

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

INSTITUT RUĐER BOŠKOVIĆ, ZAGREB

Interdisciplinarni doktorski studij Zaštita prirode i okoliša

Antonija Kristek Janković, mag. ing. techn. aliment.

**PRIMJENA KEMIJSKI MODIFICIRANIH LIGNOCELULOZNIH
MATERIJALA PRI UKLANJANJU NITRATA IZ OTPADNIH VODA**

Doktorska disertacija

Osijek, 2024.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Institut Ruđer Bošković, Zagreb
Doktorski studij Zaštita prirode i okoliša

Doktorski rad

Znanstveno područje: Interdisciplinarno područje znanosti
Znanstveno polje: Kemija, Prehrambena tehnologija

PRIMJENA KEMIJSKI MODIFICIRANIH LIGNOCELULOZNIH MATERIJALA PRI UKLANJANJU NITRATA IZ OTPADNIH VODA

Antonija Kristek Janković, mag.ing.techn.aliment.

Doktorski rad je izrađen na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu Osijek, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Kineskoj akademiji znanosti i tvrtki Vodovod-Osijek d.o.o.

Mentor: prof. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić, Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku

Komentor: izv. prof. dr. sc. Mario Šiljeg, Institut za vode Josip Juraj Strossmayer **Sažetak dokorskog rada:**

U ovom radu ispitana je mogućnost primjene tri lignocelulozna materijala koji su nusproizvodi prehrambene industrije: ljuska bundeve, ljuska kakaovog zrna i ljuska suncokreta. Prije procesa adsorpcije uzorci navedenih lignocelulozних materijala pripremljeni su i obrađeni procesom mljevenja, klasiranja te kemijske modifikacije u cilju povećanja aktivnih mjesta vezanja, odnosno uklanjanja nitrata iz modelnih i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije. Analiziran je utjecaj vremena, pH vrijednosti, početne koncentracije nitrata, početne koncentracije adsorbensa, temperature. Eksperimentalni podatci dobiveni primjenom šaržnih adsorpcijskih eksperimenata analizirani su primjenom ravnotežnih adsorpcijskih modela (Langmuir, Freundlich i Dubinin-Radushkevich). Za istraživanje adsorpcijskog mehanizma primjenjeni su model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i model međučestične difuzije. Strukturna karakterizacija kemijski modificiranih i nitratima zasićenih ispitivanih adsorbenasa provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom (FE SEM) i IR spektroskopijom, dok je utjecaj odlaganja iskorištenih zasićenih adsorbenasa na okoliš, odnosno njihova akutna i kronična toksičnost ispitana ekotoksikološkim testom pomoću planktonskog račića *Daphnia magna*.

Broj stranica: 187

Broj slika: 47

Broj tablica: 78

Broj literaturnih navoda: 132

Jezik izvornika: Hrvatski

Ključne riječi: uklanjanje nitrata, otpadna voda, adsorpcija, kemijska modifikacija, lignocelulozni materijal

Datum obrane:

Povjerenstvo za obranu:

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.

Doktorski rad je pohranjen u: Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici Zagreb, Ul. Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb; Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici Osijek, Europska avenija 24, Osijek; Sveučilištu Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Trg sv. Trojstva 3, Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Ruđer Bošković Institute, Zagreb
Doctoral Study of Environmental Protection and Nature Conservation

PhD thesis

Scientific Area: Interdisciplinary area of science
Scientific Field: Chemistry, Food technology

APPLICATION OF CHEMICALLY MODIFIED LIGNOCELLULOSIC MATERIALS FOR NITRATE REMOVAL FROM WASTEWATERS

Antonija Kristek Janković, mag. ing.techn.aliment.

Thesis performed at Faculty of Food Technology Osijek, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Chinese Academy of Science and Vodovod-Osijek d.o.o.

Supervisor: Mirna Habuda-Stanić, PhD, Full Professor, Faculty of Food Technology Osijek

Co-supervisor: Mario Šiljeg, PhD, Associate Professor, Josip Juraj Strossmayer Water Institute

Summary:

In this paper, the possibility of applying three lignocellulosic materials that are by-products of the food industry was examined: pumpkin peel, cocoa bean shell and sunflower shell. Prior to the adsorption process, samples of these lignocellulosic materials were prepared and processed by grinding, grading and chemical modification in order to increase the active binding sites, i.e. removal of nitrates from model and real wastewater samples of confectionery and meat industry. The influence of time, pH value, initial nitrate concentration, initial adsorbent concentration, temperature was analyzed. Experimental data obtained using batch adsorption experiments were analyzed using equilibrium adsorption models (Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich). A pseudo-first-order model, a pseudo-second-order model, and an interparticle diffusion model were applied to investigate the adsorption mechanism. Structural characterization of chemically modified and nitrate-saturated tested adsorbents was performed by scanning electron microscopy (FE SEM) and IR spectroscopy, while the impact of disposal of used saturated adsorbents on the environment, i.e. their acute and chronic toxicity was examined by ecotoxicological test.

Number of pages: 187

Number of figures: 47

Number of tables: 78

Number of references: 132

Original in: Croatian

Key words: nitrate removal, wastewater, adsorption, chemical modification, lignocellulosic material

Date of the thesis defense:

Reviewers:

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.

Thesis deposited in: National and University Library in Zagreb, Ul. Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb; City and University Library of Osijek, Europska avenija 24, Osijek; Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Trg sv. Trojstva 3, Osijek

Ocjena rada u tijeku

Tema rada prihvaćena je na sjednici Sveučilišnog vijeća za sveučilišne poslijediplomske studije
dana 15. prosinca 2020.

Neizmjerne se zahvaljujem cijenjenoj mentorici prof. dr. sc. Mirni Habuda-Stanić na bezuvjetnoj pomoći, podršci, razumijevanju kao i lijepim riječima i postupcima kada je bilo najteže.

Hvala Ani na trudu, pomoći i podršci tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela ovog rada.

Hvala Mariji i Ivanki na susretljivosti i pomoći.

Veliko HVALA mojoj obitelji na podršci, strpljenju i razumijevanju za sve vrijeme koje nisam mogla provesti s njima. Svima hvala od srca jer moj uspjeh ne bi ništa značio bez vas.

Hvala Oliveru na strpljenju i podršci svih ovih godina.

Puno hvala roditeljima što su me odgojili da budem ono što danas jesam.

Hvala i svima onima koji su mi na bilo koji drugi način pomogli u izradi ovog doktorskog rada.

Ovaj rad posvećujem svojoj djeci Niki i Anji. Ne odustajte, početak je uvijek najteži.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	5
2.1. NITRATI.....	6
2.1.1. Svojstva i struktura nitrata	6
2.1.2. Rasprostranjenost nitrata u vodama	7
2.1.3. Utjecaj nitrata na zdravlje	8
2.2. ADSORPCIJA.....	9
2.2.1. Mehanizam adsorpcije	10
2.2.2. Čimbenici koji utječu na adsorpciju.....	13
2.2.3. Adsorpcijska ravnoteža	15
2.2.4. Adsorpcijska kinetika.....	19
2.2.5. Primjena različitih materijala za uklanjanje nitrata	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	24
3.1. ZADATAK	25
3.2. MATERIJALI I METODE	26
3.2.1. Otopine i kemikalije.....	26
3.2.2. Instrumenti	27
3.2.3. Priprava standardnih i modelnih otopina nitrata	27
3.2.4. Priprava modelne otpadne vode	27
3.2.5. Otpadne vode mesne i konditorske industrije.....	28
3.3. Modifikacija lignoceluloznih materijala.....	29
3.4. Provedba adsorpcije nitrata na pripremljene adsorbense.....	30
3.4.1. Utjecaj masene koncentracije adsorbenasa na adsorpciju nitrata.....	31
3.4.2. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata.....	32
3.4.3. Utjecaj temperature na adsorpciju nitrata	32
3.4.4. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju	32
3.4.5. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata	32
3.5. Analitičke metode.....	32
3.5.1. Određivanje koncentracije nitrata	32
3.5.2. Mjerenje pH vrijednosti	33
3.5.3. Određivanje morfoloških i strukturnih značajki – SEM analiza	33
3.5.3. Ispitivanja adsorpcije nitrata u koloni	34
3.5.4. Određivanje akutne toksičnosti uzoraka – određivanje imobilizacije slatkovodnog račića Daphnia magna.....	35
4. REZULTATI.....	36

4.1. ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANE LJUSKE SJEMENKE BUNDEVE	37
4.1.1. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske sjemenke bundeve	37
4.1.2. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve	41
4.1.3. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske sjemenke bundeve	45
4.1.4. Utjecaj masene koncentracije modificirane ljuske sjemenke bundeve na adsorpciju nitrata	49
4.1.5. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenke bundeve adsorpcijskim izotermama	53
4.1.6. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenke bundeve kinetičkim modelima	61
4.1.7. Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve u koloni	69
4.1.8. Mikrostruktura ljuske sjemenki bundeve i modificirane ljuske sjemenki bundeve prije i nakon adsorpcije nitrata	71
4.1.9. Određivanje akutne toksičnosti uzoraka nakon adsorpcije na ljuske sjemenki bundeve – određivanje imobilizacije slatkovodnog račića <i>Daphnia magna</i>	72
4.2. ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVCA	73
4.2.1. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificiranu ljusku kakaovca	73
4.2.2. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificiranu ljusku kakaovca	77
4.2.3. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificiranu ljusku kakaovca	81
4.2.4. Utjecaj masene koncentracije modificirane ljuske kakaovca na adsorpciju nitrata	85
4.2.5. Određivanja mehanizama adsorpcije nitrata na modificiranu ljusku kakaovca adsorpcijskim izotermama	89
4.2.6. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificiranu ljusku kakaovca kinetičkim modelima	97
4.2.7. Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane ljuske kakaovca u koloni	105
4.2.8. Mikrostruktura ljuske kakaovca i modificirane ljuske kakaovca prije i nakon adsorpcije nitrata	107
4.2.9. Određivanje akutne toksičnosti uzoraka nakon adsorpcije na ljuske kakaovca – određivanje imobilizacije slatkovodnog račića <i>Daphnia magna</i>	108
4.3. ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANE LJUSKE SJEMENKE SUNCOKRETA	109
4.3.1. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske sjemenke suncokreta	109
4.3.2. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta	113
4.3.3. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta	117
4.3.4. Utjecaj masene koncentracije modificiranih ljuski sjemenki suncokreta na adsorpciju nitrata	121

4.3.5. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta adsorpcijskim izotermama	125
4.3.6. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta kinetičkim modelima	133
4.3.7. Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta u koloni ...	141
4.3.8. Mikrostruktura ljuske sjemenki suncokreta i modificirane ljuske sjemenki suncokreta prije i nakon adsorpcije nitrata	143
4.3.9. Određivanje akutne toksičnosti uzoraka nakon adsorpcije pomoću ljuski sjemenki suncokreta – određivanje imobilizacije slatkovodnog račića <i>Daphnia magna</i>	144
5. RASPRAVA	145
5.1. UTJECAJ POČETNE MASENE KONCENTRACIJE NITRATA NA ADSORPCIJU NITRATA.....	146
5.2. UTJECAJ VREMENA NA ADSORPCIJU NITRATA	149
5.3. UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI NA ADSORPCIJU NITRATA.....	153
5.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE ADSORBENSA NA ADSORPCIJU NITRATA	157
5.5. ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE NITRATA ADSORPCIJSKIM IZOTERMAMA...	160
5.6. ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE NITRATA KINETIČKIM MODELIMA.....	164
5.7. ISPITIVANJE ADSORPCIJE NITRATA U KOLONI.....	168
5.8. MIKROSTRUKTURE LIGNOCELULOZNIH MATERIJALA I NJIHOVIH MODIFIKACIJA PRIJE I NAKON ADSORPCIJE	171
5.9. ODREĐIVANJE AKUTNE TOKSIČNOSTI UZORAKA NAKON ADSORPCIJE – ODREĐIVANJE IMOBILIZACIJE SLATKOVODNOG RAČIĆA <i>Daphnia magna</i>	171
6. ZAKLJUČCI	173
7. LITERATURA	176
8. ŽIVOTOPIS	186

Ocjena rada u tijeku

1.UVOD

Snažan rast industrije i širenje područja velegrada, doveli su do povećanja onečišćenja okoliša što je jedan od glavnih problema 21. stoljeća. Nitrati su vrlo toksični anioni koji uzrokuju značajne negativne učinke u okolišu (Sowmya i Meenakshi, 2014a). Sastavni su dio okoliša i ciklusa kruženja dušika u prirodi. U upotrebi su kao gnojiva, rodenticidi, te aditivi u hrani. Nalaze se u tlu, zraku, vodi i hrani (povrću) i prirodno se stvaraju u ljudskom tijelu (Satayeva i sur., 2018.). Sintetiziraju se djelovanjem nitratne kiseline na metale, njihove okside, hidrokside i karbonate, a svi nitrati su topljivi u vodi (Nujić M. i Habuda-Stanić M., 2017.). Unos nitrata i nitrita u organizam učestala je pojava, zbog njihove prisutnosti u hrani. Prekomjerna količina u organizmu može dovesti do neželjenih posljedice u pogledu zdravlja zbog njihove stabilnosti i topivih iona, pa se teško uklanjaju iz vode standardnim metodama (Islam i Patel, 2010.; Loganathan i sur., 2013.). Mnogobrojna istraživanja ispitala su niz fizikalno-kemijskih metoda za uklanjanje nitrata iz vode pri čemu su se učinkovitima pokazale adsorpcija (Karthikeyan i sur. 2019b), reverzna osmoza, koagulacija (Kuokkanen i sur. 2015.), kemijska precipitacija (Quan i sur. 2010.), ionska izmjena (Lin i sur., 2013.), biodenitrifikacija (Mohseni-Bandpi i sur., 2013.) i membranski procesi (Quan i sur. 2015.). Iako učinkovite, primjena konvencionalnih metoda, uključujući katalitičku redukciju (Naushad i sur., 2017.), biološke procese (Bassin i sur., 2012.) i bioelektrokemijske procese (Naushad i sur., 2014.) zahtjeva i značajna financijska sredstva stoga je važna optimizacija metode uklanjanja nitrata iz vode (Archana i sur., 2012.). Radi zamjene skupih konvencionalnih adsorbensa, u novije vrijeme intenzivno se istražuju različiti otpadni lignocelulozni materijali iz poljoprivredne, prehrambene i šumarske industrije kao nekonvencionalni adsorbensi za uklanjanje nitrata iz otpadnih voda. Takozvani "low-cost" adsorbensi smatraju se oni (i) čija primjena ne zahtijevaju obradu ili zahtijeva neznatnu obradu, (ii) koji su dostupni u prirodi u značajnim količinama te (iii) ukoliko su kao nusproizvodi ili otpad iz industrije dostupni u velikim količinama tijekom cijele godine (Rafatullah i sur., 2010.). Piljevina, ljuska kokosa, šećerna trska, list čaja, ljuska riže, kora banane, ljuska jajeta i drugi, primjeri su otpadnih materijala poljoprivredne proizvodnje koji se, nakon odgovarajuće modifikacije, koriste kao ionski izmjenjivači. Takozvani inertni kruti biomaterijali - adsorbensi, pokazali su značajan potencijal za uklanjanje različitih anorganskih kontaminanata iz modelnih otopina ili realnih uzoraka otpadnih voda (Morghi i sur., 2015.). Ljuska bundeve, ljuska suncokreta i ljuska kakovca, otpadni lignocelulozni materijali prehrambene industrije, mogu se smatrati jeftinim adsorbensima. Navedeni materijali sačinjeni su od α , β i γ -celuloze, hemiceluloze (ksilana), ekstrakata biljnih tvari (ulja, masti, smole, tanina, pektina i voska), pojedinih tipova lignina i nekih drugih kiselih polisaharida (Li i sur., 2019.). Da bi se omogućilo vezivanje aniona na lignocelulozne materijale, potrebno je materijal kemijski modificirati tzv. postupkom kationizacije koja rezultira kemijskom i fizikalnom izmjenom materijala. Kemijske metode uključuju protonizaciju, impregnaciju metala ili metalnih oksida, cijepljenje amino skupina i organsku modifikaciju aluminosilikata. Fizikalne metode najčešće podrazumijevaju termičku obradu materijala te povećanje površine i poroznosti (Biesheuvel i sur. 2011.; Lee i sur., 2011.; Kim i Choi, 2012., Stjepanović i sur. 2019.). Kao jedna od učinkovitih reakcija za koja se primjenjuje u svrhu povećanja adsorpcijskog kapaciteta organskih materijala primjenjuje se inkorporacija kvaternih amonijevih grupa (Keränen i sur., 2015.). Ljuske

bundeve, suncokreta i kakaovca dostupni su otpadni materijal koji nastaje u značajnim količinama u prehrambenoj industriji, a prednost njihove primjene kao adsorbena za obradu otpadnih voda u odnosu na skupe konvencionalne adsorbense je niska cijena i učinkovitost adsorpcije bez čestih ciklusa regeneracije materijala.

Ciljevi rada:

- a) Provesti fizikalno-kemijsku karakterizaciju i modifikaciju ljuske bundeve, ljuske kakaovog zrna i ljuske suncokreta te ispitati mogućnost i učinkovitost upotrebe navedenih materijala kao adsorbena za uklanjanje nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode te realnih uzoraka otpadnih voda mesne i konditorske industrije
- b) Utvrditi utjecaj različitih uvjeta provođenja adsorpcije na učinkovitost uklanjanja nitrata te analizirati dobivene podatke primjenom odgovarajućih kinetičkih i ravnotežnih adsorpcijskih modela.
- c) Karakterizacijskim analizama kemijski modificiranih i nitratima zasićenih ispitivanih adsorbena utvrditi mikrostrukture ispitivanih adsorpcijskih materijala mikroskopom (FE SEM) i IR spektroskopijom.
- d) Ekotoksikološkim testom s pomoću planktonskog račića *Daphnia magna* odrediti utjecaj odlaganja iskorištenih i zasićenih ispitivanih adsorbena na okoliš, odnosno njihovu akutnu i kroničnu toksičnost.

Temeljna hipoteza:

Ljuske bundeve, ljuske kakaovog zrna i ljuske suncokreta korištene kao adsorbensi učinkovito uklanjaju nitrata iz otpadnih voda, pri čemu se proces adsorpcije može opisati odgovarajućim kinetičkim i ravnotežnim adsorpcijskim modelima. Uslijed prirodne sirovine, odlaganje zasićenih i iskorištenih adsorbena trebalo bi imati minimalni negativan utjecaj na okoliš.

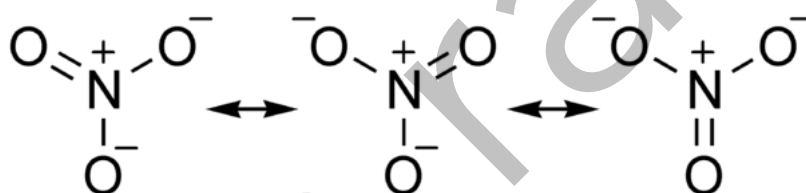
Ocjena rada u tijeku

2. TEORIJSKI DIO

2.1. NITRATI

2.1.1. Svojstva i struktura nitrata

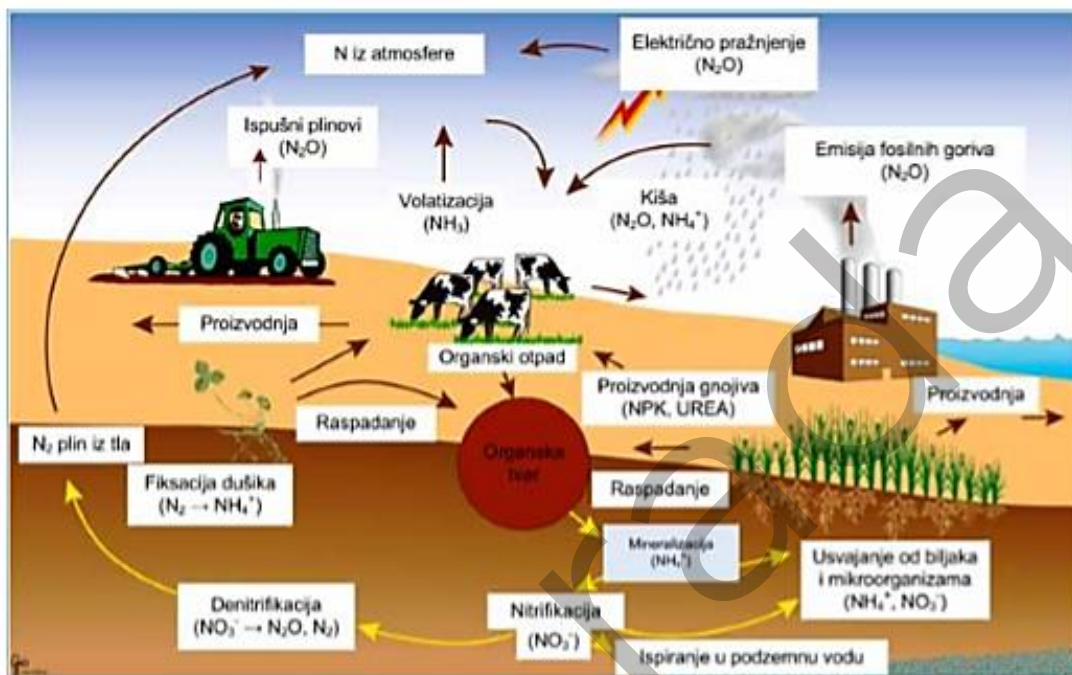
Nitrati se prirodno nalaze u okolišu i čine dio ciklusa kruženja dušika u prirodi. Mikrobiološkom aktivnošću mogu se reducirati u nitrite ili druge forme (Satayeva i sur., 2018.). Nitrati nastaju djelovanjem nitratne kiseline na metale, njihove okside, hidrokside i karbonate. Svi nitrati su topljivi u vodi i zbog toga se i ne mogu naći u krutom stanju u prirodi. Nitrat je poliatomski anion s molekularnom formulom NO_3^- . Anion je konjugirana baza dušične kiseline, koja se sastoji od jednog centralnog atoma dušika okruženog s tri identično povezana atoma kisika u trigonalnom planarnom uređenju. Nitratni ion postoji u tri rezonantne strukture. (Filipović i Lipanović, 1995.)



Slika 1. Rezonantna struktura nitratnog iona (Filipović i Lipanović, 1995.)

Nitrati i fosfati su esencijalni nutrijenti potrebni za rast biljaka, međutim, u suvišku postaju onečišćivači (Qiao H. i sur., 2019.). Visoki unos nitrata u organizam kod ljudi može prouzročiti niz zdravstvenih problema poput povraćanja, hipertenzije, respiratornih infekcija te tzv. "baby blue" sindroma ili methemoglobinemiju (Fewtrell 2014.; Palko i sur., 2018.). Povišene koncentracije nitrata u površinskim i podzemnim vodama često su uzrokovane pretjeranom upotrebom nitratnih gnojiva te neadekvatnim odlaganjem komunalnog i industrijskog otpada. Prisutni u povišenim koncentracijama u vodama, nitrati uzrokuju rast algi i fitoplanktona što ugrožava život riba i drugih vodenih životinja, kao i kvalitetu vode (Loganathan i sur., 2013.) Eutrofikacija se očituje smanjenjem kakvoće vode jer uzrokuje smanjenje koncentracije kisika u vodi te uzrokuje mutnoću i loš miris vode te povećanje gustoće algi (Yao i sur., 2023.).

Dušik je najvažniji nutrijent koji se koristi za ishranu bilja i, općenito element koji se dodaje u tlo u velikim količinama. U prirodi može biti prisutan kao izotop ^{14}N – 99,62 % i ^{15}N – 0,38 % (Filipović i sur., 2013.). Kemija dušika je složena jer se dušik pojavljuje u više oksidacijskih stanja. Najvažniji i najzastupljeniji oblici dušikovih spojeva u prirodi su amonijak (NH_3), nitriti (NO_2) i nitrati (NO_3) (Dai i sur., 2018.).



Slika 2. Ciklus dušika i produkti njegove razgradnje koji utječu na kvalitetu podzemnih i površinskih voda (Filipović i sur., 2013.)

2.1.2. Rasprostranjenost nitrata u vodama

Kontinuirano povećanje poljoprivredne produktivnosti po jedinici površine, standardizacija agrotehničkih mjera i povećana proizvodnja, doveli su do negativnih okolišnih posljedica kao što je erozija tla, smanjenje biološke raznolikosti, onečišćenja tla te površinskih i podzemnih voda. Najveći negativni utjecaj uzrokovan je prekomjernom upotrebom pesticida te organskih i anorganskih gnojiva za održavanje plodnosti tla i zaštitu bilja. Dušik je jedan od esencijalnih i najčešće korištenih elemenata za ishranu biljaka te je sastavni element gnojiva i pesticida (Wolfe i Patz, 2002., Dai i sur, 2018.).

U posljednjih nekoliko godina sve se više pozornosti posvećuje problemu onečišćenja podzemnih voda nitratima. Najviše koncentracije nitrata u podzemnim vodama su prisutne na područjima intenzivne poljoprivredne proizvodnje gdje je ujedno i najviše opterećenih podzemnih voda nitratima (Filipović i sur., 2013.). Uz izravnu primjenu dušičnih gnojiva na poljoprivrednim površinama, značajan izvor spojeva dušika u prirodnim vodama mogu biti i istjecanja iz septičkih jama, neodgovarajuće izgrađeni kanalizacijski sustavi, atmosferska depozicija te primjena organskih gnojiva (gnojnice, gnojovke i krutog stajskog gnojiva) (Wakida i Lerner, 2005.). Jedan od čestih uzroka pojave spojeva dušika u prirodnim vodama je i nekontrolirano ispuštanje industrijskih otpadnih voda, odnosno ispuštanje nepročišćenih ili nedovoljno pročišćenih otpadnih voda prehrambene, mliječne ili mesne industrije (Mishra i Patel, 2009.).

Koncentracije nitrata u podzemnim vodama ovise o vrsti tla i geologiji. Bakterije iz tla prevode različite oblike dušika u nitrate, što je poželjan proces, jer se većina dušika kojeg koriste biljke apsorbira u obliku nitrata u tlu. No, nitrati se vrlo lako ispiru i s vodom migriraju kroz slojeve tla. U slučaju jakih oborina, ili kod učestalog i obilnog navodnjavanja, nitrati će dospjeti ispod korijena biljke i tako prodrijeti u podzemne vode (Oram, 2015.).

Europska unija i Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) su postavile granicu koncentracije od 11,3 mg dušika (N) po litri, što je jednako $50 \text{ mg} - \text{NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ (Drinking Water Directive 98/83/EC; WHO, 2004.), koja je jednaka i u Republici Hrvatskoj, a određena je Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorizima vode za ljudsku potrošnju (NN 64/2023 i 88/2023). Europska unija je prepoznala potrebu za integriranom zaštitom i upravljanjem vodnim resursima te je Nitratnom direktivom (91/676/EEC) postavila granicu od $50 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$ za sve prirodne slatkovodne izvore podzemnih voda bez obzira na njihovu upotrebu, iako je poznato da mnogo niže koncentracije, od $4,4 - 8,8 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$ ($12 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$) mogu uzrokovati početak procesa eutrofikacije u oligotrofnim sredinama površinskih voda (James i sur., 2005.).

2.1.3. Utjecaj nitrata na zdravlje

Obogaćivanje biosfere reaktivnim dušikom antropogenog porijekla u kombinaciji s povećanom potrošnjom povrća i konzerviranih životinjskih proizvoda dovelo je kod ljudi do povećanog unosa nitrata i nitrita (Brian i Grinsven, 2013.). Osim na čovjeka, velike koncentracije NO_3^- u vodenim sustavima rezultiraju rastom vodenog bilja, uključujući i štetne alge koje uzimaju kisik iz vode i tako uništavaju ostali biljni svijet (Camargo i Alonso, 2006.).

U ljudskom tijelu nitrat je stabilna inertna molekula koju ljudski enzimi ne mogu preraditi. Nakon što uđe u ljudsko tijelo, nitrat se lako apsorbira u gornjem dijelu probavnog trakta. Čak i do 25 % se izbacuje u slini gdje se 20 % konvertira u nitrite uz pomoć bakterija prisutnih u usnoj šupljini. U kiselim uvjetima u stomaku nitrit se protonira u HNO_2 koja onda proizvodi N_2O_3 , NO i NO_2 . NO je molekula koja igra važnu ulogu u vazodilaciji i u obrani protiv periodontalnih bakterija i drugih patogena. N_2O_3 je moćan nitrizirajući agens sposoban za doniranje NO^+ sekundarnim i tercijarnim aminima da bi se stvorili potencijalni kancerogeni N-nitrozoamini. Ovi mehanizmi su odgovorni za 40-75% ljudske izloženosti N-nitroznim spojevima (Geng i sur., 2022.).

Povećana koncentracija NO_3^- u vodi za piće kod ljudi može uzrokovati 'sindrom plavog djeteta' (methemoglobinemiju) i potencijalno formacije kancerogenih stanica (Bhantnagar i Sillanpää, 2011.). Analize slučajeva dječje methemoglobinemije pokazale su da su takvi slučajevi bili rijetki kad je koncentracija nitrata u podzemnoj vodi iznosila 44 mg/L i manje. Pri čemu neki od autora smatraju da nitrati nisu jedini uzrok methemoglobinemiji i da je ograničenje od 45 do 50 mg/L nitrata u vodi za piće nepotrebno (Lundberg i sur., 2008.; Gilchrist i sur., 2010.).

Izloženost ljudi nitratima ovisi o individualnom unosu povrća i koncentraciji nitrata u lokalnoj vodi za piće kao i o ukupnoj količini nitrata proizvedenoj u tijelu. Nitrati uneseni ishranom brzo se adsorbiraju u tankom crijevu, miješaju se sa endogenim nitratima nastalim procesom oksidacije i transportiraju se po tijelu (Oram, 2015.) Generalno, nitrati se u malim koncentracijama smatraju bezopasnim. Nitriti su s druge strane reaktivniji, posebno u kiselim sredinama poput probavnog trakta (Lundberg i sur., 2004.; Gilchrist i sur. 2010.).

Toksičnost nitrata u vodi za piće pojavljuje se kad se nitrat transformira u nitrit u probavnom sustavu. Nitratni ion oksidira željezo u hemoglobinu crvenih krvnih stanica stvarajući methemoglobin koji nema mogućnost prenošenja kisika do stanica u tijelu i dovodi do plavljenja kože i krvnih žila. Do nastanka raka zbog nitrata (nitrita) može doći kada nitrati reagiraju s aminima u tijelu te stvaraju nitrozamine poznate kao kancerogene. Kako bi se to izbjeglo, nitrati se prevode u nitrite prije nego nastane nitrozamin (Oram, 2015.).

Pokazalo se i da nitrati iz prehrane pozitivno utječu na krvožilni sustav, uključujući sniženje krvnog tlaka, poboljšavaju endotelne disfunkcije i poboljšavaju izvedbe vježbi kod zdravih ljudi kao i kod pacijenata sa perifernom arterijskom bolešću (Lidder i Webb, 2013.).

Zabilježene letalne doze nitratnog iona za čovjeka kreću se od 67 do 833 mg nitratnog iona/kg tjelesne težine. Toksične količine, uz formiranje methemoglobina kao kriterija toksičnosti, kretale su se od 33 do 350 mg nitratnog iona/kg tjelesne težine. Oralna letalna doza za ljude kreće se od 33 do 250 mg nitratnog iona/kg tjelesne težine (niže doze primjenjive su za djecu i starije osobe). Doze od 1 do 8,3 mg nitratnog iona/kg tjelesne težine, dovode do pojave methemoglobinemije. Usporedbom toksičnih doza za ljude i životinje, dolazi se do zaključka da je toksičnost nitrata slična za ljude i eksperimentalne životinje. U odnosu na ljude, štakori su 10 – 100 puta manje osjetljivi na nitrate jer nemaju mehanizam pretvorbe nitrata u nitrite (Boink i Speijers, 2001., Khan i sur. 2013.).

Kod životinja, koje za prehranu koriste biljke ili piju vodu s velikom koncentracijom NO_3^- , akutno trovanje se pojavljuje u roku od 30 minuta do 4 sata. Rani simptom je salivacija popraćena učestalim mokrenjem. Ubrzo nakon toga, stoka je izložena teškom disanju, a boja krvi postane tamno smeđa ili „boje čokolade“. Životinje tada postanu slabe, teško se kreću i imaju konvulzije prije nego uginu (Khan i sur., 2013.).

2.2. ADSORPCIJA

Adsorpcija je sposobnost nekih čvrstih tvari tj. adsorbensa da na svojoj površini adsorbiraju molekule plina ili molekule iz otopine. Smatra se kao najbolja i vrlo često korištena metoda u industrijskom mjerilu, radi jednostavne primjene, efikasnosti, neosjetljivosti prema toksičnim tvarima te obnovljivosti (Bhatnagar i Sillanpää, 2011. Albadarin i sur., 2017., Stjepanović i sur. 2021.). Pomoću nje mogu se ukloniti topljivi i netopljivi organski zagađivači, pri čemu sposobnost uklanjanja zagađivača ovom metodom čini do 99,9% učinkovitosti. Ove činjenice dovele su da se adsorpcija rabi za uklanjanje niza organskih zagađivača iz različitih

kontaminiranih izvora vode. Predstavlja jedan od fizikalno-kemijskih procesa pri kojem se tvari iz tekuće faze vežu na čvrstu. Prilikom tretiranja vode, proces se obavlja u međuprostoru između adsorbenta u čvrstom obliku i kontaminirane vode. Zagađivač kojeg se adsorbira se zove adsorbat, a supstanca koja izvlači adsorbat se zove adsorbens (Ali, 2011.).

Adsorpcija predstavlja rezultat neravnomjerno raspoređenih molekularnih sila koje su prisutne na površini svih tijela u čvrstom stanju. Kada krutina dođe u kontakt s tekućom fazom ili plinom, dolazi do interakcije između sila na površini krutine i onih u tekućini ili plinu. Sile koje djeluju na površini krute tvari privlače molekule, atome i ione iz tekućine ili plina, pokušavajući ih zadržati na sebi. U slučaju adsorpcije moguće su dvije vrste sila: fizičke sile, kao što su dipolni moment, polarizacijske i disperzijske sile i kemijske, odnosno kovalentne sile koje nastaju radi preraspodjele elektrona između površine krutine i adsorbiranih atoma. Ovisno o prirodi sila koje se javljaju, adsorpcija se dijeli na dva tipa: kemisorpcija i fizička adsorpcija. Kemisorpcija uključuje izmjenu ili dijeljenje elektrona između molekula adsorbata i površine adsorbensa koja rezultira kemijskom reakcijom. Veza koja se stvara između adsorbata i adsorbensa je kemijska veza i mnogo je jača od fizičke adsorpcije. U slučaju fizičke adsorpcije, adsorbat se veže na površinu relativno slabim van der Waals-ovim silama, koje su slične kohezijskim silama, a javljaju se u procesu kondenzacije plinova u tekućine. Koji će se tip adsorpcije dogoditi najviše ovisi o prirodi adsorbensa i adsorbata, reaktivnosti površine adsorbensa, te tlaku i temperaturi pri kojoj se odvija proces adsorpcije (Bansal i Goyal, 2005., Mehrabinia i sur., 2019.).

2.2.1. Mehanizam adsorpcije

Proces adsorpcije generalno se smatra najboljim u tretiranju voda zbog niza pogodnosti, lakog izvođenja, siguran je za okoliš, nema rizika za izvođača, nije destruktivan proces jer se zagađivači mogu odvojiti i reciklirati (Ahmad i sur., 2011.; Albadrin i sur. 2017.). Što znači da je ovim procesom moguće ukloniti/minimizirati različite tipove organskih i anorganskih zagađivača iz vode i otpadne vode (Babel i Kurniawan, 2003.). Makropore, mezopore i mikro pore adsorbensa također mogu poslužiti kao molekularna sита, pa se stoga mogu koristiti za adsorpciju topljivih i netopljivih zagađivača sa velikim kapacitetom adsorpcije (Bansal i Goyal, 2005.). Proces sorpcije uključuje kombinaciju nekoliko mehanizama, uključujući elektrostatsko privlačenje, kompleksaciju, ionsku izmjenu, kovalentno vezivanje, Van der Waals-ovo vezivanje, adsorpciju i mikroprecipitaciju (Montazer-Rahmati i sur., 2011.; Witek-Krowiak, 2012.). Razumijevanjem mehanizma adsorpcije moguće je kontrolirati kapacitet, energiju vezanja te kinetiku adsorpcije iona na adsorbens. Osim toga, važno je poznavati mehanizam adsorpcije radi optimizacije procesa pročišćavanja vode te regeneracije adsorbensa radi što ekonomski isplativijeg procesa (Loganathan i sur. 2013., Mehrabinina i sur., 2019.).

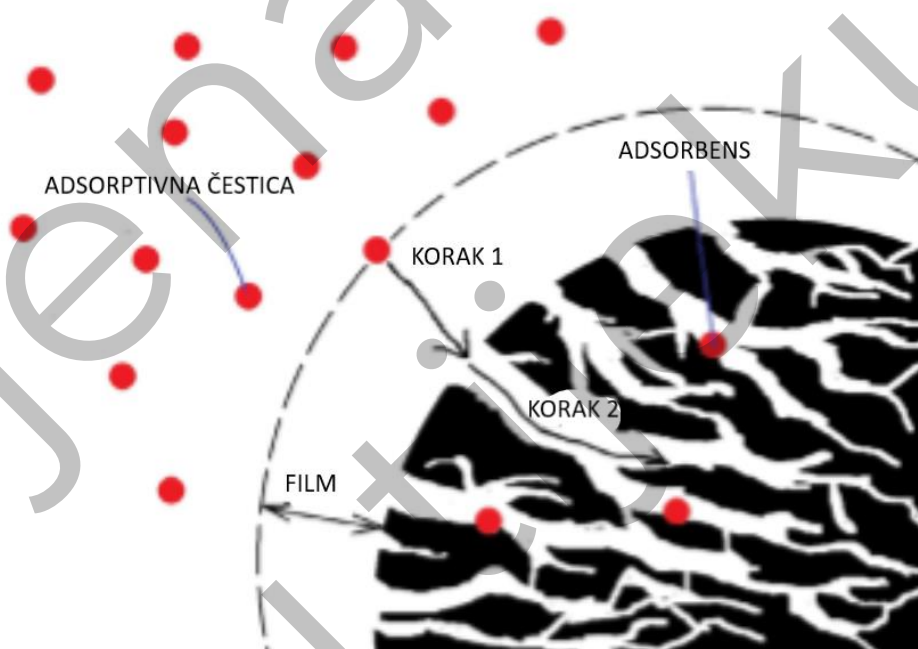
Prema rezultatima dobivenim kinetičkim modelom međučestične difuzije, adsorpcija se može nazvati izrazom višestruke sorpcije koja se pripisuje brzom difuziji filma, stopi limita adsorpcije koji ograničava stupanj adsorpcije (difuzija pora) i završno, sporom ravnoteži stupnja

međučestičnog transporta. U šaržnim sustavima, međučestična difuzija nije jedina mjera kontrole stupnja, nego je generalno važan korak u biosorpciji kinetičkog procesa uz veličinu adsorbensa kao glavnog parametra procesa biosorpcije (Ahmad i sur., 2009., Stjepanović i sur., 2019.). Dok je s druge strane, u kontinuiranim sustavima, difuzija filma ograničavajući stupanj procesa biosorpcije (Rangabhashyam i sur., 2013.).

Mehanizam adsorpcije može se opisati u tri koraka:

1. Difuzijski film (vanjska difuzija) predstavlja transport adsorptivnih čestica od čvrste faze na vanjsku površinu adsorbensa;
2. Difuzija pora (međučestična difuzija) predstavlja transport adsorptivnih čestica sa vanjske površine u pore;
3. Reakcija površine predstavlja pričvršćivanje adsorptivnih čestica na vanjsku površinu sorbensa.

Prva dva koraka su transportni koraci, a posljednji korak je korak reakcije. Svaki korak prezentira otpor prema adsorptivnoj čestici. Cjelokupni stupanj adsorpcije (mjereno kroz eksperiment) određen je ukupnim otporom, što čini zbroj tri komponente otpora u seriji (Tan i Hameed, 2017.).



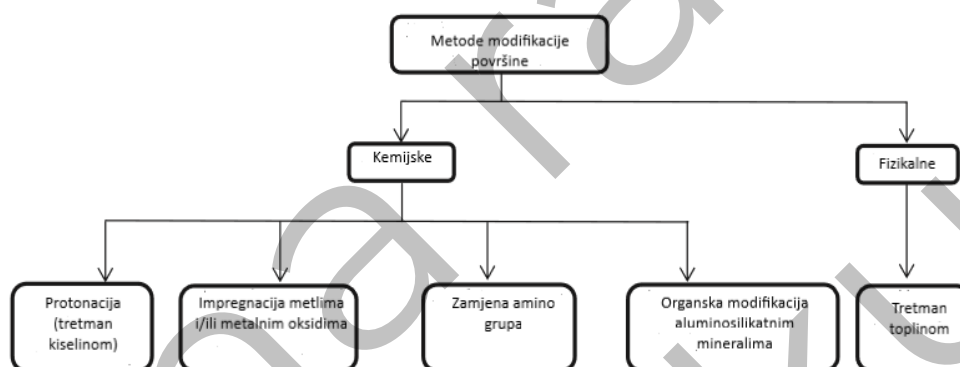
Slika 3. Adsorpcija adsorptivne čestice na vanjsku površinu pore adsorbensa, Korak 1. Difuzijski film, Korak 2. Difuzija pora (Tan i Hameed, 2017.).

Smanjenje bilo kojeg otpora povećava stopu adsorpcije. Treći korak je tipično vrlo brz u usporedbi sa prva dva i stoga posjeduje neznatan otpor. Ukoliko jedan korak dominantno doprinosi ukupnom otporu, do točke smanjenja, druga dva otpora samo marginalno povećavaju unos adsorptivne čestice i taj se korak naziva jedinstveni korak kontrole stope. Otpor transporta ovisi o brojnim faktorima, uključujući adsorbens i tip adsorptivne čestice, njihovim osobinama i uvjetima izvođenja adsorpcije (Plazinski i Rudzinski, 2010.).

Jednoslojni kapacitet adsorbensa je njegov kapacitet prilagodbe jednog sloja adsorbirane vrste na površinu adsorbensa. Često, kada je koncentracija adsorptivnih čestica visoka, zbog inter molekularnih veza, dodatni sloj lijepi se na prvi jednoslojni formirajući višeslojnu adsorpciju (Keller i Staudt, 2005.)

Heterogenost površine adsorbensa značajno utječe na ravnotežu i kinetiku adsorpcije. Heterogeni adsorbensi sadrže više od jednog tipa mjesta za adsorpciju koje može vezati adsorbat i svaki tip ima različitu toplinu adsorpcije (Foo i Hameed, 2010.).

Tijekom godina, mnogi autori nastojali su fizički i kemijski modificirati površinu adsorbensa kako bi im povećali kapacitet adsorpcije. Bhatnagar i Sillanpää (2011., Stjepanović i sur. 2019.) prijavili su neke od adsorbensa gdje je nakon modifikacije povećan kapacitet adsorpcije.

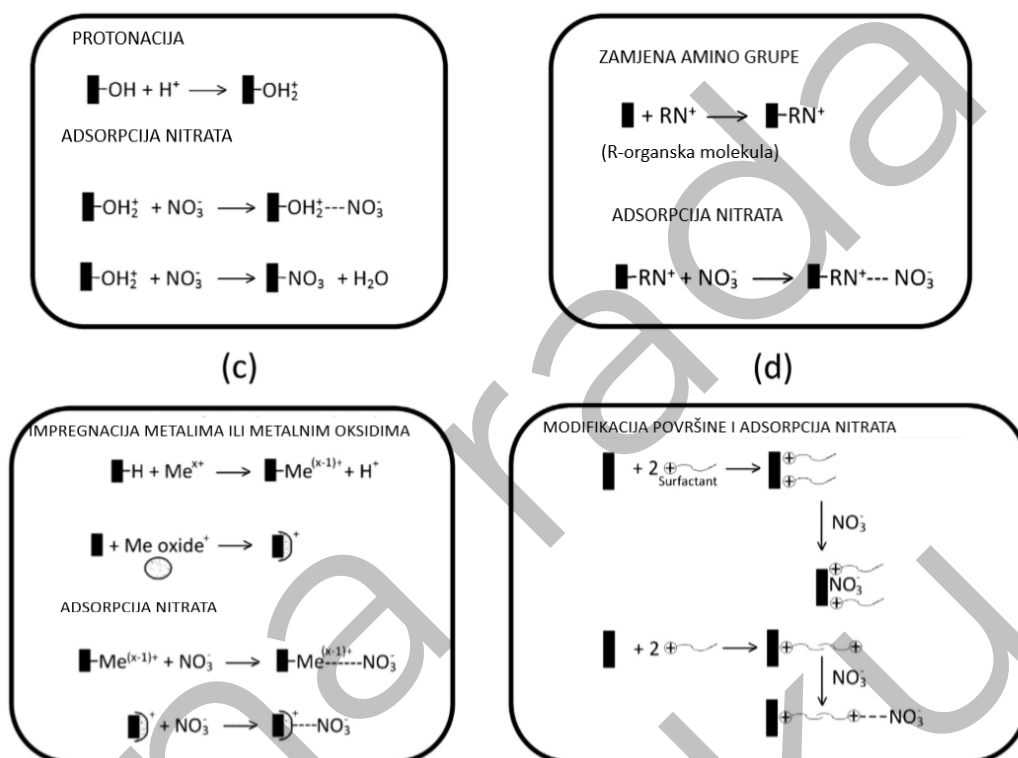


Slika 4. Metode modifikacije za poboljšanje uklanjanja nitrata adsorbensima (Loganathan i sur., 2013.)

Modifikacija površine uključuje različite kemijske i fizikalne metode. Kemijske metode uključuju protonaciju, impregnaciju metalima ili metalnim oksidima, cijepanje aaminskih skupina i organske modifikacije aluminosilikata. Fizikalna metoda uključuje termalni tretman adsorbensa, time se povećava područje površine i poroznosti i gdje se uklone nečistoće koje nije bilo moguće adsorbirati ranije. Poboljšano uklanjanje nitrata kemijskom modifikacijom površine adsorbensa prvenstveno zbog: kao prvo povećanje površine pozitivnog naboja, ili drugo, pružanje nove funkcionalne grupe površine sa višim afinitetom za nitrate. (Biesheuvel i sur., 2011.; Lee i sur., 2011.; Kim i Choi, 2012.). Jedna od metoda poboljšanja adsorpcije nitrata uključuje tretiranje adsorbensa kiselinama kako bi uzrokovali protonaciju površine adsorbensa zbog povećanja gustoće pozitivno nabijene površine. Povišen broj pozitivno nabijenih iona adsorbirat će više negativno nabijenih nitratnih iona kroz elektrostatsko vezivanje. Protonacija kiselinom je također jednostavna i utvrđena metoda za uklanjanje i drugih zagađivača (Yin i sur., 2007.).

Impregnacija metalima ili metalnim oksidima na površinu adsorbensa ima efekte slične površinskoj protonaciji. Većina metala, posebno teških metala, može se snažno adsorbirati na adsorbens elektrostatskih sila vezivanja pozitivno nabijenih metalnih iona i negativno nabijene površine i/ili mehanizmom promjene liganda (Loganathan i sur., 2012.; Mehdinejadani i sur.

2019.) Pozitivno nabijeni adsorbirani metalni ioni privlače i adsorbiraju anione poput nitrata. Dodavanje metala može također povećati površinu i pore adsorbensa što povećava njihov adsorpcijski kapacitet (Demiral i Gündüzoglu, 2010.).



Slika 5. Shematska ilustracija modifikacije adsorbensa (▪ predstavlja nemodificirani adsorbens za uklanjanje nitrata a) protonacija površine, b) impregnacija površine metalom ili metalnim oksidom, c) cijepljenje površine amino grupom, d) kationska modifikacija surfaktantom (Loganathan i sur., 2013.)

Različite fizikalne ili kemijske metode modifikacije pokazale su poboljšanja performansi adsorbensa (Bhantagar i Sillanpää, 2011.). Također, prethodna istraživanja dokazala su da nemodificirani adsorbensi pretvoreni u anionske izmjenivače nakon reakcije sa epiklorhidrinom i dimetilaminom u prisustvu N,N-dimetilformamida i piridina kao katalizatora (Orlando i sur., 2002.). Rezultati prethodnih studija također su pokazala da je stupanj adsorpcije modificiranih adsorbensa viši nego kod nemodificiranih (Ikovleva i sur., 2015.; Rangabhashyam i Selvaraju, 2015.).

2.2.2. Čimbenici koji utječu na adsorpciju

Učinkovitost uklanjanja nitrata iz vode adsorpcijom ovisi o brojnim čimbenicima, poput početne koncentracije nitrata, temperatura, vrijeme provođenja adsorpcije, pH vrijednost, granulacija i količina adsorbensa i njegov način aktivacije i modifikacije, te prisutnost drugih iona. Čimbenici su međusobno ovisni jedni o drugima, pa je glavni cilj ispitivanja najpogodnijih pravilna optimizacija procesa adsorpcije u praksi, a time i njegova ekonomska isplativost.

pH otopine važan je faktor u studijama o adsorpciji jer ne samo da utječe na naboj površine i disocijaciju funkcionalnih grupa adsorbenta, nego također i na kemijsku specijaciju i stupanj difuzije otopljene tvari (Rahmani i sur., 2010.). Ovisnost pH vrijednosti o adsorpciji povezana je s vrstom i ionskim statusom funkcionalne grupe prisutne na adsorbensu (Chang i sur., 2014.). Banu i sur., 2019. uz koru banane kao adsorbens varirali su pH vrijednost od 2-12, pri čemu je kapacitet adsorpcije rastao od pH 3-7, i već kod pH 8 počeo je padati. Mondel i sur., 2019. uz obrađenu ljusku luka kao adsorbens, varirali su pH od 3-13. Maksimalna vrijednost adsorpcije nitrata bila je na pH 13, čak 81,15%. Utvrdili su da je adsorpcija nitrata dobra kad je površina adsorbensa negativna i samo uslijed vodikovih veza između adsorbirane površine hidroksil iona i nitratnih iona (Teimouri i sur., 2016.). Slične rezultate dobili su Yang i sur., 2017.

Utjecaj koncentracije adsorbanta je važan čimbenik kojeg je potrebno poznavati radi pravilne i učinkovite provedbe procesa adsorpcije budući da različiti adsorbensi imaju različit kapacitet za adsorbant (Dwivedi i sur., 2010, Stjepanović i sur. 2022.). Ovisno o sadržaju pojedinih funkcionalnih skupina, specifičnoj aktivnoj površini te volumenu pora, različiti adsorbensi će se različito ponašati u kontaktu s adsorbantom. Generalno, povećanje koncentracije adsorbensa, povećava se adsorpcija adsorbirane tvari iz otopine radi više aktivnih mjesta i povećanja područja površine adsorbensa (Hu i sur., 2015., Ighalo i sur., 2022.). Termodinamički gledano, primjenom manje koncentracije adsorbensa adsorpcija je brža budući da je cijela specifična aktivna površina lako dostupna adsorbantu čime se u kratko vrijeme postiže stanje zasićenosti. Međutim, povećanjem koncentracije adsorbensa dolazi do smanjenja aktivnih mjesta na površini s velikom energijom i stvaranja velikog broja mjesta s nižom energijom vezanja što dovodi do smanjenja cjelokupne energije vezanja na površini adsorbensa čime proces vezanja nitrata postaje reverzibilan (Sepehri i sur., 2013.). Mehdinejadani i sur. (2019.) prikazali su adsorpciju nitrata na modificiranoj pšeničnoj slami. Tijekom adsorpcije količina adsorbensa bila je u rasponu 0.25-3 g/L. Kapacitet uklanjanja nitrata povećao se od 50% na 82,5% povećanjem koncentracije adsorbensa od 0.25-1 g/L. Daljnjim povećanjem koncentracije adsorbensa kapacitet adsorpcije povećao se samo sa 82,5% na 85%.

Važan čimbenik koji utječe na učinak adsorpcije nitrata je i prisustvo drugih iona. Poznato je da se u prirodi osim nitratnih iona nalaze i brojni drugi poput PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- i nastoje nitratima zauzeti mjesto na adsorbensu. Stupanj kompetencije ostalih aniona s fluoridnim ovisi o njihovoj koncentraciji, ali i o afinitetu adsorbensa za određeni anion (Loganathan i sur., 2012.; 2013.). Mehdinejadani i sur. (2019.) proučavali su utjecaj sulfata, klorida, bikarbonata i fosfata na adsorpciju nitrata. Utvrdili su da anioni slijedećim redoslijedom utječu na efikasnost uklanjanja nitrata sulfati>kloridi>bikarbonati>fosfati. Isto su ranije utvrdili i Cho i sur. 2011. Inhibicijski efekt sulfata može se povezati sa činjenicom da bivalentni anioni imaju veću tendenciju adsorpcije od monovalentnih iona (Rezaei Kalantary i sur., 2016.).

Iako najčešće ubrzava adsorpciju, temperatura nema specifičan utjecaj na učinak adsorpcije budući da su istraživanja pokazala kako porast temperature može adsorpcijski kapacitet pojedinog adsorbensa povećati, smanjiti ili ga ne promijeniti (Loganathan i sur., 2013.). Kako

se proces adsorpcije odvija spontano, prati ga smanjenje slobodne energije sustava. Također je prisutno i smanjenje entropije zbog gubitka stupnjeva slobode otopljene tvari pri prolasku od otopljenog stanja do adsorbiranog stanja. Proces adsorpcije odvija se uz povećanje entropije sustava pa iz izraza za promjenu Gibbsove energije proizlazi da adsorpcija mora biti egzotermna kako bi sustav bio spontan, tj. kako bi ΔG bila negativna, odnosno, ΔH mora uvijek imati negativnu vrijednost, bez obzira na prirodu sila međudjelovanja:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Promjena entalpije, ΔH , za fizikalnu adsorpciju je u rasponu od 8,4 – 62,8 kJ/mol. Povećanje temperature rezultirati će smanjenjem ravnoteže kapaciteta adsorpcije pri čemu niža temperatura pogoduje povećanju kapaciteta (Senthil Kumar i sur., 2010.; Zhang i sur., 2011.). U ranijoj studiji, Hafshejani i sur. (2016.) utvrdili su da se prilikom adsorpcije nitrata povećanjem temperature od 10°C do 30°C kapacitet adsorpcije nitrata poveća od 10.99 mg/g na 20.1 mg/g. Uzrok tome može biti povećanje interakcije između nitratnih iona i aktivnih mjesta na površini modificiranog adsorbensa. Ovi rezultati također indiciraju da je proces adsorpcije u prirodi endoterman. Slične rezultate prijavljeni su i u drugim studijama gdje je kapacitet adsorpcije nitrata rastao povećanjem temperature (Ganesan i sur., 2013.).

Vrijeme trajanja adsorpcije također utječe na kapacitet adsorpcije nitrata. Porast adsorbiranih iona je proporcionalan s vremenom do nekog određenog maksimalnog adsorpcijskog kapaciteta primijenjenog adsorbensa, odnosno faze u kojoj se popune sva raspoloživa adsorpcijska mjesta pri određenim uvjetima, nakon čega vrijeme više gotovo i ne utječe na adsorpciju (Babaeiveli i Khodadoust 2013.) Razne studije na modificiranoj šećernoj trsci kao adsorbensu pokazale su da kapacitet adsorpcije brzo raste na početku reakcije adsorpcije. Nakon 15 minuta, kapacitet adsorpcije se smanjuje i ravnotežu dostiže nakon 60 minuta. Ovaj fenomen objasnili su prisutnošću velikog broja aktivnih mjesta na modificiranom adsorbensu tijekom početne faze adsorpcije (Hafshejani i sur., 2016.). Slične rezultate prijavili su i drugi istraživači, pri čemu se kapacitet adsorpcije nitrata povećava povećanjem kontaktnog vremena i nakon što dostigne ravnotežu, adsorpcija je konstantna (Ganesan i sur., 2013.). Visoki početni kapacitet adsorpcije, može biti zbog velikog broja dostupnih mjesta adsorpcije u otopini i na površini adsorbensa tijekom početnog stadija adsorpcije. Aktivna mjesta i koncentracijski gradijent smanjuju se postepeno tijekom vremena trajanja eksperimenta to dovodi do opadanja kapaciteta adsorpcije i postizanja ravnoteže (Mehdinejadani i sur., 2019.).

