УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Данијела З. Текић

Примена водених двофазних система са јонским течностима за уклањање органских загађујућих супстанци и регенерацију угљеничних адсорбенаса

докторска дисертација

Београд, 2025.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Danijela Z. Tekić

Application of aqueous biphasic systems with ionic liquids for the removal of organic pollutants and the regeneration of carbon adsorbents

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025.

Ментори:

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

_____

2. **др Ана Јоцић, научни сарадник**
Институт за нуклеарне науке „Винча“
Институт од националног значаја за Р. Србију,
Универзитет у Београду

_____

Комисија:

1. **др Немања Гаврилов, ванредни професор**
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

_____

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

_____

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

_____

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

_____

*Ова докторска дисертација израђена је у Лабораторији за физичку хемију Института за нуклеарне науке „Винча“ - Института од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду, под заједничким менторством **др Ане Јоцић**, научног сарадника Института за нуклеарне науке „Винча“ - Института од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду, и **др Маје Милојевић-Ракић**, ванредног професора Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду.*

Захвалница

*Највећу захвалност дугујем својој менторки **др Ани Јоцић** на несебичној подршци, стручном вођству и изузетној посвећености током израде ове дисертације. Њена аналитичност, креативност и инспиративан приступ били су ми кључни подстицаји за обликовање и успешну реализацију ове дисертације.*

*Од срца захваљујем својој менторки **др Маји Милојевић-Ракић** на дугогодишњој подршци и посвећености које ми пружа још од основних студија. Њена стручност и савети били су од непроцењивог значаја за мој професионални развој и усмеравање ка научном раду, а њене сугестије значајно су допринеле квалитету ове дисертације.*

*Велику захвалност изражавам члановима комисије за оцену докторске дисертације, **др Даници Бајук-Богдановић**, научном саветнику и **др Немањи Гаврилову** и **др Бојани Недић Васиљевић**, ванредним професорима Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду, на времену и конструктивним коментарима који су значајно допринели унапређењу овог рада. Посебну захвалност дугујем **др Александри Димитријевић**, вишем научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“ - Института од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду, на свим саветима и усмеравањима који су допринели мом професионалном развоју и напретку ове тезе.*

*Захваљујем се колегиницама из своје истраживачке групе **Јасмини Мушовић**, истраживачу сараднику, и **др Слађани Марић**, научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“ - Института од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду, на тимском раду, помоћи и подршци у реализацији експеримената.*

*Посебну захвалност желим да изразим и колегиницама, истраживачима сарадницима **др Марији Ковачевић, др Марији Симић**, **Дуњи Јовановић**, **Марији Вучковски**, и **Катарини Стојановић**, истраживачу приправнику Института за нуклеарне науке „Винча“ - Института од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду, чије је пријатељство, смех, дружење и охрабрујућа мотивација током свакодневног рада изузетно улепшало овај пут.*

*Посебну захвалност дугујем свом момку **Вељку**, чија ме дугогодишња подршка, посвећеност и вера у мене инспиришу и чине да сваки изазов делује лакше, а успеси значе много више. Такође се захваљујем својој најбољој другарици **Јовани**, на искреном пријатељству још од средњошколских дана и подршци у току овог процеса. Надам се да ћемо се ускоро заједно радовати нашим успесима – једна као доктор медицине, друга као доктор наука. На крају, своју најдубљу захвалност дугујем својим родитељима, **Мирјани** и **Зорану,** чија вера у мене, безусловна и непрестана подршка били су ми неизмерна снага током целог академског пута. Такође, посебно се захваљујем и својој баки **Машинки**, деки **Урошу** и баки **Стевки**.*

Ову дисертацију посвећујем свом драгом деки Славку, са сигурношћу да би био поносан на мене и моја достигнућа.

Данијела

Примена водених двофазних система са јонским течностима за уклањање органских загађујућих супстанци и регенерацију угљеничних адсорбенаса

Сажетак

Истраживање у оквиру ове докторске дисертације је усмерено на примену јонских течности у развоју алтернативних, одрживих и зелених технологија за третман отпадних вода у два правца. Први правац обухвата директно уклањање органских загађујућих супстанци из воде, док се други односи на регенерацију активног угља након његове употребе у процесу уклањања полутаната.

У првом делу дисертације испитане су могућности водених двофазних система са јонским течностима за уклањање органофосфатних пестицида малатиона, хлорпирифоса и азинфос-метила из воде. Одређени су фазни дијаграми течно–течне равнотеже и показано је да се при одабраним условима може остварити ефикасно издвајање пестицида у фазу богату јонском течношћу. Оптимизацијом параметара одабраног система са тетрабутилфосфонијум-салицилатом ([TBP][Sal]) постигнута је висока ефикасност уклањања која је достигла 100% за све наведене пестициде, а оптимизована метода је примењена и на реалном узорку отпадне воде за који је такође постигнуто комплетно уклањање свих пестицида. Поред тога, испитана је изолација хлорпирифоса из фазе богате јонском течношћу и стабилност система током више узастопних циклуса екстракције, чиме је потврђена поузданост методе. Због минималног губитка јонске течности у пречишћеној води, испитана је и њена цитотоксичност, при чему је показано да је безбедна за примену у концентрационом опсегу који одговара утврђеном губитку. На основу истражене методе предложен је и интегрисан процес пречишћавања воде воденим двофазним системом са [TBP][Sal].

Други део дисертације обухватао је испитивање регенерације активног угља засићеног синтетским бојама помоћу водених раствора јонских течности. Пре самог процеса регенерације, извршена је карактеризација активног угља како би се добио увид у његова површинска и структурна својства релевантна за процес адсорпције. Поред тога, испитани су и адсорпциони механизми кроз адсорпционе изотерме синтетских боја. Након тога, испитана је регенерација применом серије водених раствора различитих јонских течности, ради одабира најпогодније за даљу оптимизацију. За ту сврху је примењена методологија површине одговора за раствор са [TBP][Sal], која је омогућила анализу утицаја кључних параметара процеса и њихових интеракција. Оптимални услови довели су до постизања високе ефикасности регенерације – 99% за активни угаљ засићен брилијантно плавом и око 80% за активни угаљ засићен тартразином. Показано је да активни угаљ задржава значајан адсорпциони капацитет током више циклуса употребе. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (ФТИЦ) је потврдила постојање специфичних интеракција између јонских течности и површине угља, које утичу на адсорпционо понашање. Додатно, испитана је примена водених двофазних система за потенцијалну рециклажу употребљене јонске течности, чиме је омогућено њено концентровање, као и концентровање боја. На основу спроведеног истраживања предложен је интегрисани процес регенерације ислуженог активног угља применом воденог раствора [TBP][Sal].

На крају, упоређена су оба интегрисана процеса у којима се примењују јонске течности. Упоредна анализа показала је да обе методе пружају високу ефикасност, стабилност и могућност вишекратне употребе, што их чини погодним за развој интегрисаних и одрживих технологија за третман отпадних вода.

Кључне речи: јонске течности, водени двофазни системи, органофосфатни пестициди, синтетске боје, активни угаљ

Научна област: Физичка хемија

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

УДК број:

Application of aqueous biphasic systems with ionic liquids for the removal of organic pollutants and the regeneration of carbon adsorbents

Abstract

The research presented in this doctoral dissertation is focused on the application of ionic liquids in the development of alternative, sustainable, and green technologies for wastewater treatment. The first research direction involves the direct removal of organic pollutants from water, while the second focuses on the regeneration of activated carbon after its use in the pollutant removal process.

In the first part of the dissertation, aqueous biphasic systems with ionic liquids were investigated for the removal of organophosphate pesticides malathion, chlorpyrifos, and azinphos-methyl from water. Phase diagrams of liquid–liquid equilibria were determined, and it was demonstrated that under selected conditions efficient partitioning of the pesticides into the ionic liquid-rich phase can be achieved. Optimization of the parameters of the selected system with tetrabutylphosphonium-salicylate ([TBP][Sal]) resulted in high removal efficiency, reaching 100% for all tested pesticides, and the optimized method was also applied to a real wastewater sample, where complete removal of all pesticides was likewise achieved. In addition, the isolation of chlorpyrifos from the ionic liquid-rich phase and the stability of the system during multiple consecutive extraction cycles were investigated, confirming the reliability of the method. Due to the minimal loss of ionic liquid into the purified water, its cytotoxicity was examined, and it was shown to be safe for application in the concentration range corresponding to the established loss. Based on the studied method, an integrated water treatment process using the [TBP][Sal]-based aqueous biphasic system was proposed.

The second part of the dissertation addressed the regeneration of activated carbon saturated with synthetic dyes using aqueous solutions of ionic liquids. Prior to the regeneration process, the activated carbon was characterized in order to obtain insight into its surface and structural features relevant for adsorption. Furthermore, adsorption mechanisms were investigated through adsorption isotherms of synthetic dyes. Subsequently, regeneration using a series of aqueous solutions of different ionic liquids was tested to select the most suitable one for further optimization. For this purpose, response surface methodology was applied for the [TBP][Sal] solution, allowing analysis of the effects of key process parameters and their interactions. The optimized conditions resulted in high regeneration efficiency – 99% for activated carbon saturated with brilliant blue and about 80% for activated carbon saturated with tartrazine. It was shown that activated carbon retains a significant adsorption capacity over multiple reuse cycles. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the presence of specific interactions between the ionic liquids and the carbon surface, which influence adsorption behavior. In addition, the use of aqueous biphasic systems was explored for the potential recycling of the spent ionic liquid, enabling its concentration along with the concentration of dyes. Based on the conducted research, an integrated process for the regeneration of spent activated carbon using an aqueous [TBP][Sal] solution was proposed.

Finally, the two integrated processes employing ionic liquids were compared. The comparative analysis demonstrated that both methods provide high efficiency, stability, and reusability, making them suitable for the development of integrated and sustainable wastewater treatment technologies.

Keywords: ionic liquids, aqueous biphasic systems, organophosphate pesticides, synthetic dyes, activated carbon

Scientific field: Physical Chemistry

Specialized scientific fields: Physical Chemistry – Environmental Control and Protection; Physical Chemistry – Chemical Thermodynamics, Materials
UDK number:

Садржај

Увод ... 11
1. Теоријски увод ... 12
1.1. Органске загађујуће супстанце у водама ... 12
1.1.1. Органофосфатни пестициди ... 12
1.1.2. Синтетске боје ... 13
1.2. Методе уклањања органских загађујућих супстанци ... 14
1.3. Јонске течности ... 15
1.4. Водени двофазни системи са јонским течностима и солима ... 17
1.4.1. Фазни дијаграми ВДС-а са јонским течностима и солима ... 18
1.4.2. Параметри екстракције ... 20
1.4.3. Примена ВДС-а са јонским течностима и солима за уклањање ОЗС ... 20
1.5. Примена адсорпције са активним угљем за уклањање ОЗС ... 21
1.5.1. Регенерација активног угља ... 22
1.6. Методе оптимизације процеса у истраживањима ... 24
2. Циљ рада ... 26
3. Експериментални део ... 27
3.1. Материјали ... 27
3.1.1. Списак употребљених хемикалија ... 27
3.2. Методе ... 27
3.2.1. Синтеза јонских течности ... 27
3.2.2. Водени двофазни системи за уклањање органских загађујућих супстанци ... 29
3.2.2.1. Одређивање фазних дијаграма ... 29
3.2.2.2. Испитивање способности ВДС-а за екстракцију, оптимизација процеса и примена оптимизованог процеса на реалном узорку ... 30
3.2.2.3.1. Растворљивост хлорпирифоса у фази богатој [TBP][Sal] ... 32
3.2.2.3.2. Изолација хлорпирифоса из фазе богате [TBP][Sal] и његова регенерација ... 32
3.2.2.3.3. Испитивање цитотоксичности [TBP][Sal] ... 33
3.2.3. Регенерација активног угља засићеног органским загађујућим супстанцама ... 33
3.2.3.1. Карактеризација активног угља ... 33
3.2.3.2. Адсорпција синтетских боја на активном угљу ... 34
3.2.3.3. Регенерација ислуженог активног угља ... 35
3.2.3.3.1. Селекција јонских течности за регенерацију активног угља и поређење са конвенционалним растварачима ... 35
3.2.3.3.2. Оптимизација регенерације активног угља са одабраном јонском течношћу ... 36
3.2.3.3.3. Евалуација регенерације и одрживости процеса ... 36
4. Резултати и дискусија ... 38
4.1. Одређивање фазних дијаграма ВДС-а и утицај катјона и анјона јонске течности на њихово формирање ... 38

4.1.1. Селекција и процена водених двофазних система са јонским течностима за екстракцију органофосфатних пестицида ... 41
4.1.2. Оптимизација екстракције органофосфатних пестицида ... 44
4.1.2.1. Утицај температуре и pH вредности ... 44
4.1.2.2. Утицај дужине везне линије ... 45
4.1.2.3. Утицај запреминског односа фаза ... 46
4.1.3. Перформансе и одрживост оптимизованог ВДС-а за уклањање пестицида из реалног узорка отпадних вода ... 47
4.1.4. Интегрисани процес пречишћавања ОЗС из узорака воде употребом ВДС-а са јонском течношћу ... 49
4.2. Регенерација активног угља засићеног органским загађујућим супстанцама .. 50
4.2.1. Карактеризација активног угља ... 50
4.2.2. Адсорпција синтетских боја на активном угљу ... 53
4.2.2.1. Адсорпционе изотерме ... 53
4.2.2.2. ФТИЦ анализа интеракција синтетских боја и активног угља у току адсорпције ... 56
4.2.3. Регенерација активног угља засићеног синтетским бојама ... 57
4.2.3.1. Селекција и процена способности јонских течности за регенерацију активног угља ... 57
4.2.3.2. Оптимизација процеса регенерације активног угља коришћењем методе површине одговора ... 60
4.2.3.3. Процена поновне употребе активног угља и одрживост процеса адсорпције и регенерације ... 65
4.2.4. Поређење уклањања ОЗС применом технологије водених двофазних система са јонским течностима и технологије адсорпције са интегрисаном регенерацијом активног угља системима са јонским течностима ... 69
5. Закључак ... 71
6. Литература ... 75
7. Прилози ... 89
Прилог А. ФТИЦ карактеризација синтетисаних јонских течности ... 89
Прилог Б: Координате експерименталних тачака добијених у току одређивања фазних дијаграма система јонских течности и цитратног пуфера и параметри њиховог моделовања ... 100
Прилог В: Вредности коефицијената расподеле у току процене способности екстракције органофосфата са ВДС-има и процеса оптимизације ... 102
Прилог Г: Састави фаза свих испитаних водених двофазних система одређених помоћу везних линија ... 103
Прилог Д: Валидација метода за квантификовање органофосфатних пестицида и боја 104
Прилог Ђ: Хемијска својства испитаних органских загађујућих супстанци ... 106
Прилог Е: Карактеристике активног угља ... 108
Прилог Ж: Утицај почетне концентрације на ефикасност адсорпције ... 109
Прилог З: Изотерма за одређивање броја метиленско плавог ... 110
Прилог И: Дијагностички дијаграми праћени у току оптимизације процеса регенерације активног угља ... 111

Увод

Загађење водених ресурса хемијским супстанцама представља један од највећих еколошких изазова савременог доба, будући да озбиљно угрожава и здравље људи и стабилност екосистема [1]. Интензивна примена синтетичких једињења у индустрији и пољопривреди узроковала је високе концентрације ових једињења у животној средини, при чему оне често и премашују прописане безбедносне границе [2]. Једна од најистакнутијих класа органских загађујућих супстанци јесу органофосфатни пестициди, за које је доказано да могу изазвати озбиљне неуротоксичне ефекте [3]. С друге стране, синтетске боје, као класа органских загађујућих супстанци, повезују се са поремећајима хиперактивности, алергијским реакцијама и осталим дугорочним здравственим последицама [4]. Као резултат тога, бројна једињења су већ забрањена за употребу од стране Европске Комисије, док се за остала границе толеранције постепено снижавају. Наведена проблематика изискује развој адекватне технологије њиховог уклањања из водених ресурса.

Водени двофазни системи са јонским течностима у последњој деценији истражују се као ефикасна и еколошки прихватљива технологија за сепарацију загађујућих супстанци из воде [5,6]. Предности ове технологије су висока ефикасност, ниска токсичност и могућност рециклаже компоненти, чиме се смањује негативан утицај на околину и подстиче развој економски исплативих технологија. Међутим, ови системи су још увек у фази истраживања и не примењују се на већим скалама у индустрији. Са друге стране, адсорпција загађујућих супстанци на активном угљу је једна од најпримењиванијих метода за њихово уклањање из воде. Она се у индустријској примени истиче својом једноставношћу, ефикасношћу и применљивошћу на широк спектар загађујућих супстанци [7]. Њен главни недостатак је засићење адсорбенса, што доводи до потребе за честом заменом и отвара проблем акумулације и руковања отпадом. Због тога се у последње време интензивно проучавају различите стратегије регенерације адсорбенаса. До сада су то углавном биле примена традиционалних органских растварача или термичка регенерација, али услед високе токсичности и генерисања секундарног отпада, истакнута је потреба за новијим технологијама регенерације [8].

Стога, у овој докторској дисертацији истражена је примена јонских течности у третману вода загађених органским загађујућим супстанцама, и то кроз примену водених двофазних система као алтернативне методе уклањања, као и кроз развој стратегија регенерације активног угља коришћеног у адсорпцији, са циљем унапређења постојећих технологија уклањања загађујућих супстанци.

1. Теоријски увод

1.1. Органске загађујуће супстанце у водама

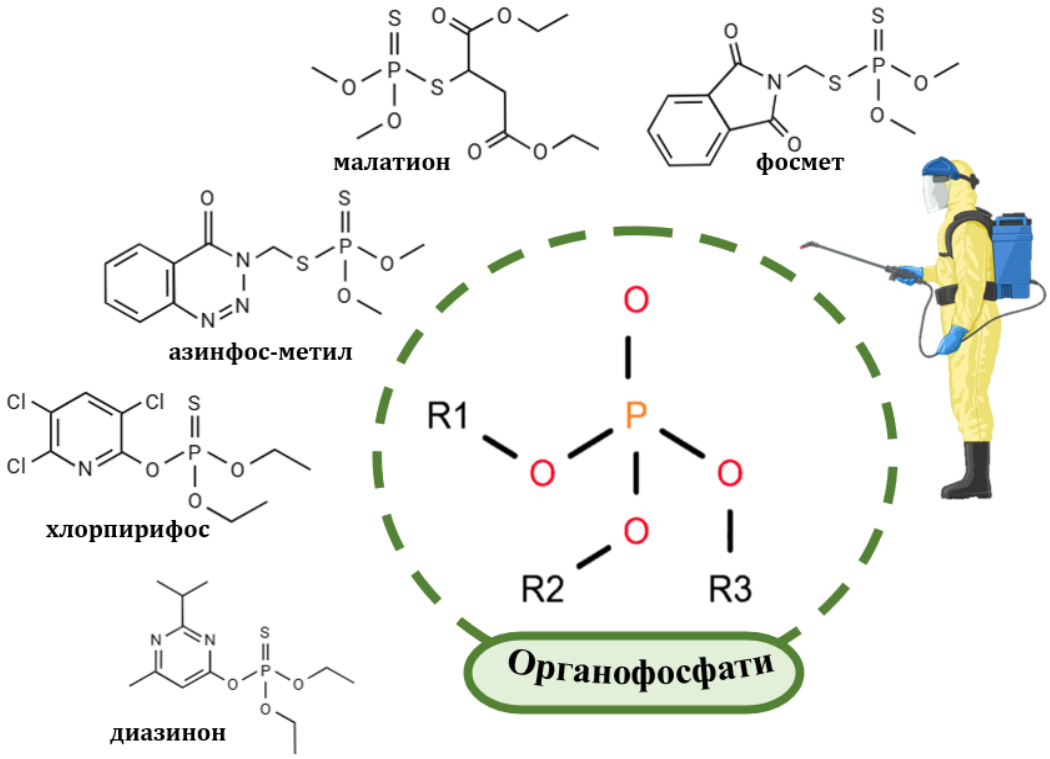
Присуство органских загађујућих супстанци (ОЗС), као што су пестициди, фармацеутици, синтетске боје и различита једињења која потичу из хемијске, текстилне, фармацеутске и пољопривредне индустрије, све је учесталије у воденим екосистемима [9–11]. Ове супстанце, познате као микрополутанти, често су перзистентне, биоакумулативне и токсичне, што представља озбиљан еколошки и здравствени ризик [12]. Њихово присуство у животној средини резултат је недовољно ефикасне обраде у стандардним постројењима за пречишћавање отпадних вода, кроз која често пролазе без адекватног уклањања [13,14]. Овај изазов захтева развој нових, ефикаснијих и еколошки прихватљивих технологија за уклањање ОЗС, које би могле бити интегрисане у постојеће системе третмана воде.

У складу са све већим притисцима на водене ресурсе и потребом за очувањем животне средине, управљање отпадним водама постаје кључни сегмент одрживог развоја. Као одговор на ове изазове, Европска комисија је 26. октобра 2022. године усвојила предлог ревидиране Директиве о третману градских отпадних вода [15]. Овим документом предвиђа се унапређење постојећих система путем смањења укупног загађења, оптимизације потрошње енергије, смањења емисија гасова стаклене баште и увођења строжих граничних вредности за азот, фосфор и микрополутанте. Посебан акценат стављен је и на побољшање мониторинга загађујућих супстанци у водама, што је од значаја за превенцију и благовремено реаговање на ризике по јавно здравље. Поред тога, директива подстиче прелазак ка циркуларној економији кроз промовисање поновне употребе воде и рекуперацију вредних ресурса.

1.1.1. Органофосфатни пестициди

Органофосфатни пестициди (ОФП) развијени су почетком 1950-их након открића високе токсичности тиохолин естара. Један од првих, амитон, синтетисан је 1952. године од стране Међународне конзорцијумске иницијативе (*International Consorcium Initiative – ICI*). Данас се више од 100 различитих ОФП користи у пољопривреди широм света, захваљујући њиховој ефикасности у борби против широког спектра штеточина. У ову групу пестицида убраја се велики број једињења, а међу најпознатијим представницима су хлорпирифос, диазинон и малатион (Слика 1) [16].

Иако су ОФП допринели повећању пољопривредне производње, њихова прекомерна и неадекватна употреба довела је до значајних еколошких и здравствених проблема. Бројне студије широм света показују присуство ОФП у воденим ресурсима, са забрињавајуће високим концентрацијама, при чему су најчешће детектовани хлорпирифос и диметоат [17–21]. Такође, утврђено је да конвенционални процеси третмана воде, попут хлорисања, доводе до формирања још токсичнијих деривата [22]. Осим еколошких импликација, постоји и забринутост у вези са потенцијалним утицајем хлорпирифоса на ментално здравље, будући да су неке студије указале на могућу повезаност између његове употребе и повећаног ризика од неуролошких поремећаја понашања, укључујући депресију и друге нежељене неуролошке ефекте [23–25]. Из тог разлога, употреба хлорпирифоса и хлорпирифос-метила је забрањена у ЕУ од јануара 2020. године због утврђене потенцијалне генотоксичности и неуротоксичности, при чему су све дозволе повучене, а максимални нивои остатака у храни смањени на најнижи могући ниво. Нове мере се односе и на увозне производе и примењују се од октобра 2020. године без додатног прелазног периода [26].



Слика 1. Општа формула ОФ једињења и хемијске структуре припадника ове групе.

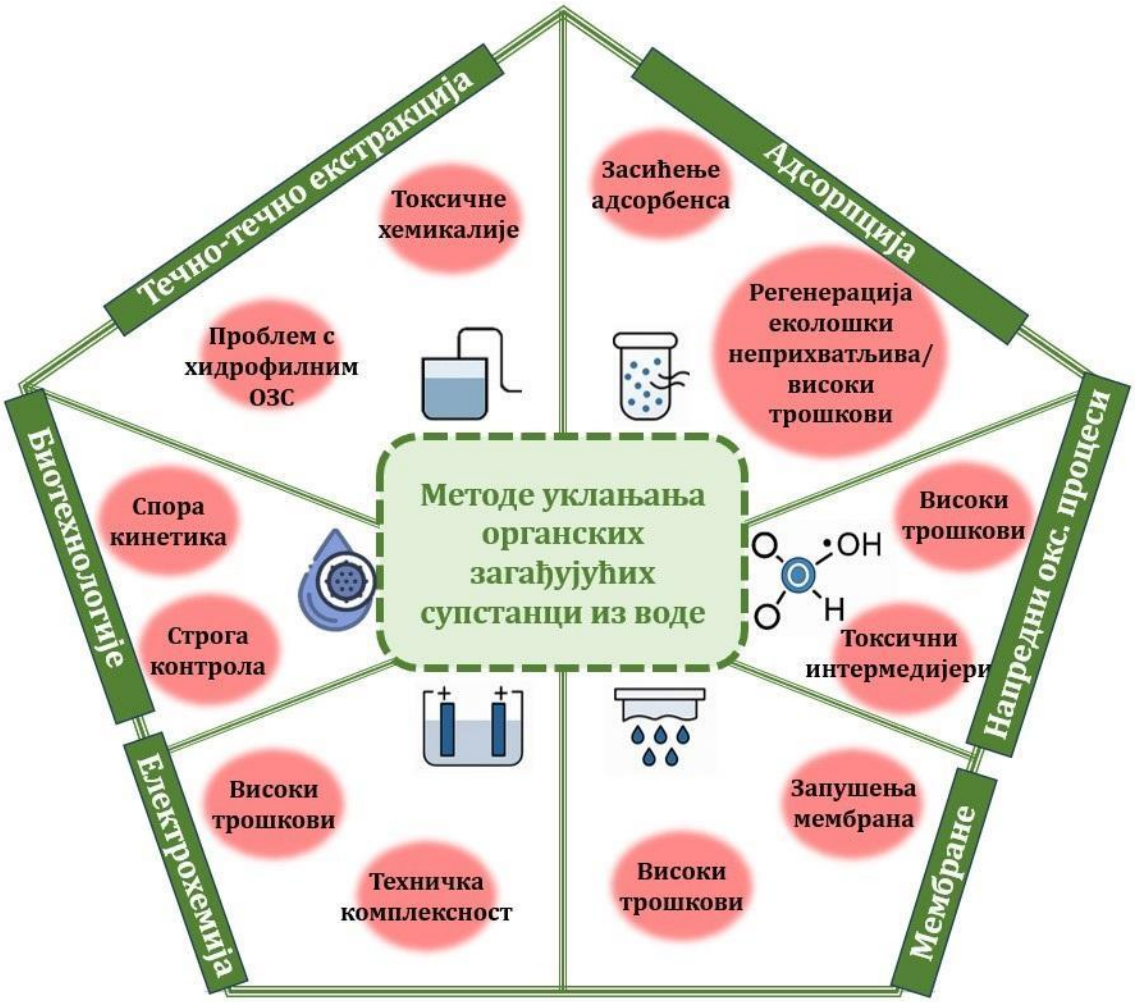
1.1.2. Синтетске боје

Синтетске боје су вештачки добијени органски молекули чију боју одређују функционалне групе одговорне за апсорпцију светлости у ултраљубичастој и видљивој области (УЉ-Вид) и настанак боје, зване хромофоре. Према наелектрисању, сврставају се у катјонске (базне), анјонске (киселе и реактивне) и нејонске [27]. Међу овим групама, анјонске боје су најшире примењене [28], како у прехрамбеној, тако и у фармацеутској и козметичкој индустрији, те представљају значајан еколошки и здравствени изазов. Процењује се да се годишње произведе и до 10^5 тона синтетских боја, при чему се скоро половина ове количине изгуби у току прераде и производње [29]. Доспевање ових загађујућих супстанци у воде путем индустријских отпадних токова, испирања из производа или непрописног одлагања доводи до трајног загађења [30,31]. Њихово присуство у површинским и подземним водама може значајно нарушити квалитет воде, утицати на фотосинтезу у воденим екосистемима и представљати ризик по људско здравље [32]. Нарочито су забрињавајући ефекти на дечју популацију, јер је доказано да изложеност на ниским, али свакодневним нивоима може имати последице у виду поремећаја понашања [33,34]. На пример, тартразин (E102, *Acid Yellow 23* – AY23), који се користи у пецивима, пићима, бомбонама, фармацеутским препаратима и козметици, деца уносе у великим количинама, које вишеструко премашују дозвољени дневни унос [35]. Поред ове боје, многе друге боје се такође свакодневно уносе, попут брилијантно плаве (E133, *Acid Blue 9* – AB9), присутне у газираним пићима, сладоледима, слаткишима, фармацеутским сирупима и козметици. Иако се сматра релативно безбедном, одређена истраживања показују да она може изазвати алергијске реакције, гастроинтестиналне сметње и потенцијалне неуротоксичне ефекте, посебно код деце [36].

Узимајући у обзир њихову широку примену, стабилност и способност да контаминирају водене токове, као и доказане ризике по здравље деце, потребно је развијати ефикасне стратегије за њихово уклањање из отпадних вода и умањити утицај на људско здравље и екосистеме.

1.2. Методе уклањања органских загађујућих супстанци

Уклањање ОЗС из воде компликује њихова хемијска стабилност и биоакумулативни потенцијал. До данас је истражен велики број метода за ову намену (Слика 2). Једна од најстаријих, али и даље актуелних метода је течно-течна екстракција, која се ослања на пренос загађујуће супстанце из водене у органску фазу на основу различитих растворљивости и афинитета према фазама. Иако се ова техника широко користи у аналитичкој хемији и лабораторијским условима, њена примена на већим скалама је ограничена услед потребе за токсичним и испарљивим органским растварачима, као и релативно слабе ефикасности у екстракцији поларних и хидрофилних једињења [37,38].



Слика 2. Најчешће истражене методе уклањања ОЗС из воде у литератури и њихова ограничења.

Други приступ који добија све већу пажњу у третману ОЗС је адсорпција, посебно због своје једноставности и ефикасности [7]. Материјали попут активног угља, зеолита и биомасе третиране киселинама или базама показују способност да везују разноврсне органске молекуле [39]. Активни угаљ се издваја међу наведеним адсорбенсима, као

најпримењиванији у третману индустријих отпадних вода широм света [40,41]. Међутим, иако адсорпција на активном угљу омогућава високу стопу уклањања ОЗС, њен главни недостатак је ограничен капацитет адсорбенса и потреба за заменом након засићења или регенерацијом [8]. Термичка регенерација је најчешће коришћена метода регенерације због своје ефикасности, али је енергетски захтевна и праћена губитком масе угља, док електрохемијска регенерација нуди мању потрошњу енергије и висок степен обнављања адсорпционог капацитета, али је технички комплексна и скупа. Хемијска регенерација представља једноставну опцију са станишта технике, али се често ослања на токсичне растваваче и генерише нови опасни отпад [42–44]. Ниједна од поменутих метода не пружа идеално решење са економског аспекта и аспекта заштитне животне средине.

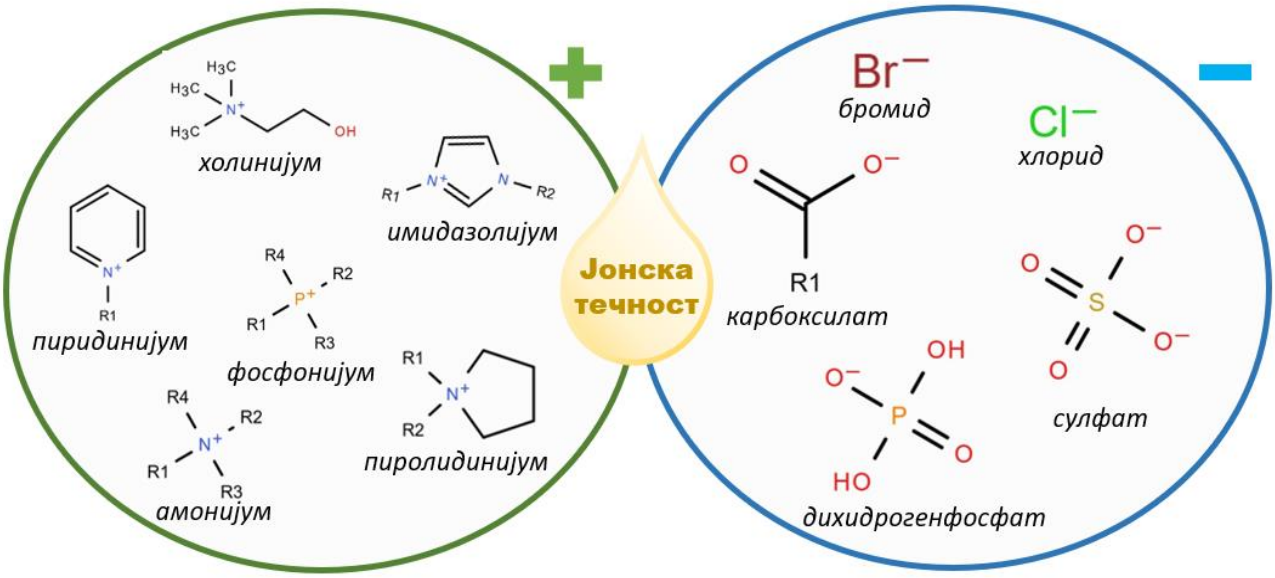
Поред наведених метода за уклањање ОЗС, напредни оксидациони процеси, попут фотокатализе и озонизације, ефикасно разграђују различите загађујуће супстанце путем реактивних радикала. Ипак, њихова примена је ограничена због велике енергетске потрошње и ризика од стварања токсичних интермедијера [45,46]. Поред њих, мембранске технологије као што су нанофилтрација и реверзна осмоза ефикасно уклањају ОЗС физичком сепарацијом, али се често сусрећу са проблемима запушења мембрана и високим трошковима одржавања [47]. Биотехнологија за пречишћавање воде омогућава ефикасну и еколошки прихватљиву разградњу ОЗС уз ниске трошкове, али је ограничена спором кинетиком, осетљивошћу микроорганизама и потребом за пажљивом контролом услова [48].

Може се закључити да упркос бројним доступним методама, ниједна не пружа идеално решење, услед постојећих ограничења. Због тога се тежи интеграцији различитих приступа, као и ка развоју еколошки прихватљивих, енергетски ефикасних и технолошки одрживих решења уз употребу компоненти које би то могле да омогуће. У развоју поменутих, али и других метода које би се потенцијално примењивале на индустријској скали, значајно место заузимају јонске течности.

1.3. Јонске течности

Прва јонска течност (ЈТ), етиламонијум-нитрат, синтетисана је 1914. године [49], али је интересовање за ову класу једињења нагло порасло тек у последњим деценијама, услед њиховог великог потенцијала у областима као што су екстракција, сепарација, катализа, сензори и електрохемијски уређаји. Јонске течности представљају јонска једињења, која за разлику од класичних неорганских соли, имају знатно нижу температуру топљења, па су најчешће у течном стању на собној температури [50]. Ово јединствено својство проистиче из структурних својстава катјона и анјона који чине ЈТ, као што су ниска симетрија и делокализација наелектрисања, што доводи до слабијих међумолекулских интеракција у поређењу са класичним јонским једињењима која су у чврстом стању на истим температурама [51].

Јонске течности могу бити синтетисане комбиновањем различитих катјона и анјона, што омогућава фину контролу и подешавање њихових физичко-хемијских својстава у складу са захтевима конкретне примене [52]. Процењује се да је могуће добити преко милион различитих комбинација ЈТ-и, услед чега се ова једињења сматрају дизајнерским растварачима. Најзаступљенији катјони укључују имидазолијум, пиридинијум, алкиламонијум и холинијум, док се као анјони користе и неоргански и органски јони (Слика 3) [53]. Услед велике разноврсности, не постоји универзалан модел који би објаснио понашање читаве класе ових једињења. Варијабилност ових једињења отвара простор за интензивна истраживања великог броја могућих примена [53].



Слика 3. Структура катјона и анјона ЈТ-и доминантно пронађених у литератури.

Јонске течности поседују низ јединствених физичкохемијских својстава које их издвајају од традиционалних растварача и чине веома перспективним супстанцама у различитим областима хемије и инжењерства. Једно од кључних својстава ЈТ-и је **веома низак напон паре, услед чега су практично неиспарљиве**. Ово својство их чини еколошки прихватљивијим и економичним, посебно у контексту зелене хемије, јер се губици испаравањем и ризик од испуштања у атмосферу своде на минимум [53]. Са аспекта електричне равнотеже, ЈТ-и представљају уравнотежене, електронеутралне системе. Њихова јонска природа узрокује **добру електричну проводљивост**, посебно при вишим температурама и у системима са мање вискозним јонским паровима. Стога, у воденим срединама, ЈТ-и могу бити подложне дисоцијацији на своје конституентне јоне, при чему степен дисоцијације зависи од неколико фактора: температуре, концентрације ЈТ, као и дужине алкилног ланца катјона, која утиче на стабилност и хидрофобни карактер јонске структуре [54]. Захваљујући снажним Кулоновим интеракцијама између јона, ЈТ-и показују изразито **високу поларност**, која је често упоредива са поларнијим растварачима као што су ацетонитрил и алкохоли [55]. Поларност и растворљивост зависе од величине и природе анјона, при чему хидрофилност ЈТ-и зависи пре свега од типа анјона, док је утицај катјона секундаран [54]. Сматра се да су ЈТ-и **термостабилне**, те да се могу примењивати у широком температурском интервалу, али је у последњим истраживањима показано да ипак показују ограничење у том погледу, посебно у случају имидазолијумских и пиридинијумских ЈТ-и [56]. Истакнуто је да чак и структурно сличне ЈТ-и могу имати веома различите термалне и електрохемијске особине, што додатно указује на доминантан утицај анјона на укупна својства ЈТ-и [57].

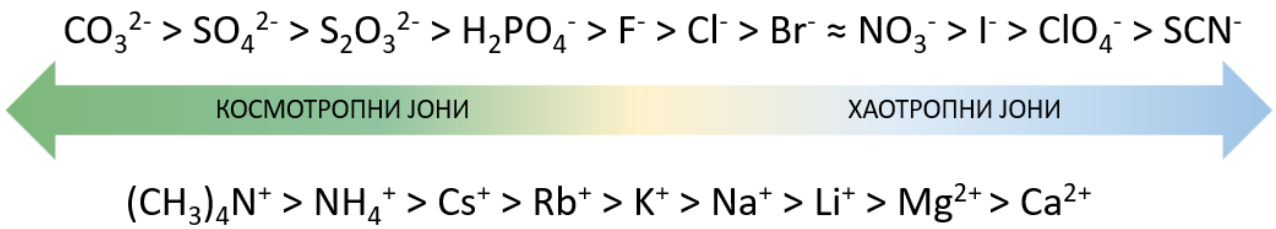
Упркос њиховом потенцијалу за различите примене, мора се водити рачуна и о токсиколошким аспектима. У литератури је посебно истакнут утицај катјона ЈТ-и на њену целокупну токсичност, док се утицај анјона показао као мање значајан [58]. Истраживања су показала да су холинијумске ЈТ-и најмање токсичне, док хидрофобне ЈТ-и, попут имидазолијумских и пиридинијумских деривата, испољавају већу токсичност услед интеракције са ћелијским мембранама [59,60]. Дужина алкил ланца такође утиче на токсичност, те је показано да ЈТ-и са алкил ланцима дужим од 10 атома угљеника испољавају високу токсичност [61].

Иако је интересовање за примену ЈТ-и у бројним процесима, а посебно екстракцији и сепарацији, све веће, њихова шира примена је и даље ограничена услед малог броја ових једињења која су комерцијално доступна. Због тога се у истраживањима често прибегава синтези нових ЈТ-и прилагођених конкретним потребама, што потенцијално узрокује високе трошкове. Овај изазов је делимично ублажен увођењем водених двофазних система (ВДС-а), у којима јонске течности играју кључну улогу као компонента за раздвајање. Применом ВДС-а, уместо чистих ЈТ-и, знатно се смањује количина потребне ЈТ-и, што доноси како економске, тако и еколошке предности. Поред тога, ВДС-и се одликују нижом вискозношћу, побољшаним преносом масе, већом ефикасношћу и селективношћу у процесима екстракције у односу на чисте ЈТ, чиме се и смањује потреба за енергетским улагањима [62].

1.4. Водени двофазни системи са јонским течностима и солима

Јонске течности, у зависности од своје структуре, показују различит степен растворљивости у води. Та растворљивост се може значајно изменити под утицајем различитих фактора, као што су температура и присуство додатних компоненти у раствору. Додавањем неорганских соли, шећера, мањих органских једињења или сличних супстанци, растворљивост ЈТ-и често опада до мере да долази до њиховог исољавања из воденог раствора [63]. Ова појава произилази из израженог афинитета соли и других високо поларних компоненти ка молекулима воде, што се огледа кроз моларну Гибсову енергију хидратације. На тај начин се смањује број расположивих молекула воде за хидратацију јонских течности, што доводи до њиховог издвајања у засебну фазу и формирања троокомпонентних ВДС-а.

Способност исољавања неорганских соли различитих катјона и анјона приказан је у Хофмајстеровој серији (Слика 4), која представља емпиријски низ који описује утицај различитих јона на структуру хидратационог омотача [64,65]. У серији, јони се распоређују од космотропних, који уређују структуру воде, јер повећавају интеракције између ових молекула, граде јаче водоничне везе и доводе до смањења хидратације ЈТ-и, до хаотропних који нарушавају структуру воде и граде слабије водоничне везе [66]. Због тога избор соли у складу са Хофмајстеровом серијом има пресудан значај за ефикасну примену ових система у екстракцији, пречишћавању и одвајању различитих компоненти.



Слика 4. Визуелни приказ Хофмајстерове серије катјона и анјона соли [64,65].

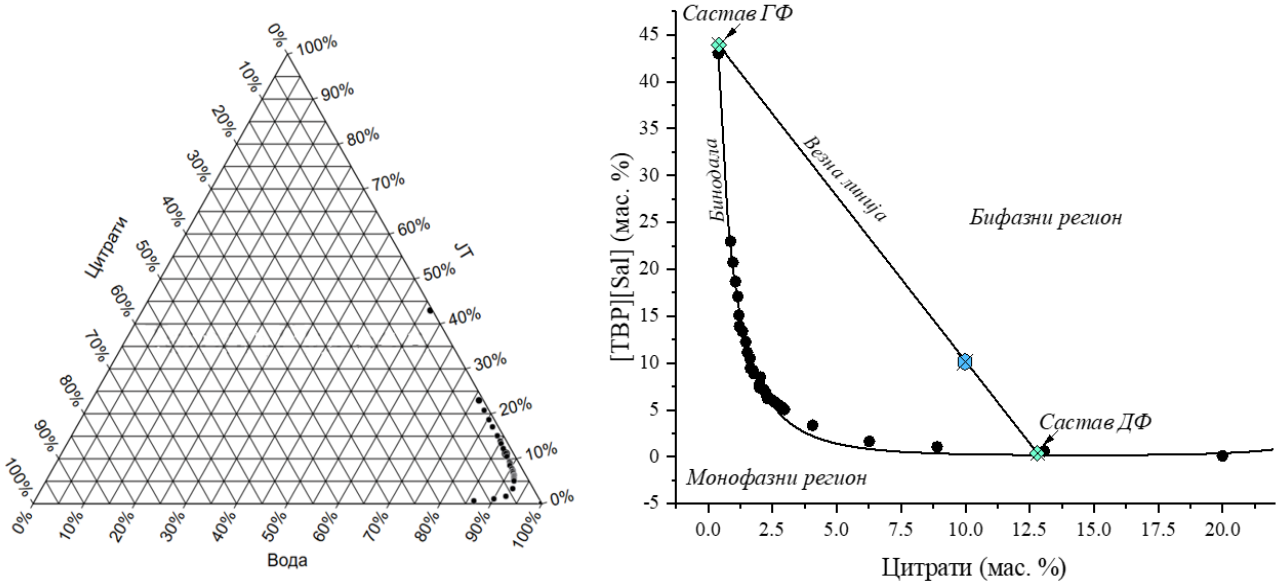
Поред типа соли, за способност формирања ВДС-а значајна је природа ЈТ-и, прецизније степен хидрофобности, који зависи од структуре јона, пре свега од дужине и разгранатости алкил ланаца у катјонима, као и од природе анјона. Дужи алкил ланци значајно повећавају неполарни карактер катјона, чиме се умањује њихова растворљивост у води и појачава тенденција ка самоасоцијацији и исољавању [67]. Са друге стране, анјони са слабијом способношћу хидратације доприносе већој хидрофобности система у поређењу са снажно хидратизованим анјонима као што су хлоридни или ацетатни [68].

