{KOH}$ , СС/ $\text{KOH}$ , и АСНТС спонтан, ендотермни процес погоднији за високе температуре. Добијене вредности енталпије за адсорпцију хормона на СС/ $\text{KOH}$  и МWCNT/ $\text{KOH}$  одговарају физисорпцији, док за адсорпцију на АСНТС одговарају хемисорпцији.
- Испитивањем адсорпције из спајкованих узорака подземних, површинских и отпадних вода, запажено је да узорци МWCNT/ $\text{KOH}$ , СС/ $\text{KOH}$  и АСНТС показују високу селективност према одабраним хормонима.
- Високи адсорпциони капацитети и селективност одабраних угљеничних материјала указују на то да се они могу користити као ефикасни адсорбенти, при уклањању естрогенних хормона из воде.

### **Екстракција естрогених хормона на угљеничним материјалима**

- Након прелиминарних експеримената СС је одабран као материјал за екстракцију Е1, Е2 и ЕЕ2 из водених узорака. У раду је извршена оптимизација параметара SPE методе: запремина узорка (200 mL), рН-вредност (7), маса сорбента (20 mg), растварач за елуирање (EtOAc/MeOH), запремина растварача (15 mL) и хемијска модификација сорбента (CC/HNO<sub>3</sub>).
- За оптимизовану SPE методу добијене су високе вредности приноса одабраних хормона (82-95%). Сличне вредности приноса добијене су и при коришћењу скупих комерцијалних кертрица.
- Линеарност оптимизоване методе била је висока, са коефицијентима детерминације у опсегу од 0,9909 до 0,9981.
- Оптимизована метода има ниске границе детекције (2,63 до 6,36 ng L<sup>-1</sup>) и добру поновљивост (RSD 4,06 до 4,59%).
- Утицај матрице за сва три испитивана хромона био је испод 20%, што сведочи о високој селективности одабраног материјала.
- Оптимизована метода је примењена у анализи испитиваних хормона у подземним, површинским и отпадним водама. Код већине анализираних узорака је детектован бар један хормон, што указује на њихово знатно присуство у животној средини.

Израдом ове докторске дисертације дат је увид у механизам адсорпције естрогених хромона на површини одабраних угљеничних материјала. Хемијском модификацијом добијени су материјали са високом ефикасношћу адсорпције, што их чини погодним за израду филтера за пречишћавање вода. Модификовани материјали су показали и високу ефикасност и селективност за предконцентрисање естрогених хормона из воде методом екстракције на чврстој фази, што указује на то да се они могу користити приликом анализе ових супстанци из реалних узорака.

## Литература

- [1] H. Hamid, C. Eskicioglu, Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix, *Water Res*, 46 (2012) 5813–5833. doi:10.1016/j.watres.2012.08.002.
- [2] M. Adeel, X. Song, Y. Wang, D. Francis, Y. Yang, Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review, *Environ Int*, 99 (2017) 107–119. doi:10.1016/j.envint.2016.12.010.
- [3] T.L. Dziewieczynski, O.L. Hebert, The Effects of Short-Term Exposure to an Endocrine Disrupter on Behavioral Consistency in Male Juvenile and Adult Siamese Fighting Fish, *Arch Environ Contam Toxicol*, 64 (2013) 316–326. doi:10.1007/s00244-012-9820-1.
- [4] C.L.S. Vilela, J.P. Bassin, R.S. Peixoto, Water contamination by endocrine disruptors: Impacts, microbiological aspects and trends for environmental protection, *Environ Pollut*, 235 (2018) 546–559. doi:10.1016/j.envpol.2017.12.098.
- [5] C.P. Silva, M. Otero, V. Esteves, Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: A review, *Environ Pollut*, 165 (2012) 38–58. doi:10.1016/j.envpol.2012.02.002.
- [6] K. Kimura, S. Toshima, G. Amy, Y. Watanabe, Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes, *J Membrane Sci*, 245 (2004) 71–78. doi:10.1016/j.memsci.2004.07.018.
- [7] M.B. Ray, J.P. Chen, L.K. Wang, S.O. Pehkonen, Advanced Oxidation Processes, in: L.K. Wang, Y.T. Hung, N.K. Shammam (Ed), *Advanced Physicochemical Treatment Processes*, Humana Press, Totowa, New Jersey, 2006: 463–481.
- [8] M. Lou Bungay, H.R. Bungay, Fundamental Concepts for Environmental Processes, in: L.K. Wang, N.C. Pereira, Y.-T. Hung, N.K. Shammam (Eds.), *Biol. Treat. Process.*, Humana Press, Totowa, New Jersey, 2009: pp. 1–29.
- [9] Z. Esmacili, S. Izadyar, Y. Hamzeh, A. Abdulkhani, Preparation and Characterization of Highly Porous Cellulose Nanofibrils/Chitosan Aerogel for Acid Blue 93 Adsorption: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics Analysis, *J Chem Eng Data* 66 (2021) 1068–1080. doi:10.1021/acs.jced.0c00872.
- [10] B. Lalović, T. Đurkić, M. Vukčević, I. Janković-Častvan, A. Kalijadis, Z. Laušević, M. Laušević, Solid-phase extraction of multi-class pharmaceuticals from environmental water samples onto modified multi-walled carbon nanotubes followed by LC-MS/MS, *Environ Sci Pollut Res*, 24 (2017) 20784–20793. doi:10.1007/s11356-017-9748-0.
- [11] J.A. Menéndez Díaz, I.M. Gullón, Types of carbon adsorbents and their production, in: T.J. Badosz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Academic Press, Cambridge, Massachusetts, 2006: 1–48.
- [12] M. Bilal, D. Barceló, H.M.N. Iqbal, Occurrence, environmental fate, ecological issues, and redefining of endocrine disruptive estrogens in water resources, *Sci Total Environ*, 800 (2021) 149635. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.149635.
- [13] Z. Sosa Ferrera, C. Mahugo Santana, J.J. Santana Rodríguez, Steroid hormones in biological and

- environmental samples: Extraction and determination techniques, in: *Steroids: Biosynthesis, Functions and Health Implications*, Nova Science Publishers, Inc., New York, USA, 2012.
- [14] J.Q. Jiang, Z. Zhou, V.K. Sharma, Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views, *Microchem J*, 110 (2013) 292–300. doi:10.1016/j.microc.2013.04.014.
- [15] A. Pratush, Q. Yang, T. Peng, T. Huang, Z. Hu, Identification of non-accumulating intermediate compounds during estrone (E1) metabolism by a newly isolated microbial strain BH2-1 from mangrove sediments of the South China Sea, *Environ Sci Pollut Res*, 27 (2020) 5097–5107. doi:10.1007/s11356-019-06894-1.
- [16] M. Pirdadeh-Beiranvand, A. Afkhami, T. Madrakian, Cloud point-magnetic dispersive solid phase extraction for the spectrofluorometric determination of citalopram, *J Mol Liq*, 241 (2017) 43–48. doi:10.1016/j.molliq.2017.05.139.
- [17] G.G. Ying, R.S. Kookana, Y.-J. Ru, Occurrence and fate of hormone steroids in the environment, *Environ. Int.* 28 (2002) 545–551. doi:10.1016/S0160-4120(02)00075-2.
- [18] D. Belhaj, R. Baccar, I. Jaabiri, J. Bouzid, M. Kallel, H. Ayadi, J.L. Zhou, Fate of selected estrogenic hormones in an urban sewage treatment plant in Tunisia (North Africa), *Sci Total Environ*, 505 (2015) 154–160. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.10.018.
- [19] G.P. Pessoa, N.C. de Souza, C.B. Vidal, J.A.C. Alves, P.I.M. Firmino, R.F. Nascimento, A.B. dos Santos, Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants, *Sci Total Environ*, 490 (2014) 288–295. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.05.008.
- [20] G. Andaluri, R.P.S. Suri, Occurrence of estrogen hormones in biosolids, animal manure and mushroom compost, *Environ Monit Assess*, 184 (2012) 1197–1205. doi:10.1007/s10661-011-2032-8.
- [21] A. Pal, K. Yew-Hoong Gin, A. Yu-Chen Lin, M. Reinhard, Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects, *Sci Total Environ*, 408 (2010) 6062–6069. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.09.026.
- [22] S. Jobling, R. Williams, A. Johnson, A. Taylor, M. Gross-Sorokin, M. Nolan, C.R. Tyler, R. van Aerle, E. Santos, G. Brighty, Predicted Exposures to Steroid Estrogens in U.K. Rivers Correlate with Widespread Sexual Disruption in Wild Fish Populations, *Environ Health Perspect*, 114 (2006) 32–39. doi:10.1289/ehp.8050.
- [23] T. De Mes, G. Zeeman, G. Lettinga, Occurrence and fate of estrone, 17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethynylestradiol in STPs for domestic wastewater, (2005) 275–311. doi:10.1007/s11157-004-3216-2.
- [24] M. Cargouet, D. Perdiz, A. Mouatassim-Souali, S. Tamisier-Karolak, Y. Levi, Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France), *Sci Total Environ*, 324 (2004) 55–66. doi:10.1016/j.scitotenv.2003.10.035.
- [25] K.A. Kidd, P.J. Blanchfield, K.H. Mills, V.P. Palace, R.E. Evans, J.M. Lazorchak, R.W. Flick, Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen, *Proc Natl Acad Sci*, 104 (2007) 8897–8901. doi:10.1073/pnas.0609568104.
- [26] W.C. Li, Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil, *Environ Pollut*, 187 (2014) 193–201. doi:10.1016/j.envpol.2014.01.015.