2.2.3. Adsorpcijska ravnoteža

Adsorpcijska ravnoteža općenito je opisana funkcijom:

$$f(n_a, a, p, T) = 0 \quad (2)$$

gdje je n_a broj molova adsorbirane tvari koji se odnose na jedinicu mase ili površine, p je tlak, a T temperatura. Kod otopina tlak p zamjenjuje se koncentracijom c . Pri mjerenju ravnoteža

uvijek jednu varijablu držimo konstantnom, tako da pri konstantnoj temperaturi dobijemo adsorpcijsku izotermu, pri konstantnom tlaku adsorpcijsku izobaru i pri konstantom broju adsorbiranih molova adsorpcijsku izosteru. Najčešće se primjenjuje i teoretski je najbolje obrađena adsorpcijska izoterma (Foo i Hameed, 2010.).

Adsorpcijska ravnoteža nastaje kada se izjednače brzina adsorpcije i desorpcije na granici faza adsorbens – adsorbant. Pri kontaktu otopine i čvrste faze, otopljene čestice iz otopine su na početku procesa usmjerene prema površini čvrste faze pri čemu se neke odmah adsorbiraju, a neke difundiraju nazad u otopinu. Tijekom vremena koncentracija adsorbanta na površini adsorbensa raste. Paralelno s procesom adsorpcije, odvija se i proces desorpcije koji obuhvaća vraćanje adsorbanta s adsorbensa nazad u otopinu. U određenom trenutku brzine adsorpcije i desorpcije se izjednačavaju te se postiže termodinamička ravnoteža. Budući da je u sustavu adsorbens-adsorbant količina adsorbiranih čestica funkcija temperature i tlaka, kada dolazi do promjene temperature, pri konstantnom tlaku, proces se opisuje adsorpcijskim izobarama. U slučaju da je temperatura sustava konstanta, proces se opisuje adsorpcijskim izotermama koje daju uvid u sam mehanizam adsorpcije (Inglezakis i Pouloupoulos, 2006., Stjepanović i sur., 2021.).

Adsorpcijske izoterme grafički prikazuju odnos količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa i količine adsorbata preostalog u mediju koji se ispituje pri konstantnoj temperaturi i u ravnotežnim uvjetima (Rangabhashiyam i sur., 2014.).

Distribucija nitrata između tekuće i krute faze opisane su Langmuirovom, Freundlichovom i Dubinin-Radushkevichevom adsorpcijskom izotermom. Freundlichova jednadžba smatra se čisto empirijskom, a ostale dvije pretpostavljaju da se adsorpcija odvija kada je površina prekrivena funkcionalnim grupama (Samatya i sur., 2006, Stjepanović i sur, 2021..).

2.2.3.1. Langmuirova adsorpcijska izoterma

Langmuirova izoterma je najčešće korištena izoterma s ciljem opisivanja mehanizama različitih adsorpcijskih procesa, a temelji se na pretpostavci da se adsorpcija odvija na energetski ujednačenoj površini adsorbensa pri čemu svaki adsorpcijski centar može vezati samo jednu molekulu adsorbanta čija mogućnost vezanja ovisi od stupnja pokrivenosti površine. Proces adsorpcije završava postizanjem ravnoteže, odnosno kada se dostigne konačan kapacitet za određeni adsorbens koji odgovara monomolekularnom sloju adsorbirane tvari na površini adsorbensa, a koje ne ostvaruju međusobno nikakvu interakciju (Ayoob i Gupta, 2008.; Soto i sur., 2011.; Babaeivelni i Khodadoust, 2013.; Mondal i sur., 2019.).

Eksponencijalni oblik Langmuirove jednadžbe je sljedeći:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Linearni oblik:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

gdje je:

q_e - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

q_m - maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

C_e - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

K_L - Langmuirova konstanta (L/mg)

Podaci opisani Langmuirovom jednadžbom prikazuju se krivuljom ovisnosti C_e/q_e i C_e gdje se linearni parametri q_m i K_L mogu izračunati iz odsjeka i nagiba krivulje (Keränen i sur., 2013.).

2.2.3.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlichova izoterma opisuje adsorpciju u sustavima s visoko heterogenom površinom. Pretpostavka je da se adsorpcija ne odvija izričito stvaranjem monomolekularnog sloja nego je moguć nastanak i višemolekularnog sloja adsorbiranih čestica kao i da postoji interakcija među adsorbiranim molekulama pri čemu energija adsorpcije ovisi o stupnju pokrivenosti površine adsorbensa adsorbantom (Soto i sur., 2011.). Freundlichov model, također, pretpostavlja da su adsorpcijska mjesta na adsorbensu eksponencijalno raspoređena u odnosu na toplinu adsorpcije, a prikazuje se jednadžbom (Babaeiveli i sur., 2013.):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Linearizacijom Freundlichove jednadžbe (4) dobije se sljedeća jednadžba:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

gdje je:

q_e - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

C_e - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

n - parametar koji se odnosi na jačinu adsorpcije

K_F - Freundlichova konstanta (mg/g)(mg/L)^{-1/n}

Podaci opisani Freundlichovom jednadžbom prikazuju se krivuljom ovisnosti $\ln q_e$ i $\ln C_e$ gdje se linearni parametri n i K_L mogu izračunati iz odsječka i nagiba krivulje (Keränen i sur., 2013.).

Model je primjenjiv za adsorpcije na heterogenim površinama s jednakom energijom distribucije i reverzibilnom adsorpcijom. Freundlichova jednadžba ukazuje da se energija adsorpcije eksponencijalno smanjuje na završnim točkama adsorpcijskih centara na adsorbensu. Freundlichove konstante su empirijske konstante koje ovise o vanjskim čimbenicima. Vrijednost $1/n$ između 0 i 1 govori o stupnju nelinearnosti između koncentracije otopine i adsorpcije. Ako je vrijednost $1/n$ jednaka 1, adsorpcija je linearna (Rangabhashiyam i sur., 2014.).

2.2.3.3. Dubinin-Radushkevicheva adsorpcijska izoterma

Dubinin-Radushkevicheva izoterma može se primijeniti za procjenu prividne slobodne energije i karakteristika adsorpcije, a definirana je na sljedeći način:

$$q_e = q_m \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (7)$$

Linearni oblik jednadžbe:

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (8)$$

pri čemu je:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (9)$$

gdje je:

q_e - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

q_m - maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

C_e - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

K_{DR} - Dubinin-Radushkevicheva konstanta (mol^2/kJ^2)

ε - Polanyiev potencijal

T - temperatura (K)

R - opća plinska konstanta (J/mol K)

E - slobodna energija (kJ/mol)

Dubinin-Radushkevicheva izoterma obično se primjenjuje kada se želi odrediti radi li se o fizikalnoj ili kemijskoj adsorpciji pomoću slobodne energije (E), koja je definirana kao promjena slobodne energije potrebne za uklanjanje molekule s njenog trenutnog mjesta na beskonačnu udaljenost u otopini (Babaeiveli i Khodadoust, 2013.). Ukoliko je vrijednost slobodne energije, E , manja od 8 kJ/mol tada se smatra da je ostvarena fizikalna adsorpcija

dok se kemisorpcija odvija ukoliko se vrijednosti slobodne energije (E) kreću između 8 i 16 kJ/mol (Babaeiveli i sur., 2013.). Količinu slobodne energije moguće je izračunati iz sljedeće jednačbe:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K}} \quad (10)$$

Dubinin-Radushkevichev model temperaturno je ovisan i ako se podaci adsorpcije pri različitim temperaturama grafički prikažu kao funkcija $\ln q_e$ i ϵ^2 , svi raspoloživi podaci ležat će na istoj krivulji koja se naziva karakteristična krivulja (Rangabhashiyam i sur., 2014.).

2.2.4. Adsorpcijska kinetika

Za razumijevanje mehanizama adsorpcije koji podrazumijevaju procese prijenosa mase i procese kemijskih reakcija, primjenjuju se odgovarajući modeli koji ih opisuju.

Adsorpcijska kinetika opisuje vremenski ovisan razvoj procesa adsorpcije sve dok se ne postigne ravnoteža. Proces adsorpcije podijeljen je na prijenos mase i topline. Prijenos mase dijeli se na četiri grupe: a) prijenos adsorbanta iz tekuće faze na potpovršinu, koja se tvori oko adsorbensa; 2) prijenos kroz potpovršinu, koja se također naziva i difuzija u filmu; 3) nasumičan prijenos u pore adsorbensa difuzijom pomoću fluida pora (difuzija kroz pore); 4) interakcije s aktivnim stranama adsorbensa. Prijenos topline dijeli se na transfer energije unutar adsorbensa i transfer energije kroz potpovršinu koja okružuje čestice izmjenjivača (Kammerer i sur., 2011.).

2.2.4.1. Model pseudo-prvog reda

Model pseudo-prvog reda razvio je Lagergren 1898. godine kako bi opisao kinetički proces adsorpcije oksalne i malonske kiseline na drveni ugljen (Ho i McKay, 1999.; Qiu i sur., 2009.). Fenomen adsorpcije pseudo-prvog reda je jednomolekularni proces koji se temelji na reverzibilnoj ravnotežnoj reakciji (Kammerer i sur., 2011.) koja se može karakterizirati na sljedeći način:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{m1} - q_t) \quad (11)$$

Integriranjem jednačbe (10) pri graničnim uvjetima $q_t = 0$ i $q_t = q_t$ pri $t = t$, dobije se:

$$\ln\left(\frac{q_{m1}}{q_{m1} - q_t}\right) = k_1 t \quad (12)$$

Jednačba (11) može se zapisati kao:

$$\log(q_{m1} - q_t) = \log q_{m1} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (13)$$

gdje je:

- q_{m1} - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)
- q_t - adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg/g)
- t - vrijeme (min)
- k_1 - konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (min^{-1})

2.2.4.2. Model pseudo-drugog reda

Kinetički model pseudo-drugog reda pretpostavlja da se adsorpcija temelji na kemisorpciji drugog reda. Pokretačka sila adsorpcije, koja je razlika između ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta i adsorpcijskog kapaciteta u nekom vremenu, t , je proporcionalna broju aktivnih mjesta na adsorbensu. Jednadžba pseudo-drugog reda uspješno je primijenjena za opisivanje adsorpcijskih procesa različitih tvari iz vode (Qiu i sur., 2009.).

Model pseudo-drugog reda prikazan je sljedećom jednadžbom (Ho, 2003.):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{m2} - q_t)^2 \quad (14)$$

Razdvajanjem varijabli iz jednadžbe (13) dobije se:

$$\frac{dq_t}{(q_{m2} - q_t)^2} = k_2 t \quad (15)$$

Integriranjem jednadžbe (14) pri graničnim uvjetima $t = 0$ do $t = t$ i $q_t = 0$ do $q_t = q_t$:

$$\frac{1}{(q_{m2} - q_t)} = \frac{1}{q_{m2}} + k_2 t \quad (16)$$

Jednadžba (15) može se napisati na sljedeći način:

$$q_t = \frac{k_2 q_{m2}^2 t}{1 + k_2 q_{m2} t} \quad (17)$$

Linearizacijom jednadžbe (15) dobije se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{m2}^2} + \frac{t}{q_{m2}} \quad (18)$$

gdje je:

- q_{m2} - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

q_t - adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg/g)

t - vrijeme (min)

k_1 - konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda (g/mg min)

2.2.4.3. Model međučestične difuzije

Prema modelu međučestične difuzije, adsorbant prelazi iz otopine na površinu adsorbensa u jednom ili nekoliko koraka pod kojima se podrazumijeva vanjska difuzija ili difuzija u filmu, difuzija unutar pora adsorbensa te adsorpcija na površini pora adsorbensa. Ovaj model adsorpcije kontroliran je koeficijentom prijenosa mase te brzinom kojom adsorbant difundira prema adsorbensu (Sivasankar i sur., 2010.; Alagumuthu i sur., 2011., Sivasankar i sur., 2013.).

Model međučestične difuzije može se opisati sljedećom jednačbom (Guler i Sarioglu, 2014.):

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (19)$$

gdje je:

q_t - adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg/g)

k_{id} - konstanta brzine međučestične difuzije (mg/g min^{1/2})

C - odsječak

Konstante prisutne u modelu međučestične difuzije, mogu se odrediti iz nagiba i odsječka pravca koji prikazuje ovisnost q_t i $t^{0.5}$. Prema ovoj jednačbi, ovisnost q_t i $t^{0.5}$, trebala bi biti linearna ($C = 0$), ukoliko je međučestična difuzija jedini proces koji utječe na brzinu adsorpcije. Ukoliko pravac ne prolazi kroz ishodište ($C \neq 0$), adsorpcijski proces odvija se u više koraka različitim brzinom (međučestična difuzija i utjecaj graničnog sloja). Što je veći C , veći je utjecaj graničnog sloja (Guler i Sarioglu, 2014.).

2.2.5. Primjena različitih materijala za uklanjanje nitrata

Aktivni ugljen

Aktivni ugljen smatra se generalno univezalnim adsorbensom za uklanjanje različitih tipova vodenih zagađenja, posebno organskih zagađivača. Međutim, pokazuje slab kapacitet adsorpcije prema anionskim zagađivačima (Bhatnagar i Sillanpää, 2011.). Provedba procesa obrade vode adsorpcijom je jednostavna i operativni troškovi su relativno jeftini. Veliki nedostatak im je što se adsorbensi često ne mogu regenerirati ili je regeneracija ekonomski neisplativa. Zbog toga se u novije vrijeme velika pažnja posvećuje alternativnim materijalima, poput prirodnih i nusproizvoda raznih industrija (Gupta i sur., 2009.).

Afkhami i sur. (2007.) proučavali su efekte funkcionalnih grupa pri adsorpciji nitrata sa karbonskom krpom. Karbonske krpe obrađene su sulfatnom kiselinom i nakon procesa

deionizacijom korištene su za adsorpciju NO_3^- i NO_2^- iona iz vode pri pH 7. Utvrdili su da je kapacitet adsorpcije veći kod karbonskih krpa tretiranih sulfatnom kiselinom od krpa tretiranih destiliranom vodom.

Glina

Glinu čine vodeni aluminosilikati, široko definirani kao minerali koji čine koloidnu frakciju tla, sedimenta, stijena i vode (Pinnavaia, 1983.). Može biti sastavljena od fino granuliranih minerala gline i gline sa kristalima drugih minerala poput kvartza, karbonata i metalnih oksida (Bhattacharyya i Gupta, 2008.).

U ranijoj studiji, Xi i sur. (2010.) ispitivali su glinu modificiranu surfaktantima za adsorpciju nitrata. Utvrdili su da nemodificirani bentonit ne može adsorbirati nitratne ione iz otopine, dok je adsorbens tretiran surfaktantom pokazao značajan napredak u kapacitetu adsorpcije.

Zeoliti

Prirodni zeoliti prepoznati su kao visoko učinkoviti materijali za uklanjanje različitih onečišćujućih tvari iz vode. Jedan od najrasprostranjenijih prirodnih zeolita je klinoptilolit upotrebljava se zbog ekonomske isplativosti. Masukume i sur. (2010.) pripremili su zeolit modificiran surfaktantom heksideciltrimetil amonij bromidom, te su ustanovili da zeoliti modificirani surfaktantima značajno povećavaju kapacitet adsorpcije tj. uklanjanje NO_3^- iona.

2.2.5.1 Alternativni adsorbensi za uklanjanje nitrata

Razvoj ekonomski isplativih kemijskih procesa za obradu vode zadnjih godina, kao adsorbense za uklanjanje nitrata uključuje jeftine lignocelulozne materijale. Kao adsorbensi koriste se aktivni ugljen, poljoprivredni ostaci, industrijski otpad, ionski izmjenjivači, različiti organski ili sintetski spojevi (Loganathan i sur., 2013.). Mnogi od ovih adsorbenasa imaju niski do srednji kapacitet adsorpcije, pa se tijekom prošlog desetljeća puno istraživalo na kemijskim i fizikalnim modifikacijama površine adsorbenasa, čime im je povećan adsorpcijski kapacitet (Bhatnagar i Sillanpää, 2011.).

Orlando i sur. (2002.a) proizveli su slabo bazni anionski izmjenjivač za uklanjanje nitrata iz vode iz lignoceluloznog otpada poljoprivrede na način da su uveli epoksi- i amino-grupe u šećernu trsku i ljuske riže. Langmuirova konstanta na 30°C iznosila je 87 i 71 mg/g. Nešto niže vrijednosti dobili su Katal i sur. (2012.) na aminiranim rižinim ljuskicama, Langmuirova konstant za nitrate iznosila je 56 mg/g pri pH 7.

Mishra i Patel (2009.) ispitivali su kapacitet adsorpcije nitrata na ugljenu pšenične slame, ugljenu slame senfa i komercijalnom aktivnom ugljenu. Pri temperaturnom rasponu od 15-28°C, koncentraciji nitrata od 0-25 mg/L pokazalo se da ugljena slama senfa ima najveći kapacitet adsorpcije. Osim najvećeg kapaciteta ugljena slama senfa bila je najstabilnija prilikom promjena temperatura.

Modifikaciju pšenične slame s piridinom izveli su Xu i sur. (2010.b) te postigli kapacitet adsorpcije za nitrate od 52,8 mg/g, a za fosfate 45,7 mg/g. Regeneraciju materijala provodili su s klorovodičnom kiselinom i natrijevim kloridom te utvrdili da se regeneracija može provesti

i do četiri puta, a da se pri tome ne smanji adsorpcijski kapacitet modificirane pšenične slame. Mehdinejadini i sur. (2019.) u studiji sa modificiranom pšeničnom slamom su pri pH 7, temperaturi 25°C, početnoj koncentraciji nitrata 20 mg/L i sa 2g/L adsorbensa, uspjeli su ukloniti 85% nitrata iz vodene otopine. Utvrdili su da se kapacitet adsorpcije smanjio za 2,4% tek nakon 5 regeneracija zasićenom otopinom NaCl.

Moyo i sur, (2012.) za uklanjanje nitrata upotrijebili su kloridnom kiselinom modificiranu ljusku sjemenki suncokreta. Maksimalna količina nitrata adsorbirana je u kiseloj sredini pri pH 2, a povećanjem vrijednosti kapacitet adsorpcije oštro je padao. Povećanjem početne koncentracije adsorbensa od 0,5-1,5 g/L, kapacitet adsorpcije brzo se povećavao sa 38,8 na 68,4%, pri čemu je kritična vrijednost koncentracije bila 2 g/L.

Keränen i sur. (2013.) sintetizirali su anionski izmjenjivač od borove piljevine s epiklorhidrinom i trietilaminom u prisustvu N,N-dimetilformamida za uklanjanje nitrata iz vode. Modificirana borova piljevina pokazala se kao izuzetan adsorbens za uklanjanje nitrata. U drugom istraživanju Keränen i sur. (2015.) kationizirali su borovu piljevinu koristeći N-(3-kloro-2-hidroksipropil)trimetilamonijum klorid u prisustvu NaOH. Pripremljenim uzorkom testirali su adsorpciju nitrata iz podzemne vode. Maksimalna uklonjena količina iznosila je 15.3 mg N/g, a ravnoteža je postignuta vrlo brzo, već nakon 10 minuta.

Reddy i suradnici (2015.) analizirali su adsorpciju nitrata na koru banane. Tijekom ispitivanja pratili su vrijeme trajanja, veličinu čestica adsorbensa, koncentraciju adsorbensa i koncentraciju nitrata. Postigli su 80% učinkovitost uklanjanja nitrata sa 0.05 g kore banane, 200 mg/L koncentracijom NO_3^- i trajanju 0.5h.

Mondal i sur. (2019.) ispitivali su učinak praha ljuske luka na uklanjanje nitrata iz vodene otopine. Utvrdili su da ovaj adsorbens ima vrlo dobar adsorptivni kapacitet, pri pH 13 uklonio je 85% nitrata. Tijekom ispitivanja pokazalo se da se kapacitet adsorpcije povećava vremenom trajanja same adsorpcije, pri čemu je 79% nitrata uklonjeno već nakon 5 minuta. Vrlo jednostavno se može regenerirati 0,1 M otopinom NaOH.

Ocjena rada u tijeku

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je ispitati mogućnost i učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode te realnih uzoraka otpadnih voda mesne i konditorske industrije primjenom modificiranih nusproizvoda prehrambene industrije.

Ispitivanja su obuhvatila sljedeće nusproizvode prehrambene industrije:

- ljuske sjemenki bundeve
- ljuske kakaovca
- ljuske sjemenki suncokreta

Učinkovitost adsorpcije nitrata na navedene materijale ispitana je u ovisnosti o sljedećim čimbenicima:

- početnoj masenoj koncentraciji nitrata,
- pH vrijednosti modelnih otopina nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda,
- masenoj koncentraciji adsorbensa,
- vremenu adsorpcije,
- temperaturi adsorpcije,
- vrsti adsorbensa,
- provedena su ispitivanja u koloni,
- SEM strukturna analiza,
- te su provedeni ekotoksikološki testovi pomoću račića *Daphnia Magna*.

Adsorpcijska svojstva svakog pojedinog prethodno navedenog adsorbensa te učinkovitost provedene adsorpcije nitrata ispitana su u ovisnosti o:

- određivanju parametara adsorpcijske ravnoteže pomoću tri različita modela adsorpcijskih izoterma
- određivanju parametara kinetike adsorpcije pomoću tri različita kinetička modela
- određivanju adsorpcijskih parametara s obzirom na različite čimbenike.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Otopine i kemikalije

U eksperimentalnom dijelu ovog rada korištene su kemikalije prikazane u **Tablici 1**:

<i>Kemikalija</i>	<i>Formula</i>	<i>Stupanj čistoće</i>	<i>Proizvođač</i>
kalijev nitrat	KNO ₃	p.a.	Alkaloid, Makedonija
sumporna kiselina konc. 96%	H ₂ SO ₄	p.a.	Carlo Erba Reagents, Italija
fosforna kiselina konc. 85%	H ₃ PO ₄	p.a.	Carlo Erba Reagents, Italija
2,6-dimetilfenol	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH	p.a.	Merck, Njemačka
ledena octena kiselina konc.	CH ₃ COOH	p.a.	J.T. Baker, Nizozemska
<i>N,N</i> -dimetilformamid		p.a.	GramMol, Hrvatska
epiklorohidrin		p.a.	Sigma Aldrich, Njemačka
Trietilamin		p.a.	Fisher Scientific, Ujedinjeno Kraljevstvo
Etilendiamin		p.a.	Sigma-Aldrich, SAD
natrijev klorid	NaCl	p.a.	Kemika d.d., Hrvatska
pufer otopina pH 7,00			Reagecon Diagnostics Ltd., Irska
pufer otopina pH 4,01			Reagecon Diagnostics Ltd., Irska
ekstrakt kvasca			Biolife, Italija
Tripton			Biolife, Italija
goveđi ekstrakt			Biolife, Italija
amonijev acetat	CH ₃ COONH ₄	p.a.	
amonijev klorid	NH ₄ Cl		Kemika d.d., Hrvatska
dikalcijev fosfat	K ₂ HPO ₄		Kemika d.d., Hrvatska
kalijev dihidrogen fosfat	KH ₂ PO ₄		Gram-mol d.o.o., Hrvatska
klacijev karbonat	CaCO ₃		Merck, Njemačka
magnezijev karbonat	MgCO ₃		Merck, Njemačka
željezov sulfat heptahidrat	FeSO ₄ ·7 H ₂ O		Merck, Njemačka

3.2.2. Instrumenti

U eksperimentalnom dijelu ovog rada korišteni su sljedeći uređaji:

- Termostatska tresilica Polytest 20, Bioblock Scientific
- Laboratorijski pH metar Seven Easy, Mettler Toledo
- Laboratorijski konduktometar Seven Easy, Mettler Toledo
- Laboratorijski mlin, IKA A11 basic, IKA
- Analitički vibrirajući uređaj za prosijavanje AS200, Retsch GmbH
- Magnetska termostatska miješalica, MR 3001, Heidolph
- Analitička vaga, AW 220 M, Shimadzu
- Spektrofotometar LI-285, Lasany
- Staklena kolona umutarnjeg promjera 13 mm i visine 15 cm
- Peristaltička pumpa Masterflex L/S 77200-62, Cole-Parmer, SAD
- Cary 630 FTIR, Agilent Technologies
- Visokorezolucijski pretražni elektronski mikroskop, JSM-7000F, JOEL

3.2.3. Priprava standardnih i modelnih otopina nitrata

Standardna otopina nitrata masene koncentracije od 1000 mg/L pripravljena je otapanjem 7,218 g kalijeva nitrata (Alkaloid, Makedonija) prethodno osušenog na 105° C u 1 L demineralizirane vode.

Razrjeđivanjem standardne otopine, pripravljene su modelne otopine masenih koncentracija 30, 50 i 100 mg/L s ciljem ispitivanja adsorpcijskih svojstava adsorbensa pri različitim početnim masenim koncentracijama.

Podešavanje pH vrijednosti praćeno je pomoću pH-metra Seven Easy (Mettler Toledo, Švicarska) koji ima mjerni raspon od 0 do 14 s mogućnošću određivanja 0,01 pH jedinice. pH metar je svakodnevno kalibriran s puferima 4,01 i 7,00 (Reagecon Diagnostics Ltd., Irska).

3.2.4. Priprava modelne otpadne vode

Modelna otpadna voda pripravljena je otapanjem nutritivno mineralnih sastojaka u demineraliziranoj vodi prema Kosjek i sur. (2007.). Upotrebene su sljedeće kemikalije: ekstrakt kvasca (130 mg/L), tripepton (130 mg/L), goveđi ekstrakt (130 mg/L), amonijev acetat (317 mg/L), amonijev klorid (40 mg/L), kalijev dihidrogenfosfat (8 mg/L), kalijev hidrogenfosfat (24 mg/L), kalcijev karbonat (100 mg/L), magnezijev karbonat (100 mg/L) natrijev klorid (40 mg/L) i željezov sulfat heptahidrat (5 mg/L).

Za dobivanje početne masene koncentracije nitrata od 10, 15, 30, 50, 100 i 200 mg/L, u pripravljenu modelnu otpadnu vodu dodavana je potrebna količina standardne otopine KNO₃ (1000 mg/L).

3.2.5. Otpadne vode mesne i konditorske industrije

Otpadne vode mesne i konditorske industrije uzorkovane su automatskim uzorkivačem tijekom 24 sata po 1 L. Tako prikupljeni kompozitni uzorci otpadne vode mesne i konditorske industrije čuvane su u PE bocama od 5 L u hladnjaku na 4 °C.

Za podešavanje potrebnih koncentracija nitrata u uzorcima otpadnih voda (10,15,30,50,100 i 200 mg/L) dodavana je potrebna količina standardne otopine KNO₃ (1000 mg/L) ili su uzorci razrijeđivani demineraliziranom vodom. Kemijski i fizikalni pokazatelji kakvoće otpadne vode mesne i konditorske industrije prikazani su **Tablicom 2**, a izgled otpadne vode navedenih industrija prikazni su **Slikom 6**.

Tablica 2 Usporedba kemijskih i fizikalnih pokazatelja kakvoće otpadne vode konditorske industrije i mliječne industrije

Pokazatelj	Konditorska industrija	Mesna industrija
KPK (mgO ₂ /L)	14488	1200
N _{ukupni} (mg/L)	83	48
N-NH ₄ (mg/L)	35	8
N-NO ₃ (mg/L)	50	65
N-NO ₂ (mg/L)	<0,002	0,45
P-PO ₄ (mg/L)	16	42
pH	5,7	9,4
Boja	žuto-smeđa	sivo-smeđa
Izgled	mutno	mutno



Slika 6 Uzorci otpadne vode mesne industrije (lijevo) i konditorske industrije (desno)

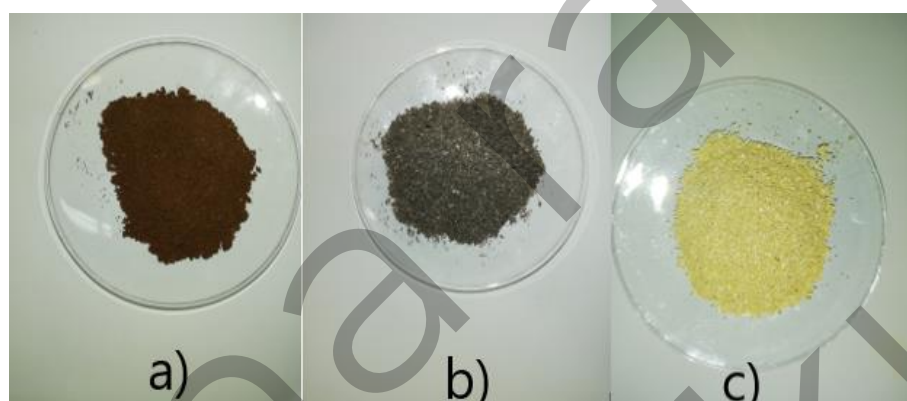
3.3. Modifikacija lignoceluloznih materijala

Uzorci lignoceluloznih materijala su za potrebe eksperimentalnog dijela rada samljeveni na laboratorijskom mlinu IKA A11 basic, a zatim su klasirani prosijavanjem na standardnoj seriji sita (Retsch GmbH).

Klasiranjem su dobivene frakcije od 50 - 500 μm , a odabrana je frakcija 315 μm za sva tri ispitivana uzorka (ljuske bundeve, ljuske kakaovca i ljuske suncokreta).

Materijali koji su ispitivani odabrani su jer su građeni od lignina, celuloze i hemiceluloze.

Tablica 3 prikazuje usporedbe kemijskog sastava ljuske sjemenke bundeve, ljuske kakaovca i ljuske sjemenke suncokreta (Evon i sur., 2007.; Lu i sur., 2018.; Saura-Calixto i sur., 1983.).



Slika 7 Uzorci za modifikaciju nakon mljevenja i klasiranja (a) ljuske kakaovca, (b) ljuske sjemenke suncokreta i (c) ljuske sjemenke bundeve

Tablica 3 Kemijski sastav ljuske sjemenki bundeve, ljuske kakaovca i ljuske sjemenki suncokreta

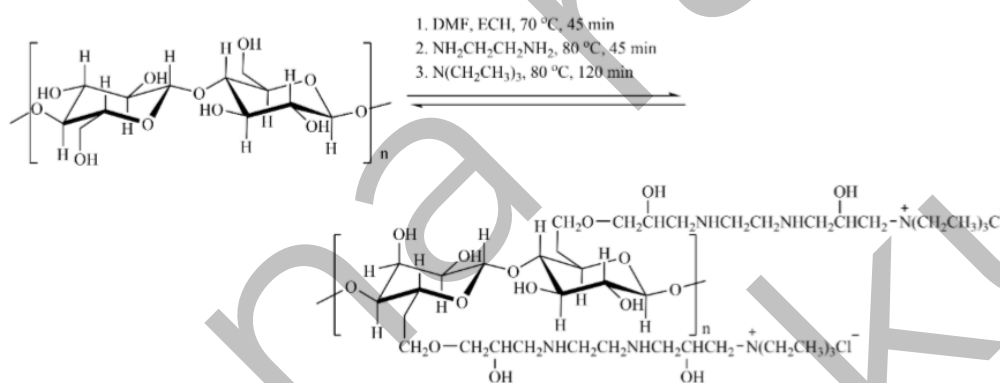
Strukturne komponente	Lignin	Hemiceluloza	Celuloza
	% suhe težine bez pepela i ekstraktibilnih tvari		
Ljuske bundeve	33.2	20.4	46.4
Ljuske kakaovca	28	12.8	26.1
Ljuske suncokreta	21,50	16.10	42.60

Kemijska modifikacija lignoceluloznih materijala provedena je prema Wang i sur. (2010.) i Keränen i sur. (2013.) na sljedeći način:

Odvagano je 2 g lignoceluloznog materijala (ljuske sjemenki bundeve, ljuske kakaovca ili ljuske sjemenki suncokreta) u trogrlu tikvicu spojenu na Liebigovo hladilo. Zatim je dodano 16 mL N,N-dimetilformamida (DMF) i 13 mL epiklorohidrina. Tikvica je potom uronjena u vodenu kupelj te je na magnetnoj miješalici uz neprestano miješanje ostavljena 45 minuta na 70 °C.

Potom je dodano 2,5 mL etilendiamina te se nastavilo s miješanjem sljedećih 45 minuta. Nakon toga, dodano je 13 mL trietilamina te je miješanje nastavljeno idućih 120 minuta na 70 °C. Finalni proizvod (modificirana lignoceluloza) isprana je s 1 L demineralizirane vode visoke čistoće (milli-Q, Merck) kako bi se isprao višak kemikalija. Zatim je materijal osušen na 105 °C tijekom 24 sata. Obzirom da je došlo do unakrsnog povezivanja funkcionalnih grupa s epiklorohidrinom, etilendiaminom i trietilaminom, iz 2 g polaznog materijala, dobilo se oko 11 g adsorbensa.

Tijekom ove modifikacije prvo dolazi do vezanja epiklorohidrina na šećernu komponentu, odnosno monosaharidne jedinice, a nakon toga se dodaje amin koji reakcijom s funkcionaliziranom celulozom prelazi u kvaternu amonijevu sol. Anion iz kvaterne amonijeve soli je kloridni ion (**Slika 8**).



Slika 8 Shematski prikaz sinteze modificirane lignoceluloze (Stjepanović i sur., 2019.)

3.4. Provedba adsorpcije nitrata na pripremljene adsorbense

Učinkovitost uklanjanja nitrata na navednim adsorbensima ispitana je kroz različite čimbenike koji utječu na adsorpciju nitrata poput početne masene koncentracije nitrata u modelnoj otopini nitrata, modelnoj otpadnoj vodi i realnim uzorcima otpadnih voda mesne i konditorske industrije, pH vrijednosti, masene koncentracije modelne otopine, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda mesne i konditorske industrije, temperature i vremena adsorpcije. Ispitivanje adsorpcijskih svojstava navedenih adsorbensa provedeno je na način da se u plastične kivete dodalo 50 mL modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode, uzorak (suspenzija) otpadne vode mesne industrije ili uzorak (suspenzija) otpadne vode konditorske industrije. Nakon toga, dodana je određena masa adsorbensa te je postupak proveden u termostatskoj tresilici (**Slika 9**) sa 130 protresanja u minuti kroz određeno vrijeme i pri zadanoj temperaturi. Nakon provedene adsorpcije, uzorci su profiltrirani na grubom filter papiru te je određena koncentracija nitrata nakon adsorpcije. Pokusi su odrađeni u dvije paralele.

Adsorpcijski kapacitet upotrijebljenog adsorbensa izračunat je iz razlike početne i ravnotežne masene koncentracije nitrata prema sljedećoj jednadžbi:

$$q_e = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e)}{m} \cdot V \quad (20)$$

gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

γ_0 – početna masena koncentracija nitrata (mg/L)

γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata (mg/L)

V – volumen modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode ili realnih uzoraka otpadnih voda (L)

m – masa adsorbensa (g)

Učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode ili realnih uzoraka otpadnih voda na adsorbens izračunat je iz sljedeće jednadžbe:

$$R = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e)}{\gamma_0} \cdot 100 \quad (21)$$

gdje je:

R – udio uklonjenih nitrata (%)

γ_0 – početna masena koncentracija nitrata (mg/L)

γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata (mg/L)



Slika 9 Termostatska tresilica Polytect 20 (Bioblock Scientific)

3.4.1. Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na adsorpciju nitrata

Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na adsorpciju nitrata provedena je s 1, 2, 4, 6, 8 i 10 g/L pojedinog adsorbensa. Ispitivanje je provedeno kroz 120 minuta uz 130 protresanja u minuti na temperaturama 25, 35 i 45 °C, a pH uzoraka vode bio je izvoran za svaki uzorak vode, odnosno nije podešavan.

3.4.2. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata

Kinetika adsorpcije ispitana je s početnom masenom koncentracijom nitrata od 30 mg/L u modelnoj otopini nitrata, modelnoj otpadnoj vodi, otpadnoj vodi konditorske i mliječne industrije. Masena koncentracija adsorbensa iznosila je 4 g/L. Temperature su podešavane na 25, 35 i 45 °C. Ispitivanje se provelo u sljedećim vremenskim intervalima: 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 240, 360 i 1440 minuta uz 130 protresanja u minuti. Dobiveni podaci obrađeni su kinetičkim modelima: model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda, i model međučestične difuzije.

3.4.3. Utjecaj temperature na adsorpciju nitrata

Utjecaj temperature na vezanje nitrata svih prethodno navedenih čimbenika provedena je na tri različite temperature 25, 35 i 45 °C pomoću termostatske tresilice Polytest 20 uz 130 protresanja u minuti.

3.4.4. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju

Adsorpcija nitrata na adsorbense provedena je pri početnim masenim koncentracijama nitrata od 10, 30, 50, 100, 200 i 300 mg/L. Učinak početnih masenih koncentracija nitrata ispitan je pri temperaturama 25, 35 i 45 °C tijekom 120 minuta uz 130 protresanja u minuti. pH vrijednost uzoraka vode nije podešavana. Masena koncentracija svakog pojedinog adsorbensa iznosila je 4 g/L.

3.4.5. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata

Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode, otpadne vode mesne i konditorske industrije na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve, ljuske kakaovca i ljuske sjemenki suncokreta ispitan je u rasponu vrijednosti pH od 2 do 10. pH vrijednost je podešavana pomoću 0,1 mol/L otopine NaOH i 0,1 mol/L otopine HCl. Ispitivanje je provedeno na temperaturama 25, 35 i 45 °C tijekom 120 min uz 130 protresanja u minuti, pri čemu je masena koncentracija adsorbensa iznosila 4 g/L.

3.5. Analitičke metode

3.5.1. Određivanje koncentracije nitrata

Koncentracija nitrata (NO_3^-) je određivana spektrofotometrijskom metodom ISO 7890-1:1998 (HZN, 1998). Metoda se temelji na reakciji nitrata s 2,6-dimetilfenolom u prisutnosti sumporne i fosforne kiseline pri čemu nastaju 4-nitro-2,6-dimetilfenol. Reakcija se odvija u roku od 5 min. Vrijednost apsorbancije očitava se pri 324 nm, a koncentracija nitrata izražava se u mg/L.

Postupak:

2,6-dimetilfenol otopina

Otopi se 1,2 g 2,6-dimetilfenola ($(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$) u 1000 mL ledene octene kiseline (CH_3COOH) $\rho = 1.05 \text{ g/mL}$.

Mješavina kiseline

Oprezno je pomiješano 500 mL sumporne kiseline (H_2SO_4) ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$) s 500 mL orto-fosforne kiseline (H_3PO_4) ($\rho = 1,69 \text{ g/mL}$).

U tikvicu je pipetirano 15 mL mješavine kiseline, a zatim dodano 2 mL uzorka ili priređenog razrjeđenja i 2 mL 2,6-dimetilfenolne otopine te dobro promiješano. Nakon 30 minuta očitana je apsorbancija na 324 nm u kivetama od 10 mm.

3.5.2. Mjerenje pH vrijednosti

Koncentracija vodikovih iona, odnosno pH, određuju se mjerenjem elektromotorne sile u članku koji sadrži indikatorsku elektrodu (elektroda koja reagira na vodikove ione, staklena elektroda), koja se stavlja u ispitivani uzorak, i referentnu elektrodu. Kontakt između ispitivane i referentne elektrode postiže se spajanjem tekućina koje su sastavni dio referentne elektrode. Razlika od jedne pH jedinice stvara potencijalnu promjenu od 58,16 mV na 20 °C ili 59,16 mV na 25 °C. Elektromotorna sila mjeri se pH-metrom, odnosno voltmetrom visokog otpora podešenim na pH vrijednost (Kuleš i Habuda-Stanić, 2000.).

pH vrijednost određena je upotrebom mjerača pH-vrijednosti Seven Easy (Mettler Toledo) metodom HRN ISO 10523:1998. pH-metar Seven easy ima mjerni raspon pH-vrijednosti od 0 do 14, sa mogućnošću određivanja od 0,01 pH jedinice²¹¹. pH-metar je svakodnevno kalibriran, prije početka mjerenja, puferima pH 4,00 i pH 7,00 (Reagecon, Irska).

3.5.3. Određivanje morfoloških i strukturnih značajki – SEM analiza

Površinska morfologija i strukturne značajke svih ispitivanih adsorbenasa - nemodificiranih uzoraka ljuske sjemenki bundeve, ljuski kakaovca i ljuski sjemenki suncokreta te njihov modificirani oblik, snimljen je visokorezolucijskim pretražnim elektronskim mikroskopom s emisijom polja elektrona JOEL JSM-7000F (Jeol, Japan) (**Slika 10**).

Za SEM analizu potrebna je vrlo mala količina uzoraka (nekoliko mg). Tanki sloj uzorka fiksiran je na električki vodljivu, dvostruko ljepljivu ugljikovu (grafitnu) traku koja je s druge strane fiksirana na metalni nosač (Zn-Cu slitina) promjera 1 cm². Nosač s uzorkom je zatim učvršćen u odgovarajući držač kojim se unosi u komoru za uzorke mikroskopa. Vakuum u komori za uzorke iznosi 10⁻⁵ Pa pa je bitno da su uzorci stabilni u vakuumu. Budući da se analiza izvodi pod elektronskim snopom potrebno je da je ispitivani materijal električki vodljiv. Ukoliko su uzorci električki nevodljivi pri snimanju dolazi do nagomilavanja električnog naboja na površini uzorka (električnog izbijanja) zbog čega se smanjuje kvaliteta SEM slike. Uzorci se obično naparavaju sa zlatom ili ugljikom. FE SEM 7000 F ima mogućnost snimanja uzoraka pri vrlo

niskim naponima ubrzanja elektrona, od svega nekoliko stotina volti do 20 kV. Slabo električki vodljivi uzorci snimaju se pri niskim naponima te se na taj način minimiziraju efekti električnog izbijanja i nije potrebno naparavati uzorke s vodljivim slojem zlata ili ugljika što je bio slučaj s lignoceluloznim materijalima ljuski sjemenki bundeve, ljuski kakaovca i ljuski sjemenki suncokreta te njihovim modificiranim oblicima.



Slika 10 Pretražni elektronski mikroskop JOEL JSM-7000F

3.5.3. Ispitivanja adsorpcije nitrata u koloni

Ispitivanja adsorbenasa u koloni provedena su u staklenoj koloni unutarnjeg promjera 13 mm i duljine 20 cm (**Slika 11**). Korišteno je po 1 g od svakog adsorbensa, a ispitivanja su provedena kroz tri ciklusa sorpcije i desorpcije. U svakom ciklusu propušteno je po 2 L uzorka vode (modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode te realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije) početnih koncentracija nitrata od 30 mg/L. Nakon svakog ciklusa, adsorbens je regeneriran s 200 mL 0,1 M NaCl, a zatim ispran s 500 mL destilirane vode. Kako bi se osigurali kontinuirani uvjeti protoka, koristila se peristaltička pumpa Masterflex L/S 77200-62 (Cole-Parmer, SAD), a protoci su bili podešeni na 10 mL/min kako za adsorpciju, tako i za desorpciju. Efluenti su se prikupljali u frakcijama od po 250 mL te je u njima određena koncentracija nitrata kako je opisano u poglavlju 3.2.6. te završna pH vrijednost.

Kapacitet zasićenja računat je na sljedeći način:

$$q_s = \frac{\gamma_0 V_0 - \sum \gamma_n V_n}{m} \quad (22)$$

gdje je:

γ_0 – početna koncentracija nitrata u uzorku (mg/L)

V_0 – početni volumen uzorka (L)

γ_n – koncentracija nitrata u frakciji n (mg/L)

V_n – volumen frakcije n

m – masa adsorbensa (g).



Slika 11 Prikaz (a) sustava za ispitivanje adsorpcije nitrata u koloni i (b) kolona napunjena adsorbensom

3.5.4. Određivanje akutne toksičnosti uzoraka – određivanje imobilizacije slatkovodnog račića *Daphnia magna*

Provedeno je ekotoksikološko testiranje uzoraka ne modificiranih i modificiranih ljuski sjemenki bundeve, ljuski kakakovca i ljuski sjemenki suncokreta te pripadajućih abiotičkih kontrola s ciljem određivanja akutne toksičnosti na modelni organizam slatkovodni račić *Daphnia magna*. Test uključuje određivanje imobilizacije račića nakon izlaganja uzorku u trajanju od 24 ili 48 sati pri uvjetima preciziranim standardnom metodom HRN EN ISO 6341:2013. Po 2 g uzorka ljuski sjemenki bundeve, ljuski kakakovca i ljuski sjemenki suncokreta, biotičke i abiotičke kontrole dodano je u Erlenmeyerove tikvice te je izmiješano sa 100 cm³ destilirane vode. Tikvice su zatim postavljene na tresilicu (brzina miješanja $v = 150$ okr min⁻¹) te su miješane kroz 24 h. Nakon toga uzorak je profiltriran i centrifugiran kroz 10 min na 3500 okr min⁻¹ (Ruiz-Hidalgo i sur., 2014). Tako dobiveni filtrat dalje je korišten za određivanje akutne toksičnosti na slatkovodni račić *Daphnia magna*. Razrijeđenja za 1 % i 0,5 % otopine su priređene s vodom za razrijeđenje. Potreban pH za preživljavanje organizama je u rasponu od 6 do 9, te je stoga bilo potrebno podesiti pH vrijednost 2 % - tne otopine (uzoraka) za testiranje s 1 moldm⁻³ NaOH.

Ocjena rada u tijeku

4. REZULTATI

4.1. ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANE LJUSKE SJEMENKE BUNDEVE

4.1.1. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske sjemenke bundeve

Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda mesne i konditorske industrije na modificirane ljuske sjemenki bundeve, ispitana je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.7.4., a dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 4 – 7**.

Tablica 4 Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata

($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

T/(°C)	γ_o /(mg/L)	γ_e /(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_o	q_e /(mg/g)	pH _{početni}	pH _{završni}
25	11,14	2,59	76,75	0,23	1,07	5,90	5,70
	16,18	3,36	79,21	0,21	1,60	5,91	5,39
	29,45	6,03	79,54	0,20	2,93	5,88	5,39
	51,47	25,96	49,57	0,50	3,19	5,85	5,47
	102,22	64,22	37,18	0,63	4,75	5,80	5,54
	199,14	97,29	51,15	0,49	12,73	5,90	5,86
35	11,14	3,13	71,90	0,28	1,00	5,85	5,63
	16,18	3,47	78,54	0,21	1,59	5,75	5,44
	29,45	8,77	70,23	0,30	2,59	5,70	5,55
	51,47	25,45	50,56	0,49	3,25	5,70	5,58
	102,22	52,70	48,44	0,52	6,19	5,80	5,65
	199,14	86,41	56,61	0,43	14,09	5,95	5,90
45	11,14	2,28	79,52	0,20	1,11	5,95	5,51
	16,18	3,18	80,36	0,20	1,63	5,90	5,31
	29,45	8,62	70,72	0,29	2,60	5,88	5,35
	51,47	23,87	53,63	0,46	3,45	5,75	5,28
	102,22	50,15	50,94	0,49	6,51	5,70	5,64
	199,14	77,32	61,17	0,39	15,23	5,80	5,77

Tablica 5 Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske sjemenki bundeve ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata

($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	10,25	2,25	78,07	0,22	1,00	5,77	5,82
	14,89	4,83	67,54	0,32	1,26	5,30	6,19
	29,85	6,78	77,29	0,23	2,88	5,40	6,25
	49,55	14,04	71,67	0,28	4,44	5,50	5,87
	102,15	66,83	34,58	0,65	4,41	5,60	6,22
	202,28	105,29	47,95	0,52	12,12	5,80	6,44
35	10,25	3,12	69,51	0,30	0,89	5,70	6,03
	14,89	3,39	77,24	0,23	1,44	5,50	6,14
	29,85	5,25	82,42	0,18	3,08	5,40	6,01
	49,55	12,10	77,96	0,24	4,83	5,50	6,08
	102,15	32,71	67,98	0,32	8,68	5,40	6,33
	202,28	86,25	57,58	0,43	14,56	5,80	6,42
45	10,25	2,12	79,30	0,21	1,02	5,77	5,07
	14,89	2,87	80,74	0,19	1,50	5,20	5,09
	29,85	3,82	87,19	0,13	3,25	5,35	5,65
	49,55	11,12	77,55	0,22	4,80	5,60	4,97
	102,15	54,12	47,01	0,53	6,00	5,70	5,80
	202,28	100,92	50,11	0,50	12,67	5,70	5,91

Tablica 6 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuške sjemenki bundeve ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata

($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	11,25	2,66	76,36	0,24	1,07	5,77	6,48
	16,12	3,46	78,53	0,21	1,58	5,30	6,58
	27,30	6,22	70,26	0,23	2,97	5,40	6,57
	51,88	26,13	49,64	0,50	3,22	5,50	6,47
	101,11	62,29	38,39	0,62	4,85	5,60	6,71
	201,48	94,30	53,20	0,47	13,40	5,80	6,60
35	11,25	3,87	65,60	0,34	0,92	5,70	6,74
	16,12	4,92	69,46	0,31	1,40	5,50	6,64
	27,30	6,49	69,38	0,24	2,94	5,40	6,63
	51,88	22,96	55,75	0,44	3,62	5,50	6,60
	101,11	65,98	34,75	0,65	4,39	5,40	6,70
	201,48	102,41	49,17	0,51	12,38	5,80	6,79
45	11,25	4,29	61,89	0,38	0,87	5,77	6,68
	16,12	5,34	66,87	0,33	1,35	5,20	6,37
	27,30	6,73	68,57	0,25	2,91	5,35	6,24
	51,88	25,24	51,36	0,49	3,33	5,60	5,98
	101,11	60,24	40,42	0,60	5,11	5,70	6,42
	201,48	102,08	49,34	0,51	12,43	5,70	6,48

Tablica 7 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske sjemenke bundeve ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	12,05	8,79	27,06	0,73	0,41	5,77	6,88
	17,39	11,22	35,46	0,65	0,77	5,30	6,79
	37,21	14,29	61,59	0,38	2,86	5,40	6,83
	57,18	33,11	42,10	0,58	3,01	5,50	6,91
	107,11	67,84	36,66	0,63	4,91	5,60	6,70
	206,02	105,61	48,74	0,51	12,55	5,80	6,81
35	12,05	9,28	22,95	0,77	0,35	5,70	6,49
	17,39	14,86	14,54	0,85	0,32	5,50	6,47
	37,21	13,25	64,40	0,36	3,00	5,40	6,44
	57,18	22,54	60,58	0,39	4,33	5,50	6,50
	107,11	62,52	41,63	0,58	5,57	5,40	6,64
	206,02	105,44	48,82	0,51	12,57	5,80	6,62
45	12,05	9,39	22,09	0,78	0,33	5,77	6,24
	17,39	9,83	43,45	0,57	0,94	5,20	6,16
	37,21	12,25	67,08	0,33	3,12	5,35	6,28
	57,18	25,89	54,73	0,45	3,91	5,60	6,36
	107,11	55,12	48,54	0,51	6,50	5,70	6,44
	206,02	105,51	48,79	0,51	12,56	5,70	6,61

4.1.2. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve

U ovom dijelu rada prikazani su rezultati utjecaja vremena adsorpcije na učinak uklanjanja nitrata na modificirane ljuske sjemenke bundeve iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije (Tablice 8– 11).

Tablica 8 Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,44, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	2	8,71	70,43	0,30	2,59	5,2
	5	7,99	72,88	0,27	2,68	5,03
	10	9,69	67,09	0,33	2,47	5,39
	15	9,39	68,12	0,32	2,51	5,12
	20	6,57	77,70	0,22	2,86	5,57
	30	6,21	78,93	0,21	2,91	4,68
	60	6,44	78,13	0,22	2,88	5,65
	120	6,03	79,54	0,20	2,93	5,34
	240	5,98	79,71	0,20	2,93	4,42
	360	5,27	82,11	0,18	3,02	5,24
	1440	2,82	90,42	0,10	3,33	5,71
35	2	10,23	65,27	0,35	2,40	5,44
	5	9,56	67,55	0,32	2,49	5,41
	10	8,46	71,28	0,29	2,62	5,51
	15	10,73	63,57	0,36	2,34	5,7
	20	10,30	65,04	0,35	2,39	5,39
	30	6,07	79,39	0,21	2,92	5,52
	60	6,51	77,90	0,22	2,87	5,03
	120	7,48	74,61	0,25	2,75	4,58
	240	7,33	75,12	0,25	2,77	5,41
	360	6,62	77,53	0,22	2,85	5,47
	1440	1,92	93,47	0,07	3,44	5,31
45	2	12,04	59,10	0,41	2,18	4,82
	5	11,89	59,63	0,40	2,20	4,89
	10	6,81	76,88	0,23	2,83	4,79
	15	9,46	67,87	0,32	2,50	5,35
	20	9,00	69,43	0,31	2,56	5,14
	30	6,35	78,45	0,22	2,89	5,06
	60	6,93	76,45	0,24	2,81	5,39
	120	6,41	78,25	0,22	2,88	5,16
	240	6,31	78,57	0,21	2,89	5,12
	360	6,70	77,26	0,23	2,84	4,18
	1440	6,22	78,88	0,21	2,90	4,93

Tablica 9 Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske sjemenke bundeve ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 29,54$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 7,2, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	2	7,89	73,56	0,26	2,74	6,12
	5	9,88	66,89	0,33	2,50	6,13
	10	13,62	54,38	0,46	2,03	6,40
	15	11,98	59,86	0,40	2,23	6,43
	20	10,72	64,07	0,36	2,39	6,33
	30	9,04	69,71	0,30	2,60	6,15
	60	8,57	71,29	0,29	2,66	6,05
	120	5,70	80,91	0,19	3,02	5,70
	240	6,88	76,95	0,23	2,87	5,71
	360	6,35	78,72	0,21	2,94	5,60
1440	2,44	91,83	0,08	3,43	6,23	
35	2	8,83	70,43	0,30	2,63	5,87
	5	9,13	69,41	0,31	2,59	6,08
	10	8,88	70,25	0,30	2,62	6,29
	15	10,74	64,02	0,36	2,39	6,47
	20	6,31	78,85	0,21	2,94	5,19
	30	6,88	76,94	0,23	2,87	6,37
	60	8,14	72,74	0,27	2,71	5,79
	120	3,03	89,84	0,10	3,35	5,64
	240	5,76	80,70	0,19	3,01	5,24
	360	7,80	73,88	0,26	2,76	6,35
1440	9,77	67,25	0,33	2,51	6,33	
45	2	5,78	80,64	0,19	3,01	6,39
	5	9,00	69,83	0,30	2,61	6,23
	10	10,56	64,61	0,35	2,41	6,43
	15	8,78	70,59	0,29	2,63	3,48
	20	11,98	59,85	0,40	2,23	6,32
	30	11,73	60,69	0,39	2,26	6,29
	60	4,85	83,75	0,16	3,12	5,66
	120	8,93	70,07	0,30	2,61	5,05
	240	7,50	74,88	0,25	2,79	5,85
	360	7,80	73,88	0,26	2,76	5,48
1440	2,21	92,60	0,07	3,46	5,57	

Tablica 10 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske sjemenke bundeve ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 29,17$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,5, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	2	17,53	35,77	0,64	1,22	5,80
	5	17,30	36,65	0,63	1,25	5,66
	10	8,13	70,22	0,30	2,40	5,81
	15	12,05	55,84	0,44	1,91	5,84
	20	9,19	66,32	0,34	2,26	5,85
	30	12,24	55,18	0,45	1,88	5,80
	60	12,59	53,90	0,46	1,84	5,65
	120	7,81	71,40	0,29	2,44	5,70
	240	17,41	36,24	0,64	1,24	5,86
	360	13,71	49,78	0,50	1,70	5,93
1440	15,80	42,13	0,58	1,44	5,68	
35	2	17,57	35,63	0,64	1,22	5,65
	5	17,07	37,48	0,63	1,28	5,65
	10	6,21	77,25	0,23	2,64	5,79
	15	8,25	69,78	0,30	2,38	5,79
	20	12,85	52,93	0,47	1,81	5,80
	30	10,29	62,32	0,38	2,13	5,86
	60	14,65	46,35	0,54	1,58	5,76
	120	8,54	68,71	0,31	2,34	5,64
	240	15,80	42,12	0,58	1,44	5,76
	360	15,77	42,22	0,58	1,44	5,79
1440	10,28	62,36	0,38	2,13	5,73	
45	2	17,67	35,26	0,65	1,20	5,67
	5	17,60	35,54	0,64	1,21	5,70
	10	5,09	81,34	0,19	2,78	5,74
	15	7,89	71,10	0,29	2,43	5,72
	20	16,56	39,32	0,61	1,34	5,71
	30	8,43	69,11	0,31	2,36	5,82
	60	17,53	35,79	0,64	1,22	5,70
	120	8,54	68,71	0,31	2,34	5,05
	240	16,58	39,28	0,61	1,34	5,49
	360	14,68	46,22	0,54	1,58	5,40
1440	11,94	56,26	0,44	1,92	5,35	

Tablica 11 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske sjemenke bundeve ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 36,21$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,3 $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	2	35,19	2,81	0,97	0,13	6,92
	5	30,19	16,63	0,83	0,75	6,93
	10	29,41	18,78	0,81	0,85	7,01
	15	28,84	20,34	0,80	0,92	7,02
	20	27,87	23,02	0,77	1,04	7,03
	30	27,53	23,98	0,76	1,09	6,98
	60	23,50	35,09	0,65	1,59	6,33
	120	23,06	36,33	0,64	1,64	7,06
	240	22,74	37,21	0,63	1,68	6,87
	360	24,75	31,64	0,68	1,43	6,90
1440	2,59	92,86	0,07	4,20	6,92	
35	2	32,59	9,99	0,90	0,45	6,88
	5	31,21	13,81	0,86	0,63	6,78
	10	28,51	21,27	0,79	0,96	6,89
	15	27,14	25,06	0,75	1,13	6,75
	20	34,78	3,94	0,96	0,18	7,17
	30	28,17	22,22	0,78	1,01	6,85
	60	26,75	26,11	0,74	1,18	6,61
	120	16,08	55,60	0,44	2,52	6,87
	240	13,66	62,29	0,38	2,82	6,67
	360	27,46	24,16	0,76	1,09	6,96
1440	2,40	93,37	0,07	4,23	6,91	
45	2	32,43	10,43	0,90	0,47	6,82
	5	30,26	16,43	0,84	0,74	6,87
	10	27,89	22,99	0,77	1,04	5,74
	15	24,78	31,56	0,68	1,43	6,93
	20	30,14	16,77	0,83	0,76	6,74
	30	28,89	20,22	0,80	0,92	6,72
	60	14,12	61,02	0,39	2,76	6,68
	120	13,01	64,08	0,36	2,90	6,66
	240	11,71	67,67	0,32	3,06	6,84
	360	29,10	19,65	0,80	0,89	6,53
1440	3,25	91,03	0,09	4,12	6,94	

4.1.3. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske sjemenke bundeve

Dobiveni eksperimentalni podaci o utjecaju pH vrijednosti modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije na modificirane ljuske sjemenki bundeve prikazani su u **Tablicama 12 – 15**.