Поред електростатичких интеракција, за формирање ВДС-а важну улогу имају и ван дер Валсове силе и ефекти π–π интеракција код ароматичних јонских течности. Повећана хидрофобност ЈТ-и омогућава ефикасније раздвајање фаза, минимизира количину компоненти за формирање ВДС-а и међусобну контаминацију фаза, чиме се побољшава и селективност у екстракционим процесима. Међутим, одабиром хидрофобнијих ЈТ-и ризикује се повећана токсичност, тако да је потребно пронаћи баланс између економског аспекта, тј. употребе мањих количина ове компоненте система и нешкодљивости по животну средину [49].

У поређењу са класичним методама екстракције које често захтевају употребу великих количина токсичних, испарљивих и запаљивих органских растварача, што доводи до високих трошкова, дуготрајних процедура и значајног еколошког загађења, ВДС-и представљају мање штетно и дуготрајније решење. Ови системи се у највећој мери састоје од воде, а дизајнирањем процеса тако да преостале две компоненте буду компатибилне са животном средином, методе екстракције са оваквим системима су у складу са принципима зелене хемије [60]. Поред тога, могућност регенерације и поновне употребе компонената, чине екстракцију са ВДС-има перспективном методом у области третмана различитих врста отпада и отпадних вода [69,70].

1.4.1. Фазни дијаграми ВДС-а са јонским течностима и солима

Водени двофазни системи представљају трокомпонентне системе, где се укупна количина три компоненте (нпр. јонска течност, со и вода) изражава најчешће преко њихових масених процената. Фазни дијаграм оваквих система се често приказује у облику једнакостраничног троугла (Слика 5), јер је збир растојања од било које тачке унутар троугла до његове три стране увек једнак 1 (100%). На тај начин се лако може одредити однос компоненти у свакој тачки дијаграма. Свака ивица троугла представља двокомпонентни систем у коме је једна од компоненти одсутна, док унутрашње тачке представљају различите односе све три компоненте [71].



Слика 5. Примери фазних дијаграма система са [TBP][Sal] и цитратном соли у обе врсте приказа. Ознака ГФ представља горњу, а ДФ доњу фазу ВДС-а.

Међутим, због једноставности приказа, у многим случајевима удео воде се не приказује експлицитно, те се на тај начин терцијарни дијаграми своде на

дводимензионалне пројекције које прате само однос компоненти од интереса (нпр. ЈТ и со), што омогућава лакше тумачење фазног понашања и састава система, те овакав фазни дијаграм представља основни алат за разумевање фазног раздвајања и понашања компоненти у систему. Кључни елемент дијаграма је бинодална крива, која раздваја монофазну област од области у којој долази до формирања две одвојене течне фазе. Тачке бинодале се експериментално одређују на више начина - најчешће титрацијом до тачке замућења, при чему се једна компонента додаје другој све док не дође до појаве замућења као знака фазног раздвајања, или *batch cloud point* методом, где се припрема већи број узорака различитог састава и прати појава замућења након мешања и термостатирања [72]. Замућење се може пратити визуелно, или неким аналитичким методама попут оптичке рефрактометрије, за прецизније одређивање [73]. Добијене експерименталне тачке могу се моделовати на различите начине, а један од најчешћих јесте коришћењем Мерчукове једначине [74]:

$$Y = A \cdot e^{(B\,x^{0,5} - C\,x^3)} \tag{1}$$

Поред бинодале, значајан параметар фазних дијаграма јесте и везна линија (ВЛ) (Слика 5), јер повезује саставе горње и доње фазе система одређеног иницијалног састава (⊗) које се налазе у равнотежи. Састав појединачних фаза ВДС-а има кључну улогу у примени ових система, посебно у разумевању механизама раздвајања и ефикасности екстракције циљаних супстанци. Експериментално одређивање ВЛ и састава фаза ВДС-а може се остварити гравиметријским приступом, кроз прецизно мерење маса раздвојених фаза, у комбинацији са Мерчуковом или сличним емпиријским једначинама [74], при чему се на овај начин одређују нагиб и одсечак праве која спаја тачке састава горње и доње фазе ВДС-а. За ову сврху примењује се решавање система од 4 једначине:

$$Y_{\text{JT}} = A \cdot \mathrm{e}^{\left[\left(B X_{\text{JT}}^{0,5}\right) - \left(C X_{\text{JT}}^{3}\right)\right]} \tag{2}$$

$$Y_{\text{co}} = A \cdot \mathrm{e}^{\left[\left(B X_{\text{co}}^{0,5}\right) - \left(C X_{\text{co}}^{3}\right)\right]} \tag{3}$$

$$Y_{\text{JT}} = \left(\frac{Y_{\text{смеше}}}{\alpha}\right) - \left(\frac{(1-\alpha)}{\alpha}\right) Y_{\text{co}} \tag{4}$$

$$X_{\text{JT}} = \left(\frac{X_{\text{смеше}}}{\alpha}\right) - \left(\frac{(1-\alpha)}{\alpha}\right) X_{\text{co}} \tag{5}$$

где су A, B и C параметри Мерчукове једначине, Y масени удео јонске течности, X масени удео соли, а индекси $_{\text{JT}}$, $_{\text{co}}$ и $_{\text{смеше}}$ означавају фазу богату јонском течношћу, фазу богату соли и целокупну смешу редом, док α означава однос маса горње фазе и целокупне смеше. Познавајући наведене параметре може се израчунати и дужина везне линије (ДВЛ), према следећој једначини:

$$\text{ДВЛ} = \sqrt{(X_{JT} - X_{co})^2 + (Y_{JT} - Y_{co})^2} \tag{6}$$

Овај параметар пружа важан увид у степен раздвајања компонената између фаза - дужа линија указује на мању контаминацију једне фазе компонентама друге, што је пожељно у процесима екстракције. Са друге стране, сви системи који се налазе на истој везној линији имају идентичан састав појединачних фаза, али различите укупне саставе, што омогућава испитивање утицаја иницијалне формулације система на фазно понашање без промене равнотежних услова. Овим приступом могуће је смањити

количину употребљених компоненти, што доводи до умањења трошкова, при чему теоријска ефикасност система остаје очувана [50,75]. Важно је напоменути и да уколико тачке на граници монофазне и бифазне области није могуће моделовати Мерчуковом једначином, најчешће се аналитичким методама, као што су јонска хроматографија, течна хроматографија под високим притиском, УЉ-Вид спектроскопија и друге, одређују концентрације компонената у свакој фази [76].

1.4.2. Параметри екстракције

При процени ефикасности екстракције у воденим двофазним системима, кључни параметри су **коефицијент расподеле (К)** и **ефикасност екстракције (ЕЕ)** [77,78].

Коефицијент расподеле (К) представља однос концентрације циљне компоненте у једној фази у односу на другу, а израчунава се на следећи начин:

$$\text{К} = \frac{C_{\text{горња}}}{C_{\text{доња}}} \tag{7}$$

где су $C_{\text{горња}}$ и $C_{\text{доња}}$ концентрације анализиране супстанце у горњој и доњој фази.

У литератури се често користи логаритамска вредност К, тј. logK, ради лакше интерпретације и поређења резултата. Вредност logK > 0 указује на преференцијалну расподелу супстанце у горњој фази, док logK < 0 сугерише да се компонента пре свега задржава у доњој фази. Вредност logK ≈ 0 указује на приближно једнаку расподелу између две фазе.

Ефикасност екстракције (ЕЕ) дефинише се као проценат укупне количине циљне супстанце која се налази у једној од фаза, у односу на укупну количину у систему. За водене двофазне системе са јонским течностима углавном се врши промоција миграције циљаног аналита у фазу богату јонском течношћу (најчешће горњу фазу), те се ефикасност екстракције израчунава према следећој једначини:

$$\text{ЕЕ} = \frac{C_{\text{горња}} \cdot V_{\text{горња}}}{C_{\text{горња}} \cdot V_{\text{горња}} + C_{\text{доња}} \cdot V_{\text{доња}}} \cdot 100\% \tag{8}$$

где су $C_{\text{горња}}$ и $C_{\text{доња}}$ концентрације анализиране супстанце у горњој и доњој фази, а $V_{\text{горња}}$ и $V_{\text{доња}}$ запремине горње и доње фазе ВДС-а редом.

Наведени параметри екстракције омогућавају квантификацију селективности и ефикасности екстракције, као и поређење различитих система и експерименталних услова.

1.4.3. Примена ВДС-а са јонским течностима и солима за уклањање ОЗС

ВДС-и са јонским течностима су релативно недавно почели да се испитују као потенцијални системи за уклањање ОЗС из отпадних вода, због чега је у литератури доступан ограничен број радова. Досадашња истраживања углавном су усмерена на уклањање пестицида и боја [79].

Dong и сарадници [80] упоредили су две методе екстракције биљних регулатора раста и хербицида (2,4-дихлорфенокси сирћетну киселину и бенсулфурон) из седимента користећи ВДС-е са имидазолијумским јонским течностима: класичну и микроталасно асистирану. Као јонска течност одабрана је 1-бутил-3-метилимидазолијум-

тетрафлуороборат због погодне вискозности и површинске активности, док је K_2HPO_4 коришћен као исољавајући агенс. Оптимална pH била је 7, док температура није имала значајан утицај на раздвајање. Класична метода дала је ефикасност екстракције већу од 95% за све испитиване молекуле, док је микроталасно асистирана екстракција показала нешто ниже вредности (>83%), посебно за бенсулфурон услед његове делимичне разградње. Имидазолијумске ЈТ-и, а поред њих и пиридинијумске, испитане су за сврху екстракције различитих пестицида (имидаклоприда, ацетамиприда, симазина, линурона и тебуфенозида) и у раду Димитријевић и сарадника [81]. Показано је да је поларност пестицида кључна за ефикасност екстракције, а као најефикаснији систем издвојио се 1-бутил-3-етилимидазолијум-дицијанамид са K_2CO_3.

Moscoso и сарадници [82] су испитали екстракцију органохлорног пестицида пентахлорофенола из отпадних вода применом ВДС-а са различитим ЈТ-има у комбинацији са K_2HPO_4. Најбољи резултати постигнути су употребом фосфонијумске ЈТ-и (трибутил(метил)фосфонијум-метилсулфат), при чему је остварена ефикасност екстракције од 99% и коефицијент расподеле 1140, што указује на значајан потенцијал ове класе јонских течности у уклањању пестицида. Потенцијал јонских течности за уклањање органохлорних пестицида потврђен је и *COSMO-RS (Conductor-like Screening Model for Real Solvents)* моделом, којим је анализирано 165 ЈТ-и [83]. Најбољу селективност показао је 1,3-диметил-имидазолијум-хлорид, док је 2-хидроксиетил-триметиламонијум-хлорид имао највећи капацитет, при чему су јонске течности са хетероатомским или халогеним анјонима, као и хидрофобне фосфонијумске јонске течности, показали најповољнија својства.

У претходно поменутим радовима, испитивани пестициди су мигрирали у фазе богате јонским течностима, најчешће услед високе хидрофобности пестицида, па самим тим и веће тенденције ка тој фази у односу на фазу богату соли. Међутим, код екстракције боја њихова расподела између фаза ВДС-а углавном зависи од типа система, јер већина боја садржи јонизабилне групе које утичу на њихову миграцију. У раду Ferreira и сарадника [84], коришћењем ВДС-а са 1-етил-3-метилпиридинијум-перфлуоробутансулфонатом ($[C_2MPY][C_4F_9SO_3]$) и шећером, све испитане боје (E102, E142, E124), су мигрирале у фазу која је била богата шећером, при чему је ефикасност екстракције достигла 94%, осим брилијантно плаве (AB9, E133) која је у највећој мери мигрирала у фазу богату јонском течношћу, са ефикасношћу екстракције од 62%. У раду Sha и сарадника [85], применом ВДС-а са 1-бутил-3-метилимидазолијум-бромидом ($[C_4MIM][Br]$) и K_2HPO_4, постигнута је још ефикаснија екстракција за боју E102 (99%) при чему је овога пута ова боја мигрирала у фазу богату ЈТ-и.

Наведена истраживања сугеришу да су ВДС-и са јонским течностима изузетно ефикасни системи за уклањање различитих органских загађујућих супстанци, што указује на њихов потенцијал за примену у третману отпадних вода. Релативно мањи број радова посвећених овој теми, посебно за уклањање пестицида, отвара простор за истраживања метода заснованих на ВДС-има, што би обезбедило сагледавање могућности и ограничења ових система за потенцијалну примену и у реалним условима.

1.5. Примена адсорпције са активним угљем за уклањање ОЗС

Адсорпција представља процес повећавања концентрације појединих молекула, јона или атома (адсорбата) из течне или гасовите фазе на површини чврстог материјала (адсорбенса). Овај процес игра кључну улогу у пречишћавању отпадних вода, ваздуха и у многим индустријским применама, омогућавајући ефикасно уклањање загађујућих супстанци чак и при ниским концентрацијама. Механизам адсорпције може бити

физичке или хемијске природе, у зависности од природе интеракција између адсорбенса и адсорбоване врсте [86,87].

Физичка адсорпција (физисорпција) укључује релативно слабе ван дер Валсове силе и карактерише се ниским енталпијама адсорпције, реверзибилним процесом и могућношћу формирања вишеслојних структура. Пошто не долази до промене структуре адсорбованих врста, овај тип адсорпције је посебно погодан за привремено задржавање супстанци које се могу касније лако десорбовати. С друге стране, хемијска адсорпција (хемисорпција) подразумева формирање јаких ковалентних или јонских веза између адсорбенса и адсорбоване супстанце. Овај процес је обично енергетски интензивнији, често је специфичан за одређене врсте и резултује стварањем монослоја на површини адсорбенса. Хемисорпција је нереверзибилна или тешко реверзибилна, што има значајне импликације за регенерацију адсорбенса [88–90].

Параметри адсорпције, као што су адсорпциони капацитет и ефикасност адсорпције, представљају основне показатеље перформанси адсорбенса. Адсорпциони капацитет (q) изражава количину загађујуће супстанце која се задржава по јединици масе адсорбенса и директно одражава способност материјала да уклони циљане молекуле из водене средине. Са друге стране, ефикасност адсорпције показује проценат уклоњене загађујуће супстанце у односу на почетну концентрацију, чиме се добија јасна слика о практичној делотворности адсорпционог процеса. Заједничким разматрањем ова два параметра могуће је оценити потенцијал адсорбенса у реалним условима примене, као и оптимизовати услове процеса у циљу постизања максималне искоришћености и ефикасне регенерације [91,92].

Међу бројним доступним адсорбенсима, активни угаљ представља један од најчешће коришћених материјала захваљујући својој великој специфичној површини, богатству микропора и присуству различитих киселих и базних функционалних група на површини. Његова ефикасност у уклањању различитих ОЗС (боја, лекова, пестицида) и тешких метала резултат је могућности успостављања различитих врста интеракција са циљаним молекулима, од хидрофобних и π–π интеракција до електростатичких привлачења и јонске размене. Хемијски састав и површинска својства активног угља могу се модификовати у циљу повећања афинитета према специфичним адсорбатима, чиме се омогућава циљана примена у различитим условима [31,93].

Међутим, током процеса адсорпције, активни угаљ се временом постепено засићује молекулима загађујућих супстанци, па се након извесног броја циклуса употребе јавља потреба за његовом регенерацијом или заменом. Овај процес не само да утиче на дугорочну примењивост активног угља, већ и представља изазов у погледу економске одрживости и управљања отпадом. Стога се интензивно трага за ефикасним и одрживим методама регенерације активног угља које би омогућиле продужетак његовог века трајања и смањење укупних трошкова процеса.

1.5.1. Регенерација активног угља

Одлагање истрошеног засићеног активног угља представља значајно економско и еколошко питање, с обзиром на чињеницу да се приближно милион тона отпадног активног угља генерише годишње на глобалном нивоу [94]. Традиционалне методе третирања овог отпада, као што су спаљивање или одлагање на депоније, могу имати поред економских, значајне последице по животну средину, јер ова врста отпада садржи значајне количине адсорбованих загађујућих супстанци. Све ове околности јасно указују на неопходност развоја ефикасних и одрживих стратегија регенерације, које не само да

смањују количину отпада, већ и продужавају животни циклус активног угља, доприносећи економској ефикасности и смањењу негативног еколошког утицаја процеса пречишћавања воде [42,95,96].

Како би се продужио век употребе активног угља и смањили трошкови третмана, истражене су различите стратегије регенерације (Слика 6), међу којима су најчешће истражене термичка регенерација на високим температурама и хемијска регенерација активног угља и других угљеничних материјала као адсорбенаса метала, лекова, фенола и боја [90]. Ефикасност у погледу регенерације материјала, али и очување примарних својстава адсорбенаса зависила је од различитих фактора, као што су pH, поларност и хидрофобност.

Када је реч о регенерацији активног угља засићеног пестицидима, доминирају истраживања усмерена је на термичке поступке. Ипак, издваја се студија [97] у којој је примењена хемијска метода за регенерацију активног угља засићеног пестицидом у виду 4-хлоро-2-метил-феноксиацетатне киселине. Као растварачи испитани су етанол и NaOH. Са етанолом је постигнута висока ефикасност процеса у виду регенерације (>99%) и поновне употребе овог адсорбенса за уклањање наведеног пестицида, док је са NaOH процес био неефикасан. Када је у питању регенерација угљеничних материјала засићених бојама, углавном су као растварачи коришћене јаке неорганске киселине и базе [98,99]. Показано је да pH вредност директно утиче на наелектрисање функционалних група на површини адсорбенса, као и на наелектрисања на функционалним групама боја. Постизањем pH вредности која ће омогућити електростатичко одбијање боја и површине адсорбенса, може се промовисати његова регенерација [98]. Осим за случај боја као адсорбата, за лекове и феноле такође су најчешће коришћене агресивне хемикалије, укључујући јаке киселине, базе и органске растваче. Примена ових регенерационих средстава омогућавала је постизање високих процената десорпције, често близу 100%, чиме је успешно враћен адсорпциони капацитет угља за поновну употребу [100–102].

Сви наведени приступи, иако у одређеним случајевима постижу изузетно високе ефикасности регенерације активног угља, нису ни еколошки прихватљиви ни одрживи због употребе агресивних хемикалија и органских растварача, чиме се доприноси стварању секундарног загађења и генерисању опасног отпада, посебно ако се за ову сврху користе јаке неорганске киселине или базе. Из тог разлога, неопходно је да се нађу боља решења у смислу примени блажих и биокомпатибилнијих реагенаса.

У том контексту, ЈТ-и представљају потенцијално решење због својих специфичних физичко-хемијских својстава. Ипак, упркос значајном интересовању за њихову примену у другим областима, до сада није објављена ниједна студија која би систематски испитала њихову употребу у процесу регенерације истрошеног активног угља. Недостатак истраживања у овој области указује на потребу да се будућа испитивања усмере управо у овом правцу. Може се издвојити рад у ком је истражена регенерација активног угља засићеног хидрофобном јонском течношћу 1-октил-3-метилимидазолијум-хексафлуорофосфатом ([Omim][PF_6]), при чему је као агенс за регенерацију коришћен ацетон [103]. Постигнута је висока ефикасност регенерације, а регенерисани активни угаљ је задржао преко 90% адсорпционог капацитета. Поред тога, јонска течност је изолована из раствора ацетона дестилацијом. Поред адсорпције ове ЈТ-и, испитивана је адсорпција на активном угљу и других ЈТ-и. Утврђено је да је ефикасност адсорпције у великој мери зависи од хидрофобности саме ЈТ-и, тј. броја угљеникових атома у алкил ланцима, а поред тога показано је и да асиметричност катјона повољно утиче на њихову адсорпцију на активном угљу [104,105]. Из ових разлога, потребно је

пажљиво приступити избору ЈТ-и за регенерацију активног угља, како би се избегла њена адсорпција на површини овог материјала, што би могло смањити његов почетни адсорпциони капацитет.

Слика 6. Актуелне методе регенерације ислуженог активног угља.

1.6. Методе оптимизације процеса у истраживањима

Дизајн процеса уклањања органских загађујућих супстанци често може бити изузетно комплексан, јер на ефикасност процеса утиче велики број фактора. Због овакве сложености, у истраживањима се примењује експериментални дизајн [106].

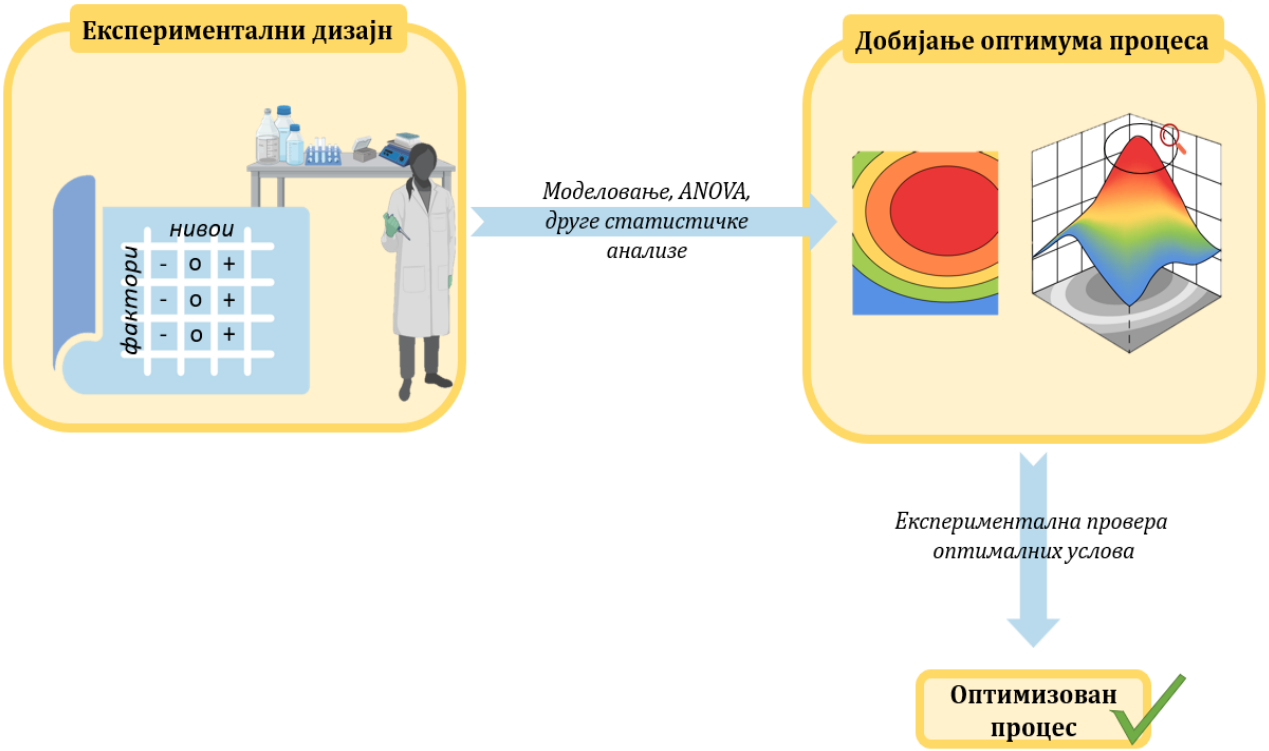
Експериментални дизајн представља систематски приступ планирању и извођењу експеримената ради процене утицаја независних променљивих на зависну променљиву. Он обухвата дефинисање хипотеза, идентификацију фактора (параметара који утичу на одговор) и одговора (измерене величине у току експеримента) како би се добили валидни и поуздани резултати. Серије експеримената са систематским изменама фактора омогућавају идентификацију критичних фактора и њиховог утицаја на одговор, а у сложенијим случајевима неопходни су дизајнирани експерименти који истовремено узимају у обзир више фактора и њихове интеракције [107–109].

У експерименталним истраживањима, оптимизација фактора процеса представља кључни корак за постизање најбољих резултата. Традиционални приступ се често базира на методи оптимизације једног по једног фактора (*One-Factor-at-a-Time, OFAT*), где се један фактор варира, док су други фактори константни. Предност овог

приступа јесте једноставност, али проблем је што овакав приступ не узима у обзир зависност фактора међу собом, што често доводи до непотпуне или нетачне процене оптималних услова. Оно што се често може догодити јесте ограничавање истраживања на локалне максимуме, чиме се ризикује пропуст за идентификацију глобалног оптимума [110,111].

Да би се превазишле ове ограничености, развијене су статистичке методе које омогућавају истовремену анализу више фактора. Једна од најпознатијих и најчешће коришћених метода у овом контексту је метода површине одговора (*Response Surface Methodology, RSM*). Она се заснива на варирању фактора на различитим нивоима у току експеримента и мерењем одговора при одговарајућим комбинацијама фактора. За ову сврху користе се различити типови експерименталног дизајна, као што су централни композитни дизајн (*Central Composite Design, CCD*), *Box-Behnken* дизајн и *Custom* дизајн [112], који омогућавају флексибилно распоређивање експерименталних тачака у складу са потребама истраживања. Циљ *RSM*-а је да се идентификује комбинација фактора која даје оптималан одговор система, што се постиже добијањем математичког модела који описује зависност између фактора и одговора, представљена у виду површине. Обично максимум на тој површини представља глобални оптимум за испитани процес [113,114].

Након формирања математичког модела, он се верификује како би се проценила његова тачност и способност предвиђања. Када модел покаже задовољавајућу валидност, врши се експериментална провера предвиђеног оптимума, чиме се потврђује да предложени услови заиста дају максималан или минималан одговор система. На овај начин *RSM* омогућава прецизно и систематско утврђивање оптималних услова експеримента, уз истовремено узимање у обзир интеракција између фактора. На слици 7 шематски је приказан процес оптимизације применом *RSM.*



Слика 7. Кораци и процес оптимизације коришћењем методе површине одговора.

2. Циљ рада

Циљ ове докторске дисертације је примена ВДС-а са јонским течностима за уклањање загађујућих супстанци из воде кроз два приступа: (1) директна екстракција загађујућих супстанци као ефикасна алтернатива традиционалним методама и (2) интеграција ВДС-а у индустријализовани процес адсорпције ради регенерације угљеничних адсорбенаса, чиме се унапређује постојећи систем уклањања штетних супстанци из воде.

Приликом истраживања примене ВДС-а са јонским течностима за уклањање загађујућих супстанци из воде специфични циљеви били су:

- Одређивање фазних дијаграма (бинодала и везних линија) ВДС-а са јонским течностима варираних катјона (тетрабутиламонијум, тетрабутилфосфонијум, имидазолијум) са различитим анјонима (салицилат, дицијанимид, бромид) и цитратним пуфером као исољавајућим агенсом.
- Испитивање способности екстракције органофосфатних пестицида (малатиона, хлорпирифоса, азинфос-метила) са воденим двофазним системима са јонским течностима
- Оптимизација оперативних параметара (температура, pH, дужина везне линије и однос запремина фаза) одабраног ВДС-а
- Тестирање примењивости оптимизованог процеса на реалним узорцима отпадне воде.
- Испитивање максималног капацитета примене ВДС-а и могућности рециклаже и поновне употребе компоненти система.
- Предлог интегрисаног процеса уклањања загађујућих супстанци из воде применом ВДС-а

У току испитивања регенерације угљеничних адсорбенаса применом система са јонским течностима специфични циљеви били су:

- Карактеризација активног угља и механизама адсорпције боја у виду адсорпционих изотерми
- Испитивање способности регенерације угљеничног материјала засићеног синтетским бојама коришћењем водених раствора јонских течности
- Оптимизација оперативних параметара регенерације са одабраном ЈТ у виду концентрације јонске течности, температуре, времена и односа чврсте и течне фазе применом методе површине одговора.
- Испитивање поновне употребе регенерисаног адсорбенса.
- Концентровање загађујућих супстанци и јонске течности из супернатанта кроз формирање ВДС додавањем соли
- Предлог интегрисаног процеса за регенерацију угљеничних адсорбенаса уз примену ВДС-а са јонским течностима, омогућавајући поновну употребу јонске течности и регенерисаног адсорбенса у затвореном, одрживом систему.

3. Експериментални део

3.1. Материјали

3.1.1. Списак употребљених хемикалија

Хемикалије коришћене у току истраживања и експерименталног рада приказане су у Табели 1.

Табела 1. Назив, произвођач и степен чистоће хемикалија коришћених у току истраживања

Назив хемикалије	Произвођач	Степен чистоће
Калцијум-цитрат трибазни монохидрат	*Sigma-Aldrich* (САД)	≥99%
Цитратна киселина	*Sigma-Aldrich* (САД)	≥99%
Хлороводонична киселина (37 мас. % у води)	*Honeywell* (Немачка)	-
1-бутилимидазол	*Sigma-Aldrich* (САД)	≥98%
1-бромбутан	*Sigma-Aldrich* (САД)	≥99%
Тетрабутилфосфонијум хидроксид (40 мас. % у води)	*Sigma-Aldrich* (САД)	-
Тетрабутиламонијум хидроксид (40 мас. % у води)	*Sigma-Aldrich* (САД)	-
Холинијум хидроксид (46 мас. % у води)	*Sigma-Aldrich* (САД)	-
1-бутил-3-метилимидазолијум хлорид	*Sigma-Aldrich* (САД)	≥98%
Натријум-дицијанамид	*Sigma-Aldrich* (САД)	≥96%
Натријум-салицилат	*ThermoFisher* (Немачка)	≥98%
Натријум-хидрогенсулфат	*Centrohem* (Србија)	≥98 %
Етил-ацетат	*Centrohem* (Србија)	≥99.5%
Ацетон	*Honeywell* (Немачка)	*HPLC grade*
Ацетонитрил	*Honeywell* (Немачка)	*HPLC grade*
Малатион	*Sigma-Aldrich* (САД)	≥99 %
Азинфосметил	*Sigma-Aldrich* (САД)	≥99%
Хлорпирифос	*Sigma-Aldrich* (САД)	≥99%
Ериоглауцин динатријум со	*Sigma-Aldrich* (САД)	≥99%
Тартразин	*Sigma-Aldrich* (САД)	≥99%
Активни угаљ	*Centrohem* (Србија)	-

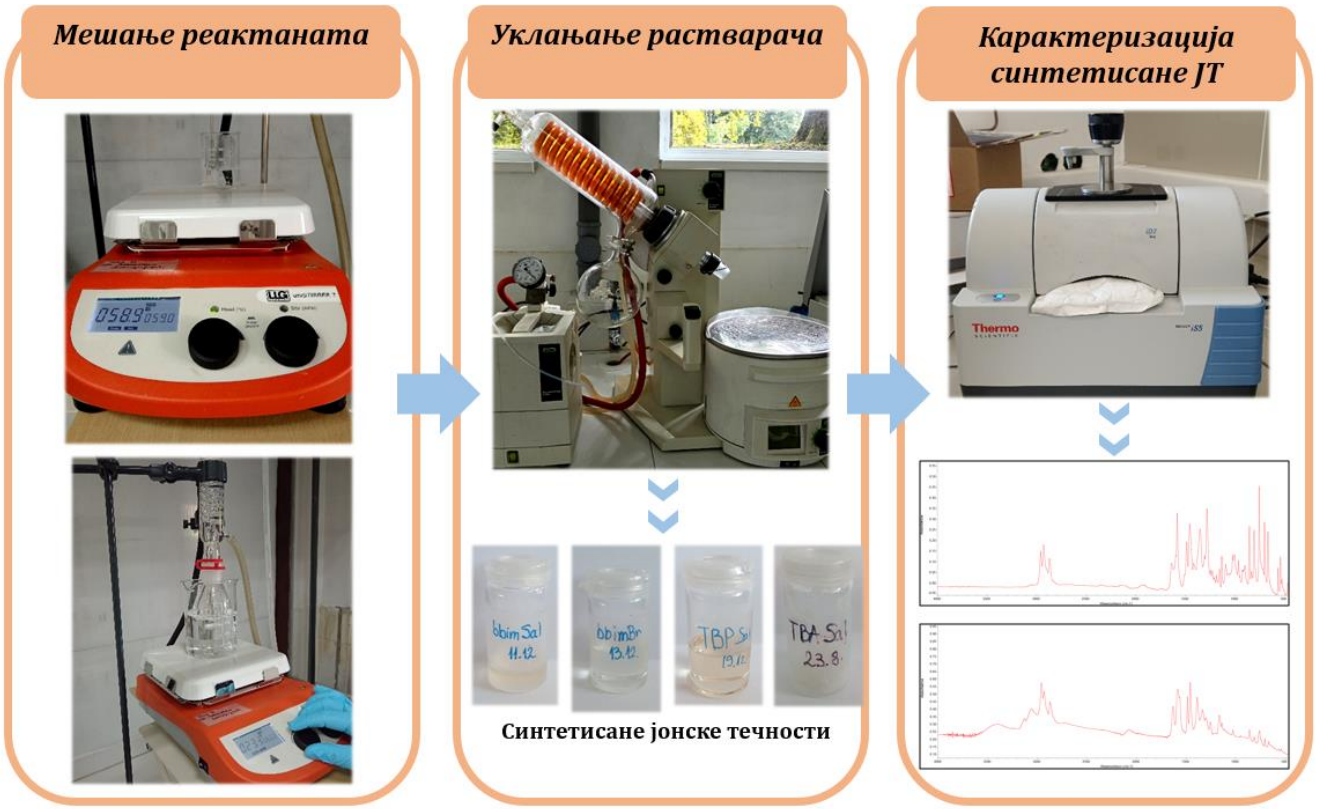
3.2. Методе

3.2.1. Синтеза јонских течности

Синтеза јонских течности обухватала је мешање одговарајуће количине реактаната, потом отклањање растварача и нуспроизвода и потврду структуре синтетисане ЈТ-и спектроскопском карактеризацијом (Слика 8). Хемијске структуре катјона и анјона синтетисаних ЈТ дате су на слици 9.

Салицилатне јонске течности кватерарних катјона, тетрабутилфосфонијум-салицилат ([TBP][Sal]), тетрабутиламонијум-салицилат ([TBA][Sal]) и холинијум-салицилат ([Ch][Sal]) синтетисане су реакцијом неутрализације, при чему је водени

раствор одговарајућег хидроксида (40 мас. % TBPOH или 46 мас. % ChOH) постепено додаван у раствор салицилне киселине у ацетону, уз мешање на собној температури током 2 h. Хлоридне јонске течности кватерарних катјона тетрабутилфосфонијум-хлорид ([TBP][Cl]) тетрабутиламонијум-хлорид ([TBA][Cl]) и холинијум-хлорид ([Ch][Cl]) синтетисане су одмеравањем одговарајуће количине воденог раствора хидроксида у који је постепено додаван раствор хлоридне киселине (36 мас. %). Количине употребљених хидроксида и киселина биле су одмерене у еквимоларном односу. Након реакције, растварачи су уклоњени упаравањем на ротавапору (*R-210 Rotavapor System, BÜCHI Labortechnik AG,* Швајцарска), а преостала вискозна течност сушена је на 0,1 mbar, уз константно мешање током 24 h, чиме су добијене јонске течности.



Слика 8. Кораци у току процедуре синтезе јонских течности и употребљена апаратура приликом синтезе и карактеризације.

Преостале јонске течности припремљене су реакцијом метатезе или према поступку из литературе [115].

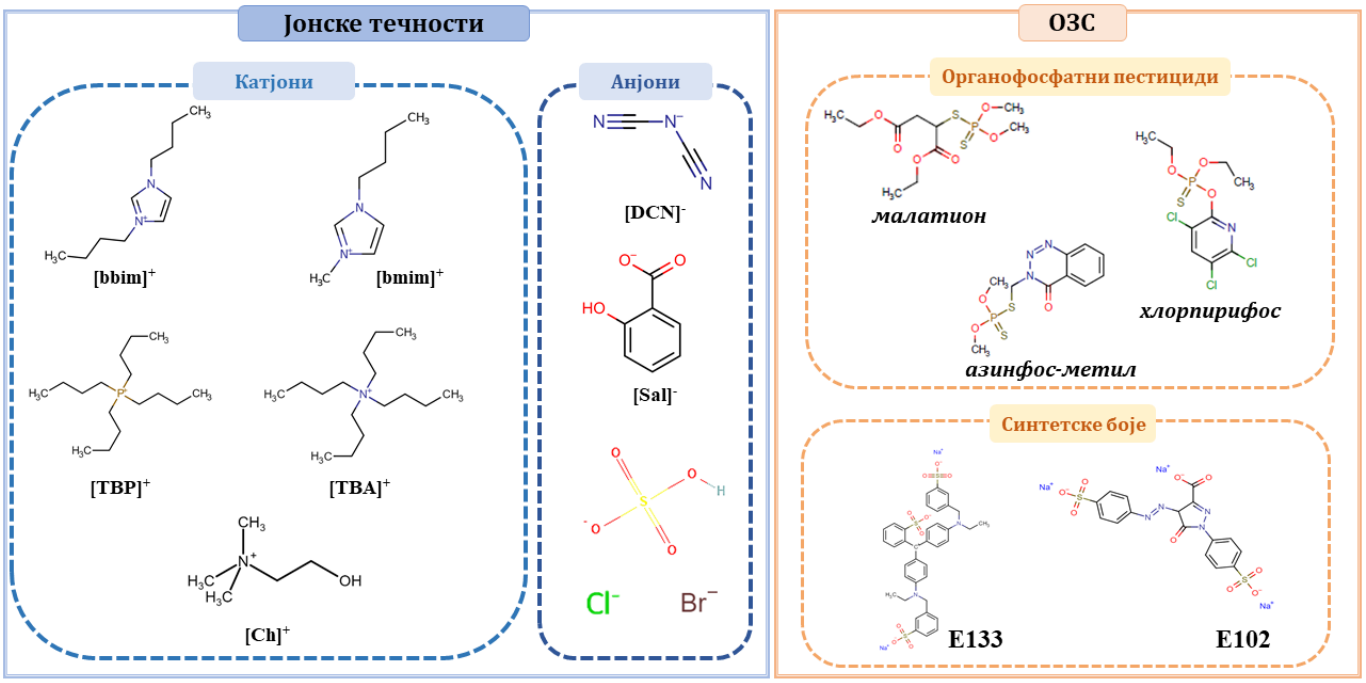
Конкретно, 1,3-дибутил-имидазолијум-бромид ([bbim]Br) је припремљен мешањем еквимоларних количина 1-бутилимидазола и 1-бром-бутана. Смеша је загревана под рефлуксом 48 h на 70 °C, уз константно мешање. Након формирања две фазе, горња фаза (са неизреаговалим делом реактаната) је уклоњена, док је доња фаза четири пута испирана са етил-ацетатом. Производ је додатно сушен и под вакуумом, у присуству P_2O_5, током 72 h.

Имидазолијумске ЈТ са два бутил ланца: 1,3-дибутил-имидазолијум-дицијанамид ([bbim][DCA]) и 1,3-дибутил-имидазолијум-салицилат ([bbim][Sal]) синтетисане су полазећи од [bbim]Br, при чему су еквимоларне количине ове ЈТ-и и натријум-дицијанамида или натријум-салицилата растворене у ацетону. Системи су мешани 4 h,

на константној температури. Таложени NaBr је уклоњен центрифугирањем, а ацетон је уклоњеном упаравањем на ротавапору.

Имидазолијумске јонске течности са једним бутил ланцем: 1-бутил-3-метилимидазолијум-салицилат ([bmim][Sal]) и 1-бутил-3-метилимидазолијум-хидрогенсулфат ([bmim][HSO_4]) синтетисане су полазећи од комерцијалног 1-бутил-3-метилимидазолијум-хлорида ([bmim][Cl]) у реакцији са солима натријум-салицилатом и калијум-хидрогенсулфатом. Поред ових јонских течности, тетрабутилфосфонијум-хидрогенсулфат ([TBP][HSO_4]) синтетисан је коришћењем тетрабутилфосфонијум-хлорида ([TBP][Cl]) и калијум-хидрогенсулфата. Све соли и полазне јонске течности су такође одмерене у еквимоларним количинама. Нуспроизвод у виду натријум или калијум-хлорида исталожен је употребом ацетона, након чега су смеше центрифугиране и одвојене су соли, док је ацетон уклоњен упаравањем на ротавапору.

Хемијске структуре синтетисаних ЈТ потврђене су ФТИЦ спектроскопијом (*Nicolet iS5 спектрометар, iD7 ATR модул, Thermo Fisher Scientific,* САД). Снимљени су спектри у опсегу таласних бројева од 4000 до 400 cm^{-1}, при резолуцији од 4 cm^{-1} и извршена је асигнација пикова, која је дата у Прилогу А (А1-А11).



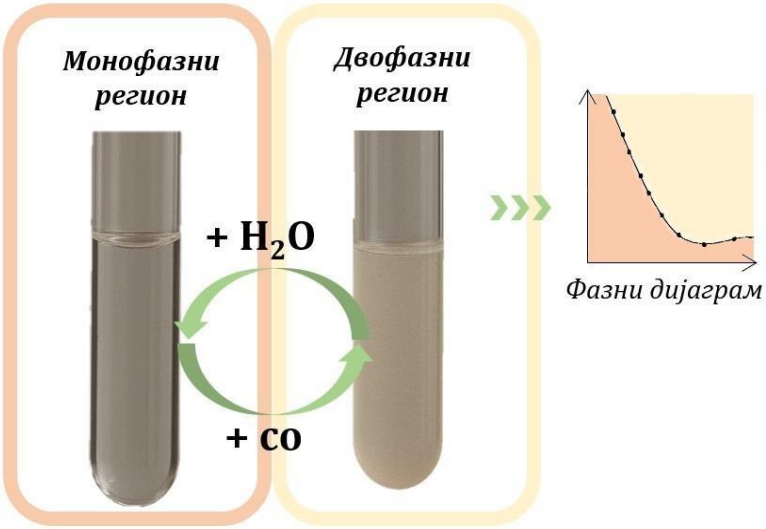
Слика 9. Структура катјона и анјона синтетисаних јонских течности и испитаних загађујућих супстанци.

3.2.2. Водени двофазни системи за уклањање органских загађујућих супстанци

3.2.2.1. Одређивање фазних дијаграма

Фазни дијаграми ВДС-а са јонским течностима и солима одређени су методом титрације до тачке замућења (Слика 10). Поступак је спроведен тако што је у водени раствор одговарајуће јонске течности постепено, кап по кап, додаван водени раствор цитратног пуфера, до појаве замућења, након које се мерила маса смеше на аналитичкој ваги са прецизношћу од 0,0001 g (*KERN ADJ 210-4,* Велика Британија). Након тога, у систем је постепено додавана вода, такође кап по кап, све до тренутка разбистрења,

након чега је поново измерена маса система. Свака појединачна тачка фазног дијаграма бележена је у овом процесу. Добијени експериментални подаци су прерачунати на масене проценте јонске течности и цитратне соли или концентрације у mol/kg, а резултати су приказани као зависност масеног процента јонске течности од масеног процента соли. Добијене криве су фитоване коришћењем Мерчукове једначине, а све операције при обради података, укључујући моделовање и графичку обраду, изведене су у *OriginPro 2021* софтверу.



Слика 10. Визуелни приказ одређивања фазних дијаграма коришћењем методе титрације до тачке замућења.

3.2.2.2. Испитивање способности ВДС-а за екстракцију, оптимизација процеса и примена оптимизованог процеса на реалном узорку

Способност екстракције испитаних органофосфатних пестицида применом пет различитих ВДС-а, састављених од јонских течности и цитратног пуфера при pH = 7, испитана је за смеше при саставу: 25 мас. % јонске течности + 15 мас. % цитрата + 60 мас. % воде + 10 μL раствора пестицида (појединачне концентрације око 0,8 g/L). Системи су припремљени прецизним одмеравањем потребних компоненти, тако да је укупна маса сваког система износила приближно 1 g. Након припреме, системи су снажно мешани на мешалици (*Reax Top, Heidolph,* Немачка) и остављени да мирују најмање 2 h у термо-инкубатору (*ALEMADR-MSC, Colo Lab Experts,* Словенија). Након мешања, узорци су центрифугирани (*LLG uniCFUGE 5,* Немачка) при 5000 ротација по минути током 5 минута, а затим су фазе пажљиво раздвојене. Запремине и масе обе фазе ВДС-а су измерене, узорци су разблажени и филтрирани помоћу 0,45 μm филтера, након чега је извршена анализа и квантификација пестицида. Концентрације пестицида у фазама ВДС-а одређиване су помоћу *LOSACQUITY UPLC* уређаја са подесивим УЉ детектором (Слика 11), користећи *ACQUITY UPLC™ BEH C18* колону. Као мобилне фазе коришћени су 10 мас. % ацетонитрил у води и чист ацетонитрил, а узорци су анализирани градијентном методом. Промене односа мобилних фаза реализоване су од 0 до 100% чистог ацетонитрила током 10 минута, након чега је враћање на 0% извршено у 2 минута и задржавање тог процента током 3 минута пре следеће инјекције. Брзина протока је износила 0,25 mL/min, а инјекциона запремина 5 μL. Лимити детекције и квантификације су одређени на основу односа сигнал/шум 3 и 10.