- [27] M. Avberšek, J. Šömen, E. Heath, Dynamics of steroid estrogen daily concentrations in hospital effluent and connected waste water treatment plant, *J Environ Monit*, 13 (2011) 2221–2226. doi:10.1039/c1em10147a.
- [28] E.W. Peterson, R.K. Davis, H.A. Orndorff, 17 $\beta$ -estradiol as an indicator of animal waste contamination in mantled karst aquifers, *J Environ Qual*, 29 (2000) 826–834. doi:10.2134/jeq2000.00472425002900030019x.
- [29] D.D. Fine, G.P. Breidenbach, T.L. Price, S.R. Hutchins, Quantitation of estrogens in ground water and swine lagoon samples using solid-phase extraction, pentafluorobenzyl/trimethylsilyl derivatizations and gas chromatography–negative ion chemical ionization tandem mass spectrometry, *J Chromatogr A*, 1017 (2003) 167–185. doi:10.1016/j.chroma.2003.08.021.
- [30] A.O. Adeyeye, B.G. Laub, Quantification of estrogen concentration in a creek receiving wastewater treatment plant effluent, *Environ Moni Assess*, 192 (2020) 426. doi:10.1007/s10661-020-08394-z
- [31] Y. Li, L. Yang, H. Zhen, X. Chen, M. Sheng, K. Li, W. Xue, H. Zhao, S. Meng, G. Cao, Determination of estrogens and estrogen mimics by solid-phase extraction with liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J Chromatogr B*, 1168 (2021) 122559. doi:10.1016/j.jchromb.2021.122559.
- [32] B. Lei, S. Huang, Y. Zhou, D. Wang, Z. Wang, Levels of six estrogens in water and sediment from three rivers in Tianjin area, China, *Chemosphere* 76 (2009) 36–42. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.02.035.
- [33] L. Racz, R.K. Goel, Fate and removal of estrogens in municipal wastewater, *J Environ Monit*, 12 (2010) 58–70. doi:10.1039/b917298j.
- [34] M. Auriol, Y. Filali-Meknassi, R.D. Tyagi, C.D. Adams, R.Y. Surampalli, Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge, *Process Biochem*, 41 (2006) 525–539. doi:10.1016/j.procbio.2005.09.017.
- [35] E. Rose, K.A. Paczolt, A.G. Jones, The effects of synthetic estrogen exposure on premating and postmating episodes of selection in sex-role-reversed Gulf pipefish, *Evol Appl*, 6 (2013) 1160–1170. doi:10.1111/eva.12093.
- [36] K.E. Arnold, A.R. Brown, G.T. Ankley, J.P. Sumpter, Medicating the environment: assessing risks of pharmaceuticals to wildlife and ecosystems, *Phil Trans R Soc B*, 369 (2014) 20130569. doi:10.1098/rstb.2013.0569.
- [37] L.C. Folmar, N.D. Denslow, V. Rao, M. Chow, D.A. Crain, J. Enblom, J. Marcino, L.J. Guillette, Vitellogenin induction and reduced serum testosterone concentrations in feral male carp (*Cyprinus carpio*) captured near a major metropolitan sewage treatment plant, *Environ Health Persp*, 104 (1996) 1096–1101. doi:10.1289/ehp.961041096.
- [38] D.G.J. Larsson, M. Adolfsson-Erici, J. Parkkonen, M. Pettersson, A.H. Berg, P.E. Olsson, L. Förlin, Ethinyloestradiol — an undesired fish contraceptive?, *Aquat Toxicol*, 45 (1999) 91–97. doi:10.1016/S0166-445X(98)00112-X.
- [39] P. Hallgren, A. Nicolle, L.A. Hansson, C. Brönmark, L. Nikoleris, M. Hyder, A. Persson, Synthetic estrogen directly affects fish biomass and may indirectly disrupt aquatic food webs, *Environ Toxicol Chem*, 33 (2014) 930–936. doi:10.1002/etc.2528.

- [40] S.C. Moore, C.E. Matthews, X.O. Shu, K. Yu, M.H. Gail, X. Xu, B.T. Ji, W.H. Chow, Q. Cai, H. Li, G. Yang, D. Ruggieri, J. Boyd-Morin, N. Rothman, R.N. Hoover, Y.T. Gao, W. Zheng, R.G. Ziegler, Endogenous Estrogens, Estrogen Metabolites, and Breast Cancer Risk in Postmenopausal Chinese Women, *J Natl Cancer Inst*, 108 (2016) djw103. doi:10.1093/jnci/djw103.
- [41] J.L. Nelles, W.Y. Hu, G.S. Prins, Estrogen action and prostate cancer, *Expert Rev Endocrinol Metab*, 6 (2011) 437–451. doi:10.1586/eem.11.20.
- [42] J. Liang, Y. Shang, Estrogen and Cancer, *Annu Rev Physiol*, 75 (2013) 9.1–9.16. doi:10.1146/annurev-physiol-030212-183708.
- [43] J.P. Sumpter, S. Jobling, The occurrence, causes, and consequences of estrogens in the aquatic environment, *Environ Toxicol Chem*, 32 (2013) 249–251. doi:10.1002/etc.2084.
- [44] R.C. Travis, T.J. Key, Oestrogen exposure and breast cancer risk, *Breast Cancer Res*, 5 (2003) 239–247. doi:10.1186/bcr628.
- [45] B. Trabert, L.A. Brinton, G.L. Anderson, R.M. Pfeiffer, R.T. Falk, H.D. Strickler, S. Sliesoraitis, L.H. Kuller, M.L. Gass, B.J. Fuhrman, X. Xu, N. Wentzensen, Circulating estrogens and postmenopausal ovarian cancer risk in the Women’s Health Initiative Observational Study, *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*, 86 (2016) 648–656. doi:10.1158/1055-9965.EPI-15-1272-T.
- [46] A. Black, P.F. Pinsky, R.L. Grub III, R.T. Falk, A.W. Hsing, L. Chu, T. Meyer, T.D. Veenstra, X. Xu, K. Yu, R.G. Ziegler, L.A. Brinton, R.N. Hoover, M.B. Cook, Sex steroid hormone metabolism in relation to risk of aggressive prostate cancer, *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*, 23 (2014) 2374–2382. doi:10.1158/1055-9965.EPI-14-0700.
- [47] M.O. Barbosa, N.F.F. Moreira, A.R. Ribeiro, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495, *Water Res*, 94 (2016) 257–279. doi:10.1016/j.watres.2016.02.047.
- [48] <https://arycho.wordpress.com/2012/04/08/53/>
- [49] K. Goeury, S. Vo Duy, G. Munoz, M. Prévost, S. Sauvé, Analysis of Environmental Protection Agency priority endocrine disruptor hormones and bisphenol A in tap, surface and wastewater by online concentration liquid chromatography tandem mass spectrometry, *J Chromatogr A*, 1591 (2019) 87–98. doi:10.1016/j.chroma.2019.01.016.
- [50] M. Della Greca, G. Pinto, P. Pistillo, A. Pollio, L. Previtiera, F. Temussi, Biotransformation of ethinylestradiol by microalgae, *Chemosphere*, 70 (2008) 2047–2053. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.09.011.
- [51] D. Bila, A.F. Montalvão, D. de A. Azevedo, M. Dezotti, Estrogenic activity removal of 17 $\beta$ -estradiol by ozonation and identification of by-products, *Chemosphere*, 69 (2007) 736–746. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.05.016.
- [52] H.S. Kim, H. Yamada, H. Tsuno, The control of brominated by-products and the removal of organic pollutants during the ozone/hydrogen peroxide treatment of secondary effluent, *Ozone Sci Eng*, 29 (2007) 23–30. doi:10.1080/01919510601098599.
- [53] Y. Lee, U. von Gunten, Transformation of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol during water chlorination: effects of bromide on kinetics, products, and transformation pathways, *Environ Sci Technol*, 43

- (2009) 480–487. doi:10.1021/es8023989.
- [54] S.W. Krasner, H.S. Weinberg, S.D. Richardson, S.J. Pastor, R. Chinn, M.J. Scilimenti, G.D. Onstad, A.D. Thruston, Occurrence of a new generation of disinfection byproducts, *Environ Sci Technol*, 40 (2006) 7175–7185. doi:10.1021/es060353j.
- [55] L. Wang, F. Zhang, R. Liu, T.Y. Zhang, X. Xue, Q. Xu, X. Liang, FeCl<sub>3</sub>/NaNO<sub>2</sub>: An efficient photocatalyst for the degradation of aquatic steroid estrogens under natural light irradiation, *Environ Sci Technol*, 41 (2007) 3747–3751. doi:10.1021/es0625778.
- [56] J.P. Chen, H. Mou, L.K. Wang, T. Matsuura, Membrane Filtration, in: L.K. Wang, Y. T. Hung, N.K. Shammass (Eds.), *Advanced Physicochemical Treatment Processes*, Humana Press, Totowa, New Jersey, 2006: 203–255.
- [57] I. Ali, V.K. Gupta, Advances in water treatment by adsorption technology, *Nat Protoc*, 1 (2007) 2661–2667. doi:10.1038/nprot.2006.370.
- [58] H.T. Dinh, N.T. Tran, D.X. Trinh, Investigation into the adsorption of methylene blue and methyl orange by UiO-66-NO<sub>2</sub> nanoparticles, *J Anal Methods Chem*, 2021 (2021) 5512174. doi:10.1155/2021/5512174.
- [59] J.F. Honorio, M.T. Veit, P.Y. Ramos Suzaki, P.F. Coldebella, E.S. Rigobello, R.C. Granhen Tavares, Adsorption of natural hormones estrone, 17 $\beta$ -estradiol, and estriol by rice husk: monocomponent and multicomponent kinetics and equilibrium, *Environ Technol*, 41 (2018) 1075–1092. doi:10.1080/09593330.2018.1521472.
- [60] Y. Zhang, J.L. Zhou, Removal of estrone and 17 $\beta$ -estradiol from water by adsorption, *Water Res*, 39 (2005) 3991–4003. doi:10.1016/j.watres.2005.07.019.
- [61] M.F. Borisenkov, A.P. Karmanov, L.S. Kocheva, P.A. Markov, E.I. Istomina, L.A. Bakutova, S.G. Litvinets, E.A. Martinson, E.A. Durnev, F.V. Vityazev, S. V. Popov, Adsorption of  $\beta$ -glucuronidase and estrogens on pectin/lignin hydrogel particles, *Int J Polym Mater Po*, 65 (2016) 433–441. doi:10.1080/00914037.2015.1129955.
- [62] W. Guo, J. Yue, Q. Zhao, L. Zhang, S. Lu, Comparison of 17 $\beta$ -estradiol adsorption on corn straw- and dewatered sludge-biochar in aqueous solutions, *Molecules*, 27 (2022) 2567. doi:10.3390/molecules27082567.
- [63] I. Ali, Z.A. Allothman, A. Alwarthan, Supramolecular mechanism of the removal of 17- $\beta$  estradiol endocrine disturbing pollutant from water on functionalized iron nano particles, *J Mol Liq*, 241 (2017) 123–129. doi:10.1016/j.molliq.2017.06.005.
- [64] M. Tagliavini, F. Engel, P.G. Weidler, T. Scherer, A.I. Schäfer, Adsorption of steroid micropollutants on polymer-based spherical activated carbon (PBSAC), *J Hazard Mater*, 337 (2017) 126–137. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.03.036.
- [65] C.E. Gökçe, S. Arayici, Adsorption of 17 $\beta$ -estradiol and estrone by activated carbon derived from sewage sludge, *Desalin Water Treat*, 57 (2016) 2503–2514. doi:10.1080/19443994.2015.1034183.
- [66] S.Đ. Đorđević, V.Đ. Dražić, *Fizička hemija*, 6th ed., Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2010.
- [67] N. Anantharaman K.M. Meera Sheriffa Begum, , *Mass Transfer: Theory and Practice*, Prentice Hall of India Learning Private Limited, New Delhi, 2011.