Tablica 12 Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane ljuske sjemenke bundeve ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$y_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	Y_e/Y_0	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	2	11,75	60,09	0,40	2,21	2,22
	4	6,15	79,13	0,21	2,91	4,84
	6	5,25	82,17	0,18	3,02	5,36
	7	6,10	79,29	0,21	2,92	5,63
	8	6,34	78,47	0,22	2,89	5,84
	10	5,66	80,78	0,19	2,97	6,46
35	2	9,67	67,15	0,33	2,47	2,27
	4	8,71	70,43	0,30	2,59	4,89
	6	7,59	74,24	0,26	2,73	5,4
	7	8,16	72,28	0,28	2,66	5,31
	8	9,24	68,63	0,31	2,53	5,83
	10	9,48	67,83	0,32	2,50	6,08
45	2	9,53	67,63	0,32	2,49	2,16
	4	6,77	77,01	0,23	2,83	4,34
	6	5,89	79,99	0,20	2,94	4,99
	7	7,70	73,85	0,26	2,72	5,28
	8	8,24	72,02	0,28	2,65	5,06
	10	8,39	71,52	0,28	2,63	4,05

Tablica 13 Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske sjemenke bundeve ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	Y_e/Y_o	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	2	5,20	82,58	0,17	3,08	2,25
	4	5,17	82,69	0,17	3,09	4,73
	6	10,86	63,60	0,36	2,37	5,46
	7	8,04	73,05	0,27	2,73	6,01
	8	6,84	77,08	0,23	2,88	6,15
	10	9,76	67,30	0,33	2,51	6,55
35	2	5,19	82,62	0,17	3,08	2,21
	4	4,88	83,64	0,16	3,12	4,87
	6	8,46	71,67	0,28	2,67	5,3
	7	4,63	84,49	0,16	3,15	5,89
	8	6,83	77,13	0,23	2,88	5,95
	10	9,65	67,69	0,32	2,53	6,61
45	2	8,36	72,00	0,28	2,69	2,2
	4	5,75	80,73	0,19	3,01	4,8
	6	9,06	69,64	0,30	2,60	4,94
	7	7,99	73,24	0,27	2,73	5,27
	8	8,05	73,03	0,27	2,73	5,63
	10	8,13	72,75	0,27	2,71	4,9

Tablica 14 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske sjemenke bundeve ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	Y_e/Y_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	2	9,62	64,75	0,35	2,21	2,16
	4	10,65	61,00	0,39	2,08	4,26
	6	10,12	62,92	0,37	2,15	6,2
	7	5,35	80,39	0,20	2,74	6,7
	8	9,72	64,40	0,36	2,20	6,9
	10	10,58	61,24	0,39	2,09	7,76
35	2	2,59	90,52	0,09	3,09	2,19
	4	4,52	83,45	0,17	2,85	4,35
	6	6,62	75,75	0,24	2,58	6,18
	7	11,93	56,28	0,44	1,92	6,49
	8	6,55	76,00	0,24	2,59	7,03
	10	6,62	75,77	0,24	2,59	7,32
45	2	4,42	83,80	0,16	2,86	2,08
	4	3,83	85,99	0,14	2,93	4,8
	6	4,34	84,10	0,16	2,87	5,35
	7	4,65	82,98	0,17	2,83	6,1
	8	4,48	83,60	0,16	2,85	6,25
	10	7,33	73,14	0,27	2,50	6,63

Tablica 15 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske sjemenke bundeve ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	2	14,40	60,24	0,40	2,73	2,48
	4	21,53	40,53	0,59	1,83	4,6
	6	11,63	67,87	0,32	3,07	6,38
	7	8,85	75,56	0,24	3,42	7,09
	8	15,12	58,25	0,42	2,64	7,29
	10	16,31	54,97	0,45	2,49	8,56
35	2	20,11	44,46	0,56	2,01	2,64
	4	27,36	24,44	0,76	1,11	4,58
	6	28,28	21,89	0,78	0,99	6,21
	7	17,06	52,88	0,47	2,39	6,82
	8	25,44	29,75	0,70	1,35	7,02
	10	20,35	43,80	0,56	1,98	7,72
45	2	20,80	42,54	0,57	1,93	2,57
	4	23,86	34,11	0,66	1,54	4,59
	6	26,01	28,16	0,72	1,27	6,1
	7	27,49	24,07	0,76	1,09	6,53
	8	26,74	26,15	0,74	1,18	6,77
	10	27,95	22,82	0,77	1,03	7,89

4.1.4. Utjecaj masene koncentracije modificirane ljuske sjemenke bundeve na adsorpciju nitrata

Utjecaj različitih koncentracija modificirane ljuske sjemenke bundeve na adsorpciju nitrata iz modelnih otopina nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije prikazan je u **Tablicama 16 – 19**.

Tablica 16 Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane ljuske sjemenke bundeve ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,45$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 5,9, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$Y_{ad}/(\text{mg/L})$	$Y_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	Y_e/Y_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	1	11,79	59,97	0,40	2,21	5,61
	2	7,01	76,21	0,24	2,81	5,54
	4	4,90	83,35	0,17	3,07	5,51
	6	3,20	89,14	0,11	3,28	5,48
	8	2,98	89,87	0,10	3,31	5,56
	10	2,46	91,66	0,08	3,37	5,59
35	1	7,51	74,51	0,25	2,74	5,83
	2	5,05	82,85	0,17	3,05	5,68
	4	2,29	92,21	0,08	3,39	5,7
	6	1,66	94,37	0,06	3,47	5,73
	8	1,38	95,32	0,05	3,51	5,7
	10	1,07	96,37	0,04	3,55	5,69
45	1	15,74	46,57	0,53	1,71	5,61
	2	10,58	64,06	0,36	2,36	5,54
	4	8,58	70,86	0,29	2,61	5,51
	6	5,43	81,56	0,18	3,00	5,48
	8	5,79	80,33	0,20	2,96	5,56
	10	5,11	82,66	0,17	3,04	5,59

Tablica 17 Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske sjemenke bundeve ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,85 \text{ mg/L}$, $V_{uz} = 50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 6,3$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$Y_{ad}/(\text{mg/L})$	$Y_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	Y_e/Y_0	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	1	13,69	54,15	0,46	2,02	5,82
	2	11,74	60,66	0,39	2,26	6,29
	4	10,58	64,56	0,35	2,41	5,85
	6	7,85	73,69	0,26	2,75	5,71
	8	6,88	76,97	0,23	2,87	5,66
	10	6,04	79,77	0,20	2,98	5,6
35	1	14,59	51,11	0,49	1,91	6,35
	2	13,24	55,64	0,44	2,08	6,21
	4	9,59	67,86	0,32	2,53	5,74
	6	7,16	76,02	0,24	2,84	5,4
	8	6,53	78,13	0,22	2,92	5,96
	10	5,87	80,33	0,20	3,00	5,93
45	1	17,46	41,50	0,58	1,55	5,89
	2	13,08	56,19	0,44	2,10	5,44
	4	9,00	69,86	0,30	2,61	5,3
	6	7,15	76,06	0,24	2,84	5,56
	8	5,77	80,66	0,19	3,01	5,33
	10	4,79	83,96	0,16	3,13	5,15

Tablica 18 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske sjemenke bundeve ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 27,30$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,5, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

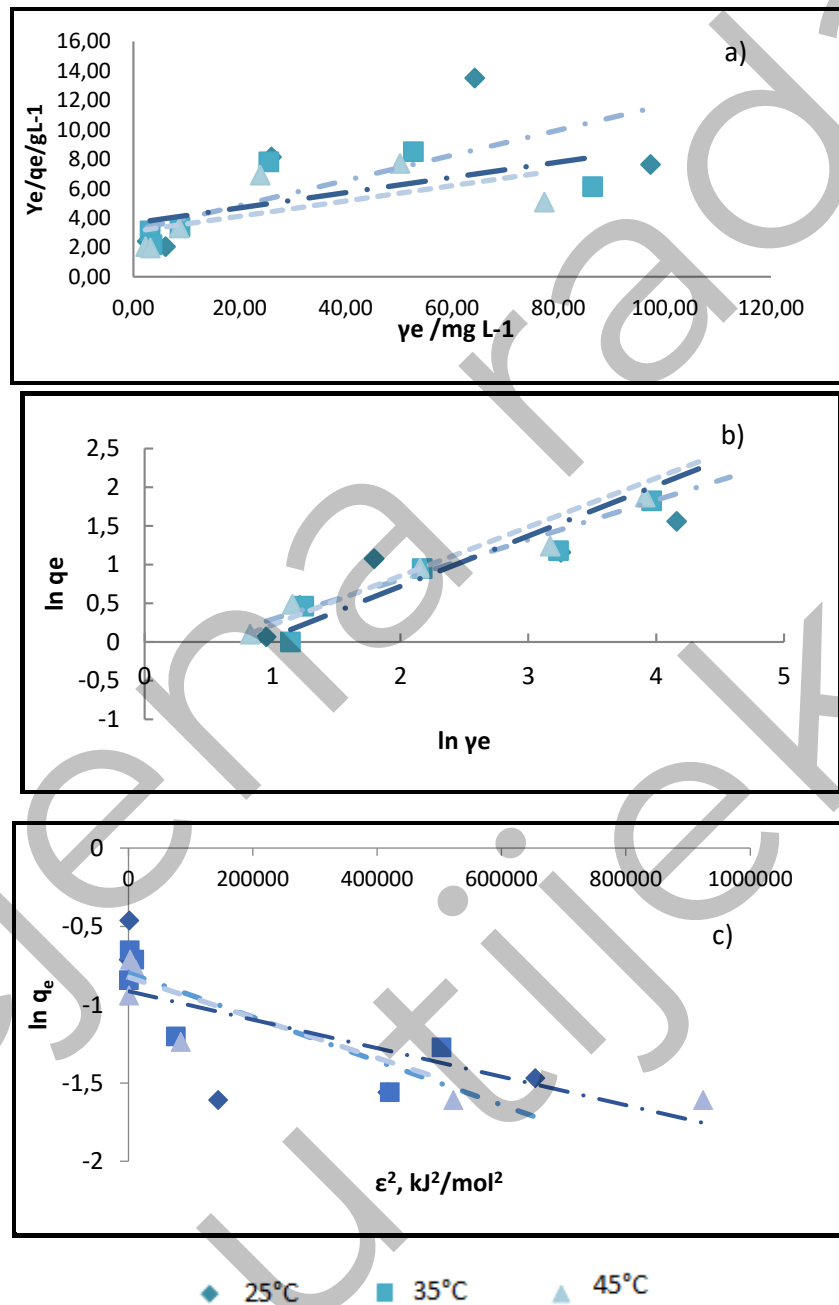
$T/(^{\circ}\text{C})$	$Y_{ad}/(\text{mg/L})$	$Y_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	Y_e/Y_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	1	9,11	66,65	0,33	2,27	6,83
	2	8,49	68,90	0,31	2,35	7,23
	4	7,81	71,40	0,29	2,44	7,05
	6	7,61	72,12	0,28	2,46	7,06
	8	6,83	75,00	0,25	2,56	7
	10	5,56	79,62	0,20	2,72	6,91
35	1	9,34	65,79	0,34	2,24	6,86
	2	9,11	66,62	0,33	2,27	6,81
	4	8,54	68,71	0,31	2,34	6,58
	6	7,43	72,77	0,27	2,48	6,45
	8	7,39	72,94	0,27	2,49	6,25
	10	5,92	78,30	0,22	2,67	6,2
45	1	10,35	62,07	0,38	2,12	6,84
	2	9,87	63,86	0,36	2,18	6,7
	4	9,33	65,83	0,34	2,25	6,31
	6	7,98	70,76	0,29	2,41	5,96
	8	6,82	75,01	0,25	2,56	5,94
	10	5,51	79,82	0,20	2,72	5,81

Tablica 19 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske sjemenke bundeve ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 36,21$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 7,5, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$Y_{ad}/(\text{mg/L})$	$Y_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	Y_e/Y_0	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{završni}$
25	1	35,31	2,49	0,98	0,11	7,01
	2	34,93	3,53	0,96	0,16	6,96
	4	34,49	4,75	0,95	0,21	6,94
	6	32,13	11,26	0,89	0,51	6,72
	8	28,30	21,84	0,78	0,99	6,68
	10	24,45	32,47	0,68	1,47	6,53
35	1	35,17	2,86	0,97	0,13	7,1
	2	34,71	4,14	0,96	0,19	6,99
	4	33,43	7,69	0,92	0,35	6,74
	6	32,65	9,84	0,90	0,45	6,66
	8	29,03	19,82	0,80	0,90	6,5
	10	26,74	26,16	0,74	1,18	6,38
45	1	34,69	4,19	0,96	0,19	7,16
	2	33,39	7,78	0,92	0,35	6,97
	4	22,03	39,17	0,61	1,77	6,87
	6	28,88	20,25	0,80	0,92	6,75
	8	26,70	26,25	0,74	1,19	6,71
	10	18,97	47,60	0,52	2,15	6,65

4.1.5. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenke bundeve adsorpcijskim izotermama

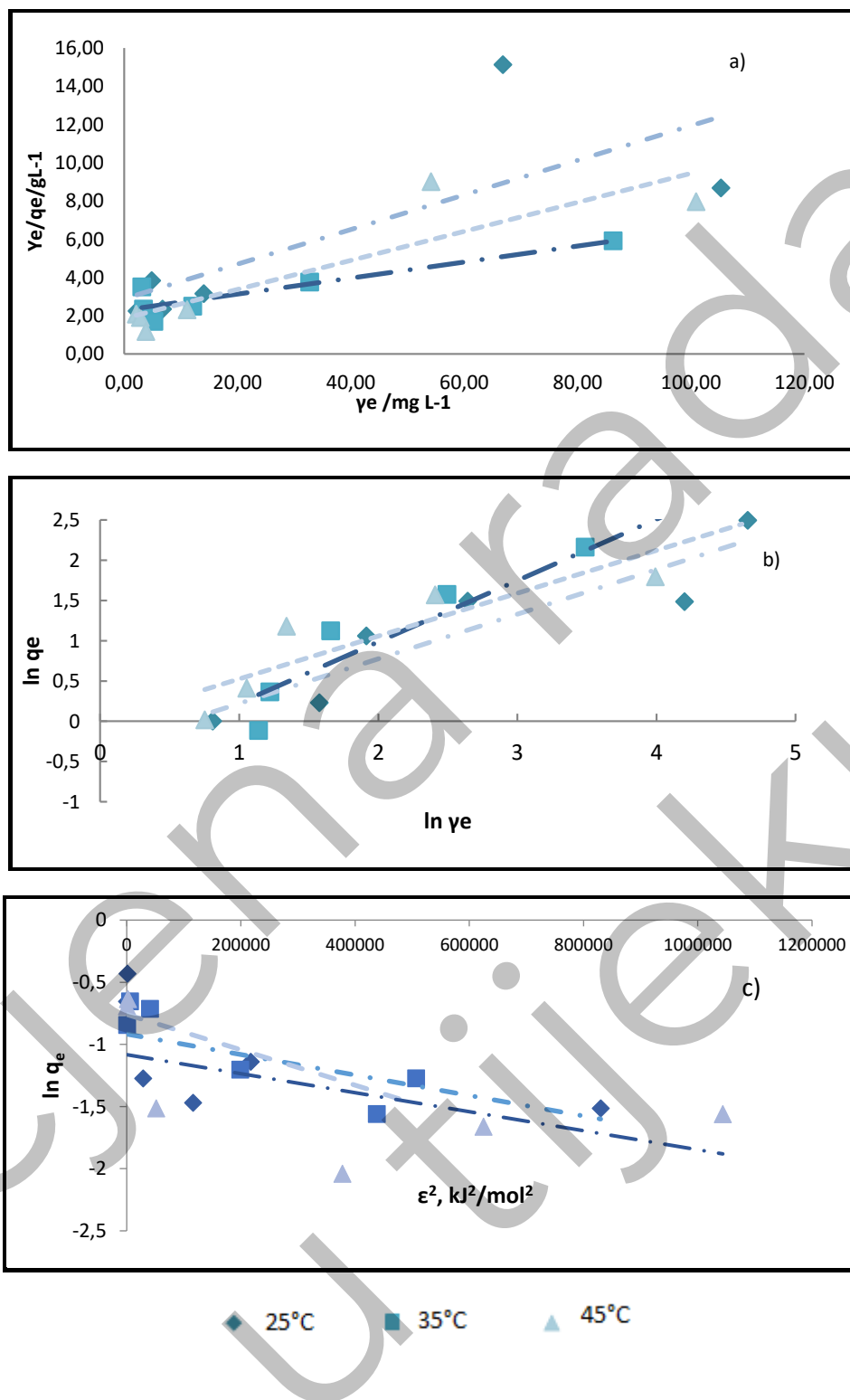
Freundlichove, Langmuirove i Dubinin-Radushkevicheve konstante izračunate su pomoću grafičkih prikaza (Slike 12 – 15), a izračunate vrijednosti konstanti prikazane su u **Tablicama 20 – 23**.



Slika 12 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelnih otopina na modificirane ljuske sjemenke bundeve pri različitim temperaturama ($\gamma_{\text{ad}} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 5,6 - 6,1$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$)

Tablica 20 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljuške sjemenke bundeve pri različitim temperaturama

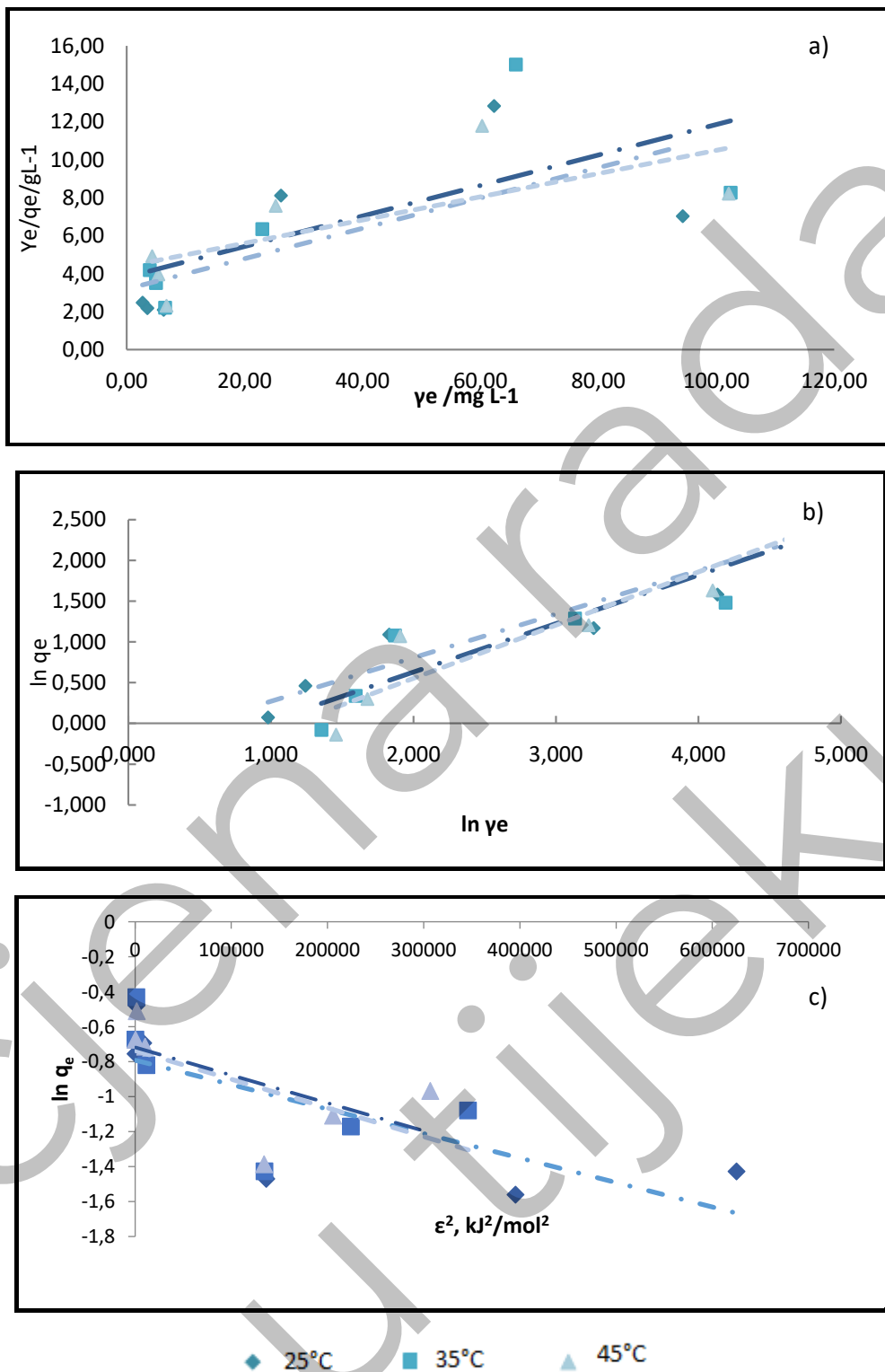
Langmuirove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2
25	11,723	0,027	0,5213
35	19,305	0,014	0,4246
45	19,268	0,016	0,4086
Freundlichove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	n	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	R^2
25	1,946	1,247	0,8482
35	1,534	1,795	0,9225
45	1,583	1,505	0,9253
Dubinin-Radushkevicheve konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	R^2
25	0,450	$1 \cdot 10^{-6}$	0,5499
35	0,503	$1 \cdot 10^{-6}$	0,6862
45	0,469	$9 \cdot 10^{-7}$	0,7577



Slika 13 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske sjemenke bundeve pri različitim temperaturama ($\gamma_{ad} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6,33 - 7,6$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$)

Tablica 21 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljske sjemenke bundeve pri različitim temperaturama

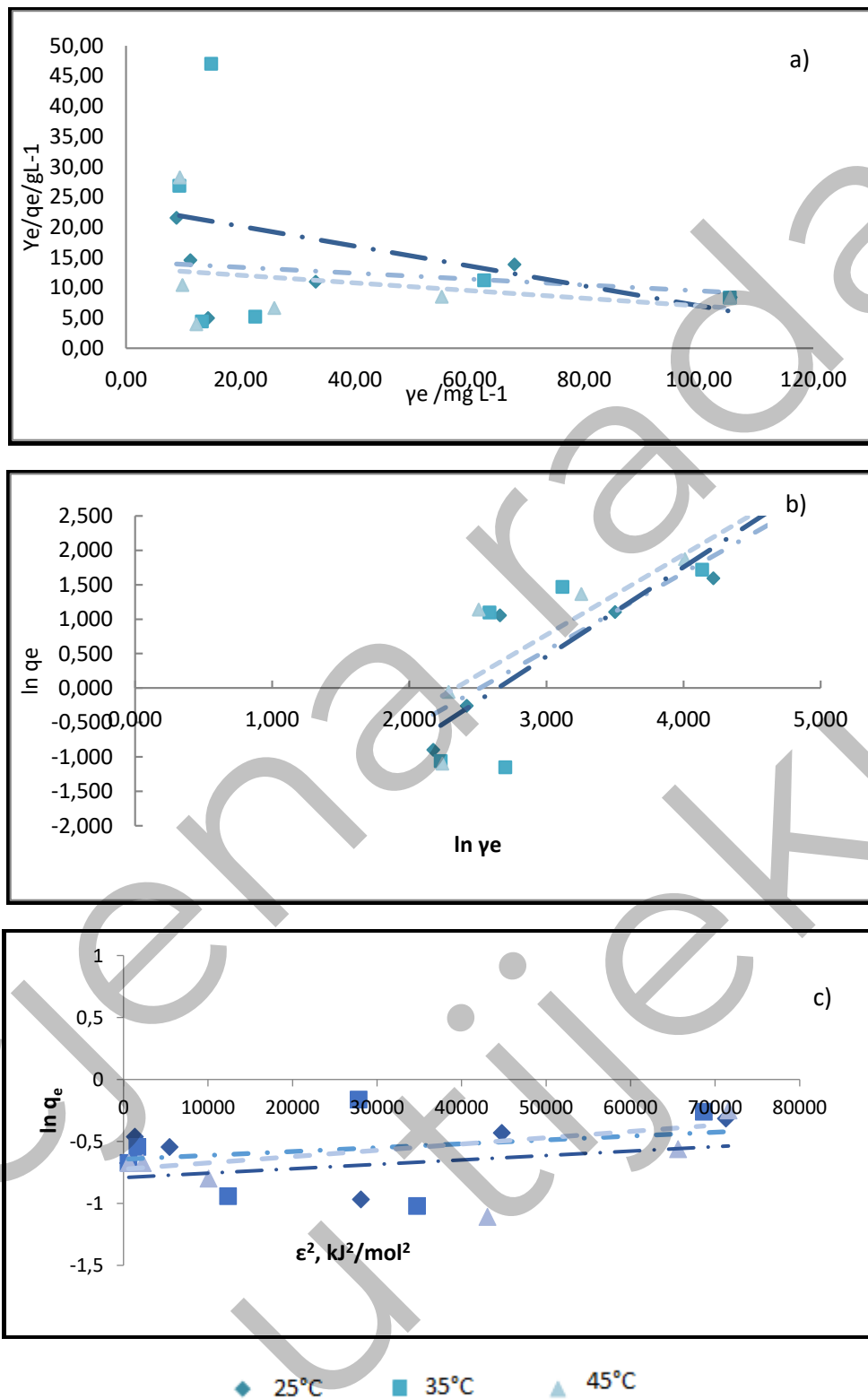
Langmuirove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2
25	11,049	0,0314	0,5741
35	23,923	0,0182	0,8277
45	13,193	0,0405	0,7849
Freundlichove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	n	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	R^2
25	1,803	1,397	0,8406
35	1,313	1,711	0,9223
45	1,878	1,006	0,8631
Dubinin-Radushkevicheve konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	R^2
25	0,400	$8 \cdot 10^{-7}$	0,3544
35	0,469	$1 \cdot 10^{-6}$	0,7965
45	0,339	$8 \cdot 10^{-7}$	0,3275



Slika 14 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske sjemenke bundeve pri različitim temperaturama ($\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 5,9 - 6,4, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

Tablica 22 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije modificirane ljske sjemenke bundeve pri različitim temperaturama

Langmuirove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2
25	12,516	0,025	0,4855
35	12,4533	0,021	0,4960
45	16,367	0,014	0,5011
Freundlichove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	n	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	R^2
25	1,869	1,303	0,8483
35	1,681	1,751	0,8331
45	1,531	2,123	0,8621
Dubinin-Radushkevicheve konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	R^2
25	0,453	$1 \cdot 10^{-6}$	0,5941
35	0,478	$2 \cdot 10^{-6}$	0,4202
45	0,487	$2 \cdot 10^{-6}$	0,3974



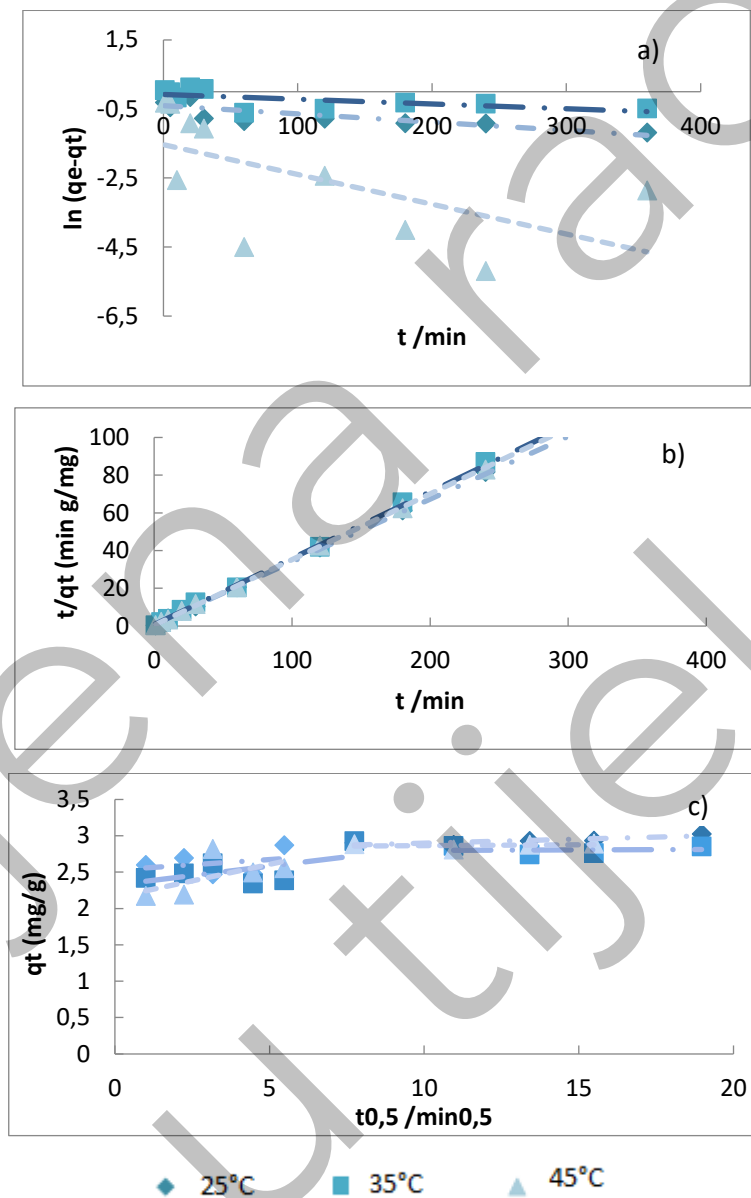
Slika 15 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske sjemenke bundeve pri različitim temperaturama ($\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 6,6 - 10,2, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

Tablica 23 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske sjemenke bundeve pri različitim temperaturama

Langmuirove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2
25	20,534	0,003	0,1104
35	6,098	0,007	0,1410
45	15,798	0,005	0,0767
Freundlichove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	n	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	R^2
25	0,888	16,932	0,8459
35	0,770	31,043	0,6622
45	0,859	15,130	0,7738
Dubinin-Radushkevicheve konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	R^2
25	0,525	$3 \cdot 10^{-6}$	0,1513
35	0,485	$5 \cdot 10^{-6}$	0,1391
45	0,453	$4 \cdot 10^{-6}$	0,1664

4.1.6. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenke bundeve kinetičkim modelima

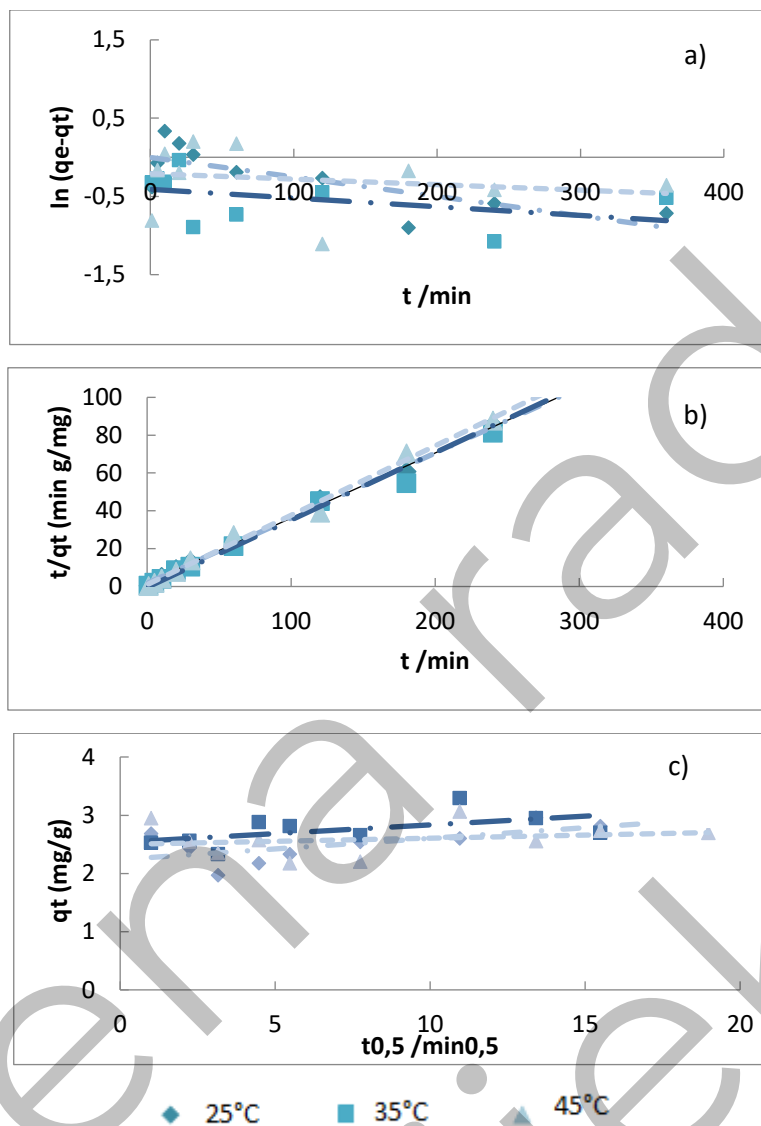
S ciljem što uspješnijeg određivanja mehanizama adsorpcije dobiveni eksperimentalni podaci obrađeni su kroz tri različita kinetička modela. Tri kinetička modela (model pseudo prvog i pseudo drugog reda i model međučestične difuzije) ispitani su u ovisnosti o tri različite temperature (25 °C, 35 °C i 45 °C). Rezultati su prikazani **Slikama 16 – 19**, a izračunate konstante vidljive su u **Tablicama 24 – 27**.



Slika 16 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) model međučestične difuzije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljuske sjemenke bundeve pri različitim temperaturama ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 6,4, rpm = 130/min)

Tablica 24 Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljuske sjemenke bundeve pri različitim temperaturama

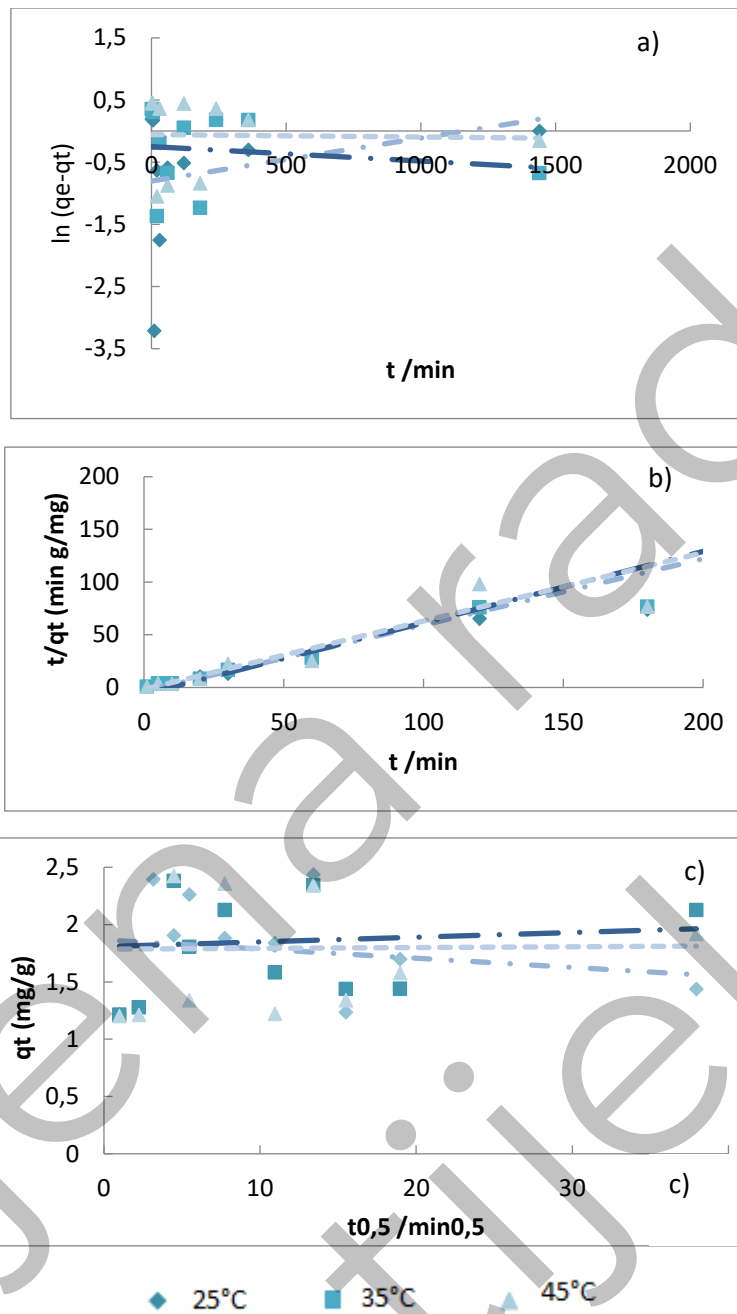
Model pseudo-prvog reda						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2			
25	0,998	0,405	0,6671			
35	0,999	0,079	0,3911			
45	0,991	1,537	0,3611			
Model pseudo-drugog reda						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	R^2			
25	3,009	0,131	0,9990			
35	2,838	0,178	0,9990			
45	2,871	0,286	0,9990			
Model međučestične difuzije						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i1}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	C_1	R^2_1	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	C_2	R^2_2
25	0,029	2,527	0,0959	0,011	2,787	0,7245
35	0,052	2,322	0,3354	0,002	2,781	0,0082
45	0,091	2,152	0,3536	0,003	2,839	0,0457



Slika 17 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) model međučestične difuzije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske sjemenke bundeve pri različitim temperaturama ($\gamma_0 = 29,54$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 7,5, rpm = 130/min)

Tablica 25 Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljske sjemenke bundeve pri različitim temperaturama

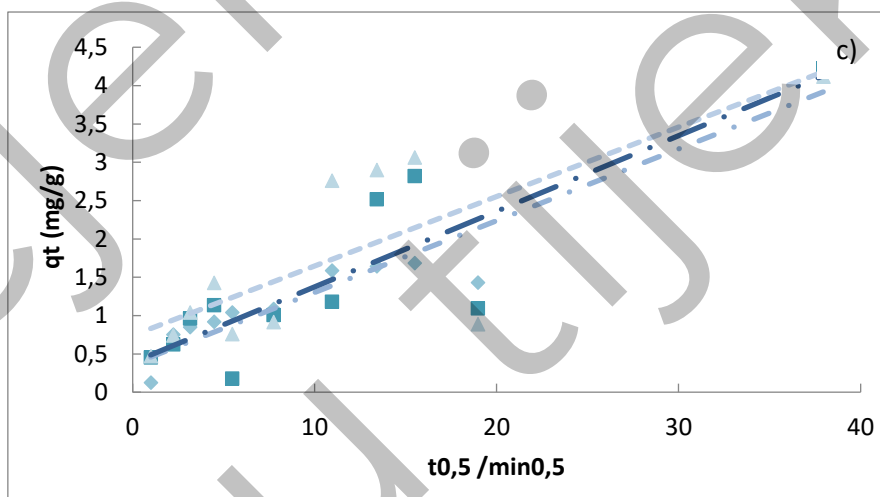
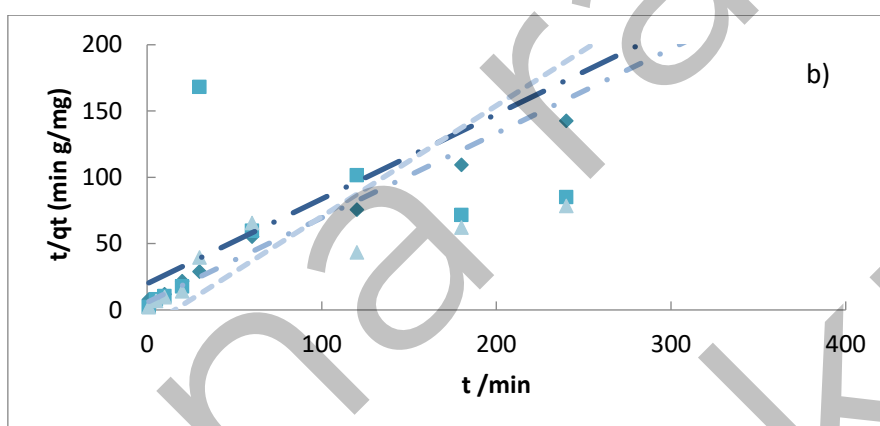
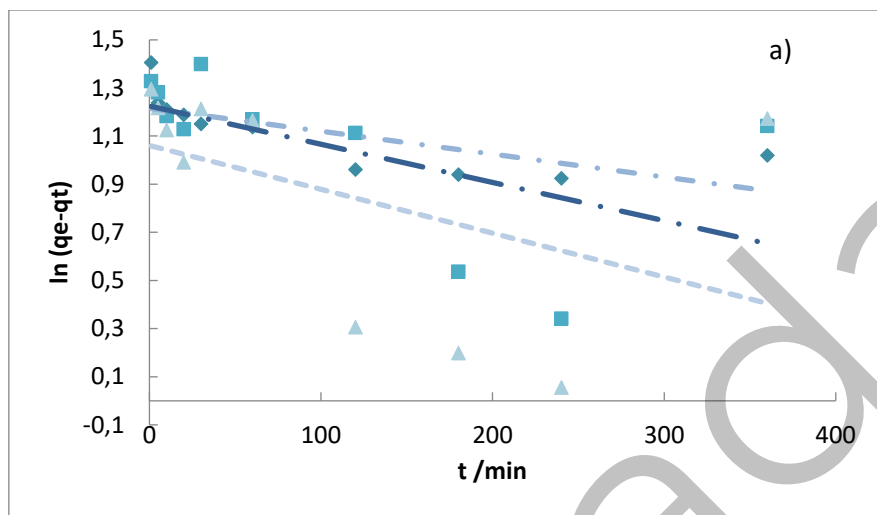
Model pseudo-prvog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2
25	0,996	0,001	0,5889
35	0,999	0,408	0,1805
45	0,999	0,209	0,0420
Model pseudo-drugog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	R^2
25	2,908	0,068	0,998
35	2,813	0,343	0,992
45	2,725	0,144	0,996
Model međučestične difuzije			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{11}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	C_1	R^2_1
25	0,037	2,238	0,5001
35	0,029	2,535	0,3007
45	0,011	2,499	0,0493



Slika 18 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog red i (c) model međučestične difuzije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske sjemenke bundeve pri različitim temperaturama ($\gamma_0 = 29,17$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 5,8, rpm = 130/min)

Tablica 26 Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske sjemenke bundeve pri različitim temperaturama

Model pseudo-prvog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2
25	1,003	0,975	0,0956
35	1,001	0,348	0,0187
45	1,913	1,887	0,9530
Model pseudo-drugog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	R^2
25	1,946	0,046	0,9410
35	1,476	0,072	0,9690
45	1,541	0,223	0,9530
Model međučestične difuzije			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{11}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	C_1	R^2_1
25	0,008	1,867	0,0352
35	0,004	1,808	0,0078
45	0,001	1,785	0,0002



◆ 25°C ■ 35°C ▲ 45°C

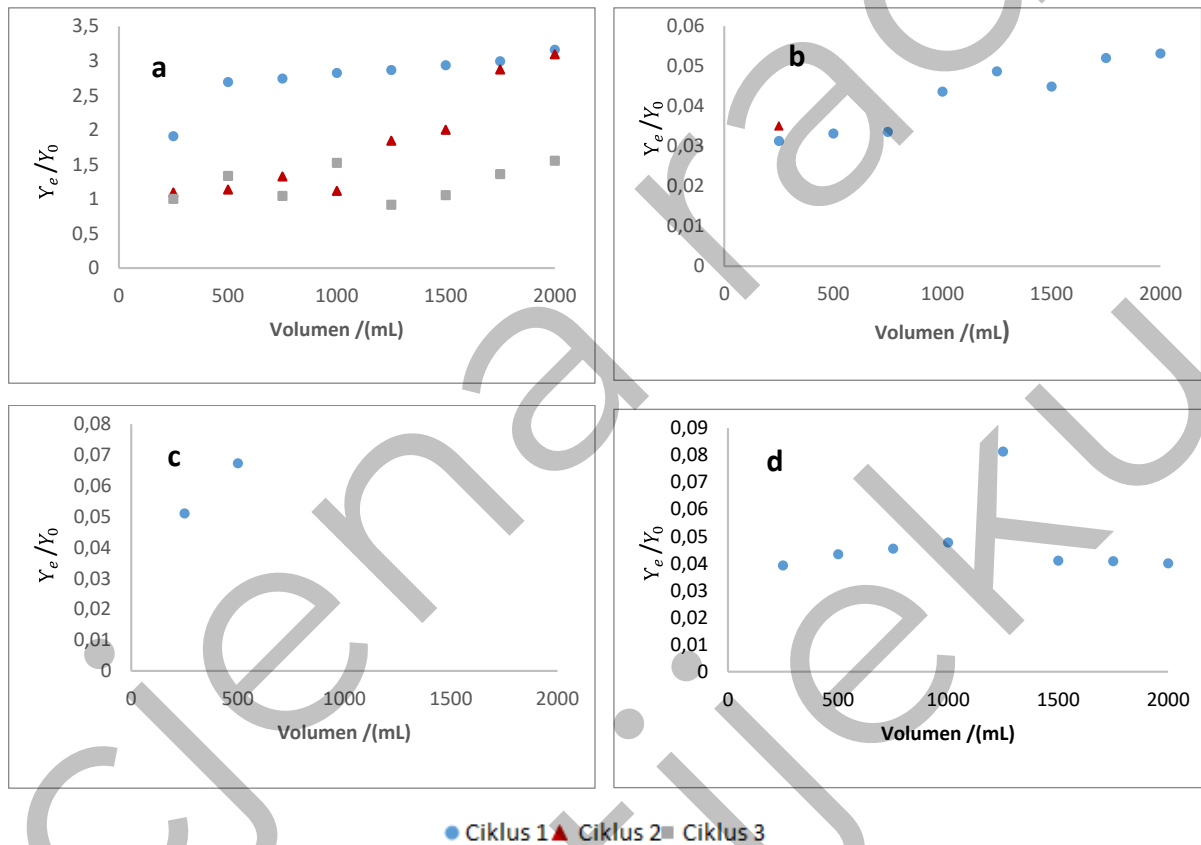
Slika 19 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) model međučestične difuzije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske sjemenke bundeve pri različitim temperaturama ($\gamma_0 = 28,86 \text{ mg/L}$, $\gamma_{ad} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6,9$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$)

Tablica 27 Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske sjemenke bundeve pri različitim temperaturama

Model pseudo-prvog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2
25	0,999	1,215	0,5601
35	0,998	1,225	0,3160
45	0,998	1,061	0,2106
Model pseudo-drugog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	R^2
25	1,568	0,072	0,9850
35	1,563	0,021	0,6050
45	1,195	0,053	0,7250
Model međučestične difuzije			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	C_1	R^2_1
25	0,094	0,365	0,9202
35	0,099	0,388	0,7516
45	0,091	0,740	0,6082

4.1.7. Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve u koloni

Na **Slici 20** prikazani su eksperimentalni podaci adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode te realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije kontinuiranim postupkom u koloni, a u **Tablici 28** prikazani su rezultati učinkovitosti uklanjanja nitrata iz vodenih medija kroz tri ispitana ciklusa.



Slika 20 Krivulje proboja vezanja nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve iz (a) modelne otopine nitrata, (b) modelne otpadne vode, (c) otpadne vode konditorske industrije i (d) otpadne vode mesne industrije (volumen sloja 4 mL (1g), početna koncentracija nitrata ~ 30 mg/L)

Tablica 28 Parametri ispitivanja adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mesne industrije na modificiranu ljusku sjemenki bundeve u koloni ($\gamma_0 \sim 30$ mg/L, $m_{ad} = 1$ g, $V_{uz} = 2000$ mL, protok kroz kolonu 10 mL/min)

Uzorak	$V_{uz}/(mL)$	1. ciklus			2. ciklus			3. ciklus		
		$R/(%)$	$pH_{završni}$	$q_s/(mg/g)$	$R/(%)$	$pH_{završni}$	$q_s/(mg/g)$	$R/(%)$	$pH_{završni}$	$q_s/(mg/g)$
SO	250	93,64	6,05		96,35	5,63		96,66	5,33	
	500	91,03	6,30		96,21	5,37		95,55	5,34	
	750	90,86	6,02		95,58	5,71		96,52	5,52	
	1000	90,58	6,56		96,27	5,71		94,92	5,56	
	1250	90,44	6,45	15,75	93,86	5,66		96,94	5,62	
	1500	90,22	6,44		93,33	5,77		96,48	5,62	
	1750	90,02	6,31		90,41	5,92		95,47	5,77	
	2000	89,46	6,63		89,69	6,07		94,83	6,09	
OV	250	96,87	6,31		96,493	7,05		-	-	
	500	96,69	6,40		-	-		-	-	
	750	96,65	6,48		-	-		-	-	
	1000	95,64	6,58		-	-		-	-	
	1250	95,13	6,63	39,59	-	-		1,65	-	
	1500	95,51	6,68		-	-		-	-	
	1750	94,79	6,72		-	-		-	-	
	2000	94,69	6,77		-	-		-	-	
KI	250	94,89	7,73		-	-		-	-	
	500	93,27	8,85		-	-		-	-	
	750	-	-		-	-		-	-	
	1000	-	-		-	-		-	-	
	1250	-	-	7,94	-	-		-	-	
	1500	-	-		-	-		-	-	
	1750	-	-		-	-		-	-	
	2000	-	-		-	-		-	-	
MI	250	96,07	7,24		-	-		-	-	
	500	95,67	7,58		-	-		-	-	
	750	95,46	7,65		-	-		-	-	
	1000	95,23	7,73		-	-		-	-	
	1250	91,87	7,8	37,28	-	-		0	-	0
	1500	95,90	7,81		-	-		-	-	
	1750	95,92	7,98		-	-		-	-	
	2000	96,00	7,91		-	-		-	-	

SO – standardna otopina nitrata

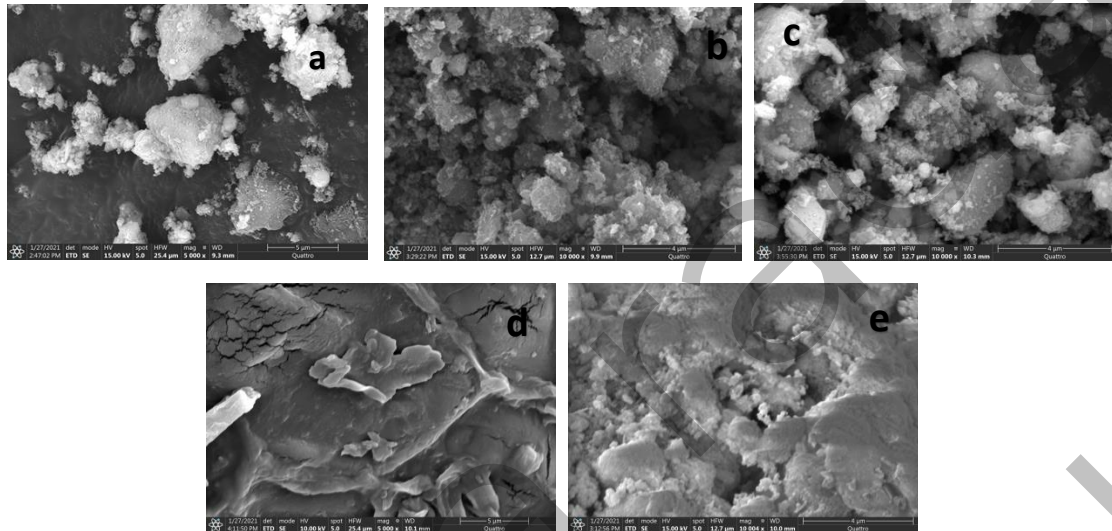
OV – modelna otpadna voda

KI – otpadna voda konditorske industrije

MI – otpadna voda mesne industrije

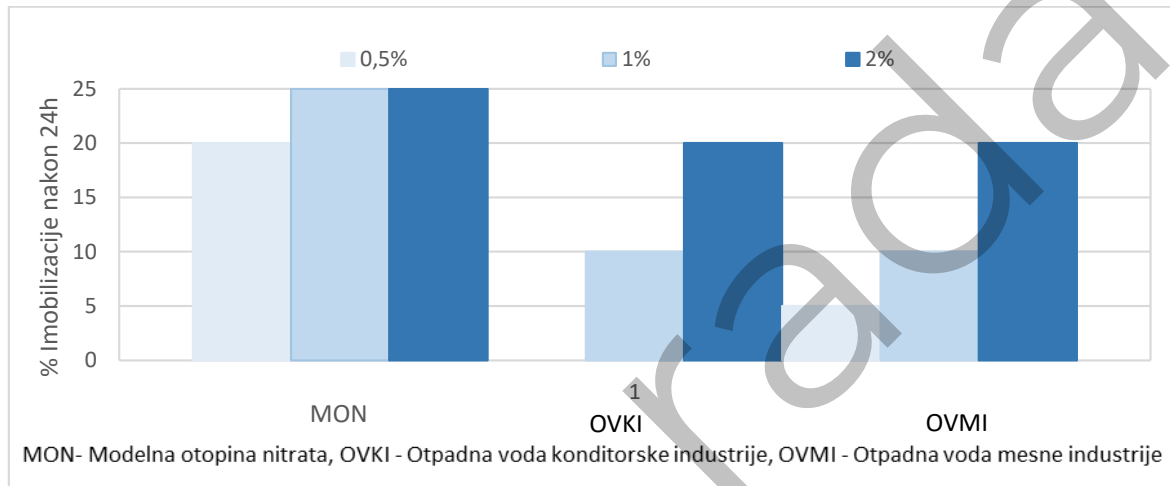
4.1.8. Mikrostruktura ljuske sjemenki bundeve i modificirane ljuske sjemenki bundeve prije i nakon adsorpcije nitrata

Određivanje morfoloških i strukturnih značajki ljuski sjemenki bundeve i njene modifikacije provedena je visokorezolucijskim elektronskim mikroskopom, a pripadajuće mikrofotografije prikazane su na **Slici 21**.