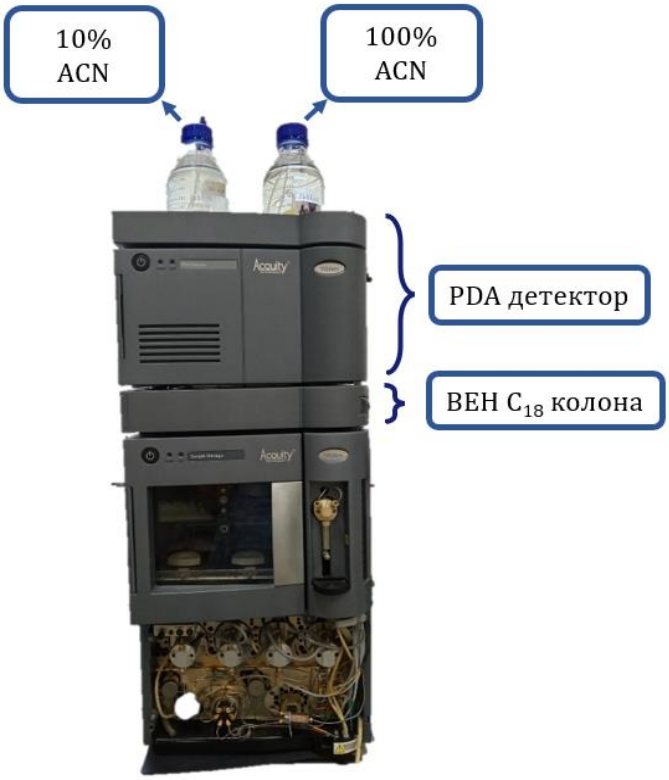
Након одређивања концентрација пестицида у фазама ВДС-а одређени су коефицијенти расподеле и ефикасност екстракције пестицида, који су коришћени за праћење перформанси различитих ВДС-а. Коефицијент расподеле је израчунат према једначини (7), док је ефикасност екстракције рачуната је према једначини (8).

Након корака иницијалног испитивања ВДС-а за екстракцију пестицида, вршена је оптимизација ВДС-а са одабраном [TBP][Sal] јонском течношћу. У току оптимизације, варирани су састави система у погледу дужине везне линије и запремински однос фаза, а потом и pH и температура. Састави ВДС-а и тачне вредности поменутих параметара у току процеса оптимизације представљени су у Табели 2. Системи су припремљени као у претходном кораку, а пестициди квантификовани такође на исти начин.

Табела 2. Вредности експерименталних параметара у току оптимизације екстракције.

Параметар	**Ознака**	**[TBP][Sal] (мас. %)**	**Исољавајући агенс (мас. %)**		**Концентрација пестицида (mg/L)**	**pH**	**T (°C)**
ВЛ	*ВДС А*	10	цитратни пуфер	2.3	8	7	25
	ВДС Б			4.5			
	ВДС В			7			
	ВДС Г			10			
V однос	*ВДС 1*	10	цитратни пуфер	10	8	7	25
	ВДС 2	5		11.3			
	ВДС 3	3		12			
pH	*1*	5	цитратни пуфер	11.3	8	7	25
	2		цитратни пуфер			8	
	3		калијум-цитрат			9	
T	*1*	5	цитратни пуфер	11.3	8	7	15
	2						25
	3						35
	4						45

Након извршене оптимизације, оптималан ВДС примењен је на узорцима отпадне воде који су прикупљени из пољопривредне зоне близу Београда. Након припреме узорка, вода је „спајкована“ раствором пестицида до концентрације око 1 mg/L, што је омогућило поуздану детекцију након екстракције. Екстракција је спроведена у оптимизованим условима (5 мас. % [TBP][Sal] + 11 мас. % $C_6H_5K_3O_7/C_6H_8O_7$, T = 25 °C, pH ≈ 7, ДВЛ ≈ 46). Припрема система као и одређивање концентрација пестицида вршено је као и у претходним корацима истраживања.



Слика 11. Уређај за течну хроматографију ултрависоких перформанси коришћен приликом квантификације ОФП.

3.2.2.3. Одређивање растворљивости хлорпирифоса у фази система са [TBP][Sal], испитивање његове изолације и цитотоксичности [TBP][Sal]

3.2.2.3.1. Растворљивост хлорпирифоса у фази богатој [TBP][Sal]

Растворљивост хлорпирифоса у симулираној ЈТ-фази утврђена је постепеним додавањем наведеног пестицида у 50 мас. % водени раствор [TBP][Sal] до засићења, уз мешање 24 h на 25 °C. Након тога, смеша је центрифугирана на 10000 обртаја у минути, 5 min, након чега је засићени раствор разблажен и анализиран претходно описаним методама квантификације (поглавље 3.2.2.2.).

3.2.2.3.2. Изолација хлорпирифоса из фазе богате [TBP][Sal] и његова регенерација

Изолација хлорпирифоса и регенерација ЈТ-и спроведени су методом додавања воде као антираствара у засићену ЈТ-фазу са хлорпирифосом. Вода је додата у различитим запреминским односима (1:1, 1:3 и 1:5). Након мешања и центрифугирања, концентрација хлорпирифоса је одређена претходно описаним методама (поглавље 3.2.2.2.). Ефикасност изолације (ЕИ) пестицида рачунат је према следећој једначини:

$$\text{ЕИ (\%)} = \frac{n_{\text{засић.фаза}} - n_{\text{супернатант}}}{n_{\text{засић.фаза}}} \cdot 100\% \qquad (9)$$

где је $n_{\text{засић.фаза}}$ број молова пестицида у фази након засићења, а $n_{\text{супернатант}}$ број молова пестицида преосталог у супернатанту након додатка антираствара.

Супернатант је подвргнут температури од око 100 °C како би испарио вишак воде, након чега је ЈТ поновно употребљена за сврху уклањања пестицида из воде. Тестирана су три оваква узастопна циклуса.

3.2.2.3.3. Испитивање цитотоксичности [TBP][Sal]

Цитотоксичност [TBP][Sal] испитана је на нормалној људској фибробластној линији плућа *MRC-5*. Ћелије су гајене у *DMEM* медијуму са 10% FBS и 1% антибиотика/антимикотика, у стандардним условима (37 °C, 5 % CO_2). Радни раствори [TBP][Sal] добијени су разблаживањем у медијуму и филтрацијом (0,22 μm *Milipore*). Ћелије су третиране концентрацијама од 0,01 до 10 mg/mL током 24 h. Виталност је одређена XTT методом, а апсорбанција мерена на 470 nm (*Sunrise, Tecan Group Ltd*., Швајцарска). Резултати су изражени као проценат виталних ћелија у односу на нетретирану контролу, а статистичка анализа изведена је *One-way ANOVA* тестом (*SPSS 10, IBM*).

3.2.3. Регенерација активног угља засићеног органским загађујућим супстанцама

3.2.3.1. Карактеризација активног угља

У циљу бољег разумевања механизама регенерације, одређена су кључна својства активног угља, укључујући тачку нултог наелектрисања, концентрацију укупних киселих и базних функционалних група методом Боемове титрације, као и карактеризацију ФТИЦ спектроскопијом.

Тачка нултог наелектрисања одређена је методом помераја pH вредности према поступку описаном у литератури [116]. За испитивање је припремљен низ раствора NaCl (0,1 mol/L) запремине 10 mL, при чему су почетне pH вредности подешаване додавањем раствора HCl или NaOH (0,1 mol/L) у опсегу од 2 до 11 (±0,01). У сваки раствор додавано је приближно 0,1 g активног угља, након чега су смеше мешане на орбиталном шејкеру (*Stuart SSL1 Lab-Scale Orbital Shaker, Bibby Scientific,* Велика Британија) брзином од 200 обртаја по минути, током 24 h на температури од 25 °C. По завршетку мешања, суспензије су филтриране и измерене су pH вредности филтрата (*Thermo Scientific ORIONSTAR A11,* САД). Разлика између почетне и коначне pH (ΔpH) коришћена је за одређивање тачке нултог наелектрисања, дефинисане као pH вредност при којој је ΔpH = 0.

За одређивање концентрација киселих и базних функционалних група на површини активног угља примењена је Боемова титрација. Одмерено је око 0,1 g активног угља, након чега је овој количини додато 10 mL раствора NaOH или HCl концентрације 0,1 mol/L. Смеша је мешана на орбиталном шејкеру (*Stuart SSL1 Lab-Scale Orbital Shaker, Bibby Scientific,* Велика Британија) при 200 обртаја по минути у трајању од 1 h на 25 °C. По завршетку мешања, раствор је филтриран ради раздвајања течне и чврсте фазе. Добијени филтрат подвргнут је титрацији стандардним раствором базе или киселине уз континуирано праћење pH, како би се одредила количина неизреаговалог реагенса. Концентрација одговарајућих функционалних група ($C_{групе}$ (mol/g)) одређена је применом једначине:

$$C_{групе} = \frac{(V_0 - V_T) \cdot C_T}{m} \tag{10}$$

где је V_0 почетна запремина (L), V_t запремина утрошеног титранта (L), C_t концентрација титранта (mol/L) и m маса адсорбенса (g).

За квалитативну карактеризацију активног угља коришћена је ФТИЦ спектроскопија са ометеном тоталном рефлексијом (*Attenuated total reflection, ATR*). Пре снимања, материјал је сушен на 60 °C током 24 h ради уклањања везане воде. Мерења су спроведена на спектрометру (*Thermo Scientific Nicolet iS10*, САД) у опсегу таласних бројева од 4000 до 400 cm^{-1}, са резолуцијом од 4 cm^{-1} и 16 скенирања по узорку.

За процену порозности активног угља извршено је одређивање метиленско-плавог броја. Адсорбенс је додат раствору метиленско плаве боје у дози од 1 mg/mL раствора при pH = 7. Припремљени су раствори боје различитих почетних концентрација (2, 4, 5, 10, 20, 40, 100 и 200 mg/L), након чега је систем остављен да се меша 24 h на собној температури (25 °C) ради постизања адсорпционе равнотеже. Концентрација преостале боје у супернатанту мерена је УЉ-Вид спектрофотометријом на таласној дужини од 644 nm. Вредност метиленско-плавог броја, која представља максималну количину адсорбоване боје по граму адсорбенса, одређена је применом Лангмировог изотермског модела.

3.2.3.2. Адсорпција синтетских боја на активном угљу

У току испитивања адсорпције боја на активном угљу, најпре су дефинисани оптимални услови адсорпције. Одређена је оптимална концентрација боја са највећом ефикасношћу адсорпције, а потом су спроведена испитивања адсорпционих изотерми са циљем бољег разумевања механизама процеса адсорпције, што је касније послужило и у тумачењу поступка регенерације.

При одређивању оптималне концентрације боје за испитивање даље регенерације, сви остали експериментални параметри су били фиксирани: количина активног угља 1 mg/mL, температура 25 °C, време контакта 60 минута и pH ≈ 7, док је концентрација боје варирана у опсегу од $2\cdot10^{-6}$ до 10^{-2} mol/L за AB9 и $1\cdot10^{-5}$ до $1\cdot10^{-3}$ mol/L за AY23.

Током адсорпционих експеримената спроведених ради утврђивања најприкладнијег изотермског модела, сви услови су такође били фиксирани: доза адсорбенса износила је 1 mg/mL, температура је одржавана на 25 °C, а pH је такође био константан (≈7). Концентрације боја вариране су у опсегу од $1\cdot10^{-6}$ до $1\cdot10^{-4}$ mol/L за AB9 и $1\cdot10^{-5}$ до $1\cdot10^{-3}$ mol/L за AY23.

Сви узорци у току експеримената адсорпције, мешани су брзином од 200 ротација по минути на орбиталном шејкеру (*Stuart SSL1 Lab-Scale Orbital Shaker,* Велика Британија) како би се обезбедило постизање равнотеже. Након тога, узорци су филтрирани (0,45 μm филтером), а концентрација неадсорбоване боје у супернатанту одређена је УЉ-Вид спектрофотометријом (*LLG-uniSPEC2* на слици 12). Квантификација је вршена на таласној дужини од 625 nm за AB9 и 430 nm за AY23. Ефикасност адсорпције (EA) рачуната је на следећи начин:

$$\text{EA}\ (\%) = \frac{C_{\text{адс}}}{C_0} \cdot 100\% \tag{11}$$

где су $C_{адс}$ концентрација адсорбоване боје (mol/L) и C_0 почетна концентрација боје у систему (mol/L).

Поред овог параметра, у току рада одређен је и равнотежни адсорпциони капацитет q (mg/g) према следећој једначини:

$$q = \frac{(C_0 - C_{\text{супернатант}}) \cdot V \cdot \text{M}}{m_{\text{ау}}} \tag{12}$$

где је C_0 почетна концентрација боје у систему (mol/L), $C_{\text{супернатант}}$ концентрација боје у супернатанту при равнотежи (mol/L), V запремина система (L), а $m_{\text{ау}}$ маса активног угља (g). Изотерме су представљене као зависност параметра q у функцији од $C_{\text{супернатант}}$. Добијене експерименталне тачке су моделоване помоћу програма *OriginPro 2021* ради анализе и визуализације трендова у адсорпцији.

Слика 12. Коришћени спектрофотометар за квантификацију боја.

3.2.3.3. Регенерација услуженог активног угља

3.2.3.3.1. Селекција јонских течности за регенерацију активног угља и поређење са конвенционалним растварачима

За експерименте процене способности регенерације активног угља припремљене су серије узорака услуженог активног угља појединачно засићеног бојама, при претходно установљеним оптималним условима. Након тога, узорцима овог материјала су додавани или чисти конвенционални растварачи (ацетон, етанол или дејонизована вода) или 20 мас. % водени раствори различитих јонских течности. Сви системи су затим мешани на термошејкеру (*Gramma Libero Thermo Mixer,* Словенија) 1 h, на 25 °C и 1000 обртаја у минути, а након постизања равнотеже узорци су центрифугирани на 15000 обртаја у минути (*LLG uniCFUGE5,* Немачка) током три минута. Супернатант је пажљиво одвојен и анализиран за сврху одређивања концентрације десорбоване боје УЉ-Вид спектрофотометријом, према претходно описаној методи. Ефикасност регенерације израчуната је користећи следећу једначину:

$$\text{ЕР (\%)} = \frac{n_{\text{дес}}}{n_{\text{адс}}} \cdot 100\% \tag{13}$$

где су $n_{\text{дес}}$ количина десорбоване боје (mol) и $n_{\text{адс}}$ количина боје адсорбоване на материјалу (mol).

3.2.3.3.2. Оптимизација регенерације активног угља са одабраном јонском течношћу

Након иницијалне процене способности регенерације уз употребу система са јонским течностима, спроведена је оптимизација одабраног система помоћу методе површине одговора (*Response Surface Methodology, RSM*) у софтверу *Design Expert* (верзија 13), где се као одговор пратила ефикасност регенерације која је одређена на исти начин као и у претходним фазама истраживања. При оптимизацији су варирани следећи фактори: концентрација јонске течности (у масеним процентима), температура, време контакта (у минутима) и однос материјала и течна фаза, са нивоима приказаним у Табели 3.

Табела 3. Фактори и њихови нивои у току оптимизације регенерације

Фактори	***Нивои***		
Концентрација ЈТ (мас. %)	5	12,5	20
Температура (°C)	15	20	25
Време контакта (минути)	15	30	60
Однос течне фазе и материјала	0,5	1,0	1,5

3.2.3.3.3. Евалуација регенерације и одрживости процеса

У оквиру испитивања успешности процеса испитана је способност адсорпције и регенерације активног угља у више циклуса и карактеризација регенерисаног адсорбенса помоћу ФТИЦ спектроскопије како би се утврдиле потенцијалне измене на површини које би могле утицати на доступност адсорпционих места. Поред тога, испитана је и могућност рециклаже и поновне употребе компоненти јонских течности које су коришћене у процесу, што омогућава процену одрживости целокупног процеса.

Више циклуса адсорпције и регенерације спроведени су у складу са оптимизованим условима адсорпције и регенерације, утврђеним у претходној фази истраживања. Након сваке регенерације, адсорбенс је поново третиран раствором боје и праћена је ефикасност адсорпције и регенерације у сваком циклусу користећи следеће једначине:

$$\text{EA}\ (\%) = \frac{n_{\text{адс},i}}{n_0} \cdot 100\% \tag{14}$$

где су $n_{\text{адс},\ i}$ количина адсорбоване боје (mol) у току циклуса i и n_0 додавана количина боје у систему (mol).

$$\text{EP}\ (\%) = \frac{n_{\text{дес},i}}{n_{\text{адс},i}} \cdot 100\% \tag{15}$$

где су $n_{\text{дес},\ i}$ количина десорбоване боје (mol) у току циклуса i и $n_{\text{адс},\ i}$ количина боје адсорбоване на материјалу у току истог циклуса i (mol).

Након регенерације снимљени су и ФТИЦ спектри ради утврђивања потенцијалних модификација материјала након овог процеса. Параметри снимања били су идентични оним у току претходних снимања узорака активног угља.

У току истраживања могућности рециклаже употребљене јонске течности за сврху регенерације испитана је и могућност формирања ВДС-а, са циљем концентровања боје и јонске течности. Ови системи формирани су од супернатанта добијених током оптимизованог процеса регенерације активног угља. У ове смеше додаван је цитратни пуфер тако да коначно у систему буде око 10 мас. % и 20 мас. % ове соли, при чему се претпоставља да је уз минималне губитке, присутно око 5 мас. % јонске течности. Супернатанти су након додавања цитрата мешани 1 сат, а потом су остављени на 25°C током једног часа ради постизања равнотеже, без мешања. Након тога су центрифугирани око 5 минута на 5000 обртаја по минути, након чега су обе фазе система пажљиво одвојене и анализиране. Концентрација боје у фазама одређена је истом методом која је примењивана у претходним фазама истраживања (поглавље 3.2.3.2.). На основу измерених концентрација израчуната је ефикасност екстракције боје у фазу богату јонском течношћу према следећој једначини:

$$\text{EE}\ (\%) = \frac{n_{\text{гф}}}{n_{\text{дес}}} \cdot 100\ \% \tag{16}$$

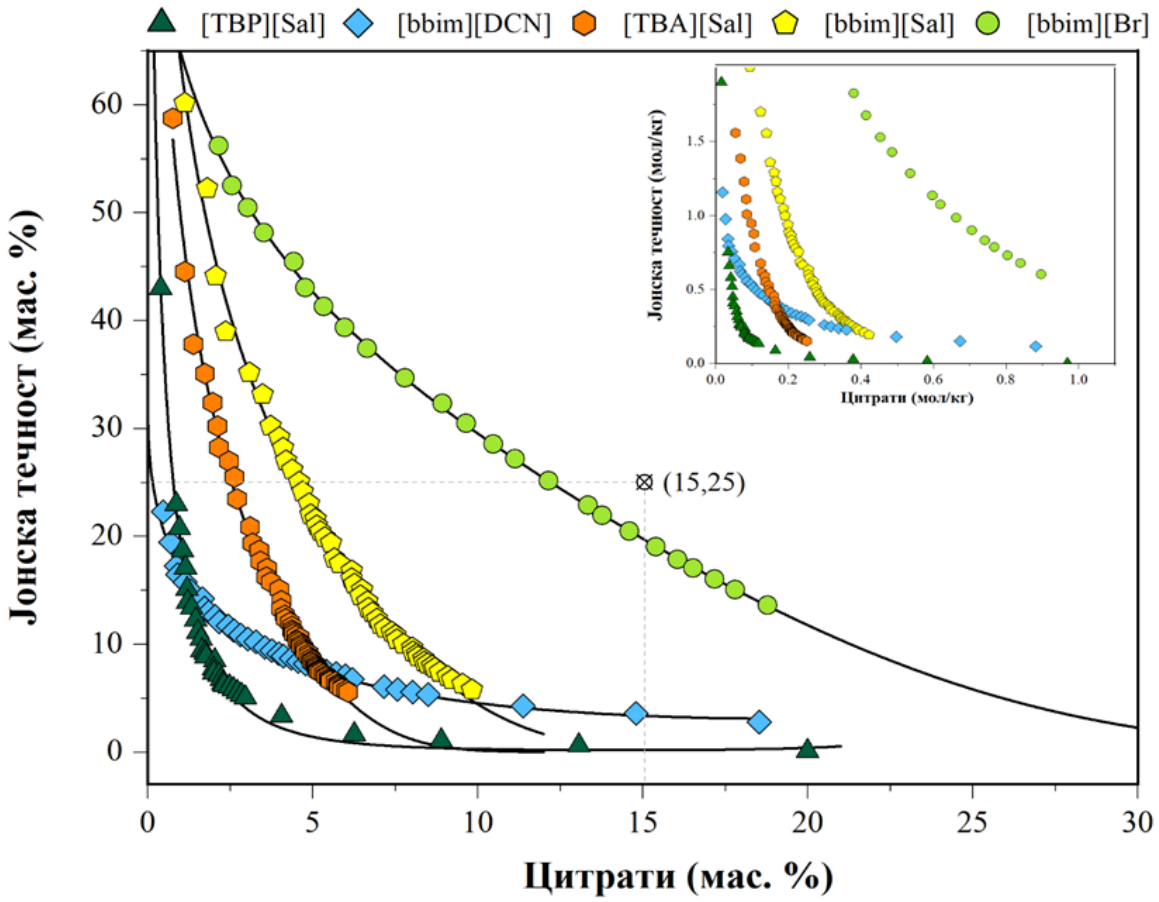
где су $n_{\text{гф}}$ количина боје (mol) у горњој фази ВДС-а (фаза богата ЈТ-и) и $n_{\text{дес}}$ количина боје десорбоване са материјала (mol).

4. Резултати и дискусија

4.1. Одређивање фазних дијаграма ВДС-а и утицај катјона и анјона јонске течности на њихово формирање

Одређивање фазних дијаграма представља први и неопходан корак у истраживању примене ВДС-а, јер омогућава утврђивање концентрационих опсега компоненти у којима долази до формирања две фазе при одређеним условима. За ову намену, испитана је серија јонских течности различитих структура катјона и анјона: тетрабутилфосфонијум-салицилат [TBP][Sal], 1,3-дибутилимидазолијум-дицијанамид [bbim][DCN], тетрабутиламонијум-салицилат [TBA][Sal], 1,3-дибутилимидазолијум-салицилат [bbim][Sal] и 1,3-дибутилимидазолијум-бромид [bbim]Br. Структура свих наведених синтетисаних јонских течности потврђена је ФТИЦ анализом (Прилог А). Симетрична структура катјона обично корелира са ниском токсичношћу у односу на асиметричне катјоне, што их чини погоднијим за еколошки прихватљиве и биокомпатибилне системе. Из тог разлога одабрани су симетрични катјони, $[bbim]^+$ и кватерарни катјони $[TBP]^+$ и $[TBA]^+$, као прикладнија и безбеднија опција за примену у третману отпадних вода [117,118]. Поред тога, анјони $[Sal]^-$ и $[DCN]^-$ одабрани су због свог доприноса хидрофобности ЈТ-и уз очување њихове растворљивости у води, као и широког опсега интеракција са различитим циљаним молекулима које могу омогућити, док је анјон $[Br]^-$ коришћен као пример једноставније ЈТ-и ради поређења. Цитрати, који се одликују биокомпатибилношћу и еколошком прихватљивошћу, одабрани су као исољавајући агенси, јер носе висок степен наелектрисања и испољавају изражен афинитет према молекулима воде, што је последица њихове способности да формирају стабилне водоничне везе [119–121]. Ово омогућава ефикасно исољавање ЈТ-и и формирање нове фазе богате овом компонентом. Вредност pH = 7 употребљеног раствора цитратног пуфера је одабрана имајући у виду појаву разградње ОФП при јако базним условима [122].

Фазни дијаграми су одређени методом титрације до тачке замућења на собној температури (25 ± 1 °C) и на атмосферском притиску. Експерименталне тачке добијене на овај начин (Прилог Б1) моделоване су Мерчуковом једначином, при чему су вредности коефицијента детерминације (Прилог Б2) блиске 1 ($R^2 > 0.99$) потврдиле одличну корелацију за све ВДС-е. Представљени фазни дијаграми на слици 13 показују зависност масеног удела јонске течности у функцији од масеног удела цитратног пуфера, као и у јединицама mol/kg ради елиминације утицаја моларне масе. Релативни положај бинодалних крива остао је непромењен у овом случају, што указује да моларна маса нема значајан утицај на положај фазних граница.



Слика 13. Фазни дијаграми ВДС-а са јонским течностима и цитратним пуфером (⊗ - састав система одабран за корак екстракције).

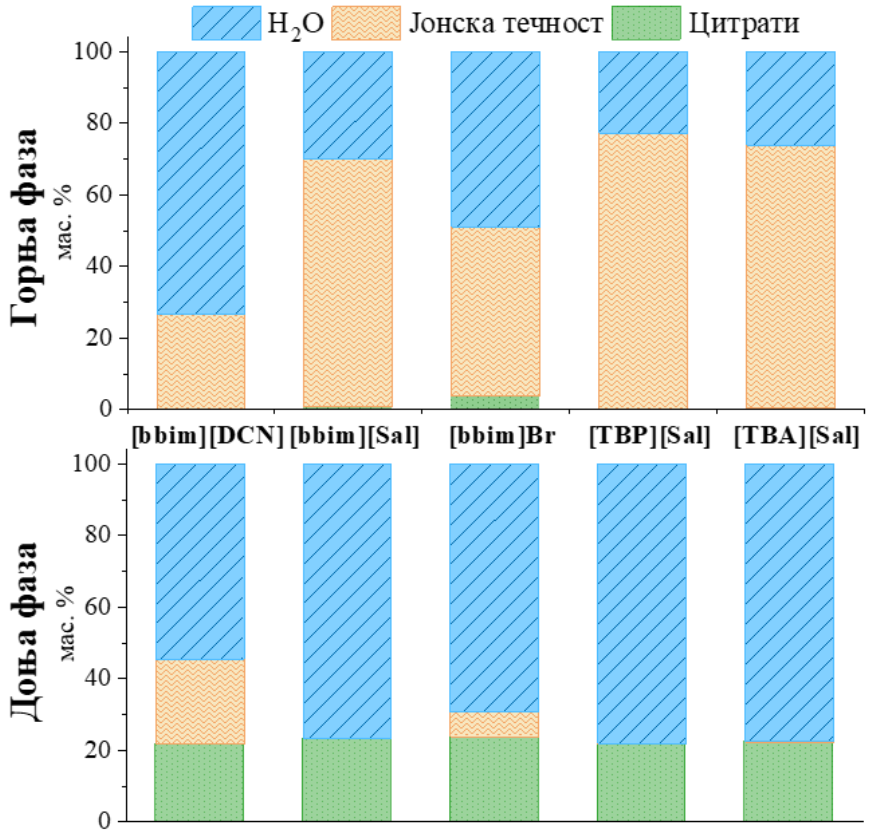
Ефикасност формирања ВДС-а огледа се кроз величину бифазног региона на фазном дијаграму и положај бинодалне криве у односу на координатни почетак. Што је бифазни регион већи, а бинодална крива ближа координатном почетку, то указује на лакше исољавање ЈТ-и и формирање две фазе при нижим концентрацијама компоненти. Редослед ЈТ-и према опадајућој способности грађења двофазних система је: [TBP][Sal] > [bbim][DCN] > [TBA][Sal] > [bbim][Sal] > [bbim]Br. Овај редослед одражава хидрофобност испитаних ЈТ-и: [TBP][Sal] представља најхидрофобнију ЈТ међу испитанима, што омогућава формирање ВДС-а са цитратном соли при јако ниским масеним уделима. С друге стране, за [bbim]Br је потребна највећа количина цитратне соли, што је очекивано због највеће хидрофилности ове ЈТ-и.

Важан аспект разумевања формирања ВДС-а је појединачни утицај катјона и анјона ЈТ-и, који се може пратити поређењем фазних дијаграма система са истим исољавајућим агенсом и заједничким једним од јона ЈТ-и. Утицај анјона испитан је поређењем фазних дијаграма ВДС-а са ЈТ-има истог катјона $[bbim]^+$, при чему је утврђен следећи редослед способности формирања ВДС-а: $[DCN]^-$ > $[Sal]^-$ > Br^-. Овај редослед усклађен је са хидрофобношћу анјона, која се најчешће изражава преко коефицијента расподеле октанол/вода (logK) [123]. Хидрофобност и степен хидратације анјона ЈТ-и представљају кључне параметре за предвиђање њихове способности исољавања у ВДС-има, при чему се анјони са већом хидрофобношћу и смањеним степеном хидратације лакше исољавају у нову фазу због слабијег афинитета према воденој фази [124]. Конкретно, $[DCN]^-$ показује већу хидрофобност (logK = −0,23) у поређењу са $[Sal]^-$ (logK = −1,33) [125], што указује на мању хидратацију $[DCN]^-$ анјона и тиме на лакше исољавање

ове ЈТ-и. Поред тога, бромидни анјон је највише хидратисан због своје јаке способности формирања водоничних веза са молекулима воде, што отежава формирање ВДС-а [126]. Додатно, утицај катјона испитан је на сличан начин, кроз поређење ЈТ-и са истим анјоном ($[Sal]^-$). Утврђено је да редослед формирања ВДС-а прати следећи редослед: $[TBP]^+$ > $[TBA]^+$ > $[bbim]^+$. Карактеристика која потенцијално одређује овај редослед је број бутил ланаца, који доприносе хидрофобним карактеристикама катјона [127]. Кватернарни катјони ($[TBP]^+$ и $[TBA]^+$) имају по четири бутил ланца, док $[bbim]^+$ поседује два, што резултује мањом хидрофобношћу и тежим исољавањем у поређењу са кватернарним катјонима. Генерално, за све наведене испитане ВДС-е са ЈТ-има, може се закључити да формирање ВДС-а углавном зависи од укупне хидрофобности ЈТ-и, док је улога специфичних интеракција споредна.

Након испитаних фазних дијаграма и утицаја ЈТ-и на формирање ВДС-а, одабран је састав система са масеним уделом од 25 мас. % ЈТ-и и 15 мас. % цитратне соли, који представља тачку у бифазном региону за фазне дијаграме свих испитаних система. Овај састав је коришћен како би се прво одредио састав појединачних фаза у ВДС-у, а затим и испитале перформансе система у екстракцији ОЗС. Добијене вредности табеларно су представљене у Прилогу Г1.

За прецизно одређивање састава горње и доње фазе ВДС-а одабраног састава, везне линије су утврђене гравиметријским и аналитичким методама. Графички приказ састава фаза за испитане системе дат је на слици 14.



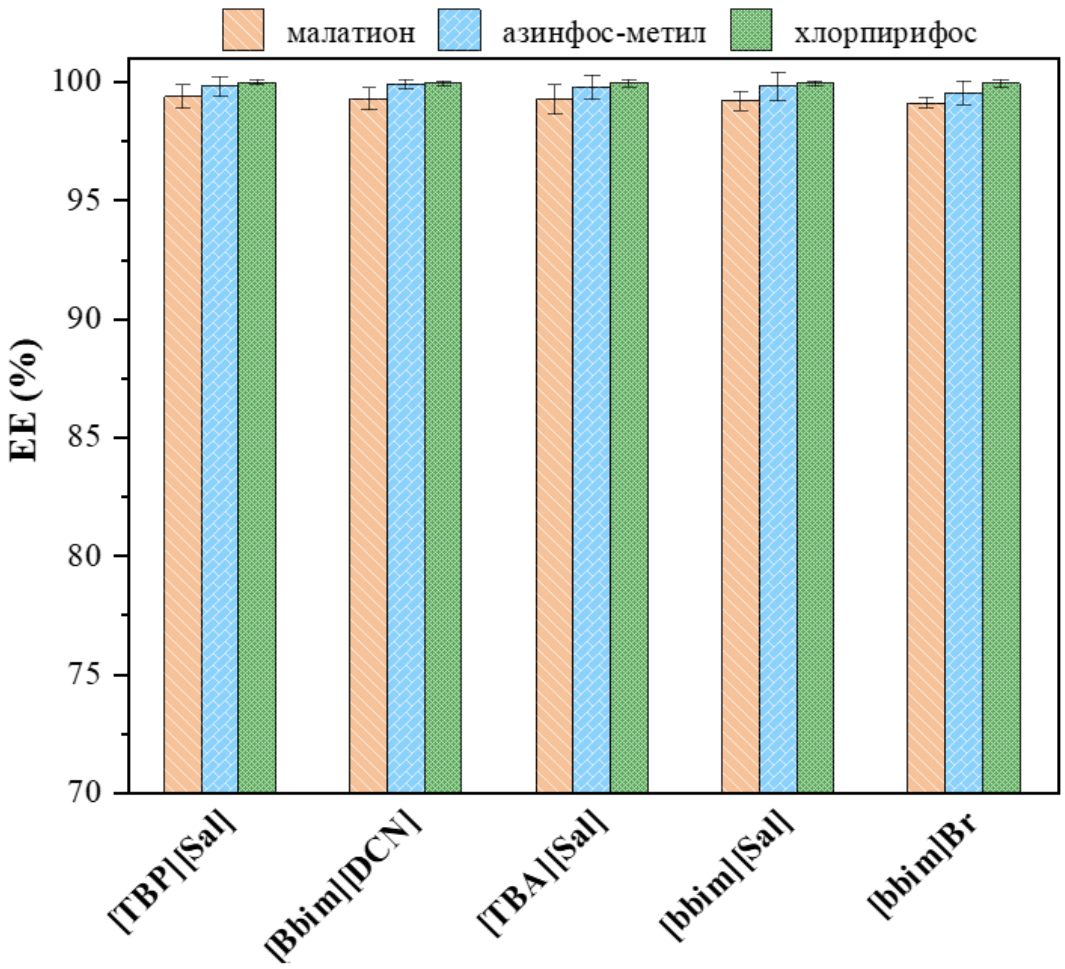
Слика 14. Масени удели јонских течности (наранџаста), соли (зелена), и воде (плава) у ВДС на 25 °C и атмосферском притиску у фази богатој јонском течношћу (горња фаза) и у фази богатој соли (доња фаза).

Резултати су показали да су горње фазе богате ЈТ-има (од 25 мас. % за [bbim][DCN] до 80 мас. % за [TBP][Sal]), али да истовремено садрже значајну количину воде (од 20 мас. % до чак 75 мас. %), док доње фазе претежно чине вода (од 50 мас. % за [bbim][DCN] и до 80 мас. % за салицилатне ЈТ-и) и цитратна со (око 20 мас. % у свим системима) као доминантна компонента. Овим се сугерише да најмање контаминиране фазе, односно „најчистије“ у смислу минималне присутности друге компоненте, имају системи са салицилатним ЈТ-има. Такође, обзиром да се показало да у саставу фаза свих испитаних ВДС-а вода доминира, овакви системи висок степен еколошке компатибилности. Екстракција органских загађујућих супстанци

4.1.1. Селекција и процена водених двофазних система са јонским течностима за екстракцију органофосфатних пестицида

Иницијални корак у одабиру ВДС-а који ће се касније оптимизовати обухвата прелиминарно испитивање ВДС-а са различитим јонским течностима ради идентификације оних са најповољнијим својствима за даљу примену. Састав система који је одабран у овом кораку истраживања за све ВДС-е је 25 мас. % ЈТ-и, 15 мас. % цитратног пуфера и 60 мас. % воде. У ове системе додат је раствор пестицида малатиона, хлорпирифоса и азинфос-метила у 80 мас. % етанолу, тако да финалне концентрације појединачних пестицида у системима износе око 8 mg/L. Температура (25 °C) и pH = 7 су за све системе одржавани константним.

Квантификовањем наведених пестицида претходно валидираном методом (Прилог Д1) у обе фазе ВДС-а добијени су параметри екстракције: коефицијент расподеле и ефикасност екстракције. Установљено је да сви испитани пестициди скоро комплетно мигрирају у фазу богату ЈТ-и, а ефикасности екстракције (приказане на слици 15) су у већини случајева премашиле 99%. Систем са јонском течности [TBP][Sal] показао се као најделотворнији за екстракцију малатиона и хлорпирифоса, при чему су остварене ефикасности од 99,4 ± 0,5% и 99,9 ± 0,1%, редом. Насупрот томе, у случају азинфос-метила, најбоље резултате пружио је систем са [bbim][DCN], уз постигнуту ефикасност екстракције од 99,9 ± 0,2%.

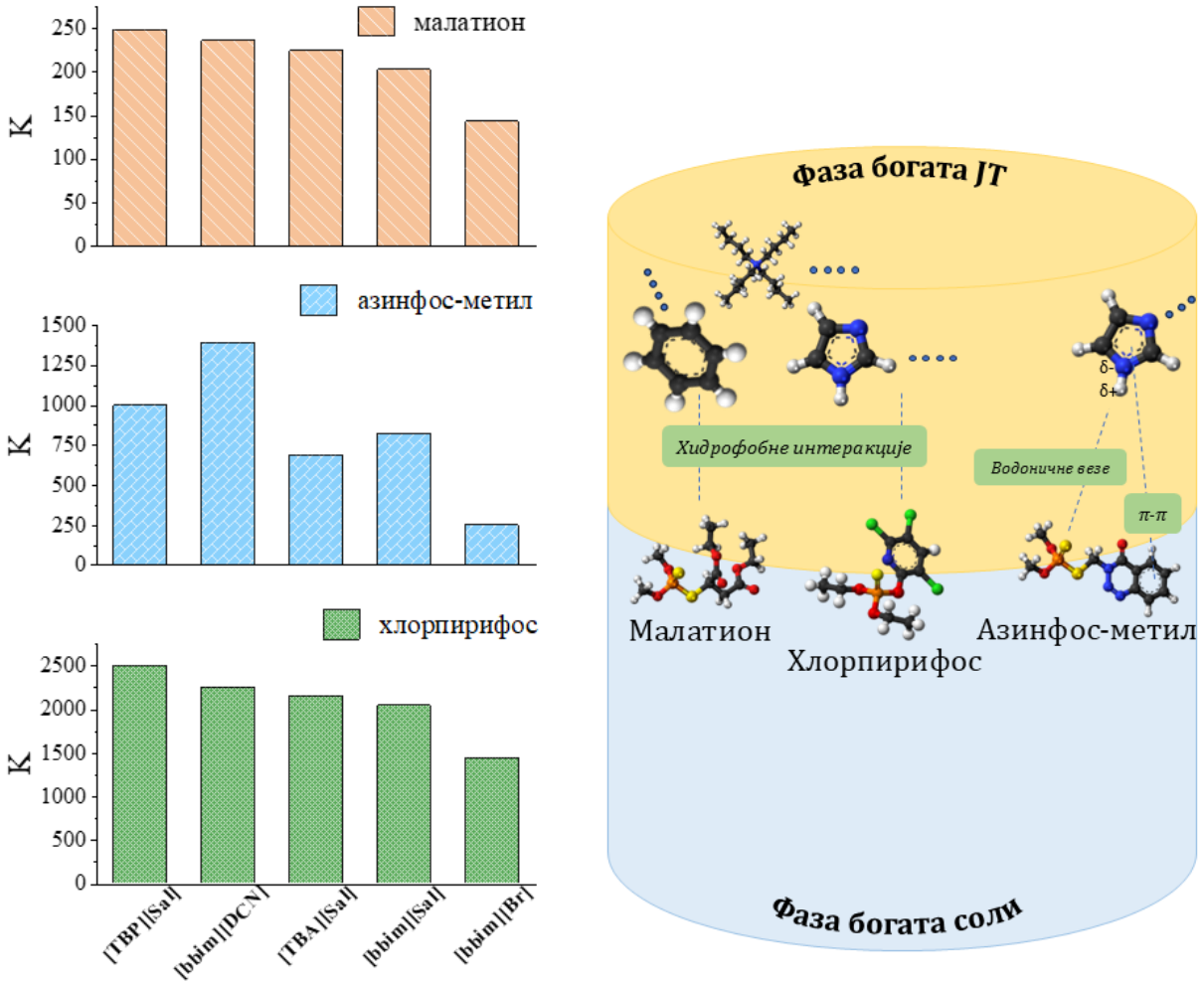


Слика 15. Ефикасности екстракције малатиона, азинфос-метила, и хлорпирифоса за системе састава 25 % мас. јонске течности + 15 % мас. цитратне соли на 25 °C.

Да би се боље разумели механизми екстракције пестицида у испитаним ВДС-има, анализиран је утицај њихове хидрофобности, изражене преко коефицијената расподеле октанол/вода (logK) датих у прилогу Ђ1, и повезан са експериментално добијеним вредностима коефицијената расподеле у ВДС-има. Општи тренд хидрофобности пестицида прати следећи редослед: хлорпирифос (logK = 4,78) > азинфос-метил (logK = 3,24) > малатион (logK = 1,86) [125]. Овај образац је усклађен са вредностима коефицијената расподеле пестицида у ВДС-има (Слика 16, прилог В1), при чему је хлорпирифос, као најхидрофобнији пестицид, остварио највише вредности коефицијената расподеле (од 1500 и више), док су азинфос-метил (од 250 и више) и малатион (од 150 и више) имали редом ниже вредности. Тренд расподеле хлорпирифоса и малатиона такође корелира са хидрофобности ЈТ-и, тј. способношћу ЈТ-и да формира водене двофазне системе, према редоследу: [TBP][Sal] > [bbim][DCN] > [TBA][Sal] > [bbim][Sal] > [bbim]Br. Ово указује да хидрофобност ЈТ-и представља доминантан фактор у екстракцији ових пестицида, док специфичне интеракције имају секундарну улогу.

За разлику од осталих пестицида, расподела азинфос-метила показује другачији образац у односу на хлорпирифос и малатион. Највиши коефицијент расподеле за азинфос-метил добијен је у систему са [bbim][DCN] где је износио приближно 1400, док је најнижа вредност утврђена у систему са [bbim]Br, где је износио око 250. Овај тренд указује да на расподелу овог пестицида у значајној мери утичу специфичне интеракције

са јонском течношћу. Када су у питању ЈТ-и са имидазолијумским прстеном у катјону, те интеракције укључују пре свега π–π спрезање између ароматичног прстена пестицида и имидазолијумског прстена катјона, као и потенцијалне водоничне везе између имидазолијумског катјона и доступних акцепторских места на молекулу пестицида [128,129]. Међутим, поређењем система са [bbim][DCN] и [bbim][Sal] уочавају се значајне разлике у коефицијентима расподеле азинфос-метила. Иако би се на основу ових механизама могло очекивати да и систем са [bbim][Sal] покаже висок коефицијент расподеле, резултати указују на супротно. Разлог лежи у јакој интеракцији између катјона и анјона у овој јонској течности (ΔG ≈ −90 kJ/mol) која значајно редукује способност катјона и анјона да остваре интеракције са пестицидом [130]. Поред тога, познато је да амино групе које су присутне у молекулу поменутог пестицида могу интераговати у виду водоничних веза и дисперзионих интеракција са амино групама присутним у анјону $[DCN]^-$, чиме се може промовисати његова миграција у фазу богату ЈТ-и тог ВДС-а [131]. С друге стране, у системима са јонским течностима на бази кватернарних катјона, хетероатом катјона је окружен дугим бутил ланцима који појачавају хидрофобне интеракције са пестицидом. Међутим, због недостатка протона у катјону, формирање водоничних веза није могуће, чиме се сугерише узрок нижих вредности коефицијената расподеле у односу на системе са јонским течностима имидазолијумских катјона.



Слика 16. Коефицијенти расподеле пестицида малатиона (наранџаста), азинфос-метила (плава), и хлорпирифоса (зелена) за системе 25 мас. % јонске течности + 15 мас. % соли на 25°C и шема доминантних интеракција између делова јонских течности и пестицида.