- [68] Y. Artioli, Adsorption, Encyclopedia of Ecology. (2008) 60–65.
- [69] G. Newcombe, Adsorption from Aqueous Solutions: Water Purification, in: E.J. Bottani, J.M.D. Tascón (Eds.), Adsorption by Carbons, Elsevier 2008: 679–709.
- [70] S.S. Ray, R. Gusain, N. Kumar, Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification, Elsevier Inc., 2020.
- [71] D. Myers, Surfactant science and technology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey and Canada, 2006.
- [72] T.T. Radović, Prisustvo tragova lekova i pesticida u rečnim sedimentima i vodi i njihova sorpcija na materijalu akvifera, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2016.
- [73] C. Hinz, Description of sorption data with isotherm equations, Geoderma, 99 (2001) 225–243. doi:10.1016/S0016-7061(00)00071-9.
- [74] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in Adsorption. Part XI. A System of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, J Chem Soc, 14 (1960) 3973–3993. doi:10.1039/JR9600003973.
- [75] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, Appl Geochem, 22 (2007) 249–275. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.
- [76] M. Sadegh Mazloom, A. Hemmati-Sarapardeh, M.M. Husein, H. Shokrollahzadeh Behbahani, S. Zendejboudi, Application of nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation: A critical review of challenges and recent progress, Fuel, 279 (2020) 117763. doi:10.1016/j.fuel.2020.117763.
- [77] J. Wang, X. Guo, Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, Chemosphere, 258 (2020) 127279. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
- [78] K. Vijayaraghavan, T.V.N. 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. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.10.016.
- [79] O. Çelebi, Ç. Üzümlü, T. Shahwan, H.N. Erten, A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba<sup>2+</sup> ions on nanoparticles of zero-valent iron, J Hazard Mater 148 (2007) 761–767. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.122.
- [80] A.A. Inyinbor, F.A. Adekola, G.A. Olatunji, Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto Raphia hookeri fruit epicarp, Water Resour Ind, 15 (2016) 14–27. doi:10.1016/j.wri.2016.06.001.
- [81] A.M. El-Kamash, A.A. Zaki, M.A. El Geleel, Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A, J Hazard Mater, B127 (2005) 211–220. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.07.021.
- [82] J.S. Piccin, G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C RED N° 40 binding by chitosan, Braz J Chem Eng 28 (2011) 295–304. doi:10.1590/S0104-66322011000200014.

- [83] V. Krstić, Role of zeolite adsorbent in water treatment, in: B. Bhanvase, S. Sonawane, V. Pawade, A. Pandit (Eds.), *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment*, 1st ed., Elsevier Inc., 2021: 417–481.
- [84] T.R. Sahoo, B. Prelot, Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology, in: B. Bonelli, F.S. Freyria, I. Rossetti, R. Sethi (Eds.) *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, Elsevier Inc., 2020: 161–222.
- [85] M.M. Vukčević, *Uticaj morfologije i površinskih grupa nanoporoznih ugljeničnih materijala na adsorpciju pesticida iz vode*, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2013.
- [86] R. Han, L. Zhang, C. Song, M. Zhang, H. Zhu, L. Zhang, Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode, *Carbohydr Polym*, 79 (2010) 1140–1149. doi:10.1016/j.carbpol.2009.10.054.
- [87] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem*, 34 (1999) 451–465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [88] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem Eng J* 70 (1998) 115–124. doi:10.1016/S1385-8947(98)00076-X.
- [89] U.A. Edet, A.O. Ifealebuegu, Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Modeling of the Adsorption of Phosphates from Model Wastewater Using Recycled Brick Waste, *Processes*, 8 (2020) 665. doi:10.3390/PR8060665.
- [90] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, *Chem Eng J* 150 (2009) 366–373. doi:10.1016/j.cej.2009.01.014.
- [91] J.C. Morris, jr W.J. Weber, Removal of biologically-resistant pollutants from waste waters by adsorption, in: B.A. Southgate (Ed.), *Advances in Water Pollution Research*, Elsevier Ltd, 1964: 231–266.
- [92] M. Srećković, B. Kaluđerović, A. Bugarinović, M. Janićijević, *Interakcija i dijagnostika tekstilnih i ugljeničnih materijala putem lasera*, DC, Grafički centar, Beograd, 2015.
- [93] J.M.D. Tascon, Overview of carbon materials in relation to adsorption, in: E.J. Bottani, J.M.D. Tascon (Eds.), *Adsorption by Carbons*, Elsevier Ltd, 2008: 15–49.
- [94] S. Marinković, *Pirokarbon i kompozitni karbon-karbon*, Institut za nuklearne nauke “Vinča,” Beograd, 2011.
- [95] S. Marinković, Z. Laušević, M. Polovina, *Savremeni karbonski materijali*, Institut za nuklearne nauke “Vinča,” Beograd, 1999.
- [96] D. Lozano-Castelló, M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH, *Carbon*, 39 (2001) 741–749. doi:10.1016/S0008-6223(00)00185-8.
- [97] M. Inagaki, F. Kang, *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals*, Butterworth-Heinemann, Elsevier Inc, 2014.
- [98] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated carbon*, Elsevier Ltd, 2006.

- [99] M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism, *Carbon*, 41 (2003) 267–275. doi:10.1016/S0008-6223(02)00279-8.
- [100] L. Chunlan, X. Shaoping, G. Yixiong, L. Shuqin, L. Changhou, Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH, *Carbon*, 43 (2005) 2295–2301. doi:10.1016/j.carbon.2005.04.009.
- [101] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, *J. Environ Manage*, 85 (2007) 833–846. doi:10.1016/j.jenvman.2007.07.031.
- [102] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl Chem*, 57 (1985) 603–619.
- [103] V. Jiménez, A. Ramírez-Lucas, J.A. Diaz, P. Sánchez, A Romero, CO<sub>2</sub> capture in different carbon materials, *Environ Sci Technol*, 46 (2012) 7407–7414. doi: 10.1021/es2046553
- [104] I.N. Ermolenko, I.P. Lyubliner, N.V Gulko, Chemically modified carbon fibers and their applications, VCH Verlagsges; Weinheim, Germany, 1990.
- [105] M. Inagaki, J.M.D. Tascón, Pore formation and control in carbon materials, in: T.J. Bandosz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, 2006: 49–105.
- [106] T.Z. Minović Arsić, Sinteza i karakterizacija ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija za primenu u adsorpciji arsena iz vodenih rastvora, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2018.
- [107] M.H. Kim, K.B. Kim, S.M. Park, K.C. Roh, Hierarchically structured activated carbon for ultracapacitors, *Sci Rep*, 6 (2016) 21182. doi:10.1038/srep21182.
- [108] T.J. Bandosz, C.O. Ania, Surface chemistry of activated carbons and its characterization, in: T.J. Bandosz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier Ltd, 2006: 159–229.
- [109] C. Saka, Overview on the surface functionalization mechanism and determination of surface functional groups of plasma treated carbon nanotubes, *Crit Rev Anal Chem*, 48 (2018) 1–14. doi:10.1080/10408347.2017.1356699.
- [110] S.A.C. Carabineiro, T. Thavorn-Amornsri, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials, *Water Res* 45 (2011) 4583–4591 doi:10.1016/j.watres.2011.06.008.
- [111] M. Vukčević, A. Kalijadis, B. Babić, Z. Laušević, M. Laušević, Influence of different carbon monolith preparation parameters on pesticide adsorption, *J Serbian Chem Soc* 78 (2013) 1617–1632. doi:10.2298/JSC131227006V.
- [112] B. Lalović, T. Đurkić, M. Vukčević, I. Janković-Častvan, A. Kalijadis, Z. Laušević, M. Laušević, Solid-phase extraction of multi-class pharmaceuticals from environmental water samples onto modified multi-walled carbon nanotubes followed by LC–MS/MS, *Environ Sci Pollut Res* 24 (2017) 20784–20793. doi:10.1007/s11356-017-9748-0.
- [113] H.P. Boehm, Chemical Identification of Surface Groups, in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds.), *Advances in Catalysis*, Academic Press Inc, Elsevier Inc, 1966: 179–224.