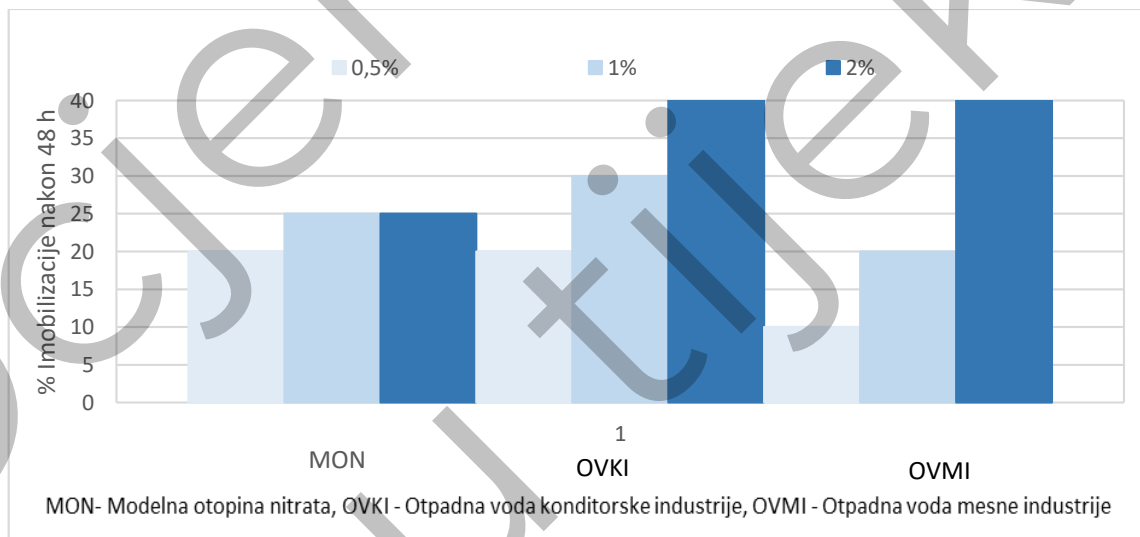


Slika 21 FE SEM mikrofotografija (povećanje 500x) (a) ljuske sjemenki bundeve, (b) modificirane ljuske sjemenki bundeve, (c) modificirane ljuske sjemenki bundeve nakon adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, (d) modificirane ljuske sjemenki bundeve nakon adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije i (e) modificirane ljuske sjemenki bundeve nakon adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije pri 25 °C

4.1.9. Određivanje akutne toksičnosti uzoraka nakon adsorpcije na ljuske sjemenki bundeve – određivanje imobilizacije slatkovodnog račića *Daphnia magna*



Slika 22 Akutna toksičnost uzoraka ljuski sjemenki bundeve i pripadajućih biotičkih i abiotičkih kontrola na slatkovodni račić *D. magna* nakon izlaganja uzorku u trajanju od 24 h



Slika 23 Akutna toksičnost uzoraka ljuski sjemenki bundeve i pripadajućih biotičkih i abiotičkih kontrola na slatkovodni račić *D. magna* nakon izlaganja uzorku u trajanju od 48 h

4.2. ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVCA

4.2.1. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificiranu ljusku kakaovca

Modificirana ljuska kakaovca ispitana je u cilju određivanja adsorpcijskih kapaciteta na nitratne ione. Adsorpcijske karakteristike određene su postupkom opisanim u poglavlju 3.2.7.4., a dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 29 – 32**.

Tablica 29 Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{početni}	pH _{završni}
25	10,44	2,53	75,78	0,24	0,99	5,77	5,56
	16,12	3,51	78,25	0,22	1,58	5,3	5,24
	29,38	6,53	77,77	0,22	2,86	5,4	5,18
	52,55	27,94	46,84	0,53	3,95	5,5	5,2
	101,75	65,18	35,94	0,64	7,62	5,6	5,36
	201,11	98,31	51,12	0,49	17,97	5,8	5,7
35	10,44	3,13	70,01	0,30	0,91	5,7	5,33
	16,12	3,47	78,46	0,22	1,58	5,5	4,92
	29,38	8,77	70,16	0,30	2,58	5,4	5,29
	52,55	27,20	48,24	0,52	3,17	5,5	5,3
	101,75	56,94	44,04	0,56	5,60	5,4	5,35
	201,11	87,76	56,36	0,44	14,17	5,8	5,39
45	10,44	2,28	78,14	0,22	1,02	5,77	5,24
	16,12	3,18	80,28	0,20	1,62	5,2	4,77
	29,38	8,62	70,65	0,29	2,59	5,35	5
	52,55	27,08	48,46	0,52	3,18	5,6	5,08
	101,75	56,32	44,65	0,55	5,68	5,7	5,38
	201,11	88,77	55,86	0,44	14,04	5,7	5,58

Tablica 30 Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_o/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_o	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	10,28	2,66	74,10	0,26	0,95	5,77	6,31
	15,11	5,58	63,04	0,37	1,19	5,3	5,97
	29,32	8,28	71,74	0,28	2,63	5,4	6,24
	49,18	16,66	66,12	0,34	4,06	5,5	5,7
	101,15	63,76	36,96	0,63	4,67	5,6	5,97
	201,12	105,81	47,39	0,53	11,91	5,8	6,26
35	10,28	3,30	67,86	0,32	0,87	5,7	5,82
	15,11	4,70	68,88	0,31	1,30	5,5	5,79
	29,32	6,50	77,83	0,22	2,85	5,4	6,04
	49,18	13,33	72,89	0,27	4,48	5,5	5,87
	101,15	28,79	71,54	0,28	9,04	5,4	6,06
	201,12	95,59	52,47	0,48	13,19	5,8	6,08
45	10,28	2,86	72,22	0,28	0,93	5,77	4,73
	15,11	4,00	73,53	0,26	1,39	5,2	4,71
	29,32	4,19	85,72	0,14	3,14	5,35	5,16
	49,18	9,99	79,68	0,20	4,90	5,6	4,6
	101,15	60,97	39,72	0,60	5,02	5,7	5,78
	201,12	103,71	48,43	0,52	12,18	5,7	5,15

Tablica 31 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2 \text{ g}$, $V_{uz} = 50 \text{ mL}$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_o/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_o	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	10,25	2,96	71,15	0,29	0,91	5,77	6,64
	14,35	5,16	64,05	0,36	1,15	5,3	6,74
	27,30	8,90	67,40	0,33	2,30	5,4	6,72
	51,46	24,59	52,21	0,48	3,36	5,5	6,64
	101,47	60,28	40,60	0,59	5,15	5,6	6,62
	201,89	95,49	52,70	0,47	13,30	5,8	6,67
35	10,25	3,32	67,63	0,32	0,87	5,7	6,78
	14,35	5,62	60,85	0,39	1,09	5,5	6,48
	27,30	7,22	73,54	0,26	2,51	5,4	6,68
	51,46	18,03	64,96	0,35	4,18	5,5	6,44
	101,47	53,42	47,36	0,53	6,01	5,4	6,74
	201,89	101,71	49,62	0,50	12,52	5,8	6,79
45	10,25	2,31	77,49	0,23	0,99	5,77	6,49
	14,35	3,83	73,32	0,27	1,32	5,2	6,5
	27,30	5,77	78,87	0,21	2,69	5,35	6,64
	51,46	17,38	66,22	0,34	4,26	5,6	6,22
	101,47	47,92	52,78	0,47	6,69	5,7	6,39
	201,89	93,14	53,87	0,46	13,59	5,7	6,71

Tablica 32 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_o(\text{mg/L})$	$\gamma_e(\text{mg/L})$	$R/(%)$	γ_e/γ_o	$q_e(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	12,05	10,65	11,58	0,88	0,17	5,77	6,86
	17,39	13,86	20,31	0,80	0,44	5,3	6,82
	37,21	13,57	63,52	0,36	2,95	5,4	6,81
	57,18	28,70	49,81	0,50	3,56	5,5	6,95
	107,11	62,43	41,72	0,58	5,59	5,6	6,85
	206,02	105,74	48,67	0,51	12,53	5,8	6,87
35	12,05	9,16	23,95	0,76	0,36	5,7	6,61
	17,39	13,91	20,03	0,80	0,44	5,5	6,73
	37,21	14,68	60,55	0,39	2,82	5,4	6,67
	57,18	24,63	56,93	0,43	4,07	5,5	6,81
	107,11	56,68	47,08	0,53	6,30	5,4	6,77
	206,02	104,41	49,32	0,51	12,70	5,8	6,77
45	12,05	7,32	39,22	0,61	0,59	5,77	6,41
	17,39	11,38	34,56	0,65	0,75	5,2	6,39
	37,21	15,20	59,15	0,41	2,75	5,35	6,4
	57,18	18,53	67,59	0,32	4,83	5,6	6,74
	107,11	48,01	55,18	0,45	7,39	5,7	6,59
	206,02	105,99	48,55	0,51	12,50	5,7	6,77

4.2.2. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificiranu ljusku kakaovca

Ispitan je utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadnih voda konditorske i mesne industrije. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 33 – 36**.

Tablica 33 Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 29,38$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,3, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	2	9,98	66,03	0,34	2,43	5,15
	5	10,30	64,93	0,35	2,38	4,75
	10	9,68	67,05	0,33	2,46	5,30
	15	7,21	75,44	0,25	2,77	5,12
	20	8,39	71,43	0,29	2,62	5,36
	30	9,21	68,64	0,31	2,52	5,09
	60	6,60	77,54	0,22	2,85	5,65
	120	6,53	77,77	0,22	2,86	4,92
	240	6,63	77,43	0,23	2,84	4,63
	360	8,00	72,76	0,27	2,67	5,05
	1440	9,56	67,46	0,33	2,48	5,69
35	2	15,39	47,61	0,52	1,75	4,04
	5	15,03	48,84	0,51	1,79	5,39
	10	10,19	65,31	0,35	2,40	5,35
	15	9,12	68,97	0,31	2,53	5,64
	20	10,42	64,52	0,35	2,37	5,39
	30	7,44	74,66	0,25	2,74	5,35
	60	9,82	66,59	0,33	2,45	5,16
	120	8,77	70,16	0,30	2,58	5,05
	240	8,41	71,38	0,29	2,62	5,11
	360	8,24	71,96	0,28	2,64	5,24
	1440	2,67	90,90	0,09	3,34	5,36
45	2	14,34	51,19	0,49	1,88	4,80
	5	15,63	46,79	0,53	1,72	4,76
	10	10,83	63,14	0,37	2,32	4,77
	15	10,48	64,35	0,36	2,36	5,19
	20	8,84	69,90	0,30	2,57	5,14
	30	6,44	78,09	0,22	2,87	4,95
	60	6,40	78,21	0,22	2,87	5,00
	120	8,62	70,65	0,29	2,59	4,98
	240	6,37	78,33	0,22	2,88	4,87
	360	6,27	78,66	0,21	2,89	4,64
	1440	6,16	79,05	0,21	2,90	4,55

Tablica 34 Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 29,32$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,5, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	2	10,85	62,99	0,37	2,31	6,20
	5	10,03	65,80	0,34	2,41	5,74
	10	11,95	59,25	0,41	2,17	6,17
	15	12,36	57,84	0,42	2,12	6,22
	20	11,33	61,35	0,39	2,25	6,22
	30	12,08	58,81	0,41	2,16	6,09
	60	10,34	64,72	0,35	2,37	5,75
	120	6,69	77,18	0,23	2,83	5,70
	240	6,97	76,23	0,24	2,79	5,39
	360	7,12	75,71	0,24	2,77	5,31
	1440	2,27	92,25	0,08	3,38	6,05
35	2	14,23	51,48	0,49	1,89	5,75
	5	11,86	59,56	0,40	2,18	6,16
	10	11,48	60,86	0,39	2,23	6,20
	15	13,06	55,46	0,45	2,03	6,27
	20	6,29	78,54	0,21	2,88	5,36
	30	8,00	72,70	0,27	2,66	5,84
	60	9,49	67,64	0,32	2,48	5,53
	120	8,73	70,22	0,30	2,57	5,16
	240	7,79	73,42	0,27	2,69	4,92
	360	9,06	69,10	0,31	2,53	6,14
	1440	6,63	77,38	0,23	2,84	5,87
45	2	11,48	60,83	0,39	2,23	6,18
	5	12,46	57,52	0,42	2,11	6,24
	10	16,43	43,96	0,56	1,61	6,42
	15	14,33	51,14	0,49	1,87	6,46
	20	12,76	56,50	0,44	2,07	6,21
	30	13,85	52,76	0,47	1,93	6,20
	60	10,09	65,59	0,34	2,40	4,74
	120	9,03	69,20	0,31	2,54	4,51
	240	9,38	68,01	0,32	2,49	4,80
	360	8,54	70,88	0,29	2,60	5,10
	1440	3,02	89,69	0,10	3,29	4,26

Tablica 35 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 27,3$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 5,8, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	2	17,37	36,37	0,64	1,24	0,64
	5	17,58	35,60	0,64	1,21	0,64
	10	6,30	76,93	0,23	2,63	0,23
	15	15,56	43,01	0,57	1,47	0,57
	20	15,27	44,05	0,56	1,50	0,56
	30	9,75	64,30	0,36	2,19	0,36
	60	14,69	46,21	0,54	1,58	0,54
	120	4,60	83,15	0,17	2,84	0,17
	240	14,73	46,05	0,54	1,57	0,54
	360	11,13	59,24	0,41	2,02	0,41
	1440	6,11	77,63	0,22	2,65	0,22
35	2	17,55	35,71	0,64	1,22	0,64
	5	17,52	35,83	0,64	1,22	0,64
	10	8,35	69,40	0,31	2,37	0,31
	15	11,70	57,14	0,43	1,95	0,43
	20	16,68	38,89	0,61	1,33	0,61
	30	13,12	51,95	0,48	1,77	0,48
	60	12,18	55,38	0,45	1,89	0,45
	120	6,89	74,76	0,25	2,55	0,25
	240	15,56	42,99	0,57	1,47	0,57
	360	12,78	53,19	0,47	1,81	0,47
	1440	8,35	69,40	0,31	2,37	0,31
45	2	17,48	35,96	0,64	1,23	0,64
	5	15,14	44,55	0,55	1,52	0,55
	10	4,30	84,23	0,16	2,87	0,16
	15	6,37	76,66	0,23	2,62	0,23
	20	15,01	45,01	0,55	1,54	0,55
	30	4,58	83,22	0,17	2,84	0,17
	60	15,54	43,08	0,57	1,47	0,57
	120	7,58	72,25	0,28	2,47	0,28
	240	16,35	40,12	0,60	1,37	0,60
	360	17,00	37,73	0,62	1,29	0,62
	1440	11,75	56,97	0,43	1,94	0,43

Tablica 36 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 36,21$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,9, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	2	33,48	7,55	0,92	0,34	7,04
	5	35,16	2,89	0,97	0,13	7,00
	10	30,31	16,31	0,84	0,74	6,98
	15	32,51	10,22	0,90	0,46	7,14
	20	29,45	18,67	0,81	0,85	6,82
	30	19,42	46,37	0,54	2,10	7,04
	60	28,85	20,31	0,80	0,92	7,05
	120	30,40	16,06	0,84	0,73	6,69
	240	14,99	58,59	0,41	2,65	6,84
	360	29,91	17,39	0,83	0,79	6,96
	1440	3,78	89,56	0,10	4,05	6,89
35	2	32,47	10,32	0,90	0,47	7,03
	5	32,87	9,22	0,91	0,42	6,86
	10	30,56	15,61	0,84	0,71	6,91
	15	32,30	10,80	0,89	0,49	6,98
	20	34,66	4,28	0,96	0,19	6,58
	30	31,54	12,89	0,87	0,58	6,91
	60	30,16	16,71	0,83	0,76	6,73
	120	30,57	15,56	0,84	0,70	6,88
	240	12,03	66,79	0,33	3,02	6,77
	360	27,89	22,99	0,77	1,04	6,86
	1440	30,87	14,74	0,85	0,67	6,81
45	2	35,17	2,86	0,97	0,13	7,08
	5	34,97	3,42	0,97	0,15	6,92
	10	34,70	4,16	0,96	0,19	6,91
	15	33,14	8,48	0,92	0,38	6,98
	20	29,63	18,18	0,82	0,82	6,71
	30	24,52	32,29	0,68	1,46	6,77
	60	31,17	13,92	0,86	0,63	6,74
	120	29,73	17,90	0,82	0,81	6,83
	240	11,13	69,26	0,31	3,14	6,54
	360	29,79	17,73	0,82	0,80	6,88
	1440	30,46	15,87	0,84	0,72	6,82

4.2.3. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificiranu ljusku kakaovca

Ispitan je utjecaj pH vrijednosti modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadnih voda konditorske i mesne industrije u području od 2,0 do 10,0 na adsorpciju nitrata na modificiranu ljusku kakaovca u korelaciji s temperaturom vode. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 37 – 40**.

Tablica 37 Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	Y_e/Y_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	2	11,54	61,54	0,38	2,31	2,19
	4	6,79	77,35	0,23	2,90	4,6
	6	7,36	75,46	0,25	2,83	5,1
	7	6,86	77,14	0,23	2,89	5,41
	8	5,66	81,13	0,19	3,04	5,62
	10	7,25	75,82	0,24	2,84	5,73
35	2	9,48	68,40	0,32	2,56	2,3
	4	9,39	68,71	0,31	2,58	4,86
	6	9,55	68,17	0,32	2,56	5,2
	7	9,46	68,46	0,32	2,57	4,34
	8	9,95	66,82	0,33	2,51	5,52
	10	9,66	67,81	0,32	2,54	6
45	2	10,15	66,16	0,34	2,48	2,16
	4	6,99	76,70	0,23	2,88	4,18
	6	8,93	70,24	0,30	2,63	4,55
	7	7,59	74,69	0,25	2,80	4,88
	8	9,01	69,98	0,30	2,62	4,89
	10	8,08	73,08	0,27	2,74	4,9

Tablica 38 Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	Y_e/Y_o	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	2	5,18	81,41	0,18	3,02	2,05
	4	7,36	74,05	0,25	2,74	5,31
	6	7,28	74,33	0,25	2,76	4,74
	7	13,40	53,68	0,46	1,99	5,72
	8	6,05	78,45	0,21	2,91	5,73
	10	12,73	55,95	0,43	2,07	6,5
35	2	10,36	63,93	0,35	2,37	2,28
	4	3,26	87,88	0,11	3,26	4,34
	6	8,51	70,16	0,29	2,60	4,86
	7	9,34	67,38	0,32	2,50	5,52
	8	7,21	74,57	0,25	2,76	5,88
	10	7,68	72,98	0,26	2,71	6,18
45	2	8,37	70,63	0,29	2,62	2,2
	4	8,86	69,00	0,30	2,56	4,36
	6	10,78	62,51	0,37	2,32	4,78
	7	6,02	78,57	0,21	2,91	5,19
	8	12,07	58,15	0,41	2,16	5,63
	10	8,41	70,51	0,29	2,61	5,81

Tablica 39 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	Y_e/Y_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	2	6,30	76,94	0,23	2,63	2,05
	4	8,70	65,07	0,32	2,33	5,31
	6	8,99	64,06	0,33	2,29	4,74
	7	12,51	51,74	0,46	1,85	5,72
	8	11,58	55,01	0,42	1,97	5,73
	10	10,99	57,06	0,40	2,04	6,5
35	2	2,52	86,68	0,09	3,10	2,28
	4	5,59	75,94	0,20	2,71	4,34
	6	7,80	68,20	0,29	2,44	4,86
	7	7,87	67,98	0,29	2,43	5,52
	8	6,84	71,56	0,25	2,56	5,88
	10	6,97	71,13	0,26	2,54	6,18
45	2	3,90	81,85	0,14	2,92	2,2
	4	5,00	78,00	0,18	2,79	4,36
	6	3,78	82,29	0,14	2,94	4,78
	7	4,62	79,33	0,17	2,83	5,19
	8	4,16	80,96	0,15	2,89	5,63
	10	4,05	81,33	0,15	2,91	5,81

Tablica 40 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	Y_e/Y_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	2	28,71	20,70	0,79	0,94	2,53
	4	25,01	30,94	0,69	1,40	4,52
	6	16,38	54,75	0,45	2,48	6,45
	7	7,63	78,93	0,21	3,57	7,09
	8	11,11	69,33	0,31	3,14	7,35
	10	15,77	56,45	0,44	2,56	8,37
35	2	23,45	35,23	0,65	1,59	2,59
	4	22,42	38,07	0,62	1,72	4,57
	6	28,11	22,37	0,78	1,01	6,41
	7	21,21	41,42	0,59	1,87	7,14
	8	29,29	19,11	0,81	0,86	7,25
	10	26,32	27,31	0,73	1,24	8,04
45	2	21,42	40,86	0,59	1,85	2,51
	4	22,82	36,99	0,63	1,67	4,55
	6	28,97	19,99	0,80	0,90	6,34
	7	24,83	31,42	0,69	1,42	6,75
	8	25,77	28,84	0,71	1,31	6,55
	10	26,46	26,92	0,73	1,22	7,38

4.2.4. Utjecaj masene koncentracije modificirane ljuske kakaovca na adsorpciju nitrata

Utjecaj koncentracije modificirane ljuske kakaovca na adsorpciju nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mesne industrije prikazani su u

Tablicama 41 – 44.

Tablica 41 Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,38$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,3, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	1	11,18	61,95	0,38	2,28	5,43
	2	6,69	77,23	0,23	2,84	5,25
	4	4,48	84,77	0,15	3,11	5,26
	6	3,49	88,14	0,12	3,24	5,34
	8	2,65	91,00	0,09	3,34	5,27
	10	2,25	92,36	0,08	3,39	5,32
35	1	9,03	69,26	0,31	2,54	5,3
	2	6,00	79,58	0,20	2,92	5,2
	4	3,19	89,14	0,11	3,27	5,03
	6	1,98	93,28	0,07	3,43	5,31
	8	1,68	94,28	0,06	3,46	5,19
	10	1,35	95,42	0,05	3,50	5,27
45	1	15,56	47,05	0,53	1,73	6,45
	2	11,65	60,35	0,40	2,22	5,4
	4	6,71	77,15	0,23	2,83	5,07
	6	5,51	81,26	0,19	2,98	5,1
	8	5,62	80,87	0,19	2,97	5,04
	10	4,80	83,65	0,16	3,07	5,09

Tablica 42 Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,32$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 7,6, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	1	16,86	42,51	0,57	1,56	6,42
	2	12,49	57,40	0,43	2,10	6,13
	4	12,04	58,93	0,41	2,16	6,04
	6	9,03	69,21	0,31	2,54	5,71
	8	7,34	74,97	0,25	2,75	5,28
	10	6,30	78,51	0,21	2,88	5,33
	35	1	15,72	46,37	0,54	1,70
2		13,05	55,50	0,44	2,03	5,78
4		7,94	72,91	0,27	2,67	4,65
6		6,66	77,29	0,23	2,83	5,44
8		6,50	77,84	0,22	2,85	5,56
10		6,37	78,28	0,22	2,87	5,54
45		1	17,58	40,04	0,60	1,47
	2	14,09	51,96	0,48	1,90	5,42
	4	9,39	67,96	0,32	2,49	4,89
	6	7,34	74,96	0,25	2,75	4,93
	8	6,62	77,43	0,23	2,84	4,97
	10	6,63	77,38	0,23	2,84	4,93

Tablica 43 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 27,30$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 5,8, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

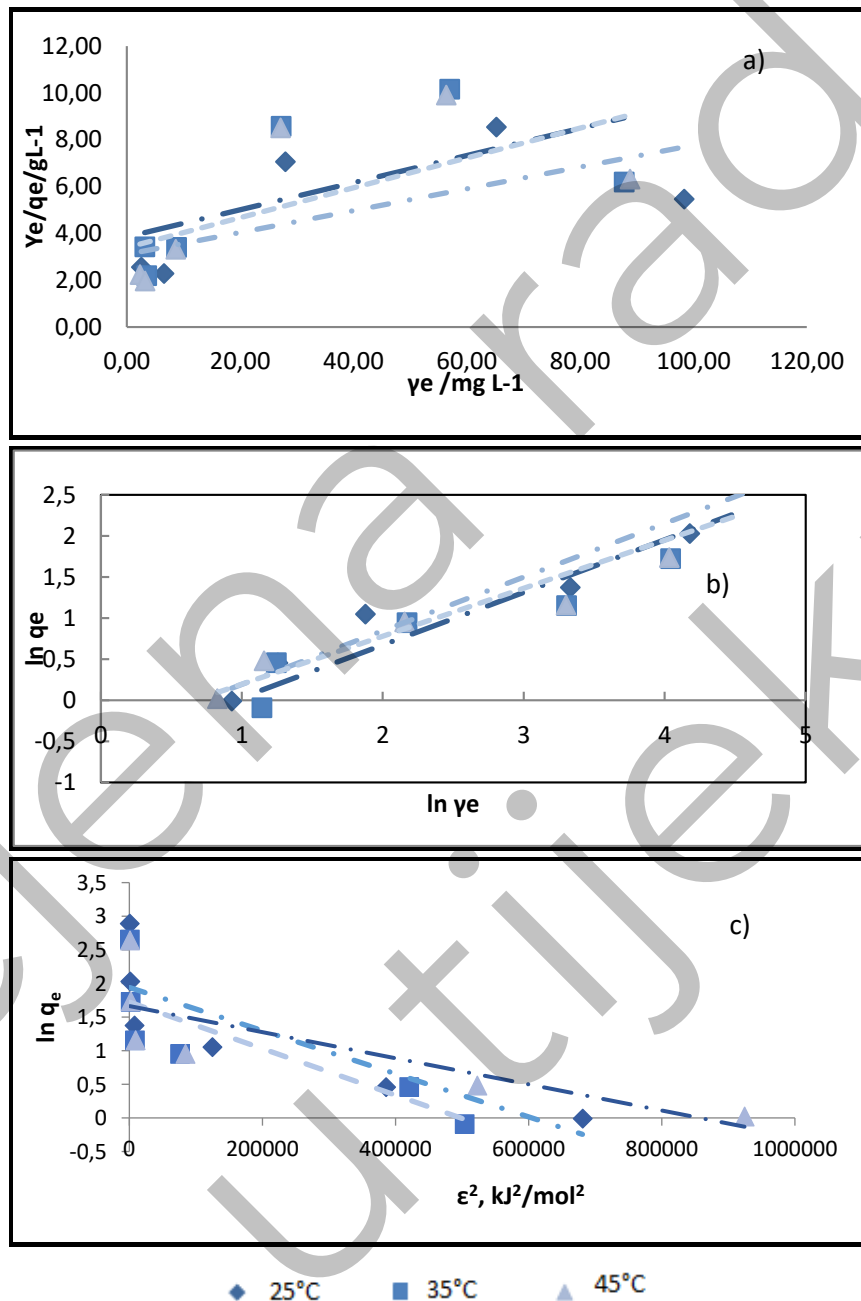
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	1	7,47	72,65	0,27	2,48	7,69
	2	7,19	73,67	0,26	2,51	7,60
	4	4,60	83,15	0,17	2,84	7,50
	6	4,05	85,17	0,15	2,91	7,42
	8	3,71	86,42	0,14	2,95	7,18
	10	2,32	91,49	0,09	3,12	7,15
35	1	7,65	71,96	0,28	2,46	7,03
	2	7,38	72,98	0,27	2,49	6,98
	4	6,89	74,76	0,25	2,55	6,57
	6	6,40	76,56	0,23	2,61	6,41
	8	5,53	79,74	0,20	2,72	6,63
	10	4,08	85,04	0,15	2,90	5,97
45	1	8,54	68,73	0,31	2,35	6,93
	2	7,71	71,75	0,28	2,45	6,88
	4	7,58	72,25	0,28	2,47	6,18
	6	7,24	73,49	0,26	2,51	6,26
	8	6,30	76,93	0,23	2,63	6,33
	10	5,68	79,20	0,21	2,70	6,27

Tablica 44 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 36,21$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 7,2, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	1	35,35	2,37	0,98	0,11	6,99
	2	34,85	3,74	0,96	0,17	7,01
	4	34,71	4,14	0,96	0,19	6,80
	6	30,49	15,79	0,84	0,71	6,81
	8	28,04	22,56	0,77	1,02	6,71
	10	27,42	24,29	0,76	1,10	6,48
35	1	34,40	5,00	0,95	0,23	7,25
	2	33,93	6,30	0,94	0,28	6,83
	4	32,01	11,59	0,88	0,52	6,83
	6	30,69	15,24	0,85	0,69	6,72
	8	29,38	18,86	0,81	0,85	6,67
	10	18,65	48,50	0,51	2,20	6,99
45	1	35,13	2,98	0,97	0,14	7,12
	2	34,82	3,84	0,96	0,17	7,06
	4	34,41	4,98	0,95	0,23	7,03
	6	34,19	5,57	0,94	0,25	6,91
	8	30,82	14,90	0,85	0,67	6,78
	10	24,66	31,89	0,68	1,44	6,71

4.2.5. Određivanja mehanizama adsorpcije nitrata na modificiranu ljusku kakaovca adsorpcijskim izotermama

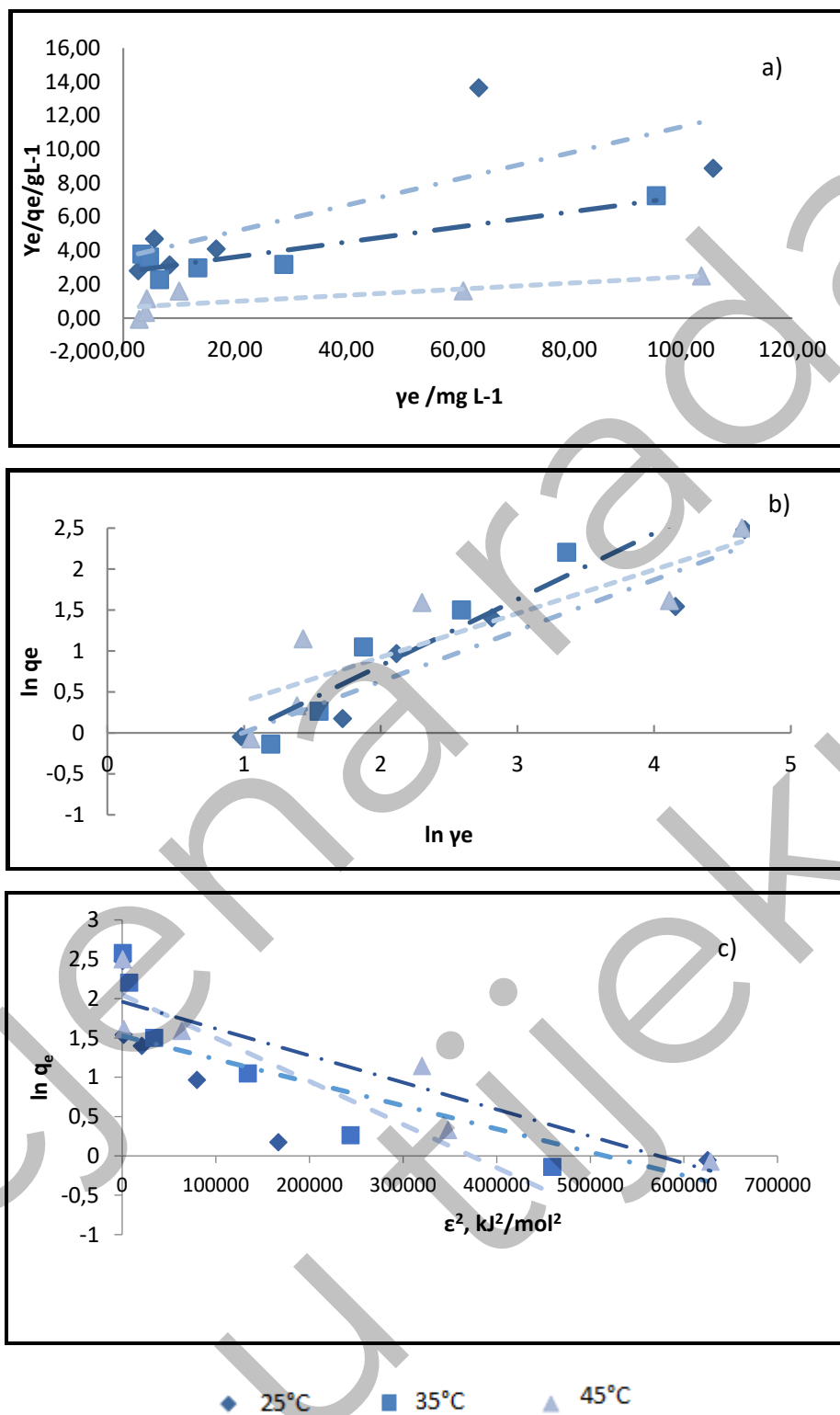
Adsorpcijske konstante prema Freundlichu, Langmuiru i Dubinin-Radushkevichu izračunate su pomoću grafičkih prikaza (Slike 24 – 27), a izračunate vrijednosti konstanti prikazane su u Tablicama 45 – 48.



Slika 24 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelnih otopina na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama ($\gamma_{\text{ad}} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6,1$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$)

Tablica 45 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama

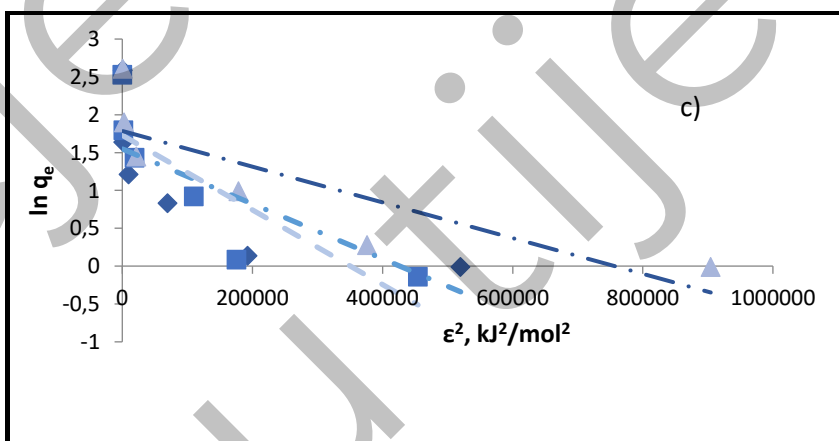
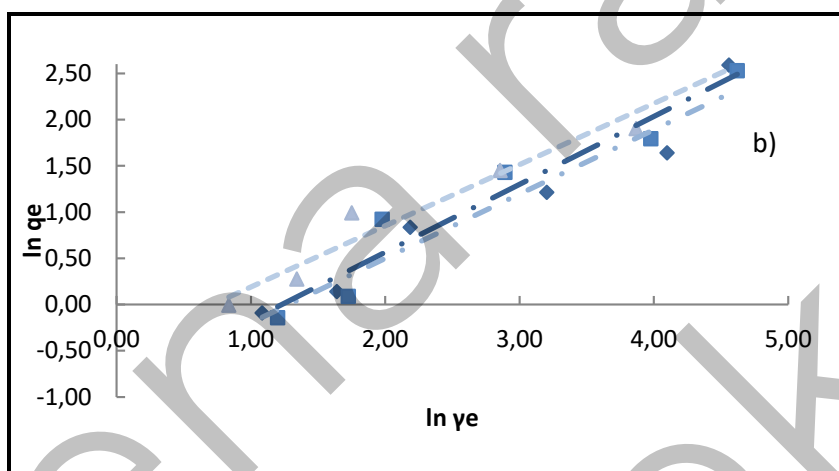
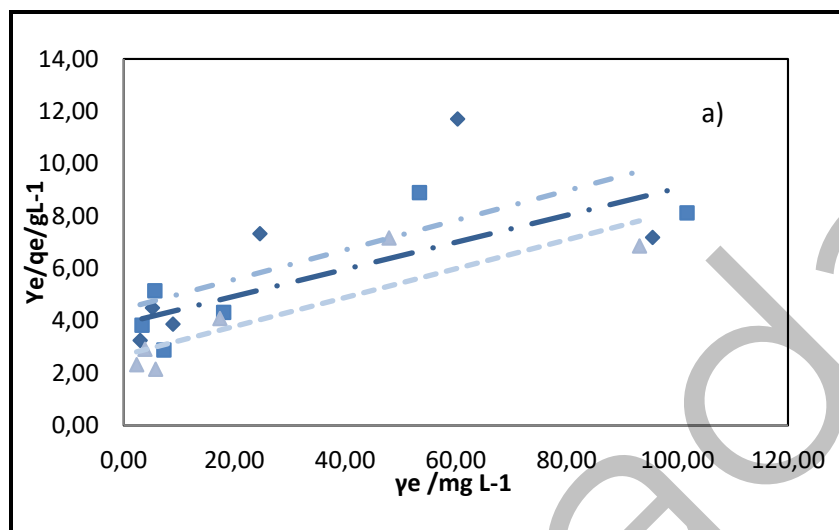
Langmuirove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2
25	21,459	0,015	0,4521
35	17,271	0,015	0,3887
45	15,699	0,019	0,4339
Freundlichove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	n	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	R^2
25	1,529	1,587	0,9262
35	1,563	1,833	0,8941
45	1,714	1,471	0,9040
Dubinin-Radushkevicheve konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	R^2
25	6,964	$3 \cdot 10^{-6}$	0,7188
35	5,607	$3 \cdot 10^{-6}$	0,686
45	5,279	$2 \cdot 10^{-6}$	0,6406



Slika 25 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinin-Radushkevichu izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama ($\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 7,25, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

Tablica 46 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama

Langmuirove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2
25	12,953	0,021	0,5806
35	22,472	0,016	0,8225
45	55,556	0,029	0,6534
Freundlichove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	n	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	R^2
25	1,613	1,848	0,8988
35	1,238	2,212	0,9193
45	1,873	1,155	0,7590
Dubinin-Radushkevicheve konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	R^2
25	4,598	$3 \cdot 10^{-6}$	0,5828
35	7,750	$5 \cdot 10^{-6}$	0,853
45	7,112	$3 \cdot 10^{-6}$	0,8364

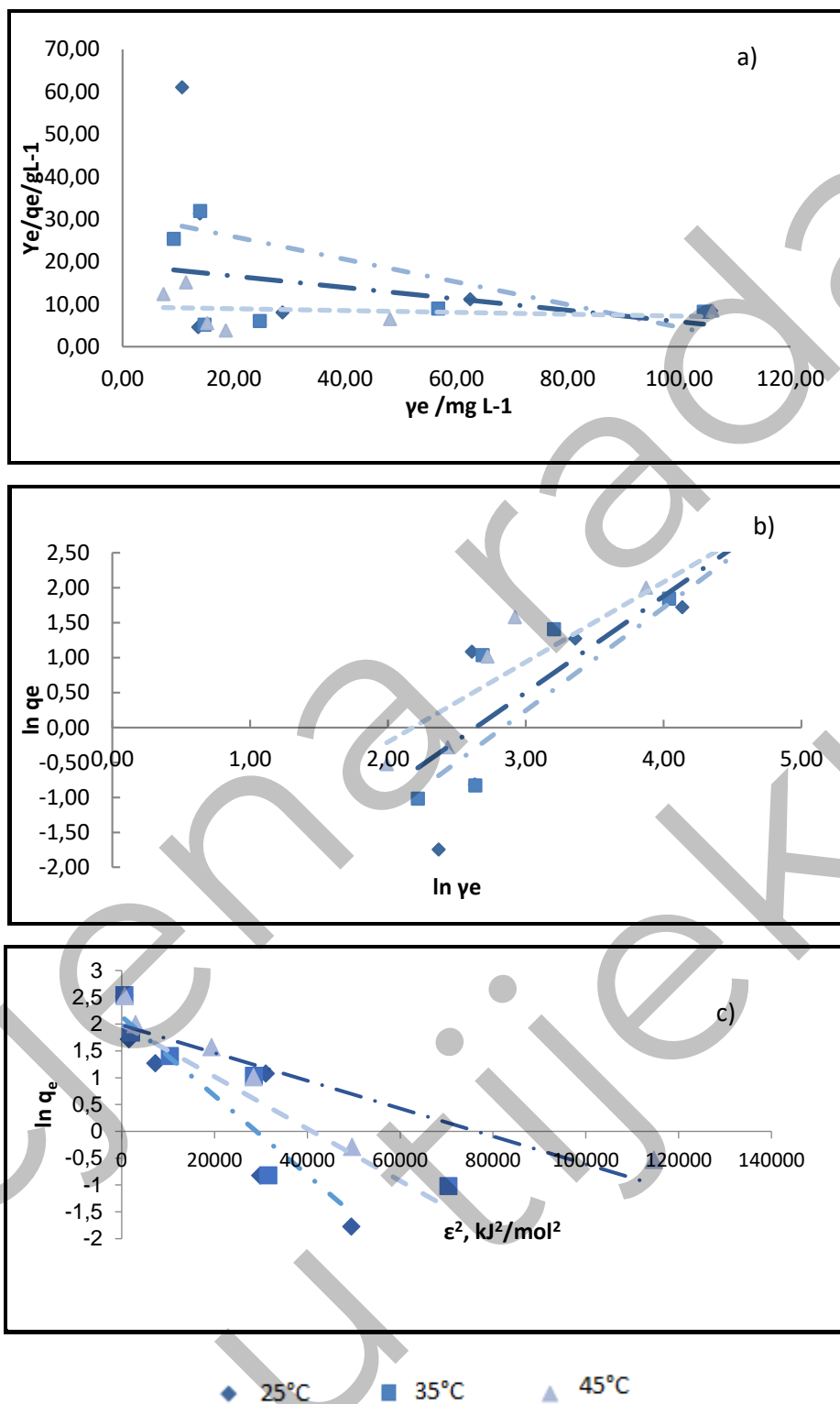


◆ 25°C ■ 35°C ▲ 45°C

Slika 26 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama ($\gamma_{\text{ad}} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 7,1$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$)

Tablica 47 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama

Langmuirove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2
25	17,668	0,013	0,4501
35	19,379	0,013	0,6874
45	18,149	0,021	0,7831
Freundlichove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	n	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	R^2
25	1,437	2,439	0,9453
35	1,361	2,474	0,9378
45	1,509	1,606	0,9669
Dubinin-Radushkevicheve konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	R^2
25	4,696	$4 \cdot 10^{-6}$	0,5753
35	5,639	$5 \cdot 10^{-6}$	0,7127
45	5,972	$2 \cdot 10^{-6}$	0,7107



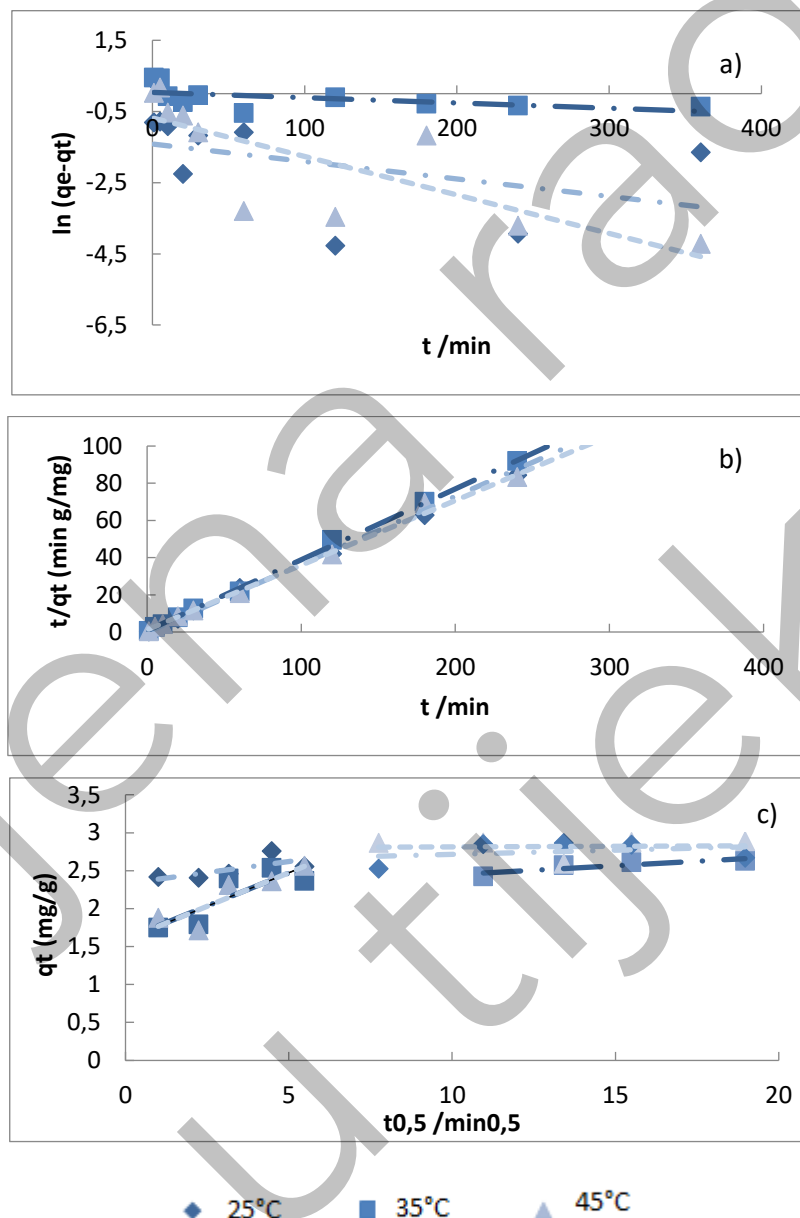
Slika 27 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama ($\gamma_{ad} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6,6$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$)

Tablica 48 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama

Langmuirove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2
25	3,755	0,009	0,2121
35	7,446	0,007	0,1913
45	46,083	0,002	0,0362
Freundlichove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	n	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	R^2
25	0,679	65,046	0,7182
35	0,726	37,754	0,7852
45	0,873	12,172	0,8407
Dubinin-Radushkevicheve konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	R^2
25	8,487	$7 \cdot 10^{-5}$	0,8072
35	7,335	$5 \cdot 10^{-5}$	0,7781
45	7,241	$3 \cdot 10^{-5}$	0,7947

4.2.6. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificiranu ljusku kakaovca kinetičkim modelima

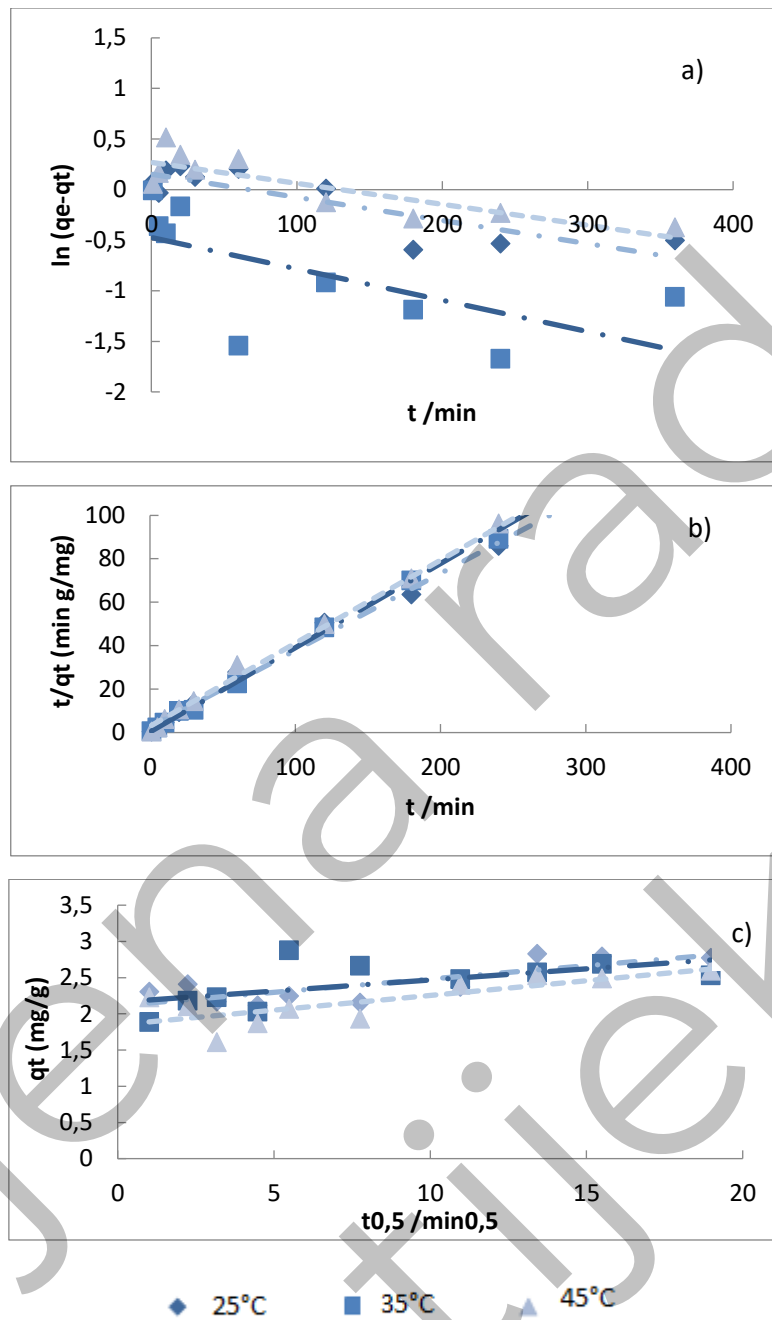
Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mesne industrije proveden je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.7.4.. a rezultati su prikazani na **Slikama 28 – 31**, a kinetički parametri adsorpcije u **Tablicama 49 – 52**.