Резултати указују на то да расподела органофосфатних пестицида у ВДС-има са јонским течностима у великој мери зависи од хидрофобности пестицида и јонских течности. Хидрофобни пестициди, као што је хлорпирифос, имају висок афинитет према фази богатој јонском течношћу, што води високим коефицијентима расподеле и ефикасној екстракцији. За пестициде попут азинфос-метила, поред хидрофобности, значајне су и специфичне молекулске интеракције, што утиче на сложенији механизам расподеле.

Након иницијалног испитивања различитих ВДС-а са јонским течностима, систем са [TBP][Sal], цитратним пуфером и водом издвојен је као најпогоднији због најоптималније способности формирања ВДС-а уз минималну количину компонената и високих ефикасности екстракције. Такође, овај систем се одликује и минималном међусобном контаминацијом фаза, што представља значајну предност за даљу изолацију пестицида из фазе богате ЈТ-и и њену регенерацију, јер губитке јонске течности у со-фази своди на минимум. Поред наведеног, синтеза [TBP][Sal] је релативно једноставна и не захтева специфичне услове који би подразумевали додатне енергетске или технолошке трошкове, што систем са овом јонском течношћу чини практичним и атрактивним за примену у реалним условима.

4.1.2. Оптимизација екстракције органофосфатних пестицида

Да би се процес екстракције успешно пренео са лабораторијске на индустријску скалу, неопходно је пажљиво планирати и оптимизовати параметре рада. Из тог разлога, температура, pH, дужина везне линије и запремински однос фаза су испитани ради утврђивања њиховог утицаја на селективност и расподелу пестицида. Ова оптимизација омогућава развој ресурсно-ефикасног и економичног интегрисаног процеса са минималним утицајем на животну средину.

4.1.2.1. Утицај температуре и pH вредности

Температура је један од кључних параметара који може утицати на ефикасност екстракције у ВДС-има, јер утиче на растворљивост компоненти, интеракције између фаза и кинетику преноса масе [132,133]. Стога је важно испитати утицај температуре како би се одредили оптимални услови рада који обезбеђују максималну ефикасност и минималне трошкове енергије. За ову сврху, испитана је екстракција органофосфатних пестицида са системом са [TBP][Sal] при саставу одабраном у току процене свих испитаних ВДС-а (15 мас. % ЈТ-и, 25 мас. % соли и 60 мас. % воде), на температури од 15, 25, 35 и 45 °C. Међутим, разлике у добијеним ефикасностима екстракције (Табела 4) за ове системе су биле минималне (до око 3 %). Услед тога собна температура је изабрана као најпогоднија, како би се постигла енергетска и оперативна ефикасност.

Табела 4. Ефикасности екстракције постигнуте системом са [TBP][Sal] при различитим температурама.

Температура (°C)	*Ефикасност екстракције за појединачне пестициде (%)*		
	Малатион	Хлорпирифос	Азинфос-метил
15	96,48	97,82	95,42
25	99,35	99,99	96,12
35	99,41	100	95,98
45	99,68	99,9	96,63

Поред утицаја температуре, испитан је и утицај pH вредности раствора која је изузетно значајан параметар јер утиче на јонизацију аналита, чиме може значајно изменити њихову расподелу у ВДС-има [134]. Опсег вредности које су испитане јесу pH 7 и 8 коришћењем цитратног пуфера, као и pH приближно 9 употребом тробазног калијум-цитрата на собној температури (25 °C). Без обзира на варијације pH, органофосфатни пестициди су скоро у потпуности мигрирали у фазу богату јонском течношћу, са ефикасношћу екстракције изнад 95 % (Табела 5). Међутим, важно је нагласити да је уочено да при pH до приближно 9 долази до благог смањења ефикасности екстракције. Обзиром да су испитани пестициди неполарни и хидрофобни, без јонизабилних функционалних група [125], ове интеракције немају значајан утицај на њихову расподелу. Узимајући у обзир стабилност пестицида при нижем pH и минималне разлике у ефикасности, за даље експерименте изабран је pH 7.

Табела 5. Ефикасности екстракције постигнуте системом са [TBP][Sal] при различитим pH вредностима.

pH	*Ефикасност екстракције за појединачне пестициде (%)*		
	Малатион	Хлорпирифос	Азинфос-метил
7	99,35	99,99	96,12
8	98,28	98,77	95,37
9	95,01	96,12	95,14

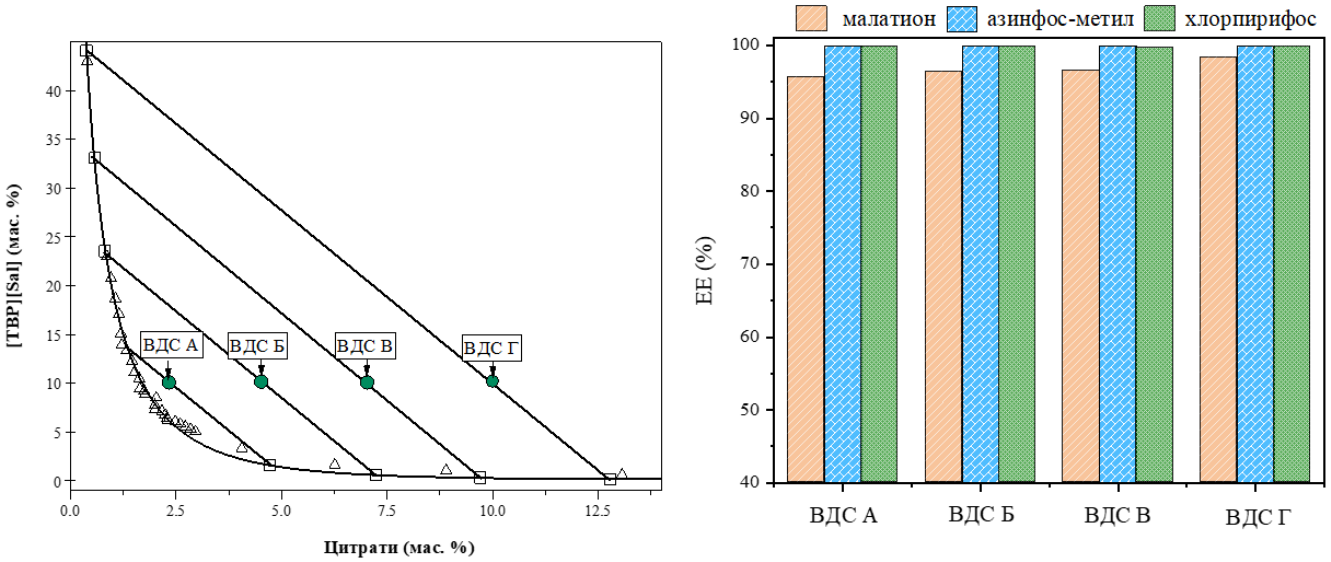
4.1.2.2. Утицај дужине везне линије

Дужина везне линије представља сегмент на фазном дијаграму који спаја саставе горње и доње фазе у ВДС-у, а њена вредност је од кључног значаја, јер омогућава контролу састава појединачних фаза. Манипулацијом ДВЛ-а може се одабрати систем који минимизира узајамну контаминацију фаза, одржавајући при томе економичност кроз смањену потрошњу компоненти ВДС-а. Формирање „чистих'' фаза омогућава и ефикаснију накнадну изолацију аналита након екстракције из фазе богате јонском течношћу, као и рециклажу ЈТ-и, што смањује губитке вредних компоненти система. Системи са [TBP][Sal] и цитратним пуфером показују релативно дуже везне линије, што је последица изражене способности цитрата да исољавају ову ЈТ која је високо хидрофобна.

Испитивање ДВЛ спроведено је кроз анализу екстракције органофосфатних пестицида у систему са константном концентрацијом јонске течности (10 мас. %) и различитим садржајем цитрата (2,3; 4,5; 7,0 и 10,0 мас. %). Дужине везних линија и састави фаза наведених система дати су у Прилогу Г2, док су коефицијенти расподеле дати у Прилогу В2.

Резултати приказани на слици 17 показују да пораст ДВЛ доводи до значајног побољшања ефикасности екстракције свих испитаних пестицида. Ефикасност екстракције малатиона порасла је са 95,6% на 98,4%, док су вредности ефикасности за хлорпирифос и азинфос-метил током целог испитиваног опсега биле конзистентно високе (>99%). Паралелно са тим, дошло је до повећања коефицијената расподеле: за малатион од 328,7 до 875,3, за хлорпирифос од око 6600 до око 10000, а за азинфос-метил од 3327 до 6908. Као оптимална издвојена је ДВЛ ≈ 46, што одговара саставу од 10 мас. % ЈТ, 10 мас. % цитрата и 80 мас. % воде. Овај састав обезбеђује минималну

контаминацију фаза, високу ефикасност екстракције и ниску потрошњу компонената, уз занемарљив губитак јонске течности у доњој фази (<0,5%). На тај начин, успостављен је најповољнији баланс између селективности, ефикасности и економичности процеса.



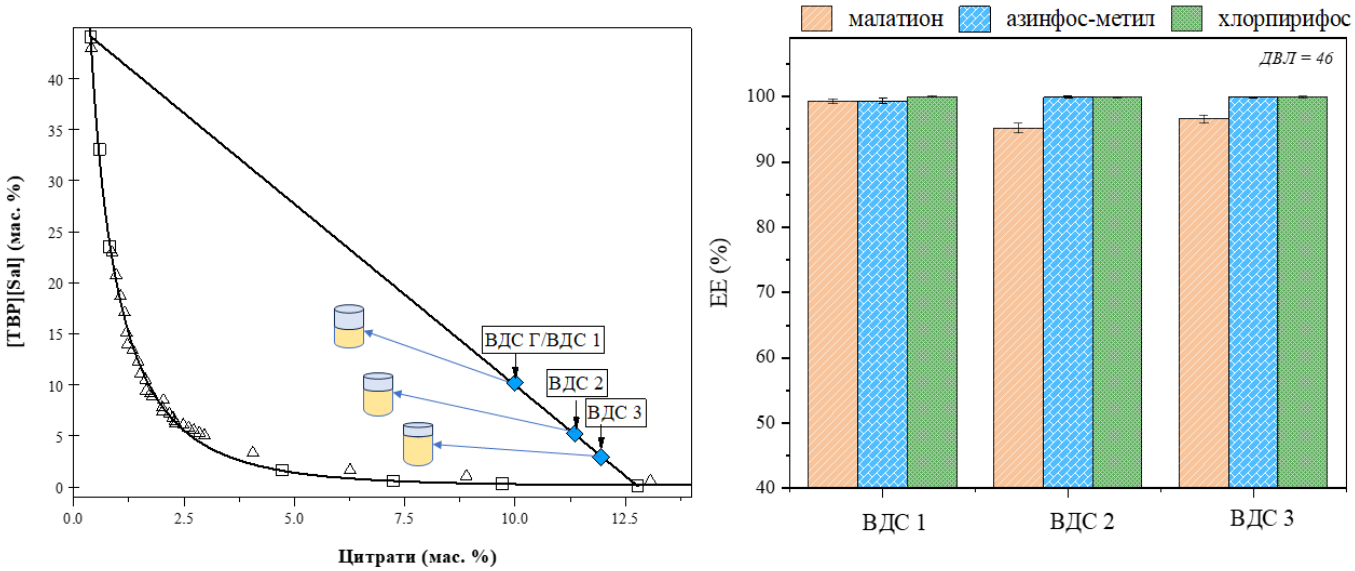
Слика 17. Ефикасности екстракције на различитим везним линијама и састави система при тим везним линијама.

4.1.2.3. Утицај запреминског односа фаза

Након утврђивања оптималне дужине везне линије, испитан је утицај запреминског односа фаза на ефикасност екстракције. Системи чије координате састава на фазном дијаграму леже дуж исте везне линије карактеришу се истим процентуалним саставом горње и доње фазе, док се мења њихов запремински однос. Низ везну линију, запремински однос фаза дефинисан као $V_{\text{фазе богате ЈТ}}/V_{\text{фазе богате соли}}$ се смањује, омогућавајући контролу запремине фаза без утицаја на њихов хемијски састав. Манипулисање овим параметром омогућава концентровање аналита од интереса у фази богатој јонском течности, што не само да повећава коефицијент расподеле и ефикасност екстракције, већ и олакшава накнадну изолацију аналита и рециклажу ЈТ-и из фазе богате овом компонентом.

За испитивање утицаја запреминског односа фаза, одабрани су системи дуж оптималне везне линије са следећим саставима: 10 мас. % ЈТ + 10 мас. % соли, 11,4 мас. % ЈТ + 5 мас. % соли и 12 мас. % ЈТ + 3 мас. % соли. За наведене саставе, запремински односи фазе богате ЈТ и фазе богате солима износили су 1:6, 1:20 и 1:40, редом. Потпуна екстракција свих ОФП (Слика 18) остварена је у свим испитиваним системима, уз ефикасност већу од 95 %. При томе, смањење запремине фазе богате ЈТ-и довело је до значајног повећања коефицијената расподеле (Прилог В2), на теоретски неограничену вредност за хлорпирифос и до 10000 за азинфос-метил. Међутим, за малатион се уочава благи пад у ефикасности екстракције са смањењем запремине фазе богате ЈТ-и. Ово се може објаснити његовом релативно већом поларношћу у односу на хлорпирифос и азинфос-метил. Са повећањем иницијалне концентрације соли, услед још интензивнијег исољавања ЈТ-и, разлика у хидрофобности фаза постаје још већа, што фаворизује миграцију више хидрофобних пестицида у фазу богату ЈТ-и, док се миграција поларнијег малатиона смањује. Поред тога, смањење запремине горње фазе ограничава и њен капацитет за екстракцију [135], што додатно утиче на смањење ефикасности екстракције малатиона у фазу богату ЈТ. Из наведених разлога, као оптималан одабран

је систем састава 5 мас. % [TBP][Sal] и 11 мас. % цитрата, у ком је запремински однос фаза износио 1:20.

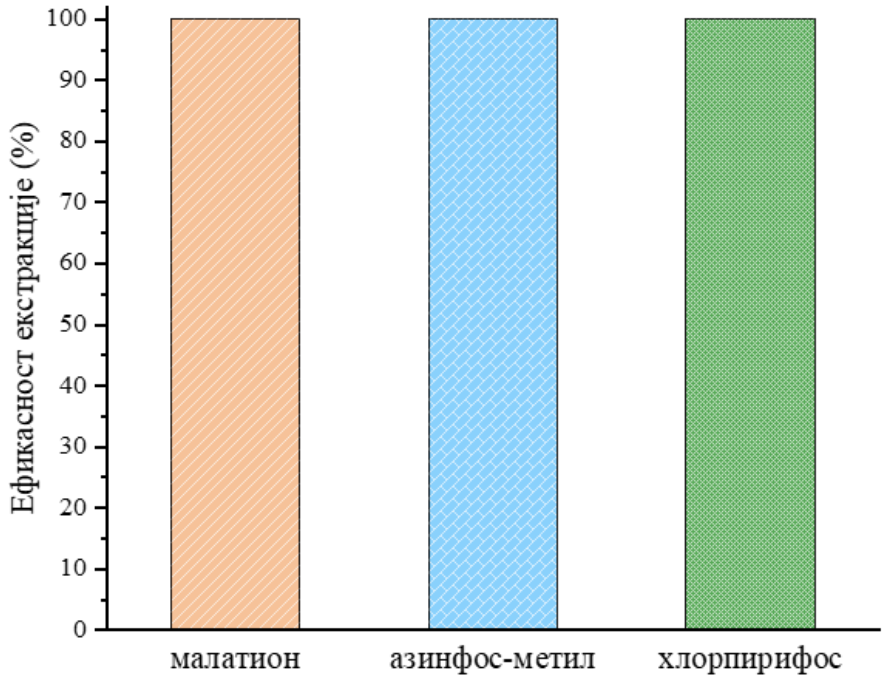


Слика 18. Ефикасности екстракције на различитим запреминским односима и састави система при тим односима.

4.1.3. Перформансе и одрживост оптимизованог ВДС-а за уклањање пестицида из реалног узорка отпадних вода

Након иницијалног истраживања и оптимизације процеса уклањања органофосфатних пестицида, оптимизовани ВДС примењен је ради процене његове ефикасности на реалним комплексним матрицама и спровођења интегрисаног поступка уклањања пестицида. Узорци отпадне воде, сакупљени на периферији Београда, обогаћени су раствором пестицида до иницијалне концентрације од 8 mg/L применом методе стандардног додатка, како би се омогућила њихова поуздана детекција течном хроматографијом ултра-високих перформанси (*UPLC*).

Процес је започет додавањем јонске течности у узорке отпадне воде, након чега је уследило краткотрајно мешање ради потпуног контакта са пестицидима. Потом је додат цитратни пуфер, чиме је формиран ВДС коначног састава 5 мас. % [TBP][Sal] и 11 мас. % цитрата, уз радне параметре: температура 25 °C, pH ≈ 7 и ДВЛ ≈ 46. Након мешања и достизања фазне равнотеже, систем је центрифугиран, а анализа обе фазе показала је потпуно уклањање пестицида из воде и њихов потпун прелазак у фазу богату ЈТ-и, са ефикасношћу од 100 %. (Слика 19).



Слика 19. Ефикасности екстракције постигнуте из реалног узорка воде при оптимизованим условима.

Обзиром да би се оптимизован ВДС потенцијално користио у континуираним процесима пречишћавања воде, испитан је и капацитет фазе богате ЈТ-и за екстракцију пестицида, која се мери у виду растворљивости пестицида. Презасићењем фазе хлорпирифосом као модел пестицидом и његовим квантификовањем из засићене фазе установљена је растворљивост на 25 °C, која износи 125502 mg/L. Овако висока вредност указује на изузетан капацитет ЈТ-богате фазе за издвајање овог пестицида и њен значајан потенцијал у практичним применама.

Поред капацитета фазе богате ЈТ-и, додатно је разматрана и могућност поновне употребе јонске течности, односно њена регенерација и истовремена изолација загађујуће супстанце из ЈТ-богате фазе, са циљем развоја одрживог и економски оправданог процеса. Изузетно ниска растворљивост у води модел пестицида хлорпирифоса (1,4 mg/L) омогућава његово једноставно издвајање применом воде као антирастварача [136]. Након засићења фаза овим пестицидом, испитани су различити односи запремина фазе богате пестицидом и воде (1:1, 1:3 и 1:5) и изолација хлорпирифоса у процентима приказана је у табели 6. Утврђено је да повећање удела воде доводи до таложења пестицида у већој количини и тиме до веће ефикасности регенерације јонске течности. Најбољи резултати добијени су за односе 1:3 и 1:5, где је издвајање хлорпирифоса достигло 94–97%. Тако регенерисана ЈТ успешно је коришћена у наредним циклусима процеса уклањања пестицида из воде.

Табела 6. Постигнута изолација хлорпирифоса из фазе богате јонском течношћу при различитим односима воде и фазе.

Запремински однос	Изолација хлорпирифоса (%)
1:1	50,70
1:3	92,73
1:5	97,08

Како би се испитала одрживост процеса извршена су три циклуса уклањања пестицида и потом регенерације јонске течности, при чему је уочено да су вредности ефикасности уклањања хлорпирифоса биле скоро константне и износиле су приближно 100%. На овај начин може се закључити да испитана метода показује изузетан потенцијал за дизајн кружног затвореног процеса који тежи минималном генерисању отпада.

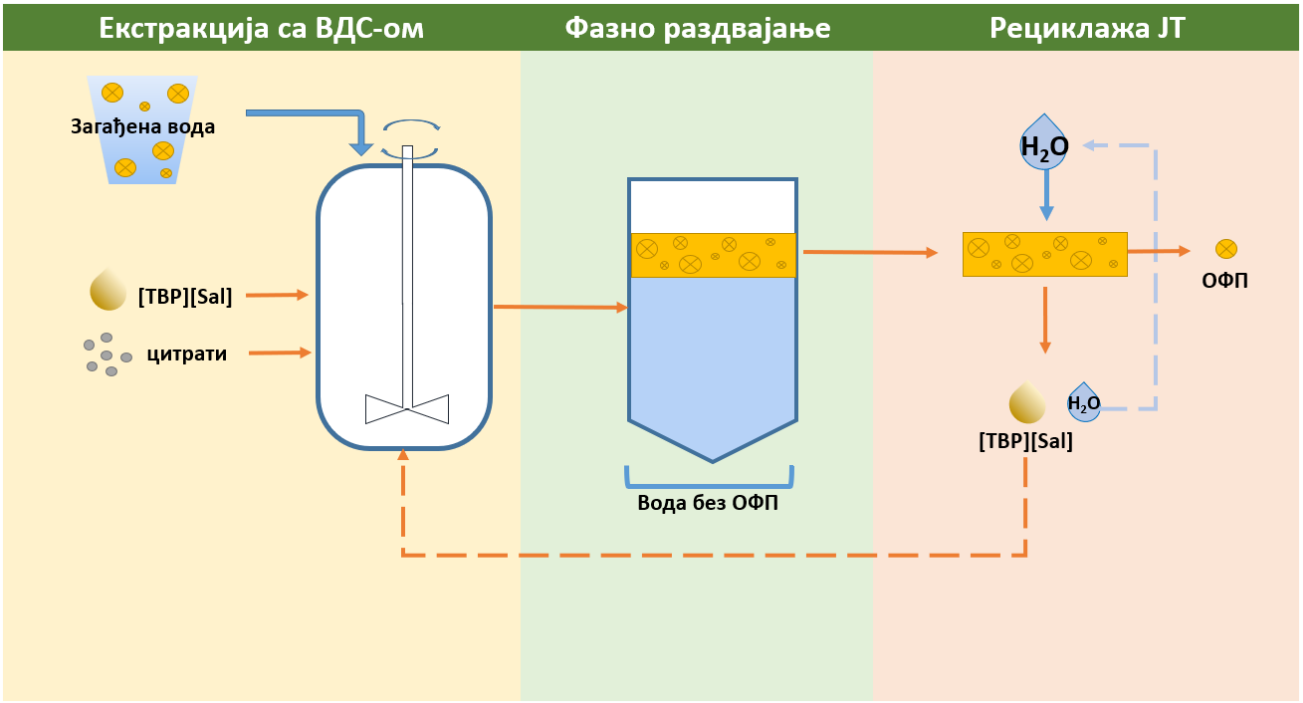
Обзиром на установљен капацитет фазе јонске течности, који је 89000 пута већи у односу на његову растворљивост у води (1,4 mg/L) [137], могуће је проценити количину воде која се теоријски може третирати употребом једног ВДС-а. При коришћењу ВДС-а са запреминским односом фаза од 1:40 и запремином јонске течности од 0,5 L, у једном циклусу може се третирати око 20 L воде. Уколико се систем користи све до засићења фазе јонске течности, што одговара количини од око 62,751 mg хлорпирифоса раствореног у тој запремини, могуће је извршити више од 2200 циклуса, односно пречистити укупно преко 44000 литара воде уз употребу истог ВДС-а.

Међутим, да би се поред одрживости обезбедила и еколошка прихватљивост испитиване методологије, процењена је и цитотоксичност примењене јонске течности. Имајући у виду да ЈТ садржи симетрични катјон и анјон биолошког порекла, може се очекивати ниска токсичност, иако подаци о конкретној цитоксичности [TBP][Sal] нису доступни у литератури. Анализа састава доње фазе ВДС-а показала је да у фази богатој сољу заостаје око 0,5% јонске течности, стога је тестирање је спроведено у концентрационом опсегу 0,1–1% на најчешће коришћеној хуманој диплоидној ћелијској линији MRC-5 (фибробласти плућног ткива фетуса). Добијени резултати указују да концентрације од 0,01 до 5 mg/mL не изазивају значајан цитотоксични ефекат, изузев највише испитиване концентрације, која је довела до смањења вијабилности ћелија на 68,61% у односу на контролу ($p < 0,05$). Ниједна од испитаних концентрација није достигла IC_{50} вредност, што потврђује очекивани релативно низак токсиколошки ризик ове јонске течности.

4.1.4. Интегрисани процес пречишћавања ОЗС из узорака воде употребом ВДС-а са јонском течношћу

С обзиром да се ВДС заснован на [TBP][Sal] и цитратној соли показао као веома ефикасан и потенцијално одржив систем за уклањање органофосфатних пестицида из водених средина у једном кораку, а потом и за рециклажу употребљених компоненти, предложена је шема интегрисаног процеса, приказана на слици 20. Овај процес обухвата два комплементарна корака: први корак је екстракција пестицида у фазу богату јонском течношћу, док други корак подразумева рециклирање ове фазе применом воде као антирастварача. Додавањем воде долази до таложења пестицида, чиме се омогућава његово уклањање из фазе богате ЈТ-и, док се истовремено добија регенерисана фаза јонске течности која се може поново употребити у формирању новог ВДС-а. На овај

начин процес постаје затворени циклус, са минималним стварањем отпада, чиме се значајно доприноси одрживости и економској исплативости предложене технологије.



Слика 20. Шема интегрисаног процеса уклањања ОФП употребом ВДС-а.

Добијени резултати показују да интегрисани приступ не само да омогућава ефикасно уклањање органофосфатних пестицида, већ има и потенцијал примене на широк спектар органских загађујућих супстанци различитих поларности. Ово указује да развијена технологија може представљати свеобухватно и прилагодљиво решење у области пречишћавања отпадних вода, са значајним предностима у погледу еколошке и економске одрживости.

4.2. Регенерација активног угља засићеног органским загађујућим супстанцама

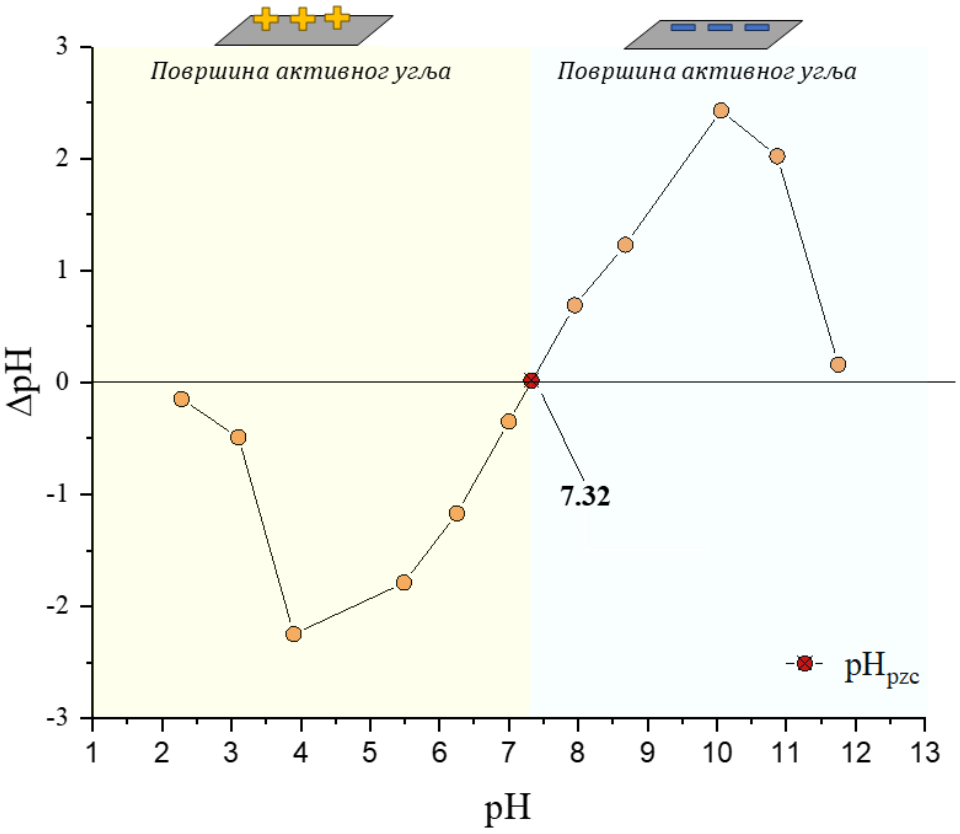
4.2.1. Карактеризација активног угља

Одређивање структурних и површинских својстава адсорбенса представља један од кључних корака у разумевању механизама који се одвијају током процеса адсорпције загађујућих супстанци, као и током његове регенерације. Ова својства омогућавају детаљнији увид у интеракције између адсорбата и активних места на површини материјала, при чему могу директно утицати на ефикасност процеса десорпције и поновног коришћења адсорбенса. У том контексту, посебна пажња је посвећена одређивању тачке нултог наелектрисања, идентификацији и квантитативној процени киселих и базних површинских група, као и анализи функционалних група применом ФТИЦ спектроскопије. Поред тога, број метиленско плавог је одређен као мера порозности материјала и процене тенденције адсорпције већих органских молекула.

Тачка нултог наелектрисања (*Point zero charge* - pH_{pzc}) представља један од кључних параметара у истраживањима адсорпције, јер дефинише хемијске каракеристике површине адсорбенса. На pH вредностима нижим од pH_{pzc} површина материјала постаје позитивно наелектрисана, што погодује адсорпцији анјонских врста.

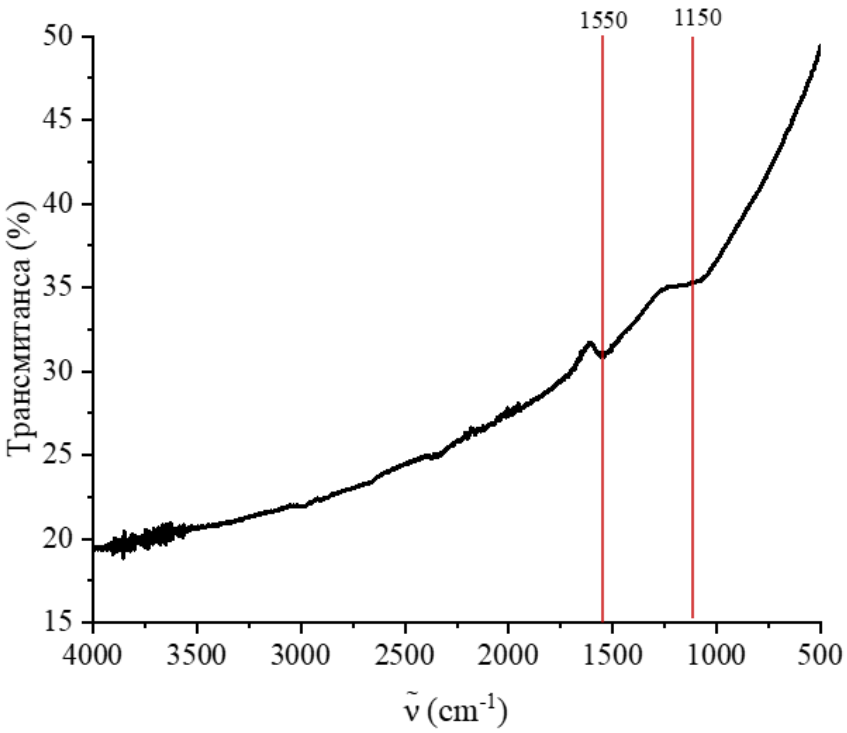
Супротно томе, на pH вредностима изнад pH_{pzc} површина је негативно наелектрисана, чиме се подстиче адсорпција катјонских врста [138].

На приказаном графику (Слика 21) је представљена зависност промене pH (ΔpH) од почетне pH вредности раствора за комерцијални активни угаљ. Добијена вредност pH_{pzc} очитана је као вредност на којој је ΔpH = 0 и износи 7,33, што представља pH при коме се укупно површинско наелектрисање активног угља изједначава са нулом. Испод ове вредности површина адсорбенса је позитивна услед протоновања, док је изнад 7,33 негативна као последица отпуштања протона [139,140].



Слика 21. Тачка нултог наелектрисања активног угља.

Вредност pH_{pzc} од 7.33 сугерише баланс између количине киселих и базних функционалних група на површини адсорбенса. Ово је додатно потврђено и Боемовом титрацијом (Прилог Е1), помоћу које су добијене концентрације функционалних група од 0,377 mmol/g за укупне киселе и 0,342 mmol/g за базне групе. Добијене вредности концентрација функционалних група релативно су ниже, што указује да је испитивани активни угаљ слабије функционализован [141], што може бити последица начина производње, употребљене сировине или услова активације. Релативно слабија функционализација овог материјала је даље потврђена и ФТИЦ спектроскопијом (Слика 22).



Слика 22. ФТИЦ спектар активног угља.

На добијеном спектру уочава се трака на 1550 cm^{-1} која потиче од C=C вибрација из највероватније присутног ароматичног прстена [142]. Поред тога, на 1150 cm^{-1} уочена је шира трака која се приписује C–O вибрацијама присутним у естарским, етарским, фенолним или алкохолним групама, често присутним на угљеничним материјалима [143,144]. Оваква површинска хемијска структура указује на релативно ограничен број поларних функционалних група, што може довести до смањене адсорпционе способности за хемисорпцију [145]. Ипак, присуство ароматичних прстенова и π-електронских домена омогућава значајну улогу π–π интеракција, као и хидрофобних интеракција, што погодује адсорпцији неполарних и слабо поларних органских једињења. Стога се може очекивати да ће овакав тип адсорбенса имати већи афинитет према органским молекулима са ароматичним структурама или неполарним карактером [146].

Међутим, показано је да осим постојања функционалних група, за интеракције са органским загађујућим супстанцама које су обично великих димензија, неопходна је адекватна порозност материјала [147,148]. Постоје различите методе за испитивање порозности, а једна од релативно једноставнијих и често примењених јесте адсорпција метиленско плаве боје као модел молекула, због њених познатих молекулских својстава. Количина ове адсорбоване боје (mg) на 1 g адсорбенса назива се број метиленско плаве, што омогућава процену присуства мезопора на адсорбенсу [149]. Мезопоре су поре са пречником од 2 до 50 nm и налазе се између микропора (са пречником мањим од 2 nm), које омогућавају адсорпцију малих молекула, и макропора (са пречником већим од 50 nm), који служе углавном као транспортни канали за веће молекуле [150]. За комерцијални угаљ коришћен за даља истраживања установљен је број метиленско плавог од приближно 105 mg/g на основу експерименталних тачака фитованих Ланмировим моделом (Прилог 31) што указује на умерен адсорпциони капацитет у односу на вредности за друге врсте комерцијалног активног угља [151,152].

Средњи ниво мезопорозности, у комбинацији са површинском функционалношћу која указује на склоност ка хидрофобним интеракцијама, указује да материјал поседује значајан адсорпциони потенцијал за уклањање органских загађујућих супстанци.

4.2.2. Адсорпција синтетских боја на активном угљу

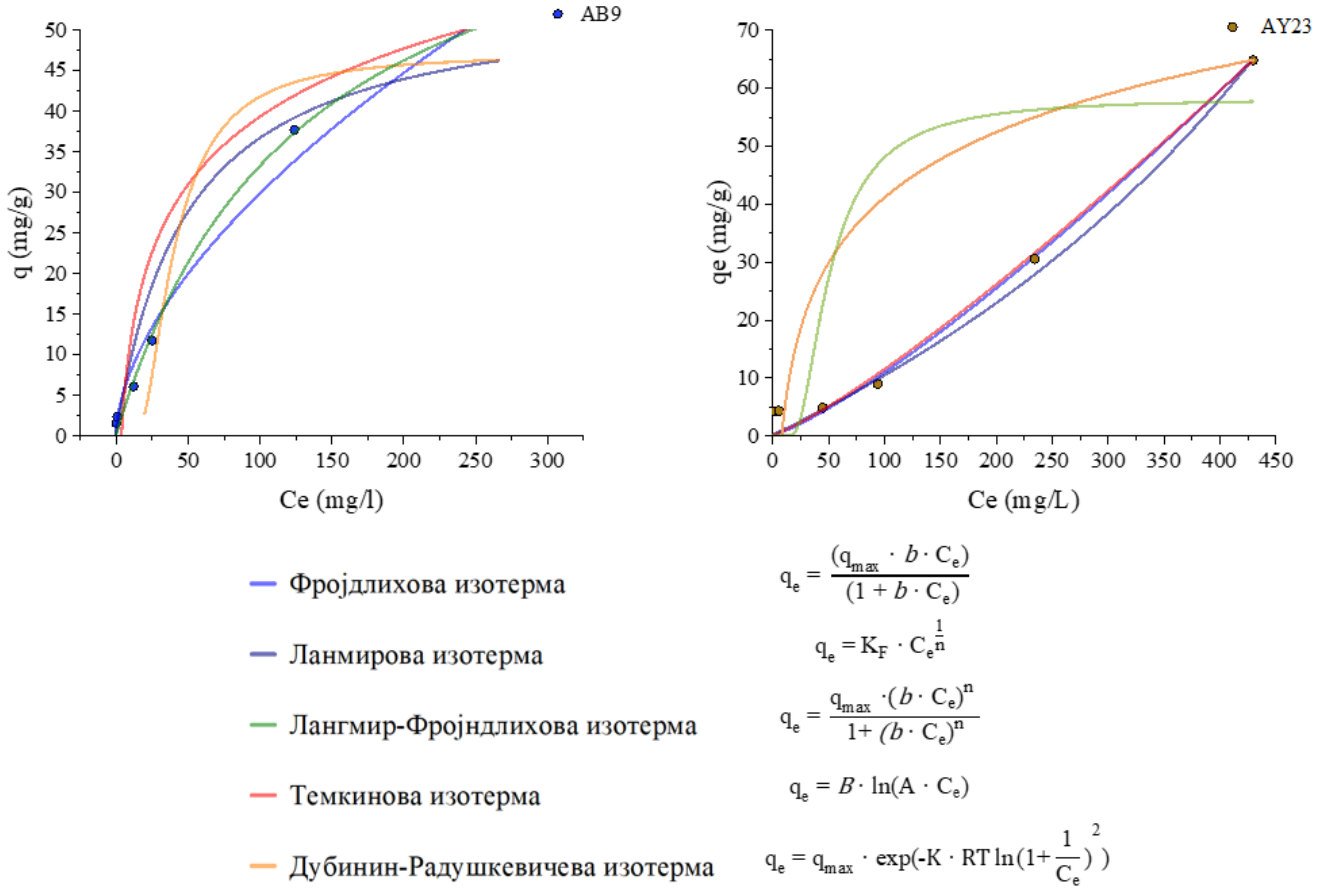
Како би се испитала могућност регенерације ислуженог активног угља, овај адсорбенс засићен је синтетским бојама AB9 и AY23 као модел молекулима органских загађујућих супстанци, различитих хемијских својстава (Прилог Ђ1-Ђ3). Активни угаљ је широко истражен у литератури управо за адсорпцију синтетских боја, а различите структурне карактеристике и поларност омогућавају увид у потенцијалне механизме адсорпције на активном угљу и потом и његове регенерације [153,154]. За ову сврху, пре свега су установљени оптимални услови адсорпције, укључујући утицај почетне концентрације боје на ефикасност уклањања и прелиминарна испитивања времена контакта за постизање равнотеже, где је установљено оптимално време од 60 минута. За испитивање оптималне концентрације при којој је ефикасност адсорпције максимална, исте су вариране у концентрационом опсегу који одговара линеарној области калибрационе криве за сваку појединачну боју (од $2\cdot10^{-6}$ до 10^{-4} mol/L за AB9 и $1\cdot10^{-5}$ до 10^{-3} mol/L за AY23), при чему су остали експериментални услови држани константним: количина адсорбенса од 1 mg/mL, време од 60 минута и pH приближно 7. Квантификација боја након адсорпције извршена је валидираном УЉ-Вид методом (Прилог Д2), а калибрационе криве приказане су у Прилогу Д3 и Д4.

При нижим концентрацијама адсорбата, доступан је већи број незасићених активних места на површини адсорбенса, што резултује високим ефикасностима уклањања. Као што је приказано на слици у Прилогу Ж1, ефикасност уклањања нагло опада са повећањем почетне концентрације обе боје, што је потенцијално последица засићења расположивих адсорпционих места на површини активног угља. Узимајући наведено у обзир изабране су почетне концентрације при којима је ефикасност адсорпције била максимална за сваку појединачну боју ($4\cdot10^{-6}$ mol/L за AB9 и $2\cdot10^{-5}$ mol/L за AY23) и износила је ~100 и 80% за AB9 и AY23, редом.

4.2.2.1. Адсорпционе изотерме

Механизми адсорпције боја на активном угљу имају кључну улогу у развоју ефикасних стратегија десорпције и регенерације. Енергија везивања физисорбованих молекула је релативно ниска (4–10 kJ/mol), што омогућава њихову десорпцију у блажим експерименталним условима, док хемисорбовани молекули формирају чвршће хемијске везе са енергијом везивања и до 500 kJ/mol, захтевајући интензивнији третман за десорпцију [155,156].

Из тог разлога, да би се испитао механизам и начин адсорбовања синтетских боја испитан је адсорпциони капацитет (mg/g) при њиховим различитим концентрацијама, а резултати су представљени као функција адсорпционог капацитета у зависности од равнотежне концентрације боје заостале у супернатанту. Експериментално добијене тачке моделоване су помоћу Лангмирове, Фројндлихове, Лангмир-Фројндлихове, Дубинин-Радушкевичеве и Темкинове једначине (Слика 23).



Слика 23. Изотерме адсорпције синтетских боја на активном угљу при 25 °C и једначине примењених модела.

Параметри добијени моделовањем су:

- q_m (mg/g) – максимални капацитет адсорпције, b (L/mg) – Лангмирова константа која указује на афинитет адсорпције,
- K (mg/g $(mg/L)^{1/n}$) и n – Фројндлихова константа која указује на капацитет и интензитет адсорпције,
- B (J/mol) и A (L/g) – Темкинове константе повезане са топлотом адсорпције и равнотежом везивања,
- K (mol^2/kJ^2) у Дубинин-Радушкевич моделу повезан са средњом енергијом адсорпције.

Поменути параметри приказани су у табели 7. Квалитет моделовања праћен је помоћу коефицијента детерминације (R^2) и редукованим χ^2 (ред.χ^2), уз израчунавање интервала поверења или поузданости (*Confidence Interval* - CI). Установљено је да се добијене тачке за обе боје ефикасније уклапају у Лангмиров, Фројндлихов и Лангмир-Фројндлихов модел, на основу вредности R^2 блиској јединичној, а уз то и релативно ниским ред.χ^2 и ужим интервалима поузданости добијених параметара. С друге стране, Дубинин-Радушкевичева и Темкинова једначина су показале лошије моделовање, са већим грешкама и нижим R^2, а уз то и јако широким интервалима поверења за одређене параметре.

Табела 7. Вредности параметара фитовања изотерми, показатељи квалитета фита и границе интервала поверења.