- [114] F. Adib, A. Bagreev, T.J. Bandosz, Adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on nitrogen-containing activated carbons, *Langmuir*, 16 (2000) 1980–1986. doi:10.1021/la990926o.
- [115] S. Neffe, Evaluation of the pH-metric method for the determination of acidic groups on the surface of oxidized carbons, *Carbon*, 25 (1987) 441–443. doi:10.1016/0008-6223(87)90017-0.
- [116] J.W. Hassler, *Activated Carbon*, Chemical Publishing Company, New York, 1963.
- [117] T.J. Bandosz, J. Jagiełło, K. Putyera, J.A. Schwarz, Characterization of acidity of pillared clays by proton affinity distribution and DRIFT spectroscopy, *J Chem Soc Faraday T*, 90 (1994) 3573–3578. doi:10.1039/FT9949003573.
- [118] J.M.Valente Nabais, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.A. Menéndez, Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating, *Carbon*, 42 (2004) 1309–1314. doi:10.1016/j.carbon.2004.01.033.
- [119] J. Barkauskas, M. Dervinyte, An investigation of the functional groups on the surface of activated carbons, *J Serb Chem Soc*, 69 (2004) 363–375. doi:10.2298/JSC0405363B.
- [120] P.R. Griffiths, J.A. De Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey and Canada, 2007.
- [121] I.V. Krasnikova, I.V. Mishakov, A.A. Vedyagin, Functionalization, Modification, and Characterization of Carbon Nanofibers, in: S. Yaragalla, S. Thomas, H.J. Maria, R.K. Mishra, N. Kalarikkal (Eds.), *Carbon-based nanofillers and their rubber nanocomposites Fundamentals and applications*, Elsevier Inc., 2019: 75–137.
- [122] F.D. de Oliveira, R.C. de Andrade, M.A.G. Trindade, H.M.C. Andrade, C.T. de Carvalho, Thermogravimetric and spectroscopic study (TG–DTA/FT–IR) of activated carbon from the renewable biomass source babassu, *Quim Nova*, 40 (2017) 284–292. doi:10.21577/0100-4042.20160191.
- [123] D. Rosenthal, M. Ruta, R. Schlögl, L. Kiwi-Minsker, Combined XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers, *Carbon*, 48 (2010) 1835–1843. doi:10.1016/j.carbon.2010.01.029.
- [124] N. Kallay, V. Hlady, J. Jednačák-Biščan, S. Milonjić, Techniques for the Study of Adsorption from Solution, in: B.W. Rossiter, R.C. Baetzold (Eds.), *Physical methods of chemistry, Investigations of Surfaces and Interfaces-Part A*, John Wiley & Sons, Inc., 1993: 73–141.
- [125] Y. Yang, Y. Chun, G. Sheng, M. Huang, pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon, *Langmuir*, 20 (2004) 6736–6741. doi:10.1021/la049363t.
- [126] J.L. Valero, Adsorption of organic and emerging pollutants on carbon materials in aqueous media: Environmental implications, PhD Thesis, Polytechnic University of Catalonia, Department of Mining, Industrial and ICT Engineering, Manresa, Barcelona, 2015.
- [127] C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 42 (2004) 83–94. doi:10.1016/j.carbon.2003.09.022.
- [128] T. Karanfil, Activated carbon adsorption in drinking water treatment, in: T.J. Bandosz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Academic Press, 2006: pp. 345–373
- [129] S.D. Faust, O.M. Aly, *Chemistry of Water Treatment*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, 1998.

- [130] M. Franz, H.A. Arafat, N.G. Pinto, Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon*, 38 (2000) 1807–1819. doi:10.1016/S0008-6223(00)00012-9.
- [131] C.E.R. Barquilha, M.C.B. Braga, Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: Challenges, operating conditions, and mechanisms, *Bioresour Technol Rep*, 15 (2021) 100728. doi:10.1016/j.biteb.2021.100728.
- [132] T. Fukuhara, S. Iwasaki, M. Kawashima, O. Shinohara, I. Abe, Adsorbability of estrone and 17 $\beta$ -estradiol in water onto activated carbon, *Water Res.* 40 (2006) 241–248. doi:10.1016/j.watres.2005.10.042.
- [133] S. Babel, T.A. Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J Hazard Mater*, 97 (2003) 219–243. doi:10.1016/S0304-3894(02)00263-7.
- [134] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, V. Gómez-Serrano, P.M. Álvarez, M.C.M. Alvim-Ferraz, J.M. Dias, Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview, *J Hazard Mater*, 187 (2011) 1–23. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.033.
- [135] R.C. Ferreira Silva, J.D. Ardisson, A.A. Chaves Cotta, M.H. Araujo, T.P. De Carvalho, Use of iron mining tailings from dams for carbon nanotubes synthesis in fluidized bed for 17 $\alpha$ -ethinylestradiol removal, *Environ. Pollut. J.* 260 (2020) 114099. doi:10.1016/j.envpol.2020.114099.
- [136] A.K. Kumar, S.V. Mohan, Removal of natural and synthetic endocrine disrupting estrogens by multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) as adsorbent: Kinetic and mechanistic evaluation, *Sep Purif Technol*, 87 (2012) 22–30. doi:10.1016/j.seppur.2011.11.015.
- [137] F. Wang, W. Sun, W. Pan, N. Xu, Adsorption of sulfamethoxazole and 17 $\beta$ -estradiol by carbon nanotubes/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites, *Chem Eng J*, 274 (2015) 17–29. doi:10.1016/j.cej.2015.03.113.
- [138] M.y. Dai, Y.g. Liu, G.m. Zeng, S.b. Liu, Q.m. Ning, Adsorption studies of 17 $\beta$ -estradiol from aqueous solution using a novel stabilized Fe–Mn binary oxide nanocomposite, *Environ Sci Pollut Res*, 26 (2019) 7614–7626. doi:10.1007/s11356-019-04173-7.
- [139] S. Patel, J. Han, W. Gao, Sorption of 17 $\beta$ -estradiol from aqueous solutions on to bone char derived from waste cattle bones: Kinetics and isotherms, *J Environ Chem Eng*, 3 (2015) 1562–1569. doi:10.1016/j.jece.2015.04.027.
- [140] T. Huang, B. Pan, H. Ji, W. Liu, Removal of 17 $\beta$ -estradiol by activated charcoal supported titanate nanotubes (TNTs@AC) through initial adsorption and subsequent photo-degradation: intermediates, DFT calculation, and Mechanisms, *Water*, 12 (2020) 2121. doi:10.3390/w12082121.
- [141] S.K. Milonjić, L.L. Djuričić, M.J. Polovina, Adsorption of organics on activated carbon cloth at zero surface coverage, *Chromatographia*, 29 (1990) 228–229. doi:10.1007/BF02317909.
- [142] R. Leyva-Ramos, R. Ocampo-Perez, J. Mendoza-Barron, External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth, *Chem Eng J*, 183 (2012) 141–151. doi:10.1016/j.cej.2011.12.046.
- [143] E. Ayranci, N. Hoda, Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth, *Chemosphere*, 60 (2005) 1600–1607. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.02.040.
- [144] H.K. Son, S. Sivakumar, M.J. Rood, B.J. Kim, Electrothermal adsorption and desorption of

- volatile organic compounds on activated carbon fiber cloth, *J Hazard Mater*, 301 (2016) 27–34. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.08.040.
- [145] H. Metivier-Pignon, C. Faur, P. Le Cloirec, Adsorption of dyes onto activated carbon cloth: Using QSPRs as tools to approach adsorption mechanisms, *Chemosphere*, 66 (2007) 887–893. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.06.032.
- [146] E. Ayranci, O. Duman, Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth, *J. Hazard. Mater.* B124 (2005) 125–132. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.04.020.
- [147] E. Mosayebi, S. Azizian, Study of copper ion adsorption from aqueous solution with different nanostructured and microstructured zinc oxides and zinc hydroxide loaded on activated carbon cloth, *J Mol Liq*, 214 (2016) 384–389. doi:10.1016/j.molliq.2015.11.036.
- [148] H. Fallou, N. Cimetière, S. Giraudet, D. Wolbert, P. Le Cloirec, Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths – Modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations, *J Environ Manage*, 166 (2016) 544–555. doi:10.1016/j.jenvman.2015.10.056.
- [149] H. Guedidi, L. Reinert, Y. Soneda, N. Bellakhal, L. Duclaux, Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths, *Arab J Chem*, 10 (2017) S3584–S3594. doi:10.1016/j.arabjc.2014.03.007.
- [150] M.M.A. Aslam, H.W. Kuo, W. Den, M. Usman, M. Sultan, H. Ashraf, Functionalized carbon nanotubes (CNTs) for water and wastewater treatment: Preparation to application, *Sustainability*, 13 (2021) 5717. doi:10.3390/su13105717.
- [151] C.w. Lam, J.T. James, R. McCluskey, S. Arepalli, R.L. Hunter, A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks, *Cr Rev Toxicol*, 36 (2006) 189–217. doi:10.1080/10408440600570233.
- [152] G.D. Vuković, *Sinteza, karakterizacija i primena funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi*, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2010.
- [153] S.F. Abo-Zahra, I.M. Abdelmonem, T.E. Siyam, A.M. El-Masry, H.M. Abdel-Aziz, Radiation synthesis of polyacrylamide/functionalized multiwalled carbon nanotubes composites for the adsorption of Cu(II) metal ions from aqueous solution, *Polymer Bulletin*, 79 (2022) 4395–4415. doi:10.1007/s00289-021-03726-6.
- [154] H. Zhao, X. Liu, Z. Cao, Y. Zhan, X. Shi, Y. Yang, J. Zhou, J. Xu, Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes, *J Hazard Mater*, 310 (2016) 235–245. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.02.045.
- [155] Y. Huan, G. Wang, C. Li, G. Li, Acrylic acid grafted-multi-walled carbon nanotubes and their high-efficiency adsorption of methylene blue, *J Mater Sci*, 55 (2020) 4656–4670. doi:10.1007/s10853-019-04167-3.
- [156] A.A. Akinpelu, M.E. Ali, M.R. Johan, R. Saidur, Z.Z. Chowdhury, A.M. Shemsi, T.A. Saleh, Effect of the oxidation process on the molecular interaction of polyaromatic hydrocarbons (PAH) with carbon nanotubes: Adsorption kinetic and isotherm study, *J Mol Liq*, 289 (2019) 111107. doi:10.1016/j.molliq.2019.111107.