Slika 28 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda i (b) pseudo-drugog reda i (c) model međučestične difuzije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 6,45, rpm = 130/min)

Tablica 49 Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama

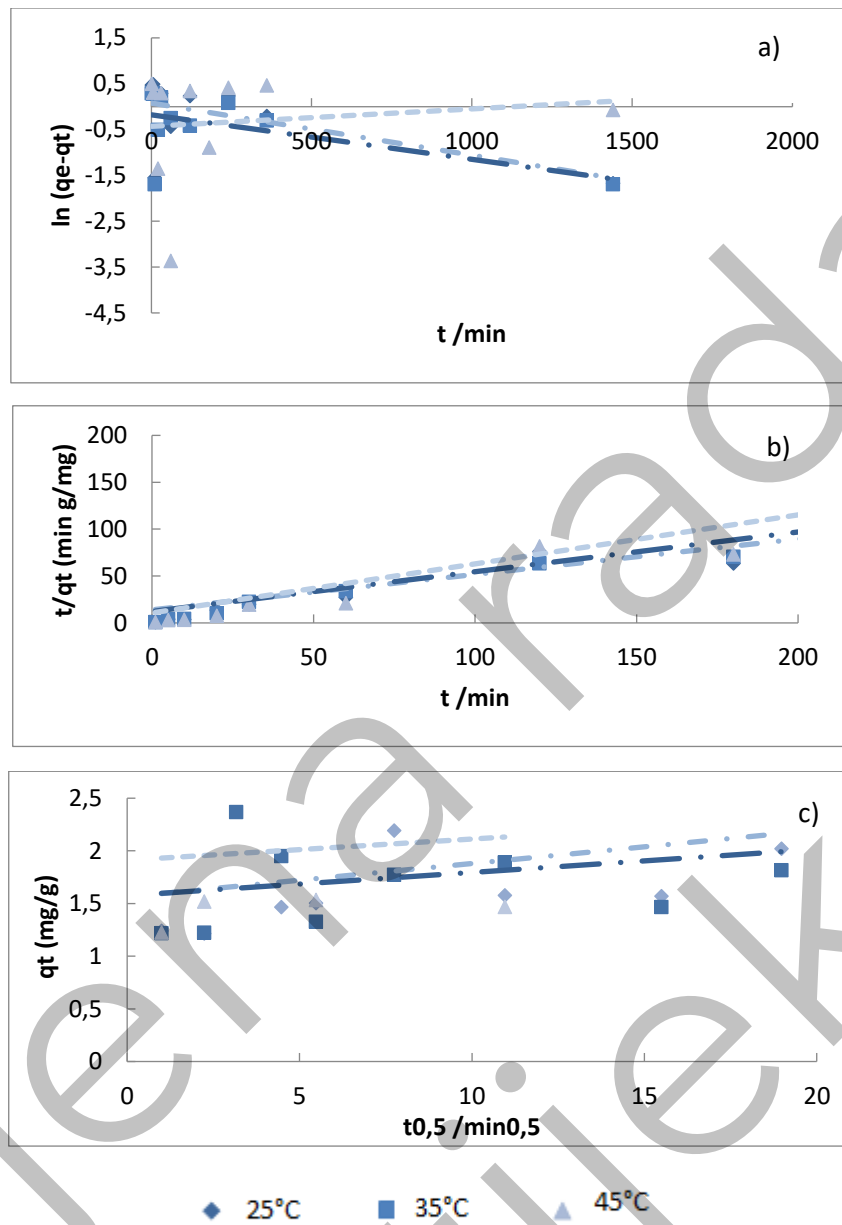
Model pseudo-prvog reda						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2			
25	0,995	1,411	0,2104			
35	0,999	0,041	0,3033			
45	0,989	0,678	0,6112			
Model pseudo-drugog reda						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	R^2			
25	2,742	1,517	0,9980			
35	3,326	0,011	0,9940			
45	2,880	0,103	0,9980			
Model međučestične difuzije						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i1}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	C_1	R^2_1	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	C_2	R^2_2
25	0,058	2,332	0,487	0,011	2,609	0,0951
35	0,175	1,597	0,705	0,024	2,206	0,7675
45	0,177	1,589	0,777	0,002	2,799	0,0027



Slika 29 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) model međučestične difuzije nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama ($\gamma_0 = 29,44$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 7,2, rpm = 130/min)

Tablica 50 Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama

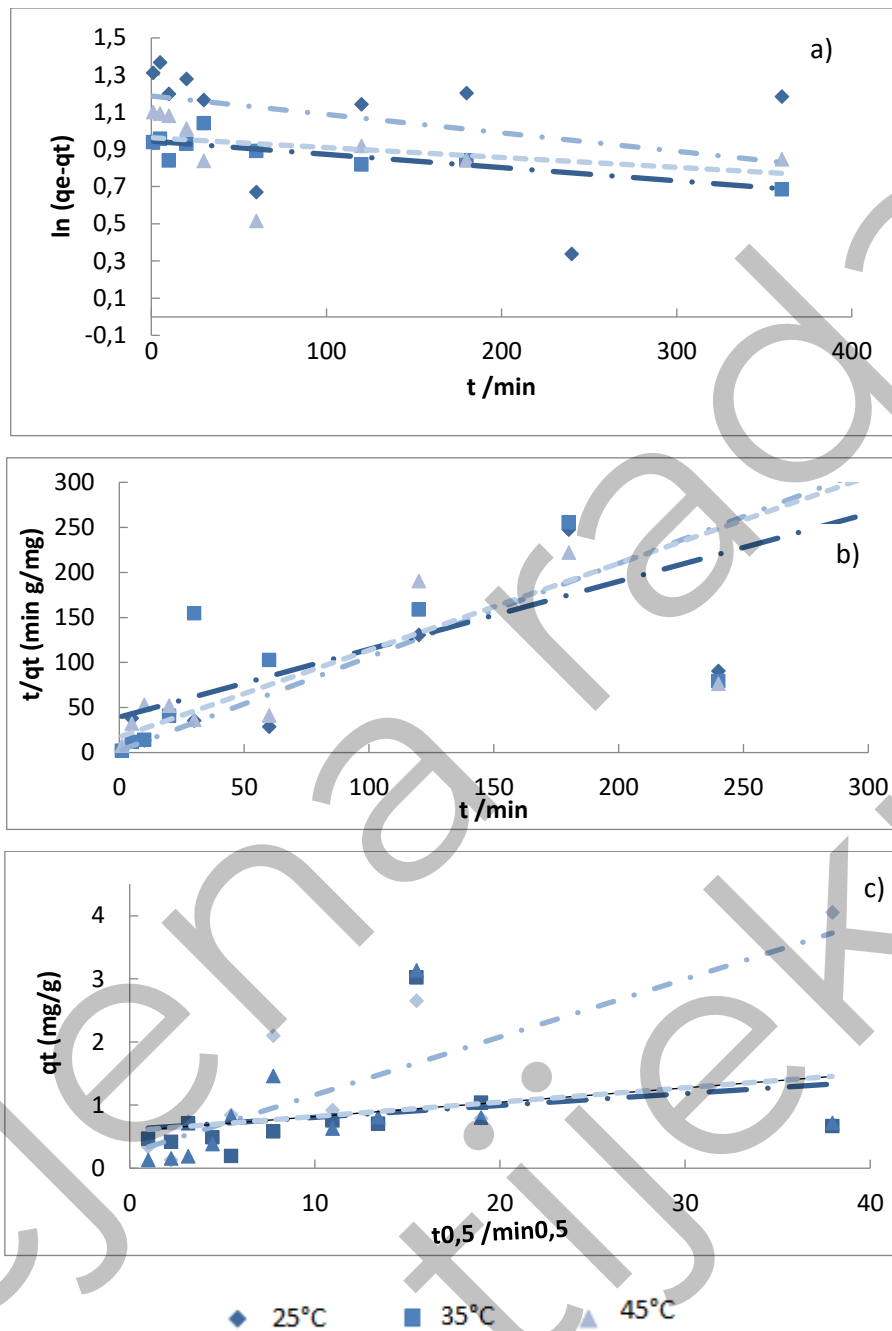
Model pseudo-prvog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2
25	0,998	0,152	0,7228
35	0,998	0,598	0,7602
45	0,998	0,269	0,7143
Model pseudo-drugog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	R^2
25	2,822	0,052	0,996
35	2,578	0,819	0,998
45	2,615	0,051	0,998
Model međučestične difuzije			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{11}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	C_1	R^2_1
25	0,037	2,116	0,6463
35	0,031	2,159	0,3548
45	0,041	1,849	0,5896



Slika 30 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) model međučestične difuzije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama ($\gamma_0 = 29,17 \text{ mg/L}$, $\gamma_{ad} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 5,6$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$)

Tablica 51 Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama

Model pseudo-prvog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2
25	1,001	0,065	0,0033
35	0,999	0,266	0,0034
45	1,001	0,572	0,0066
Model pseudo-drugog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	R^2
25	1,951	0,178	0,946
35	1,777	0,553	0,959
45	1,345	0,057	0,954
Model međučestične difuzije			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{11}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	C_1	R^2_1
25	0,032	1,563	0,1167
35	0,022	1,576	0,0859
45	0,020	1,912	0,0089



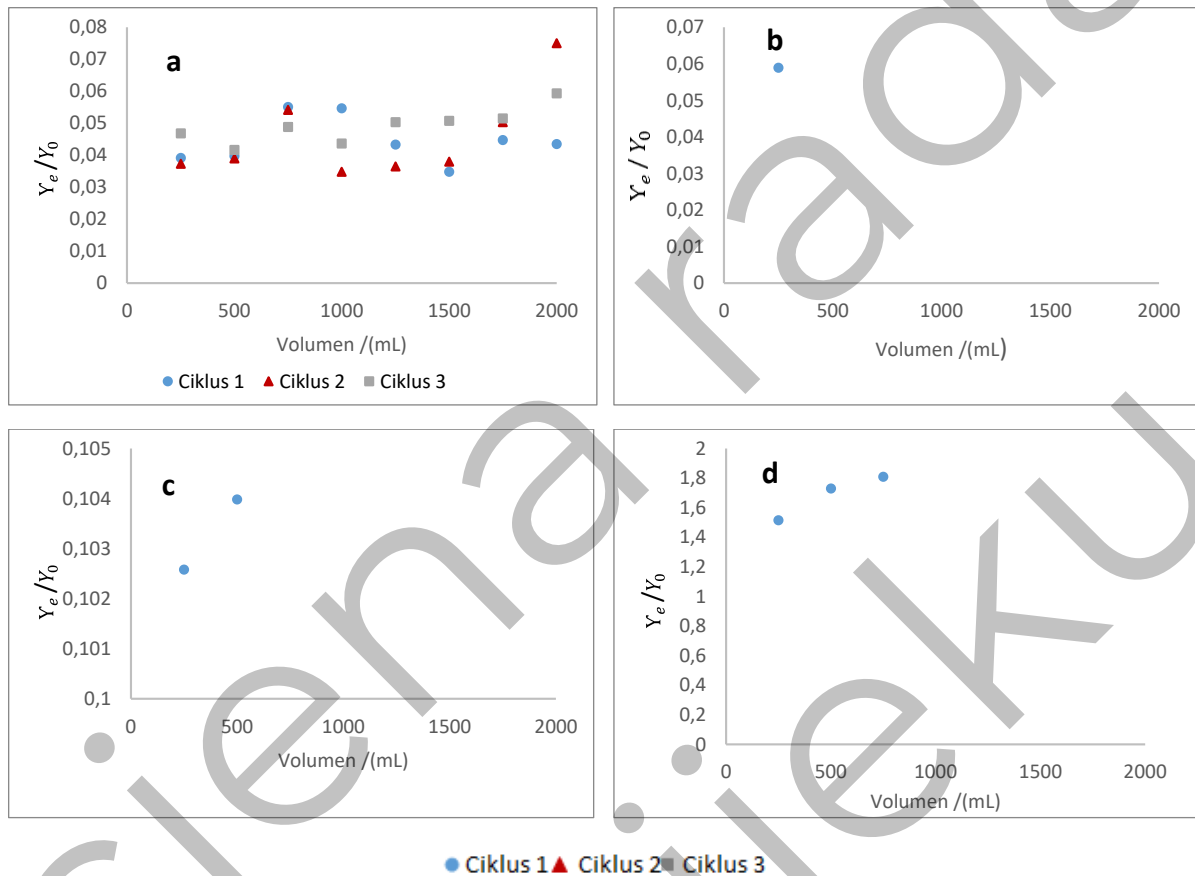
Slika 31 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) model međučestične difuzije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama ($\gamma_0 = 28,86$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 6,9, rpm = 130/min)

Tablica 52 Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama

Model pseudo-prvog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2
25	0,999	1,187	0,1388
35	0,999	0,945	0,6884
45	0,999	0,963	0,1134
Model pseudo-drugog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	R^2
25	0,963	2,212	0,7890
35	1,327	0,014	0,6495
45	1,037	0,054	0,7412
Model međučestične difuzije			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{11}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	C_1	R^2_1
25	0,092	0,242	0,6718
35	0,019	0,614	0,0707
45	0,023	0,589	0,0808

4.2.7. Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane ljuske kakaovca u koloni

Na **Slici 32** prikazani su eksperimentalni podaci adsorpcije nitrata na modificirane ljuske kakaovca iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode te realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije kontinuiranim postupkom u koloni, a u **Tablici 53** prikazani su rezultati učinkovitosti uklanjanja nitrata iz vodenih medija kroz tri ispitana ciklusa.



Slika 32 Krivulje proboja vezanja nitrata na modificirane ljuske kakaovca iz (a) modelne otopine nitrata, (b) modelne otpadne vode, (c) otpadne vode konditorske industrije i (d) otpadne vode mesne industrije (volumen sloja 4 mL (1g), početna koncentracija nitrata ~ 30 mg/L)

Tablica 53 Parametri ispitivanja adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca u koloni ($\gamma_0 \sim 30 \text{ mg/L}$, $m_{ad} = 1 \text{ g}$, $V_{uz} = 2000 \text{ mL}$, protok kroz kolonu 10 mL/min)

Uzorak	$V_{uz}/(\text{mL})$	1. ciklus			2. ciklus			3. ciklus		
		$R/(\%)$	$\text{pH}_{završni}$	$q_s/(\text{mg/g})$	$R/(\%)$	$\text{pH}_{završni}$	$q_s/(\text{mg/g})$	$R/(\%)$	$\text{pH}_{završni}$	$q_s/(\text{mg/g})$
SO	250	96,09	5,48		96,27	5,66		95,32	6,09	
	500	96,03	5,46		96,10	5,79		95,83	5,59	
	750	94,49	5,37		94,59	6,07		95,12	5,87	
	1000	94,53	5,42	38,70	96,52	5,65	38,10	95,64	5,79	36,40
	1250	95,67	5,43		96,35	5,61		94,97	5,63	
	1500	96,52	5,83		96,20	5,74		94,92	5,63	
	1750	95,53	5,51		94,97	5,61		94,85	5,88	
	2000	95,65	6,37		92,50	5,94		94,07	6,10	
OV	250	94,11	4,44		-	-		-	-	
	500	-	-		-	-		-	-	
	750	-	-		-	-		-	-	
	1000	-	-		-	-		-	-	
	1250	-	-	4,23	-	-	0	-	-	0
	1500	-	-		-	-		-	-	
	1750	-	-		-	-		-	-	
	2000	-	-		-	-		-	-	
KI	250	89,74	7,5		-	-		-	-	
	500	89,60	7,79		-	-		-	-	
	750	-	-		-	-		-	-	
	1000	-	-		-	-		-	-	
	1250	-	-	10,48	-	-	0	-	-	0
	1500	-	-		-	-		-	-	
	1750	-	-		-	-		-	-	
	2000	-	-		-	-		-	-	
MI	250	94,95	7,24		-	-		-	-	
	500	94,24	7,75		-	-		-	-	
	750	93,97	8,20		-	-		-	-	
	1000	-	-		-	-		-	-	
	1250	-	-	14,97	-	-	0	-	-	0
	1500	-	-		-	-		-	-	
	1750	-	-		-	-		-	-	
	2000	-	-		-	-		-	-	

SO – standardna otopina nitrata

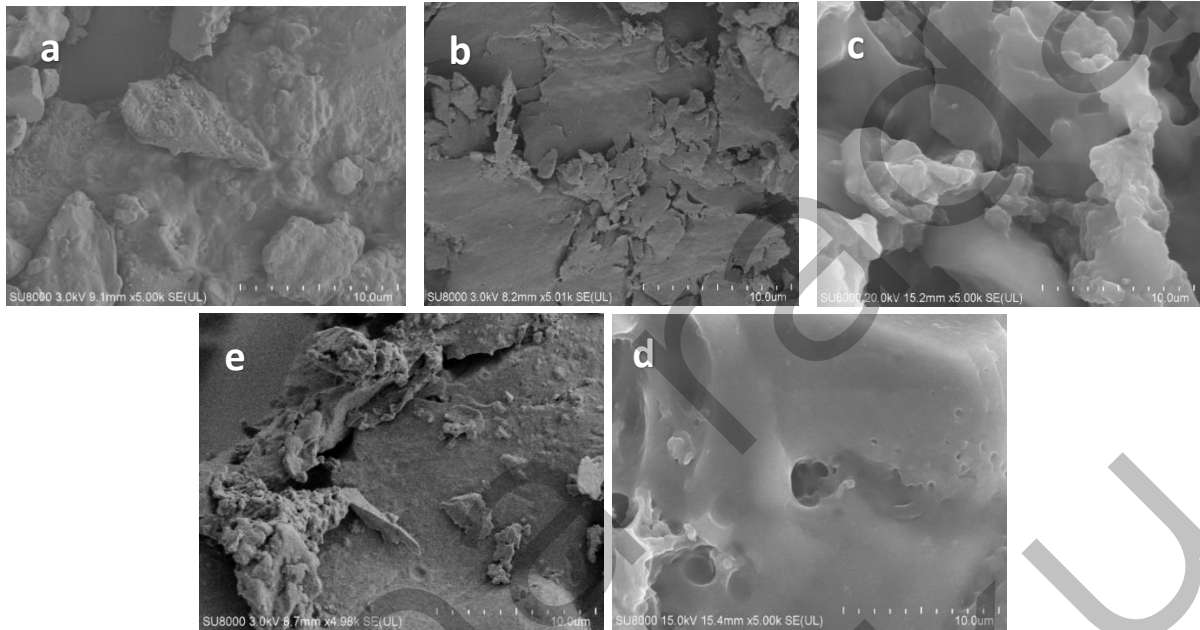
OV – modelna otpadna voda

KI – otpadna voda konditorske industrije

MI – otpadna voda mesne industrije

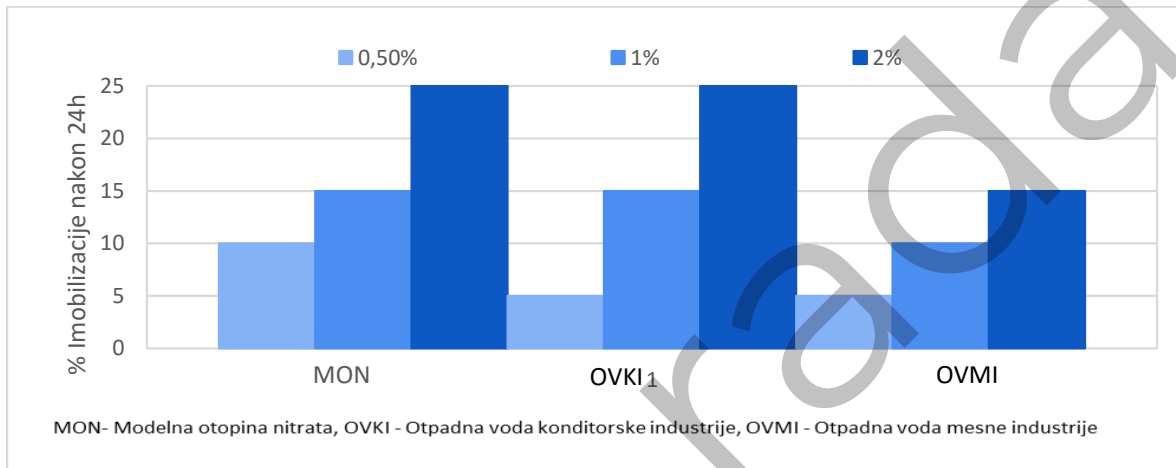
4.2.8. Mikrostruktura ljuske kakaovca i modificirane ljuske kakaovca prije i nakon adsorpcije nitrata

Određivanje morfoloških i strukturnih značajki ljuski kakaovca i njene modifikacije provedena je visokorezolucijskim elektronskim mikroskopom, a pripadajuće mikrofotografije prikazane su na **Slici 33**.

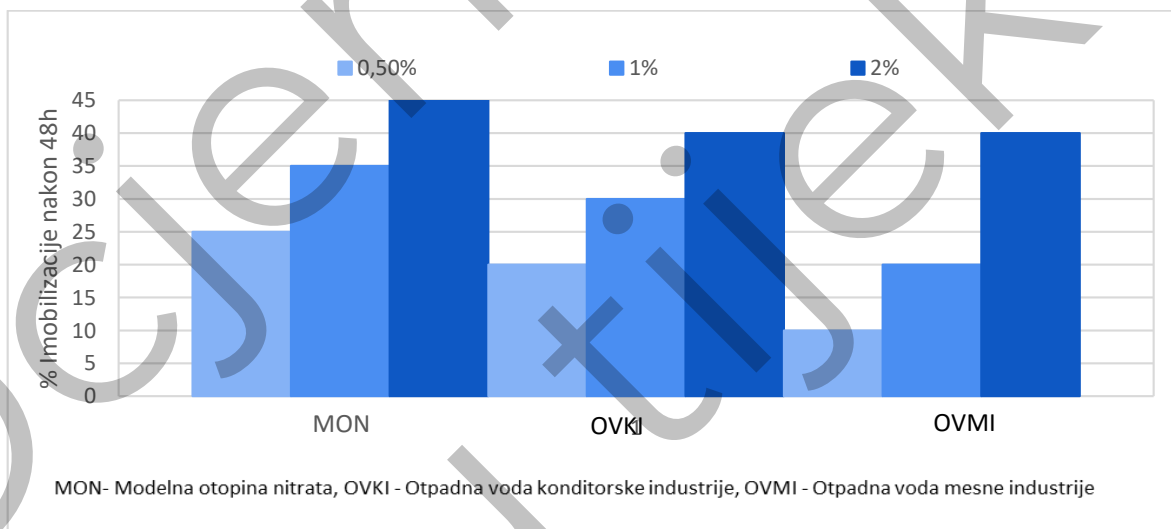


Slika 33 FE SEM mikrofotografija (povećanje 500x) (a) ljuske kakaovca, (b) modificirane ljuske kakaovca, (c) modificirane ljuske sjemenki kakaovca nakon adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, (d) modificirane ljuske sjemenki kakaovca nakon adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije i (e) modificirane ljuske kakaovca nakon adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije pri 25 °C

4.2.9. Određivanje akutne toksičnosti uzoraka nakon adsorpcije na ljuske kakaovca – određivanje imobilizacije slatkovodnog račića *Daphnia magna*



Slika 34 Akutna toksičnost uzoraka ljuski kakaovca i pripadajućih biotičkih i abiotičkih kontrola na slatkovodni račić *D. magna* nakon izlaganja uzorku u trajanju od 24 h



Slika 35 Akutna toksičnost uzoraka ljuski kakaovca i pripadajućih biotičkih i abiotičkih kontrola na slatkovodni račić *D. magna* nakon izlaganja uzorku u trajanju od 48 h

4.3. ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANE LJUSKE SJEMENKE SUNCOKRETA

4.3.1. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske sjemenke suncokreta

U **Tablicama 54 – 57** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja početne masene koncentracije nitrata u modelnoj otopini nitrata, modelnoj otpadnoj vodi i otpadnim vodama konditorske i mesne industrije na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske sjemenke suncokreta.

Tablica 54 Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_0(\text{mg/L})$	$\gamma_e(\text{mg/L})$	$R/(%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	12,93	2,13	83,50	0,16	1,35	6,51	5,59
	18,34	2,82	52,91	0,15	1,94	6,55	5,27
	29,31	13,28	54,74	0,45	2,01	6,55	5,38
	51,22	30,78	39,91	0,60	2,56	6,52	5,38
	101,44	62,24	38,65	0,61	4,90	6,52	5,55
	198,22	94,40	52,38	0,48	12,98	6,64	5,67
35	12,93	1,85	85,67	0,14	1,38	6,62	5,34
	18,34	3,00	52,31	0,16	1,92	6,62	5,34
	29,31	8,54	70,88	0,29	2,60	6,55	5,56
	51,22	29,35	42,70	0,57	2,73	6,68	5,25
	101,44	64,45	36,46	0,64	4,62	6,57	5,30
	198,22	99,35	49,88	0,50	12,36	6,79	5,86
45	12,93	1,79	86,12	0,14	1,39	6,5	5,33
	18,34	2,81	52,96	0,15	1,94	6,55	5,31
	29,31	7,19	75,48	0,25	2,77	6,48	5,31
	51,22	28,26	44,82	0,55	2,87	6,33	5,44
	101,44	60,25	40,60	0,59	5,15	6,44	5,57
	198,22	95,49	51,83	0,48	12,84	6,5	5,68

Tablica 55 Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuške sjemenki suncokreta ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_o/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_o	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	10,88	2,90	73,39	0,27	1,00	5,77	6,37
	16,22	4,09	74,76	0,25	1,52	5,3	6,03
	29,30	7,39	74,77	0,25	2,74	5,4	6,06
	51,35	15,01	70,78	0,29	4,54	5,5	6,03
	101,18	63,83	36,92	0,63	4,67	5,6	6,21
	201,15	103,84	48,38	0,52	12,16	5,8	6,16
35	10,88	3,12	71,30	0,29	0,97	5,7	5,69
	16,22	3,18	80,37	0,20	1,63	5,5	6,06
	29,30	5,42	81,51	0,18	2,99	5,4	5,37
	51,35	10,98	78,62	0,21	5,05	5,5	6,0
	101,18	29,59	70,76	0,29	8,95	5,4	6,22
	201,15	101,44	49,57	0,50	12,46	5,8	5,30
45	10,88	2,28	79,00	0,21	1,07	5,77	4,64
	16,22	3,36	79,27	0,21	1,61	5,2	4,64
	29,30	3,99	86,37	0,14	3,16	5,35	5,15
	51,35	9,72	81,06	0,19	5,20	5,6	4,71
	101,18	60,57	40,14	0,60	5,08	5,7	5,29
	201,15	104,51	48,04	0,52	12,08	5,7	5,56

Tablica 56 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske sjemenki suncokreta ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata
($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_o/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_o	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	10,92	2,79	74,46	0,26	1,02	5,77	6,53
	16,11	4,09	74,59	0,25	1,50	5,3	6,57
	27,30	5,80	71,68	0,21	2,69	5,4	6,60
	51,33	17,22	66,44	0,34	4,26	5,5	6,47
	101,69	48,96	51,85	0,48	6,59	5,6	6,42
	201,45	91,84	54,41	0,46	13,70	5,8	6,39
35	10,92	4,32	60,46	0,40	0,83	5,7	6,68
	16,11	5,98	62,90	0,37	1,27	5,5	6,89
	27,30	9,18	60,39	0,34	2,26	5,4	6,82
	51,33	19,23	62,54	0,37	4,01	5,5	6,22
	101,69	49,47	51,35	0,49	6,53	5,4	6,72
	201,45	94,06	53,31	0,47	13,42	5,8	6,89
45	10,92	1,60	85,36	0,15	1,17	5,77	6,23
	16,11	2,96	81,63	0,18	1,64	5,2	6,35
	27,30	7,54	65,88	0,28	2,47	5,35	6,28
	51,33	21,75	57,62	0,42	3,70	5,6	5,80
	101,69	54,30	46,60	0,53	5,92	5,7	6,39
	201,45	96,45	52,12	0,48	13,13	5,7	6,42

Tablica 57 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske sjemenki suncokreta ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,4, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_o/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_o	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{početni}	pH _{završni}
25	12,05	9,31	22,72	0,77	0,34	6,81	6,76
	17,39	13,87	20,23	0,80	0,44	6,33	6,72
	37,21	16,24	56,35	0,44	2,62	6,21	6,67
	57,18	34,22	40,16	0,60	2,87	6,22	6,80
	107,11	69,54	35,12	0,65	4,70	6,18	6,89
	206,02	105,88	48,61	0,51	12,52	6,12	6,49
35	12,05	9,56	20,66	0,79	0,31	6,9	6,46
	17,39	13,76	20,89	0,79	0,45	6,14	6,38
	37,21	15,13	59,35	0,41	2,76	6,77	6,36
	57,18	30,65	46,40	0,54	3,32	6,58	6,54
	107,11	69,02	35,61	0,64	4,76	6,43	6,55
	206,02	105,25	48,91	0,51	12,60	6,21	6,81
45	12,05	8,13	32,55	0,67	0,49	6,21	6,62
	17,39	12,45	28,42	0,72	0,62	6,28	6,41
	37,21	12,65	66,00	0,34	3,07	6,32	6,19
	57,18	25,47	55,46	0,45	3,96	6,28	6,19
	107,11	45,42	57,62	0,42	7,71	6,18	6,14
	206,02	97,86	52,50	0,47	13,52	6,10	6,23

4.3.2. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta

Ispitan je utjecaj vremena na adsorpciju nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode, otpadne vode konditorske i mesne industrije na modificirane ljuske sjemenki suncokreta te su rezultati prikazani u **Tablicama 58 – 61**.

Tablica 58 Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina na modificirane ljuske sjemenki suncokreta ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 29,33$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,45, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	2	7,64	73,96	0,26	2,71	5,20
	5	10,26	65,00	0,35	2,38	5,03
	10	10,41	64,52	0,35	2,37	5,39
	15	4,16	85,80	0,14	3,15	5,12
	20	6,18	78,93	0,21	2,89	5,57
	30	7,25	75,30	0,25	2,76	4,68
	60	7,03	76,04	0,24	2,79	5,65
	120	6,64	77,37	0,23	2,84	5,34
	240	6,43	78,07	0,22	2,86	4,42
	360	6,57	77,59	0,22	2,84	5,24
	1440	4,65	84,13	0,16	3,08	5,71
35	2	12,34	57,92	0,42	2,17	5,44
	5	8,32	71,62	0,28	2,67	5,41
	10	7,78	73,47	0,27	2,74	5,51
	15	7,62	74,03	0,26	2,76	5,70
	20	7,51	74,39	0,26	2,77	5,39
	30	6,83	76,70	0,23	2,85	5,52
	60	7,34	74,96	0,25	2,79	5,03
	120	8,57	70,78	0,29	2,64	4,58
	240	7,30	75,10	0,25	2,80	5,41
	360	7,49	74,45	0,26	2,77	5,47
	1440	2,81	90,41	0,10	3,36	5,31
45	2	11,72	60,03	0,40	2,24	4,82
	5	10,63	63,74	0,36	2,38	4,89
	10	8,54	70,88	0,29	2,64	4,79
	15	8,39	71,41	0,29	2,66	5,35
	20	8,04	72,59	0,27	2,70	5,14
	30	8,64	70,53	0,29	2,63	5,06
	60	6,26	78,67	0,21	2,93	5,39
	120	7,19	75,48	0,25	2,81	5,16
	240	8,17	72,14	0,28	2,69	5,12
	360	7,09	75,84	0,24	2,82	4,18
	1440	6,88	76,55	0,23	2,85	4,93

Tablica 59 Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske sjemenki suncokreta ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 29,30$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 7,3, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	2	9,48	67,64	0,32	2,48	6,01
	5	9,36	68,05	0,32	2,49	5,87
	10	11,75	59,90	0,40	2,19	6,26
	15	10,96	62,60	0,37	2,29	6,11
	20	9,77	66,65	0,33	2,44	6,11
	30	11,14	61,99	0,38	2,27	6,15
	60	9,72	66,81	0,33	2,45	6,11
	120	7,37	74,86	0,25	2,74	5,79
	240	2,99	89,80	0,10	3,29	5,52
	360	6,90	76,46	0,24	2,80	5,37
1440	2,58	91,20	0,09	3,34	5,95	
35	2	9,14	68,79	0,31	2,52	5,77
	5	9,36	68,05	0,32	2,49	6,03
	10	2,86	90,25	0,10	3,31	6,11
	15	11,27	61,54	0,38	2,25	6,26
	20	7,05	75,93	0,24	2,78	5,36
	30	10,00	65,88	0,34	2,41	6,20
	60	7,35	74,91	0,25	2,74	5,50
	120	8,75	70,13	0,30	2,57	5,17
	240	5,56	81,04	0,19	2,97	4,96
	360	9,07	69,03	0,31	2,53	6,04
1440	9,54	67,44	0,33	2,47	6,25	
45	2	9,85	66,39	0,34	2,43	6,35
	5	6,51	77,77	0,22	2,85	6,07
	10	4,62	84,22	0,16	3,08	6,44
	15	9,87	66,32	0,34	2,43	5,61
	20	10,69	63,51	0,36	2,33	6,08
	30	11,49	60,79	0,39	2,23	6,03
	60	3,70	87,37	0,13	3,20	4,59
	120	8,90	69,62	0,30	2,55	4,38
	240	7,22	75,35	0,25	2,76	5,38
	360	7,23	75,31	0,25	2,76	5,27
1440	3,83	86,92	0,13	3,18	4,31	

Tablica 60 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske sjemenki suncokreta ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 27,30$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 5,5, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	2	17,60	35,52	0,64	1,21	5,68
	5	16,31	40,27	0,60	1,37	5,64
	10	7,64	72,00	0,28	2,46	5,75
	15	14,55	46,72	0,53	1,59	5,79
	20	16,28	40,37	0,60	1,38	5,81
	30	9,77	64,23	0,36	2,19	5,73
	60	13,87	49,18	0,51	1,68	5,68
	120	9,76	64,24	0,36	2,19	5,70
	240	15,01	45,02	0,55	1,54	5,73
	360	13,46	50,70	0,49	1,73	5,75
1440	14,22	47,91	0,52	1,63	5,53	
35	2	16,91	38,06	0,62	1,30	5,64
	5	16,06	41,18	0,59	1,41	5,59
	10	2,79	89,76	0,10	3,06	5,72
	15	7,58	72,23	0,28	2,46	5,71
	20	12,39	54,63	0,45	1,86	5,78
	30	9,76	64,24	0,36	2,19	5,67
	60	15,09	44,73	0,55	1,53	5,67
	120	10,86	60,21	0,40	2,05	5,64
	240	16,17	40,76	0,59	1,39	5,59
	360	14,31	47,59	0,52	1,62	5,66
1440	11,18	59,05	0,41	2,02	5,51	
45	2	17,70	35,18	0,65	1,20	5,62
	5	16,01	41,34	0,59	1,41	5,57
	10	3,56	86,94	0,13	2,97	5,69
	15	5,86	78,53	0,21	2,68	5,68
	20	16,07	41,13	0,59	1,40	5,72
	30	8,88	67,46	0,33	2,30	5,74
	60	15,07	44,81	0,55	1,53	5,68
	120	11,00	59,70	0,40	2,04	5,05
	240	17,27	36,74	0,63	1,25	5,34
	360	16,88	38,17	0,62	1,30	5,27
1440	11,07	59,45	0,41	2,03	5,35	

Tablica 61 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije industrije na modificirane ljuške sjemenki suncokreta ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 28,86$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 5,9, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	2	29,14	24,33	0,76	1,17	6,83
	5	21,48	44,23	0,56	2,13	6,99
	10	30,99	19,53	0,80	0,94	7,05
	15	29,62	23,09	0,77	1,11	6,86
	20	34,00	11,70	0,88	0,56	6,86
	30	26,12	32,19	0,68	1,55	7,01
	60	9,46	75,44	0,25	3,63	6,90
	120	18,07	53,08	0,47	2,55	6,76
	240	21,52	44,13	0,56	2,12	7,01
	360	27,66	28,17	0,72	1,36	6,76
	1440	2,51	93,49	0,07	4,50	6,88
35	2	28,83	25,13	0,75	1,21	6,76
	5	29,78	22,66	0,77	1,09	6,75
	10	34,29	10,96	0,89	0,53	6,80
	15	28,16	26,88	0,73	1,29	6,88
	20	30,80	20,01	0,80	0,96	6,80
	30	30,65	20,42	0,80	0,98	6,88
	60	7,78	79,78	0,20	3,84	6,82
	120	30,13	21,77	0,78	1,05	6,53
	240	28,99	24,71	0,75	1,19	6,83
	360	29,30	23,92	0,76	1,15	6,54
	1440	3,20	91,70	0,08	4,41	6,97
45	2	29,99	22,13	0,78	1,07	6,94
	5	27,04	29,79	0,70	1,43	6,83
	10	35,11	8,82	0,91	0,42	6,96
	15	28,99	24,71	0,75	1,19	6,60
	20	34,19	11,21	0,89	0,54	6,75
	30	31,49	18,22	0,82	0,88	6,67
	60	21,34	44,58	0,55	2,15	6,50
	120	19,10	50,41	0,50	2,43	6,79
	240	30,14	21,73	0,78	1,05	6,40
	360	30,71	20,24	0,80	0,97	6,57
	1440	30,12	21,80	0,78	1,05	6,55

4.3.3. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta

Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije na učinak adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta ispitan je u korelaciji s temperaturom vode. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 62 – 65**.

Tablica 62 Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	Y_e/Y_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	2	12,65	56,87	0,43	2,09	2,21
	4	5,65	80,74	0,19	2,96	4,99
	6	5,38	81,65	0,18	2,99	5,37
	7	6,47	77,93	0,22	2,86	5,57
	8	6,22	78,78	0,21	2,89	5,82
	10	6,02	79,47	0,21	2,91	6,03
35	2	9,89	66,28	0,34	2,43	2,23
	4	9,67	67,04	0,33	2,46	4,57
	6	7,93	72,96	0,27	2,67	5,37
	7	6,21	78,81	0,21	2,89	5,43
	8	9,88	66,33	0,34	2,43	5,79
	10	11,10	62,16	0,38	2,28	5,99
45	2	11,26	61,59	0,38	2,26	2,11
	4	7,29	75,13	0,25	2,75	4,41
	6	6,68	77,22	0,23	2,83	4,56
	7	7,69	73,78	0,26	2,70	4,79
	8	7,81	73,39	0,27	2,69	4,74
	10	8,31	71,67	0,28	2,63	4,05

Tablica 63 Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske sjemenki suncokreta ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	Y_e/Y_0	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	2	10,10	65,54	0,34	2,40	2,23
	4	5,36	81,71	0,18	2,99	4,79
	6	14,44	50,71	0,49	1,86	5,42
	7	8,32	71,62	0,28	2,62	5,75
	8	10,56	63,97	0,36	2,34	6,03
	10	10,71	63,46	0,37	2,32	6,48
35	2	5,77	80,29	0,20	2,94	2,21
	4	2,88	90,17	0,10	3,30	4,83
	6	8,47	71,08	0,29	2,60	5,29
	7	8,16	72,14	0,28	2,64	5,56
	8	8,33	71,57	0,28	2,62	6,02
	10	8,89	69,67	0,30	2,55	6,52
45	2	9,84	66,41	0,34	2,43	2,17
	4	5,19	82,28	0,18	3,01	4,30
	6	10,12	65,45	0,35	2,40	4,89
	7	5,32	81,86	0,18	3,00	5,20
	8	7,31	75,06	0,25	2,75	5,60
	10	6,39	78,20	0,22	2,86	5,94

Tablica 64 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske sjemenki suncokreta ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	Y_e/Y_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	2	12,67	53,60	0,46	1,83	2,06
	4	8,30	69,58	0,30	2,37	4,22
	6	9,58	64,89	0,35	2,21	6,22
	7	14,14	48,22	0,52	1,65	6,60
	8	10,74	60,68	0,39	2,07	6,78
	10	10,81	60,40	0,40	2,06	7,21
35	2	3,76	86,21	0,14	2,94	2,15
	4	6,21	77,27	0,23	2,64	4,22
	6	6,87	74,82	0,25	2,55	6,32
	7	6,57	75,92	0,24	2,59	6,71
	8	4,52	83,45	0,17	2,85	7,06
	10	6,46	76,32	0,24	2,60	7,54
45	2	5,32	80,50	0,20	2,75	2,20
	4	2,86	89,52	0,10	3,05	4,80
	6	4,63	83,05	0,17	2,83	4,94
	7	4,19	84,66	0,15	2,89	5,27
	8	4,88	82,14	0,18	2,80	6,63
	10	7,14	73,83	0,26	2,52	7,01

Tablica 65 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske sjemenki suncokreta ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	Y_e/Y_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	2	13,56	64,78	0,35	3,12	2,40
	4	14,19	63,14	0,37	3,04	4,51
	6	13,41	65,19	0,35	3,14	6,35
	7	12,67	67,10	0,33	3,23	7,13
	8	14,64	61,98	0,38	2,98	7,28
	10	13,56	64,78	0,35	3,12	8,86
35	2	14,93	61,24	0,39	2,95	2,45
	4	11,96	68,94	0,31	3,32	4,49
	6	13,79	64,19	0,36	3,09	5,97
	7	8,90	76,88	0,23	3,70	6,85
	8	11,25	70,78	0,29	3,41	7,06
	10	11,08	71,22	0,29	3,43	7,87
45	2	13,98	63,71	0,36	3,07	2,46
	4	12,91	66,46	0,34	3,20	4,46
	6	13,06	66,08	0,34	3,18	5,97
	7	13,22	65,68	0,34	3,16	6,55
	8	12,06	68,67	0,31	3,31	6,77
	10	11,45	70,26	0,30	3,38	7,56

4.3.4. Utjecaj masene koncentracije modificiranih ljuski sjemenki suncokreta na adsorpciju nitrata

Različite koncentracije modificiranih ljuski sjemenki suncokreta ispitane su u svrhu uklanjanja nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mesne industrije. Rezultati su prikazani u **Tablicama 66 – 69**.

Tablica 66 Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,33$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 5,2, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	1	12,08	58,82	0,41	2,16	6,34
	2	8,87	69,75	0,30	2,56	6,00
	4	5,34	81,79	0,18	3,00	5,66
	6	4,18	85,74	0,14	3,14	5,51
	8	3,58	87,80	0,12	3,22	5,53
	10	3,40	88,40	0,12	3,24	5,32
	35	1	10,81	63,15	0,37	2,32
2		7,07	75,89	0,24	2,78	5,88
4		4,74	83,84	0,16	3,07	5,56
6		3,23	89,00	0,11	3,26	5,82
8		2,81	90,42	0,10	3,31	5,77
10		2,22	92,44	0,08	3,39	5,72
45		1	16,64	43,27	0,57	1,59
	2	10,43	64,44	0,36	2,36	5,36
	4	8,38	71,42	0,29	2,62	5,02
	6	6,86	76,62	0,23	2,81	5,18
	8	6,17	78,96	0,21	2,90	5,08
	10	5,21	82,23	0,18	3,01	5,00

Tablica 67 Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske sjemenki suncokreta ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,30$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 7,65, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{završni}$
25	1	10,48	64,23	0,36	2,35	6,34
	2	8,50	70,99	0,29	2,60	6,00
	4	8,08	72,41	0,28	2,65	5,66
	6	6,58	77,56	0,22	2,84	5,51
	8	5,93	79,77	0,20	2,92	5,53
	10	5,63	80,77	0,19	2,96	5,32
	35	1	15,70	46,40	0,54	1,70
2		11,52	60,68	0,39	2,22	5,88
4		8,92	69,56	0,30	2,55	5,56
6		8,53	70,89	0,29	2,60	5,82
8		7,18	75,49	0,25	2,76	5,77
10		5,79	80,25	0,20	2,94	5,72
45		1	16,89	42,35	0,58	1,55
	2	12,22	58,29	0,42	2,13	5,36
	4	9,32	68,21	0,32	2,50	5,02
	6	7,34	74,94	0,25	2,74	5,18
	8	5,18	82,33	0,18	3,02	5,08
	10	5,03	82,84	0,17	3,03	5,00

Tablica 68 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuške sjemenki suncokreta ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 39,16$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 7,36, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

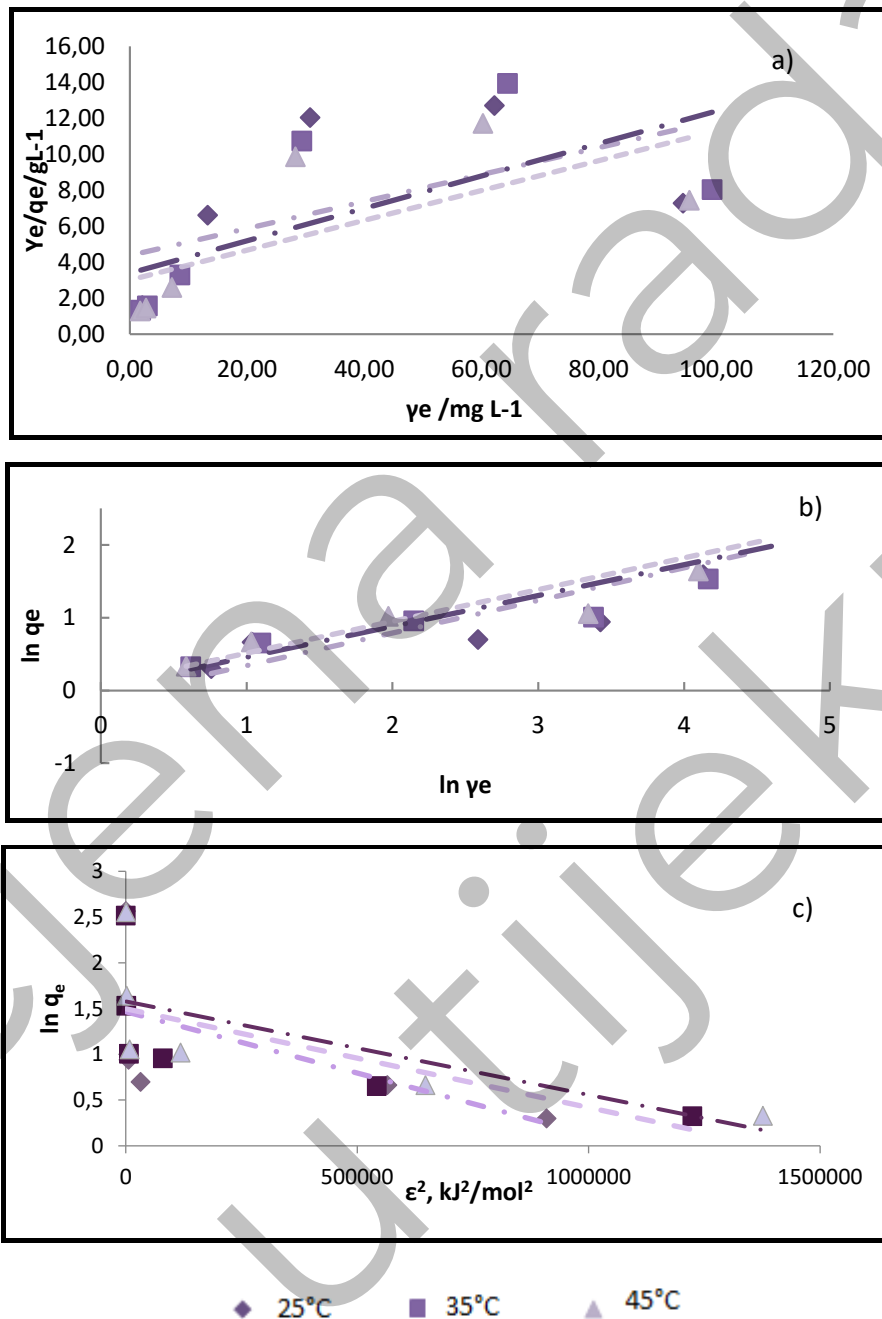
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	1	11,00	59,69	0,40	2,04	7,35
	2	10,52	61,48	0,39	2,10	7,17
	4	9,76	64,24	0,36	2,19	6,78
	6	9,12	66,58	0,33	2,27	6,83
	8	6,48	76,25	0,24	2,60	6,91
	10	5,94	78,24	0,22	2,67	6,86
35	1	11,93	56,29	0,44	1,92	6,51
	2	11,19	58,99	0,41	2,01	6,55
	4	10,86	60,21	0,40	2,05	6,31
	6	8,89	67,43	0,33	2,30	6,89
	8	6,19	77,34	0,23	2,64	5,33
	10	5,65	79,30	0,21	2,71	5,65
45	1	12,46	54,36	0,46	1,85	6,84
	2	11,88	56,47	0,44	1,93	6,79
	4	11,00	59,70	0,40	2,04	5,89
	6	9,69	64,51	0,35	2,20	6,16
	8	8,66	68,27	0,32	2,33	5,86
	10	6,00	78,03	0,22	2,66	6,68

Tablica 69 Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske sjemenki suncokreta ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 38,51$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 7,7, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$	pH _{završni}
25	1	35,20	8,59	0,91	0,41	7,05
	2	34,83	9,56	0,90	0,46	6,91
	4	25,36	34,13	0,66	1,64	6,75
	6	24,40	36,65	0,63	1,76	6,75
	8	21,36	44,54	0,55	2,14	6,56
	10	16,45	57,29	0,43	2,76	6,55
35	1	34,79	9,65	0,90	0,46	6,99
	2	34,66	9,99	0,90	0,48	7,01
	4	21,23	44,87	0,55	2,16	6,8
	6	18,19	52,76	0,47	2,54	6,81
	8	10,87	71,78	0,28	3,46	6,71
	10	9,15	76,25	0,24	3,67	6,48
45	1	35,10	8,87	0,91	0,43	7,01
	2	34,73	9,83	0,90	0,47	6,96
	4	21,08	45,25	0,55	2,18	6,94
	6	18,32	52,44	0,48	2,52	6,72
	8	11,12	71,13	0,29	3,42	6,68
	10	9,29	75,87	0,24	3,65	6,53

4.3.5. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta adsorpcijskim izotermama

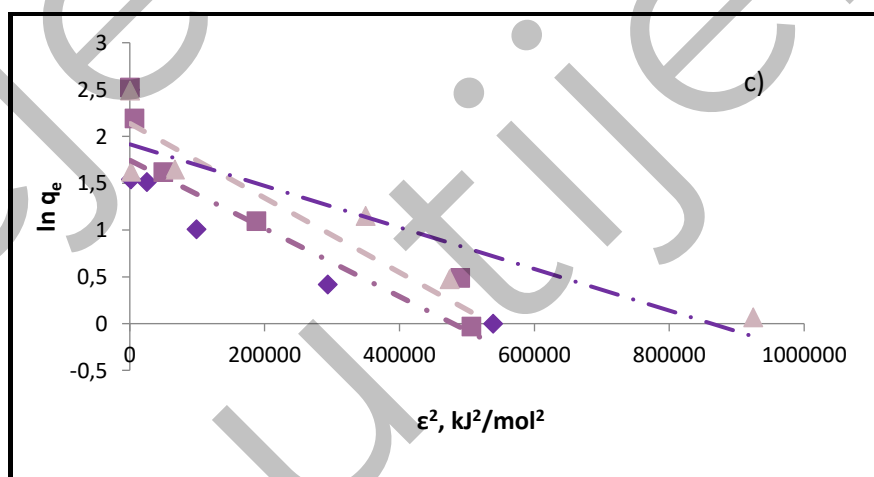
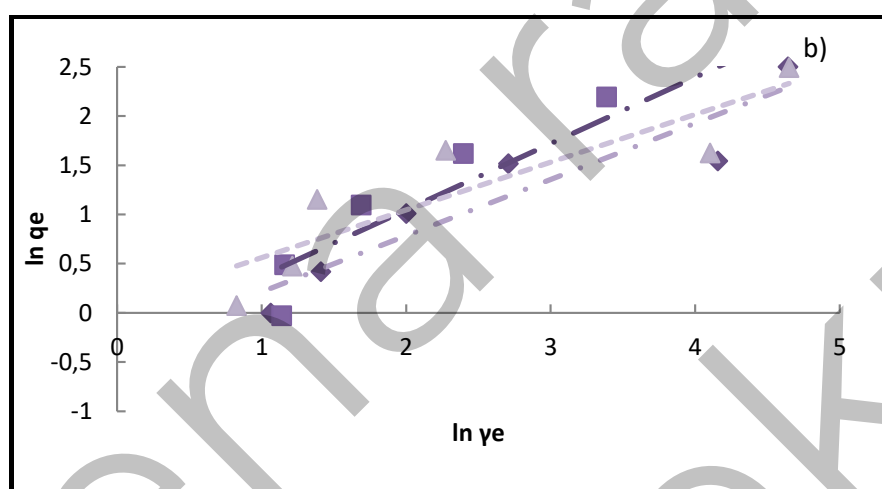
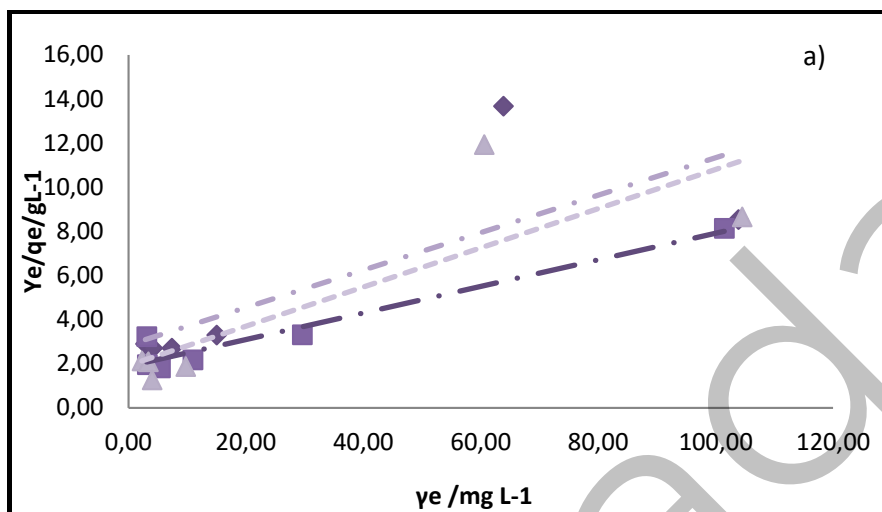
Mehanizam adsorpcije nitrata određen je iz adsorpcijskih izoterma, a rezultati su prikazani na Slikama 36 - 39 te u Tablicama 70 – 73.