Изотерма		AB9	Границе интервала поверења (95%)		AY23	Границе интервала поверења (95%)	
Лангмир	q_m (mg/g)	54.75	44.57	64.94	-106.3	-434.10	221.50
	b (L/mg)	0.02	0.01	0.03	-8.82	$-2.59\cdot10^{-3}$	$8.25\cdot10^{-4}$
	R^2	0.97			0.98		
	ред.χ^2	18.45			11.01		
Фројндлих	K (mg/g)	2.02	0.14	3.89	0.04	-0.11	0.18
	n	1.71	1.19	2.23	0.81	0.38	1.25
	R^2	0.98			0.98		
	ред.χ^2	7.60			12.05		
Лангмир - Фројндлих	q_m (mg/g)	75.97	59.57	92.38	31391.69	-64956.98	127740.37
	b (L/mg)	0.01	$3.87\cdot10^{-3}$	$1.16\cdot10^{-2}$	$1.48\cdot10^{-6}$	$-6.82\cdot10^{-6}$	$9.77\cdot10^{-6}$
	n	1.01	0.59	1.41	1.19	-8.02	10.41
	R^2	0.99			0.98		
	ред.χ^2	1.75			12.18		
Темкин	B (J/mol)	12.11	-0.05	0.56	16.25	-0.18	0.43
	A (L/g)	0.25	-7.71	31.94	0.13	-3.57	36.07
	R^2	0.68			0.26		
	ред.χ^2	136.10			885.41		
Дубинин-Радушкевич	q_m (mg/g)	47.04	36.90	57.18	58.2	57.41	58.98
	K ($mol^2\ kJ^{-2}$)	$1.98\cdot10^{-4}$	$-2.18\cdot10^{-4}$	$6.14\cdot10^{-4}$	$3.21\cdot10^{-4}$	$2.92\cdot10^{-4}$	$3.5\cdot10^{-4}$
	R^2	0.94			0.86		
	ред.χ^2	24.59			35.23		

За адсорпцију AB9, према показатељима квалитета фитовања, Лангмир–Фројндлихов модел се издвојио као најпоузданији (R^2 = 0,99, ред. χ^2 = 1,75), што указује на адсорпциони процес који обједињује карактеристике физисорпције и хемисорпције. Поред овог модела, и Лангмиров и Фројндлихов модел су показали задовољавајуће прилагођавање експерименталним подацима, са високим вредностима коефицијената детерминације (0,97 и 0,98 редом), али и знатно већим вредностима редукованог χ^2 (18,45 и 7,60). Ово упућује на мању поузданост њиховог фитовања у односу на Лангмир-Фројндлихов модел. Поред тога, интервали поузданости добијених параметара за Лангмир-Фројндлихов модел били су релативно ужи, што указује на већу поузданост и прецизност њихове процене. Један од значајних параметара овог модела је индекс хетерогености (n), који пружа увид у природу површине адсорбенса. Када је n = 1, Лангмир-Фројндлихов модел се редукује на Лангмиров, што подразумева потпуно хомогену површину. У овом случају, добијена вредност n = 1,01 указује на минималну површинску хетерогеност [157], односно на релативно равномерну расподелу енергетски еквивалентних активних места. То потврђује да су молекули AB9 имали приближно једнаку вероватноћу адсорпције на свим активним центрима активног угља. Са друге стране, вредност n у Фројндлиховом моделу такође је већа од 1, што је у складу са претпоставком о повољном афинитету молекула боје према површини активног угља и додатно потврђује да је процес термодинамички повољан [158]. Што се тиче адсорпционог капацитета, максимална вредност предвиђена Лангмир–Фројндлиховим

моделом износи ≈ 76 mg/g, што је нешто више у односу на експериментално добијену (q_{exp} ≈ 52 mg/g). Ово одступање може се приписати екстраполацији резултата и ограничењима примене овог модела у условима када је n ≈ 1, тј. у системима блиским хомогеном понашању. Насупрот томе, Лангмиров модел предвиђа q_m ≈ 55 mg/g, што је у веома доброј сагласности са експерименталним подацима и тиме потврђује његову прикладност за описивање реалног понашања система у испитиваним условима.

У случају AY23 процес адсорпције делује знатно сложеније, јер су различити модели изотерми показали недоследност у својим предвиђањима. Иако се наизглед постиже добро статистичко поклапање, анализа параметара показује значајна одступања која ограничавају примењивост појединих модела за овај систем. Тако, иако Ланмиров модел показује висок коефицијент детерминације (R^2 = 0,98), добијене вредности параметара q_m и b нису физички могуће, што упућује на ограничену примену овог модела. Слично томе, Лангмир-Фројндлихов модел према статистичким параметрима добро описује експерименталне податке, али предвиђене q_m вредности (> 31000 mg/g) драстично премашују експерименталне резултате, што упућује на могућност вишеслојне адсорпције. Познато је да анјонске боје при одређеним концентрацијама испољавају тенденцију ка самоагрегацији, углавном услед хидрофобних и π–π интеракција између молекула. Ове појаве доводе до формирања агрегата на површини адсорбенса, што резултује вишеслојном адсорпцијом и додатно отежава адекватан опис система класичним изотермским моделима [159,160]. Насупрот томе, Фројндлихов модел ипак нуди адекватан и физички смислен опис система, при чему вредност n = 0,81 сведочи о неповољној и потенцијално иреверзибилној адсорпцији [161]. Овим се сугерише да је Фројндлихов модел најпоузданији за опис адсорпције AY23 на активном угљу.

На основу резултата закључује са да се обе боје адсорбују кроз сложене механизме који укључују пре свега физисорпцију. Адсорпција AB9 на активном угљу укључује једноставнији механизам и формирање монослоја на релативно хомогеној површини, што указује да је за десорпцију ове боје неопходно средство које ће омогућити специфичне интеракције са овим молекулима. С друге стране, AY23 показује сложеније понашање, укључујући вишеслојну, иреверзибилну адсорпцију и хетерогеност површине, што може отежати десорпцију ове боје и регенерацију материјала.

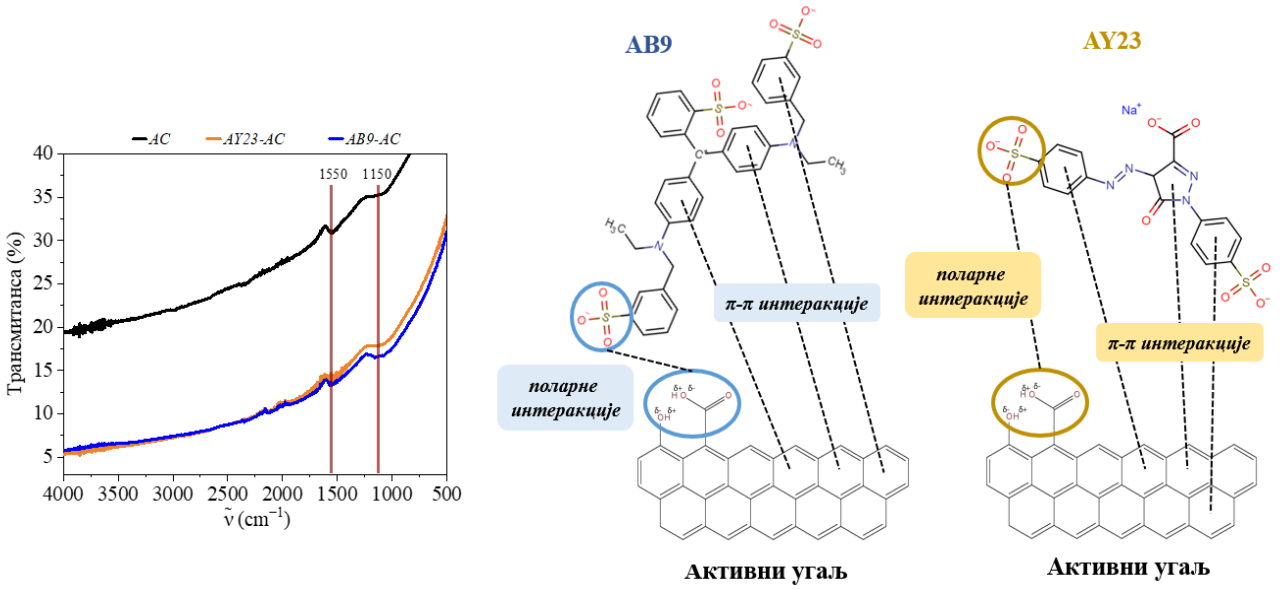
4.2.2.2. ФТИЦ анализа интеракција синтетских боја и активног угља у току адсорпције

Да би се прецизније испитале интеракције између функционалних група присутних у молекулима боја и површинских група активног угља, примењена је ФТИЦ спектроскопија (Слика 24). Ова метода омогућила је упоредну анализу спектралних профила пре и после адсорпције, чиме се добија увид у могуће промене у хемијском окружењу појединих функционалних група. Поређењем спектра није уочено формирање нових трака које би указивале на појаву ковалентног везивања или трајне хемијске модификације површине активног угља, што потврђује да процес адсорпције није праћен значајним хемијским везивањем. Ипак, забележене су суптилне, али конзистентне промене у положају и ширини постојећих трака, што указује на постојање слабијих интеракција.

Благи померај и ширење траке ароматичне C=C вибрације у области од око 1600 cm^{-1} упућује на π-π интеракције између ароматичних прстенова боја и активног угља. Са друге стране, померај у региону око 1150 cm^{-1} може се приписати интеракцијама између поларних функционалних група боја (попут сулфо групе) и кисеоничних група

присутних на површини угља у виду могућих водоничних веза и електростатичких интеракција.

Поменуте промене у тракама на спектру потврђују да је механизам адсорпције заснован углавном на физичким интеракцијама. У оквиру њих, π-π интеракције и хидрофобне привлачне силе могу се сматрати примарним механизмима адсорпције, док поларне интеракције делују као секундарни фактори који додатно доприносе везивању боја за активни угаљ. Овакво тумачење је у складу са ограниченим степеном функционализације површине активног угља и са резултатима модела адсорпционих изотерми, који такође указују на доминантност физисорпције.



Слика 24. ФТИЦ спектри активног угља пре и након адсорпције AB9 (AB9-AC) и AY23 (AY23-AC) и шематски приказ потенцијалних интеракција између активног угља и наведених боја.

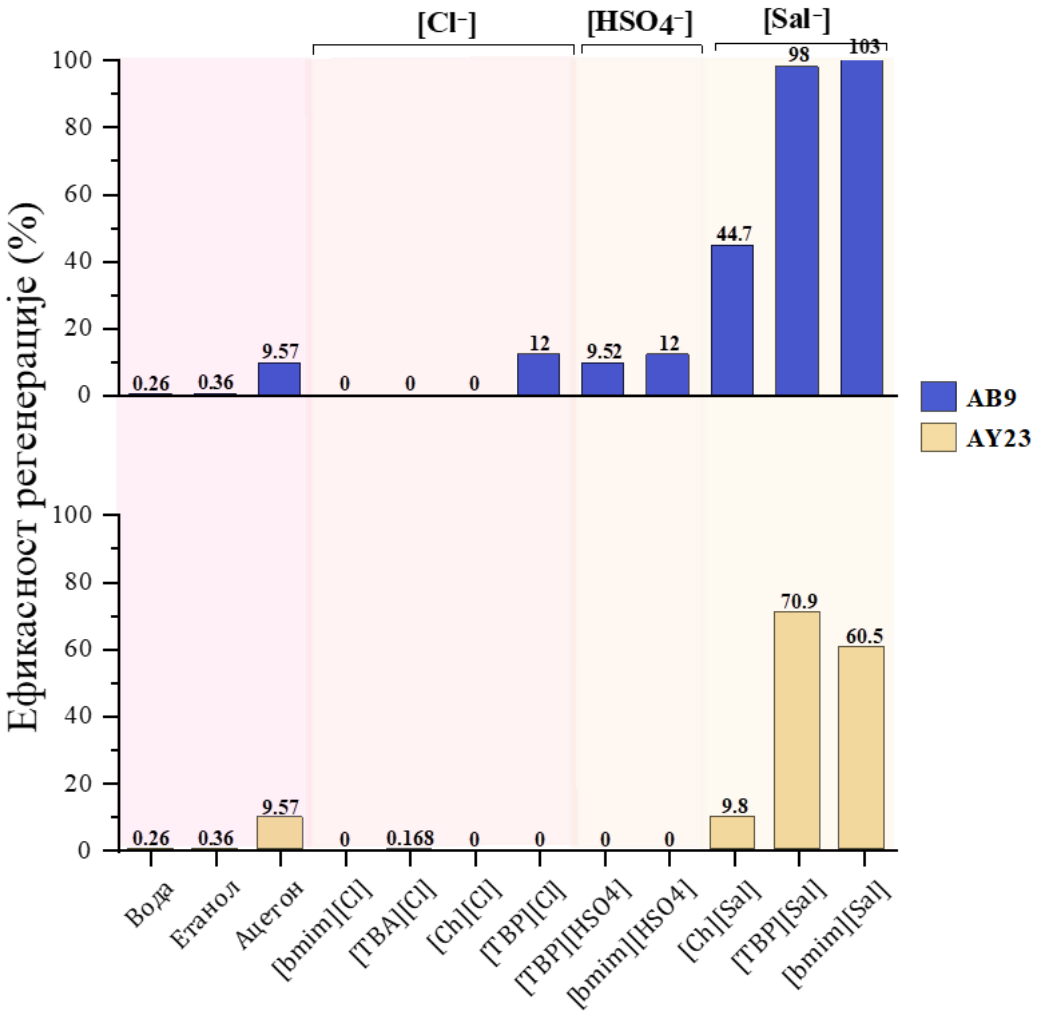
4.2.3. Регенерација активног угља засићеног синтетским бојама

4.2.3.1. Селекција и процена способности јонских течности за регенерацију активног угља

Да би се испитала способност регенерације активног угља засићеног бојама уз примену јонских течности, припремљени су 20 мас. % водени раствори ових једињења, који су укључивали јонске течности катјона и анјона различитих хемијских структура: [TBP][Sal] (тетрабутилфосфонијум-салицилат), [TBP][HSO4] (тетрабутилфосфонијум-хидрогенсулфат), [TBP][Cl] (тетрабутилфосфонијум-хлорид), [Ch][Cl] (холинијум-хлорид), [Ch][Sal] (холинијум-салицилат), [bmim][Sal] (1-бутил-3-метилимидазолијум-салицилат), [bmim][HSO4] (1-бутил-3-метилимидазолијум-хидрогенсулфат), [bmim][Cl] (1-бутил-3-метилимидазолијум-хлорид) и [TBA][Cl] (тетрабутиламонијум-хлорид). Поред њих, као референтни системи испитани су и конвенционални растварачи ацетон, етанол и вода, како би се извршила поређења ефикасности. Узорци засићеног адсорбенса су припремљени при условима установљеним у току оптимизације адсорпције, а регенерација је вршена на 25 °C, при времену контакта од 60 минута и односу течне фазе и адсорбенса од 1 mL/mg. Добијене вредности ефикасности регенерације приказане су на слици 25.

Резултати показују да су конвенционални растварачи скоро или потпуно неефикасни у процесу регенерације. Међу њима се издвојио ацетон, са којим се једино постигла мерљива вредност регенерације са максимумом од приближно 9%. Ови резултати јасно указују на ограничену примењивост класичних растварача у поступцима регенерације активног угља и потврђују потребу за развојем ефикаснијих, циљано дизајнираних система, међу којима би јонске течности могле представљати ефикасну опцију.

Такође, постоје значајне разлике у ефикасности регенерације у зависности од типа боје којом је активни угаљ засићен. Тако је за активни угаљ засићен бојом AB9 (AB9-AC) постигнута знатно већа ефикасност регенерације у односу на активни угаљ засићен бојом AY23 (AY23-AC), што потенцијално може узроковати различита структура ових боја, а такође и различити афинитети према површини активног угља, одражени кроз различите адсорпционе механизме потврђене у претходним експериментима. За AB9-AC постигнута је готово потпуна регенерација (100%), док је код AY23-AC максимална вредност износила приближно 70%.

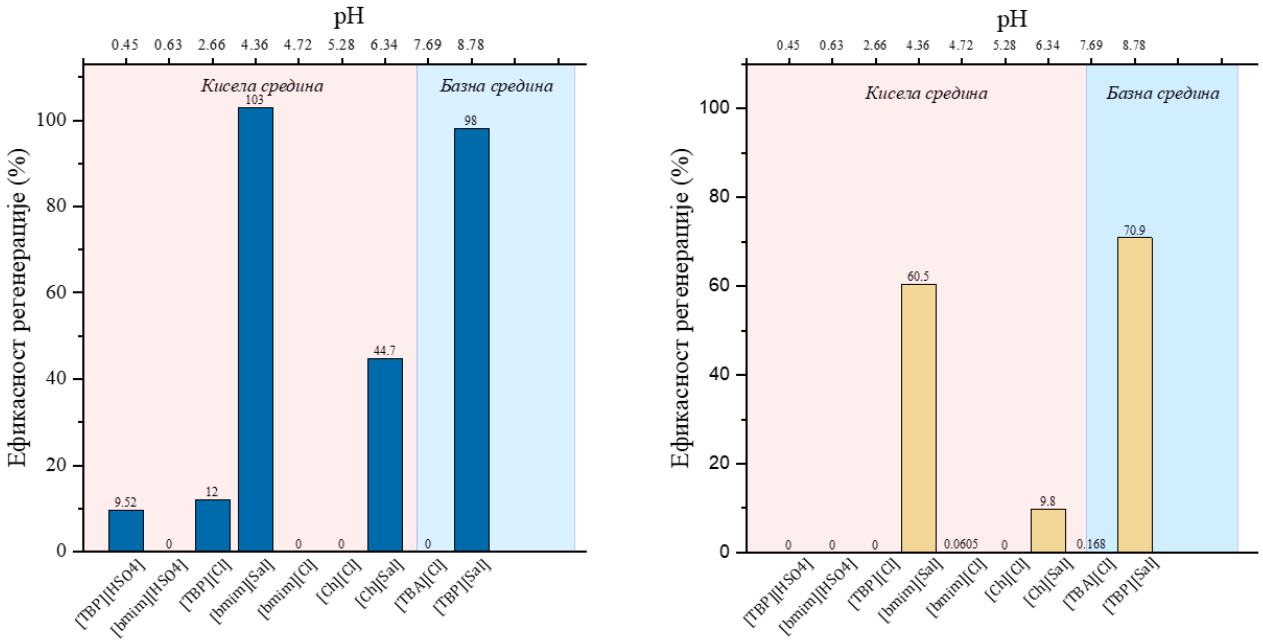


Слика 25. Ефикасности регенерације добијене за 20 мас. % водене растворе јонских течности и конвенционалне растваваче на 25 °C.

Иако су ЈТ-и уопштено показале већу ефикасност у односу на конвенционалне растваваче, међу испитиваним системима уочене су значајне разлике, при чему су неки били потпуно неефикасни, док су други постигли високе вредности регенерације.

Најбоље резултате дале су салицилатне ЈТ-и, што се може објаснити присуством ароматичног прстена у салицилатном анјону, који омогућава π-π интеракције са ароматичним прстеновима у структури боја, чиме се потенцијално поспешује десорпција. Други анјони ЈТ-и били су једноставни хлоридни и хидрогенсулфатни, који немају способност успостављања оваквих интеракција и могу успоставити искључиво поларне интеракције, што ограничава њихову ефикасност у процесу десорпције боја. Ипак, само присуство салицилатног анјона није било довољно за постизање задовољавајуће регенерације, чиме се указује и на важност ефекта катјона ЈТ-и. Показало се да највећу ефикасност показују катјони са већим степеном хидрофобности, односно они који садрже алкил ланце са већим бројем атома угљеника који окружују атоме фосфора или азота, попут $[TBP]^+$ и $[bmim]^+$, који садрже 4 и 2 бутил групе, редом. Супротно томе, $[Ch]^+$ је показао знатно слабију ефикасност услед свог нижег степена хидрофобности, који произилази из постојања хидроксилне групе у алкил ланцу и генерално нижем броју угљеникових атома у алкил ланцима који окружују атом азота [162].

У бројним студијама регенерације адсорбенса засићених анјонским бојама, показано је да pH раствора има значајан утицај на ефикасност десорпције. У базним условима, ове боје и површина већине адсорбенса носе негативно наелектрисање, што доводи до електростатичког одбијања и олакшава десорпцију боја са површине адсорбенса [163–165]. С обзиром на то да испитивани раствори јонских течности покривају широк опсег pH вредности, омогућена је систематска процена утицаја овог параметра на процес регенерације. Генерално, резултати су у складу са литературом, при чему је у више базним условима постигнута већа ефикасност десорпције у односу на киселе услове (Слика 26). Међутим, поједине ЈТ-и, као што је [bmim][Sal], постигле су висок степен регенерације чак и у киселим условима (pH = 4,36), што јасно указује да pH није пресудан фактор у одређивању ефикасности. Доминантну улогу у процесу регенерације потенцијално имају специфичне интеракције између ЈТ-и и молекула боја, укључујући π–π интеракције, хидрофобне интеракције и водоничне везе. Ово указује на то да се избором адекватне комбинације катјона и анјона може оптимизовати процес регенерације без обзира на pH услова у систему.



Слика 26. Утицај pH вредности на регенерацију активног угља засићеног са AB9 и AY23.

Да би се разјаснили специфични механизми који стоје иза различитих ефикасности регенерације AB9–AC и AY23–AC, разматрани су Камлет–Тафт параметри јонских течности. Показатељ α, који описује способност донирања водоничне везе, директно је условљен природом катјона, док с друге стране параметар β описује акцепторску способност водоничне везе. Имидазолијумске ЈТ-и, попут [bmim][Sal], карактерише виша вредност α у односу на фосфонијумске попут [TBP][Sal] [166], што их чини снажнијим донорима водоничних веза. Ова разлика произилази из структурних карактеристика у виду броја и дужине алкил ланаца везаних за централни атом азота или фосфота. Показано је да вредност α значајно опада са повећањем броја угљеникових атома у алкил ланцима или самих алкил ланаца, што умањује способност ЈТ-и да гради стабилне водоничне везе [167]. У случају боје AB9, која садржи искључиво акцепторска места за водоничне везе, јача донорска способност [bmim][Sal] која се огледа у већој вредности параметра α, омогућава ефикаснију интеракцију и већу ефикасност регенерације у односу на [TBP][Sal]. С друге стране, боја AY23 поседује и донорске и акцепторске групе, што чини да однос између параметара α и β постаје кључан за њену интеракцију са јонском течношћу. У овом случају, релативно више вредности β код $[TBP]^+$ у односу на $[Ch]^+$ и имидазолијумске катјоне [168] указују на већу акцепторску способност водоничних веза, чиме се фаворизује интеракција са донорским групама AY23. То објашњава боље резултате у процесу регенерације AY23-AC постигнуте са [TBP][Sal].

На основу целокупних резултата, [bmim][Sal] и [TBP][Sal] идентификовани су као најефикасније ЈТ-и за регенерацију активног угља, при чему је [TBP][Sal] издвојен као оптимална опција захваљујући својој високој ефикасности за активни угаљ засићен са обе испитиване боје, ниској токсичности која је доказана у току истраживања екстракције органофосфатних пестицида, и потенцијалне једноставности рециклаже кроз водене двофазне системе са солима, јер је показано да је потребна изузетно мала количина соли како би се ова ЈТ исолила и сконцентровала као засебна фаза. Поред тога, термореспонзивна својства ове ЈТ-и омогућавају и алтернативни начин рециклаже ове компоненте кроз промене у температури система [169,170]. Сви наведени разлози ову јонску течност издвајају као погодног кандидата за потенцијалну индустријску примену, где је потребна комбинација ефикасности, стабилности и одрживости.

4.2.3.2. Оптимизација процеса регенерације активног угља коришћењем методе површине одговора

Након одабира најпогодније јонске течности за даље истраживање у виду оптимизације експерименталних параметара примењена је метода површине одговора, која омогућава идентификацију кључних фактора и њихових интеракција, као и предвиђање оптималних услова регенерације уз минималан број експеримената. Овај приступ је посебно погодан за сложене системе као што је регенерација активног угља засићеног бојама, где више параметара истовремено утиче на ефикасност процеса, а његова примена омогућава рационалну и поуздану оптимизацију. За ову сврху коришћен је софтвер *Design-Expert* (верзија 13) и опција оптималног дизајна експеримената, услед тога што тип релевантног математичког модела за систем није био претходно познат, док класични дизајни као што су *Central Composite Design* (CCD) и *Box–Behnken* претпостављају квадратни модел као зависност одговора система [171]. Испитивани фактори укључивали су масени проценат [TBP][Sal], температуру, време и однос течне и чврсте фазе. Опсег концентрације ЈТ-и (5, 12,5 и 20 мас. %) одабран је с циљем минималне потрошње, док су температуре (15, 20 и 25 °C) изабране у границама које обезбеђују растворљивост ЈТ-и у води, узимајући у обзир њен термореспонзивни карактер. Однос течне и чврсте фазе (*Solid to liquid ratio* – S/L) изражен као mL раствора

по mg активног угља, вариран је у опсегу од 0,5, 1 и 1,5. Укупно је изведено 25 експеримената (Табела 8) по врсти засићеног адсорбенса (AB9-AC, AY23-AC), а добијени подаци су анализирани применом методологије површине одговора.

Табела 8. Спроведени експерименти и тачне вредности сваког фактора у току појединачних експеримената.

	JT (мас. %)	***T (°C)***	***t (min)***	***S/L (mL/mg)***
1.	12.5	15	60	0.5
2.	12.5	15	15	1
3.	20	15	30	0.5
4.	5	15	30	1.5
5.	20	15	30	1.5
6.	12.5	15	30	1.5
7.	5	15	30	1
8.	20	20	60	1
9.	5	20	15	0.5
10.	12.5	20	15	1.5
11.	12.5	20	30	1
12.	12.5	20	30	1
13.	12.5	20	15	1.5
14.	5	20	60	1
15.	12.5	20	60	1.5
16.	12.5	20	30	1
17.	20	20	60	1
18.	12.5	20	30	1
19.	20	20	15	0.5
20.	12.5	25	60	0.5
21.	12.5	25	15	1
22.	5	25	30	1
23.	5	25	30	1.5
24.	20	25	30	1.5
25.	5	25	60	1.5

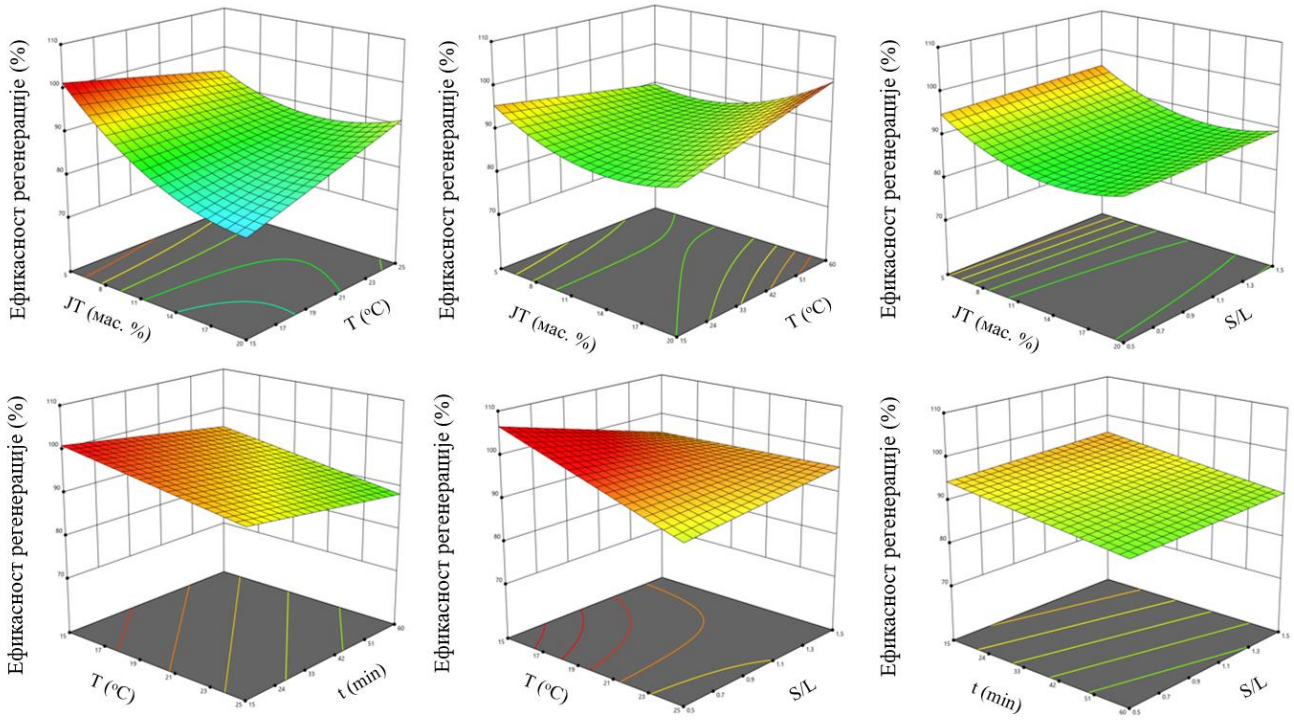
За одговор у виду регенерације AB9-AC, софтвер је предложио квадратни модел, док је за AY23-AC примењен редуковани модел са интеракцијама два фактора (*2 Factor Interaction* – 2FI). Потврда квалитета модела вршена је анализом варијансе (*Analysis of Variance - ANOVA*), која је показала статистичку значајност модела на основу F-вредности и p-вредности, што указује да резултати нису последица случајних варијација. Наведене вредности укључујући и коефицијент детерминације R^2, предиктивно R^2 и адекватна прецизност представљене су у табели 9.

Табела 9. Параметри у току анализе варијансе за процену квалитета предложеног модела

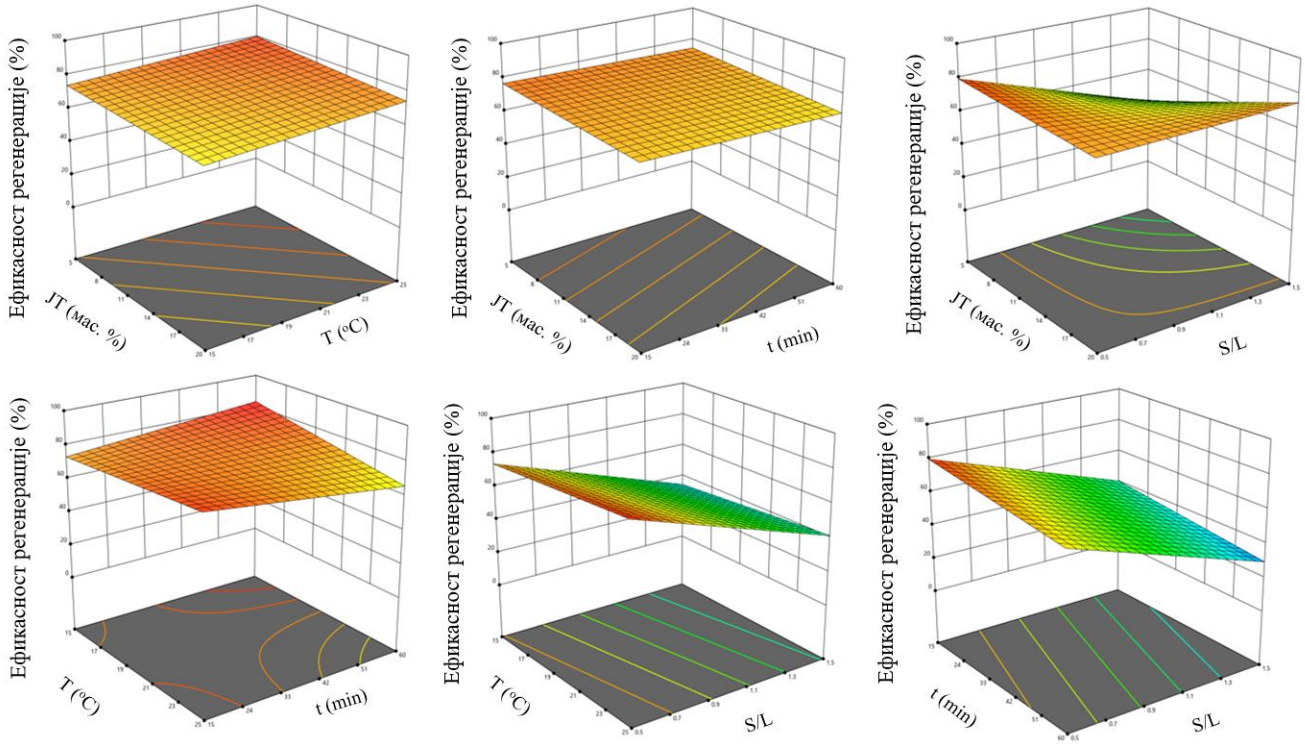
Параметар	AB9-AC (квадратни)	AY23-AC (редуковани 2FI)
F	9,22	16,31
p	<0,0001	<0,0001
R^2	0,8218	0,8446
Предиктивно R^2	0,5173	0,6327
Адекватна прецизност	11,81	16,17

F вредност представља однос варијабилности објашњене моделом према необјашњеној варијабилности (шуму), а већа F вредност указује на већи утицај фактора укључених у модел [172]. Поред овог параметра, p вредност одређује вероватноћу да се добијени резултати могу јавити случајно. Вредности мање од 0,05 обично се сматрају статистички значајним [173]. Оба предложена модела су добро описала податке, са R^2 вредностима од 0,8218 за AB9-AC и 0,8446 за AY23-AC, што означава да модел објашњава 82-84% варијабилности посматраних података. Предиктивно R^2, које је 0,5173 за предложене моделе регенерације AB9-AC и 0,6327 за AY23-AC, показује способност модела да предвиђа нове, непознате податке. Наведене вредности су прихватљиве и указују на умерену али поуздану способност предвиђања. Адекватна прецизност је износила 11,81 за AB9-AC и 16,17 за AY23-AC, што представља однос сигнал/шум за дати модел, а наведене вредности указују да модели прилично прецизно предвиђају резултате у оквиру дизајна експеримента. Све наведено потврђује да су предложени модели погодни за описивање процеса регенерације боја са површине активног угља и да пружају поуздану основу за оптимизацију експерименталних услова.

Пре анализе утицаја експерименталних фактора, извршена је дијагностичка провера квалитета података ради идентификације потенцијалних аутлајера (*outliers*) и провере претпоставки модела. Ова провера је укључивала анализу нормалне расподеле резидуала, проверу приближне линеарности зависности резидуала у функцији предвиђених вредности и процену утицаја појединачних тачака кроз *Cook*-ову удаљеност. Наведени графици представљени су у Прилогу И (И1-И8). На основу ових дијагностичких алата утврђено је да сви експериментални подаци припадају прихватљивом опсегу и да не постоје аномалне тачке које би могле значајно нарушити резултате моделовања. Поред тога, *Box-Cox* трансформација показала је да није потребна било каква трансформација података ($\lambda = 1$).



Слика 27. Површине одговора добијене у току оптимизације регенерације AB9-AC. Фактори који нису приказани на осама су константни и тачних вредности на оптимуму.



Слика 28. Површине одговора добијене у току оптимизације регенерације AY23-AC. Фактори који нису приказани на осама су константни и тачних вредности на оптимуму.

Даља статистичка анализа је такође помоћу анализе варијанси идентификовала концентрацију JT-и као кључни фактор у оба система. За AB9-AC значајни су били и ефекти интеракције између концентрације и температуре (JT, T), концентрације и времена (JT, t), као и температуре и S/L односа (T, S/L). Код AY23-AC, поред

концентрације ЈТ, највећи утицај имале су интеракције ЈТ и времена (ЈТ, t), као и S/L односа и његова интеракција са температуром (T, S/L). Такође, може се уочити да код регенерације AB9-AC највеће закривљење, које указује на нелинеарне интеракције између фактора, настаје управо код комбинација концентрације ЈТ и температуре, времена и S/L односа, што одговара квадратној природи модела (Слика 27). Оваква зависност је и очекивана, обзиром да својства ове јонске течности изузетно зависе од температуре. Остали фактори делују скоро линеарно и имају мањи ефекат на регенерацију. За AY23-AC, површи су углавном равније, што указује на слабије испољавање интеракција међу факторима, осим у случају зависности масеног процента ЈТ-и и S/L односа, где је приметна извесна закривљеност површине (Слика 28). Ова запажања додатно указују на разлике у понашању оба система и потврђују различите механизме регенерације. Регресионе једначине добијене применом методологије површине одговора су следеће:

$$EP_{AB9\text{-}AC} = 176.31 - 6.05JT - 2.91T - 0.25t - 34.10\ S/L + 0.13(JT, T) + 0.025(JT, t) + 1.53(T, S/L) + 0.09JT^2 \quad (17)$$

$$EP_{AY23\text{-}AC} = 75.91 - 1.76JT + 1.52T + 1.05t - 52.92\ S/L + 2.72\ (JT, S/L) - 0.06\ (T, S/L) \quad (18)$$

Како би се идентификовале оптималне вредности фактора извршена је нумеричка оптимизација процеса регенерације с циљем максимизације процента регенерације уз истовремено минимизирање количине ЈТ-и, односа чврсте и течне фазе и времена, док је температура ограничена на приближно собну температуру због смањења оперативних трошкова. Након установљених оптималних услова, извршена је и експериментална провера вредности ефикасности регенерације предвиђене моделом. Упоредни приказ поменутих вредности представљен је у табели 10.

За AB9-AC, оптимални услови утврђени моделом су: масени проценат ЈТ-и [TBP][Sal] 5%, температура 23 °C, време регенерације око 15 минута и однос чврсто–течно 1,22. Под овим условима, предвиђена ефикасност износила је 95,88%, што је приближно експериментално утврђеној вредности од 99%. За AY23-AC, оптимизацијом су идентификовани најповољнији услови од 5 мас. % ЈТ, температура 24,59 °C, време регенерације 15 минута и S/L = 0,5, а модел је при овим условима предвидео регенерацију од 80,45%, што се поклапа са експерименталним резултатом од 79,97%. Обзиром да су предвиђене и експерименталне вредности регенерације врло блиске, може се закључити да су оба модела показала изузетну поузданост и предиктивну способност.

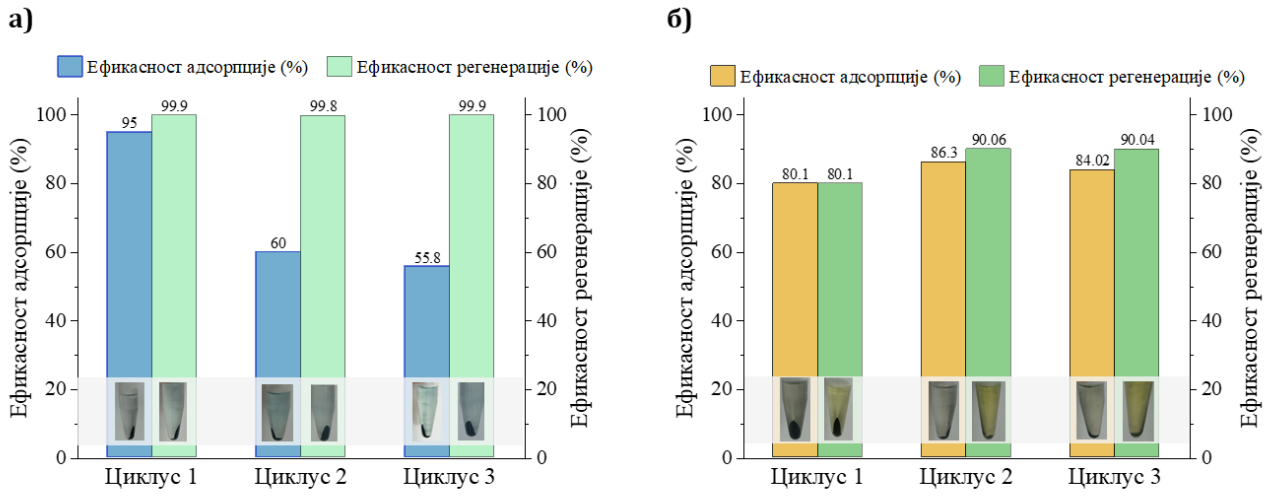
Табела 10. Ефикасности регенерације при оптималним условима предвиђене моделом и установљене експериментално.

	Ефикасност регенерације предвиђена моделом	**Експериментално добијена ефикасност регенерације**
AB9-AC	95,88%	99,00%
AY23-AC	80,45%	79,97%

Ови резултати показују да је систем адекватан за високоефикасну регенерацију активног угља засићеног бојама, при релативно умереним условима, уз минималну потрошњу јонске течности и кратко време процеса. Такође, оптимизовани услови омогућавају енергетски ефикасан процес што указује на потенцијал примене овог приступа на већим скалама.

4.2.3.3. Процена поновне употребе активног угља и одрживост процеса адсорпције и регенерације

Да би се испитала практична примењивост и одрживост предложене методе регенерације активног угља, испитана је могућност поновне употребе активног угља током три узастопна циклуса адсорпције и регенерације, под условима који су претходно установљени у току оптимизације, као и ФТИЦ карактеризација регенерисаног материјала. Поред тога, размотрена је и потенцијална могућност рециклаже јонске течности употребљене у току регенерације. Вредности ефикасности адсорпције као и регенерације у току сваког појединачног циклуса приказане су на слици 29.



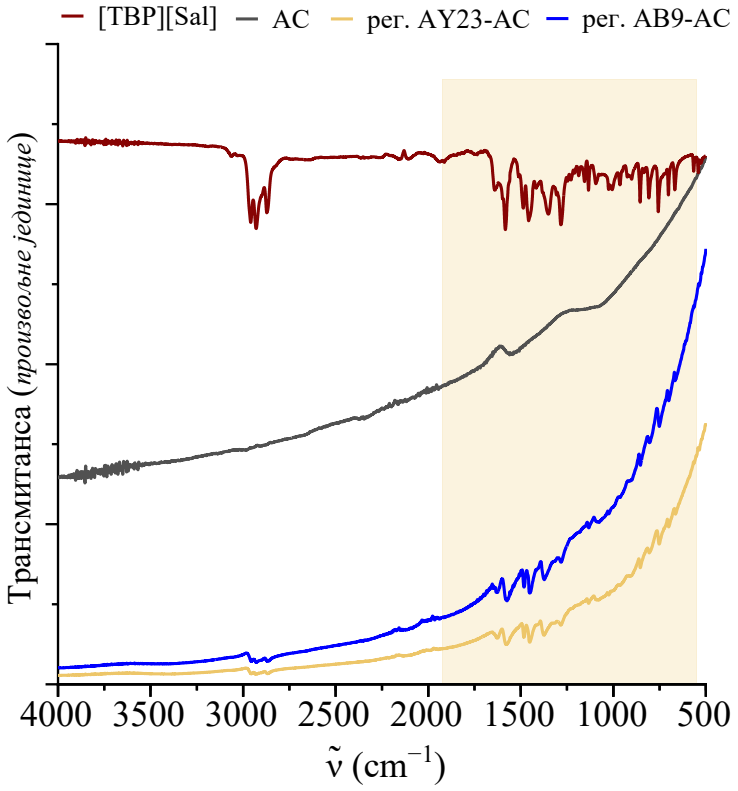
Слика 29. Ефикасности адсорпције и регенерације постигнуте у три узастопна циклуса за а) AB9-AC и б) AY23-AC

Током ових циклуса, адсорпциони капацитет активног угља је у највећој мери очуван. Међутим, за активни угаљ засићен бојом AB9 забележено је постепено смањење ефикасности адсорпције, која је са 99,0% у првом циклусу опала на 60,0% у другом и 55,8% у трећем циклусу, што представља укупан пад од око 40%. За узорке активног угља засићеног бојом AY23 адсорпциони капацитет се није смањивао, чак је дошло и до благог побољшања са 80,1% у првом циклусу на 86,3% у другом и 84,02% у трећем циклусу.

Што се тиче ефикасности регенерације, она је током свих циклуса остала приближно константна. Конкретно, за активни угаљ засићен бојом AB9 ефикасност регенерације се кретала у распону од 99,9% у првом циклусу до 99,8% и 99,9% у наредним циклусима. Са друге стране, код AY23 ефикасност регенерације је порасла са 80,1% на 90,06% и остала на том нивоу у последњем циклусу.

Обзиром да су уочене промене у адсорпционим ефикасностима материјала, може се закључити да је дошло до суптилних измена површинских својстава активног угља током регенерације. С обзиром да се испитиване боје разликују по хидрофобности (logK (AB9) = 0,287 ; logK (AY23) = –2,327), резултати указују да се површина материјала трансформише на начин да постаје погоднија за везивање хидрофилнијих молекула, као што је AY23. Да би се ове претпоставке додатно потврдиле, извршена је ФТИЦ карактеризација регенерисаног активног угља. На слици 30 приказани су ФТИЦ спектри

активног угља пре и након регенерације, као и спектар јонске течности примењене за ту сврху.



Слика 30. ФТИЦ карактеризација регенерисаног активног угља и спектри почетног активног угља и јонске течности употребљене у току регенерације.

На добијеним спектрима активног угља након регенерације увиђа се појава нових апсорпционих трака у односу на почетни активни угаљ, у опсегу од 1250 до 1750 cm^{-1}, при чему су неке од нових трака на активном угљу идентичне тракама на спектру примењене јонске течности. Трака на 1572 cm^{-1} може се приписати ароматичном C=C и конјугованом C=O вибрационом растезању на салицилатном анјону ЈТ-и [174,175]. Поред тога, трака на 1369 cm^{-1} повезана је са C–H савијањем или C–O растезањем, такође највероватније пореклом из салицилатног анјона [175]. Овакви резултати су у складу са очекивањима, будући да ароматични прстенови, попут салицилата, имају изражену склоност ка адсорпцији на активном угљу средње мезопорозности [176]. Осим трака које потичу од салицилатног анјона, уочавају се и траке на 1473 и 1436 cm^{-1} које се могу приписати савијању CH_2/CH_3 група алифатичних ланаца које потичу од $[TBP]^+$ [177], као и трака на 1123 cm^{-1}, која највероватније одговара C–O или P–O растезањима које потичу од катјона који се потенцијално везао на материјал током процеса регенерације [178]. Ове спектралне измене указују на то да [TBP][Sal] ипак суптилно интерагује са површином активног угља, чиме утиче на његову поларност, што може довести до делимично измењених адсорпционих својстава и различитог афинитета према молекулима са различитим поларитетом, чиме се објашњава делимично измењен адсорпциони капацитет за испитане боје након регенерације.