- [157] M.H. Dehghani, S. Kamalian, M. Shayeghi, M. Yousefi, Z. Heidarinejad, S. Agarwal, V.K. Gupta, High-performance removal of diazinon pesticide from water using multi-walled carbon nanotubes, *Microchem J*, 145 (2019) 486–491. doi:10.1016/j.microc.2018.10.053.
- [158] Y. Wang, C. Pan, W. Chu, A.K. Vipin, L. Sun, Environmental remediation applications of carbon nanotubes and graphene oxide: Adsorption and catalysis, *Nanomaterials*, 9 (2019) 439. doi:10.3390/nano9030439.
- [159] J. Li, Applications: Biosensors, in: M. Meyyappan (Ed.), *Carbon Nanotubes Science and Applications*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005: 237–253.
- [160] A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat, Adsorption by Carbon Gels, in: J.M.D. Tascón (Ed.), *Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier Ltd., 2012: 207–244.
- [161] V.M. Gun'ko, I.N. Savina, S.V. Mikhailovsky: Cryogels: Morphological, structural and adsorption characterisation, *Adv Colloid Interfac*, 187–188 (2013) 1–46. doi:10.1016/j.cis.2012.11.001.
- [162] T.Z. Minović, J.J. Gulicovski, M.M. Stoiljković, B.M. Jokic, L.S. Živković, B.Z. Matović, B.M. Babić, Surface characterization of mesoporous carbon cryogel and its application in arsenic (III) adsorption from aqueous solutions, *Micropor Mesopor Mat*, 201 (2015) 271–276. doi:10.1016/j.micromeso.2014.09.031.
- [163] 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. doi:10.1016/j.carbon.2005.04.031.
- [164] M.Z. Momčilović, M.S. Ranđelović, A.E. Onjia, A. Zarubica, B.M. Babić, B.Z. Matović, Study on the efficient removal of clopyralid from water using a resorcinol-formaldehyde carbon cryogel, *J Serb Chem Soc*, 79 (2014) 481–494. doi:10.2298/JSC130611151M.
- [165] M. Asmadi, N.A. Saidina Amin, M.M. Zainol, M. Ab Wahid, S. Abdullah, W.M. Khor, Activated carbon cryogel as a potential adsorbent for removal of aspirin, *Chem Engineer Trans*, 83 (2021) 403–408. doi:10.3303/CET2183068.
- [166] T. Yamamoto, S. Kataoka, T. Ohmori, Characterization of carbon cryogel microspheres as adsorbents for VOC, *J Hazard Mater*, 177 (2010) 331–335. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.036.
- [167] C. Falco, M. Baccile, M.M. Titirici, Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons, *Green Chem*, 13 (2011) 3273–3281. doi:10.1039/c1gc15742f.
- [168] M.M. Vukčević, M.M. Maletić, T.M. Đurkić, B.M. Babić, A.M. Kalijadis, Beech sawdust based adsorbents for solid-phase extraction of pesticides and pharmaceuticals, *J Serb Chem Soc*, 87 (2022) 205–217. doi:10.2298/JSC210614051V.
- [169] M.M. Titirici, Hydrothermal carbons: Synthesis, characterization, and applications, in: J.M.D. Tascón (Ed.), *Novel carbon adsorbents*, Elsevier Ltd., 2012: 351–400.
- [170] P.B. Fayad, M. Prévost, S. Sauvé, On-line solid-phase extraction coupled to liquid chromatography tandem mass spectrometry optimized for the analysis of steroid hormones in urban wastewaters, *Talanta*, 115 (2013) 349–360. doi:10.1016/j.talanta.2013.05.038.
- [171] M. Gorga, M. Petrovic, D. Barceló, Multi-residue analytical method for the determination of endocrine disruptors and related compounds in river and waste water using dual column liquid

- chromatography switching system coupled to mass spectrometry, *J Chromatogr A*, 1295 (2013) 57–66. doi:10.1016/j.chroma.2013.04.028.
- [172] J. Wang, Y. Zhu, Occurrence and risk assessment of estrogenic compounds in the East Lake, China, *Environ Toxicol Phar*, 52 (2017) 69–76. doi:10.1016/j.etap.2017.03.018.
- [173] D.L.D. Lima, C.P. Silva, M. Otero, V.I. Esteves, Low cost methodology for estrogens monitoring in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction and HPLC with fluorescence detection, *Talanta*, 115 (2013) 980–985. doi:10.1016/j.talanta.2013.07.007.
- [174] L. Patrolecco, N. Ademollo, P. Grenni, A. Tolomei, A. Barra Caracciolo, S. Capri, Simultaneous determination of human pharmaceuticals in water samples by solid phase extraction and HPLC with UV-fluorescence detection, *Microchem J*, 107 (2013) 165–171. doi:10.1016/j.microc.2012.05.035.
- [175] S.R. Gunatilake, S. Craver, J.W. Kwon, K. Xia, K. Armbust, T.E. Mlsna, Analysis of estrogens in wastewater using solid-phase extraction, QuEChERS cleanup, and liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *J AOAC Int*, 96 (2013) 1440–1447. doi:10.5740/jaoacint.12-387.
- [176] L. Viglino, K. Aboulfadl, M. Prévost, S. Sauvé, Analysis of natural and synthetic estrogenic endocrine disruptors in environmental waters using online preconcentration coupled with LC–APPI–MS/MS, *Talanta*, 76 (2008) 1088–1096. doi:10.1016/j.talanta.2008.05.008.
- [177] K. Goeury, S. Vo Duy, G. Munoz, M. Prévost, S. Sauvé, Assessment of automated off-line solid-phase extraction LC-MS/MS to monitor EPA priority endocrine disruptors in tap water , surface water , and wastewater, *Talanta*, 241 (2022) 123216. doi:10.1016/j.talanta.2022.123216.
- [178] C. Wang, C. Xu, F. Chen, X. Tang, Simultaneous determination of three naturally occurring estrogens in environmental waters by high-performance liquid chromatography, *J Sep Sci*, 34 (2011) 2371–2375. doi:10.1002/jssc.201100445.
- [179] Y. Zhao, X.L. Bai, T. Song, G.L. Zhang, Y.C. Yuan, Y.M. Liu, X. Liao, Determination of environmental estrogens and bisphenol A in water samples by ultra-high performance liquid chromatography coupled to Q-Exactive high resolution mass spectrometry after magnetic solid-phase extraction, *Microchem J*, 151 (2019) 104212. doi:10.1016/j.microc.2019.104212.
- [180] M. Huerta-Fontela, M.T. Galceran, F. Ventura, Fast liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap mass spectrometry for the analysis of pharmaceuticals and hormones in water resources, *J Chromatogr A*, 1217 (2010) 4212–4222. doi:10.1016/j.chroma.2009.11.007.
- [181] X. Zhu, Y. Zhang, P. Liu, X. Bai, N. Chen, Y. Zhang, Carbonized aramid fiber as the adsorbent for in-tube solid-phase microextraction to detect estrogens in water samples, *J Chem*, 2021 (2021) 9970518. doi:10.1155/2021/9970518.
- [182] Y. Sapozhnikova, M. Hedgespeth, E. Wirth, M. Fulton, Analysis of selected natural and synthetic hormones by LC–MS–MS using the US EPA method 1694, *Anal Methods*, 3 (2011) 1079–1086. doi:10.1039/c0ay00748j.
- [183] F. Huang, K. Karu, L.C. Campos, Simultaneous measurement of free and conjugated estrogens in surface water using capillary liquid chromatography tandem mass spectrometry, *Analyst*, 146 (2021) 2689–2704. doi:10.1039/d0an02335c.
- [184] C.N. Duong, J.S. Ra, J. Cho, S.D. Kim, H.K. Choi, J.H. Park, K.W. Kim, E. Inam, S.D. Kim,