Slika 36 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelnih otopina na modificirane ljuske sjemenki suncokreta pri različitim temperaturama ($\gamma_{\text{ad}} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 5,7$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$)

Tablica 70 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljuške sjemenke suncokreta pri različitim temperaturama

Langmuirove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2
25	13,351	0,017	0,3262
35	9,737	0,030	0,4304
45	12,063	0,0275	0,4797
Freundlichove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	n	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	R^2
25	2,234	1,111	0,7387
35	2,364	1,036	0,8028
45	2,294	1,079	0,8255
Dubinin-Radushkevicheve konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	R^2
25	4,325	$1 \cdot 10^{-6}$	0,4051
35	4,470	$1 \cdot 10^{-6}$	0,4768
45	4,835	$1 \cdot 10^{-6}$	0,5191

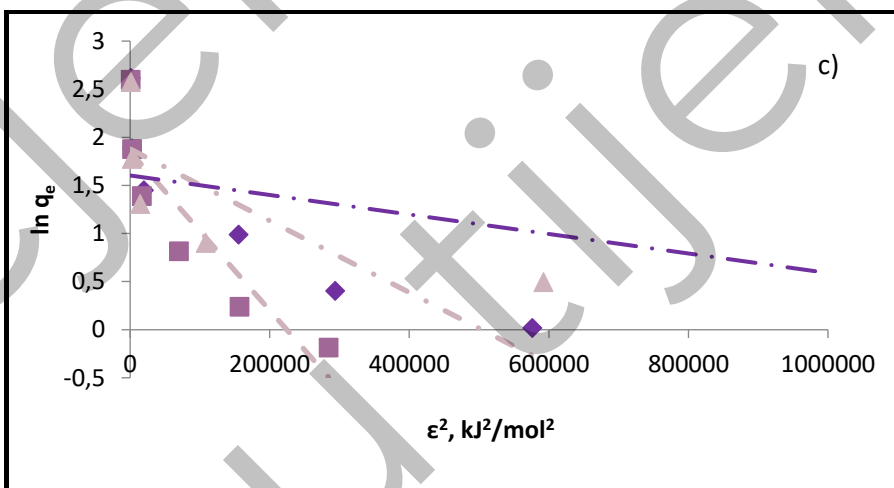
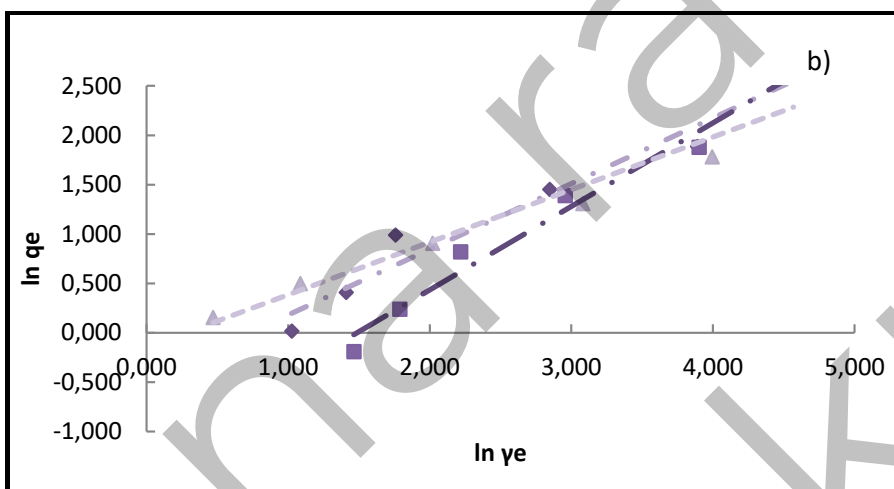
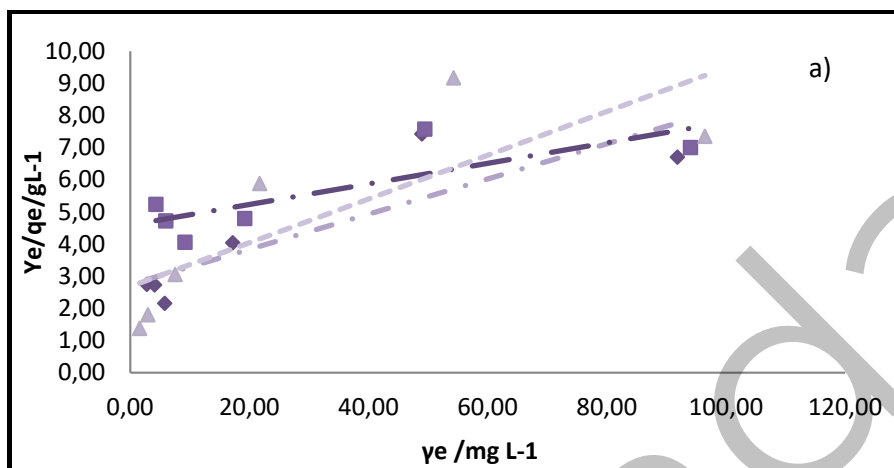


◆ 25°C ■ 35°C ▲ 45°C

Slika 37 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske sjemenki suncokreta pri različitim temperaturama ($\gamma_{ad} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 7,5$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$)

Tablica 71 Ravnotežni parametri Langmuirove i Freundlichove izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske sjemenki suncokreta pri različitim temperaturama

Langmuirove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2
25	11,779	0,029	0,6070
35	16,611	0,032	0,9379
45	11,261	0,046	0,7051
Freundlichove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	n	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	R^2
25	1,749	1,433	0,8781
35	1,484	1,031	0,8903
45	2,061	1,078	0,7903
Dubinini-Radushkevicheve konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	R^2
25	5,724	$4 \cdot 10^{-6}$	0,7778
35	8,492	$4 \cdot 10^{-6}$	0,9054
45	6,792	$2 \cdot 10^{-6}$	0,8388

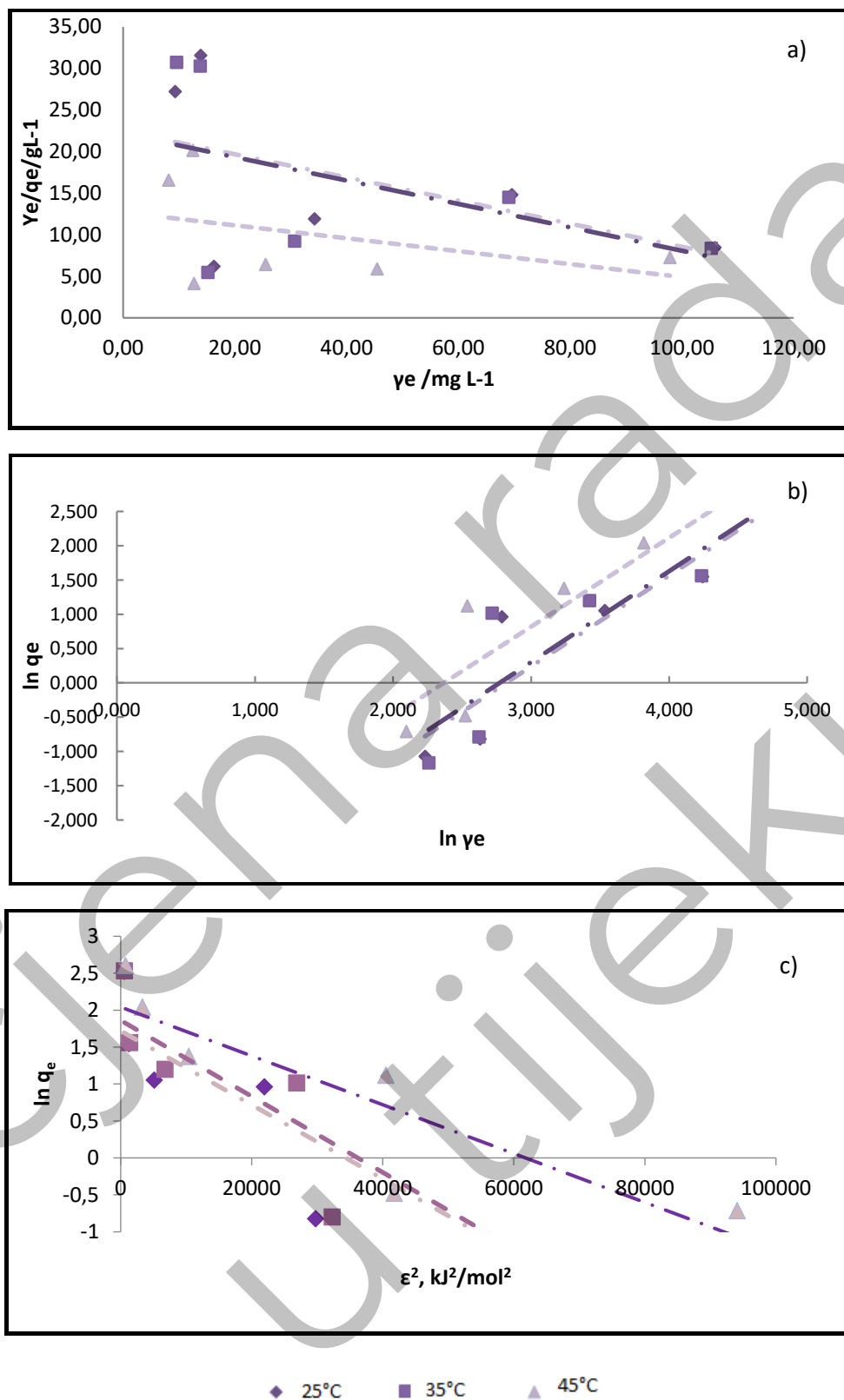


◆ 25°C ■ 35°C ▲ 45°C

Slika 38 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske sjemenki suncokreta pri različitim temperaturama ($\gamma_{\text{ad}} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 7,1$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$)

Tablica 72 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske sjemenki suncokreta pri različitim temperaturama

Langmuirove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2
25	18,282	0,019	0,7539
35	31,348	0,007	0,6499
45	14,684	0,025	0,6527
Freundlichove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	n	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	R^2
25	1,504	1,623	0,9597
35	1,184	3,505	0,9781
45	1,877	1,160	0,9577
Dubinin-Radushkevicheve konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	R^2
25	6,545	$4 \cdot 10^{-6}$	0,7829
35	6,374	$8 \cdot 10^{-6}$	0,8005
45	4,963	$1 \cdot 10^{-6}$	0,5622



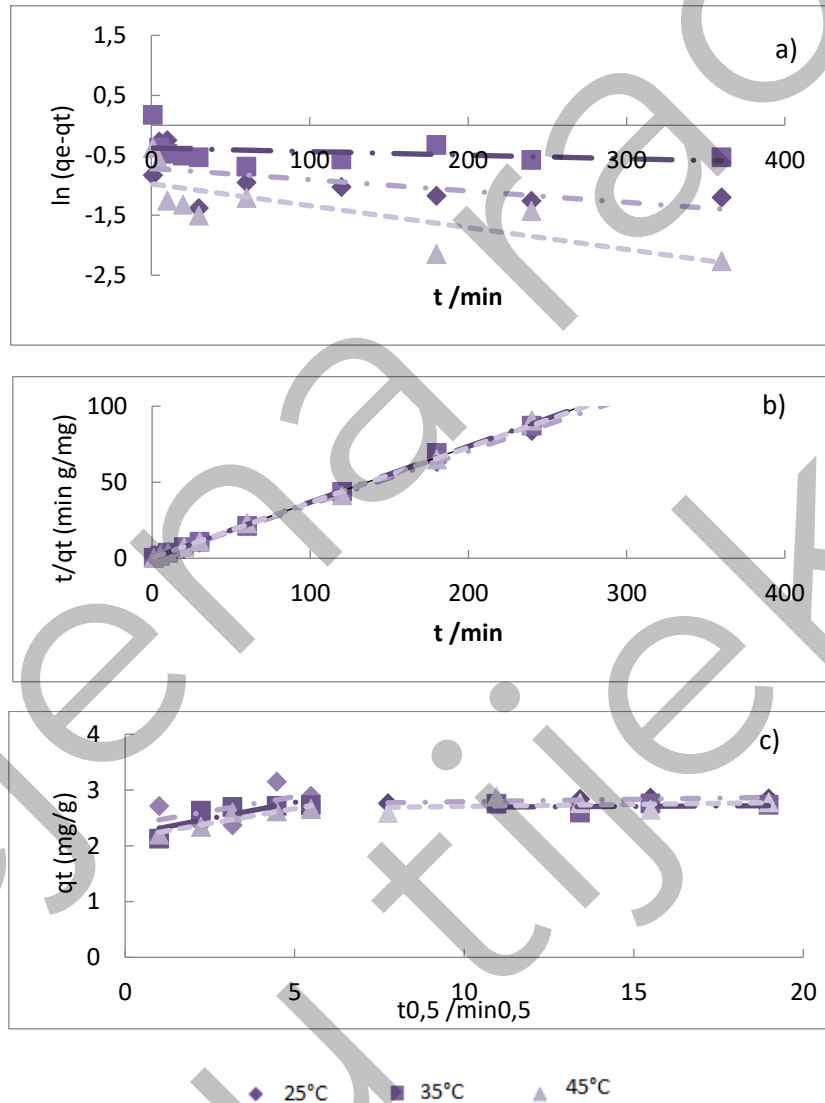
Slika 39 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske sjemenki suncokreta pri različitim temperaturama ($\gamma_{ad} = 4 \text{ g/L}$, $pH = 6,4$, $t = 120 \text{ min}$, $rpm = 130/min$)

Tablica 73 Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljske sjemenki suncokreta pri različitim temperaturama

Langmuirove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2
25	7,189	0,006	0,2680
35	7,117	0,006	0,2299
45	12,870	0,006	0,1625
Freundlichove konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	n	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	R^2
25	0,754	42,052	0,8397
35	0,753	39,591	0,8003
45	0,771	21,546	0,8249
Dubin-Radushkevicheve konstante			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	R^2
25	5,591	$5 \cdot 10^{-5}$	0,7678
35	6,433	$5 \cdot 10^{-5}$	0,8014
45	7,714	$3 \cdot 10^{-5}$	0,7694

4.3.6. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta kinetičkim modelima

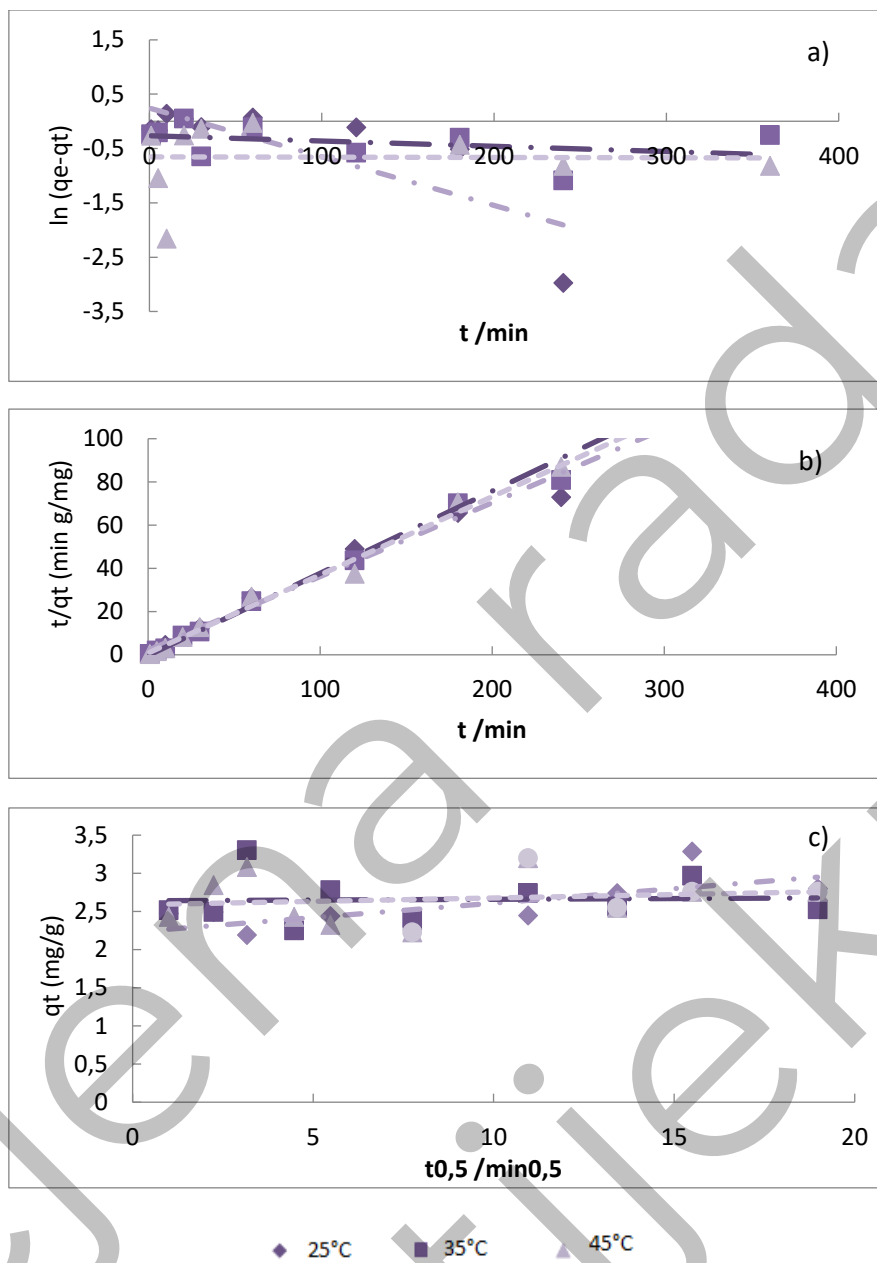
Kako bi se odredio mehanizam adsorpcije dobiveni eksperimentalni podaci obrađeni su pomoću tri različita kinetička modela. Sva tri kinetička modela (model pseudo prvog i pseudo drugog reda i model međučestične difuzije) ispitani su u ovisnosti o tri različite temperature (25 °C, 35 °C i 45 °C). Rezultati su prikazani **Slikama 40 – 43**, a izračunate konstante prikazani su u **Tablicama 74 – 77**.



Slika 40 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) model međučestične difuzije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta pri različitim temperaturama ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH=6,45, rpm= 130/min)

Tablica 74 Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta pri različitim temperaturama

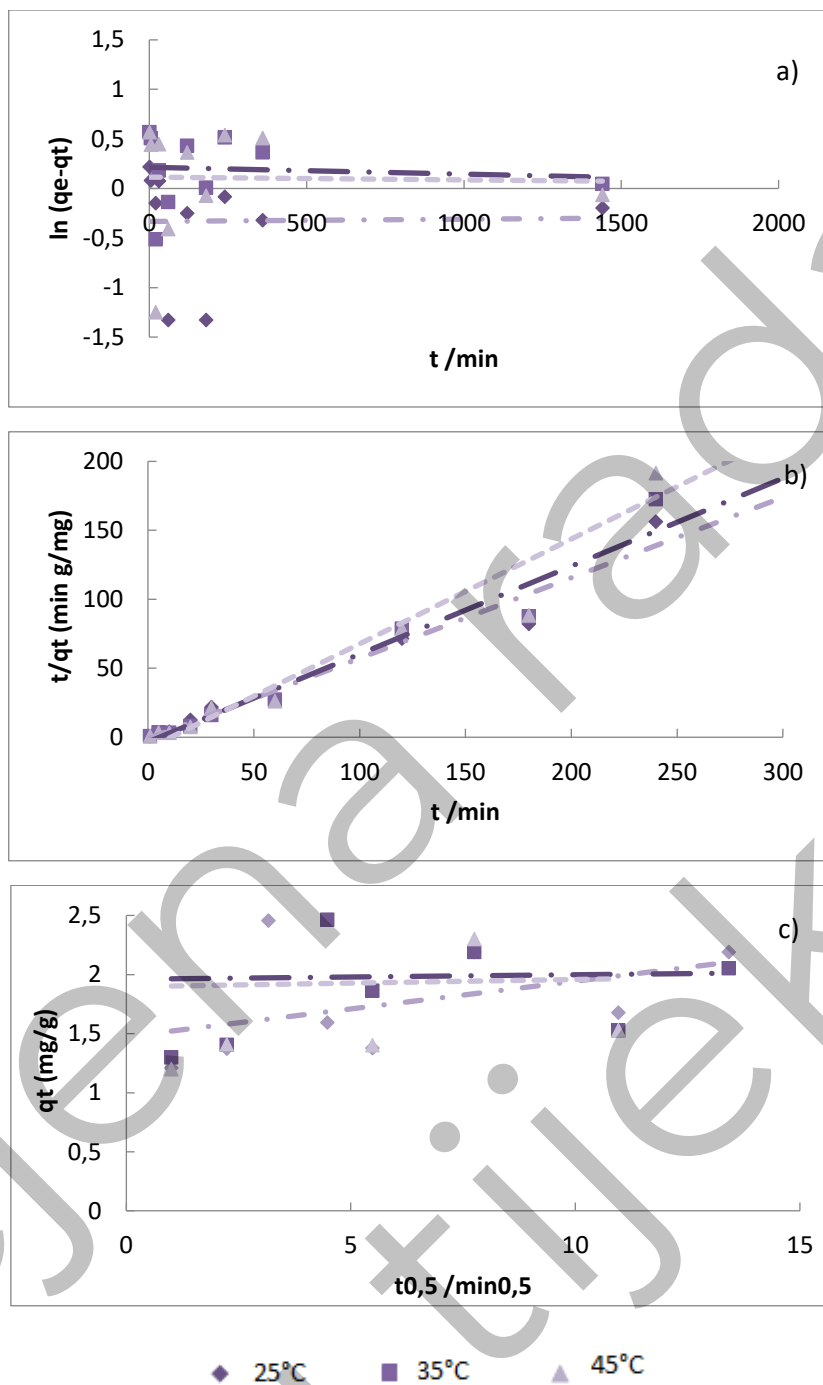
Model pseudo-prvog reda						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2			
25	0,998	0,716	0,3337			
35	0,999	0,380	0,0923			
45	0,996	0,979	0,5836			
Model pseudo-drugog reda						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	R^2			
25	2,851	0,569	0,999			
35	2,721	1,716	0,999			
45	2,758	0,389	0,999			
Model međučestične difuzije						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i1}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	C_1	R^2_1	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	C_2	R^2_2
25	0,104	2,361	0,3005	0,009	2,702	0,7737
35	0,117	2,196	0,6484	0,004	2,655	0,0253
45	0,106	2,135	0,8639	0,007	2,702	0,0721



Slika 41 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) model međučestične difuzije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske sjemenki suncokreta pri različitim temperaturama ($\gamma_0 = 29,44$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 7,22, rpm = 130/min)

Tablica 75 Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske sjemenki suncokreta pri različitim temperaturama

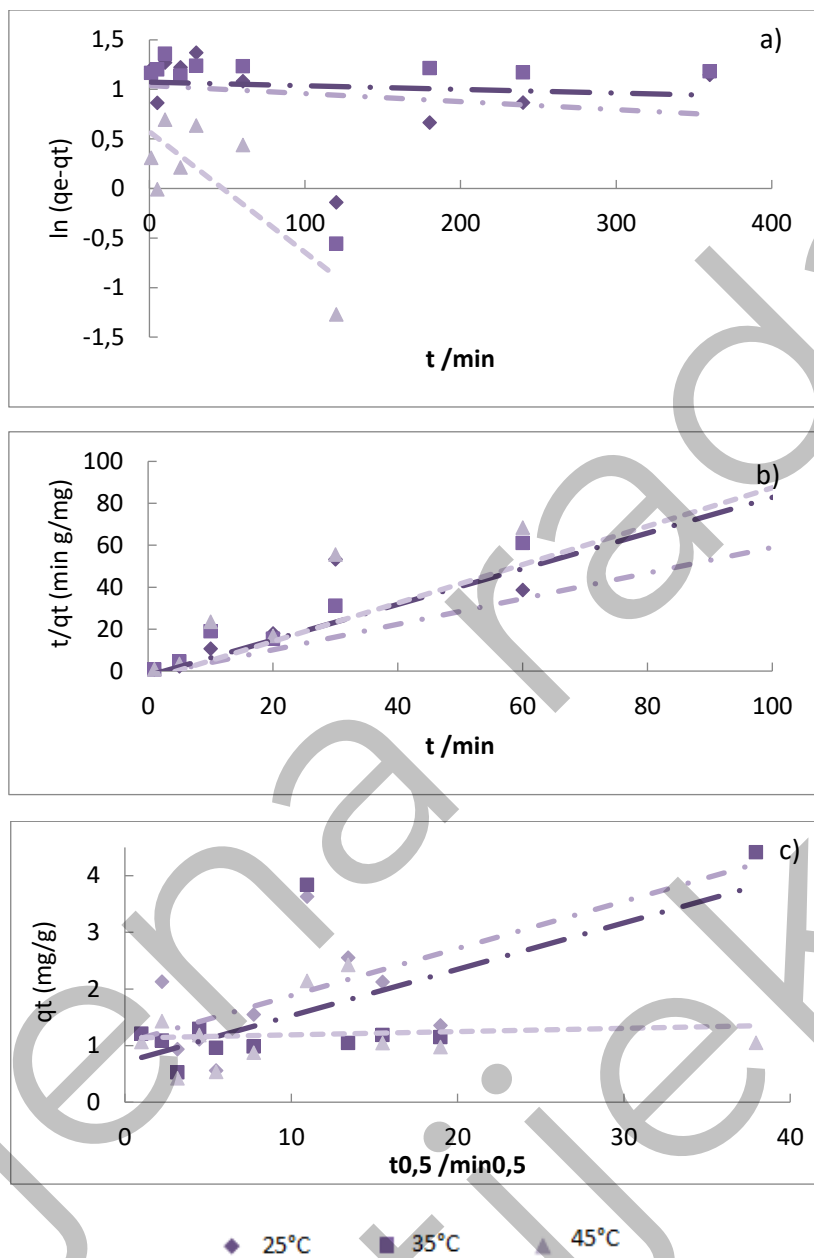
Model pseudo-prvog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2
25	0,996	0,014	0,3390
35	0,999	0,265	0,1256
45	1,019	1,034	0,2373
Model pseudo-drugog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	R^2
25	2,929	0,057	0,987
35	2,630	0,471	0,992
45	2,765	0,165	0,995
Model međučestične difuzije			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i1}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	C_1	R^2_1
25	0,038	2,229	0,5151
35	0,002	2,642	0,0014
45	0,009	2,587	0,0291



Slika 42 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) model međučestične difuzije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske sjemenki suncokreta pri različitim temperaturama ($\gamma_{0, 25^\circ\text{C}} = 29,17 \text{ mg/L}$, $\gamma_{0, 35^\circ\text{C}} = 30,65 \text{ mg/L}$, $\gamma_{0, 45^\circ\text{C}} = 34,61 \text{ mg/L}$, $\gamma_{ad} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6,1$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$)

Tablica 76 Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske sjemenki suncokreta pri različitim temperaturama

Model pseudo-prvog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2
25	0,999	0,282	0,0545
35	1,001	0,139	0,0493
45	1,002	0,038	0,0884
Model pseudo-drugog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	R^2
25	1,714	0,329	0,9810
35	1,570	0,120	0,9780
45	1,316	0,070	0,9700
Model međučestične difuzije			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{11}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	C_1	R^2_1
25	0,047	1,475	0,1964
35	0,004	1,961	0,0007
45	0,006	1,897	0,0009



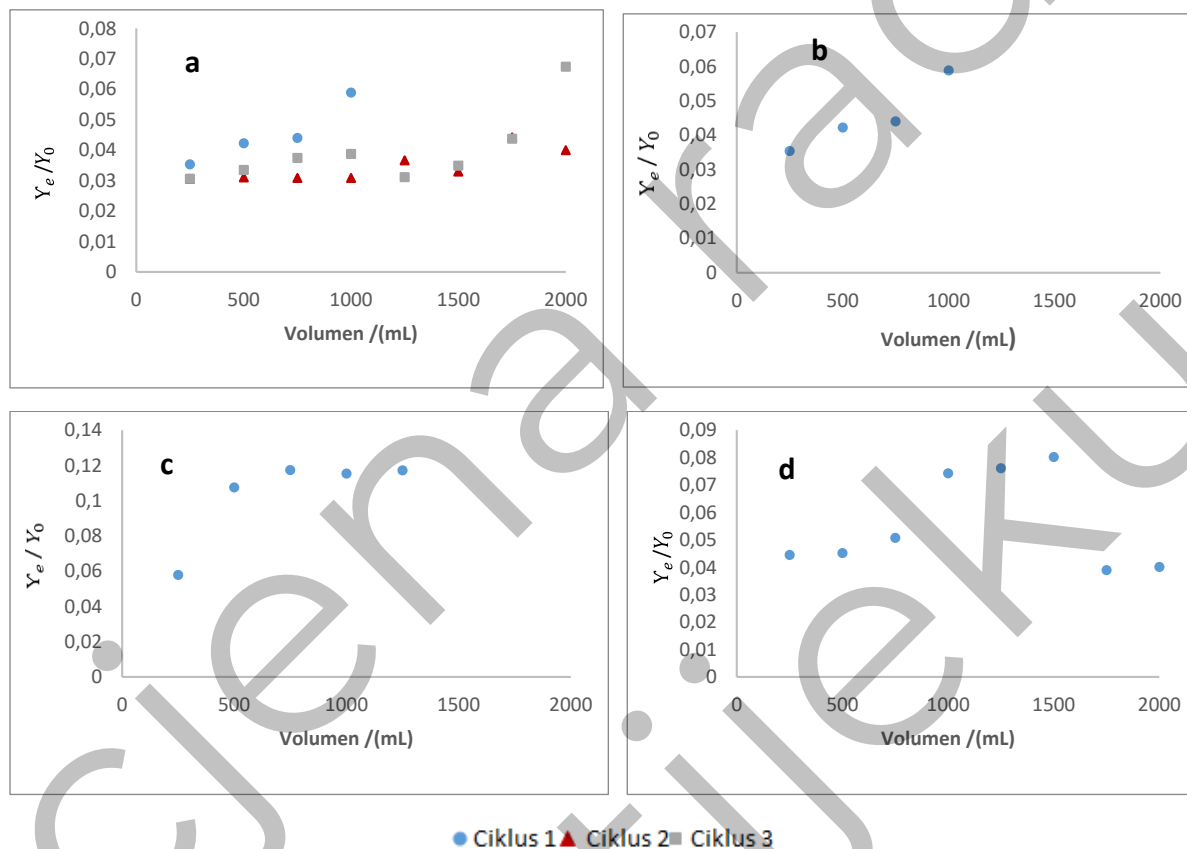
Slika 43 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) model međučestične difuzije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske sjemenke suncokreta pri različitim temperaturama ($\gamma_0 = 28,86$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 6,9, rpm = 130/min)

Tablica 77 Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske sjemenki suncokreta pri različitim temperaturama

Model pseudo-prvog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2
25	0,999	1,037	0,0493
35	0,999	1,071	0,0061
45	0,988	0,572	0,5943
Model pseudo-drugog reda			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	R^2
25	1,639	0,186	0,8670
35	1,177	0,328	0,9450
45	1,093	0,204	0,8902
Model međučestične difuzije			
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{11}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	C_1	R^2_1
25	0,083	1,052	0,5431
35	0,082	0,709	0,4763
45	0,006	1,135	0,0100

4.3.7. Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta u koloni

Na **Slici 44** prikazani su eksperimentalni podaci adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode te realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije kontinuiranim postupkom u koloni, a u **Tablici 78** prikazani su rezultati učinkovitosti uklanjanja nitrata iz vodenih medija kroz tri ispitana ciklusa.



Slika 44 Krivulje proboja vezanja nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta iz (a) modelne otopine nitrata, (b) modelne otpadne vode, (c) otpadne vode konditorske industrije i (d) otpadne vode mesne industrije (volumen sloja 4 mL (1g), početna koncentracija nitrata ~ 30 mg/L)

Tablica 78 Parametri ispitivanja adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mesne industrije na modificiranu ljusku sjemenki suncokreta u koloni ($\gamma_0 \sim 30$ mg/L, $m_{ad} = 1$ g, $V_{uz} = 2000$ mL, protok kroz kolonu 10 mL/min)

Uzorak	$V_{uz}/(mL)$	1. ciklus			2. ciklus			3. ciklus		
		$R/(\%)$	$pH_{završni}$	$q_s/(mg/g)$	$R/(\%)$	$pH_{završni}$	$q_s/(mg/g)$	$R/(\%)$	$pH_{završni}$	$q_s/(mg/g)$
SO	250	96,35	5,14		96,94	4,95		96,94	5,32	
	500	96,00	5,09		96,90	5,01		96,65	5,28	
	750	95,25	5,07		96,91	5,04		96,25	5,24	
	1000	96,13	5,08	37,53	96,91	5,09		96,13	5,37	
	1250	94,52	5,07		96,34	5,19	43,38	96,89	5,43	40,95
	1500	95,26	5,08		96,70	5,13		96,51	5,43	
	1750	94,71	5,15		95,58	5,31		95,62	5,52	
	2000	94,32	5,30		96,00	5,32		93,26	5,67	
OV	250	96,46	6,19		-	-		-	-	
	500	95,78	6,29		-	-		-	-	
	750	95,59	6,12		-	-		-	-	
	1000	94,11	6,59	24,59	-	-	0	-	-	0
	1250	-	-		-	-		-	-	
	1500	-	-		-	-		-	-	
	1750	-	-		-	-		-	-	
	2000	-	-		-	-		-	-	
KI	250	94,21	7,54		-	-		-	-	
	500	89,25	7,83		-	-		-	-	
	750	88,26	7,85		-	-		-	-	
	1000	88,45	7,69	17,36	-	-	0	-	-	0
	1250	88,29	7,76		-	-		-	-	
	1500	-	-		-	-		-	-	
	1750	-	-		-	-		-	-	
	2000	-	-		-	-		-	-	
MI	250	95,55	7,25		-	-		-	-	
	500	95,48	7,58		-	-		-	-	
	750	94,92	7,67		-	-		-	-	
	1000	92,57	7,71	33,00	-	-	0	-	-	0
	1250	92,39	7,78		-	-		-	-	
	1500	91,98	7,75		-	-		-	-	
	1750	96,10	7,87		-	-		-	-	
	2000	95,99	7,90		-	-		-	-	

SO – standardna otopina nitrata

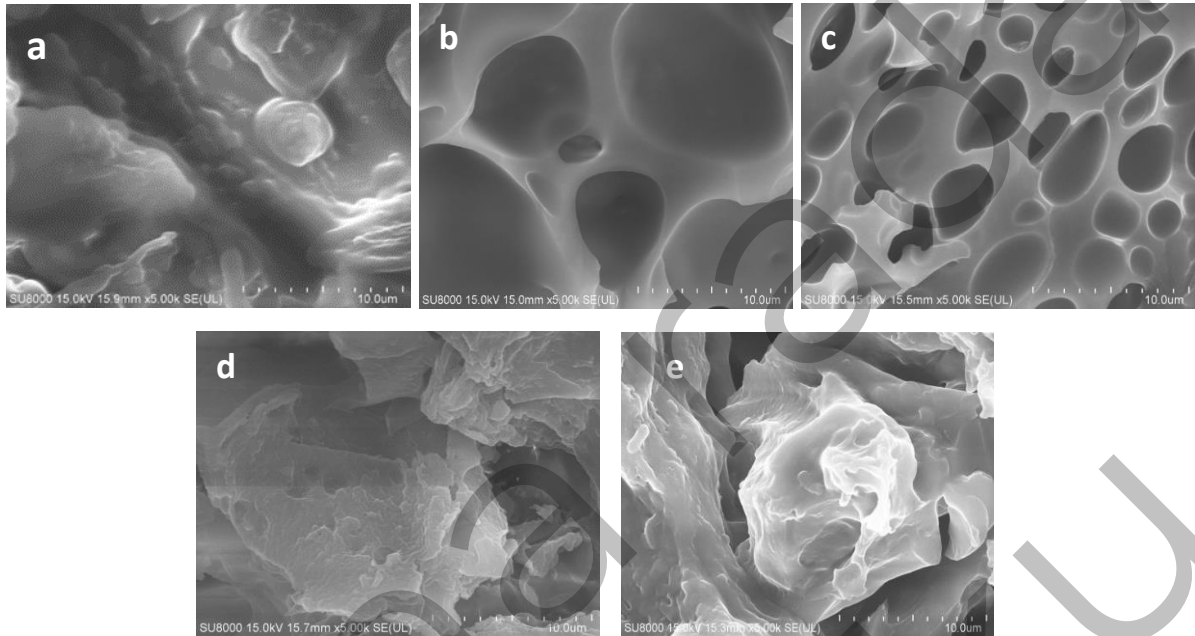
OV – modelna otpadna voda

KI – otpadna voda konditorske industrije

MI – otpadna voda mesne industrije

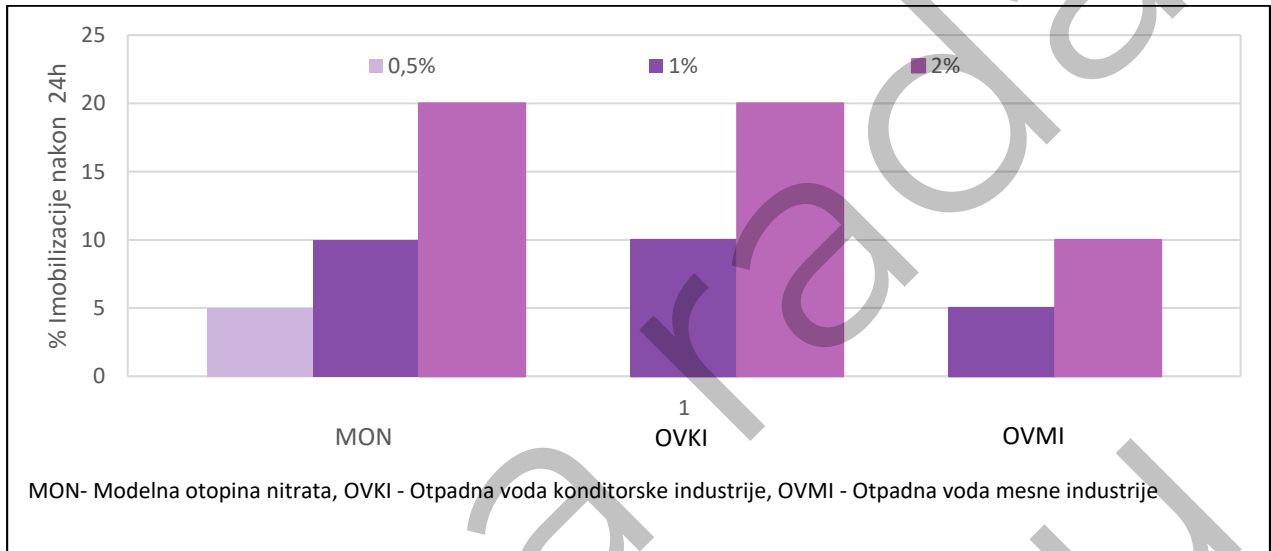
4.3.8. Mikrostruktura ljuske sjemenki suncokreta i modificirane ljuske sjemenki suncokreta prije i nakon adsorpcije nitrata

Određivanje morfoloških i strukturnih značajki ljuski sjemenki suncokreta i njene modifikacije provedena je visokorezolucijskim elektronskim mikroskopom, a pripadajuće mikrofotografije prikazane su na **Slici 45**.

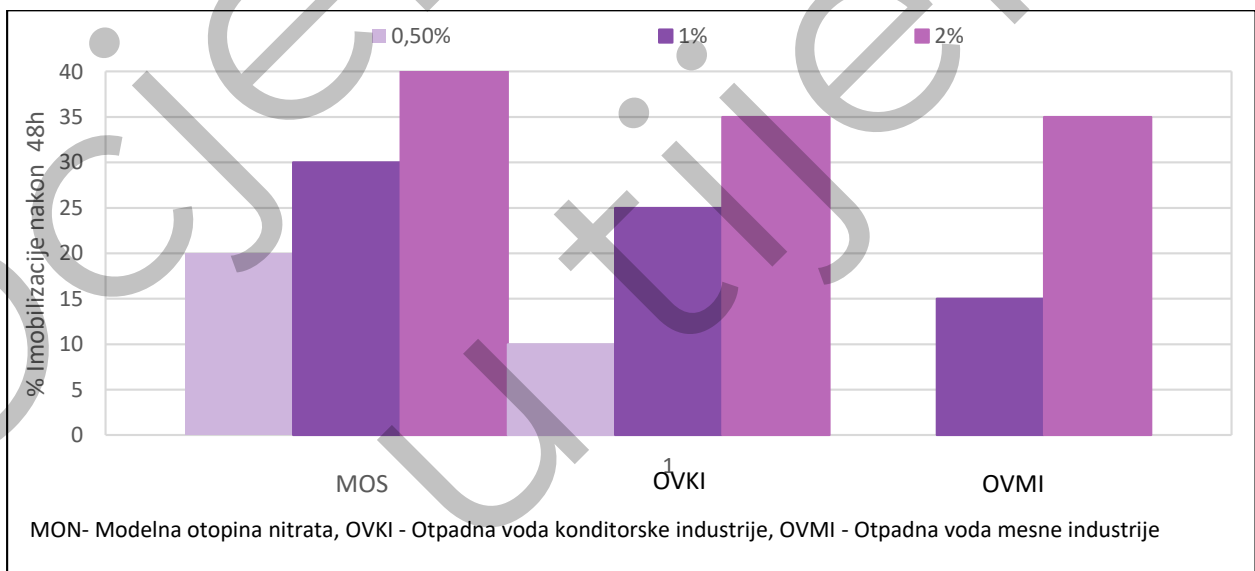


Slika 45 FE SEM mikrofotografija (povećanje 500x) (a) ljuske sjemenki suncokreta, (b) modificirane ljuske sjemenki suncokreta, (c) modificirane ljuske sjemenki suncokreta nakon adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata pri 25 °C, (d) modificirane ljuske sjemenki suncokreta nakon adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije i (e) modificirane ljuske sjemenki suncokreta nakon adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije pri 25°C

4.3.9. Određivanje akutne toksičnosti uzoraka nakon adsorpcije pomoću ljuski sjemenki suncokreta – određivanje imobilizacije slatkovodnog račića *Daphnia magna*



Slika 46 Akutna toksičnost uzoraka ljuski sjemenki suncokreta i pripadajućih biotičkih i abiotičkih kontrola na slatkovodni račić *D. magna* nakon izlaganja uzorku u trajanju od 24 h



Slika 47 Akutna toksičnost uzoraka ljuski sjemenki suncokreta i pripadajućih biotičkih i abiotičkih kontrola na slatkovodni račić *D. magna* nakon izlaganja uzorku u trajanju od 48 h

Ocjena rada u tijeku

5. RASPRAVA

5.1. UTJECAJ POČETNE MASENE KONCENTRACIJE NITRATA NA ADSORPCIJU NITRATA

Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na učinkovitost adsorpcije nitrata ispitan je sa svim modificiranim adsorpcijskim materijalima. Šaržni pokusi provedeni su pri konstantnim eksperimentalnim uvjetima ($t = 120$ min, $m_{ad} = 4$ g/L, $V_{uz} = 50$ mL, rpm = 130/min). Masene koncentracije nitrata u modelnoj otopini nitrata, modelnoj otpadnoj vodi, otpadnoj vodi mesne industrije i otpadnoj vodi konditorske industrije, iznosile su 10, 30, 50, 100, 200 i 300 mg/L. Dobiveni rezultati prikazani su tablično kroz učinak uklanjanja (R), omjer ravnotežne i početne masene koncentracije nitrata (γ_e/γ_0), količine nitrata vezanu na 0,2 g primijenjenog adsorbensa (q_e) te finalne pH vrijednosti uzoraka, pri čemu su u **Tablicama 4-7** (poglavlje 4.1.1.) prikazani rezultati adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve, u **Tablicama 29-32** (poglavlje 4.2.1.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na modificirane ljuske kakaovca, u **Tablicama 54-57** (poglavlje 4.3.1.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta.

Modelna otopina nitrata

Ispitivanje učinkovitosti modificirane ljuske sjemenki bundeve u svrhu uklanjanja nitrata iz modelnih otopina nitrata različitih koncentracija (**Tablica 4**) pokazalo je kako povećanje masene koncentracije nitrata u otopini dovodi do smanjenja učinkovitosti na sve tri ispitane temperature. Kod temperature 25°C, učinak uklanjanja nitrata iz modelnih otopina smanjio se s početnih 76,75% pri koncentraciji nitrata 10 mg/L na 37,18% pri koncentraciji nitrata 200mg/L. Pri istim uvjetima, došlo je do povećanja adsorpcijskog kapaciteta s 1,07 mg/g na 4,75 mg/g. Omjer ravnotežne i masene koncentracije nitrata povećao se od 0,23% do 0,63%, a pH vrijednost također raste porastom koncentracije nitrata sa 5,70 na 5,86. Na temperaturi 35 °C, učinkovitost uklanjanja nitrata ostala je gotovo nepromijenjena. Učinkovitost uklanjanja nitrata opada s porastom početne masene koncentracije nitrata kao i pri 25 °C. Najmanje nitrata uklonjeno je pri koncentraciji od 200 mg/L (48,44%). Kao i pri nižoj temperaturi, vidljiv je široki raspon omjera ravnotežne i početne koncentracije nitrata (1,00 – 14,09). Povećanjem temperature na 35 °C pH također bilježi blagi porast s povećanjem početne masene koncentracije nitrata. Na temperaturi od 45 °C učinkovitost se blago povećala u odnosu na niže temperature. Kod ove temperature uklonjeno je najviše 80,36 % nitrata iz modelne otopine koncentracije 15 mg/L pri čemu se adsorbira 1,63 mg/g nitrata. Mehdinejadani i sur. (2019.) također su ispitali utjecaj početne masene koncentracije (20 mg/L do 150 mg/L) nitrata na učinkovitost uklanjanja nitrata na modificiranoj slami pšenice, pri čemu su također ustanovili da se adsorpcijski kapacitet povećava povećanjem početne koncentracije nitrata u otopini (8.4 mg/g na 31 mg/g). Slične rezultate dobili su Milmile i sur. (2011.) što su pripisali gradijentu između krute faze i površine modificirane slame pšenice. S druge strane, povećanje adsorpcijskog kapaciteta i smanjenje učinkovitosti uklanjanja nitrata Divband Hafshejani i sur.

(2016.) objasnili su nedostatkom adsorpcijski aktivnih mjesta i zasićenjem istih visokom početnom koncentracijom nitrata.

Rezultati ispitivanja adsorpcijskih svojstava modificirane ljuske kakaovca, prikazani su u **Tablici 29**. Na temperaturi 25°C i početnoj masenoj koncentraciji nitrata u modelnoj otopini (10 mg/L) uklonjeno je 75,78% nitrata, što je za 0,97% niže u odnosu na modificiranu ljuske sjemenke bundeve. No, i ovdje je vidljivo smanjenje učinkovitosti povećanjem koncentracije nitrata u otopini, pri čemu je kod koncentracije 200 mg/L iznosila 35,94%. Količina adsorbiranih nitratnih iona po jedinici mase adsorbensa povećava se s 0,99 na 17,97 mg/g, dok pH od koncentracije 10-300 mg/L blago opada. Pri temperaturi adsorpcije od 35°C nema značajnih promjena u porastu ili padu učinkovitosti, najveća učinkovitost uočena je pri koncentraciji 15 mg/L i iznosila je 78,46%, što je nešto više u odnosu na onu dobivenu na 25 °C, dok je najmanja učinkovitost iznosila 44,04% kod koncentracije od 200 mg/L. I na ovoj temperaturi količina adsorbiranih nitratnih iona raste od 0,91 do 14,17 mg/g. Povećanjem temperature na 45 °C, adsorpcijski kapacitet kreće se u rasponu od 1,02 do 14,04 mg/g, dok je učinkovitost uklanjanja u rasponu od 80,28 do 44,65%. Utjecaj temperature na adsorpciju pokazuje sličnost kao i kod modificirane ljuske sjemenki bundeve, te je najviše izražena kod 45 °C.

U **Tablici 54** prikazana je učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelnih otopina na modificirane ljuske sjemenki suncokreta. Uočeno je da se kapacitet adsorpcije povećava povećanjem temperature, pri čemu je trend povećanja sličan kao i kod modificirane ljuske sjemenki bundeve i modificirane ljuske kakaovca. Kod temperature 25 °C učinak uklanjanja nitratnih iona iznosi 83,50% pri najnižoj početnoj koncentraciji (10 mg/L), a povećanjem početne koncentracije smanjuje se do 38,65%. Pri temperaturi od 35°C učinkovitost uklanjanja je niža (36,46%), dok kod 45°C neznatno raste (40,60%). Povećanjem temperature, mijenja se i adsorpcijski kapacitet, kod temperature 25°C raste od 1,35 do 12,98 mg/g, pri temperaturi 35 °C raspon se kreće od 1,38 do 12,36 mg/g, a povećanjem temperature za 10°C raste od 1,39 do 12,84 mg/g. Divband Hafshejani i sur. (2016.) također su utvrdili da se porastom temperature (10 °C do 30°C) povećava kapacitet adsorpcije od 10,9 mg/g do 20.1 mg/g, što su objasnili povećanom interakcijom između nitratnih iona i aktivnih mjesta na površini modificiranog adsorbensa. Također, ovi rezultati indiciraju da je proces adsorpcije u prirodi endoterman. Slične rezultate prijavili su Ganesan i sur. (2013.) gdje je također uočeno da se adsorpcijski kapacitet nitrata povećao povećanjem temperature.

Modelna otpadna voda

Učinkovitost modificirane ljuske sjemenki bundeve, ljuske kakaovca i ljuski sjemenki suncokreta pri uklanjanju nitrata adsorpcijom prikazana je **Tablicama 5, 30, i 55**. Uočeno je da se učinak uklanjanja nitrata iz modelne otpadne vode kod svih testiranih uzoraka povećava povišenjem temperature, a smanjuje povećanjem početne masene koncentracije nitrata. Adsorpcijski kapacitet povećava se povećanjem početne masene koncentracije nitrata. Na temperaturi od 25°C upotrebom modificirane ljuske sjemenke bundeve najviše je uklonjeno 78,07% nitrata pri početnoj koncentraciji od 10 mg/L, te adsorbirano 1,00 mg nitrata po g adsorbensa. Povišenjem temperature na 35 °C, učinkovitost od 82,42% bila je kod masene

koncentracije 30mg/L, pri čemu je adsorbirano 3,08 mg/g nitara. Na temperaturi 45 °C pri koncentraciji od 30 mg/L učinkovitost je bila 87,19%, a adsorbirano je svega 3,25 mg nitrata po g adsorbensa. Primjenom modificirane ljuske kakaovca najveća učinkovitost na 25 °C postignuta je pri 10 mg/L i iznosila je 74,10% i vezano je 0,95 mg nitrata po g adsorbensa. Kod temperature od 35 °C učinkovitost je nešto viša, najviša je pri masenoj koncentraciji nitrata 30 mg/L i iznosi 77,83%, dok je pri istoj koncentraciji na 45 °C učinkovitost 85,72%. Količina vezanih nitrata po jedinici mase adsorbensa raste povećanjem početne masene koncentracije, a najviša je na 35°C pri 300,0 mg/L gdje je adsorbirano 13,19 mg nitrata po g adsorbensa. Učinkovitost uklanjanja nitrata primjenom modificiranih ljuski sjemenki suncokreta raste porastom temperature i kreće se u vrlo visokom postotku, a opada povećanjem početne masene koncentracije nitrata u otopini. Najmanji pad učinkovitosti je pri temperaturi 35 °C, čime je postignut i najveći kapacitet adsorpcije od 12,46 mg/g pri najvećoj početnoj koncentraciji nitrata. Najveća učinkovitost je pri 45 °C 86,37% pri početnoj masenoj koncentraciji nitrata 30 mg/g sa znatno niskim kapacitetom adsorpcije 3,16 mg/g. pH kod sva tri adsorbensa povećanjem početne masene koncentracije nitrata i temperature opada.

Otpadna voda konditorske industrije

U **Tablicama 6, 31 i 56** prikazani su rezultati uklanjanja nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve, modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske sjemenki suncokreta. Najveću učinkovitost uklanjanja pokazale su modificirane ljuske sjemenki suncokreta na sve tri temperature. Kod modificirane ljuske sjemenki bundeve učinkovitost uklanjanja kao i kapacitet adsorpcije opada povišenjem temperature i povećanjem početne masene koncentracije nitrata. Najveća učinkovitost kod modificirane ljuske sjemenki bundeve od 78,53% bila je kod početne masene koncentracije nitrata 15 mg/L, sa kapacitetom adsorpcije 1,58 mg/g i temperature 25 °C. Količina vezanih nitrata po jedinici mase za modificirane ljuske sjemenki bundeve najveća je bila na 25 °C 13,40 g adsorbiranih nitrata po g adsorbensa. Uočeno je da pH vrijednost raste povećanjem početne masene koncentracije nitrata i povišenjem temperature. Modificirana ljuska kakovca pokazala je nešto više vijednosti učinkovitosti uklanjanja na svim temperaturama u odnosu na modificirane ljuske sjemenki bundeve, ali niže u odnosu na modificirane ljuske sjemenki suncokreta. Pri temperaturi 45 °C uklonjeno je 78,87 % pri početnoj masenoj koncentraciji 30 mg/L, sa kapacitetom adsorpcije od 2,69 mg/g. Najveća količina vezanih nitrata po jedinici mase uočena je pri koncentraciji 300 mg/L i iznosila 13,59 mg/g. Pri temperaturama 25 °C i 35 °C učinkovitost uklanjanja bila je ujednačena, do je kod 45°C bila viša oko 10% u odnosu na niže temperature. Pri najnižoj početnoj masenoj koncentraciji učinkovitost je bila 85,36 % sa kapacitetom adsorpcije 1,17 mg/g, do je najveći kapacitet adsorpcije bio na 25°C pri 300 mg/ 13,70 mg/g.

Otpadna voda mesne industrije

Adsorpcijske karakteristike modificiranih ljuski sjemenki bundeve, modificiranih ljuski kakaovca i modificiranih ljuski sjemenki suncokreta prikazane su u **Tablicama 7, 32 i 57**. Iz

dobivenih rezultata uočljivo je da je najveću učinkovitost uklanjanja na svim temperaturama imala modificirana ljuska sjemenki bundeve. Kod sva ti adsorbensa učinkovitost, te kapacitet adsorpcije rastu povećanjem temperature i povećanjem početne masene koncentracije. Najveća učinkovitost kod modificirane ljuske sjemenki bundeve bila je na 45 °C 67,08 % , dok je najveći kapacite adsorpcije bio na 35 °C pri najvećoj početnoj masenoj koncentraciji 12,57 mg/g. Modificirana ljuska kakovca najveću učinkovitost uklanjanja 67,59 % pokazala je na 45 °C pri početnoj masenoj koncentraciji nitrata 50 mg/L nitrata. Kapacitet na sve tri temperature kretao se u rasponu od 0,17 do 12,70 mg/g. Kao i kod prethodna dva adsorbensa, modificirana ljuska sjemenki suncokreta najveću učinkovitost uklanjanja pokazala je na 45 °C 66,00 % i 3,07 mg adsorbiranog nitrata po g adsorbensa. pH je za sva tri modificirana adsorbensa raste povišenjem temperature i povećanjem početne masene koncentracije nitrata.

Ispitivanje učinkovitosti uklanjanja nitrata iz vode kod svih ispitanih adsorbensa uglavnom opada s porastom početne koncentracije nitrata što je u skladu s rezultatima dobivenim u različitim studijama. Stjepanović i sur. (2019.) također su ispitivali modificirani lignocelulozni materijal, te dobili slične rezultate. Količina uklonjenih nitratnih iona povećala se od 2,27 do 22,65 mg/g u modelnoj otopini nitrata, od 1,46 do 18,22 mg/g u modelnoj otpadnoj vodi, dok je količina uklonjenih nitrata u otpadnoj vodi mliječne industrije iznosila 2,26 do 14,4 mg/g, kod početne koncentracije nitrata u rasponu od 10 do 300 mg/L. Dobiveni rezultati prikazuju ovisnost kapaciteta adsorpcije nitrata o koncentraciji. Povećanje maksimalnog kapaciteta adsorpcije na višim koncentracijama može se pripisati višoj sili privlačenja između tekuće i čvrste faze. (Baek i sur., 2009.) Međuovisnost porasta koncentracije nitrata u otopini i povećanje adsorpcijskog kapaciteta uočili su i Chatterjee i Woo (2009.b), a ispitivali su učinak uklanjanja nitrata pomoću kuglica kitozana.

Uspoređujući rezultate učinkovitosti uklanjanja nitrata iz svih uzoraka vode, može se zaključiti da svi ispitivani adsorbensi najveću učinkovitost uklanjanja imaju u modelnim otopinama nitrata, pri čemu se najučinkovitijim pokazala modificirana ljuska sjemenke suncokreta. Očekivano, u realnim otpadnim vodama učinkovitost je niža zbog svog kompleksnog sastava i kompeticijom drugih iona koji se nalaze u otpadnim vodama.

5.2. UTJECAJ VREMENA NA ADSORPCIJU NITRATA

Utjecaj vremena na učinak adsorpcije nitrata ispitan je s modificiranim ljuskama sjemenki bundeve modificiranim ljuskama kakaovca i modificiranim ljuskama sjemenki suncokreta pomoću modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije. U **Tablicama 8 – 11** (poglavlje 4.1.2.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve, u **Tablicama 33 – 36** (poglavlje 4.2.2.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na modificirane ljuske kakaovca, a u **Tablicama 58 – 61** (poglavlje 4.3.2.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta. Ispitivanja su provedena na temperaturama 25, 35 i 45 °C pri

konstantnim ostalim uvjetima ($y_0 = 30 \text{ mg/L}$, $m_{ad} = 0,2 \text{ g}$, $V_{uz} = 50 \text{ mL}$, $t = 120 \text{ min.}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$) tijekom 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 240, 360 i 1440 minuta.

Modelna otopina nitrata

U **Tablicama 8, 33 i 58** prikazani su rezultati ispitivanja adsorpcijskih svojstava modificirane ljuske sjemenki bundeve, modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske sjemenki suncokreta u modelnim otopinama nitrata. Iz dobivenih vrijednosti učinkovitosti uklanjanja nitrata sa modificiranim ljuskama sjemenki bundeve na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ može se zaključiti kako učinkovitost uklanjanja nitrata postupno raste tijekom vremena pri čemu je brzina adsorpcije u prvih 30 minuta brža u odnosu na cjelokupno vrijeme adsorpcije od 1440 minuta. Već nakon 2 minute adsorbirano je 70,43%, a nakon 1440 minuta uklonjeno je 90,42%. Povećanjem temperature, učinak adsorpcije nitrata se smanjuje, pa je na $35 \text{ }^\circ\text{C}$ za 2 minute adsorbirano 65,27%, a na $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 59,10%. Najveća učinkovitost uklanjanja nitrata postignuta je na $35 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 1440 minuta i iznosila je 93,47%. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da se vremenom adsorpcije povećava i adsorpcijski kapacitet, a najviši je 3,33 mg/g na 35°C nakon 1440 minuta. Modificirana ljuska kakaovca (**Tablica 33**) također na sve tri ispitane temperature pokazuje povećanje učinkovitosti i kapaciteta adsorpcije s vremenom. Vrijednosti uklanjanja su na sve tri temperature niže u odnosu na modificiranu ljusku sjemenki bundeve. Može se uočiti kako na sve tri temperature nakon 60 minuta dolazi do smanjanja intenziteta adsorpcije što bi se moglo pripisati vremenu potrebnom za približavanje ravnotežnom stanju. Najviše je uklonjeno (90,90%) na $35 \text{ }^\circ\text{C}$ nakon 1440 minuta, pri čemu je najveći i kapacitet adsorpcije 3,34 mg/g.

U **Tablici 58** prikazani su rezultati dobiveni adsorpcijom nitrata pomoću modificirane ljuske sjemenki suncokreta. Na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ je već nakon 2 minute uklonjeno 73,96% nitrata, pri čemu nakon 5 i 10 minuta učinkovitost uklanjanja pada, a uravnotežuje se nakon 120 minuta i tada nema više naglih skokova. Povišenjem temperature učinkovitost lagano opada. Nakon 15 minuta na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ uklonjeno je 85,80 %, na $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 74,03% i na $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 71,41 % nitrata, pri čemu kapacitet adsorpcije prati trend i također opada od 3,15, 2,76 i 2,66 mg/g. Najviše je nitrata uklonjeno na 35°C nakon 1440 minuta 90,41 % pri čemu je kapacitet adsorpcije također najveći i vezano je 3,36 mg/g nitratnih iona.

Uočljivo je da je adsorpcija nitrata brza već u prvom koraku, što znači da se nakon prvih nekoliko minuta adsorbira velika količina nitrata, a nakon nekog vremena postiže se ravnotežno stanje i usporava se proces adsorpcije. Promjenom temperature nije se značajno doprinijelo povećanju učinkovitosti uklanjanja, pri čemu je za sva tri adsorbensa najveći kapacitet adsorpcije uočen nakon 1440 minuta na 35°C .

Keränen i sur. (2013.) su tijekom ispitivanja uklanjanja nitrata modificiranom piljevinom bora došli do sličnih rezultata. Modificirana piljevina bora dostigla je ravnotežu već nakon 2 minute adsorpcije pri čemu je adsorbirano više od 70 % nitrata. Adsorpcija je bila vrlo brza i vrijeme od 5-10 minuta bilo je dovoljno za postizanje ravnoteže.

Modelana otpadna voda

Adsorpcija nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve iz modelne otpadne vode ispitana je pri različitim temperaturama tijekom vremena od 2 do 1440 minuta, a rezultati su prikazani u **Tablici 9**. Na 25 °C već nakon prve 2 minute uklonjeno je 73,56% nitrata, dok je kapacitet adsorpcije iznosio 2,74 mg/g. Nakon prve 2 minute učinkovitost opada, da bi nakon 120 minuta ponovo počela rasti i nakon 1440 minuta dosegla je maksimum 91,83%. Pri istim eksperimentalnim uvjetima uočena je i velika razlika između omjera ravnotežne i početne koncentracije koja je u rasponu od 0,08 do 0,46. Najveći učinak uklanjanja na 35 °C bio je nakon 120 minuta i uz kapacitet adsorpcije od 3,35 mg/g. Kod 45 °C najveći učinak postignut je nakon 1440 minuta 92,60 %, pri čemu je kapacitet adsorpcije iznosio 3,46 mg/g vezanih iona nitrata. Kod sve tri temperature može se uočiti blagi pad učinkovitosti nakon 120 minuta.

Rezultati ispitivanja adsorpcije nitrata na modificiranu ljusku kakaovca iz modelne otpadne vode prikazani su u **Tablici 34** i vidljivo je da se adsorpcijski kapacitet i učinak uklanjanja nitrata povećava porastom temperature. Pri 25 °C postiže se najveći učinak od 92,25 % kada se veže 3,38 mg nitrata po jedinici mase adsorbensa. Kod 35 °C najveći učinak postignut je nakon 20 minuta (78,54%) uz kapacitet adsorpcije 2,88 mg/g i nakon toga učinkovitost uklanjanja opada. Na 45 °C najveća učinkovitost postignuta je nakon 1440 minuta i iznosila je 89,69%.