Иако постоје суптилне промене у адсорпционом капацитету материјала, добијени резултати показују да се водени системи са ЈТ-има могу прилично ефикасно применити за регенерацију активног угља, чиме се продужава њихов животни век уз очување почетних адсорпционих карактеристика у високом проценту. У циљу усклађивања

предложене методологије са принципима циркуларне економије и зелене хемије, додатно је испитана могућност рециклаже употребљене ЈТ-и применом водених двофазних система.

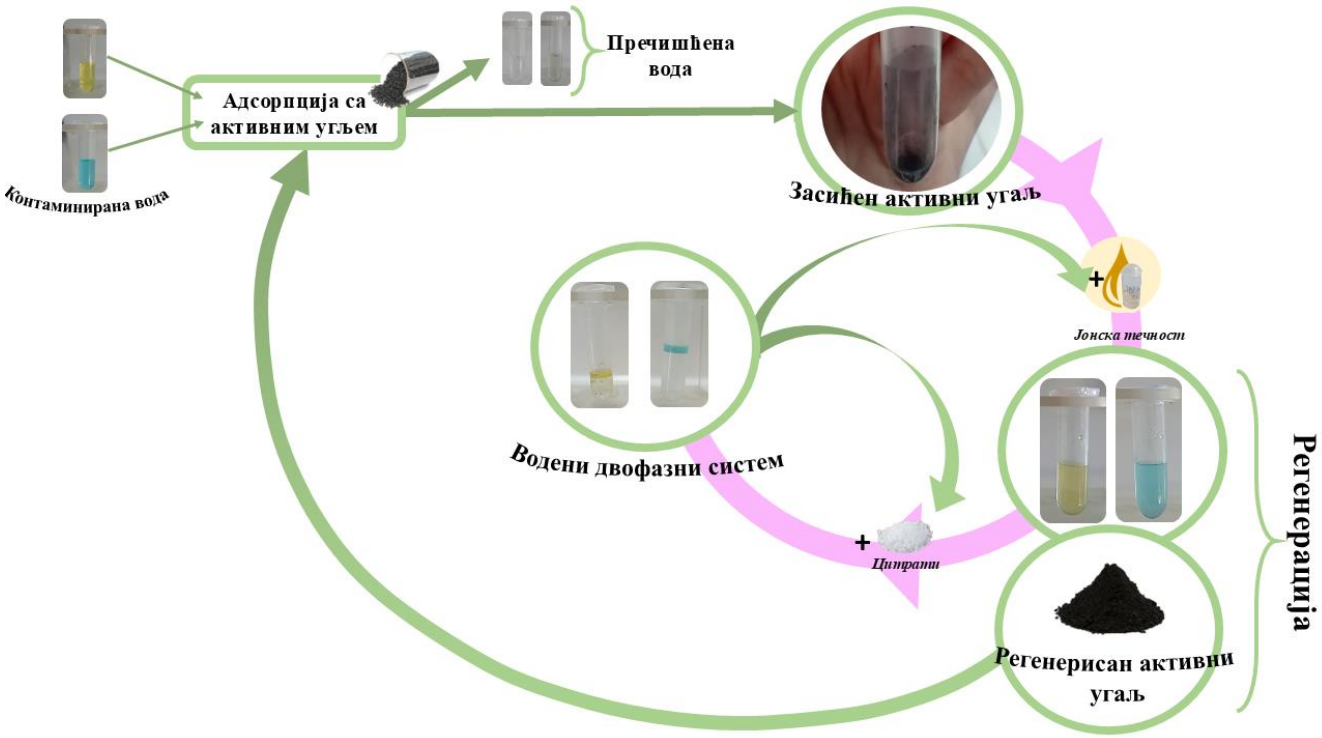
Показано је да водени двофазни системи омогућавају рециклажу свих употребљених компоненти на основу њиховог концентровања у индивидуалне фазе, при чему се те фазе потом одвајају и излажу различитим методама изолације једињења од интереса. Такође, у бројним истраживањима је показано да се фазна понашања једињења приликом примене рециклираног система практично не мењају [179,180]. Стога, како би се испитала могућност концентровања боје и примењене ЈТ-и, у супернатант добијен након оптимизоване регенерације употребљеног активног угља додат је цитратни пуфер као исољавајући агенс у коначним концентрацијама од 10 и 20 мас. %, услед већ познатог фазног понашања оваквог типа система испитаног током екстракције органофосфатних пестицида. У оба случаја успешно је формирана фаза богата ЈТ-и, што је потврдило ефикасно очување [TBP][Sal] у суператанту од приближно 5 мас. %, без значајних губитака услед показане могуће адсорпције на активном угљу (Слика 31).

Слика 31. Фотографија добијених водених двофазних система са 10 и 20 мас. % цитрата и постигнуте ефикасности екстракције

Запремински однос добијених фаза одговарао је иницијалном саставу ВДС-а од 5 мас. % [TBP][Sal] + 10 мас. % цитрата + 85 мас. % H_2O и 5 мас. % [TBP][Sal] + 20 мас. % цитрата + 75 мас. % H_2O. Одређивањем концентрација боја у обе фазе ВДС-а, са 10 мас. % цитрата, постигнута је ефикасност екстракције од 39,5% за AY23 и 90,0% за AB9. При повећању концентрације цитрата на 20 мас. %, ефикасност екстракције је значајно побољшана, до 80,52% за AY23 и чак 99,37% за AB9. Овакви резултати могу се приписати већем капацитету фазе богате ЈТ-и, услед тога што је примењена већа количина соли. Важно је напоменути да се додатним оптимизацијама овог ВДС-а могу постигнути и

више задовољавајући резултати са минимизовањем употребе компоненти ВДС-а, као и манипулисањем температуром и другим експерименталним факторима [133]. На овај начин су боја и јонска течност сконцентроване, те се ова фаза може одвојити и подвргнути даљим методама изолације боје и регенерације јонске течности.

Најчешће примењене методе изолације једињења из фаза ВДС-а укључују додавање антирастварача, преципитацију индуковану променом температуре, као и мембранску сепарацију [181–183]. Додавање антирастварача, као што су вода, етанол или ацетон, доводи до смањења растворљивости боја у јонској течности, што резултује њиховим издвајањем у облику талога. Са друге стране, промена температуре може индуковати преципитацију боја, услед тога што њихова растворљивост опада при нижим температурама [184]. Истовремено, растворљивост јонских течности такође у великој мери зависи од температуре. Конкретно, [TBP][Sal] показује понашање типа доње критичне температуре раствора (*Low Critical Solution Temperature – LCST*), што значи да је на нижим температурама високо растворљив у води, док повећање температуре доводи до смањења његове растворљивости и фазног раздвајања [185]. Ова супротна тенденција растворљивости боја и ЈТ-и указује да се једноставном контролом температуре може омогућити селективно издвајање боје из ЈТ-и, уз истовремену регенерацију саме јонске течности. На овај начин обезбеђује се енергетски ефикасан и еколошки прихватљив поступак изолације. Поред тога, рециклажа употребљене соли може се постићи једноставним испаравањем воде из фазе богате соли, чиме се минимизује настанак секундарних отпадних токова и доприноси развоју циркуларног и одрживог процеса. Ови резултати показују да се имплементацијом корака ВДС-а за рециклажу ЈТ-и и изолације боје, обезбеђује дизајн одрживог адсорпционо-регенерационог процеса са готово нултим отпадом. Шематски приказ предложеног интегрисаног процеса дат је на слици 32.



Слика 32. Приказ циркуларне методе регенерације активног угља засићеног синтетским бојама на лабораторијској скали.

Интеграцијом регенерације активног угља и рециклаже јонских течности у оквиру ВДС-а обликује се одржив концепт који доприноси продужавању животног века активног угља и смањењу отпадних токова. Оваква стратегија показује потенцијал за примену и у индустријским процесима, посебно јер се својства јонских течности могу прилагођавати специфичним захтевима и циљаним загађујућим супстанцама. Универзалност овог приступа потврђују и резултати других студија, где су ВДС-и успешно коришћени за издвајање различитих класа загађујућих супстанци, као што су боје, пестициди и метали [79]. Може се закључити да предложени поступак има потенцијал шире примене и на комплексније системе, изван модела синтетских боја који су овде коришћени.

4.2.4. Поређење уклањања ОЗС применом технологије водених двофазних система са јонским течностима и технологије адсорпције са интегрисаном регенерацијом активног угља системима са јонским течностима

Испитана два приступа уклањања органских загађујућих супстанци из воде показала су изузетан потенцијал за даљи развој ових метода услед своје високе ефикасности и постигнуте циркуларности. Међутим, упоређивањем ова два приступа, укључујући примену водених двофазних система са јонским течностима за уклањање органских загађујућих супстанци и регенерацију активног угља коришћеног као адсорбенса са јонским течностима, могу се уочити одређене предности и ограничења сваког од њих.

Примена ВДС-а директно у третману вода ради уклањања ОЗС захтевала би изградњу потпуно нових постројења или значајну модификацију постојећих, што у економском смислу подразумева висока улагања у инфраструктуру и опрему [186]. С друге стране, регенерација активног угља јонским течностима, представља решење које се лакше може интегрисати у већ постојеће индустријске процесе, чиме се минимизују додатни капитални трошкови [187].

Са економског и ресурсног аспекта, важна разлика лежи у самој цени јонских течности. Ова једињења је често неопходно синтетисати, јер нису комерцијално доступна, а у технологији ВДС-а оне представљају примарне носиоце процеса, што може знатно утицати на укупну цену [188]. Насупрот томе, у процесу адсорпције активни угаљ може бити произведен из широког спектра природних ресурса или чак из отпадних материјала [189], док се у процесу његове регенерације ЈТ-и примењују у знатно мањим количинама, иако то може зависити од врсте и концентрације специфичних загађујућих супстанци. Ипак, могућност рециклаже и поновне употребе компонената у оба приступа значајно умањује укупне оперативне трошкове и чини процесе економски одрживијим.

Са аспекта ефикасности, ВДС-и показују изузетан потенцијал за селективну сепарацију различитих класа загађујућих супстанци, али њихова примена носи и одређене изазове. Једно од ограничења огледа се у непредвидивости расподеле молекула између фаза, јер се у појединим случајевима не постиже довољна разлика у хидрофобности између фаза, што умањује ефикасност раздвајања [190]. Додатни проблем представља и вискозност фаза, која може бити релативно висока и тиме значајно успорити пренос масе и укупну динамику процеса [191,192]. С друге стране, адсорпциони процеси немају слична ограничења те самим тим омогућавају бржу и поузданију примену у реалним условима. Међутим, иако у току регенерације активног угља примена јонских течности обезбеђује високу ефикасност десорпције и очување адсорпционог капацитета током више циклуса, показано је да дуготрајна примена ипак

може довести до промена у површинској морфологији и порозној структури активног угља, што смањује могућност поновне употребе.

Оба приступа показују значајан потенцијал у области третмана отпадних вода и управљања загађујућим супстанцама. Свако од ових решења има своје специфичне предности, али и ограничења, која се огледају у различитим аспектима примене, као што су економска исплативост, оперативна сложеност, потреба за ресурсима и стабилност процеса. Међутим, неопходна су даља истраживања која би омогућила боље разумевање дугорочне поузданости, могућности рециклаже компоненти и оптимизације параметара, како би се у потпуности искористиле предности сваког од приступа и минимизовали њихови потенцијални недостаци.

5. Закључак

Јонске течности, као релативно нова класа једињења, истакле су се као перспективне супстанце у поступцима уклањања органских загађујућих супстанци из воде. Истраживања у оквиру ове докторске дисертације указала су на значајан потенцијал њихове примене како за развој иновативних технологија заснованих на воденим двофазним системима, тако и за унапређење постојеће методе адсорпције, за сврху регенерације активног угља као адсорбенса.

У оквиру првог дела истраживања испитивана је примена водених двофазних система са јонским течностима за уклањање органофосфатних пестицида. Систематично су одређени фазни дијаграми система јонских течности различитих комбинација катјона и анјона са цитратним пуфером као исољавајућим агенсом. Затим је испитана ефикасност екстракције одабраних органофосфатних пестицида у системима истог састава (25 мас. % ЈТ + 15 мас. % цитрата + 60 мас. % воде). Након одабира најпогоднијег система са [TBP][Sal] извршена је оптимизација оперативних параметара као што су температура, pH, дужина везне линије и однос запремина фаза, чиме је омогућено дефинисање услова који доводе до највеће ефикасности процеса. Примењивост развијеног поступка потврђена је на реалним узорцима отпадних вода, а додатна испитивања су показала могућност вишеструке примене система и рециклаже његових компоненти. На основу добијених резултата предложен је интегрисани процес примене ВДС-а за уклањање загађујућих супстанци, усмерен ка развоју одрживих технологија. Показано је да:

- Способност формирања ВДС-а прати редослед хидрофобности јонских течности: [TBP][Sal] > [bbim][DCN] > [TBA][Sal] > [bbim][Sal] > [bbim]Br. Хидрофобности је генерално доприносио већи број бутил ланаца у катјону, као и присутност ароматичног прстена у анјону.

- Расподела малатиона и хлорпирифоса највише зависи од хидрофобности јонске течности, док за азинфос-метил расподела зависи од специфичних интеракција овог пестицида са јонском течношћу. Стога, највише вредности ефикасности екстракције за малатион и хлорпирифос постигнуте су код система са [TBP][Sal] (99,4 и 99,9 %), док је за азинфос-метил највиша вредност ефикасности екстракције постигнута за систем са [bbim][DCN] (99,9%). Показано је да је осим потенцијалних интеракција између катјона и анјона ЈТ-и са пестицидом у виду водоничних веза и π-π интеракција, неопходна и слабија међусобна интеракција између катјона и анјона саме јонске течности, како би се омогућиле поменуте интеракције ЈТ-и и пестицида.

- Температура и pH вредност нису имали значајан утицај на расподелу пестицида у току оптимизације, док су дужина везне линије и запремински однос фаза значајно унапредили вредности коефицијената расподеле. Са порастом дужине везне линије вредност К за малатион је порасла са 328,7 на 875,3, за хлорпирифос са око 6600 на око 10000 и за азинфос-метил са 3327 на 6908. За одабрану дужину везне линије, смањење запремине фазе богате ЈТ-и довело је до значајног повећања коефицијената расподеле на теоретски неограничену вредност за хлорпирифос и до 10000 за азинфос-метил, док је за малатион благо опао услед потенцијалног смањења капацитета фазе за овај пестицид услед смањења њене запремине.

- Оптимални услови јесу: 5 мас. % [TBP][Sal] и 11 мас. % цитрата, температура од 25 °C, pH ≈ 7 и дужина везне линије ≈ 46. При овим условима и из реалног узорка је постигнута 100% ефикасност уклањања свих испитаних органофосфата.

- Капацитет једног ВДС-а за уклањање хлорпирифоса као модела пестицида достиже и 125000 mg/L, те да се потенцијално може пречистити и до 44000 L воде са једним системом.

- Хлорпирифос се једноставно изолује из фазе јонске течности применом воде као антирастварача у изузено високом проценту од 97% при односу 1:5. Овим се фаза јонске течности регенерише, те је зато тестирана и одрживост процеса у виду 3 циклуса екстракције, при чему су ефикасности уклањања остале приближно једнаке (око 100%).

- Заостатак јонске течности у фази пречишћене воде (од око 0,5%) показује ниску токсичност која не достиже IC_{50} вредност, чиме се потврђује компатибилност предложене технологије са животном средином.

На основу постигнутих резултата може се закључити да примена јонских течности у виду водених двофазних система за уклањање органофосфатних пестицида представља ефикасан и одржив приступ. Комбинација високе ефикасности екстракције, могућности рециклаже компоненти система и ниске токсичности указује на значајан потенцијал ове методологије за практичну примену у третману отпадних вода, чиме се поставља основа за даљи развој интегрисаних технологија заснованих на јонским течностима.

У другом делу дисертације испитана је регенерација активног угља засићеног синтетским бојама применом водених раствора јонских течности. Одређивање карактеристика активног угља и анализа адсорпционих изотерми омогућиле су боље разумевање механизама адсорпције боја. Након тога је извршена примена водених раствора јонских течности различитих катјона и анјона, при истом саставу (20 мас. % ЈТ + 80 мас. % воде). Након одабира [TBP][Sal] као најпогодније ЈТ, извршена је оптимизација оперативних параметара методом површине одговора. Концентрација загађујућих супстанци из супернатанта кроз формирање водених двофазних система и њихова поновна употреба показали су да се све компоненте процеса могу рециклирати. Свеобухватно, предложен је интегрисани процес који обједињује регенерацију адсорбенса, изолацију загађујућих супстанци и поновну употребу јонских течности, чиме се успоставља затворен и еколошки прихватљив систем. Показано је да:

- Испитани комерцијални активни угаљ показује вредност тачке нултог наелектрисања од 7,33, слабије је функционализован и одликује се подједнаким бројем укупних киселих и базних функционалних група на његовој површини. Такође, материјал се карактерише средњом порозности на основу броја метиленско плавог од 105 mg/g.

- Механизам адсорпције AB9 најпоузданије описује Лангмир–Фројндлихов модел (R^2 = 0.99, red.χ^2 = 1.75), уз максимални капацитет qm ≈ 76 mg/g. Код AY23 модели показују значајна одступања, при чему се Фројндлихов модел показао као најпогоднији (R^2 = 0.99, red.χ^2 = 1.75) и указао на могућу иреверзибилну адсорпцију (n = 0.81). ФТИЦ анализа показала је да се адсорпција боја на активни угаљ одвија углавном путем физичких

интеракција, пре свега π–π интеракција и хидрофобних сила, уз допринос поларних водоничних и електростатичких интеракција.

- Ефикасност регенерације активног угља коришћењем јонских течности зависи од комбинације катјона и анјона, где салицилатни анјони омогућавају π–π интеракције са ароматичним прстеновима боја, а хидрофобни катјони, као $[TBP]^+$ и $[bmim]^+$, поспешују десорпцију кроз хидрофобне интеракције. Стога, највише вредности за регенерацију активног угља засићеног са AB9 постигнута је са [TBP][Sal] и [bbim][Sal] (100%), док је за активни угаљ засићен са AY23 постигнуто 70% са [TBP][Sal]. pH вредност примењених раствора се показала као мање значајан фактор у поређењу са специфичним интеракцијама између јонских течности и молекула боја.

- Оптимални услови за регенерацију AB9-AC су 5 мас. % [TBP][Sal], температура 23 °C, време 15 минута и однос чврсто–течно 1,22, при чему је постигнута ефикасност од 99 %. За AY23-AC најповољнији услови били су 5 мас. % [TBP][Sal], температура 24,6 °C, време 15 минута и S/L = 0,5, са постигнутом ефикасношћу од 79,97 %. Ови резултати показују да систем омогућава високоефикасну регенерацију активног угља уз кратко време процеса и минималну потрошњу јонске течности.

- Предложена метода омогућава поновну употребу активног угља кроз три узастопна циклуса адсорпције и регенерације уз очување високог адсорпционог капацитета и стабилну ефикасност регенерације, при чему се адсорпција за AB9-AC смањила са 99,0% у првом циклусу на 60,00% у другом и 55,80% у трећем, док је за AY23-AC благо порасла са 80,10% на 86,3% и 84,02%, а ефикасност регенерације остала је приближно константна (AB9: 99,90 –99,80%; AY23: 80,1–90,04%).

- Јонске течности у мањој мери интерагују са површином угља, што је одражено кроз ФТИЦ спектре регенерисаног активног угља и појаву нових апсорпционих трака у односу на полазни материјал.

- Додатком цитрата у количини од 10 и 20 мас. % омогућава се формирање водених двофазних система чиме се потврђује очување јонске течности и њено концентровање заједно са бојом. Постигнута ефикасност екстракције за 10 мас. % цитрата износила је 9,5% за AY23 и 90,0% за AB9, а за 20 мас. % цитрата 80,52% за AY23 и 99,37% за AB9.

Резултати истраживања примене јонских течности за сврху регенерације ислуженог активног угља показују да предложене методе омогућавају висок степен обнове адсорбенса, очување његових адсорпционих својстава током више циклуса и ефикасну рециклажу јонских течности, чиме се успоставља енергетски и еколошки одржив процес са потенцијалом за индустријску примену и смањење отпадних токова.

Испитивање примењивости јонских течности у оба приступа представља значајан допринос области третмана отпадних вода и развоја савремених метода заснованих на овим једињењима. Са једне стране, показан је потенцијал водених двофазних система са јонским течностима за ефикасно уклањање органофосфатних пестицида, док је са друге стране развијена стратегија регенерације активног угља. Оба приступа интегришу принципе зелене хемије и циркуларне економије.

Добијени резултати пружају чврсту основу за даља експериментална истраживања и потенцијалну примену у реалним условима, што ће допринети развоју иновативних и одрживих технологија за пречишћавање вода и заштиту животне средине.

6. Литература

[1] R.K. Mishra, S.S. Mentha, Y. Misra, N. Dwivedi, Emerging pollutants of severe environmental concern in water and wastewater: A comprehensive review on current developments and future research, Water-Energy Nexus, 6 (2023) 74.

[2] O. Folorunsho, A. Bogush, I. Kourtchev, Occurrence of emerging and persistent organic pollutants in the rivers Cam, Ouse and Thames, UK, Sci. Total Environ., 962 (2025) 178436.

[3] D.B. Barr, B. Buckley, In vivo biomarkers and biomonitoring in reproductive and developmental toxicity, in: Reprod. Dev. Toxicol., Elsevier, 2011: pp. 253–265.

[4] Z.B. de Oliveira, D.V. Silva da Costa, A.C. da Silva dos Santos, A.Q. da Silva Júnior, A. de Lima Silva, R.C.F. de Santana, I.C.G. Costa, S.F. de Sousa Ramos, G. Padilla, S.K.R. da Silva, Synthetic Colors in Food: A Warning for Children's Health, Int. J. Environ. Res. Public Health, 21 (6) (2024) 682.

[5] G. Frade, J. Alves, H. Morais, D. Aquino, L. Rodrigues, D. Lemos, B.E. L, Use of aqueous two-phase PEG-salt systems for the removal of anionic surfactant from effluents, 198 (2017) 43.

[6] A.M.S. Jorge, K.K. Athira, M.B. Alves, R.L. Gardas, J.F.B. Pereira, Textile dyes effluents: A current scenario and the use of aqueous biphasic systems for the recovery of dyes, J. Water Process Eng., 55 (2023) 104125.

[7] S. Satyam, S. Patra, Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: A comprehensive review, Heliyon, 10 (9) (2024) e29573.

[8] D.A. Gkika, A.C. Mitropoulos, G.Z. Kyzas, Why reuse spent adsorbents? The latest challenges and limitations, Sci. Total Environ., 822 (2022) 153612.

[9] S. Khan, M. Naushad, M. Govarthanan, J. Iqbal, S.M. Alfadul, Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research, Environ. Res., 207 (December 2021) (2022) 112609.

[10] N. Morin-Crini, E. Lichtfouse, G. Liu, V. Balaram, A.R.L. Ribeiro, Z. Lu, F. Stock, E. Carmona, M.R. Teixeira, L.A. Picos-Corrales, J.C. Moreno-Piraján, L. Giraldo, C. Li, A. Pandey, D. Hocquet, G. Torri, G. Crini, Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review, Environ. Chem. Lett., 20 (4) (2022) 2311.

[11] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature, Int. J. Hyg. Environ. Health, 214 (6) (2011) 442.

[12] M.T. Sturm, E. Myers, D. Schober, C. Thege, A. Korzin, K. Schuhen, Adaptable Process Design as a Key for Sustainability Upgrades in Wastewater Treatment: Comparative Study on the Removal of Micropollutants by Advanced Oxidation and Granular Activated Carbon Processing at a German Municipal Wastewater Treatment Plant, Sustain., 14 (18) (2022).

[13] P. Montuori, E. De Rosa, F. Di Duca, B. De Simone, S. Scippa, I. Russo, M. Sorrentino, P. Sarnacchiaro, M. Triassi, Occurrence, Distribution, and Risk Assessment of Organophosphorus Pesticides in the Aquatic Environment of the Sele River Estuary, Southern Italy, Toxics, 10 (7) (2022) 377.

[14] R. Jain, M.K. Camarillo, W.T. Stringfellow, Threats, Drink. Water Secur. Eng. Planners, Manag., (2014) 45.

[15] Europian Commision, Water Framework Directive, https://environment.ec.europa.eu/topics/water/water-framework-directive_en, Приступљено 15.6.2025.

[16] M. Boczkowski, S. Popiel, J. Nawała, H. Suska, History of Organophosphorus Compounds in the Context of Their Use as Chemical Warfare Agents, Molecules, 30 (7) (2025).

[17] M.S. Hossain, M.A.Z. Chowdhury, M.K. Pramanik, M.A. Rahman, A.N.M. Fakhruddin, M.K. Alam, Determination of selected pesticides in water samples adjacent to agricultural fields and removal of organophosphorus insecticide chlorpyrifos using soil bacterial isolates, Appl. Water Sci., 5 (2) (2015) 171.

[18] K.A. Sumon, H. Rashid, E.T.H.M. Peeters, R.H. Bosma, P.J. Van den Brink, Environmental monitoring and risk assessment of organophosphate pesticides in aquatic ecosystems of north-west Bangladesh, Chemosphere, 206 (2018) 92.

[19] Y. Vasseghian, E.N. Dragoi, F. Almomani, N. Golzadeh, D.V.N. Vo, A global systematic review of the concentrations of Malathion in water matrices: Meta-analysis, and probabilistic risk assessment, Chemosphere, 291 (P2) (2022) 132789.

[20] M. Arain, K. Muhammad Brohi, A. Channa, R.O. Zaman Brohi, S. Mushtaque, K. Kumar, A. Sameeu, Analysis of Chlorpyrifos Pesticide Residues in Surface Water, Ground Water and Vegetables through Gas Chromatography, J. Int. Environ. Appl. Sci., 13 (3) (2018) 167.

[21] R. Karleuša, J. Marinić, D. Tomić Linšak, I. Dubrović, D. Antunović, D. Broznić, The Hidden Legacy of Dimethoate: Clay Binding Effects on Decreasing Long-Term Retention and Reducing Environmental Stability in Croatian Soils, Toxics, 13 (3) (2025).

[22] W. Li, R. Wu, J. Duan, C.P. Saint, J. van Leeuwen, Impact of prechlorination on organophosphorus pesticides during drinking water treatment: Removal and transformation to toxic oxon byproducts, Water Res., 105 (2016) 1.

[23] B.Y. Fosu-Mensah, E.D. Okoffo, G. Darko, C. Gordon, Organophosphorus pesticide residues in soils and drinking water sources from cocoa producing areas in Ghana, Environ. Syst. Res., 5 (1) (2016) 10.

[24] M. Tankiewicz, J. Fenik, M. Biziuk, Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples, TrAC - Trends Anal. Chem., 29 (9) (2010) 1050.

[25] W.J. Lee, M.C.R. Alavanja, J.A. Hoppin, J.A. Rusiecki, F. Kamel, A. Blair, D.P. Sandler, Mortality among pesticide applicators exposed to chlorpyrifos in the agricultural health study, Environ. Health Perspect., 115 (4) (2007) 528.

[26] EPA, EPA Update on Next Steps for Chlorpyrifos, (2023), https://www.epa.gov/pesticides/epa-update-next-steps-chlorpyrifos, Приступљено: 12.8.2025.

[27] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A.W.A. Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, Desalination, 280 (1–3) (2011) 1.

[28] L.D. Ardila-Leal, R.A. Poutou-Piñales, A.M. Pedroza-Rodríguez, B.E. Quevedo-Hidalgo, A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases, Molecules, 26 (13) (2021).

[29] G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism, J. Hazard. Mater., 187 (1–3) (2011) 164.

[30] R. Al-Tohamy, S.S. Ali, F. Li, K.M. Okasha, Y.A.-G. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, J. Sun, A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety, Ecotoxicol. Environ. Saf., 231 (2022) 113160.

[31] S. Dutta, B. Gupta, S.K. Srivastava, A.K. Gupta, Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review, Mater. Adv., 2 (14) (2021) 4497.

[32] B. Lellis, C.Z. Fávaro-Polonio, J.A. Pamphile, J.C. Polonio, Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms, Biotechnol. Res. Innov., 3 (2) (2019) 275.

[33] M.D. Miller, C. Steinmaus, M.S. Golub, R. Castorina, R. Thilakartne, A. Bradman, M.A. Marty, Potential impacts of synthetic food dyes on activity and attention in children: a review of the human and animal evidence, Environ. Heal. A Glob. Access Sci. Source, 21 (1) (2022) 45.

[34] L.J. Stevens, J.R. Burgess, M.A. Stochelski, T. Kuczek, Amounts of artificial food dyes and added sugars in foods and sweets commonly consumed by children, Clin. Pediatr. (Phila)., 54 (4) (2015) 309.

[35] S. Kobylewski, M.F. Jacobson, Toxicology of food dyes, Int. J. Occup. Environ. Health, 18 (3) (2012) 220.

[36] B. Olas, J. Białecki, K. Urbańska, M. Bryś, The Effects of Natural and Synthetic Blue Dyes on Human Health: A Review of Current Knowledge and Therapeutic Perspectives, Adv. Nutr., 12 (6) (2021) 2301.

[37] F.F. Cantwell, M. Losier, Chapter 11 Liquid—liquid extraction, in: 2002: pp. 297–340.

[38] F. Bressolle, O. Nicolas, M.T. Kelly, CLINICAL ANALYSIS | Sample Handling, in: Encycl. Anal. Sci., Elsevier, 2005: pp. 133–141.

[39] K.A. Adegoke, S.O. Akinnawo, T.A. Adebusuyi, O.A. Ajala, R.O. Adegoke, N.W. Maxakato, O.S. Bello, Modified biomass adsorbents for removal of organic pollutants: a review of batch and optimization studies, Int. J. Environ. Sci. Technol., 20 (10) (2023) 11615.

[40] J.B. Njewa, V.O. Shikuku, Recent advances and issues in the application of activated carbon for water treatment in Africa: A systematic review (2007–2022), Appl. Surf. Sci. Adv., 18 (November) (2023) 100501.

[41] Chemviron, Industrial Wastewater Treatment with Activated Carbon, (2025), https://www.chemviron.eu/industrial-wastewater-treatment-activated-carbon/, Приступљено: 18.9.2025.

[42] K. Rathinam, V. Mauer, C. Bläker, C. Pasel, L. Landwehrkamp, D. Bathen, S. Panglisch, Eliminating Luck and Chance in the Reactivation Process: A Systematic and Quantitative Study of the Thermal Reactivation of Activated Carbons, C-Journal Carbon Res., 9 (4) (2023) 1.

[43] L. Gazigil, E. Er, T. Yonar, Determination of the optimum conditions for electrochemical regeneration of exhausted activated carbon, Diam. Relat. Mater., 133 (2023) 109741.

[44] B. Ferrández-Gómez, R. Ruiz-Rosas, S. Beaumont, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, Electrochemical regeneration of spent activated carbon from drinking water treatment plant at different scale reactors, Chemosphere, 264 (2021) 128399.

[45] A. Babu Ponnusami, S. Sinha, H. Ashokan, M. V Paul, S.P. Hariharan, J. Arun, K.P. Gopinath, Q. Hoang Le, A. Pugazhendhi, Advanced oxidation process (AOP) combined biological process for wastewater treatment: A review on advancements, feasibility and practicability of combined techniques, Environ. Res., 237 (2023) 116944.

[46] A. Saravanan, V.C. Deivayanai, P.S. Kumar, G. Rangasamy, R.V. Hemavathy, T. Harshana, N. Gayathri, K. Alagumalai, A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook, Chemosphere, 308 (2022) 136524.

[47] N. Shehata, D. Egirani, A.G. Olabi, A. Inayat, M.A. Abdelkareem, K.J. Chae, E.T. Sayed, Membrane-based water and wastewater treatment technologies: Issues, current trends, challenges, and role in achieving sustainable development goals, and circular economy, Chemosphere, 320 (January) (2023) 137993.

[48] A. Abdelfattah, S.S. Ali, H. Ramadan, E.I. El-Aswar, R. Eltawab, S.H. Ho, T. Elsamahy, S. Li, M.M. El-Sheekh, M. Schagerl, M. Kornaros, J. Sun, Microalgae-based wastewater treatment: Mechanisms, challenges, recent advances, and future prospects, Environ. Sci. Ecotechnology, 13 (2023) 100205.

[49] S. Magina, A. Barros-Timmons, S.P.M. Ventura, D. V. Evtuguin, Evaluating the hazardous impact of ionic liquids – Challenges and opportunities, J. Hazard. Mater., 412 (September 2020) (2021).

[50] M.G. Freire, ed., Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems, Springer Berlin Heidelberg, 2016.

[51] G.M. Swain, Y. Wang, F. Parvis, I. Hossain, K. Ma, R. Jaros, G.J. Blanchard, Local and Long-Range Organization in Room Temperature Ionic Liquidsˇ, (2021).

[52] J. Pešić, M. Watson, S. Papović, M. Vraneš, Ionic Liquids: Review of their Current and Future Industrial Applications and their Potential Environmental Impact, Recent Pat. Nanotechnol., 15 (3) (2021) 225.

[53] J.L. Shamshina, O. Zavgorodnya, R.D. Rogers, Ionic Liquids, in: Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng., Elsevier, 2018.

[54] O. Nordness, J.F. Brennecke, Ion Dissociation in Ionic Liquids and Ionic Liquid Solutions, Chem. Rev., 120 (23) (2020) 12873.

[55] Y. Shim, M.Y. Choi, H.J. Kim, A molecular dynamics computer simulation study of room-

temperature ionic liquids I Equilibrium solvation structure and free energetics, J. Chem. Phys., 122 (4) (2005) 044510.

[56] R.E. Del Sesto, T.M. McCleskey, C. Macomber, K.C. Ott, A.T. Koppisch, G.A. Baker, A.K. Burrell, Limited thermal stability of imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids, Thermochim. Acta, 491 (1–2) (2009) 118.

[57] F.U. Shah, I.A. Khan, P. Johansson, Comparing the Thermal and Electrochemical Stabilities of Two Structurally Similar Ionic Liquids, Molecules, 25 (10) (2020) 2388.

[58] J. Flieger, M. Flieger, Ionic Liquids Toxicity-Benefits and Threats, Int. J. Mol. Sci., 21(17) (2020) 6267.

[59] Z. Li, X. Liu, Y. Pei, J. Wang, M. He, Design of environmentally friendly ionic liquid aqueous two-phase systems for the efficient and high activity extraction of proteins, Green Chem., 14 (10) (2012) 2941.

[60] D. Mondal, M. Sharma, M. V. Quental, A.P.M.M. Tavares, K. Prasad, M.G. Freire, Suitability of bio-based ionic liquids for the extraction and purification of IgG antibodies, Green Chem., 18 (22) (2016) 6071.

[61] A.R.P. Gonçalves, X. Paredes, A.F. Cristino, F.J.V. Santos, C.S.G.P. Queirós, Ionic Liquids—A Review of Their Toxicity to Living Organisms, Int. J. Mol. Sci., 22 (11) (2021) 5612.

[62] I.S. Cardoso, A.J.D. Silvestre, A. Robert, M.G. Freire, A. Mohamadou, Aqueous biphasic systems comprising analogues of glycine-betaine ionic liquids: Toward greener separation platforms, Sustain. Chem. Pharm., 35 (2023) 101132.

[63] N. Saha, B. Sarkar, K. Sen, Aqueous biphasic systems: A robust platform for green extraction of biomolecules, J. Mol. Liq., 363 (2022) 119882.

[64] B. Kang, H. Tang, Z. Zhao, S. Song, Hofmeister Series: Insights of Ion Specificity from Amphiphilic Assembly and Interface Property, ACS Omega, 5 (12) (2020) 6229.

[65] S. Shahriari, C.M.S.S. Neves, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Role of the Hofmeister Series in the Formation of Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems, J. Phys. Chem. B, 116 (24) (2012) 7252.

[66] B. Naseem, I. Arif, M.A. Jamal, Kosmotropic and chaotropic behavior of hydrated ions in aqueous solutions in terms of expansibility and compressibility parameters, Arab. J. Chem., 14 (11) (2021) 103405.

[67] M.J. Earle, K.R. Seddon, Ionic liquids Green solvents for the future, Pure Appl. Chem., 72 (7) (2000) 1391.

[68] A. Dimitrijević, A.P.M. Tavares, A. Jocić, S. Marić, T. Trtić-Petrović, S. Gadžurić, M.G. Freire, Aqueous biphasic systems comprising copolymers and cholinium-based salts or ionic liquids: Insights on the mechanisms responsible for their creation, Sep. Purif. Technol., 248 (January) (2020).

[69] A.F.M. Cláudio, C.F.C. Marques, I. Boal-Palheiros, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Development of back-extraction and recyclability routes for ionic-liquid-based aqueous two-phase systems, Green Chem., 16 (1) (2014) 259.

[70] Y.S. Khoo, T.C. Tjong, J.W. Chew, X. Hu, Techniques for recovery and recycling of ionic liquids: A review, Sci. Total Environ., 922 (February) (2024) 171238.

[71] J.K. Peter Atkins, Julio de Paula, Atkins' PHYSICAL CHEMISTRY, Oxford University Press, 2018.

[72] R. Denolf, J. Hogie, F.L. Figueira, I. Mertens, T. De Somer, D.R. D'hooge, R. Hoogenboom, S. De Meester, Constructing and validating ternary phase diagrams as basis for polymer dissolution recycling, J. Mol. Liq., 387 (2023) 122630.

[73] I.S. Kurnik, C.U. Mussagy, J.F.B. Pereira, A.M. Lopes, Amphiphilic copolymer aqueous solutions with cholinium ionic liquids as adjuvants: New insights into determination of binodal curves and phase-separation mechanisms, J. Mol. Liq., 318 (2020) 114245.

[74] J.C. Merchuk, B.A. Andrews, J.A. Asenjo, Aqueous two-phase systems for protein separation, J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl., 711 (1–2) (1998) 285.

[75] M.G. Freire, A.F.M. Cláudio, J.M.M. Araújo, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids, Chem. Soc. Rev., 41 (14) (2012) 4966.

[76] S. Marić, A. Jocić, A. Krstić, M. Momčilović, L. Ignjatović, A. Dimitrijević, Poloxamer-based aqueous biphasic systems in designing an integrated extraction platform for the valorization of pharmaceutical waste, Sep. Purif. Technol., 275 (April) (2021).

[77] L.R. Snyder, J.J. Kirkland, Dolan J. W., Introduction to Modern Liquid Chromatography Introduction to Modern Liquid Chromatography Second Edition, 2009.

[78] M.J. Sithersingh, N.H. Snow, Headspace-Gas Chromatography, in: Gas Chromatogr., Elsevier, 2012: pp. 221–233.

[79] E.A. Oke, S.P. Ijardar, Insights into the separation of metals, dyes and pesticides using ionic liquid based aqueous biphasic systems, J. Mol. Liq., 334 (2021) 116027.

[80] S. Dong, G. Huang, Q. Hu, L. Shi, Y. Yao, T. Huang, Evaluation of IL-ATPS and IL-MAE for simultaneous determination of herbicides and plant growth regulators in sediment, Chromatographia, 77 (13–14) (2014) 923.

[81] A. Dimitrijević, L. Ignjatović, A. Tot, M. Vraneš, N. Zec, S. Gadžurić, T. Trtić-Petrović, Simultaneous extraction of pesticides of different polarity applying aqueous biphasic systems based on ionic liquids, J. Mol. Liq., 243 (2017) 646.

[82] F. Moscoso, F.J. Deive, J.M.S.S. Esperança, A. Rodríguez, Pesticide removal from aqueous solutions by adding salting out agents, Int. J. Mol. Sci., 14 (10) (2013) 20954.

[83] M.K. Al Hassan, M.S. Nasser, I.A. Hussein, M. Ba-Abbad, I. Khan, Computational study on organochlorine insecticides extraction using ionic liquids, Heliyon, 10 (4) (2024) e25931.

[84] A.M. Ferreira, P.D.O. Esteves, I. Boal-Palheiros, A.B. Pereiro, L.P.N. Rebelo, M.G. Freire, Enhanced tunability afforded by aqueous biphasic systems formed by fluorinated ionic liquids and carbohydrates, Green Chem., 18 (4) (2016) 1070.

[85] O. Sha, X. Zhu, Y. Feng, W. Ma, Determination of Sunset Yellow and Tartrazine in Food

Samples by Combining Ionic Liquid-Based Aqueous Two-Phase System with High Performance Liquid Chromatography, J. Anal. Methods Chem., 2014 (Il) (2014).

[86] B.S. Rathi, P.S. Kumar, Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater, Environ. Pollut., 280 (2021) 116995.

[87] C. Tien, INTRODUCTION TO ADSORPTION: Basics, Analysis, and Applications, 1st Edition, ELSEVIER, 2019.

[88] A.H. Berger, A.S. Bhown, Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO2 from flue gas using temperature swing adsorption, Energy Procedia, 4 (2011) 562.

[89] B. Zhang, R. Shi, W. Duan, Z. Luo, Z. Lu, S. Cui, Direct comparison between chemisorption and physisorption: a study of poly(ethylene glycol) by means of single-molecule force spectroscopy, RSC Adv., 7 (54) (2017) 33883.

[90] A. Larasati, G.D. Fowler, N.J.D. Graham, Insights into chemical regeneration of activated carbon for water treatment, J. Environ. Chem. Eng., 9 (4) (2021) 105555.

[91] S. Mokhatab, W.A. Poe, J.Y. Mak, Natural Gas Dehydration and Mercaptans Removal, in: Handb. Nat. Gas Transm. Process., Elsevier, 2019: pp. 307–348.

[92] A.E. Orduz, G.P. Zanini, M.J. Avena, Adsorption Isotherm and Removal Efficiency How Are They Related?, J. Chem. Educ., 101 (11) (2024) 5003.

[93] D.R. Lobato-Peralta, E. Duque-Brito, A. Ayala-Cortés, D.M. Arias, A. Longoria, A.K. Cuentas-Gallegos, P.J. Sebastian, P.U. Okoye, Advances in activated carbon modification, surface heteroatom configuration, reactor strategies, and regeneration methods for enhanced wastewater treatment, J. Environ. Chem. Eng., 9 (4) (2021).

[94] J. Oladejo, K. Shi, Y. Chen, X. Luo, Y. Gang, T. Wu, Closing the active carbon cycle: Regeneration of spent activated carbon from a wastewater treatment facility for resource optimization, Chem. Eng. Process. - Process Intensif., 150 (November 2019) (2020) 107878.

[95] B.G. Fouda-Mbanga, O. Onotu, Z. Tywabi-Ngeva, Advantages of the reuse of spent adsorbents and potential applications in environmental remediation: A review, Green Anal. Chem., 11 (2024) 100156.

[96] A. V. Baskar, N. Bolan, S.A. Hoang, P. Sooriyakumar, M. Kumar, L. Singh, T. Jasemizad, L.P. Padhye, G. Singh, A. Vinu, B. Sarkar, M.B. Kirkham, J. Rinklebe, S. Wang, H. Wang, R. Balasubramanian, K.H.M. Siddique, Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review, Sci. Total Environ., 822 (2022) 153555.

[97] I.P. da P. Cansado, P.A.M. Mourão, J.E. dos S.F. Castanheiro, Performance of Regenerated Activated Carbons on Pesticides Removal from the Aqueous Phase, Processes, 11 (8) (2023) 2496.

[98] M. Vakili, S. Deng, L. Shen, D. Shan, D. Liu, G. Yu, Regeneration of Chitosan-Based Adsorbents for Eliminating Dyes from Aqueous Solutions, Sep. Purif. Rev., 48 (1) (2019) 1.

[99] Q. Li, Y. Qi, C. Gao, Chemical regeneration of spent powdered activated carbon used in decolorization of sodium salicylate for the pharmaceutical industry, J. Clean. Prod., 86 (2015) 424.