- Estrogenic chemicals and estrogenicity in river waters of South Korea and seven Asian countries, *Chemosphere*, 78 (2010) 286–293. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.10.048.
- [185] A. González, K.J. Kroll, C. Silva-Sanchez, P. Carriquiriborde, J.I. Fernandino, N.D. Denslow, G.M. Somoza, Steroid hormones and estrogenic activity in the wastewater outfall and receiving waters of the Chascomús chained shallow lakes system (Argentina), *Sci Total Environ*, 743 (2020) 140401. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140401.
- [186] L. Chen, M. Mei, X. Huang, D. Yuan, Sensitive determination of estrogens in environmental waters treated with polymeric ionic liquid-based stir cake sorptive extraction and liquid chromatographic analysis, *Talanta*, 152 (2016) 98–104. doi:10.1016/j.talanta.2016.01.044.
- [187] G. Gao, S. Li, S. Li, Y. Wang, P. Zhao, X. Zhang, X. Hou, A combination of computational–experimental study on metal-organic frameworks MIL-53 (Al) as sorbent for simultaneous determination of estrogens and glucocorticoids in water and urine samples by dispersive micro-solid-phase extraction coupled to UPLC–MS/M, *Talanta*, 180 (2018) 358–367. doi:10.1016/j.talanta.2017.12.071.
- [188] R.L. Pérez, G.M. Escandar, Liquid chromatography with diode array detection and multivariate curve resolution for the selective and sensitive quantification of estrogens in natural waters, *Anal Chim Acta*, 835 (2014) 19–28. doi:10.1016/j.aca.2014.05.015.
- [189] S.B. Mnguni, C. Schoeman, S.S. Marais, E. Cukrowska, L. Chimuka, Determination of oestrogen hormones in raw and treated water samples by reverse phase ultra-fast liquid chromatography mass spectrometry – a case study in Johannesburg south, South Africa, *Water SA*, 44 (2018) 111–117. doi:10.4314/wsa.v44i1.13.
- [190] E. Simon, A. Schifferli, T.B. Bucher, D. Olbrich, I. Werner, E.L.M. Vermeirssen, Solid-phase extraction of estrogens and herbicides from environmental waters for bioassay analysis—effects of sample volume on recoveries, *Anal Bioanal Chem*, 411 (2019) 2057–2069. doi:10.1007/s00216-019-01628-1.
- [191] J. Zhang, L. Zang, T. Wang, X. Wang, M. Jia, D. Zhang, H. Zhang, A solid-phase extraction method for estrogenic disrupting compounds based on the estrogen response element, *Food Chem*, 333 (2020) 127529. doi:10.1016/j.foodchem.2020.127529.
- [192] A.C. Naldi, P.B. Fayad, M. Prévost, S. Sauvé, Analysis of steroid hormones and their conjugated forms in water and urine by on-line solid-phase extraction coupled to liquid chromatography tandem mass spectrometry, *Chem Cent J*, 10 (2016) 30. doi:10.1186/s13065-016-0174-z.
- [193] K. Rao, B. Lei, N. Li, M. Ma, Z. Wang, Determination of estrogens and estrogenic activities in water from three rivers in Tianjin, China, *J Environ Sci*, 25 (2013) 1164–1171. doi:10.1016/S1001-0742(12)60149-1.
- [194] L. Barreiros, J.F. Queiroz, L.M. Magalhães, A.M.T. Silva, M.A. Segundo, Analysis of 17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol in biological and environmental matrices—A review, *Microchem J*, 126 (2016) 243–262. doi:10.1016/j.microc.2015.12.003.
- [195] T.M. Đurkić, S.D. Grujić, M.D. Laušević, *Metode analize zagađujućih materija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2015.
- [196] J.R. Dean, *Extraction techniques in analytical science*, John Wiley & Sons, Ltd., 2009.
- [197] D. Mutavdžić Pavlović, S. Babić, A.J.M. Horvat, M. Kaštelan-Macan, *Sample preparation in*

- analysis of pharmaceuticals, *Trends Analyt Chem*, 26 (2007) 1062–1075. doi:10.1016/j.trac.2007.09.010.
- [198] B. Mavumengwana-Khanyile, Z. Katima, E.A. Songa, J.O. Okonkwo, Recent advances in sorbents applications and techniques used for solid-phase extraction of atrazine and its metabolites deisopropylatrazine and deethylatrazine: a review, *Int J Environ Anal Chem*, 99 (2019) 1017–1068. doi:10.1080/03067319.2019.1597866.
- [199] X. (Sunny) Li, S. Li, G. Kellermann, Simultaneous determination of three estrogens in human saliva without derivatization or liquid-liquid extraction for routine testing via miniaturized solid phase extraction with LC–MS/MS detection, *Talanta*, 178 (2018) 464–472. doi:10.1016/j.talanta.2017.09.062.
- [200] T. Isobe, H. Shiraishi, M. Yasuda, A. Shinoda, H. Suzuki, M. Morita, Determination of estrogens and their conjugates in water using solid-phase extraction followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *J Chromatogr A*, 984 (2003) 195–202. doi:10.1016/S0021-9673(02)01851-4.
- [201] B. Huang, X. Li, W. Sun, D. Ren, X. Li, X. Li, Y. Liu, Q. Li, X. Pan, Occurrence, removal, and fate of progestogens, androgens, estrogens, and phenols in six sewage treatment plants around Dianchi Lake in China, *Environ Sci Pollut Res*, 21 (2014) 12898–12908. doi:10.1007/s11356-014-3236-6.
- [202] L.H.G. Coelho, T.A. DeJesus, M.Y. Kohatsu, G.T. Poccia, V. Chicarolli, K. Helwig, C. Hunter, J. Roberts, P. Teedon, O. Pahl, Estrogenic hormones in São Paulo waters (Brazil) and their relationship with environmental variables and *Sinapis alba* phytotoxicity, *Water Air Soil Pollut*, 231 (2020) 150. doi:10.1007/s11270-020-04477-2.
- [203] A.M. Al-Ansari, S.K. Atkinson, J.R. Doyle, V.L. Trudeau, J.M. Blais, Dynamics of uptake and elimination of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol in male goldfish (*Carassius auratus*), *Aquat Toxicol*, 132–133 (2013) 134–140. doi:10.1016/j.aquatox.2013.02.006.
- [204] L. Wang, G. Chen, H. Shu, X. Cui, Z. Luo, C. Chang, A. Zeng, J. Zhang, Q. Fu, Facile covalent preparation of carbon nanotubes/amine-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for selective extraction of estradiol in pharmaceutical industry wastewater, *J Chromatogr A*, 1638 (2021) 461889. doi:10.1016/j.chroma.2021.461889.
- [205] R.E. Ardrey, *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry: An introduction*, John Wiley & Sons, Ltd., 2003.
- [206] F. Rouessac, A. Rouessac, *Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques*, John Wiley & Sons, Ltd., 2007.
- [207] R.H. Rathod, S.R. Chaudhari, A.S. Patil, A.A. Shirkhedkar, Ultra-high performance liquid chromatography-MS/MS (UHPLC–MS/MS) in practice: analysis of drugs and pharmaceutical formulations, *Future J Pharm Sci*, 5 (2019) 6. doi:10.1186/s43094-019-0007-8.
- [208] T.H. Walter, R.W. Andrews, Recent innovations in UHPLC columns and instrumentation, *Trends Anal Chem*, 63 (2014) 14–20. doi:10.1016/j.trac.2014.07.016.
- [209] J.J. DeStefano, B.E. Boyes, S.A. Schuster, W.L. Miles, J.J. Kirkland, Are sub-2  $\mu$ m particles best for separating small molecules? An alternative, *J Chromatogr A*, 1368 (2014) 163–172. doi:10.1016/j.chroma.2014.09.078.

- [210] Analisis dengan LC–MS, Univeritas Gadjah Mada, <https://lppt.ugm.ac.id/wp-content/uploads/sites/718/2018/09/Materi-LCMS-Pak-Tri.pdf>, 20.9.2023.
- [211] R.A.J. O’Hair, The 3D quadrupole ion trap mass spectrometer as a complete chemical laboratory for fundamental gas-phase studies of metal mediated chemistry, *Chem Commun*, (2006) 1469–1481. doi:10.1039/b516348j.
- [212] A.R. Petosa, M. Nowierski, V. Yargeau, Assessing performance of wastewater treatment using in vitro cell-based assays, *Arch Environ Contam Toxicol*, 82 (2022) 21–36. doi:10.1007/s00244-021-00900-9.
- [213] I. Matic, S. Grujić, Z. Jauković, M. Laušević, Trace analysis of selected hormones and sterols in river sediments by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization–tandem mass spectrometry, *J Chromatogr A*, 1364 (2014) 117–127. doi:10.1016/j.chroma.2014.08.061.
- [214] T. Cajka, J. Hajslova, K. Mastovska, Mass spectrometry and hyphenated instruments in food analysis, in: S. Ötles (Ed.), *Handbook of food analysis instruments*, CRC Press, 2008: pp. 119–144.
- [215] S. Liu, G.G. Ying, J.L. Zhao, F. Chen, B. Yang, L.J. Zhou, H.j. Lai, Trace analysis of 28 steroids in surface water, wastewater and sludge samples by rapid resolution liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry, *J Chromatogr A*, 1218 (2011) 1367–1378. doi:10.1016/j.chroma.2011.01.014.
- [216] M. Huerta-Fontela, M.T. Galceran, F. Ventura, Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment, *Water Res*, 45 (2011) 1432–1442. doi:10.1016/j.watres.2010.10.036.
- [217] M. Shafrir, D. Avisar, Development method for extracting and analyzing antibiotic and hormone residues from treated wastewater sludge and composted biosolids, *Water Air Soil Pollut*, 223 (2012) 2571–2587. doi:10.1007/s11270-011-1049-5.
- [218] D. Matějček, V. Kubán, Enhancing sensitivity of liquid chromatographic/ion-trap tandem mass spectrometric determination of estrogens by on-line pre-column derivatization, *J Chromatogr A*, 1192 (2008) 248–253. doi:10.1016/j.chroma.2008.03.061.
- [219] W.M.A. Niessen, *Liquid chromatography-mass spectrometry*, CRC Pres, Taylor & Francis Group, 2006.
- [220] E. de Hoffmann, V. Stroobant, *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., 2007.
- [221] I. V. Matic Bujagić, *Određivanje tragova steroidnih hormona i sterola kao indikatora izvora zagađenja rečnih sedimenata metodom tečne hromatografije sa tandem masenom spektrometrijom*, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2016.
- [222] M. Thompson, S.L.R. Ellison, R. Wood, Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report), *Pure Appl Chem*, 74 (2002) 835–855. doi: 10.1351/pac200274050835.
- [223] I. Taverniers, M. De Loose, E. Van Bockstaele, Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance, *Trends Anal Chem*, 23 (2004) 535–552. doi:10.1016/j.trac.2004.04.001.
- [224] B.M. Babić, S.K. Milonjić, M.J. Polovina, B.V. Kaludierović, Point of zero charge and intrinsic