U **Tablici 59** prikazani su rezultati ispitivanja modificirane ljuske sjemenki suncokreta. Na 25 °C postignut je niži učinak (67,64%) nego sa modificiranom ljuskom kakaovca uz kapacitet adsorpcije od 2,48 mg/g, dok je nakon 1440 minuta učinak uklanjanja iznosio 91,20 %, a kapacitet adsorpcije 3,34 mg/g. Vidljivo je da su se povećanjem temperature učinak i kapacitet adsorpcije smanjili pri istim eksperimentalnim uvjetima. Pri 35 °C najveći učinak uklanjanja nitrata bio je nakon 10 minuta 90,25% dok je kapacitet adsorpcije iznosio 3,31 mg/g, a nakon tog učinkovitost blago opada. Najveći učinak uklanjanja na 45 °C bio je nakon 60 minuta. Kod sva tri adsorbensa može se uočiti da se pH vrijednost povišenjem temperature smanjuje.

Otpadna voda konditorske industrije

Rezultati uklanjanja nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske sjemenki bundeve, modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske sjemenki suncokreta ovisno o vremenu i temperaturi prikazani su u **Tablicama 10, 35 i 60**. Iz navedenih rezultata vidljivo je da povišenjem temperature raste učinak uklanjanja nitrata. Kod sve tri temperature najviši je nakon 10 minuta, 25°C 70,22%, 35 °C 77,25% i 45 °C 81,34%, pri čemu kapacitet adsorpcije prati trend rasta 2,40 mg/g, 2,64 mg/g i 2,78 mg/g. pH vrijednosti se na sve tri temperature mijenjaju i uglavnom su u rasponu od 5,05 do 5,80.

Učinkovitost uklanjanja nitrata pomoću modificirane ljuske kakaovca na 25 °C nakon 2 minute iznosila je 35,67% uz kapacitet adsorpcije 1,24mg/g, a najveći učinak postignut je nakon 120 minuta 83,15% i 2,84 mg/g, dok je na 35 °C iznosio 74,76% uz 2,55 mg adsorbiranih nitratnih iona po jedinici mase adsorbensa. Na temperaturi 45 °C najveći učinak uklanjanja nitrata je postignuto nakon 10 minuta (84,23 %), te nakon toga opada. Kapacitet adsorpcije podjednak je na sve tri temperature i kreće se u rasponu između 1,21 i 2,87 mg/g vezanih nitratnih iona.

Na 25 °C učinkovitost uklanjanja nitrata pomoću modificirane ljuske sjemenke suncokreta nakon 2 minute iznosila je 35,52 %, kao i kod modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske sjemenki bundeve. Najveću učinkovitost dosegla je nakon 10 minuta 72,00% uz kapacitet adsorpcije 2,46 mg/g. I na 35 °C i na 45 °C najveća učinkovitost uklanjanja nitrata postignuta je nakon 10 minuta, 89,76 % (3,06 mg /g) na 35 °C i 86,94 % (2,97mg/g) na 45 °C. Nakon 10 minuta učinkovitost uklanjanja nitrata opada na sve tri temperature. pH vrijednost na sve tri temperature opada s vremenom i temperaturom.

Otpadna voda mesne industrije

Usporedbom rezultata uklanjanja nitrata dobivenih primjenom modificirane ljuske sjemenki bundeve, modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske sjemenki suncokreta prikazanim u **Tablicama 11, 36 i 61**, vidljivo je da je učinak uklanjanja nitrata primjenom modificiranih adsorbentasa niži od onih dobivenih ispitivanjem s uzorkom vode iz konditorske industrije. Na 25 °C nakon isteka 2 minute uklonjeno je samo 2,81%, dok je najveći učinak postignut pri 1440 minuta i iznosio je 92,86 % sa kapacitetom adsorpcije 4,20 mg/g. Na 35 °C uklonjeno je najviše nitrata, 93,37 % pri čemu je učinak adsorpcije iznosio 4,23 mg/g. Na 35 °C i 45 °C nakon isteka 2 minute uklonjeno je 9,99 % odnosno 10,43% nitratnih iona, što je za 5 puta više nego na 25 °C. pH vrijednost povećanjem temperature raste.

Slično kao i kod modificirane ljuske sjemenki bundeve i kod modificirane ljuske kakaovca povećanjem temperature, ubrzava se i ujedno skaćuje faza adsorpcije. Najveća postignuta učinkovitost uklanjanja nitrata na 25 °C iznosila je 89,56% nakon 1440 minuta, pri čemu se vezalo 4,05 mg nitrata po jedinici mase adsorbensa. Kod 35 °C i 45 °C najveća učinkovitost uklanjanja bila je nakon isteka 240 minuta. Vrijednost pH na sve tri temperature pri istim eksperimentalnim uvjetima opada.

Kod modificirane ljuske sjemenki suncokreta nakon isteka 2 minute na sve tri temperature učinak uklanjanja nitratnih iona doseže više od 22%. Na 25 °C najveći učinak uklanjanja postignut je nakon 1440 minuta i iznosio je 93,49 % sa 4,50 mg/g kapacitetom adsorpcije. Raspon kapaciteta adsorpcije kreće se od 0,56 mg/g do 4,50 mg/g. Na 35 °C i najduljeg vremena adsorpcije uklonjeno je 91,70 % nitrata pri čemu je adsorpcijski kapacitet iznosio 4,41 mg/g. Učinak uklanjanja nitrata na 45 °C kretao se u rasponu od 22,13 % tijekom dvije minute do 50,41 % tijekom 120 minuta. Pri tome je adsorbirano 1,07 mg/g nitrata, odnosno 2,43 mg/g.

Uzimajući u obzir prethodno prikazane rezultate, uočljivo je da su u skladu sa ranijim istraživanjima koju su također pokazala postojanje faze intenzivnog vezanja /adsorpcije/ izmjene iona sve do trenutka zasićenja pri čemu je vezanje sporije i teži k ravnotežnom stanju. Mondal i sur. 2019. uklanjali su nitrate prahom ljuske luka i ustanovili su da se maksimalna učinkovitost uklanjanja od 81,15% odvila tijekom 10 minuta. Slične rezultate dobili su i Stjepanović i sur., 2019. ispitivanjem uklanjanja nitratnih iona modificiranim lignoceluloznim materijalima. Uočili su da se adsorpcija povećava povećanjem vremena kontakta, pri čemu su uočili 2 faze: početno brzo uklanjanje tijekom prvih 20 minuta čime je uklonjeno više od 70 %

nitarata iz modelne otopine nitrata i više od 30 % iz modelne otpadne vode i realnih otpadnih voda i druge faze gdje je uklanjanje sporije do postizanja ravnoteže.

Promatrajući dobivene rezultate može se vidjeti da kod modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske sjemenki suncokreta učinkovitost uklanjanja raste do 30 minuta, odnosno 60 minuta i onda počinje padati i opet raste kod 1440 minuta. Slične rezultate dobili su Bhatnagar i sur. 2010. upotrebom adsorbenasa na bazi kokosa, pri čemu se povećanjem vremena kontakta postotak uklanjanja smanjivao do 50 minuta, a zatim je ponovo počeo rasti i postigao ravnotežu na 60 minuta. Namasivayam i Sangeetha (2005.a) ispitivali su uklanjanje nitrata aktivnim ugljenom aktiviranim s $ZnCl_2$ i ustanovili da se ravnotežno stanje uspostavlja nakon 4 minute adsorpcije, a količina adsorbiranog nitrata povećala se s 1,94 na 6,24 mg/g. Uspoređujući učinkovitost uklanjanja nitrata iz svih uzoraka vode pomoću svih ispitanih materijala, može se zaključiti da svi imaju pozitivan trend uklanjanja, pri čemu je najmanje nitrata uklonjeno iz otpadne vode mesne industrije. Modificirana ljuska sjemenki suncokreta, u usporedbi s modificiranom ljuskom sjemenki bundeve i modificiranom ljuskom kakaovca pokazala se kao najučinkovitija za uklanjanje nitrata iz otpadne vode mesne industrije.

5.3. UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI NA ADSORPCIJU NITRATA

Utjecaj pH vrijednosti medija na adsorpciju nitrata na modificiranu ljusku sjemenki bundeve prikazan je u **Tablicama 12 - 15**, modificiranu ljusku kakaovca prikazan je u **Tablicama 37 -40** i modificiranu ljusku sjemenki suncokreta prikazan je u **Tablicama 62 – 65**. Početna koncentracija nitrata iznosila je 30 mg/L, masa adsorbensa 0,2 g, volumen uzorka 25 ml, vrijeme trajanja bilo je 120 minuta uz 130 protresanja u minuti. Ispitivanja su provedena na tri temperature (25, 35 i 45 °C). pH vrijednost je podešavana na vrijednosti 2, 4, 6, 7, 8, 10, a dobiveni rezultati prikazani su kao učinak uklanjanja nitrata (R), omjer ravnotežne i početne masene koncentracije nitrata (y_e/y_0) te kapacitet adsorpcije (q_e).

Modelna otopina nitrata

Ispitan je utjecaj pH vrijednosti na učinak uklanjanja nitrata iz modelnih otopina nitrata primjenom modificirane ljuske sjemenki bundeve, modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske sjemenki suncokreta na tri različite temperature, a rezultati ispitivanja prikazani su u **Tablicama 12, 37 i 62**. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je učinkovitost uklanjanja nitrata gotovo jednako izražena kod svih temperatura i kod svih ispitanih adsorbenasa i u svim ispitanim slučajevima najniža je kod najniže pH vrijednosti (pH = 2).

U **Tablici 12** prikazani su rezultati ispitivanja učinkovitosti uklanjanja nitrata adsorpcijom na modificiranu ljusku sjemenki bundeve. Na temperaturi 25 °C najveća učinkovitost uklanjanja postignuta je pri pH = 6 82,17%, gdje kapacitet adsorpcije iznosi 3,02 mg/g, dok je kod pH = 2 uklonjeno 60,09 % uz kapacitet adsorpcije 2,22 mg/g. Kod temperatura 35 i 45 °C najveća učinkovitost postignuta je kod pH = 6, 72,24 %, odnosno 79,99%.

Ispitivanje utjecaja pH na učinak uklanjanja nitrata iz modelne otopine nitrata primjenom modificirane ljuske kakaovca prikazana je u **Tablici 37**. Na temperaturi 25 °C najveći učinak

uklanjanja bio je kod pH = 8, 81,13% pri čemu kapacitet adsorpcije iznosi 3,04 mg/g. Raspon kapaciteta adsorpcije kreće se od 2,31 do 3,04 mg/g. Kod 35 ° C najveći učinak uklanjanja nitratnih iona postignut je pri pH = 4 i iznosi 68,71 %. Iz dobivenih rezultata može se vidjeti da nema velikih odstupanja u vrijednostima učinkovitosti uklanjanja, raspon se kreće od 67,81 do 68,46%. Pri temperaturi 45 ° C najveća učinkovitost uklanjanja postignuta je kod pH = 4 i iznosi 76,70 % uz kapacitet adsorpcije 2,88 mg/g.

Rezultati uklanjanja nitrata dobiveni primjenom modificiranih sjemenki ljuski suncokreta pokazuju da je najveća učinkovitost postignuta kod pH = 6 pri 25 ° C 81,65% i pri 45 ° C 77,22%, dok je na 35 ° C najveći učinak uklanjanja (78,81%) bio kod pH = 7 pri čemu je adsorpcijski kapacitet 2,83 mg/g. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da povećanje temperature negativno utječe na povećanje učinkovitosti jer je najveća učinkovitost postignuta kod najniže temperature, a adsorpcijski kapacitet iznosio je 2,99 mg/g (pH = 6). Uspoređujući učinkovitost navedenih adsorbensa, može se zaključiti da su modificirane ljuske sjemenki bundeve pokazala veća adsorptivna svojstva od ostalih ispitanih adsorbenasa.

Modelna otpadna voda

Rezultati učinkovitosti uklanjanja nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve, modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske sjemenki suncokreta iz modelne otpadne vode prikazani su u **Tablicama 13, 38 i 63**. Iz rezultata je vidljivo da je na 25°C najveća učinkovitost za modificiranu ljusku sjemenki bundeve postignuta kod pH = 4 (82,69%) uz kapacitet adsorpcije 3,09 mg/g. Uočljivo je da povećanje pH vrijednosti ima negativan učinak, jer povećanjem opada učinak adsorpcije. Pri 35 ° C raspon učinkovitosti kreće se od 82,62% (pH = 2) do 67,69 % (pH = 10), dok je najveći učinak uklanjanja bio kod pH = 7 (84,49%) sa kapacitetom adsorpcije 3,15 mg/g. Na 45 ° C najveći učinak uklanjanja je kod pH = 7 (80,73%) i kapacitet adsorpcije 3,01.

Najveća učinkovitost uklanjanja nitrata primjenom modificirane ljuske kakaovca na temperaturi 25 ° C postignuta je pri pH = 2 (**Tablica 38**). Također je uočljivo opadanje učinkovitosti povećanjem pH vrijednosti, ali samo za temperaturu 25 ° C. Pri 35 ° C najveća učinkovitost postignuta je kod pH = 4 (87,88%) pri čemu je kapacitet adsorpcije iznosio 3,26 mg/g. Raspon kapaciteta adsorpcije raste od 2,37 do 3,26 mg/g. Može se uočiti da povišenjem temperature dolazi do smanjenja kapaciteta adsorpcije.

U **Tablici 63** prikazani su rezultati utjecaja pH na uklanjanje nitrata iz modelne otpadne vode modificiranom ljuskom sjemenki suncokreta. Kod sve tri temperature najveća učinkovitost uklanjanja postignuta je kod pH = 4, 25 ° C 81,71%, 35 ° C 90,17% i 45 ° C 82,28%. Najniži učinak uklanjanja ostvaren je kod pH = 6 i pri 25 ° C (50,71%).

Otpadna voda konditorske industrije

Utjecaj pH vrijednosti na proces uklanjanja nitrata iz otpadne vode konditorske industrije prikazani su u **Tablicama 14, 39 i 64**. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da i u otpadnoj vodi

konditorske industrije promjenom temperature i pH vrijednosti dolazi do promjene količine adsorbiranih nitrata.

Primjenom modificiranih ljuski sjemenki bundeve za adsorpciju nitrata (**Tablica 14**) postignut je najveći učinak uklanjanja nitrata pri pH = 2 (90,52%) kod temperature 35 °C, pri čemu je kapacitet adsorpcije iznosio 3,09 mg/g. Vidljivo je kako povećanjem pH vrijednosti dolazi do pada učinka uklanjanja. Na 25 °C najveći učinak bio je kod pH = 7 (80,39%) pri čemu je vezano 2,74 mg/g, a kod 45 °C kod pH = 4 (85,99%) uz 2,93 mg/g vezanih nitratnih iona.

U **Tablici 39** prikazani su rezultati za učinak uklanjanja nitrata primjenom modificiranih ljuski kakaovca. Pri 25 i 35 °C najveći učinak uklanjanja postignut je pri pH = 2 (76,94%) uz kapacitet adsorpcije 2,63 mg/g odnosno 86,68% i kapacitet adsorpcije 3,10 mg/g. Kod 45 °C najveći učinak uklanjanja postignut je pri pH = 6 (82,29%), a kapacitet adsorpcije iznosio je 2,94 mg/g. Promatranjem rezultata može se uočiti da se povećanjem temperature povećava učinak uklanjanja dok povećanje pH vrijednosti ima obrnut učinak.

Rezultati uklanjanja nitrata dobiveni primjenom modificiranih ljuski sjemenki suncokreta (**Tablica 64**) prikazuju da povećanjem temperature raste učinak uklanjanja nitratnih iona iz otpadne vode konditorske industrije, dok kao i kod ostalih korištenih materijala i ispitivanih voda povećanjem pH vrijednosti učinak uklanjanja opada. Pri 25 °C najviše nitratnih iona uklonjeno je pri pH = 4 (69,58%), a najmanje pri pH = 7 (48,22%), gdje je također vidljiv pad kapaciteta adsorpcije sa 2,37 mg/g na 1,65 mg/g. Kod 35 °C najveći učinak uklanjanja postignut je pri pH = 2 (86,21%) a time ujedno i najveći kapacitet adsorpcije 2,94 mg/g vezanih iona. Povećanjem temperature na 45 °C uklonjeno je najviše nitratnih iona 89,52 % uz kapacitet adsorpcije 3,05 mg/g pri pH = 4.

Otpadna voda mesne industrije

Rezultati ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve iz otpadne vode mesne industrije pri različitim temperaturama i različitim pH vrijednostima prikazani su u **Tablici 15**. Iz rezultata je vidljivo da se povećanjem pH vrijednosti i temperature smanjuje učinak uklanjanja i kapacitet adsorpcije. Pri 25 °C najveći učinak uklanjanja bio je kod pH = 7 (75,56%) uz 3,42 mg/g vezanih nitratnih iona. Raspon kapaciteta adsorpcije kreće se od 1,83 do 3,42 mg/g. Povišenjem temperature na 35 °C učinkovitost uklanjanja opada, a najveći učinak postignut je kod pH = 7 (52,88%), najniži učinak uklanjanja bio je kod pH = 6 (21,89%). Uz kapacitet adsorpcije 0,99 mg/g vezanih nitratnih iona. Još niži učinak uklanjanja bio je na 45 °C, gdje se učinak uklanjanja kreće od 22,82% (pH = 10) do 42,54% (pH = 2). Smanjenje je vidljivo i na kapacitetu adsorpcije koji se kreće od 1,03 do 1,93 mg/g.

Kao i kod modificiranih sjemenki bundeve, i modificiranu ljusku kakaovca prati trend opadanja učinka uklanjanja povišenjem temperature (**Tablica 40**). Najveći učinak uklanjanja nitratnih iona postignut je pri 25 °C i pH = 7 (78,93%) gdje je kapacitet adsorpcije iznosio 3,57 mg/g. Raspon kapaciteta adsorpcije kreće se od 0,94 do 3,57 mg/g vezanih nitratnih iona. Povišenjem temperature najveći učinak uklanjanja postignut je pri pH = 7 (41,42%). Iz rezultata kapaciteta adsorpcije vidljivo je da povišenjem temperature opada, od 0,86 do 1,87 mg/g. Na

45 °C učinak uklanjanja postiže niže vrijednosti, najveći učinak uklanjanja postignut je pri pH = 2 (40,86%).

Kod modificirane ljuske sjemenki suncokreta raspon učinka uklanjanja nitratnih iona pri 25 °C kreće se od 8,59 % (pH = 2) do 57,29% (pH = 10), uz kapacitet adsorpcije 0,41 do 2,76 mg/g. Povećanjem temperature na 35 °C taj raspon se kreće od 9,65% (pH = 2) do 76,25% (pH = 10), a raspon kapaciteta adsorpcije od 0,46 do 3,67 mg/g vezanih nitratnih iona. Kod 45 °C učinkovitost uklanjanja opada u odnosu na vrijednosti pri 35 °C. Najveći učinak postignut je pri pH = 10 (75,87%).

Uzimajući u obzir prethodno dobivene rezultate može se zaključiti da učinkovitost uklanjanja nitratnih iona primjenom različitih materijala ovisi o temperaturi i pH vrijednosti. Sam utjecaj pH vrijednosti na učinkovitost uklanjanja nitratnih iona predmet je brojnih studija i tijekom ispitivanja čini jednu od važnijih varijabli. Kalaruban i sur. (2016.) ispitivali su uklanjanje nitrata iz vodenih otopina modificiranim lignoceluloznim poljoprivrednim otpadom. Prilikom ispitivanja nije bilo statistički značajne razlike u adsorpciji u rasponu pH od 3 do 9. Postotak adsorpcije povećao se od 42 % do 49% porastom pH vrijednosti za modificiranu kokosovu kopru i 37% do 45% za modificirani klip kukuruza. Dok je za nemodificirani klip kukuruza došlo do povećanja od 3 do 8% , a za nemodificiranu kopru kokosa od 3 do 9%. Povećanje adsorpcije na modificiranim materijalima objasnili su pozitivno nabijenom površinom dobivenu amino grupama. Ne modificirani materijali pokazali su vrlo nizak postotak adsorpcije zbog negativno nabijene površine adsorbensa.

S druge strane, Karthikeyan i sur. (2020.) ustanovili su da pH otopine ima veliki utjecaj na kapacitet adsorpcije fosfata i nitrata uz pomoć modificiranih listova banane. U eksperimentu, pH otopine varirao je od 2 do 12. Dobiveni rezultati pokazali su da kapacitet adsorpcije raste povećanjem pH u rasponu od 3 do 7. Daljnjim povećanjem pH vrijednosti od 8 do 12 kapacitet adsorpcije je počeo padati. Dobivene rezultate pojasnili su pojavom elektrostatske sile koja se pojavila između aniona i adsorbensa (pozitivno nabijena grupa) u kiselom mediju i mogućom protonacijom. U slučaju alkalne sredine, loša adsorpcija može se objasniti velikom količinom hidroksilnih grupa prisutnih u vodenoj otopini.

Slične rezultate dobili su i Qiao i sur. (2019.) ispitivanjem adsorpcije nitrata i fosfata iz vodenih otopina otpadnim čajem obogaćenim amino grupama. Kapacitet adsorpcije nitrata i fosfata drastično se povećao pri pH 2 do 3 i ostao konstantan do pH 10, a počeo drastično opadati povećanjem pH vrijednosti od 10 do 12. Najbolja adsorpcija bila je između pH 3 i pH 10. Rezultate su objasnili povećanjem kompeticije između OH⁻ i nitratnih iona za mjesta adsorpcije.

Najveći adsorpcijski kapaciteti u modelnoj otopini nitrata, u modelnoj otpadnoj vodi i u otpadnoj vodi mesne industrije postignuti su s modificiranom ljuskom sjemenki suncokreta. U otpadnoj vodi konditorske industrije kao najbolji materijal pokazala se modificirana ljuska sjemenki bundeve. Modificirana ljuska kakaovca pokazala se kao najlošiji izbor kod otpadne vode konditorske industrije. Promatrajući rezultate može se uočiti da je kod sva tri korištena materijala povišenjem temperature i pH vrijednosti došlo do pada učinka uklanjanja a time i kapaciteta adsorpcije.

5.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE ADSORBENSA NA ADSORPCIJU NITRATA

Utjecaj masene koncentracije adsorbensa ispitan je na svim odabranim materijalima, a proces adsorpcije proveden je na tri različite temperature, 25, 35 i 45 °C, pri masenim koncentracijama adsorbensa od 1, 2, 4, 6, 8 i 10 g/L, dok su ostali uvjeti bili: $y_0 = 30$ mg/L, $t = 120$ min, rpm = 130/min. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 16 – 19** (poglavlje 4.1.4.) za modificiranu ljusku sjemenki bundeve, **Tablicama 41 – 44** (poglavlje 4.2.4.) za modificiranu ljusku kakaovca i **Tablicama 66 – 69** (poglavlje 4.3.4.) za modificiranu ljusku sjemenki suncokreta, kao učinak uklanjanja (R), omjer ravnotežne i početne masene koncentracije nitrata (y_r/y_0) te kapacitet adsorpcije (q_e) i završne pH vrijednosti uzoraka.

Modelna otopina nitrata

U **Tablici 16** prikazan je utjecaj masene koncentracije adsorbensa na uklanjanje nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve pri tri različite temperature. Pri 25 °C, povećanjem masene koncentracije adsorbensa od 1 g/L do 10 g/L uklonjeno je 59,97% do 91,66% nitrata, a kapacitet adsorpcije kretao se od 2,21 mg/g do 3,37 mg/g. Povećanjem temperature na 35 °C učinak adsorpcije mijenjao se od 74,51 % do 96,37%, a povećanje se vidjelo i kod kapaciteta adsorpcije koji se kretao od 2,74 mg/g do 3,55 mg/g vezanih nitratnih iona. Kod 45 °C dolazi do pada učinka uklanjanja (od 46,57% do 82,66%), a time i kapaciteta adsorpcije (od 1,71 mg/g do 3,04 mg/g). Iz rezultata za adsorpciju na modificiranu ljusku kakaovca (**Tablica 41**) vidljivo je da prate trend modificirane ljuske sjemenki bundeve. Najveći učinak uklanjanja uočen je na 35°C pri masenoj koncentraciji adsorbensa od 10 mg/L, dok se povećanjem temperature na 45 °C smanjuje i učinkovitost, te je najveća također kod 10 mg/L i iznosi 83,65%. Isti trend uočava se i primjenom modificirane ljuske sjemenki suncokreta (**Tablica 66**), pri čemu je sam učinak uklanjanja najveći na 35 °C (92,44%). Raspon kapaciteta adsorpcije pri 25 °C kreće se od 2,16 mg/g (1 g/L adsorbensa) do 3,24 mg/g (10g/L adsorbensa). Najniže vrijednosti dobivene su pri 45 °C gdje se učinak uklanjanja kreće od 43,27% za 1g/L adsorbensa do 82,23% za 10 g/L adsorbensa. Usporedbom sva tri materijala uočljivo je da je najveći učinak uklanjanja postignut modificiranom ljuskom sjemenki bundeve pri 35 °C i 10 g/L adsorbensa (96,37%), a kapacitet adsorpcije iznosio je 3,50 mg/g.

Modelna otpadna voda

Rezultati utjecaja masene koncentracije na učinak uklanjanja nitrata iz modelne otpadne vode primjenom modificirane ljuske sjemenki bundeve prikazani su u **Tablici 17**. Iz dobivenih rezultata uočljivo je da se povećanjem temperature i masene koncentracije adsorbensa povećava učinak uklanjanja i kapacitet adsorpcije nitratnih iona. Najniže vrijednosti dobivene

su pri 25 °C, pri čemu kapacitet adsorpcije raste od 2,02 mg/g pri masenoj koncentraciji adsorbensa 1g/L do 2,98 mg/g pri masenoj koncentraciji 10 mg/L adsorbensa. Povećanjem temperature na 35 °C povećava se i učinak uklanjanja i kapacitet adsorpcije. Najviše nitratnih iona uklonjeno je pri masenoj koncentraciji 10 mg/L (80,33%). Pri 45 °C kod najveće masene koncentracije uklonjeno je 83,96%. Primjenom modificirane ljuske kakaovca pri istim uvjetima dobivene su nešto niže vrijednosti učinkovitosti i kapaciteta adsorpcije u odnosu na modificiranu ljusku sjemenki bundeve (**Tablica 42**). Pri 25 °C uklonjeno je najviše nitratnih iona kod masene koncentracije adsorbensa 10 mg/L (78,51%). Kapacitet adsorpcije kreće se od 1,56 mg/g (1mg/L adsorbensa) do 2,88 mg/g (10mg/L adsorbensa). Povećanjem temperature na 35 °C učinkovitost se pri istoj koncentraciji adsorbensa smanjila na 78,28%. Na 45 °C učinak uklanjanja nitratnih iona neznatno se pri koncentraciji adsorbensa 10 mg/L povećao na 77,38%. pH vrijednost na sve tri temperature povećanjem masene koncentracije adsorbensa opada. U **Tablici 67** prikazani su rezultati za modificiranu ljusku sjemenki suncokreta. Kao i kod dosad primjenjenih materijala, vidljivo je da se povećanjem masene koncentracije adsorbensa povećava učinak uklanjanja i kapacitet adsorpcije, a smanjuje se pH vrijednost. Kod 25 °C učinak uklanjanja kreće se u rasponu od 64,23% za najmanju koncentraciju adsorbensa do 80,77% za najveću koncentraciju adsorbensa., dok je kapacitet adsorpcije u rasponu od 2,35 mg/g do 2,96 mg/g. Povećanjem temperature vrijednosti učinka su nešto niže nego na 25 °C, pa se tako raspon učinka kreće od 46,40% do 80,25% za 35°C, a od 42,35% do 82,84 % za 45 °C. Trend opadanja prati i kapacitet adsorpcije. Kod najniže ispitivane temperature dobiveni su sljedeći rezultati za kapacitet adsorpcije: za modificiranu ljusku sjemenki bundeve 2,02 – 2,98 mg/g, za modificiranu ljusku kakaovca 1,56 – 2,88 mg/g i za modificiranu ljusku sjemenki suncokreta 2,35 – 2,96 mg/g.

Otpadna voda konditorske industrije

U **Tablicama 18, 43 i 68** prikazani su rezultati učinkovitosti uklanjanja nitrata iz otpadne vode konditorske industrije u ovisnosti o promjeni masene koncentracije adsorbensa na tri različite temperature. Pri temperaturi 25 °C raspon uklanjanja nitratnih iona pomoću modificirane ljuske sjemenki bundeve kreće se od 66,65% za najnižu koncentraciju adsorbensa do 79,62% za najveću koncentraciju adsorbensa, pri čemu je raspon kapaciteta adsorpcije od 2,27 mg/g do 2,72 mg/g. Povišenjem temperature na 35 °C učinak uklanjanja opada povišenjem masene koncentracije adsorbensa u odnosu na vrijednosti pri 25 °C od 65,79 % do 78,30 %. Na temperaturi 45 °C vrijednosti učinka uklanjanja kreću se od 62,07 % do 79,82%. pH vrijednost povišenjem temperature opada. Primjenom modificirane ljuske kakovca (**Tablica 43**) za adsorpciju nitratnih iona pri temperaturi 25 °C učinak uklanjanja kod 10 mg/L iznosio je 91,49%, a kapacitet adsorpcije 3,12 mg/g. Povišenjem temperature na 35 i 45 °C učinak uklanjanja nitratnih iona opada 71,96 % do 85,04%, odnosno 68,73% do 79,20%. Kao i kod modificirane ljuske sjemenki bundeve pH vrijednost opada povišenjem temperature i povećanjem masene koncentracije adsorbensa. U **Tablici 68** vidljivi su rezultati utjecaja masene koncentracije modificirane ljuske sjemenki suncokreta na učinak uklanjanja nitratnih

iona iz otpadne vode konditorske industrije. Najviše nitrata uklonjeno je na 35 °C s 10 g/L adsorbensa što znači da je uklonjeno 79,30% nitrata. Povišenjem temperature na 45 °C najviše nitrata uklonjeno je s 10 mg/L adsorbensa (78,03%).

Otpadna voda mesne industrije

Rezultati utjecaja masene koncentracije adsorbensa na proces uklanjanja nitrata iz otpadne vode mesne industrije prikazani su u **Tablicama 19, 44 i 69**. U odnosu na otpadnu vodu konditorske industrije, modificirana ljuska bundeve kao adsorbens ima znatno niže vrijednosti učinka uklanjanja nitrata. Na 25 °C počevši od 1 mg/L adsorbensa uklonjeno je 2,49 % do 10 mg/L adsorbensa gdje je uklonjeno 32,47%. Pri tome se vrijednosti kapaciteta adsorpcije kreću od 0,11 mg/g do 1,47 mg/g. Povećanjem temperature na 35 °C učinak na 10 mg/L adsorbensa iznosi 26,16% sa 1,18 mg/g vezanih nitrata. Kod 45 °C postignut je najveći učinak pri 10 g/L adsorbensa u iznosu od 47,60 %. pH vrijednost povišenjem temperature i masene koncentracije adsorbensa opada. Primjenom modificirane ljuske kakaovca pri 25 °C od 1 mg/L adsorbensa do 10 mg/L adsorbensa uklonjeno je 2,37 do 24,29%, pri čemu se povećanje od 10 puta vidi i na kapacitetu adsorpcije 0,11 mg/g do 1,10 mg/g. Kod 35 °C raspon učinka uklanjanja kreće se od 5,00 % do 48,50 %, pri čemu je adsorbirano 0,23 mg/g nitrata odnosno 2,20 mg/g nitrata. Povećanjem temperature (45 °C) učinak uklanjanja kod 10 mg/L adsorbensa iznosi 31,89 %. Sličan trend uočljiv je i u **Tablici 69** gdje se raspon učinkovitosti uklanjanja nitrata kretao od 8,59% do 57,29% pri 25 °C, od 9,65 % do 76,25% pri 35 °C te od 8,87% do 75,87% pri 45 °C. Iz rezultata je vidljivo da je između 2 mg/L i 4 mg/L intenzitet uklanjanja nitrata vrlo brz. pH vrijednost kao i u prethodnim ispitivanjima povećanjem temperature i masene koncentracije opada.

Doziranje adsorbensa važan je faktor koji određuje optimalnu količinu adsorbensa koja je potrebna za uklanjanje određene količine zagađivača iz otopine (Du i sur., 2012.) Generalno, povećanje doze adsorbensa povećavaju se svojstva adsorpcije adsorbata iz otopine zbog više mogućih slobodnih aktivnih mjesta i povećanju površine na višim dozama (Hu i sur., 2015.).

Divband i sur. (2016.) ispitivali su utjecaj doze adsorbensa na slami šećerne trske u otopini nitrata koncentracije 50 mg/L tijekom 24 h. Evidentno je bilo da se povećanjem doze adsorbensa od 1 do 40 g/L učinak uklanjanja nitrata raste do 90 %, dok se kapacitet adsorpcije smanjuje. Daljnje povećanje mase adsorbensa za 20 g/L nije značajno utjecalo na kapacitet adsorpcije nitrata. Slični rezultati prijavljeni su od drugih istraživača, gdje je utvrđeno da se efikasnost adsorpcije nitrata iz vodenih otopina povećava do optimalne doze i daljnjim povećanjem kapacitet adsorpcije ostaje konstantan (Katal i sur., 2012.).

Mehdinejadini i sur. (2019.) istraživali su utjecaj mase adsorbensa primjenom modificirane slame pšenice. U eksperimentu se raspon mase adsorbensa kretao se od 0,25 do 3 g/L, koncentracija nitrata bila je 20 mg/L, pri čemu je učinak nitrata značajno porastao od 50% do 82,5% povećanjem količine modificirane slame pšenice od 0,25 g/L do 1 g/L, dok se povećanjem mase adsorbensa od 1 g/L do 2 g/L učinak uklanjanja povećao samo od 82,5% do

85 %. Puno bolja adsorpcija nitrata na modificiranu slamu pšenice kod doze 0,25 g/L do 1 g/L može biti rezultat povećanja promijenjivog dijela i veće količine dostupnih mjesta adsorbensa (Milmile i sur., 2011). Međutim, manje poboljšanje pri adsorpciji nitrata u rasponu od 1 g/L do 2 g/L može biti pripisano konglomeraciji čestica pri visokim dozama adsorbensa, što može dovesti do smanjenja efektivne površine adsorbensa (Katal i sur., 2012.) Slične rezultate dobili su Mondal i sur. (2019.) ispitivanjem praha ljuske luka. Tijekom eksperimenta količina adsorbensa varirala je od 0,1; 0,5; 1,0 i 1,5 mg/50 ml otopine. Dobiveni rezultati pokazali su da se zantat postotak uklanjanja nitrata pojavio kod minimalne doze adsorbensa od 0,1 g praha ljuske luka. Međutim, daljnje povećanje doze adsorbensa dovelo je do smanjenja adsorpcije. To se može pripisati činjenici da pri višim dozama dolazi do preklapanja (Quardi i sur., 2015.) No, skoro suprotne rezultate dobili su Baei i sur. 2016. uklanjanjem nitrata aktivnim perlitom.

5.5. ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE NITRATA ADSORPCIJSKIM IZOTERMAMA

Adsorpcijske izoterme vrlo su važan način izražavanja adsorpcijskih procesa budući da kroz različite parametre opisuju mehanizam navedenih procesa. Adsorpcijske izoterme prikazuju specifičan odnos između koncentracije adsorbanta te njegov stupanj akumulacije na površinu adsorbensa pri konstantnoj temperaturi (Sepehr i sur., 2013.) Pomoću adsorpcijskih izotermi, definiraju se svojstva adsorbensa koja se mogu dobiti nizom eksperimentalnih testova u laboratorijima. Njihovo modeliranje važno je za predviđanje i uspoređivanje svojstava adsorpcije, što je vrlo bitno za optimizaciju adsorpcijskih sustava (Thomson i sur., 2001.). Adsorpcija se opisuje adsorpcijskim izotermama, to jest, funkcijom koja povezuje količinu adsorbata na adsorbensu. Raspodjela tvari poput metala, aniona, kationa i sl., između tekuće i krute faze, može se opisati Langmuirovom i Freundlichovom adsorpcijskom izotermom (Chen, 2015.).

Eksperimentalni podaci dobiveni u ovom radu obrađeni su matematičkim modelima kojima su opisana ravnotežna stanja adsorpcijskih procesa pri konstantnim temperaturama (25, 35 i 45 °C). U tu svrhu korištene su tri adsorpcijske izoterme: Langmuirova, Freundlichova i Dubinin-Radushkevicheva. Adsorpcijske izoterme za ispitane adsorbense (modificirana ljuska sjemenki bundeve, modificirana ljuska kakaovca i modificirana ljuska sjemenki suncokreta) određene su pomoću modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode, otpadne vode konditorske i mesne industrije početnih koncentracija nitrata 10, 30, 50, 100, 200 i 300 mg/L pri čemu pH otopine nije podešavan, kroz vrijeme 120 minuta i pri 130 protresanja/minuti. Na **Slikama 12 – 15** prikazane su adsorpcijske izoterme modificiranih ljuski sjemenki bundeve čiji su ravnotežni parametri prikazani u **Tablicama 20 – 23**, na **Slikama 24 – 27** modificirane ljuske kakaovca, a ravnotežni parametri dani su u **Tablicama 45 – 48**, dok se **Slike 36 - 39** i **Tablice 70 – 73** odnose na modificiranu ljusku sjemenki suncokreta.

Modelna otopina nitrata

Usporedbom dobivenih rezultata koeficijenata korelacije (R^2), na sve tri temperature (25, 35 i 45 °C), uočava se da dobiveni rezultati za modificiranu ljusku sjemenki bundeve više odgovaraju Freundlichovom modelu adsorpcijske izoterme, jer su vrijednosti koeficijenata korelacije podataka veće u odnosu na koeficijente korelacije dobivene Langmuirovim modelom. Koeficijent (R^2) upućuje na izraženiju linearnu povezanost podataka ukoliko je njegova vrijednost bliže 1, odnosno slabija što je vrijednost bliža 0. Kod adsorpcije nitrata na modificirane ljuske kakaovca vrijednosti R^2 koeficijenta za Freundlichovu konstantu kreću se od 0,9040 do 0,9262, dok se vrijednosti istog parametra za Langmuirove konstante kreću u rasponu od 0,3887 do 0,4521. Iz rezultata dobivenih primjenom modificirane ljuske sjemenki suncokreta (**Tablica 70**) uočava se da je raspršenost dobivenih eksperimentalnih podataka najveća primjenom Langmuirovog modela. Naime, dobiveni koeficijent korelacije za Langmuirov model pri 25 °C iznosio je 0,3262, pri 35 °C 0,4304, a pri 45 °C 0,4797 i prikazuje najveću raspršenost dobivenih podataka s obzirom na pravac kod svih ispitanih materijala. Promatrajući dobivene podatke za sva tri adsorbensa, može se uočiti da je kod modificirane ljuske kakaovca najmanja raspršenost dobivenih podataka primjenom Freundlichovog modela. Prema tome, može se zaključiti da Freundlichov model ima najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima i predstavlja odgovarajući model za opisivanje ravnotežnog stanja adsorpcijskog procesa u danom rasponu masenih koncentracija nitrata za sva tri testirana materijala.

Vrijednosti K_f i n opisuju kapacitet i intenzitet adsorpcije i što su njihove vrijednosti veće, veći je adsorpcijski kapacitet. Uspješnom se smatra adsorpcija ukoliko je vrijednost n u intervalu od 1 do 10, umjereno uspješna kad je u rasponu od 1 do 2, a nespješnom ako je vrijednost manja od 1 (Treybal, 1981.). S druge strane, parametar n opisuje stupanj nelinearnosti između koncentracije otopine i adsorpcije, što znači ako je $n = 1$, adsorpcija je linearna, ukoliko je $n < 1$, adsorpcija je kemijski proces, a ukoliko je $n > 1$ adsorpcija je fizikalni proces (Desta, 2013.). Kod sva tri ispitana materijala, pri svim temperaturama adsorpcije vrijednosti n su iznad jedan, a to ukazuje da je adsorpcija bila uspješna. Kod modificirane ljuske sjemenki suncokreta dobivene su najveće n vrijednosti. Može se uočiti da n vrijednost za modificiranu ljusku kakaovca povišenjem temperature raste i to na 25 °C 1,529, na 35 °C 1,563 i na 45 °C 1,714, dok kod modificirane ljuske sjemenki bundeve povećanjem temperature opada, na 25 °C 1,946, na 35 °C 1,534 i na 45 °C 1,583.

Parametar K_f najveći je kod modificirane ljuske kakaovca pri temperaturi 35 °C i iznosi 1,833 (mg/g)((L/mg)^{1/n}), a najmanji kod modificirane ljuske sjemenki suncokreta također pri 35 °C i iznosi 1,036 (mg/g)((L/mg)^{1/n}). Öztürk i Bektaş, 2004. ustanovili su da se kad raste vrijednost K_f raste i kapacitet adsorpcije. Prema Langmuirovoj izotermi najveći kapacitet adsorpcije ostvaren je sa modificiranom ljuskom kakaovca na 25 °C i iznosi 21,459 mg/g, 13,351 na 25 °C sa modificiranom ljuskom sjemenki suncokreta i na 35 °C za modificiranu ljusku sjemenki bundeve i iznosio je 19,305 mg/g, dok je prema Dubinin-Radushkeviciu najmanja raspršenost podataka kod modificirane ljuske kakaovca.

U svom istraživanju, Këranaen i sur., 2013., utvrdili su da Langmuirov model bolje odgovara za opis adsorpcije nitrata ($R^2 = 0,939 - 0,994$) od Freundlichovog modela ($R^2 = 0,848 - 0,965$). Najveći kapacitet adsorpcije postignut je sa borovom piljevinom (31,55 mg/g). Generalno, porastom vrijednosti K kod Freundlichovog modela, povećava se kapacitet adsorpcije (Öztürk i Bektaş, 2004.).

Modelna otpadna voda

U **Tablicama 21, 46 i 71** prikazani su dobiveni ravnotežni parametri adsorpcijskih izoterma za modificirane ljuske sjemenki bundeve, modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske sjemenki suncokreta, a grafički prikazi ravnotežnih stanja prikazani su na **Slikama 12, 24 i 36**. Iz **Tablice 21** za modificirane ljuske sjemenki bundeve prate Freundlichov model adsorpcije pri svim temperaturama jer je vidljiva bolja korelacija izračunatih podataka u odnosu na Dubinin-Radushkevichev i Langmuirov model, pri čemu je najveća raspršenost podatak uočena kod Langmuirovog modela. Vrijednosti koeficijenta korelacije prema Freundlichovom modelu kreću se od 0,8406 do 0,9223 i najveća vrijednost je na 35°C, dok se za Langmuirov model kreću od 0,5741 do 0,8277 gdje je najveća vrijednost također na 35 °C.

Konstanta K_f , odnosno relativni adsorpcijski kapacitet najveći je pri 35°C 1,711 (mg/g)((L/mg)^{1/n}), povišenjem temperature na 45 °C smanjio se na 1,006 (mg/g)((L/mg)^{1/n}. Vrijednost konstante n svoj najveća je na 45 °C (1,878 mg/g), najniža je pri 35 °C 1,313 mg/g. Podaci iz **Tablice 46** za modificiranu ljusku kakaovca, kao i kod prethodno navedenog adsorbensa, prate Freundlichov model adsorpcije pri svim temperaturama što se objašnjava boljom korelacijom izračunatih podataka u odnosu na Dubinin-Radushkevichev i Langmuirov model. Vrijednosti koeficijenta za Langmuirov model kreću se od 0,5806 do 0,8225, dok je maksimalni kapacitet adsorpcije ostvaren pri 45 °C 55,556 mg/g.

U **Tablici 71** prikazani su izračunati ravnotežni parametri izoterma adsorpcije za modificirane ljuske sjemenki suncokreta. Iz rezultata se može uočiti da kao i prethodni adsorbensi najbolje slaganje je s Freundlichovim modelom. Koeficijenti korelacije za Freundlichov model kreću se od 0,7903 do 0,8903, dok se za Langmuirov model kreću od 0,6070 do 0,7051. Kod oba modela najmanja raspršenost uočena je na 35 °C. Maksimalni kapacite adsorpcije postignut je na 35 °C i iznosio je 16,611 mg/g, do je energija adsorpcije K_L iznosila 0,02 L/mg. Konstanta n najveća je pri 45 °C (2,061), na 35 °C opada na 1,484, a na 25 °C opet raste 1,749. Kapacitet adsorpcije povišenjem temperature opada od 1,433 (mg/g)((L/mg)^{1/n}) do 1,031 (mg/g)((L/mg)^{1/n}.

Iz dobivenih rezultata za sva tri ispitana materijala uočljivo je da bolje koreliraju s Freundlichovim modelom. No, u usporedbi sa rezultatima za modelnu otopinu nitrata podaci su raspršeniji kod oba modela.

Otpadna voda konditorske industrije

Adsorpcijske izoterme za modificirane ljuske sjemenki bundeve, modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske sjemenki suncokreta iz otpadne vode konditorske industrije prikazane su **Slikama 13, 25 i 37**, a dobivene vrijednosti ravnotežnih parametara u **Tablicama 22, 47 i 72**. Iz dobivenih rezultata za adsorpciju nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve vidljivo je da ih najbolje opisuje Freundlichov model. Konstanta n smanjuje se povećanjem temperature, na 25 °C iznosi 1,869, na 35 °C iznosi 1,681 dok je najmanja na 45 °C 1,531, pri čemu K_F vrijednost povećanjem temperature raste, na 25 °C 1,303 (mg/g)((L/mg)^{1/n}), na 35 °C 1,751 (mg/g)((L/mg)^{1/n}) i na 45 °C 2,123 (mg/g)((L/mg)^{1/n}). Vrijednosti za Langmuirov model su niske i kreću se od 0,4855 do 0,5011 te je iz njih vidljiva velika raspršenost podataka i vrlo loše slaganje. Adsorpciju nitrata na modificirane ljuske kakaovca najbolje opisuje Freundlichova izoterma jer je prisutna najmanja raspršenost izračunatih podataka u odnosu na liniju trenda. Najveći koeficijent korelacije posigitnut je pri 45 °C (0,9669), dok je najveći maksimalni kapacitet adsorpcije osvaren na 35 °C (19,379 mg/g).

U **Tablici 72** prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki suncokreta i iz njih je vidljivo da je također izraženo slabo slaganje sa Langmuirovim modelom čije vrijednosti konstante korelacije kreću se od 0,6499 do 0,7539. Konstanta K_F najveća je pri 35°C (3,505 (mg/g)((L/mg)^{1/n}), dok je konstanta n pri 35 °C najniža (1,184). Kapacitet adsorpcije na 25 °C iznosi 18,282 mg/g, najveći je pri 35 °C 31,348 mg/g, a na 45 °C opet pada i iznosi 14,684 mg/g.

Otpadna voda mesne industrije

Kao i na prethodno ispitanim materijalima, adsorpcija na modificirane ljuske sjemenki bundeve uočeno je da proces adsorpcije najbolje opisuje Freundlichov model jer su koeficijenti korelacije veći u odnosu na Langmuirov model (**Tablica 23**). Na 25 °C koeficijent korelacije iznosio je 0,8459, pri 35 °C 0,6622, a na 45 °C 0,7738. Koeficijenti korelacije za Langmuirovu izotermu pokazuju manje slaganje i veću raspršenost podataka, vrijednosti se kreću u rasponu 0,0767 do 0,1410. Maksimalni kapacitet adsorpcije najveći je pri 25 °C i iznosi 20,534 mg/g, kod 35 °C opada na 6,098 mg/g, dok na 45 °C ponovo raste i iznosi 15,798 mg/g. U **Tablici 48** prikazani su ravnotežni parametri za izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca. Kao i kod prethodno ispitanih materijala, koeficijenti korelacije za Freundlichov model pokazuje veće slaganje i manju raspršenost podataka u odnosu na pravac. Vrijednosti konstante korelacije kreću se od 0,7182 za 25 °C do 0,8407 za 45 °C i može se zaključiti da povišenjem temperature raste. I maksimalni kapacitet adsorpcije raste povećanjem temperature, na 25 °C iznosi 3,755 mg/g, na 35 °C 7,446, a na 45 °C čak 46,083 mg/g.

Na temelju podataka iz **Tablice 73** za modificirane ljuske sjemenki suncokreta može se zaključiti da je i u ovom primjeru izraženo najbolje slaganje s Freundlichovom izotermom. Koeficijenti korelacije kreću se od 0,8003 do 0,8397. Maksimalni kapacitet adsorpcije najveći je kod 45 °C i iznosi 12,870 mg/g. Relativni adsorpcijski kapacitet povišenjem temperature

opada, pa je na 25 °C 42,052 (mg/g)((L/mg)^{1/n}), na 35 °C 39,591 (mg/g)((L/mg)^{1/n}), a na 45 °C 21,546.

Iz dobivenih eksperimentalnih podataka može se zaključiti da proces adsorpcije modificiranih ljuški sjemenki bundeve, modificiranih ljuški kakaovca i modificiranih ljuški sjemenki suncokreta najbolje opisuje Freundlichov model adsorpcijske izoterme koji podrazumijeva višeslojnu adsorpciju na energetski heterogenoj površini, a slijedi ga Dubinin-Radushkevichev model, dok je Langmuirov model pokazao najlošije slaganje podataka.

Keränen i sur. 2013., također su uočili bolje slaganje s nelinearnim Freundlichovim modelom kod adsorpcije nitrata primjenom borove kore, kore smreke, kore breze i treseta. Tijekom ispitivanja modificiranog praha ljuške luka, Mondal i sur., 2019. ustanovili su maksimalan kapacitet adsorpcije 5,93 mg/g pri čemu su dobiveni rezultati odgovarali Langmuirovoj izotermi. No, rezultati su pokazivali da i Freundlichov model također umjereno odgovara. Drugim riječima, Freundlichov model izražava reverzibilnu adsorpciju i nije ograničen stvaranjem jednog sloja (Zhen i sur., 2015.), dok je s druge strane Langmuirova adsorpcijska izoterma bazirana na pretpostavci da su mjesta adsorpcije homogena i da svako mjesto može primiti najviše jednu molekulu u sloju (Keränen i sur., 2015.) Eksperimentom na sjemenskoj pogači, Adenuga i sur. 2019., ispitivali su uklanjanje iona Cd²⁺, Pb²⁺ i Zn²⁺, pri čemu su koeficijenti korelacije za Langmuirov model Pb²⁺ 0,9991, Cd²⁺ 0,9746 i Zn²⁺ 0,9766, a kod Freundlicha Pb²⁺ 0,9992, Cd²⁺ 0,9920 i Zn²⁺ 0,9331. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se Freundlichov model bolje uklapa kod Pb²⁺ i Cd²⁺, a Langmuir bolje opisuje rezultate za Zn²⁺.

5.6. ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE NITRATA KINETIČKIM MODELIMA

Procesi adsorpcije i njihova učinkovitost prati se kinetikom, a dostupnim kinetičkim modelima predviđa se mehanizam procesa adsorpcije.

Iz eksperimentalno dobivenih ravnotežnih koncentracija nitrata nakon određenog vremena adsorpcije, moguće je računskim putem dobiti određene kinetičke parametre koji su važni za sam proces adsorpcije. Eksperimentalno dobiveni podaci obrađeni su pomoću tri kinetička modela i to modelom pseudo-prvog reda, modelom pseudo-drugog reda i modelom međučestične difuzije. Kinetički modeli ispitani su u ovisnosti o temperaturi adsorpcije (25, 35 i 45 °C), pri čemu je početna masena koncentracija u modelnoj otopini nitrata, modelnoj otpadnoj vodi i otpadnim vodama konditorske i mesne industrije iznosila 30 mg/g, masena koncentracija adsorbensa 4 g/L, u termostatskoj tresilici na 130 protresanja u minuti tijekom 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 240, 360 i 1440 minuta.

Na **Slikama 16 – 19** (poglavlje 4.1.5.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na modificirane ljuške sjemenki bundeve čiji su parametri prikazani u **Tablicama 24 – 27**, na **Slikama 28 – 31** (poglavlje 4.2.6.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na modificirane ljuške kakaovca čiji su parametri prikazani u **Tablicama 49 – 52**, a na **Slikama 40 – 43** i **Tablicama 74 – 77** (poglavlje 4.3.6.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na modificirane ljuške sjemenki bundeve.

Modelna otopina nitrata

Kinetički modeli za adsorpciju nitrata primjenom modificiranih ljuski sjemenki bundeve, modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske sjemenki suncokreta iz modelne otopine nitrata prikazani su **Slikama 16, 28 i 40**, dok su izračunate vrijednosti navedenih modela dani u **Tablicama 24, 49 i 74**. Iz dobivenih vrijednosti koeficijenta korelacije, uočava se kako se proces adsorpcije nitrata na modificiranu ljusku sjemenki bundeve, najviše slaže s modelom pseudo-drugog reda jer vrijednosti koeficijenta korelacije iznose na 25 °C 0,9990, na 35 °C 0,9990 i na 45 °C 0,9990, što ukazuje da se vezanje čestica adsorbata na površinu adsorbensa odvija uspostavljanjem kemijskih veza. Kinetički model pseudo – drugog reda pretpostavlja da je limit – stopa u interakciji između dvije čestice reagensa i obično se koristi za opisivanje kemijske adsorpcije (Ho i McKay, 1999., Zhen i sur., 2015.) Model pseudo - prvog reda pretpostavlja da se stopa adsorpcije linearno smanjuje povećanjem kapaciteta adsorpcije (Zhen i sur., 2015.) U sustavu tekućina – krutina, međučestična difuzija koristi se za identifikaciju kontrole procesa adsorpcije mehanizmom difuzije, gdje je stopa procesa adsorpcije ovisna o brzini difuzije adsorbata kroz adsorbans (Xu i sur., 2013.) U ranijem istraživanju na modificiranoj šećernoj trsci, Divband i sur., 2016. također su dobili rezultate sa većim koeficijentima korelacije za model pseudo – drugog reda, što je indiciralo da je kemijska adsorpcija stopa kontroliranog mehanizma. Slične rezultate prijavili su i drugi istraživači, gdje je kinetički model pseudo – drugog reda pokazao dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima za adsorpciju nitratnih iona (Demiral i Güzüzoğlu, 2010.) Poznato je da je adsorpcija višestupanjski proces u kojem se adsorbat transportira iz otopine na čvrstu fazu u unutrašnjost adsorbensa gdje se zadržavaju (Olgun i sur., 2013.). Vrijednost C upućuje na debljinu graničnog sloja i što je veći, deblji je i granični sloj (Mao i sur., 2012.). Ukoliko je tijekom adsorpcije prisutna međučestična difuzija, ovisnost q_t o $t^{1/2}$ bit će linearan, a ako navedena linija prolazi kroz ishodište, onda je proces koji ograničava brzinu samo međučestična difuzija. Vrijednosti za C_1 rastu povećanjem temperature, 25 °C 2,527, na 35°C 2,322 i na 45 °C iznosi 2,152, a s druge strane vrijednosti brzine k_1 rastu povećanjem temperature, i na 25 °C sa 0,029 mg/g min^{0,5} na 0,091 na 45 °C. U drugoj fazi C_2 vrijednosti rastu povećanjem temperature, a brzina k_2 povećanjem temperature opada.

Iz **Tablice 49**, vidljivo je da je i u slučaju primjene modificirane ljuske kakaovca najbolje slaganje s modelom pseudo – drugog reda. Vrijednosti koeficijenta kreću se od 0,9940 do 0,9980, slabije vrijednosti daje model međučestične difuzije u prvoj fazi vezanja iona (0,487 do 0,777), a vrlo slabe vrijednosti daje model pseudo – drugog reda (0,2104 do 0,6112). Kinetički model pseudo – drugog reda, osim vrijednosti koeficijenta korelacije, određen je i vrijednošću q_{m2} koja predstavlja ravnotežni adsorpcijski kapacitet i konstantom brzine adsorpcije k_2 . Što je manja brzina kojom se nitratni ioni adsorbiraju, veća je količina nitrata koja će se adsorbirati po jedinici mase adsorbensa. Na modificiranu ljusku kakaovca teoretski se može adsorbirati pri 25 °C 2,742 mg/g pri konstanti brzine 1,517 g/mg min, pri 35 °C 3,326 mg/g i konstanti brzine 0,011 g/mg min, te pri 45 °C 2,880 mg/g s 0,103 mg/g min.