[100] H. Yankovych, I. Melnyk, M. Václavíková, Understanding of mechanisms of organohalogens removal onto mesoporous granular activated carbon with acid-base properties, Microporous Mesoporous Mater., 317 (February) (2021).

[101] P. Oesterle, R.H. Lindberg, J. Fick, S. Jansson, Extraction of active pharmaceutical ingredients from simulated spent activated carbonaceous adsorbents, Environ. Sci. Pollut. Res., 27 (20) (2020) 25572.

[102] N. Genç, E. Durna, E. Erkişi, Optimization of the adsorption of diclofenac by activated carbon and the acidic regeneration of spent activated carbon, Water Sci. Technol., 83 (2) (2021) 396.

[103] J. Lemus, J. Palomar, F. Heras, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, Developing criteria for the recovery of ionic liquids from aqueous phase by adsorption with activated carbon, Sep. Purif. Technol., 97 (2012) 11.

[104] J. Lemus, C.M.S.S. Neves, C.F.C. Marques, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, J. Palomar, Composition and structural effects on the adsorption of ionic liquids onto activated carbon, Environ. Sci. Process. Impacts, 15 (9) (2013) 1752.

[105] C.M.S.S. Neves, J. Lemus, M.G. Freire, J. Palomar, J.A.P. Coutinho, Enhancing the adsorption of ionic liquids onto activated carbon by the addition of inorganic salts, Chem. Eng. J., 252 (2014) 305.

[106] R.G. Brereton, Applied Chemometrics for Scientists, Wiley, 2007.

[107] H.T.L. dos Santos, A.M. de Oliveira, P.G. de Melo, W. Freitas, A.P.R. de Freitas, Chemometrics: Theory and Application, in: Multivar. Anal. Manag. Eng. Sci., InTech, 2013.

[108] L. Vera Candioti, M.M. De Zan, M.S. Cámara, H.C. Goicoechea, Experimental design and multiple response optimization Using the desirability function in analytical methods development, Talanta, 124 (2014) 123.

[109] S. Deming, Experimental design: a chemometric approach, Elsevier Sci. Publishing Company , 1987.

[110] L. Machado-Carvalho, T. Martins, A. Aires, G. Marques, Optimization of Phenolic Compounds Extraction and Antioxidant Activity from Inonotus hispidus Using Ultrasound-Assisted Extraction Technology, Metabolites, 13 (4) (2023).

[111] A. Onjia, Chemometric Approach to the Experiment Optimization and Data Evaluation in Analytical Chemistry III43009: "Advanced Technologies for Monitoring and Environmental Protection from Chemical Pollutants and Radioactive Contamination" View project, 2016.

[112] P.J.W. Mark J. Anderson, RSM Simplified: Optimizing Processes Using Response Surface Methods for Design of Experiments, 2nd Edition, 2016.

[113] S. Teimouri, G. Mawire, J.H. Potgieter, G.S. Simate, L. van Dyk, M. Dworzanowski, Using

experimental design and response surface methodology (RSM) to optimize gold extraction from refractory sulphidic gold tailings with ionic liquids, J. South. African Inst. Min. Metall., 120 (7) (2020).

[114] A. Elik, Response surface methodology based on central composite design for optimizing temperature-controlled ionic liquid-based microextraction for the determination of histamine residual in canned fish products, J. Food Compos. Anal., 98 (2021) 103807.

[115] A. Dimitrijević, T. Trtić-Petrović, M. Vraneš, S. Papović, A. Tot, S. Dožić, S. Gadžurić, Liquid–Liquid Equilibria in Aqueous 1-Alkyl-3-methylimidazolium- and 1-Butyl-3-ethylimidazolium-Based Ionic Liquids, J. Chem. Eng. Data, 61 (1) (2016) 549.

[116] M. Khanal, R. Khanal, A. Bhattarai, Determination of Point Zero Charge (PZC) of Homemade Charcoals of Shorea Robusta (Sakhuwa) and Pinus Roxburghii (Salla), Int. J. Eng. Res. Technol., 9 (10) (2020) 153.

[117] M.H. Fatemi, P. Izadiyan, Cytotoxicity estimation of ionic liquids based on their effective structural features, Chemosphere, 84 (5) (2011) 553.

[118] Y. Xing, Y. Hu, X. Zhang, D. Zheng, G. Ma, Y. Diao, H. Yue, W. Wei, S. Zhang, Cationic alkyl chain length and nanoaggregate form of ionic liquids dominate biocompatibility and toxicity, Nat. Commun., 16 (1) (2025) 6929.

[119] R.-H. Zhang, X.-W. Zhou, S.-Z. Xiao, Z.-H. Zhou, Hydrogen bonding-controlled assemblies of polymeric and octanuclear tungsten citrates, Inorganica Chim. Acta, 391 (2012) 224.

[120] C. Ma, E. Gerhard, D. Lu, J. Yang, Citrate chemistry and biology for biomaterials design, Biomaterials, 178 (2018) 383.

[121] H. Passos, A.R. Ferreira, A.F.M. Cláudio, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, Characterization of aqueous biphasic systems composed of ionic liquids and a citrate-based biodegradable salt, Biochem. Eng. J., 67 (2012) 68.

[122] E. Dyguda-Kazimierowicz, S. Roszak, W.A. Sokalski, Alkaline Hydrolysis of Organophosphorus Pesticides: The Dependence of the Reaction Mechanism on the Incoming Group Conformation, J. Phys. Chem. B, 118 (26) (2014) 7277.

[123] E. Fritschka, G. Sadowski, The Hidden Crux of Correctly Determining Octanol–Water Partition Coefficients, Mol. Pharm., 22 (8) (2025) 4930.

[124] D. Qi, Extractants Used in Solvent Extraction-Separation of Rare Earths: Extraction Mechanism, Properties, and Features, in: Hydrometall. Rare Earths, Elsevier, 2018: pp. 187–389.

[125] Chemicalize, https://www.chemviron.eu/industrial-wastewater-treatment-activated-carbon/, Приступљено: 10.4.2024.

[126] D.G. Shlian, J. Pelaez, D.A. Vaccaro, G. Parkin, Structural characterization of N-(4-carboxybenzyl)pyridinium bromide: Hydrogen bonding between bromide and a carboxylic acid, J. Mol. Struct., 1276 (2023) 134727.

[127] A. Zamir, K.A. Elraies, M.H. Rasool, M. Ahmad, M. Ayoub, M.A. Abbas, I. Ali, Influence of alkyl chain length in ionic liquid based drilling mud for rheology modification: a review, J. Pet.

Explor. Prod. Technol., 12 (2) (2022) 485.

[128] F. Tang, T. Ohto, T. Hasegawa, M. Bonn, Y. Nagata, π + −π + stacking of imidazolium cations enhances molecular layering of room temperature ionic liquids at their interfaces, Phys. Chem. Chem. Phys., 19 (4) (2017) 2850.

[129] R.P. Matthews, T. Welton, P.A. Hunt, Competitive pi interactions and hydrogen bonding within imidazolium ionic liquids, Phys. Chem. Chem. Phys., 16 (7) (2014) 3238.

[130] A. Dimitrijević, A. Jocić, N. Zec, A. Tot, S. Papović, S. Gadžurić, M. Vraneš, T. Trtić-Petrović, Improved single-step extraction performance of aqueous biphasic systems using novel symmetric ionic liquids for the decolorisation of toxic dye effluents, J. Ind. Eng. Chem., 76 (2019) 500.

[131] R. Guttmann, A.F. Sax, Dispersion interactions and the stability of amine dimers, ChemistryOpen, 6 (4) (2017) 571.

[132] A.E. Atabani, A.S. Silitonga, H.C. Ong, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, I.A. Badruddin, H. Fayaz, Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production, Renew. Sustain. Energy Rev., 18 (2013) 211.

[133] A. Chakraborty, K. Sen, Impact of pH and temperature on phase diagrams of different aqueous biphasic systems, J. Chromatogr. A, 1433 (2016) 41.

[134] P. Berton, H. Tian, R.D. Rogers, Phase behavior of aqueous biphasic systems with choline alkanoate ionic liquids and phosphate solutions: The influence of ph, Molecules, 26 (6) (2021).

[135] M. Nisslein, M. González-González, M. Rito-Palomares, Influence of tie line length and volume ratio on the partition behavior of peripheral blood and conjugated CD34 antibody in polymer-polymer aqueous two-phase systems, Sep. Purif. Technol., 257 (2021) 117830.

[136] A.. Kulkarni, K.. Soppimath, A.. Dave, M.. Mehta, T.. Aminabhavi, Solubility study of hazardous pesticide (chlorpyrifos) by gas chromatography, J. Hazard. Mater., 80 (1–3) (2000) 9.

[137] T.J. Van Emmerik, M.J. Angove, B.B. Johnson, J.D. Wells, Sorption of Chlorpyrifos to Selected Minerals and the Effect of Humic Acid, J. Agric. Food Chem., 55 (18) (2007) 7527.

[138] N. Fiol, I. Villaescusa, Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies, Environ. Chem. Lett., 7 (1) (2009) 79.

[139] V. Bernal, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Physicochemical Properties of Activated Carbon: Their Effect on the Adsorption of Pharmaceutical Compounds and Adsorbate–Adsorbent Interactions, C, 4 (4) (2018) 62.

[140] K. Malwade, D. Lataye, V. Mhaisalkar, S. Kurwadkar, D. Ramirez, Adsorption of hexavalent chromium onto activated carbon derived from Leucaena leucocephala waste sawdust: kinetics, equilibrium and thermodynamics, Int. J. Environ. Sci. Technol., 13 (9) (2016) 2107.

[141] P. Azhagapillai, A. Al Shoaibi, S. Chandrasekar, Surface functionalization methodologies on

activated carbons and their benzene adsorption, Carbon Lett., 31 (3) (2021) 419.

[142] S. Suprapto, A. Wahyuningtyas, K.A. Madurani, Y.L. Ni'mah, Predicting ash content and water content in coal using full infrared spectra and machine learning models, South African J. Chem. Eng., 51 (2025) 170.

[143] K. Hina, H. Zou, W. Qian, D. Zuo, C. Yi, Preparation and performance comparison of cellulose-based activated carbon fibres, Cellulose, 25 (1) (2018) 607.

[144] S. Mopoung, P. Moonsri, W. Palas, S. Khumpai, Characterization and Properties of Activated Carbon Prepared from Tamarind Seeds by KOH Activation for Fe(III) Adsorption from Aqueous Solution, Sci. World J., 2015 (2015).

[145] C.A. Pal, L.P. Lingamdinne, Y.-Y. Chang, J.R. Koduru, Carbon dots as adsorbents for removal of toxic chemicals, in: Carbon Dots Anal. Chem., Elsevier, 2023: pp. 161–180.

[146] A. Derylo-Marczewska, A. Swiatkowski, S. Biniak, M. Walczyk, Effect of properties of chemically modified activated carbon and aromatic adsorbate molecule on adsorption from liquid phase, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 327 (1–3) (2008) 1.

[147] H. Chen, X. Wang, J. Li, X. Wang, Cotton derived carbonaceous aerogels for the efficient removal of organic pollutants and heavy metal ions, J. Mater. Chem. A, 3 (11) (2015) 6073.

[148] X. Liu, H. Zhu, W. Wu, D. Lin, K. Yang, Role of molecular size of volatile organic compounds on their adsorption by KOH-activated micro-mesoporous carbon, J. Hazard. Mater., 424 (2022) 127355.

[149] J.C. Bollinger, E.C. Lima, L. Mouni, S. Salvestrini, H.N. Tran, Molecular properties of methylene blue, a common probe in sorption and degradation studies: a review, Environ. Chem. Lett., 23 (5) (2025) 1403.

[150] K.N. Makio Naito, Toyokazu Yokoyama, Kouhei Hosokawa, Structural Control of Nanoparticles, in: Nanoparticle Technol. Handb., Elsevier, 2018: pp. 49–107.

[151] C.A. Nunes, M.C. Guerreiro, Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers, Quim. Nova, 34 (3) (2011) 472.

[152] F. Raposo, M.A. De La Rubia, R. Borja, Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size, J. Hazard. Mater., 165 (1–3) (2009) 291.

[153] D.T.C. Nguyen, A.A. Jalil, L.M. Nguyen, D.H. Nguyen, A comprehensive review on the adsorption of dyes onto activated carbons derived from harmful invasive plants, Environ. Res., 279 (2025) 121807.

[154] S. Husien, R.M. El-taweel, A.I. Salim, I.S. Fahim, L.A. Said, A.G. Radwan, Review of activated carbon adsorbent material for textile dyes removal: Preparation, and modelling, Curr. Res. Green Sustain. Chem., 5 (2022) 100325.

[155] M. Ismail, M.S. Yahya, N.H. Idris, N.S.M. Mustafa, M.F.A.A.H. Yap, Novel materials and technologies for hydrogen storage, in: New Dimens. Prod. Util. Hydrog., Elsevier, 2020: pp. 337–365.

[156] T.A. Saleh, Surface and morphological characterization of hybrid materials, in: Polym. Hybrid Mater. Nanocomposites, Elsevier, 2021: pp. 241–283.

[157] K.T. Nguyen, M.B. Ahmed, A. Mojiri, Y. Huang, J.L. Zhou, D. Li, Advances in As contamination and adsorption in soil for effective management, J. Environ. Manage., 296 (July) (2021) 113274.

[158] M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, J. Hazard. Mater., 393 (November 2019) (2020) 122383.

[159] F. Netzer, A. Mahmud-Ali, A.P. Manian, T. Bechtold, T. Pham, Effect of Dye Aggregation on the Sorption Behavior of Anionic Dyes onto Cationized Cellulose Fibers, Langmuir, (2025).

[160] F.B. Scheufele, A.N. Módenes, C.E. Borba, C. Ribeiro, F.R. Espinoza-Quiñones, R. Bergamasco, N.C. Pereira, Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, Chem. Eng. J., 284 (2016) 1328.

[161] M. Mozaffari Majd, V. Kordzadeh-Kermani, V. Ghalandari, A. Askari, M. Sillanpää, Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020), Sci. Total Environ., 812 (2022).

[162] D. Matulis, Thermodynamics of the hydrophobic effect III Condensation and aggregation of alkanes, alcohols, and alkylamines, Biophys. Chem., 93 (1) (2001) 67.

[163] D.S. de C. Coltre, C.A. Cionek, J.G. Meneguin, C.H. Maeda, M.U.C. Braga, A.C. de Araújo, G. de F. Gauze, M.A.S.D. de Barros, P.A. Arroyo, Study of dye desorption mechanism of bone char utilizing different regenerating agents, SN Appl. Sci., 2 (12) (2020) 1.

[164] D. Mahanta, G. Madras, S. Radhakrishnan, S. Patil, Adsorption and desorption kinetics of anionic dyes on doped polyaniline, J. Phys. Chem. B, 113 (8) (2009) 2293.

[165] H. El Boujaady, M. Mourabet, M. Bennani-Ziatni, A. Taitai, Adsorption/desorption of Direct Yellow 28 on apatitic phosphate: Mechanism, kinetic and thermodynamic studies, J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci., 16 (2014) 64.

[166] K.A. Kurnia, F. Lima, A.F.M. Cláudio, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, Hydrogen-bond acidity of ionic liquids: an extended scale, Phys. Chem. Chem. Phys., 17 (29) (2015) 18980.

[167] M. Sappl, S. Gross, P.T. Hugger, P. D'Alessio, M. Palka, S. Felix Fritz, S. Spange, C. Schröder, Decomposition, interpretation and prediction of various ionic liquid solvation parameters: Kamlet-Taft, Catalán and Reichardt's ETN, J. Mol. Liq., 417 (November 2024) (2025) 126646.

[168] M. Mohan, B.A. Simmons, K.L. Sale, S. Singh, Multiscale molecular simulations for the solvation of lignin in ionic liquids, Sci. Rep., 13 (1) (2023).

[169] H.Y. Li, Y.H. Chu, Expeditious Discovery of Small-Molecule Thermoresponsive Ionic Liquid Materials: A Review, Molecules, 28 (19) (2023).

[170] Y. Qiao, W. Ma, N. Theyssen, C. Chen, Z. Hou, Temperature-Responsive Ionic Liquids: Fundamental Behaviors and Catalytic Applications, Chem. Rev., 117 (10) (2017) 6881.

[171] P. Sahoo, T.K. Barman, ANN modelling of fractal dimension in machining, in: Mechatronics

Manuf. Eng., Elsevier, 2012: pp. 159–226.

[172] T. Karchiyappan, R.R. Karri, Process Optimization and Modeling of Hydraulic Fracturing Process Wastewater Treatment Using Aerobic Mixed Microbial Reactor via Response Surface Methodology, in: Soft Comput. Tech. Solid Waste Wastewater Manag., Elsevier, 2021: pp. 351–363.

[173] C. Andrade, The P Value and Statistical Significance: Misunderstandings, Explanations, Challenges, and Alternatives, Indian J. Psychol. Med., 41 (3) (2019) 210.

[174] M.G. Kotp, N.L. Torad, H. Nara, W. Chaikittisilp, J. You, Y. Yamauchi, A.F.M. EL-Mahdy, S.-W. Kuo, Tunable thiophene-based conjugated microporous polymers for the disposal of toxic hexavalent chromium, J. Mater. Chem. A, 11 (27) (2023) 15022.

[175] S. Pasieczna-Patkowska, M. Cichy, J. Flieger, Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in Characterization of Green Synthesized Nanoparticles, Molecules, 30 (3) (2025) 684.

[176] S. Li, K. Song, D. Zhao, J.R. Rugarabamu, R. Diao, Y. Gu, Molecular simulation of benzene adsorption on different activated carbon under different temperatures, Microporous Mesoporous Mater., 302 (2020) 110220.

[177] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, Alkanes, in: Handb. Infrared Raman Charact. Freq. Org. Mol., Elsevier, 1991: pp. 9–28.

[178] I. Reva, A. Simão, R. Fausto, Conformational properties of trimethyl phosphate monomer, Chem. Phys. Lett., 406 (1–3) (2005) 126.

[179] K.Y. Chong, M.S.-L. Brooks, Effects of recycling on the aqueous two-phase extraction of bioactives from haskap leaves, Sep. Purif. Technol., 255 (2021) 117755.

[180] H.F.D. Almeida, M.G. Freire, I.M. Marrucho, Improved extraction of fluoroquinolones with recyclable ionic-liquid-based aqueous biphasic systems, Green Chem., 18 (9) (2016) 2717.

[181] A.M. Ferreira, J.A.P. Coutinho, A.M. Fernandes, M.G. Freire, Complete removal of textile dyes from aqueous media using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems, Sep. Purif. Technol., 128 (2014) 58.

[182] A.F.M. Cláudio, M.C. Neves, K. Shimizu, J.N. Canongia Lopes, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, The magic of aqueous solutions of ionic liquids: Ionic liquids as a powerful class of catanionic hydrotropes, Green Chem., 17 (7) (2015) 3948.

[183] A.P. Carneiro, O. Rodríguez, E.A. Macedo, Separation of carbohydrates and sugar alcohols from ionic liquids using antisolvents, Sep. Purif. Technol., 132 (2014) 496.

[184] K. Gharanjig, M. Sadeghi-Kiakhani, A.R. Tehrani-Bagha, A. Khosravi, F.M. Menger, Solubility of Two Disperse Dyes Derived from N -Alkyl and N -Carboxylic Acid Naphthalimides in the Presence of Gemini Cationic Surfactants, J. Surfactants Deterg., 14 (3) (2011) 381.

[185] A.F.C.S. Rufino, S.C. Ribeiro, J.A.P. Coutinho, F.A. e Silva, M.G. Freire, Triblock copolymers as versatile constituents of double stimuli-responsive ionic-liquid-based aqueous biphasic systems, Sep. Purif. Technol., 317 (January) (2023).

[186] A.M.S. Jorge, J.A.P. Coutinho, J.F.B. Pereira, Hydrodynamics of cholinium chloride-based aqueous biphasic systems (ABS): A key study for their industrial implementation, Sep. Purif. Technol., 320 (May) (2023).

[187] D.R.U. Knappe, Surface chemistry effects in activated carbon adsorption of industrial pollutants, in: 2006: pp. 155–177.

[188] A. Ovejero-Pérez, P.Y.S. Nakasu, C. Hopson, J.M. Costa, J.P. Hallett, Challenges and opportunities on the utilisation of ionic liquid for biomass pretreatment and valorisation, Npj Mater. Sustain., 2 (1) (2024) 7.

[189] M. Gayathiri, T. Pulingam, K.T. Lee, K. Sudesh, Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism, Chemosphere, 294 (2022) 133764.

[190] S.F. Carvalho, M.H. Custódio, A.B. Pereiro, J.M.M. Araújo, Towards Enhanced Tunability of Aqueous Biphasic Systems: Furthering the Grasp of Fluorinated Ionic Liquids in the Purification of Proteins, Int. J. Mol. Sci., 25 (11) (2024) 5766.

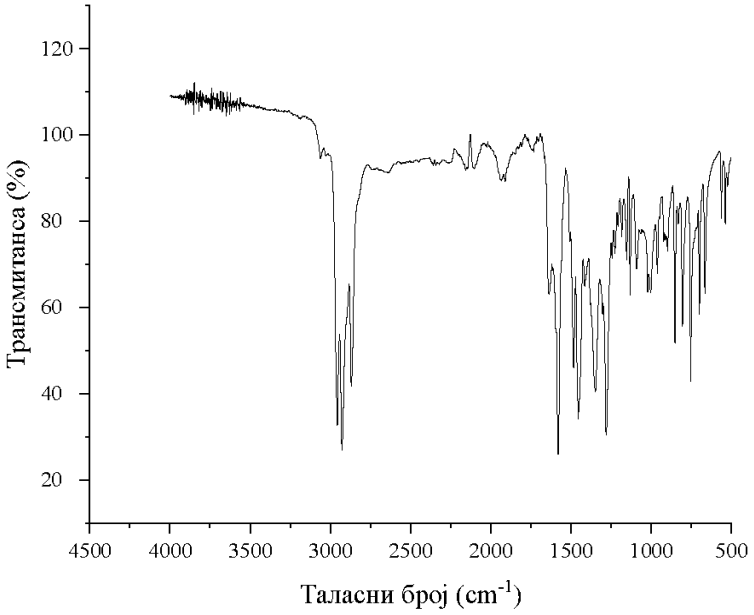
[191] L. Nie, Z. Zheng, M. Lu, S. Yao, D. Guo, Phase Behavior of Ionic Liquid-Based Aqueous Two-Phase Systems, Int. J. Mol. Sci., 23 (20) (2022) 12706.

[192] W. Silva, M. Zanatta, A.S. Ferreira, M.C. Corvo, E.J. Cabrita, Revisiting Ionic Liquid Structure-Property Relationship: A Critical Analysis, Int. J. Mol. Sci., 21 (20) (2020) 7745.

7. Прилози

Прилог А. ФТИЦ карактеризација синтетисаних јонских течности

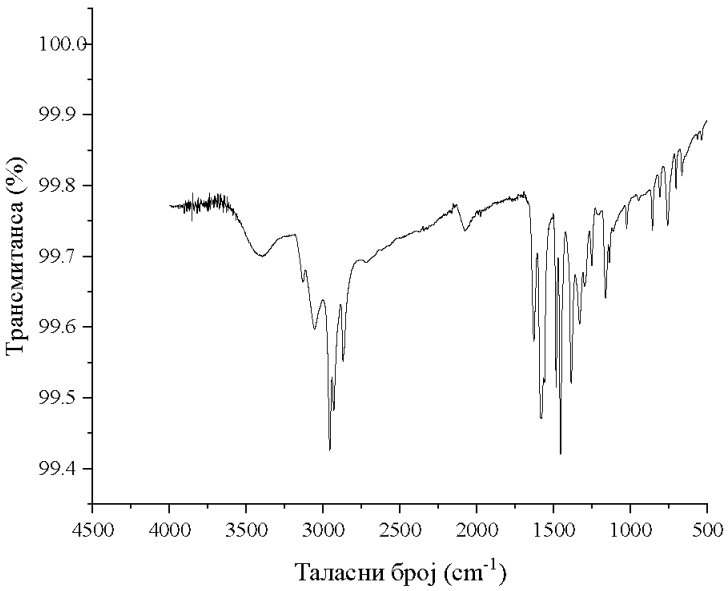
На сликама А1-А11 приказани су ФТИЦ спектри синтетисаних јонских течности док су у одговарајућим табелама А1-А11 приказани таласни бројеви значајних трака и њихова асигнација.



Слика А1. ФТИЦ спектар синтетисане јонске течности [TBP][Sal]

Табела А1. Асигнација трака на спектру [TBP][Sal]

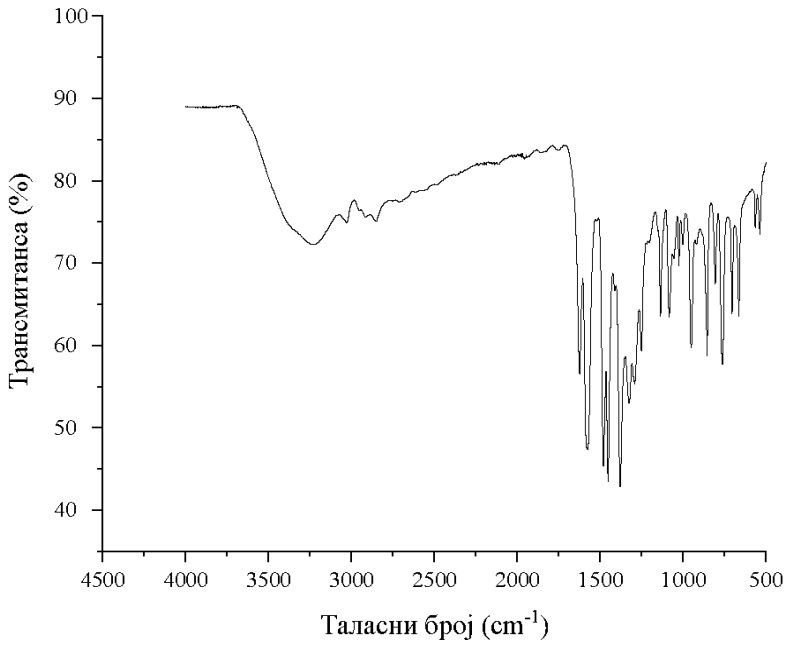
Таласни број (cm^{-1})	*Асигнација*
960	*TBP: савијање P-C*
1284	*Салицилат: савијање C-C*
1457	*Салицилат: савијање C=C*
1583	*Салицилат: савијање C=C*
1640	*Салицилат: савијање C=O*
2872	*TBP: савијање C-H*
2930	*TBP: савијање C-H*



Слика А2. ФТИЦ спектар синтетисане јонске течности [bmim][Sal]

Табела А2. Асигнација трака на спектру [bmim][Sal]

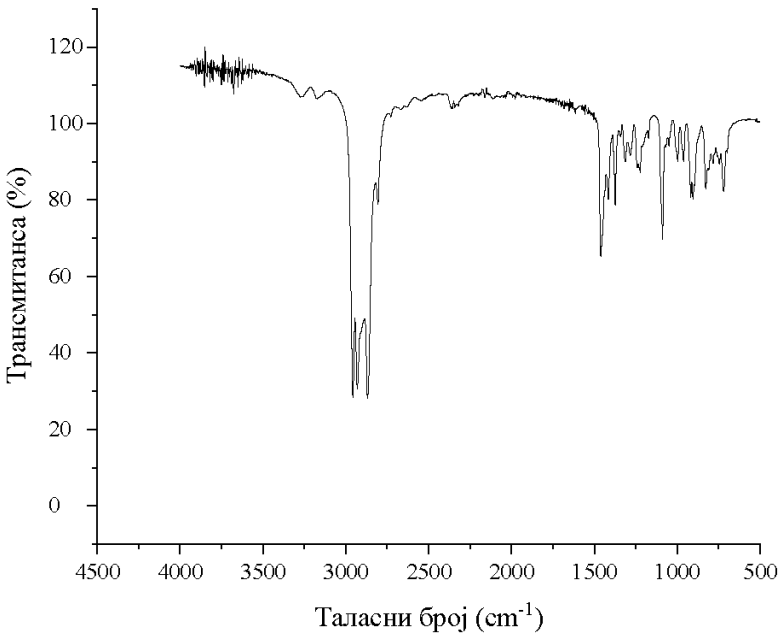
Таласни број (cm^{-1})	*Асигнација*
1024	*љуљајуће вибрације CH групе салицилата;*
1163	*асиметрично истезање и унутарпланарне љуљајуће вибрације CH групе имидозолијумског прстена, истезање CH_2, CC и N-бут групе;*
1262	*истезање C–O хидроксилне групе салицилата;*
1390	*истезање C–O карбоксилне групе салицилата;*
1447	*истезање C=C салицилата;*
1486	*истезање C=C салицилата;*
1584	*истезање C=C салицилата;*
1641	*истезање C=C салицилата;*
2874	*истезање CH, CH_2 група;*
2932	*истезање CH групе;*
2958	*истезање CH, CH_3, асиметрично истезање CH_3–HCH групе;*
3053	*асиметрично истезање CH групе имидозолијумског прстена;*
3121	*растезање NC(H)NCH у имидозолијумском прстену, симетрично истезање CH групе).*



Слика А3. ФТИЦ спектар синтетисане јонске течности [Ch][Sal]

Табела А3. Асигнација трака на спектру [Ch][Sal]

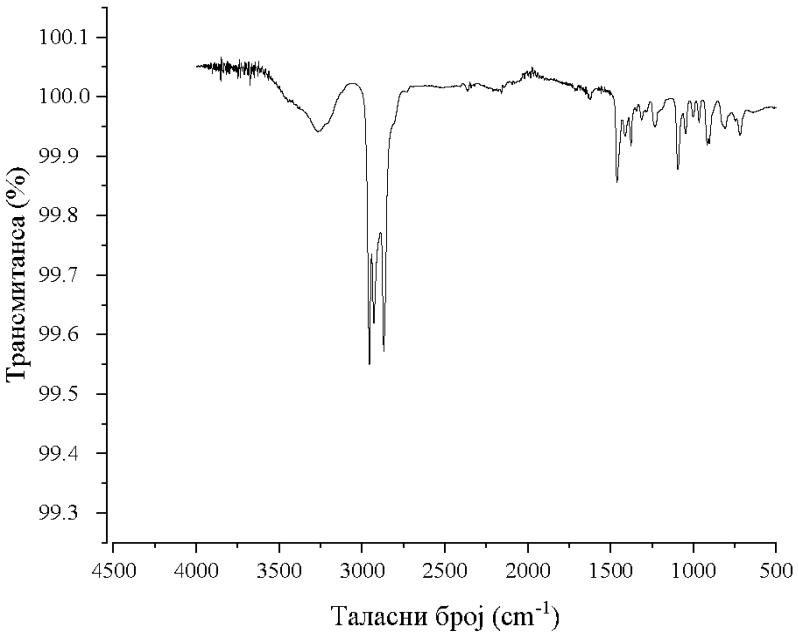
Таласни број (cm^{-1})	*Асигнација*
3300	*O–H истезање (салицилата)*
3200	*C–H истезање (ароматски прстен)*
1610	*C=O / COO^- истезање (карбоксилна група салицилата)*
1550	*C=C истезање (ароматски систем)*
1375	*COO^- симетрични истезање / C–O истезање (карбоксилат)*
1210	*C–O–H деформације (фенолна група)*
725	*C–H ван равни савијање (ароматски прстен)*



Слика А4. ФТИЦ спектар синтетисане јонске течности [TBP][Cl]

Табела А4. Асигнација трака на спектру [TBP][Cl]

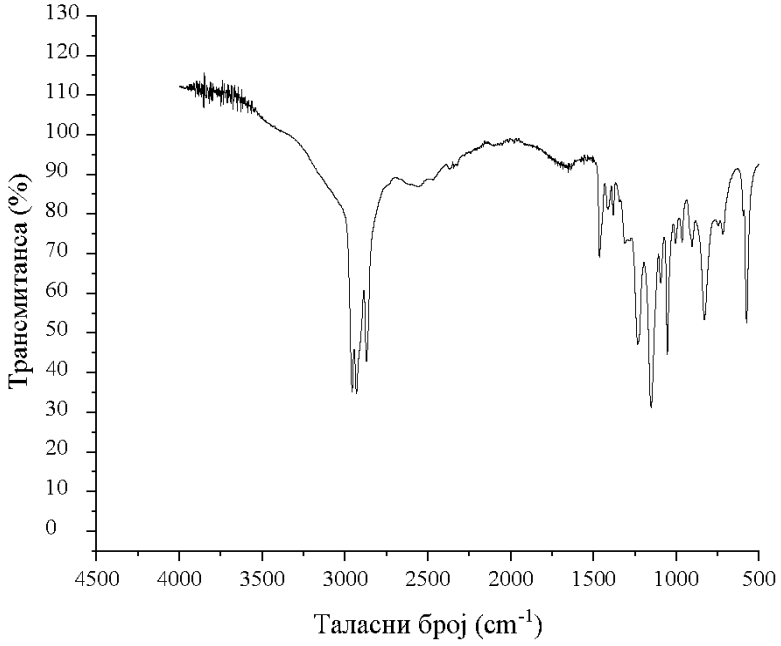
Таласни број (cm^{-1})	*Асигнација*
2963	*симетрично истезање C-H (CH_3)*
1448	*савијање C-H (CH_3)*
1100	*истезање C-CH_3*
926	*истезање P-C*



Слика А5. ФТИЦ спектар синтетисане јонске течности [TBA][Cl]

Табела А5. Асигнација трака на спектру [TBA][Cl]

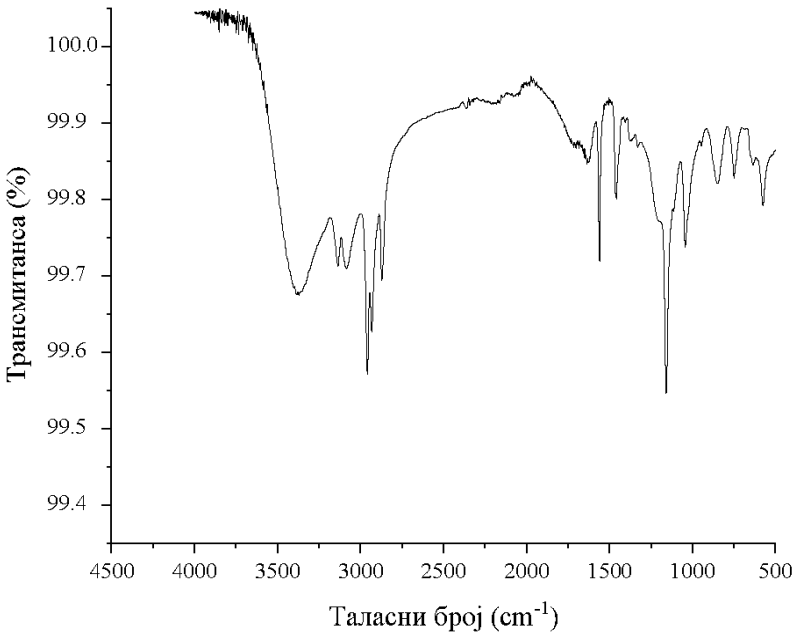
Таласни број (cm^{-1})	*Асигнација*
2971	*симетрично истезање C-H (CH_3)*
1450	*савијање C-H (CH_3)*
1100	*истезање C-CH_3*
931	*истезање N-C*



Слика А6. ФТИЦ спектар синтетисане јонске течности [TBP][HSO_4]

Табела А6. Асигнација трака на спектру [TBP][HSO_4]

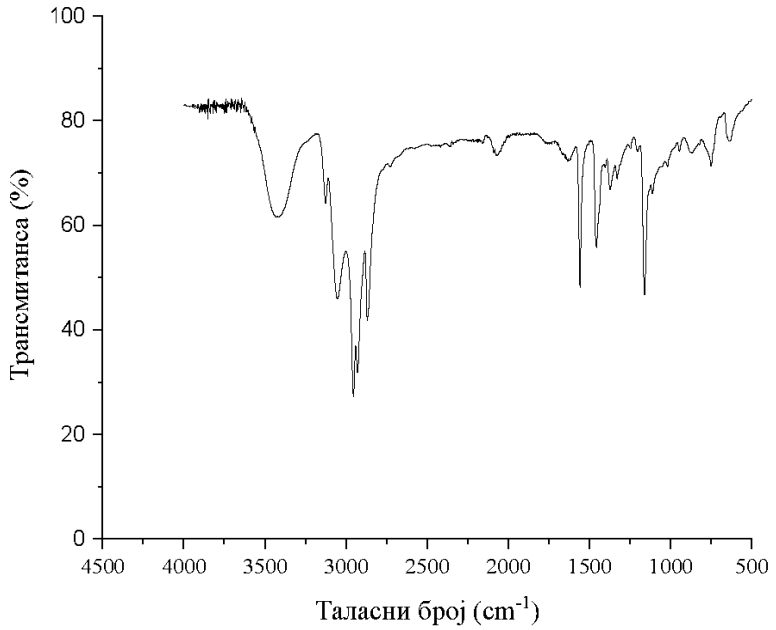
Таласни број (cm^{-1})	*Асигнација*
2985	*симетрично истезање C-H (CH_3)*
1454	*савијање C-H (CH_3)*
1108	*истезање C-CH_3*
970	*истезање SO_4*
945	*истезање P-C*



Слика А7. ФТИЦ спектар синтетисане јонске течности [bmim][HSO_4]

Табела А7. Асигнација трака на спектру [bbim][HSO_4]

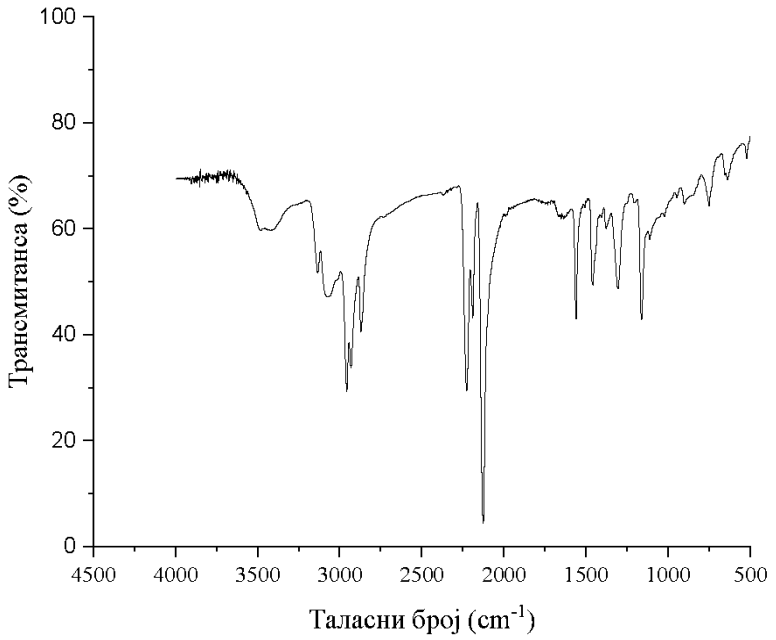
Таласни број (cm^{-1})	*Асигнација*
1162	*имидазолијумски прстен: асиметрично савијање у равни CH, савијање CH2, CC, N-But*
1370	*симетрично савијање CH3, асиметрично савијање CH(N)CH*
1460	*савијање CH2, асиметрично савијање CCH, асиметрично савијање HCH, асиметрично савијање CH3HCH*
1540	*имидазолијумски прстен: савијање C=N, савијање CH*
2877	*савијање CH, CH2*
2936	*савијање CH*
2965	*савијање CH, CH3, асиметрично савијање CH3HCH*
3564	*истезање OH групе*



Слика А8. ФТИЦ спектар синтетисане јонске течности [bbim][Br]

Табела А8. Асигнација трака на спектру [bbim][Br]

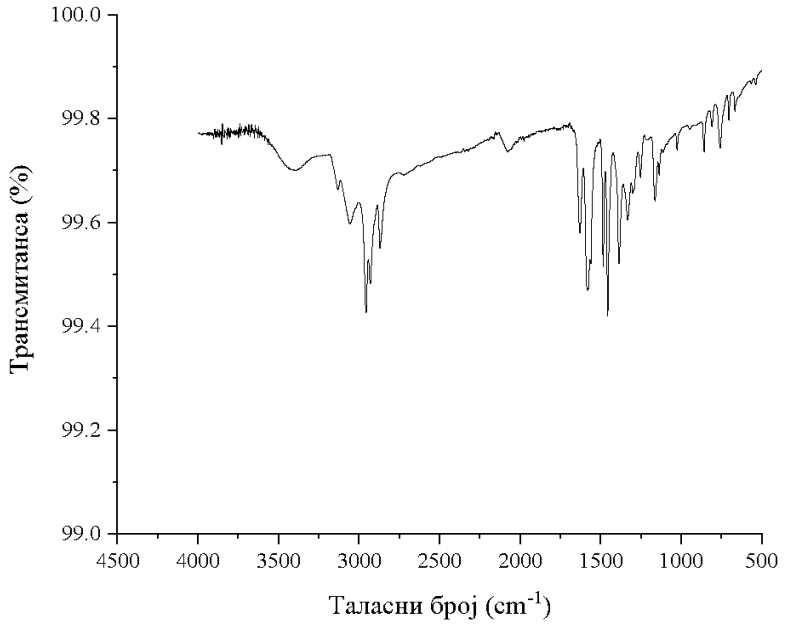
Таласни број (cm^{-1})	*Асигнација*
1164	*имидазолијумски прстен: асиметрично савијање у равни CH, савијање CH2, CC, N-But*
1376	*симетрично савијање CH3, асиметрично савијање CH(N)CH*
1458	*савијање CH2, асиметрично савијање CCH, асиметрично савијање HCH, асиметрично савијање CH3HCH*
1561	*имидазолијумски прстен: савијање C=N, савијање CH*
2872	*савијање CH, CH2*
2932	*савијање CH*
2956	*савијање CH, CH3, асиметрично савијање CH3HCH*



Слика А9. ФТИЦ спектар синтетисане јонске течности [bbim][DCN]

Табела А9. Асигнација трака на спектру [bbim][DCN]

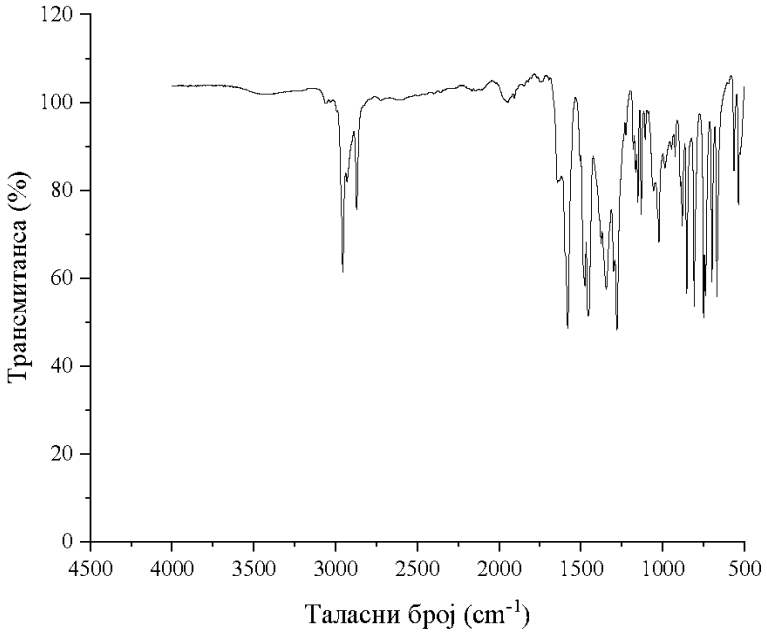
Таласни број (cm^{-1})	*Асигнација*
1164	*Имидазолијумски прстен: асиметрично истезање у равни – љуљање CH, истезање CH_2, CC, N*
1375	*симетрично савијање CH_3, асиметрично истезање (CH(N)CH)*
1459	*љуљање (CH_2), асиметрично љуљање (CCH), (HCH), (CH_3HCH)*
1562	*Имидазолијумски прстен – истезање C=N, љуљање (CH)*
2128	*асиметрично истезање C–N*
2129	*симетрично истезање C–N*
2228	*комбиновано истезање C–N*
2873	*истезање CH, CH_2*
2933	*истезање CH*
2955	*истезање CH, CH_3, асиметрично истезање CH_3HCH*
3071	*Имидазолијумски прстен – асиметрично истезање CH*
3134	*Имидазолијумски прстен – истезање NC(H)NCH, симетрично истезање CH*



Слика А10. ФТИЦ спектар синтетисане јонске течности [bbim][Sal]

Табела А10. Асигнација трака на спектру [bbim][Sal]

Таласни број (cm^{-1})	*Асигнација*
1027	*љуљајуће вибрације CH групе салицилата;*
1164	*асиметрично растезање и унутарпланарне рокинг вибрације CH групе имидозолијумског прстена, растезање CH_2, CC и N-бут групе;*
1254	*истезање C–O хидроксилне групе салицилата;*
1388	*истезање C–O карбоксилне групе салицилата;*
1457	*истезање C=C салицилата;*
2872	*истезање CH_2 групе;*
2933	*истезање CH групе;*
2958	*истезање CH, CH_3, асиметрично истезање CH_3–HCH групе;*
3058	*асиметрично истезање CH групе имидозолијумског прстена;*
3127	*истезање NC(H)NCH у имидозолијумском прстену, симетрично истезање CH група.*



Слика А11. ФТИЦ спектар синтетисане јонске течности [TBA][Sal]

Табела А11. Асигнација трака на спектру [TBA][Sal]

Таласни број (cm^{-1})	*Асигнација*
1025	*TBA: савијање C-N*
1284	*Салицилат: савијање C-C*
1458	*Салицилат: савијање C=C*
1583	*Салицилат: савијање C=C*
2872	*TBA: савијање C-H*
2958	*TBP: савијање C-H*

Прилог Б: Координате експерименталних тачака добијених у току одређивања фазних дијаграма система јонских течности и цитратног пуфера и параметри њиховог моделовања

У табели Б1 приказане су координате тачака добијених у току методе титрације до тачке замућења коришћењем цитратног пуфера као исољавајућег агенса. Такође, у табели Б2 приказане су и вредности параметара Мерчукове једначине као и коефицијента детерминације као показатеља адекватности модела.