- equilibrium constants of activated carbon cloth, *Carbon*, 37 (1999) 477–481. doi:10.1016/S0008-6223(98)00216-4.
- [225] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J Am Chem Soc*, 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [226] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J Am Chem Soc*, 73 (1951) 373–380. doi:10.1021/ja01145a126.
- [227] K. Kaneko, C. Ishii, H. Kanoh, Y. Hanzawa, N. Setoyama, T. Suzuki, Characterization of porous carbons with high resolution  $\alpha_s$ -analysis and low temperatures magnetic susceptibility, *Adv Colloid Interface Sci*, 76–77 (1998) 295–320. doi:10.1016/S0001-8686(98)00050-5.
- [228] W.M.A. Niessen, MS–MS and MS<sup>n</sup> in: J.C. Lindon (Ed.) *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*, Academic Press, Elsevier Ltd., 1999: 1675–1681.
- [229] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl Chem*, 87 (2015) 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [230] I. Ud Din, M.S. Shaharun, D. Subbarao, A. Naem, Surface modification of carbon nanofibers by HNO<sub>3</sub> treatment, *Ceram Int*, 42 (2016) 966–970. doi:10.1016/j.ceramint.2015.08.054.
- [231] A.M.T. Silva, B.F. Machado, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, Controlling the surface chemistry of carbon xerogels using HNO<sub>3</sub>-hydrothermal oxidation, *Carbon*, 47 (2009) 1670–1679. doi:10.1016/j.carbon.2009.02.022.
- [232] Z. Lendzion-Bieluń, L. Czekajło, D. Sibera, D. Moszyński, J. Sreńscek-Nazzal, A.W. Morawski, R.J. Wrobel, B. Michalkiewicz, W. Arabczyk, U. Narkiewicz, Surface characteristics of KOH-treated commercial carbons applied for CO<sub>2</sub> adsorption, *Adsorpt Sci Technol*, 36 (2018) 478–492. doi:10.1177/0263617417704527.
- [233] J. Sreńscek-Nazzal, A. Kamińska, P. Miądlicki, A. Wróblewska, K. Kiełbasa, R.J. Wróbel, J. Serafin, B. Michalkiewicz, Activated carbon modification towards efficient catalyst for high value-added products synthesis from alpha-pinene, *Materials*, 14 (2021) 7811. doi:10.3390/ma14247811.
- [234] M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. MacDonald, The production of chemically-activated carbon, *Carbon*, 37 (1999) 269–274. doi:10.1016/S0008-6223(98)00174-2.
- [235] A. Barroso-Bogeat, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano, FT-IR analysis of pyrone and chromene structures in activated carbon, *Energy Fuels*, 28 (2014) 4096–4103. doi:10.1021/ef5004733.
- [236] S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, A. Świątkowski, The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon*, 35 (1997) 1799–1810. doi:10.1016/S0008-6223(97)00096-1.
- [237] T. Goreacioc, Oxidation and characterization of active carbon AG-5, *Chem J Mold*, 10 (2015) 76–83. doi:10.19261/cjm.2015.10(1).11.
- [238] M. Maletić, M. Vukčević, A. Kalijadis, I. Janković-Častvan, A. Dapčević, Z. Laušević, M. Laušević, Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>/carbon composites and their application for removal

- of organic pollutants, *Arab J Chem*, 12 (2019) 4388–4397. doi:10.1016/j.arabjc.2016.06.020.
- [239] M. Sevilla, A.B. Fuertes, The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose, *Carbon*, 47 (2009) 2281–2289. doi:10.1016/j.carbon.2009.04.026.
- [240] A. Kalijadis, J. Đorđević, T. Trtić-Petrović, M. Vukčević, M. Popović, V. Maksimović, Z. Rakočević, Z. Laušević, Preparation of boron-doped hydrothermal carbon from glucose for carbon paste electrode, *Carbon*, 95 (2015) 42–50. doi:10.1016/j.carbon.2015.08.016.
- [241] J.D. Rusmirović, M.P. Rančić, V.B. Pavlović, V.M. Rakić, S. Stevanović, J. Đonlagić, A.D. Marinković, Cross-linkable modified nanocellulose/polyester resin-based composites: Effect of unsaturated fatty acid nanocellulose modification on material performances, *Macromol Mater Eng*, 303 (2018) 1700648. doi:10.1002/mame.201700648.
- [242] V. Gomez-Serrano, J. Pastor-Villegas, A. Perez-Florindo, C. Duran-Valle, C. Valenzuela-Calahorra, FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon, *J Anal Appl Pyrolysis*, 36 (1996) 71–80. doi:10.1016/0165-2370(95)00921-3.
- [243] R. Saravanan, S. Karthikeyan, V.K. Gupta, G. Sekaran, V. Narayanan, A. Stephen, Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination, *Mater Sci Eng C*, 33 (2013) 91–98. doi:10.1016/j.msec.2012.08.011.
- [244] H. Zhang, R. Ming, G. Yang, Y. Li, Q. Li, H. Shao, Influence of alkali treatment on flax fiber for use as reinforcements in polylactide stereocomplex composites, *Polym Eng Sci*, 55 (2015) 2553–2558. doi:10.1002/pen.24147.
- [245] S.C. Her, C.Y. Lai, Dynamic behavior of nanocomposites reinforced with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), *Materials*, 6 (2013) 2274–2284. doi:10.3390/ma6062274.
- [246] B. Pan, B. Xing, Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes, *Environ Sci Technol*, 42 (2008) 9005–9013. doi:10.1021/es801777n.
- [247] A. O. Ifelebuegu, Removal of steroid hormones by activated carbon adsorption—Kinetic and thermodynamic studies, *J Environ Prot*, 3 (2012) 469–475. doi:10.4236/jep.2012.36057.
- [248] A.K. Kumar, S.V. Mohan, Endocrine disruptive synthetic estrogen (17 $\alpha$ -ethinylestradiol) removal from aqueous phase through batch and column sorption studies: Mechanistic and kinetic analysis, *Desalination*, 276 (2011) 66–74. doi:10.1016/j.desal.2011.03.022.
- [249] K.M. Lewis, R.D. Archer, pK a values of estrone, 17 $\beta$ -estradiol and 2-methoxyestrone, *Steroids*, 34 (1979) 485–499. doi:10.1016/S0039-128X(79)80011-2.
- [250] M. Clara, B. Strenn, E. Saracevic, N. Kreuzinger, Adsorption of bisphenol-A, 17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol to sewage sludge, *Chemosphere*, 56 (2004) 843–851. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.04.048.
- [251] L.A. Al-Khateeb, A.Y. Obaid, N.A. Asiri, M. Abdel Salam, Adsorption behavior of estrogenic compounds on carbon nanotubes from aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies, *J. Ind Eng Chem*, 20 (2014) 916–924. doi:10.1016/j.jiec.2013.06.023.
- [252] Z. Luo, H. Li, Y. Yang, H. Lin, Z. Yang, Adsorption of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol from aqueous solution onto a reduced graphene oxide-magnetic composite, *J Taiwan Inst Chem Eng*, 80 (2017) 797–804. doi:10.1016/j.jtice.2017.09.028.
- [253] L.h. Jiang, Y.g. Liu, G.m. Zeng, F.y. Xiao, X.j. Hu, X. Hu, H. Wang, T.t. Li, L. Zhou, X.f. Tan,

- Removal of 17 $\beta$ -estradiol by few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions: External influence and adsorption mechanism, *Chem Eng J* 284 (2016) 93–102. doi:10.1016/j.cej.2015.08.139.
- [254] M. Vukčević, B. Pejić, M. Lausević, I. Pajić-Lijaković, M. Kostić, Influence of chemically modified short hemp fiber structure on biosorption process of Zn<sup>2+</sup> ions from waste water, *Fibers Polym*, 15 (2014) 687–697. doi:10.1007/s12221-014-0687-9.
- [255] F. Sevim, O. Lacin, E.F. Ediz, F. Demir, Adsorption capacity, isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on adsorption behavior of malachite green onto natural red clay, *Environ Prog Sustainable Energy*, 40 (2021) e13471. doi:10.1002/ep.13471.
- [256] S. Zhong, S. Zhang, Y. Zhang, C. Li, Performance and mechanism of estrone (E1) and 17 $\beta$ -estradiol (17 $\beta$ -E2) removal from aqueous solution using hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) modified zeolites, *J Mater Sci Mater Electron*, 30 (2019) 20410–20419. doi:10.1007/s10854-019-02375-w.
- [257] L. Mita, M. Forte, A. Rossi, C. Adamo, S. Rossi, D.G. Mita, M. Guida, M. Portaccio, T. Godievargova, I. Yavour, M. Samir, M. Eldin, Removal of 17- $\alpha$  ethinylestradiol from water systems by adsorption on polyacrylonitrile beads: Isotherm and kinetics studies, *Peertechz J Environ Sci Toxicol*, 2 (2017) 048–058. doi:10.17352/aest.000012.
- [258] J.F. Honorio, M.T. Veit, P.Y.R. Suzaki, P.F. Coldebella, E.S. Rigobello, R.C.G. Tavares, Adsorption of natural hormones estrone, 17 $\beta$ -estradiol and estriol by rice husk: monocomponent and multicomponent kinetics and equilibrium, *Environ Technol*, 41 (2018) 1075–1092. doi:10.1080/09593330.2018.1521472.
- [259] A.P.C. Teixeira, A.D. Purceno, C.C.A. de Paula, J.C.C. da Silva, J.D. Ardisson, R.M. Lago, Efficient and versatile fibrous adsorbent based on magnetic amphiphilic composites of chrysotile/carbon nanostructures for the removal of ethinylestradiol, *J Hazard Mater*, 248–249 (2013) 295–302. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.01.014.
- [260] X. Tong, Y. Li, F. Zhang, X. Chen, Y. Zhao, B. Hu, X. Zhang, Adsorption of 17 $\beta$ -estradiol onto humic-mineral complexes and effects of temperature, pH, and bisphenol A on the adsorption process, *Environ Pollut*, 254 (2019) 112924. doi:10.1016/j.envpol.2019.07.092.
- [261] M.H. Zarghi, A. Roudbari, S. Jorfi, N. Jaafarzadeh, Removal of estrogen hormones (17 $\beta$ -estradiol and estrone) from aqueous solutions using rice husk silica, *Chem Biochem Eng Q*, 33 (2019) 281–293. doi:10.15255/CABEQ.2018.1542.
- [262] M. Tang, R. Jia, H. Kan, Z. Liu, S. Yang, L. Sun, Y. Yang, Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of dye from aqueous solution by propylene glycol adipate-modified cellulose aerogel, *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp*, 602 (2020) 125009. doi:10.1016/j.colsurfa.2020.125009.
- [263] M.A. Khan, S.w.Kim, R.A.K. Rao, R.A.I. Abou-Shanab, A. Bhatnagar, H. Song, B.H. Jeon, Adsorption studies of Dichloromethane on some commercially available GACs: Effect of kinetics, thermodynamics and competitive ion, *J Hazard Mater*, 178 (2010) 963–972. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.02.032
- [264] G.J. Maranata, N.O. Surya, A.N. Hasanah, Optimising factors affecting solid phase extraction performances of molecular imprinted polymer as recent sample preparation technique, *Heliyon*, 7 (2021) e05934. doi:10.1016/j.heliyon.2021.e05934.