Kao i kod prethodna dva materijala, i modificirane ljuske sjemenki suncokreta podliježu kinetičkom modelu pseudo – drugog reda što je prikazano na **Slici 40** i u **Tablici 74**. Vrijednosti koeficijenta korelacije (R^2) prema kinetičkom modelu pseudo – drugog reda sve iznose 0,999 na sve tri ispitivane temperature. Na temperaturi 25 °C teoretski se može adsorbirati 2,851 mg/g pri konstanti brzine 0,569 g/mg min, na 35 °C nešto manje 2,721 mg/g pri konstanti brzine 1,716 g/mg min, a na 45 °C neznatno raste 2,758 mg/g pri konstanti brzine 0,389 g/mg min.

Modelna otpadna voda

Kinetički modeli s ciljem opisivanja mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve, modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske sjemenki suncokreta iz modelne otpadne vode prikazani su **Slikama 17, 29 i 41**, te **Tablicama 25, 50 i 75**.

Kao što se može uočiti iz **Slike 17**, za modificirane ljuske sjemenki bundeve, najbolje slaganje postiže se s modelom pseudo-drugog reda, ukazujući da je brzina adsorpcije kontrolirana brzinom uspostavljanja određenih kemijskih veza na površini adsorbensa između nitratnih iona i pogodnih funkcionalnih skupina. Konstanta brzine povećava se porastom temperature, na 25 °C 0,068 g/mg min, na 35 °C 0,343 g/mg min i na 45 °C opet pada 0,144 g/mg min. Kapacitet adsorpcije povećanjem temperature opada, 2,908 mg/g (25 °C), 2,813 mg/g (35 °C) i 2,725 mg/g (45 °C).

U **Tablici 50** prikazani su kinetički parametri adsorpcije modificirane ljuske kakaovca. Najbolje slaganje dobivenih vrijednosti postiže se s kinetičkim modelom pseudo-drugog reda jer je postignuta najbolja korelacija s eksperimentalnim vrijednostima s obzirom na koeficijent korelacije (R^2) koji je u rasponu od 0,996 do 0,998. U odnosu na modificirane ljuske sjemenki bundeve i modificirane ljuske sjemenki suncokreta, modificirana ljuska kakaovca ima niži ravnotežni adsorpcijski kapacitet pri 25 °C (2,822 mg/g). Na 35 °C adsorpcijski kapacitet iznosio je 2,578 mg/g, a pri 45 °C 2,615 mg/g. Navedene vrijednosti vrlo su slične onima dobivenim iz eksperimentalnih podataka (**Tablica 34**).

Prema vrijednostima koeficijenta korelacije u **Tablici 75** koji su također mjerilo za slaganje eksperimentalno dobivenih vrijednosti s određenim matematičkim modelom, potvrđeno je najbolje slaganje s kinetičkim modelom pseudo – drugog reda jer su vrijednosti R^2 na sve tri temperature 0,999. Iz modela međučestične difuzije može se uočiti da faze nisu odvojene i vrlo je loše slaganje s dobivenim vrijednostima, pri čemu se granični sloj (C) u prvoj fazi kreće od 2,361 (25°C), 2,196 (35 °C) i 2,135 (45°C), dok je u drugoj fazi nešto deblji, pa tako pri 25 °C iznosi 2,702, na 35 °C 2,655 te na 45 °C 2,702.

Otpadna voda konditorske industrije

Slaganje kinetičkih modela s eksperimentalnim rezultatima s primjenjenim modificiranim ljuskama sjemenki bundeve, modificiranim ljuskama kakaovca i modificiranim ljuskama sjemenki suncokreta u otpadnoj vodi konditorske industrije prikazano je u **Tablicama 26, 51 i 76** i na **Slikama 18, 30 i 42**.

Iz **Tablice 26** vidljivo je da kinetika procesa adsorpcije na modificirane ljuske sjemenki bundeve najviše podliježe modelu pseudo – drugog reda. Model pseudo – prvog reda pokazao je bolje slaganje od međučestična difuzija. Kod temperature 25 °C dobivena je najveća vrijednost koeficijenta korelacije ($R^2 = 0,9690$) primjenom kinetičkog modela pseudo – drugog reda, ali i približno jednako slaganje eksperimentalno dobivenih vrijednosti za kapacitet adsorpcije 1,946 mg/g, pri 35 °C 1,476 i kod 45 °C 1,541.

Modificirana ljuska kakovca i modificirana ljuska sjemenki suncokreta, kao i prethodno testiran materijal vežu nitratne ione prema zakonitosti kinetičkog modela pseudo-drugog (**Tablica 51 i 76**) što podrazumijeva adsorpciju nitrata uspostavljenjem kemijskih veza s funkcionalnim skupinama na površini adsorbensa. Povišenjem temperature, smanjuje se ravnotežni adsorpcijski kapacitet (**Tablica 51**), na 25 °C iznosi 1,951 mg/g, na 35 °C 1,777 mg/g, a na 45 °C 1,345 mg/g, a to je u skladu s rezultatima dobivenim eksperimentalnim putem (**Tablica 35**). Iz rezultata je vidljivo da model međučestične difuzije ima bolje slaganje s eksperimentalno dobivenim podacima u odnosu na model pseudo – prvog reda.

Kod modificiranih ljuski sjemenki suncokreta (**Tablica 76**), povećanje temperature negativno je utjecalo na povećanje kapaciteta, odnosno ravnotežni adsorpcijski kapacitet (q_{m2}) 1,714 mg/g (25°C), 1,570 mg/g (35°C) i 1,316 mg/g (45 °C). Konstanta brzine se također smanjivala, pa je na 25 °C iznosila 0,329 g/mg min, na 35 °C 0,120 g/mg min i na 45 °C 0,070 g/mg min. Iz rezultata za međučestičnu difuziju vidljivo je da se proces adsorpcije odvija u samo jednoj fazi, kemijskim vezivanjem, pri čemu su vrijednosti konstante C_1 na temperaturi 25 °C 1,475, na 35 °C 1,961, a na 45 °C 1,897.

Otpadna voda mesne industrije

U **Tablicama 27, 52 i 77**, te na **Slikama 19, 31 i 43** prikazani su podaci za kinetičke modele pri adsorpciji nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve, modificirane ljuske sjemenki kakaovca i modificirane ljuske sjemenki bundeve. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da svi navedeni adsorbensi pokazuju najbolje slaganje s modelom pseudo-drugog reda, kao i u ranije obrađenim vodenim medijima. Dobiveni rezultati ravnotežnih adsorpcijskih kapaciteta, izračunati pomoću modela pseudo-drugog reda, niži su u odnosu na rezultate dobivene u modelnoj otopini nitrata, modelnoj otpadnoj vodi i otpadnoj vodi konditorske industrije, no u korelaciji su s vrijednostima dobivenim iz eksperimentalnih podataka.

Ravnotežni adsorpcijski kapacitet kod modificirane ljuske sjemenki bundeve opada povećanjem temperature, pa na 25 °C iznosi 1,568 mg/g, na 35 °C 1,563 mg/g dok je na 45 °C 1,195 mg/g. Najveća postignuta brzina 0,072 g/mg min postignuta je također na 25 °C. Promatrajući dobivene rezultate može se uočiti da model međučestične difuzije pokazuje bolje slaganje s podacima u odnosu na model pseudo-prvog reda, jer su dobiveni već i koeficijent korelacije (R^2) 0,9202 na 25°C, 0,7516 na 35 °C i 0,6082 na 45 °C.

Iz **Tablice 52** vidljivo je da se adsorpcija nitrata na modificiranu ljusku kakaovca odvija po modelu pseudo-drugog reda. Ravnotežni adsorpcijski kapacitet niži je u odnosu na prethodno ispitan materijal, te pri 25 °C iznosi 0,963 mg/g, na 35 °C 1,327 mg/g i na 45 °C 1,037 mg/g. Najveća brzina postignuta je kod 25 °C 2,212 g/mg min, na 35 °C 0,014, dok je na 45 °C

neznatno narasla 0,054 g/mg min. Model pseudo – prvog reda pokazao je bolje slaganje nego model međučestične difuzije.

Kod adsorpcije nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve (**Tablica 77**) najbolje slaganje pokazao je model pseudo – drugog reda, slijedi model međučestične difuzije, pa model pseudo – prvog reda. Kao i u prethodnom slučaju, vrijednosti ravnotežnog kapaciteta adsorpcije opada povišenjem temperature, na 25 °C iznosi 1,639 mg/g, na 35 °C 1,177 mg/g, dok je kod 45 °C 1,093mg/g. Najveća debljina sloja modelom međučestične difuzije posignuta je na 45 °C 1,135. Rezultati istraživanja mehanizama adsorpcije na tri modificirana adsorbensa preko kinetičkih modela, pokazali su kako je vezanje nitrata najbolje opisano kinetičkim modelom pseudo – drugog reda.

Iz dostupne literature, također se može uočiti da su i mnoge druge studije ispitivanjem mehanizama adsorpcije potvrdile da adsorbensi najčešće podliježu modelu pseudo – drugog reda.

Mondal i sur., 2019. ispitujući adsorpciju nitrata na modificirani prah ljuske luka, dobili su rezultate koji se bolje slažu s modelom međučestične difuzije $R^2 = 1$, slijedi model pseudo - prvog reda, $R^2 = 0,975$, te model pseudo – drugog reda $R^2 = 0,924$. Keränen i sur., 2013. ispitivali su uklanjanje nitrata adsorpcijom sa različitim modificiranim adsorbensima i dobili su slijedeće rezultate za ravnotežni adsorpcijski kapacitet: za modificiranu piljevinu bora $q_e = 6,402$ mg/g, modificiranu borovu koru $q_e = 6,397$ mg/g, modificiranu koru smreke $q_e = 6,375$ mg/g, modificiranu koru breze $q_e = 6,488$ mg/g i modificirani treset $q_e = 6,057$ mg/g, pri čemu su se koeficijenti korelacije kretali od R^2 0,99995 do 0,99999 i najbolje slaganje pokazali su sa modelom pseudo – drugog reda. Adsorpciju fosfata i nitrata na modificirani otpad čaja ispitivali su Qiao i sur., 2019., te su dobivenim koeficijentima korelacije ustanovili da se najbolje slažu s kinetičkim modelom pseudo – drugog reda, pri čemu su vrijednosti teorijskog kapaciteta adsorpcije za nitrata bili 11,57 mg/g, a za fosfate 46,99 mg/g, a oni dobiveni eksperimentalnim putem nisu se značajnije razlikovali, za nitrata 11,71 mg/g i fosfate 47,01 mg/g.

5.7. ISPITIVANJE ADSORPCIJE NITRATA U KOLONI

Radi boljeg razumijevanja dobivanja informacija o prikladnosti materijala (ljuske sjemenki bundeve, ljuske kakaovca i ljuske sjemenki suncokreta) za kemijsku modifikaciju i njihovoj sposobnosti da uklone nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode, te otpadnih voda konditorske i mesne industrije, provedena su ispitivanja u koloni, kontinuiranim postupkom uz peristaltičku pumpu. Za ispitivanje korištena je taklena kolona unutarnjeg promjera 13 mm, duljine 20 cm. Masena koncentracija svakog pojedinog adsorbensa iznosila je 1 g, početna masena koncentracija nitrata 30 mg/L, a protok je podešen na 10 ml/min. Ukupan volumen influenta iznosio je 2 L, a regeneracija je provedena s 1,5 L 0,1 M NaCl. Napravljena su po tri ciklusa sorpcije i desorpcije gdje je to bilo moguće. Rezultati su prikazani **Slikama 20, 32 i 44** i **Tablicama 28,53 i 78** kroz učinak uklanjanja (R), kapacitet zasićenja (q_s) i završne pH vrijednosti.

Modelna otopina nitrata

Na **Slici 20a** prikazan je probaj iona kroz tri ciklusa s modificiranim luskama sjemenki bundeve i modelnom otopinom nitrata. Pokazalo se da je navedeni adsorbens izdržljiv tijekom tri ciklusa adsorpcije i desorpcije s kapacitetom adsorpcije 15,75 mg/g nakon prvog ciklusa. Regeneracijom kolone s 0,1 M NaCl, kapacitet adsorpcije povećao se na 31,02 mg/g, a nakon trećeg ciklusa se ta vrijednost povećala na 40,49 mg/g. pH vrijednost kroz sva tri ciklusa raste s dodanim volumenom otopine nitrata. Na početku prvog ciklusa, učinkovitost adsorpcije iznosila je 93,64%. **Slika 32a** prikazuje ovisnost omjera početne masene koncentracije i ravnotežne masene koncentracije nitrata o volumenu influenta. Uočljivo je kako se kapacitet zasićenja smanjivao s brojem ciklusa te nakon prvog ciklusa adsorpcijski kapacitet iznosio je 38,70 mg/g, nakon drugog 38,10 mg/g, a nakon trećeg 36,40 mg/g. Sukladno tome, smanjuje se i učinkovitost uklanjanja nitrata koja je, sveukupno gledajući, najbolja u prvom ciklusu. Suprotno od modificiranih ljuski sjemenki bundeve, u ovom slučaju pH vrijednost frakcija se povećavala od 5,38 do 6,77 u prvom ciklusu, od 5,60 do 6,37 u drugom ciklusu te od 5,63 do 6,10 u trećem ciklusu (**Tablica 53**). Kod modificiranih ljuski sjemenki suncokreta (**Slika 44a** i **Tablica 78**), kapacitet zasićenja iznosio je nakon prvog ciklusa 37,53 mg/g, nakon drugog 43,38 mg/g te nakon trećeg 40,95 mg/g. pH vrijednost povećala se u prvom ciklusu od 5,07 do 5,30, u drugom ciklusu od 4,95 do 5,32 i u trećem ciklusu od 5,23 do 5,67.

Modelna otpadna voda

Iz rezultata učinkovitosti adsorpcije nitrata kod svih adsorbenasa (**Slike 20b, 32b** i **44b** i **Tablice 28, 53** i **78**), može se zaključiti kako niti jedan adsorbens ne pokazuje značajnu učinkovitost uklanjanja nitrata. Naime, kod modificirane ljuske sjemenki bundeve dolazi do zasićenja nakon prvog ciklusa, tijekom 1 frakcije drugog ciklusa.

Iz **Tablice 53**, vidljivo je pH vrijednost raste od 6,31 do 6,77, a učinkovitost pada od 96,87% na 94,04%. Kod modificirane ljuske kakaovca odmah nakon prve frakcije prvog ciklusa došlo je do začepjenja kolone. Modificirana ljuska sjemenki suncokreta zasitila se već nakon četiri frakcije prvog ciklusa i prikupljeno je 1 L influenta.

Sva tri ispitana materijala pokazala su brzo zasićenje površine što se najvjerojatnije može objasniti dodatkom određenih soli (postupak opisan u poglavlju 3.2.3.) zbog njihove lošije topljivosti u vodi što je posljedično uzrokovalo brže „začepljenje“ kolone, odnosno zasićenje ispitivanog materijala.

Otpadna voda konditorske industrije

Rezultati ispitivanja učinkovitosti uklanjanja nitrata na modificirane ljuske sjemenki bundeve, modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske sjemenki suncokreta iz realnog uzoraka otpadne vode konditorske industrije, prikazani su Slikama **20c, 32c** i **44c** te **Tablicama 28, 53, i 78**. U ovu svrhu, moralo se pristupiti prethodnoj obradi otpadne vode, odnosno filtraciji uzorka otpadne vode kako bi se smanjila količina prisutnih suspendiranih i organskih tvari, koje onemogućavaju rad s kolonom. Suspendirane ili koloidne tvari prekrivaju ionski izmjenjivač pri čemu blokiraju aktivna mjesta, ali i pore i na taj način blokiraju rad kolone (Miller i sur., 1981.).

Nakon provedenog ispitivanja, iz **Tablice 28**, može se zaključiti kako je tijekom prvog ciklusa, nakon dvije frakcije došlo do zasićenja i kapacitet zasićenja iznosio 7,94 mg/g. I kod modificirane ljuske kakaovca kolona se zasitila već nakon druge frakcije. Najviše frakcija (5 frakcija) prošlo je sa modificiranom ljuskom sjemenki suncokreta. Najveća učinkovitost uklanjanja nitrata iz otpadne vode konditorske industrije u koloni napunjenom modificiranom ljuskom sjemenki suncokreta ciklusu iznosila je 94,41% pri čemu je kapacitet zasićenja iznosio 17,36 mg/g što je više u odnosu na rezultate dobivene šaržnim pokusima.

Ispitani materijali nisu pokazali dobru učinkovitost, međutim, zbog kompleksnog sustava kao što je voda konditorske industrije, u kojoj su prisutne suspendirane tvari i ostali ioni koji se natječu za aktivna mjesta, sam proces uklanjanja nitrata je poprilično otežan.

Otpadna voda mesne industrije

U **Tablici 28** prikazani su rezultati ispitivanja učinkovitosti uklanjanja nitrata primjenom modificiranih ljuski sjemenki bundeve u koloni pri čemu je influent bila otpadna voda mesne industrije. Promatrajući rezultate, vidljivo je da su modificirane ljuske sjemenki bundeve i modificirane ljuske sjemenki suncokreta uspjele proći jedan ciklusa adsorpcije i desorpcije. Najveći kapacitet zasićenja bio je nakon prvog ciklusa kod modificiranih ljuski sjemenki bundeve i iznosio je 37,28 mg/g. Modificirana ljuska kakaovca zasitila se nakon 3 frakcije pri čemu je kapacitet zasićenja iznosio 14,97 mg/g. Ovdje je, također, vidljivo da je nakon 750 mL dodane otpadne vode, došlo do začepjenja i blokiranja same kolone te pokus nije mogao biti odrađen do kraja. Čak ni regeneracija s NaCl-om, nakon čega je slijedilo i ispiranje demineraliziranom vodom, nije pomoglo pri rješavanju blokiranja kolone. Jedino moguće rješenje bila bi koagulacija i/ili filtracija, kao što je učinjeno s otpadnom vodom konditorske industrije. Kod oba prethodno navedena adsorbensa pH vrijednost raste.

Postupak koagulacije i/ili filtracije uobičajen je i preporučan postupak ukoliko se radi o suspendiranim tvarima u otopinama (Miller i sur., 1981.).

Tijekom ispitivanja karakteristika materijala u svrhu uklanjanja određenih tvari, uobičajen je postupak ispitivanja svojstava materijala u koloni kako bi se približili i simulirali realni uvjeti procesa. Osim toga, ovaj postupak je vrlo bitan prilikom projektiranja kolona velikih dimenzija. Kod ispitivanja u koloni mijenjaju se parametri poput masene koncentracije materijala kojima se kolona puni, brzina protoka, visina sloja, duljina i debljina kolone, masene koncentracije adsorbata i drugi. Olgun i sur. (2013.) ispitali su različite brzine protoka prilikom ispitivanja učinka uklanjanja fosfata i nitrata iz vode. Zaključili su da niži protoci uzrokuju postupno zasićenje kolone tijekom dužeg vremena trajanja procesa, dok veći protoci uzrokuju niže vrijednosti kapaciteta adsorpcije jer anioni nemaju dovoljno vremena za vezanje. Sowmya i Meenakshi (2014.) navode i do 90% uklonjenih nitrata u početnim frakcijama, dok je proboj iona nastupio na oko 600 mL s koncentracijom nitrata od 45 mg/L. Najsličniji rezultati u ovom radu, ispitani su u radu Keränen i sur. (2013.) koji su ispitivali učinkovitost uklanjanja nitrata iz vode pomoću modificirane piljevine bora s područja Finske.

5.8. MIKROSTRUKTURE LIGNOCELULOZNIH MATERIJALA I NJIHOVIH MODIFIKACIJA PRIJE I NAKON ADSORPCIJE

Slika 21 prikazuje snimku ljske sjemenki bundeve, modificirane ljske sjemenki bundeve i modificirane ljske sjemenki bundeve nakon adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadnih voda konditorske i mesne industrije skenirajućim elektronskim mikroskopom uz povećanje od 500 puta. Može se vidjeti da nemodificirani uzorak ljske sjemenki bundeve po površini ima nakupine svjetlije boje (**Slika 21a**), dok modificirani uzorak (**Slika 21b**) ima nakupine ali tamnije boje. Modificirana ljske sjemenki bundeve nakon adsorpcije iz modelne otopine nitrata pri 25 °C prikazana je **Slikom 21c**, pri čemu se uočava poroznija površina u odnosu na **Sliku 21b**, a nakon adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije, površina modificirane ljske sjemenki bundeve glađa je, ali ipak zadržava svoju poroznost.

Promatrajući mikrostrukturu ljske sjemenki kakaovca i njegovog modificiranog oblika prije i nakon adsorpcije (**Slika 33**), može se vidjeti kako je površina nemodificiranog oblika homogenija i zaglađena, dok modificirani oblik (**Slika 33b**) izgleda porozniji. Nakon adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije (**Slika 33e**) uočava se kako površina poprima ujednačen izgled, što je vjerojatno zbog naslaga koje su zaostale iz otpadne vode te ovaj uzorak izgleda manje porozan i više zasićen, što potvrđuju i podaci iz **Tablice 44** kada je postignut kapacitet adsorpcije od 2,20 mg/g.

Slika 45 predstavlja mikrofotografije strukture ljski sjemenki suncokreta i njenog modificiranog oblika. U ovom slučaju mikrostruktura nemodificiranog materijala neujednačenog je karaktera (**Slika 45a**), a nakon modifikacije postaje glatka jer se pretpostavlja da su se pokidali dugi lanci celuloze, a pri tome su nastale male jamice ili pukotine na površini materijala što je osobito uočljivo na **Slici 45c** nakon adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata. Xu i sur. (2013.) modificirali su stabljike pšenice i pamuka, te dobili slične rezultate.

5.9. ODREĐIVANJE AKUTNE TOKSIČNOSTI UZORAKA NAKON ADSORPCIJE – ODREĐIVANJE IMOBILIZACIJE SLATKOVODNOG RAČIĆA *Daphnia magna*

Nakon provedene adsorpcije, uzeti su uzorci ljski sjemenki bundeve, ljske kakaovca i ljske sjemenki suncokreta za provođenje ekotoksikološkog testiranja uzoraka te njihovih pripadajućih abiotičkih kontrola s ciljem određivanja akutne toksičnosti na modelni organizam slatkovodni račić *Daphnia magna*. Test uključuje određivanje imobilizacije račića nakon izlaganja uzorku u trajanju od 24 ili 48 sati pri uvjetima preciziranim standardnom metodom HRN EN ISO 6341:2013. Pod imobilizacijom se smatra nemogućnost pokretanja (plivanja) račića i nakon laganog miješanja testnih otopina (čak i u slučaju mogućnosti pomicanja ticala).

Na **Slici 22.** prikazan su rezultati određivanja imobilizacije *Daphnia magna* uz ljusku sjemenki bundeve kao adsorbens. Može se uočiti smanjenje toksičnosti od 2% prema 0.5%. Kod modelne otopine nitrata pri razrijeđenju od 1 i 2% postotak imobilizacije iznosio je 25, do je kod realnih otpadnih voda konditorske i mesne industrije iznosio 10 i 20. Pri razrijeđenju 0.5% kod realne otpadne vode konditorske industrije postotak imobilizacije je 0. Kod 48 satnog izlaganja (**Slika 23.**) rezultati su nešto viši, pri razrijeđenju od 2% modelne otopine nitrata postotak imobilizacije iznosi 45, dok je kod realnih otpadnih voda konditorske i mesne industrije 40. Smanjenje toksičnosti vidljivo je i kod ljuske kakaovca na **Slikama 34. i 35.**, gdje je vidljivo da su najbolji rezultati dobiveni kod realne otpadne vode mesne industrije. Rezultati izvedenih ekotoksikoloških ispitivanja za ljusku sjemenki suncokreta prikazani su na **Slici 46.** Rezultati nakon 24 satnog izlaganja uzorka kod razrjeđenja od 2% pokazali su da uzorci vode imaju 10% (otpadna vode mesne industrije) i 20% (modelna otopina nitrata i otpadna voda konditorske industrije) imobilizacije. U razrjeđenju od 1%, svi uzorci pokazuju smanjenje postotka imobilizacije modelnog organizma. Daljnje razrjeđivanje uzoraka (0,5%) rezultiralo je smanjenjem toksičnosti. Smanjenje postotka imobilizacije račića za sve uzorke pri ovom razrjeđenju iznosi $\leq 5\%$. **Slika 47.** prikazuje postotak imobilizacije račića nakon 48 sati izlaganja istim uzorcima. Čak i nakon 48 sati, primijećen je pad postotka imobilizacije u svim uzorcima i razrjeđenjima od 1% i 0,5%. Očekuje se da će postotak imobilizacije biti veći nego nakon 24 sata izlaganja, ali je i dalje vidljivo da se nakon adsorpcijske obrade uzoraka smanjuje postotak imobilizacije testiranog organizma, odnosno adsorpcijskom obradom uzoraka smanjuje se početna toksičnost.

Ocjena rada u tisku

6. ZAKLUČCI

- U ovom radu ispitana je mogućnost uklanjanja nitrata primjenom modificiranih ljuški sjemenki bundeve, modificiranih ljuški kakaovca i modificiranih ljuški sjemenki suncokreta iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadnih voda konditorske i mesne industrije. Rezultati su pokazali kako je navedenim materijalima moguće ukloniti nitrata iz vode, pri čemu se učinkovitost smanjuje povećanjem početne koncentracije nitrata. Uspoređujući rezultate modificiranih ljuški sjemenki bundeve, modificirane ljuške kakaovca i modificirane ljuške sjemenki suncokreta, može se zaključiti da je najveći dio uklonjenih nitrata postignut s modificiranim ljuškama sjemenki suncokreta (86,12 % uklonjenih nitrata iz modelne otopine nitrata, 86,37 % iz modelne otpadne vode, 85,36% iz otpadne vode konditorske industrije te 66,00% iz otpadne vode mesne industrije). Na povećanje učinkovitosti uklanjanja nitrata pozitivno je utjecalo povišenje temperature i kod realnih uzoraka otpadnih voda i kod modelnih otopina.
- Rezultati ispitivanja utjecaja vremena pokazali su da se brzina adsorpcije/vezanja iona ubrzano odvija u prvih 60 minuta, nakon čega slijedi faza usporene adsorpcije sve do postizanja ravnotežnog stanja. Ovaj način vezivanja u dvije faze je uobičajen, pri čemu se u prvoj fazi ioni vežu na slobodna mjesta na adsorbensu i u prvoj fazi je vezanje iona uvijek brže zbog dostupnog većeg broja mjesta na samom adsorbensu. Kad dođe do zasićenja adsorbensa, smanjuje se i brzina procesa adsorpcije. Iz rezultata je vidljivo da se vremenom povećava broj uklonjenih nitrata i da je najviše uklonjeno modificiranim ljuškama sjemenki bundeve, nakon toga slijede modificirane ljuške sjemenki suncokreta te modificirane ljuške kakaovca.
- Ispitivanjem utjecaja pH vrijednosti uočeno je da nema velikih promjena, pri čemu su najbolji rezultati postignuti u rasponu pH od 4 – 10, dok su kod pH 7 ostvareni najviši učinci uklanjanja nitrata. pH 2 optimalna je vrijednost za uklanjanje nitrata kod otpadne vode konditorske industrije, pH 4 kod modelne otpadne vode, pH 6 kod modelne otopine nitrata, te pH 7 za otpadnu vodu mesne industrije. Povišenjem temperature smanjuje se učinak uklanjanja nitrata kod modelne otopine nitrata i otpadne vode mesne industrije, a kod modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske industrije učinkovitost uklanjanja raste.
- Promjena masenih koncentracija adsorbensa na učinak uklanjanja nitrata, pokazala je kako se pri najvišim koncentracijama adsorbensa postiže najveća učinkovitost uklanjanja nitrata, te raste i kapacitet adsorpcije.
- Upotrebom adsorpcijskih izoterma ispitan je mehanizam adsorpcije nitrata. Dobiveni rezultati pokazuju najbolje slaganje s Freundlichovim modelom koji podrazumijeva višeslojnu adsorpciju. Iz svih dobivenih rezultata, može se zaključiti da su izračunati kapaciteti adsorpcije u korelaciji s eksperimentalno dobivenim podacima. Vrijednosti konstante n izračunate iz Freundlichovog modela kod ispitanih adsorbensa su iznad 1

što ukazuje na dobru vezu između adsorbensa i adsorbata, osim kod otpadne vode mesne industrije čije vrijednosti su za sva tri ispitana materijala ispod 1.

- Rezultati istraživanja opisani primjenom kinetičkih modela pokazali su da je vezanje nitrata najbolje opisano modelom pseudo – drugog reda.
- Rezultati ispitivanja adsorpcije nitrata u koloni pokazali su kako su modificirani materijali pogodni za uklanjanje nitrata iz vode s viskom učinkovitošću i dobrim kapacitetima adsorpcije. Prilikom obrade otpadne vode, preporučuje se uvođenje predtretmana kako bi se izbjeglo začepijavanje kolone. Od svih ispitanih materijala, modificirane ljuske sjemenki suncokreta pokazale su najbolju učinkovitost i stabilnost.
- Karakterizacija strukture modificiranih materijala s pretražnim elektronskim mikroskopom potvrđuju povećanje poroznosti u modificiranim uzorcima što povećava njihovu sposobnost za adsorpciju.
- Rezultati određivanja akutne toksičnosti prikazali su da se nakon adsorpcijske obrade uzoraka smanjuje postotak imobilizacije testiranog organizma, odnosno adsorpcijskom obradom uzoraka smanjuje se početna toksičnost.
- Modificirane ljuske sjemenki bundeve, modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske sjemenki suncokreta pokazali su vrlo dobra svojstva te bi mogli biti konkurentni među već poznatim i postojećim „low-cost“ adsorbensima kao potencijalni adsorbensi za uklanjanje nitrata iz voda i otpadnih voda.

Ocjena rada u tijeku

7. LITERATURA

- A. Bhatnagar, A.K. Minocha, Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water - A review, *Indian J. Chem. Technol.* 13 (2006) 203–217. doi:10.3354/Ab00330.
- Adenuga, A.A., Olufemi, D. A., Oyekunle, J. A. O., Umukoro, E. H.: Adsorption performance and mechanism of a low-cost biosorbent from spent seedcake of *Calophyllum inophyllum* in simultaneous cleanup of potentially toxic metals from industrial wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 103317, 2019., <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103317>
- Afkhami, A., Madrakian, T., Karimi, Z.: The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions, *J. Hazard. Mater.* 144:427-431, 2007.
- Ahmad, T., Rafatullah, M., Ghazali A., Sulaiman, O., Hashim R., Ahmad A.: Oil palm biomass-based adsorbents for the removal of water pollutants-a review, *J. Environ. Sci. Part C* 29(3):177-222, 2011.
- Ahmad, T., Rafatullah, M., Sulaiman, O., Ibrahim, M.H., Hashim R.: Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 170:357-3656, 2009.
- Alagumuthu G, Veeraputhiran V, Venkataraman R: Fluoride sorption using *Cynodon dactylon*-based activated carbon. *Hemijiska Industrija*, 65:23–35, 2011.
- Albadarin, A.B. Collins, M.N. Naushad, M. Shirazian, S. Walker, G. Mangwandi, C. : Activated lignin- chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue, *Chem. Eng. J.* 307 (2017) 264–272. doi:10.1016/j.cej.2016.08
- Ali I: The quest for active carbon adsorbent substitutes, inexpensive adsorbents for toxic metal ions removal from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 39:95 171, 2011.
- Archana, Sharma SK, Sobti RC: Nitrate Removal from Ground Water: A review. *E-Journal of Chemistry* 9(4):1667-1675, 2012.
- Ayooob S., Gupta A K: Insights into isotherm making in the sorptive removal of fluoride from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 152:976-958, 2008.
- Babaeivelni K, Khodadoust AP: Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. *Journal of Colloid and Interface Science* 394:419-427, 2013.
- Babael, S., Kurniawa, T.A.: Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J. Hazard. Mater.* 97:219-243, 2003.
- Baei, M.S., Esfandian, H., Nesheli, A.A.: Removal of nitrate from aqueous solutions in batch systems using activated perlite: an application of response surface methodology. *Asia.Pac.J. Chem. Eng.J.*, 11(3)437-447, 2016.

- Bansal RC, Goyal M: Activated carbon adsorption. Taylor and Francis Group LCC, London, UK, 2005.
- Banu, H., Karthikeyan, P., Meenakshi, S.: Zr⁴⁺ ions embedded chitosan-soya bean husk activated bio-char composite beads for the recovery of nitrate and phosphate ions from aqueous solution, *Int. J. Biol. Macromol.* 130:573-583, 2019.
- Bassin, J.P., Kleerebezem, R., Dezotti, M., van Loosdrecht, M.C.M.: Simultaneous nitrogen and phosphate removal in aerobic granular sludge reactors operated at different temperatures. *Water Res.* 46:3805-3816, 2012.
- Bhatnagar A, Sillanpää M: A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 168:493-504, 2011.
- Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S.: Adsorption of few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 140:114-131, 2008.
- Biesheuvel, P.M., Zhao, R., Porada, S., Van de Wal, A.: Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space. *J. Colloid Interf. Sci.*, 360:239-248, 2011.
- Boink A, Speijers G: Health effects of nitrates and nitrites. A Review. *ISHS Acta Horticulturae* 563:29-36, 2001.
- Camargo JA, Alonso Á: Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment. *A Journal of Environmental Science, Risk & Health*, 32:831-849, 2006.
- Chang, K.L., Chen, C.C., Lin, J.H., Hsien, J.F., Wang, Y., Zhao, F., Shih, Y.H., Xing, Z.J., Chen, S.T.: Rice straw-derived activated carbons for the removal of carbofuran from an aqueous solution, *New Carbon Materials*, 29(1):47-54, 2014.
- Chatterjee S, Woo SH: The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads. *Journal of Hazardous Materials* 164:1012-1018, 2009b.
- Chen X: Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Dana. *Information* 6:14-22, 2015.
- Dai, Y.; Sun, Q.; Wang, W.; Lu, L.; Liu, M.; Li, J.; Yang, S.; Sun, Y.; Zhang, K.; Xu, J.; et al. Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. *Chemosphere* 2018, 211, 235–253.
- Demiral, H., Gündüzoglu, C. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse *Bioresour. Technol.* 101:1675-1680., 2010.
- Divband Hafshejani, L., Hooshmand, A., Naseri, A.A., Soltani Mohammadi, A., Abbasi, F., Bhatnagar, A.: Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarvane bagasse biochar. *Ecological Engineering* 95, 101-111., 2016.

- Du, Y., Zhu, L., Shan, G.: Removal of Cd²⁺ from contaminated water by nano-sized aragonite mollusk shell and the competition of coexisting metal ions. *J. Colloid Interface Sci.* 367,378-382., 2012.
- Dwivedi A D, Dubey S P, Gopal K, Tandon V K: A comparative investigation for strengthening the adsorptive phenomenon by activated natural minerals and plant waste-carbon for defluoridation in water milieu. *Desalination*, 263:189-100, 2010.
- Ebnesajjad Sina, *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, Second edition, 2014., <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-26435-8.00004-6>
- Enciklopedija, <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=17657>
- Evon, P., Vandenbossche, V., Pontalier, P.-Y., Rigal, L.: Direct extraction of oil from sunflower seeds by twin-screw extruder according to an aqueous extraction process: Feasibility study and influence of operating conditions. *Industrial Crops and Products*. 26:351-359., 2007.
- Foo, K.Y.; Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 2010, 156, 2–10
- Fewtrell L: Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: A discussion. *Environmental Health Perspectives* 112:1371-1374, 2014.
- Filipović I, Lipanović S: Elementi 15. (VB) skupine. U *Opća i anorganska kemija (II. dio)*. Školska knjiga, Zagreb, 772, 1995.
- Filipović V, Petošić D, Nakić Z, Bubalo M: Prisutnost nitrata u podzemnim vodama: izvori i procesi. *Hrvatske vode, Časopis za vodno gospodarstvo*, 84: 119-128, 2013.
- Foo, KY, Hameed, BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems *Chem. Eng. J.* 156:2-10, 2010.
- Ganesan, P., Kamaraj, J., Vasudevan, S.: Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution *J.Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44:808-814, 2013.
- Geng, N.; Ren, B.; Xu, B.; Li, D.; Xia, Y.; Xu, C.; Hua, E. Bamboo Chopstick Biochar Electrodes and Enhanced Nitrate Removal from Groundwater. *Processes* 2022, 10, 1740.
- Gilchrist M, Winyard PG, Benjamin, N.: Dietary nitrate – Good or bad? *Nitric Oxide* 22:104-109, 2010.
- Guler UA, Sarioglu M: Removal of tetracycline from wastewater using pumice stone: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Health Science & Engineering* 12(79):1-11, 2014.

- Hafshejani Divband, L., Hooshmand A., Naseri, A.A., Mohammadi, A.S., Abbaso, F., Bhatnagar, A.: Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar, *Ecological Engineering*, 95:101-111, 2016.
- Ho YS, McKay G: A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 76(4):332-340, 1998.
- Ho, Y.S., McKay, G.: Pseudo – second order model for sorption processes, *Process Biochem*, 34:451-465, 1999.
- Howarth RW, Marino R: Nitrogen as the limiting nutrient for eutrofication in coastal marine ecosystems: evolving views over three decades. *Limnology and Oceanography Journal*, 51:364-376, 2006.
- Hu, Q., Chen, N., Feng, C., Ho, W.: Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan Fe³⁺ complex, *Appl. Surf.Sci.*347:1-9, 2015.
- Ighalo, J. O.; Omoarukhe, F. O.; Ojukwu, V.E.; Iwuozor, K. O.; Igwegbe, C. A.: Cost of adsorbent preparation and usage in wastewater treatment: A review, *Cleaner Chemical Engineering*, 2022, 3, 100042, <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100042>
- Inglezakis V J, Pouloupoulos S G: Adsorption, ion exchange and catalysis. Elsevier, Oxford 2006.
- Islam M, Petal R.: Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency. *Desalination* 256:120-128, 2010.
- James C, Fisher J, Russell V, Collings S, Moss BR: Nitrate availability and hydrophyte species richness in shallow lakes. *Freshwater Biology*, 50 (6):1049–1063, 2005.
- Kalaruban, M., Loganathan, P., Shim, W., Kandasamy, J., Ngo, H., Vigneswaran, S., 2016. Enhanced removal of nitrate from water using amine-grafted agricultural wastes. *Science of the Total Environment*. 565, 503-510.
- Kammerer J, Carle R, Kammerer DR: Adsorption and Ion Exchange: Basic Principles and Their Application in Food Processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59:22-42. 2011.
- Karthikeyan, P., Vigneshwaran, S., Meenakshi, S.: Removal of phosphate and nitrate ions from water by amine crosslinked magnetic banana bract activated carbon and its physicochemical, *Environmental Nanotechnology, Monitoring&Management* 13 (2020)100294
- Katal, R., Baei, M.S., Rahmati, H.T., Esfandian, H.: Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk, *J. Ind. Eng. Chem.* 18:295-302, 2012.

- Keller, J.U., Staudt, R. Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorption isotherms New York, Springer, 2005.
- Keränen A, Leiviska T, Gao B-Y, Hormi O, Tanskanen J: Preparation of novel anion exchangers from pine sawdust and bark, spruce bark, birch bark and peat for the removal of nitrate. *Chemical Engineering Science* 98:59-68, 2013.
- Keränen A, Leiviskä, Hormi O, Tanskanen J: Removal of nitrate by modified pine sawdust: Effects of temperature and co-existing anions. *Journal of Environmental Management* 147, 46-54, 2015.
- Kim, Y., Choi, J.: Selective removal of nitrate ion using a novel composite carbon electrode in capacitive deionization. *Water Res.*, 46: 6033-6039., 2012.
- Kuokkanen, V., Kuokkanen, T., Rämö, J., Lassi, U., Roininen, J.: Removal of phosphate from wastewater for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes- techno-economic studies. *J. Water Process. Eng.*, 8:e50-e57, 2015.
- Lee, Y., Seo, S., Yun, S., Moon, S.: Preparation of ion exchanger layered electrodes for advanced membrane capacitive deionization (MCDI), *Water Res.*, 45:5375-5380, 2011.
- Lidder, S., Webb, A.J.: Vascular effects of dietary nitrate (as found in green leafy vegetables and beetroot) via the nitrate-nitrite-nitric oxide pathway. *Br. J. Clin. Pharm.* 75 (3), 677-696, 2013.
- Li, Y.; Taggart, M.A.; McKenzie, C.; Zhang, Z.; Lu, Y.; Pap, S.; Gibb, S. Utilizing low-cost natural waste for the removal of pharmaceuticals from water: Mechanisms, isotherms and kinetics at low concentrations. *J. Clean. Prod.* 2019, 227, 88–97
- Lin, Y.F., Chen, H.W., Chiou, C.S.: Application of magnetite modified with polyacrylamide to adsorb phosphate in aqueous solution. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44:45-51, 2013.
- Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J: Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents – A review. *Journal of Environmental Management* 131:363-374, 2013.
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Naidu, R. Cadmium sorption and desorption in soils: a review *Crit. Rev. Environ, Sci. Technol.* 42:489-533, 2012.
- Lu, F., Rodriguez G., J., Van Damme, I., Westwood, N. J., Shaw, L., Robinson, J. S., Warren, G., Chatzifragkou, A., McQueen Mason, S., Gomez, L., Faas, L., Balcombe, K., Srinivasan, C., Picchioni, F., Hadley, P. and Charalampopoulos, D.: Valorisation strategies for cocoa pod husk and its fractions. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 1 4:80-88., 2018.
- Lundberg, J.O., Weitzberg, E., et al. :Nitrate, bacteria and human health. *Nat. Rev. Microbiol.* 2 (7), 593–602, 2004.

- Lundberg, J.O., Weitzberg, E., et al.:The nitrate–nitrite–nitric oxide pathway in physiology and therapeutics. *Nat. Rev. Drug Discov.* 7 (8), 156–167, 2008.
- M.H. Baek, C.O. Ijagbemi, S.J. O, D.S. Kim, Removal of malachite green from aqueous solution using degreased coffee bean, *J. Hazard.Mater.* 176:820-828, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009>.
- Mao N, Yang L, Zhao G, Li X, Li Y: Adsorption performance and mechanism of Cr(VI) using magnetic PS-EDTA resin from micro-polluted waters. *Chemical Engineering Journal* 200-202:480-490, 2012.
- Masukume, M., Onyango, M.S., Aoyi, O., Otieno, A.: Nitrate removal from groundwater using modified natural zeolite, *Water SA*, 5, 2010.
- Md. Asaduzzaman Khan, Mohammad Mijanur Rahman, Mousumi Tania, Nusrat Fatima Shoshee², Ai-hua Xu¹, Han-chun Chen¹: Antioxidative potential of *duranta repens* (Linn.) fruits against H₂O₂ induced cell death in vitro, *Afr J Tradit Complement Altern Med.* 10(3):436-441, 2013.
- Mehdinejadani, A., Mojtaba, S., Manhooei L., Manhooei A.: Enhanced adsorption of nitrate from water by modified wheat straw: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Water Science & Technology*, 1-12, 2019.
- Mehrabinia, P.; Ghanbari-Adivi, E. Examining nitrate surface absorption method from polluted water using activated carbon of agricultural wastes. *Model Earth Syst Environ* 2021, 1-9.
- Miller WS, Castagna J, Piper AW: Understanding Ion-Exchange Resins for Water Treatment Systems. *Plant Engineering*, GE Water & Process Technologies, 1981.
- Milmile, S.N., Pande J.V., Karmakar, S., Bansiwala, A., Chakrabarti, T., Biniwale, R.B.: Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin, *Desalination* 276, 38-44, 2011.
- Mohseni-Bandpi, A., Elliot D.J., Zazouli, M.A.: Biological nitrate removal processes from drinking water supply- a review, *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, 11-35, 2013.
- Montazer-rahmati, M.M., Rabbani, P., Abdolali A., Keshtkar A.R.: Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae *J. Hazard. Mater.* 185:401-407., 2011.
- Mondal, N.K., Ghos, P., Sen, K., Mondal, A., Debnath, P., Efficacy of onion peel towards removal of nitrate from aqueous solution and field samples, *Env. Nanotech. Monit. Man.*, 100222, 2019.
- Morghi M, Abidar F, Soudani A, Zerbet M, Chiban M, Kabli H, Sinan F.: Removal of nitrate ions from aqueous solution using chitin as natural adsorbent. *International journal of Research in Environmental Studies* 2:8-20, 2015.

- Moyo M., Maringe A., Chigondo, Nyamunda Sebata, F. B. C., E., Shumba, M.: Adsorptive Removal of Nitrate Ions from Aqueous Solutions Using Acid Treated Sunflower Seed Husk (*Helianthus annuus*) Intern. J. of Advan. in Sci. and Techn., Vol. 5, No.6, 2012.
- Nathan S. Bryan*, **, Hans van Grinsven, The Role of Nitrate in Human Health, Advances in Agronomy, Volume 119, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-407247-3.00003-2>
- Naushad, M.; Khan, M.A.; AlOthman, Z.A.; Khan, M.R. Adsorptive removal of nitrate from synthetic and commercially available bottled water samples using De-Acidite FF-IP resin. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014, 20, 3400–3407.
- Naushad, M.; Ahamad, T.; Al-Maswari, B.M.; Abdullah Alqadami, A.; Alshehri, S.M. Nickel ferrite bearing nitrogen-doped mesoporous carbon as efficient adsorbent for the removal of highly toxic metal ion from aqueous medium. *Chem. Eng. J.* 2017, 330, 1351–1360.
- Nujić, M.; Habuda-Stanić, M. Nitrates and nitrites, metabolism and toxicity. *Food Health Dis.* 2017, 6, 63–73.
- Oram B: Nitrates and Nitrites in Drinking Water and Surface waters. Water Research Center, 2015. <http://www.water-research.net/index.php/nitrate> [25.9.2015.]
- Orlando US, Baes AU, Nishijima W, Okada M: A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials. *Bioresource and Technology* 83:195-198, 2002.a.
- Orlando US, Baes AU, Nishijima W, Okada M: Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity. *Chemosphere* 48:1041-1046, 2002.b.
- Orlando US, Okuda T, Baes AU, Nishijima W, Okada M: Chemical properties of anion-exchangers prepared from waste natural materials. *Reactive & Functional Polymers* 55:311-318, 2003.
- Öztürk N, Bektaş TE: Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials*, B112:155-162, 2004.
- Palko, J.W.; Oyarzun, D.I.; Ha, B.; Stadermann, M.; Santiago, J.G. Nitrate removal from water using electrostatic regeneration of functionalized adsorbent. *Chem. Eng. J.* 2018, 334, 1289–1296.
- Pinnavaia, T.J.: Intercalated clay catalysts, *Science* 220:365-371, 1983.
- Plazinski, W., Rudzinski, W. Kinetics of dyes adsorption at the solid-solution interfaces: a theoretical description based on two-step kinetic model *Environ. Sci. Technol.* 45:2470-5, 2008.
- Qiu H, LV L, Pan B-c, Zhang Q-j, Zhang W-m, Zhang Q-x: Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A* 10(5):716-724, 2009.

- Quan, X., Ye, C., Xiong, Y., Xiang, J., Wang, F.: A novel high-flux, thin film composite reverse osmosis membrane modified by chitosan for advanced water treatment. *RSC Adv.* 5:6687-6694, 2015.
- Quan, X., Ye, C., Xiong, Y., Xiang, J., Wang, F.: Simultaneous removal of ammonia, P and COD from anaerobically digested piggery wastewater using an integrated process of chemical precipitation and air stripping. *J. Hazard. Mater.* 178:326-332, 2010.
- Quardi, M.E.I., Qourzal, S., Alahiane, S., Aasabbane, A., Douch, J.: Effective removal of nitrate ions from aqueous solution using new clay as potential low-cost adsorbent, *J. Encapsul. Adsorpt. Sci.* 178-190, 2015.
- Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A.: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, 177:70–80, 2010..
- Rahmani, A., Mousavi, H.Z., Fazil, M. Effect of nanocstructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination* 253:94-100, 2010.
- Rangabhashiyam S, Anu N, Giri Nandagopal MS, Selvaraju N: Relevance of isotherm model in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2:398-414, 2014.
- Rangabhashiyam S., Anu, N., Selvaraju, N.: Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents *J. Environ. Chem. Eng.* 1:629-641, 2013.
- Reddy, C.A., Prashanthi N., Babu, P.H., Mahale, J.S.: Banana peel as a biosorbent in removal of nitrate from water *Int. Adv. Res. J. Sci. Eng. Technol.* 2(10):94-98, 2015.
- Rezaei Kalantary, R., Dehghanifard, E., Mohseni-Bandpi, A., Rhazei, L., Esrafil A., Kakavandi, B., Azari, A.: Nitrate adsorption by synthetic activated carbon magnetic nanoparticles: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57:16445-16455., 2016.
- Ruiz-Hidalgo K, Chin-Pampillo JS, Masis-Mora M, Carazo RE, Rodríguez- Rodríguez CE 2014. Degradation of carbofuran by *Trametes versicolor* in rice husk as a potential lignocellulosic substrate for biomixtures: From mineralization to toxicity reduction. *Process Biochemistry* 49:2266.
- Samatya S, Kabay N, Yüksel Ü, Arda M, Yüksel M: Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resin. *Reactive & Functional Polymers* 66:1206-1214, 2006.
- Satayeva, A.R.; Howell, C.A.; Korobeinyk, A.V.; Jandosov, J.; Inglezakis, V.J.; Mansurov, Z.A.; Mikhailovsky, S.V. Investigation of rice husk derived activated carbon for removal of nitrate contamination from water. *Sci. Total Environ.* 2018, 630, 1237–1245.

- Saura-Calixto, F., Caellas, J., Garcia-Raso, J.. Determination of hemicellulose, cellulose and lignin contents of dietary fibre and crude fibre of several seed hulls, *Z Lebensm Unters Forsch*, 177:200-202,1983.
- Senthil K, Ramalingam S, Senthamarai C, Niranjanaa M, Vijayalakshmi P, Sivanesan S: Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nutshell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *The International Journal on the Science and Technology of Desalting and Water Purification*, 261:52-60, 2010.
- Sepehr,N., Mohammad & Zarrabi, Mansur & Amrane, Abdeltif & Samarghandi, Reza,M.: Removal of Cr (III) from model solutions and a real effluent by *Phanerochaete chrysosporium* isolated living microorganism: Equilibrium and kinetics. *Desalination and Water Treatment*. 51. 5627-5637,2013.
- Sepehri M N, Sivasankar V, Zarrabi M, Kumar M S: Surface modification of pumice enhancing its fluoride adsorption capacity: An insight into kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 228:192-204, 2013.
- Sivasankar V, Murugesh S, Rajkumar S, Darchen A: Cerium dispersed in carbon (CeDC) and its adsorption behavior: A first example of tailored adsorbent for fluoride removal from drinking water. *Chemical Engineering Journal*, 214:45-54, 2013.
- Sivasankar V, Ramachandramoorthy T, Chandramohan A: Fluoride removal from water using activated and MnO₂-coated Tamarid Fruit (*Tamarindus indica*) shell: Batch and column studies. *Journal of Hazardous materials* 177:719-929, 2010.
- Soto ML, Moure A, Domínguez H, Parajó: Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *Journal of Food Engineering* 105:(1-27), 2011.
- Sowmya A, Meenakshi S: Effective removal of nitrate and phosphate anions from aqueous solutions using functionalized chitosan beads. *Desalination and Water Treatment* 52:2583-2593, 2014a.
- Stjepanović, M., Velić, N., Lončarić, A., Gašo-Sokač, D., Bušić V., Habuda-Stanić, M.: Adsorptive removal of nitrate from wastewater using modified lignocellulosic waste material, *J- Mol. Liquid*. 285:535-544, 2019.
- Stjepanović, M.; Velić, N.; Galić, A.; Kosović, I.; Jakovljević, T.; Habuda-Stanić, M. From waste to biosorbent: Removal of congo red from water by waste wood biomass. *Water* 2021, 13, 279.
- Stjepanović, M.; Velić, N.; Habuda- Stanić, M.: Modified Hazelnut Shells as a Novel Adsorbent for the Removal of Nitrate from Wastewater. *Water* 2022, 145; 816, 18. doi: 10.3390/w14050816

- Tan, K.L., Hameed B.H.: Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.itice.2017.01.024>
- Teimouri, A., Nasab, S.G., Vahdatporr, N., Habibollahi, S., Salavati, S., Chermahini, A.N.: Chitosan Y/Nano ZnO₂ nanocomposite as adsorbent for the removal of nitrate from the aqueous solution *Int. J. Biol. Macromol.* 93:254-266, 2016.
- Treybal, R.E.: *Mass Transfer Operations*. McGraw-Hill, New York, USA, 1981.
- Tricker AR: N-nitroso compounds and man: sources of exposure, endogenous formation and occurrence in body fluids. *European Journal of Cancer Prevention*, 6:226-268, 1997.
- Wakida FT, Lerner DN: Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study. *A Journal of the International Water Association (IWA), Water Research*, 39 (1):3-16, 2005.
- Witek-Krowiak, A.: analysis of temperature-dependent biosorption of Cu²⁺ ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process *Chem. Eng. J.* 192:13-20, 2012.
- Wolfe AH, Patz JA: Reactive nitrogen and human health: acute and long-term implications. *A Journal of the Human Environment, Ambio*, 31 (2):120-125, 2002.
- Xi, Y., Mallavarapu, M., Naidu, R.: Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption, *Appl. Surf. Sci.* 253: 5762-5766, 2007.
- Xu, X., Gao, B., Yue, Q., Li, Q., Wang, Y.: Nitrate adsorption by multiple biomaterial based resins: application of pilot – scale and lab – scale products, *Chem, Eng. J.*, 234:397-405, 2013.
- Yao, J.; Wang, Z.; Liu, M.; Bai, B.; Zhang, C. Nitrate-Nitrogen Adsorption Characteristics and Mechanisms of Various Garden Waste Biochars. *Materials* 2023, 16, 5726
- Yin, C.Y., Aroua, M.K., Daud, W.M.A.W., Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.* 52:403-415, 2007.
- Zhang M, Zhao Q, Ye Z: Organic pollutants removal from 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water using low cost activated coke. *Journal of Environmental Sciences*, 23 (12): 1962-1969, 2011.
- Zhen, Y., Ning, Z., Shaopeng, Z., Yayi, D., Xuntong, Z., Jiachun, S., Weiben, Y., Yuping, W., Jianqiang, C.A.: pH and temperature responsive magnetic composite adsorbent for targeted removal of nonylphenol. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7: 24446-24457., 2015.

Ocjena rada u tijeku

8. ŽIVOTOPIS

Antonija Kristek Janković rođena je 17. studenog 1978. u Osijeku. Osnovno i srednjoškolsko obrazovanje završila je u istome gradu. Nakon završenog srednjoškolskog obrazovanja upisala je Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku. Diplomirala je 2003. godine pod vodstvom mentorice mr.sc. Marije Adam Perl, obranivši diplomski rad naslova „Unos masti i prehrambenih vlakana u srčanih bolesnika i kontrolnoj skupini“ te je stekla zvanje magistra inženjerka prehrambenog inženjerstva. Od rujna 2003. do rujna 2004. radila je kao profesor strukovnih predmeta u Ugostiteljsko-turističkoj školi u Osijeku. U studenom 2004. zaposlena je kao tehnolog u RJ Inženjering, Saponia d.d. Osijek. Od rujna 2012. radi kao Voditelj Pogona za proizvodnju plastične ambalaže, a od siječnja 2015. kao Pomoćnik direktora za Pogon tekućih deterdženata i kozmetiku. Tijekom rada u Saponiji pohađa brojne seminare i edukacije. Osposobljena je za rukovanje opasnim kemikalijama, te u rujnu 2022. završava edukaciju za Energy Scouta. U rujnu 2023. počinje raditi kao profesor strukovnih predmeta u Ugostiteljsko-turističkoj školi u Osijeku. Poslijediplomski interdisciplinarni sveučilišni studij Zaštita prirode i okoliša na Sveučilištu Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku upisala je 2009. godine.