Табела Б1: Координате експерименталних тачака добијених методом титрације до тачке замућења са цитратним пуфером на 25°C и атмосферском притиску

[TBP][Sal]		*[bbim][DCN]*		*[TBA][Sal]*		*[bbim][Sal]*		*[bbim]Br*	
% ЈТ	% со	% ЈТ	% со	% ЈТ	% со	% ЈТ	% со	% ЈТ	% со
43.00	0.40	22.26	1.13	58.76	0.76	60.15	1.13	56.22	2.15
22.98	0.87	19.45	1.80	44.54	1.13	52.25	1.80	52.53	2.56
20.76	0.96	17.24	2.06	37.80	1.39	44.12	2.06	50.48	3.03
18.69	1.06	16.44	2.36	35.08	1.73	38.97	2.36	48.16	3.52
17.09	1.15	15.73	3.08	32.39	1.97	35.15	3.08	45.47	4.43
15.11	1.20	14.96	3.48	30.21	2.12	33.14	3.48	43.07	4.77
13.92	1.22	14.20	3.73	28.22	2.16	30.21	3.73	41.30	5.33
13.38	1.33	13.37	3.99	26.96	2.47	29.15	3.99	39.36	5.96
12.26	1.46	12.96	4.11	25.49	2.63	28.18	4.11	37.43	6.65
11.13	1.52	12.59	4.19	23.47	2.71	27.01	4.19	34.70	7.79
10.49	1.63	12.06	4.38	20.87	3.10	26.16	4.38	32.32	8.93
9.43	1.64	11.72	4.59	19.34	3.18	25.02	4.59	30.48	9.65
9.22	1.75	11.26	4.70	18.68	3.38	24.12	4.70	28.57	10.47
8.88	1.77	10.85	4.89	17.67	3.42	23.01	4.89	27.19	11.13
8.51	2.03	10.47	4.94	17.02	3.62	22.00	4.94	25.15	12.15
7.75	2.00	10.22	5.09	16.21	3.60	21.60	5.09	22.88	13.34
7.34	2.01	9.69	5.13	15.75	3.73	20.98	5.13	21.95	13.77
7.15	2.17	9.40	5.24	15.07	3.99	20.43	5.24	20.47	14.60
6.78	2.25	9.11	5.37	14.01	4.05	19.89	5.37	19.05	15.40
6.38	2.28	8.89	5.56	13.27	4.04	19.37	5.56	17.87	16.06
6.22	2.32	8.68	5.66	12.67	4.15	17.91	5.66	17.06	16.53
6.07	2.48	8.38	5.82	12.35	4.19	17.45	5.82	16.04	17.18
5.82	2.60	8.16	6.19	12.00	4.32	16.79	6.19	15.06	17.80
5.56	2.72	7.77	6.18	11.63	4.37	16.08	6.18	13.62	18.78
5.31	2.84	7.50	6.26	11.29	4.37	15.55	6.26		
5.06	2.96	7.29	6.50	11.14	4.41	15.05	6.50		
1.64	6.26	7.06	6.45	10.93	4.42	14.48	6.45		
3.35	4.06	6.76	6.65	10.78	4.51	13.94	6.65		
1.07	8.90	6.06	6.69	10.57	4.61	13.33	6.69		
0.61	13.07	5.82	6.81	10.31	4.53	12.91	6.81		
0.10	20.00	5.56	6.95	10.18	4.60	12.33	6.95		
		5.32	7.05	9.97	4.65	11.81	7.05		
		4.26	7.19	9.79	4.66	11.46	7.19		
		3.59	7.39	9.63	4.73	11.12	7.39		
		2.77	7.51	9.44	4.75	10.80	7.51		
			7.55	9.26	4.78	10.40	7.55		
			7.75	9.11	4.88	10.00	7.75		
			8.02	8.89	4.89	9.66	8.02		
			8.04	8.67	4.95	9.28	8.04		

8.16	8.49	4.98	9.07	8.16
8.19	8.32	4.97	8.82	8.19
8.37	8.22	5.04	8.66	8.37
8.38	8.06	5.09	8.35	8.38
8.48	7.91	5.12	8.18	8.48
8.62	7.76	5.13	7.98	8.62
8.71	7.64	5.17	7.78	8.71
8.86	7.52	5.17	7.41	8.86
9.09	7.44	5.19	7.03	9.09
9.23	7.36	5.24	6.70	9.23
9.54	7.23	5.34	6.28	9.54
9.83	7.10	5.41	5.77	9.83
	6.94	5.41		
	6.80	5.49		
	6.67	5.50		
	6.58	5.54		
	6.49	5.69		
	6.30	5.77		
	6.17	5.78		
	6.04	5.80		
	5.97	5.89		
	5.85	5.89		
	5.72	6.02		
	5.55	6.08		

Табела Б2. Параметри Мерчукове једначине добијени моделовањем тачака и коефицијент детерминације

ВДС	A ± ΔA	B ± ΔB	C ± ΔC	R^2
[bbim][DCN]	32.03 ± 0.62	-0.64 ± 0.01	$(-6.50 \pm 2.15)\cdot10^{-5}$	0.9901
[bbim][Sal]	136.34 ± 4.01	-0.76 ± 0.02	$(10.30 \pm 0.71)\cdot10^{-4}$	0.9948
[bbim]Br	90.34 ± 0.86	$(-33.16 \pm 0.46)\cdot10^{-2}$	$(6.95 \pm 0.29)\cdot10^{-5}$	0.9994
[TBP][Sal]	168.20 ± 5.59	-2.16 ± 0.03	$(-4.51 \pm 2.21)\cdot10^{-4}$	0.9932
[TBA][Sal]	143.40 ± 4.12	-1.06 ± 0.02	$(3.51 \pm 0.24)\cdot10^{-3}$	0.9952

Прилог B: Вредности коефицијената расподеле у току процене способности екстракције органофосфата са ВДС-има и процеса оптимизације

У табелама B1 и B2 су приказане вредности коефицијената расподеле у току корака процене ефикасности и одабира најпогоднијег ВДС-а, као и у току процеса оптимизације екстракције органофосфата са одабраним системом.

Табела B1. Коефицијенти расподеле за системе са јонским течностима и цитратним пуфером добијени у току процеса одабира најпогоднијег система.

ВДС	Малатион	Азинфос-метил	Хлорпирифос
[TBP][Sal]	248.0	998.0	2498.0
[bbim][DCN]	235.4	1388.4	2247.2
[TBA][Sal]	224.0	682.4	2151.1
[bbim][Sal]	202.4	816.8	2039.1
[bbim][Br]	142.5	248.1	1435.6

Табела B2. Коефицијенти расподеле за системе са јонским течностима и цитратним пуфером добијени у току процеса оптимизације.

ВДС	Малатион	Азинфос-метил	Хлорпирифос
ВДС А	328,7	3327,7	6661
ВДС Б	591,7	4991,5	9991,5
ВДС В	615,3	6908,9	9991,5
ВДС Г/ВДС 1	875,3	4918,1	9992,0
ВДС 2	4492,0	9983,0	19983,0
ВДС 3	1158,8	9984,1	19984,0

Прилог Г: Састави фаза свих испитаних водених двофазних система одређених помоћу везних линија

У табелама Г1 и Г2 дати су састави фаза свих испитаних ВДС-а, уз одговарајуће иницијалне саставе смеше, као и дужине везне линије и запреминског односа фаза.

Табела Г1. Састави фаза ВДС-а у току процеса процене способности за екстракцију ОЗС одређени помоћу везних линија

ВДС	*Иницијални састав система*		*Фаза богата ЈТ*		*Фаза богата сољу*	
	% со	% ЈТ	% со	% ЈТ	% со	% ЈТ
[bbim][DCN]	14.83	24.63	0.11	26.44	21.73	23.78
[bbim][Sal]	15.28	24.41	0.82	69.07	23.18	0.01
[bbim]Br	14.86	25.02	3.76	47.33	23.85	6.97
[TBP][Sal]	14.88	24.68	0.13	77.09	21.81	0.10
[TBA][Sal]	14.86	24.95	0.38	73.48	22.30	0.15

Табела Г2. Састави фаза ВДС-а у току процеса оптимизације дужине везне линије и односа запремина фаза

ВДС	*Иницијални састав система*		*Фаза богата ЈТ*			*Фаза богата сољу*			ДВЛ	$V_{однос}$
	% со	% ЈТ	% со	% ЈТ	% H_2O	% со	% ЈТ	% H_2O		
ВДС А	10.00	2.29	1.39	13.07	85.54	4.59	1.74	93.67	11.77	0.17
ВДС Б	10.11	4.50	0.84	22.99	76.17	7.12	0.62	92.26	23.23	0.12
ВДС В	10.04	6.98	0.57	32.99	66.44	9.75	0.30	89.95	33.95	0.12
ВДС Г (ВДС 1)	10.01	9.99	0.38	44.1	55.52	12.78	0.13	87.09	45.68	0.17
ВДС 2	11.36	5.09	0.38	44.1	55.52	12.78	0.13	87.09	45.68	0.05
ВДС 3	11.94	2.93	0.38	44.1	55.52	12.78	0.13	87.09	45.68	0.02

Прилог Д: Валидација метода за квантификовање органофосфатних пестицида и боја

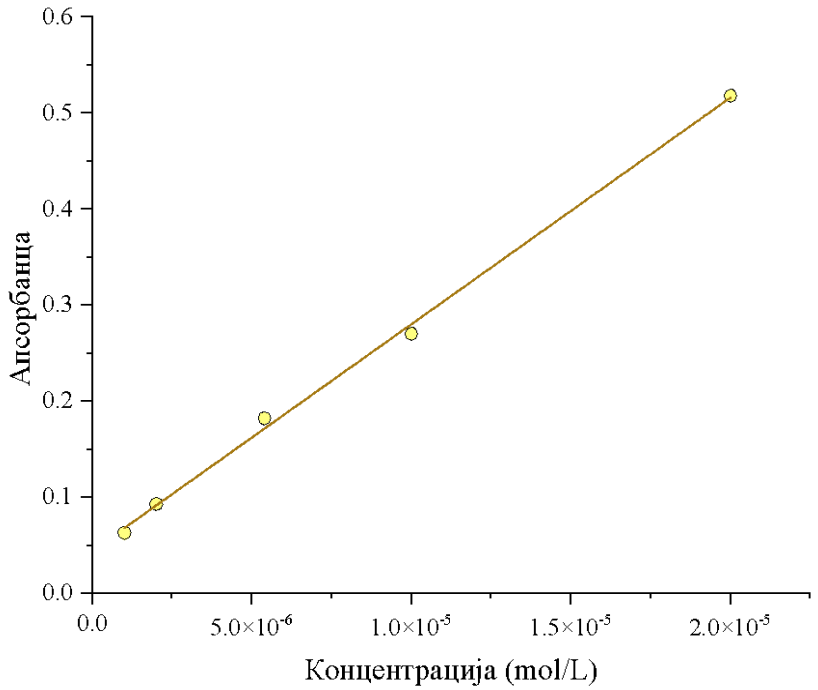
У табели Д1 представљени су експериментални параметри који су били важни за идентификацију и квантификацију пестицида *UPLC* методом, док су у табели Д2 дати експериментални параметри у току квантификације боја УЉ-Вид методом, као и калибрационе криве за наведене боје (Слика Д3 и Д4)

Табела Д1. Детаљи квантитативног одређивања органофосфатних пестицида *UPLC* методом

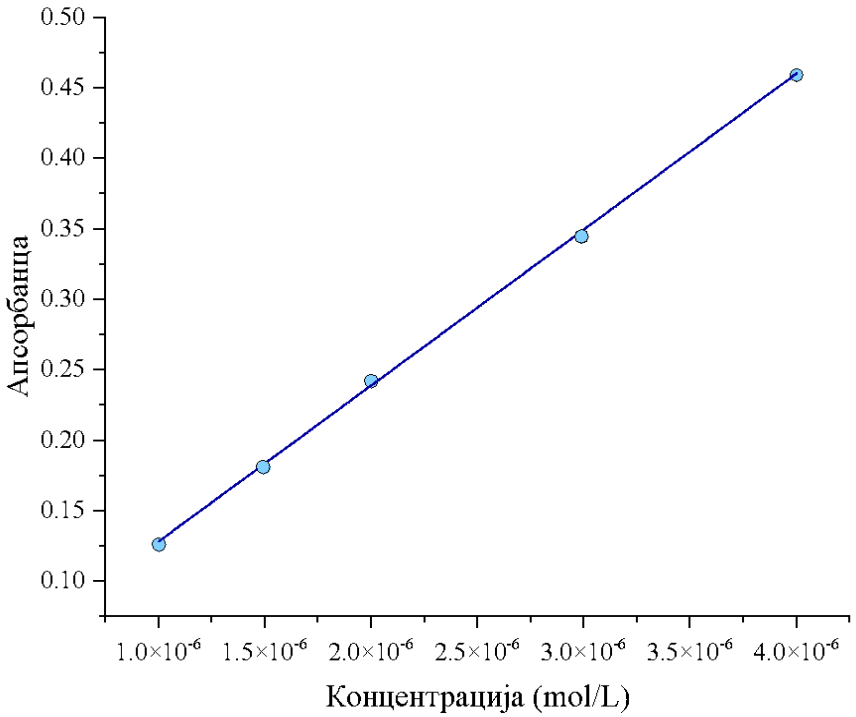
	Малатион	**Хлорпирифос**	**Азинфос-метил**
Ретенционо време (минути)	7.71	9.62	7.08
Таласна дужина (nm)	230	200	200
Опсег линеарности (mg/L)	0.01-10	0.01-10	0.03-10
R^2	0.9986	0.9973	0.9980
Лимит детекције (сигнал/шум > 3) (mg/L)	0.0033	0.0035	0.016
Лимит квантификације (сигнал/шум > 10) (mg/L)	0.01	0.01	0.03

Табела Д2. Детаљи квантитативног одређивања синтетских боја УЉ-Вид методом

	AB9	**AY23**
Таласна дужина (nm)	625	430
Опсег линеарности (mol/L)	$1\cdot10^{-7}$-$1\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-7}$-$1\cdot10^{-2}$
R^2	0.9994	0.9991
Лимит детекције (сигнал/шум > 3) (mol/L)	$2\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{-7}$
Лимит квантификације (сигнал/шум > 10) (mol/L)	$1\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-7}$



Слика Д3. Калибрациона права за AY23



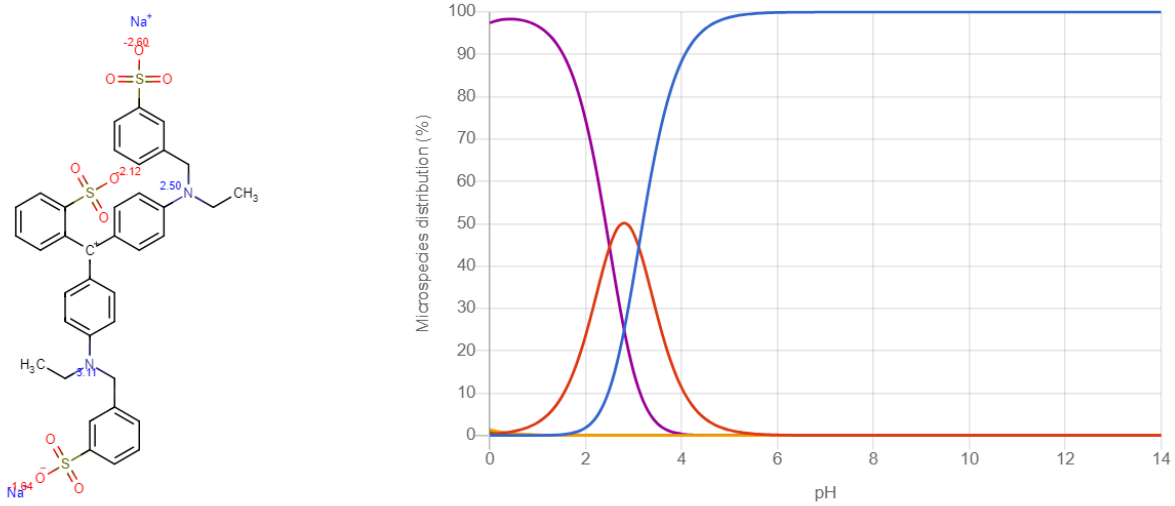
Слика Д4. Калибрациона права за AB9

Прилог Ђ: Хемијска својства испитаних органских загађујућих супстанци

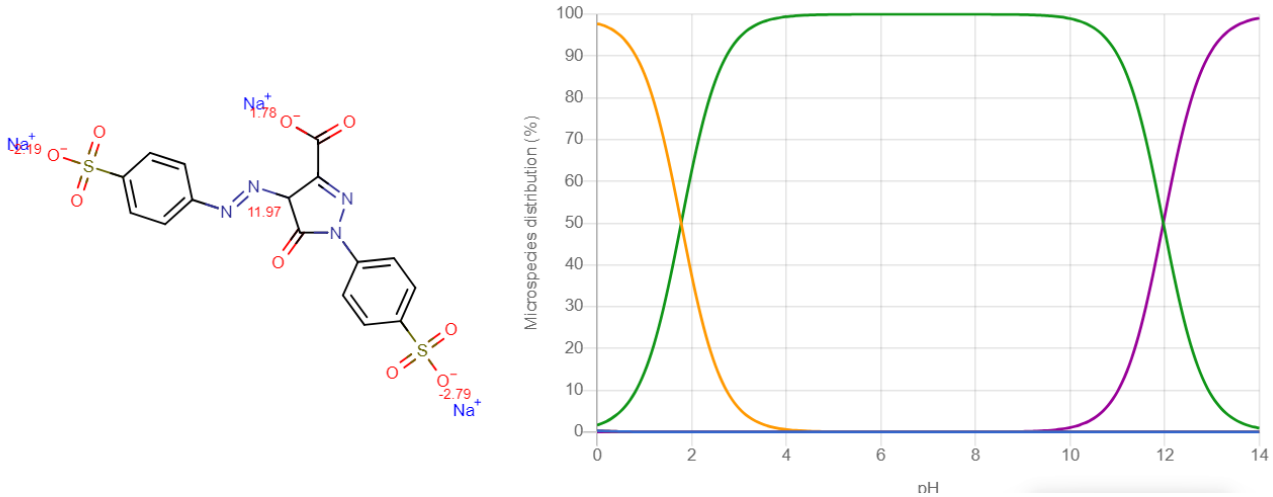
У табели Ђ1 дате су хемијска својства испитаних органских загађујућих супстанци које су омогућавале увид у механизме расподеле загађујућих супстанци или интеракције са јонским течностима.

Табела Ђ1. Хемијска својства испитаних органофосфатних пестицида и синтетских боја. Ознака logK представља коефицијент расподеле октанол/вода, ДВВ донорска места водоничних веза, док АВВ представља акцепторска места водоничних веза

Пестицид	logK	ДВВ	АВВ
Малатион	1.857	2	0
Азинфос-метил	3.245	3	0
Хлорпирифос	4.784	1	0
AB9	0.287	0	10
AY23	-2.327	3	12



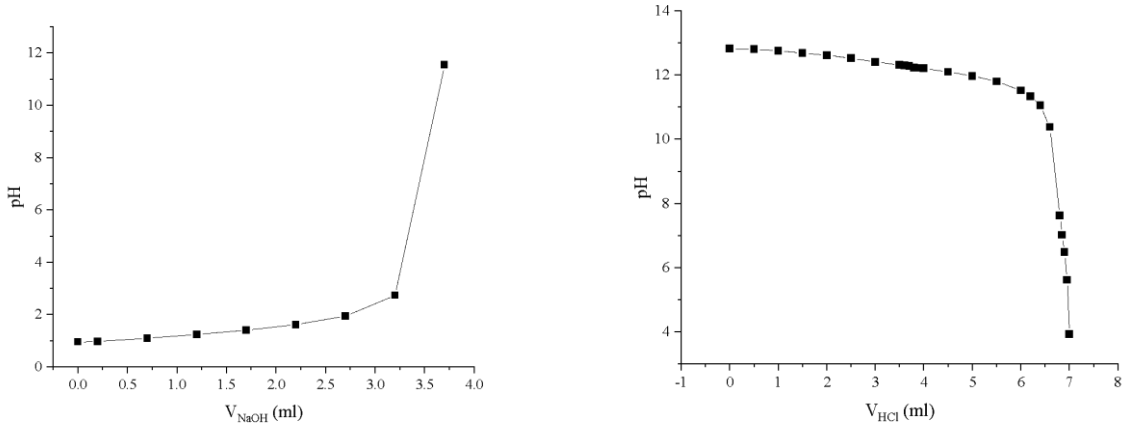
Слика Ђ2. Дијаграм расподеле киселинско-базних парова за AB9



Слика Ђ3. Дијаграм расподеле киселинско-базних парова за AY23

Прилог Е: Карактеристике активног угља

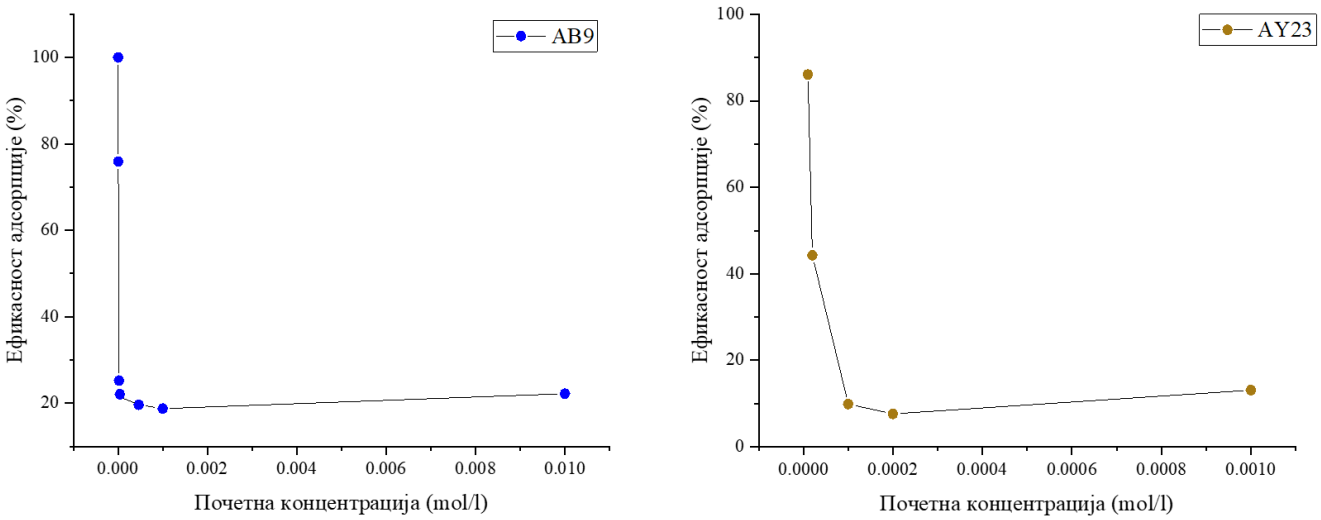
На слици Е1 су представљене титрационе криве добијене у току Боем-ове титрације.



Слика Е1. Титрационе криве представљене као зависност pH вредности од запремине титрационог средства

Прилог Ж: Утицај почетне концентрације на ефикасност адсорпције

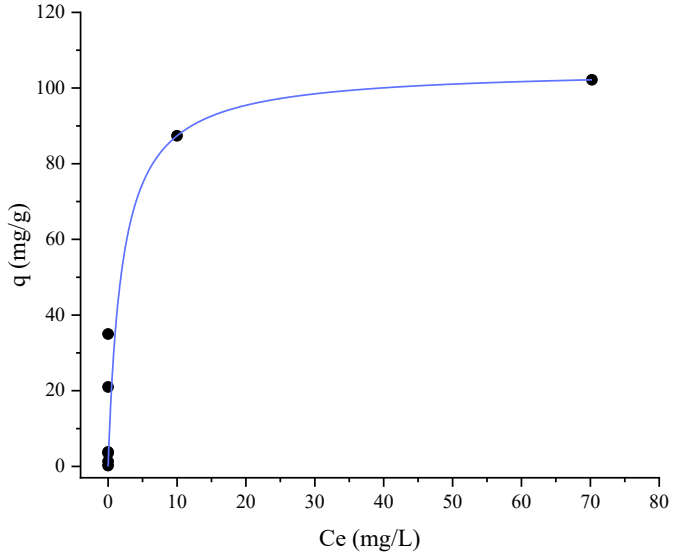
На слици Ж1 је представљена зависност ефикасности адсорпције у функцији од иницијалне концентрације синтетске боје, праћена у току одабира оптималне почетне концентрације за даље експерименте.



Слика Ж1. Зависност ефикасности адсорпције у зависности од почетне концентрације боје

Прилог 3: Изотерма за одређивање броја метиленско плавог

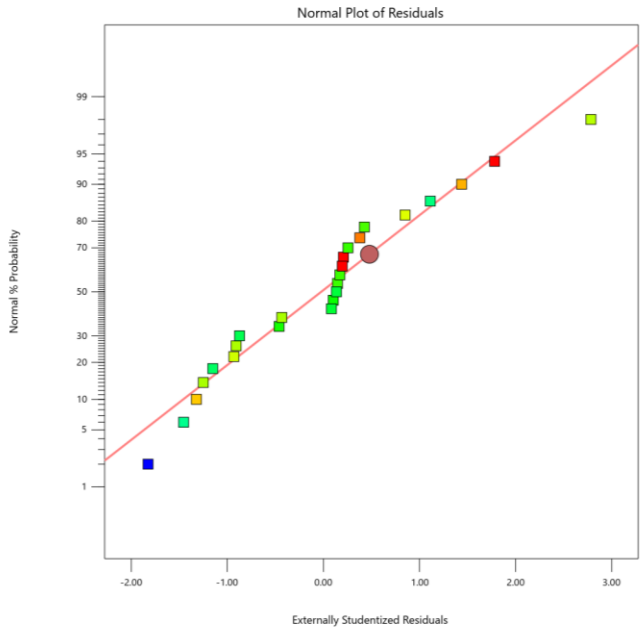
На слици 31 је приказана изотерма фитована Лангмировом једначином за сврху процене порозности активног угља на основу броја метиленско-плавог.



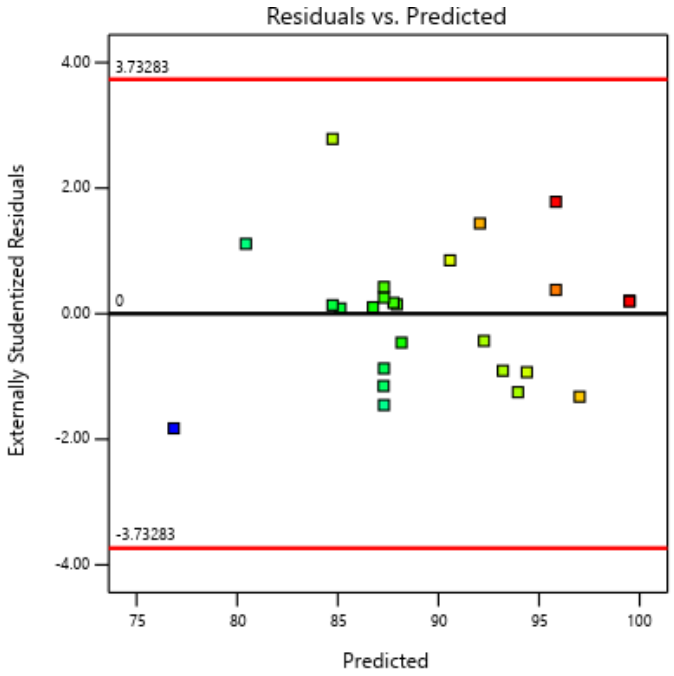
Слика 31. Експериментално добијене тачке које представљају зависност адсорпционог капацитета у функцији од равнотежне концентрације метиленско плавог.

Прилог И: Дијагностички дијаграми праћени у току оптимизације процеса регенерације активног угља

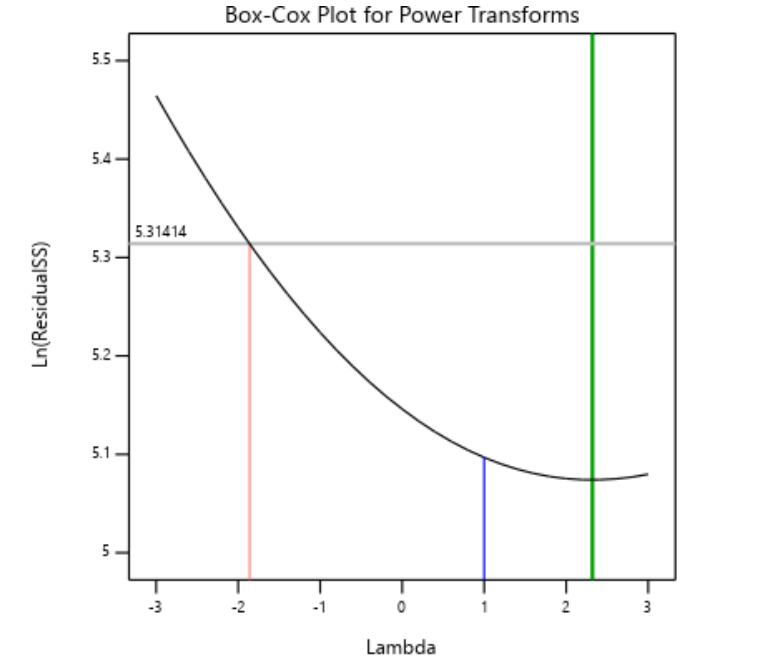
На сликама И1-И8 су представљени графици резидуала, *Box-Cox* трансформације, *Cook*-ове дистанце и зависности резидуала и предвиђених вредности за моделе регенерације активног угља преузети из софтвера *Design-Expert* коришћеног за оптимизацију процеса.



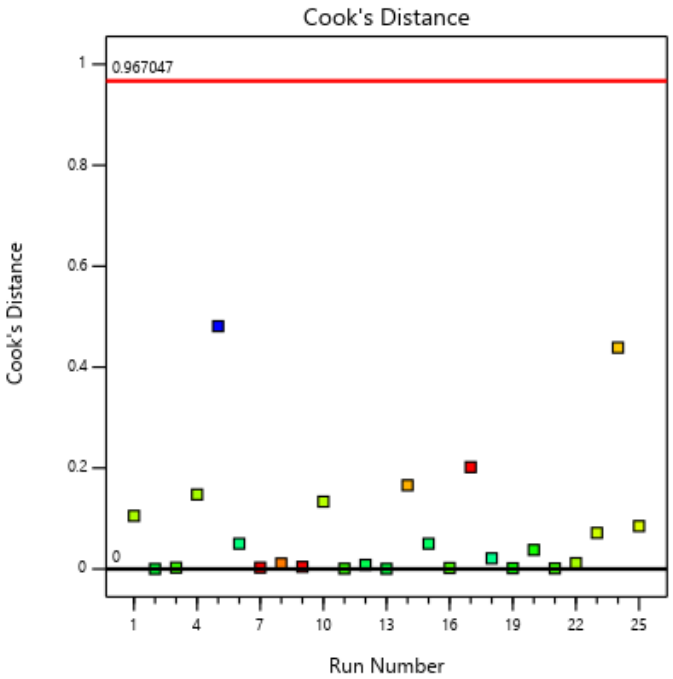
Слика И1. Дијаграм нормалне расподеле резидуала за модел регенерације активног угља засићеног бојом АВ9



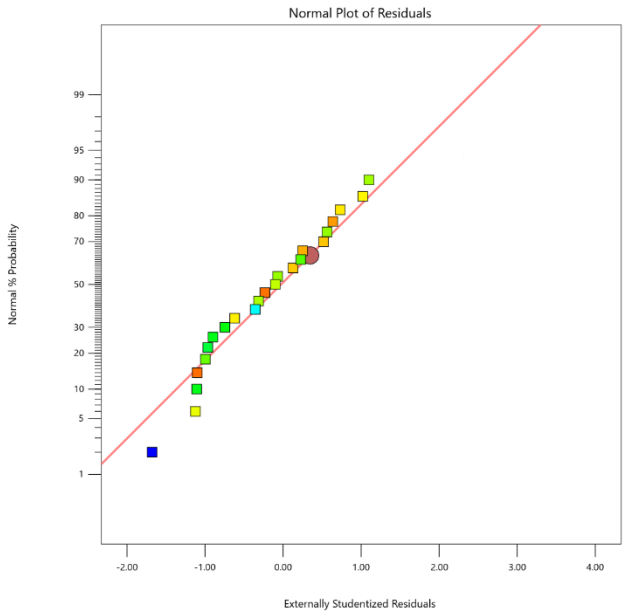
Слика И2. Дијаграм резидуала и предвиђених вредности за модел регенерације активног угља засићеног бојом АВ9



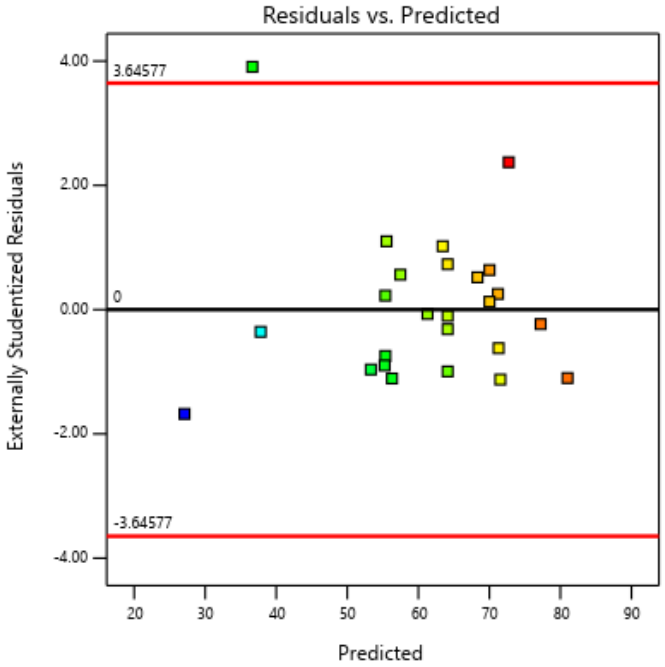
Слика И3. Дијаграм *Box-Cox* трансформације за модел регенерације активног угља засићеног бојом АВ9



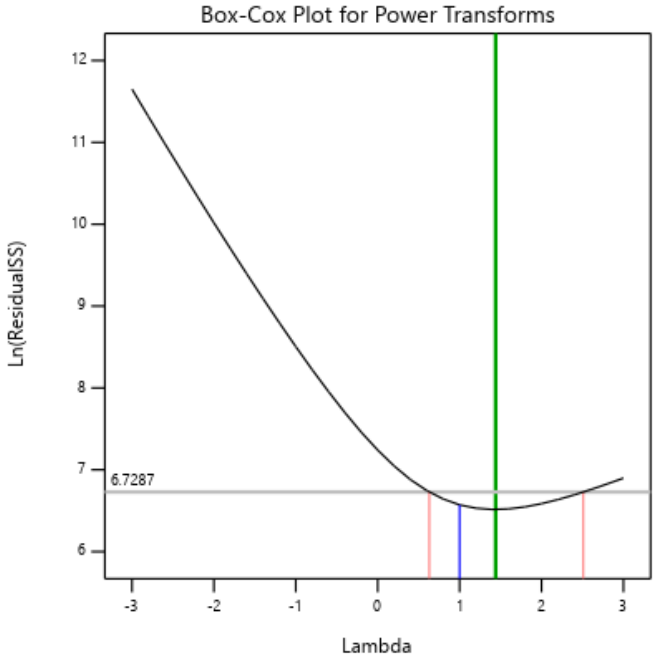
Слика И4. Дијаграм *Cook*-ове дистанце за модел регенерације активног угља засићеног бојом АВ9



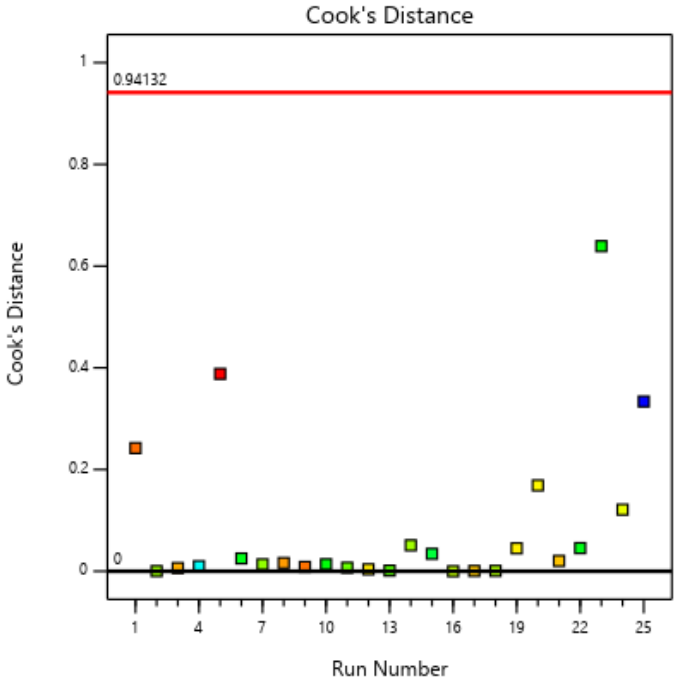
Слика И5. Дијаграм нормалне расподеле резидуала за модел регенерације активног угља засићеног бојом AY23



Слика И6. Дијаграм резидуала и предвиђених вредности за модел регенерације активног угља засићеног бојом AY23



Слика И7. Дијаграм *Box-Cox* трансформације за модел регенерације активног угља засићеног бојом AY23



Слика И8. Дијаграм *Cook*-ове дистанце за модел регенерације активног угља засићеног бојом AY23

Биографија кандидата

Данијела (Зоран) Текић рођена је 17. априла 1998. године у Ваљеву. Основну школу завршила је у Ваљеву 2013. године, а 2017. године матурирала је у Средњој школи „др Миша Пантић“ у Ваљеву, смер фармацеутски техничар. Исте године уписује основне академске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду, које је завршила 2021. године са просечном оценом 8,43 и оценом 10 на завршном раду, под називом: „Испитивање утицаја зеолитске мреже на адсорпцију неоникотиноида“. Мастер академске студије на истом факултету уписала је 2021. године, а завршила 2022. године са просечном оценом 9,5 и оценом 10 на мастер раду, под насловом: „Адсорпциона и антиоксидативна својства композита соли 12-волфрамофосфорне киселине и Y зеолита“. Исте године уписује докторске академске студије на Факултету за физичку хемију. Положила је све испите на докторским студијама са просечном оценом 10,00.

Од јануара 2023. године запослена је у Институту за нуклеарне науке „Винча“ – Институту од националног значаја за Републику Србију. У априлу 2025. године изабрана је у звање истраживач сарадник.

Научно-истраживачки рад Данијеле Текић усмерен је на заштиту животне средине, са посебним акцентом на примену одрживих интегрисаних процеса базираних на бифазним воденим системима са јонским течностима за изолацију и сепарацију једињења од интереса у складу са принципима зелене хемије.

Библиографија кандидата

Из тезе кандидаткиње проистекао је један рад објављен у водећем међународном часопису категорије М21а+, један рад објављен у водећем међународном часопису категорије М21, два саопштења са међународног скупа штампана у целини М33 и три саопштења са међународног скупа штампана у изводу М34.

Радови у водећем међународном часопису категорије М21а+

Jocić A., Marić S., Tekić D., Lazarević-Pašti T., Mušović J., Filipović Tričković J., Dimitrijević A., Complete removal of organophosphate pesticides from wastewaters with sustainable ionic liquid-based aqueous two-phase strategy, *J. Water Process Eng*., 64 (2024) 105621. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105621

Радови у водећем међународном часопису категорије М21

Tekić D., Mušović J., Milojević-Rakić M., Jocić A., Dimitrijević A., Innovative green strategy for the regeneration of spent activated carbon via ionic liquid-based systems. *Appl. Sci.* (2025), 15, 9880. https://doi.org/10.3390/app15189880

Саопштења са међународног скупа штампана у целини (М33)

Tekić D., Mušović J., Jocić A., Marić S., Dimitrijević A., Dual approach for sustainable food dye removal from water using ionic liquids: assessing aqueous biphasic systems and adsorbent regeneration, 8th Workshop: Food and Drug Safety and Quality, Beograd, 2024, Proceeding : 115, ISBN 978-86-7306-174-0

Tekić D., Marić S., Jocić A., Mušović J., Lazarević Pašti T., Tasić T., Milanković V., Dimitrijević A., Innovative approach to regenerate activated carbon adsorbing chlorpyrifos using salicylate ionic liquid aqueous solutions, PHYSICAL CHEMISTRY 2024, 17th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, ISBN 978-85-82475-46-0

Саопштења са међународног скупа штампана у изводу (М34)

Tekić D., Dimitrijević A., Jocić A., Marić S., Mušović J., Enhanced regeneration of adsorbent material through innovative application of ionic liquids, 3rd Difenew International Student Conference Disc 2023, Novi Sad, 2023, Proceeding : 66, ISBN 978-86-6022-632-9.

Tekić D., Dimitrijević A., Jocić A., Marić S., Mušović J., Maximising pesticide extraction efficiency with ionic liquid-based aqueous biphasic systems optimisation approach, 3rd Difenew International Student Conference Disc 2023, Novi Sad, 2023, Proceeding : 65, ISBN 978-86-6022-632-9.

Tekić D., Mušović J., Marić S., Dimitrijević A., Jocić A., Novel approach for pesticide adsorbent regeneration using ionic liquids and salt additives, 4th Difenew International Student Conference Disc 2024, Novi Sad, 2024, Proceeding : 83, ISBN 978-86-6022-715-9

Поред тога, кандидаткиња је коаутор два рада у водећем међународном часопису категорије М21а, два рада у водећем међународном часопису категорије М21, три рада у међународном часопису категорије М22, четири саопштења са међународног скупа штампаних у целини (М33), седам саопштења са међународног скупа штампаног у изводу (М34) и четири саопштења са скупа националног значаја штампаног у изводу (М64).

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____

Број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

.

.

- 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, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада _____

Ментор _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања 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, _____

Изјава о коришћењу

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

.

.

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, _____

1. **Ауторство**. Дозвољавате 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**. Дозвољавате 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**. Дозвољавате 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**. Дозвољавате 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**. Дозвољавате 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**. Дозвољавате 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.