- [265] C. Pacheco, R. Magalhães, M. Fonseca, P. Silveira, I. Brandão, Accidental intoxication by dichloromethane at work place: Clinical case and literature review, *J Acute Med*, 6 (2016) 43–45. doi:10.1016/j.jacme.2016.03.008.
- [266] C. Estevan, E. Vilanova, Ethyl acetate, in: P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology*, Elsevier, 2014: pp. 506–511.
- [267] N. Yang, Dichloromethane, in: P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology*, Elsevier, 2014: pp. 99–102.
- [268] K. Liao, M. Mei, H. Li, X. Huang, C. Wu, Multiple monolithic fiber solid-phase microextraction based on a polymeric ionic liquid with high-performance liquid chromatography for the determination of steroid sex hormones in water and urine, *J Sep Sci*, 39 (2016) 566–575. doi:10.1002/jssc.201501156.
- [269] E.M.L. Sousa, R.A.S. Dias, E.R. Sousa, N.M. Brito, A.S. Freitas, G.S. Silva, L.K. Silva, D.L.D. Lima, V.I. Esteves, G.S. Silva, Determination of three estrogens in environmental water samples using dispersive liquid-liquid microextraction by high-performance liquid chromatography and fluorescence detector, *Water Air Soil Pollut*, 231 (2020) 172. doi: 10.1007/s11270-020-04552-8.
- [270] A. Glineur, K. Nott, P. Carbonnelle, S. Ronkart, G. Purcaro, Development and validation of a method for determining estrogenic compounds in surface water at the ultra-trace level required by the EU Water Framework Directive Watch List, *J Chromatogr A*, 1624 (2020) 461242. doi:10.1016/j.chroma.2020.461242.
- [271] P. Hohenblum, O. Gans, W. Moche, S. Scharf, G. Lorbeer, Monitoring of selected estrogenic hormones and industrial chemicals in groundwaters and surface waters in Austria, *Sci Total Environ*, 333 (2004) 185–193. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.05.009.
- [272] E. Vulliet, L. Wiest, R. Baudot, M.F. Grenier-Loustalot, Multi-residue analysis of steroids at sub-ng/L levels in surface and ground-waters using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry, *J Chromatogr A*, 1210 (2008) 84–91. doi:10.1016/j.chroma.2008.09.034.
- [273] E.W. Peterson, L.A. Hanna, Estrogen reduction in a coupled wetland and ground water flow-through system, *Environ Earth Sci*, 75 (2016) 384. doi:10.1007/s12665-016-5259-4.
- [274] J. Kapelewska, U. Kotowska, K. Wiśniewska, Determination of personal care products and hormones in leachate and groundwater from Polish MSW landfills by ultrasound-assisted emulsification microextraction and GC-MS, *Environ Sci Pollut Res*, 23 (2016) 1642–1652. doi:10.1007/s11356-015-5359-9.
- [275] E. Pignotti, M. Farré, D. Barceló, E. Dinelli, Occurrence and distribution of six selected endocrine disrupting compounds in surface- and groundwaters of the Romagna area (North Italy), *Environ Sci Pollut Res*, 24 (2017) 21153–21167. doi:10.1007/s11356-017-9756-0.
- [276] B. Woźniak, A. Kłopot, I. Matraszek-Żuchowska, K. Sielska, J. Żmudzki, Determination of natural and synthetic oestrogens in surface water using gas chromatography-mass spectrometry, *Bull Vet Inst Pulawy*, 58 (2014) 603–611. doi:10.2478/bvip-2014-0093.
- [277] T. Hadibarata, R.A. Kristanti, M.A. Hossam, Occurrence of endocrine-disrupting chemicals (EDCs) in river water and sediment of the Mahakam River, *J Water Health*, 18 (2020) 38–47. doi:10.2166/wh.2019.100.
- [278] T.H. Nazifa, R.A. Kristanti, M. Ike, M. Kuroda, T. Hadibarata, Occurrence and distribution of

- estrogenic chemicals in river waters of Malaysia, *Toxicol Environ Health Sci*, 12 (2020) 65–74. doi:10.1007/s13530-020-00036-8.
- [279] K. Zhang, Y. Zhao, K. Fent, Occurrence and ecotoxicological effects of free, conjugated, and halogenated steroids including 17 $\alpha$ -hydroxypregnanolone and pregnanediol in Swiss wastewater and surface water, *Environ Sci Technol*, 51 (2017) 6498–6506. doi:10.1021/acs.est.7b01231.
- [280] V. Gabet-Giraud, C. Miège, J.M. Choubert, S.M. Ruel, M. Coquery, Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants, *Sci Total Environ*, 408 (2010) 4257–4269. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.05.023.
- [281] M. Česen, D. Heath, M. Krivec, J. Košmrlj, T. Kosjek, E. Heath, Seasonal and spatial variations in the occurrence, mass loadings and removal of compounds of emerging concern in the Slovene aqueous environment and environmental risk assessment, *Environ Pollut*, 242 (2018) 143–154. doi:10.1016/j.envpol.2018.06.052.
- [282] T. Yien Fang, S.M. Praveena, A.Z. Aris, S.N. Syed Ismail, I. Rasdi, Quantification of selected steroid hormones (17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethynylestradiol) in wastewater treatment plants in Klang Valley (Malaysia), *Chemosphere*, 215 (2019) 153–162. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.10.032.



**Објављени научни радови из докторске дисертације**

*Рад у врхунском међународном часопису – М 21*

1. Danijela Prokić, Marija Vukčević, Ana Kalijadis, Marina Maletić, Biljana Babić, Tatjana Đurkić, Removal of estrone, 17 $\beta$ -estradiol, and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol from water by adsorption onto chemically modified activated carbon cloths, *Fibers and Polymers*, 29 (2020) 2263–2274, <http://dx.doi.org/10.1007/s12221-020-9758-2>

2. Danijela Prokić, Marija Vukčević, Angelina Mitrović, Marina Maletić, Ana Kalijadis, Ivona Janković-Častvan, Tatjana Đurkić, Adsorption of estrone, 17 $\beta$ -estradiol, and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol from water onto modified multi-walled carbon nanotubes, carbon cryogel, and carbonized hydrothermal carbon, *Environmental Science and Pollution Research*, 29 (2022) 4431–4445, <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-021-15970-4>

## Биографија аутора

Данијела Прокић је рођена 26.6.1987. године у Лозници. Основну школу завршила је у Осечини, а средњу медицинску школу у Ваљеву. Биолошки факултет Универзитета у Београду, студијски програм Екологија и заштита животне средине, уписала је школске 2006/2007. године. Дипломирала је 2012. године са просечном оценом током студија 8,26.

Докторске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду уписала је школске 2015/2016. године на смеру Инжењерство заштите животне средине, под менторством др Татјане Ђуркић, редовног професора Технолошко-металуршког факултета. На докторским студијама успешно је положила све испите предвиђене планом и програмом докторских студија, као и завршни испит са просечном оценом 8,92. Од 2017. године запослена је у Иновационом центру Технолошко-металуршког факултета. У септембру 2017. године изабрана у звање истраживач приправник, а у јулу 2020. године у звање истраживач сарадник. Област научно-истраживачког рада Данијеле Прокић обухвата модификацију и карактеризацију угљеничних материјала, као и развој метода за уклањање и детекцију органских загађујућих материја из воде. Била је ангажована на пројекту Министарства науке, технолошког развоја и иновација Републике Србије под називом „Развој и примена метода и материјала за мониторинг нових загађујућих материја и тешких метала“ (евиденциони број ОI 172007) до 31.12.2019. године.

Члан је Српског хемијског друства.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Данијела Прокић

Број индекса 4033/2015

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Утицај модификације површине угљеничних материјала на њихова  
својства и адсорпцију одабраних естрогених хормона из воде

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

Потпис аутора

У Београду, 14.9.2023.



## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Данијела Прокић

Број индекса 4033/2015

Студијски програм Инжењерство заштите животне средине

Наслов рада Утицај модификације површине угљеничних материјала на њихова својства и адсорпцију одабраних естрогених хромона из воде

Ментор проф. др Татјана Ђуркић

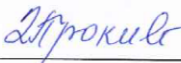
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

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

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

Потпис аутора

У Београду, 14.9.2023



## Изјава о коришћењу

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

Утицај модификације површине угљеничних материјала на њихова својства и адсорпцију одабраних естрогених хормона из воде

која је моје ауторско дело.

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


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

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

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

Потпис аутора

У Београду, 14.9.2023.

  
\_\_\_\_\_

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

## ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Утицај модификације површине угљеничних материјала на њихова својства и адсорпцију одабраних естрогених хормона из воде”, аутора Данијеле Прокић, констатујем да утврђено подударане текста износи 3%. Овај степен подударности последица је општих места и података, као што су стручни термини који се користе у области у коју спада дисертација, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

У Београду, 26.10.2023. године

Ментор



Др Татјана Ђуркић, редовни професор

Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет