



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET



**ISPITIVANJE MEHANIZMA TRANSPORTA
ODABRANIH ORGANSKIH POLUTANATA
KROZ ALUVIJALNI SLOJ REKE DUNAV
KAO DOPRINOS IZUČAVANJU PROCESA
OBALSKE FILTRACIJE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:

prof. dr Jelena Tričković

Kandidat:

Tamara Apostolović

Novi Sad, 2021. godine

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ОБРАЗАЦ – 5а
НАВЕСТИ НАЗИВ ФАКУЛТЕТА ИЛИ ЦЕНТРА

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА¹

Врста рада:	Докторска дисертација
Име и презиме аутора:	Тамара Апостоловић
Ментор (титула, име, презиме, звање, институција)	др Јелена Тричковић, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет
Наслов рада:	Испитивање механизма транспорта одабраних органских полутаната кроз алувијални слој реке Дунав као допринос изучавању процеса обалске филтрације
Језик публикације (писмо):	Српски (латиница)
Физички опис рада:	Унети број: Страница 196 Поглавља 6 Референци 212 Табела 37 Слика 47 Графикона 0 Прилога 0
Научна област:	Заштита животне средине
Ужа научна област (научна дисциплина):	Заштита животне средине
Кључне речи / предметна одредница:	природни геосорбенти, органски полутанти, обалска филтрација, транспорт, механизми сорпције, биоугаљ
Резиме на језику рада:	Обалска филтрација представља систем пречишћавања речне воде током филтрације кроз порозни материјал аквифера у приобалној зони река до алувијалних изворишта воде за пиће. Један од ограничавајућих фактора код алувијалних изворишта може да буде загађивање вода из којих се дато извориште прихрањује. Сорпција је

¹ Аутор докторске дисертације потписао је и приложио следеће Обрасце:

5б – Изјава о ауторству;

5в – Изјава о истоветности штампане и електронске верзије и о личним подацима;

5г – Изјава о коришћењу.

Ове Изјаве се чувају на факултету у штампаном и електронском облику и не кориче се са тезом.

најзначајнији абиотички процес који условљава транспорт органских полутаната кроз алувијални нанос кроз који се одвија обалска филтрација. Једињења из групе хлорованих фенола, због широке примене, токсичности и слабе биодеградабилности, сматрају се приоритетним и хазардним полутантима. Детекција ових једињења у речној и води за пиће указује на значај истраживања њиховог понашања у процесу обалске филтрације. Циљеви истраживања докторске дисертације су били: (1) процена утицаја физичко-хемијских особина алувијалног наноса Дунава и угљеничног додатка на везивање и задржавање хлорованих фенола у порозном материјалу аквифера; (2) дефинисање механизма сорпције хлорованих фенола на алувијалном наносу Дунава и биоугљу; (3) процена ефикасности процеса обалске филтрације за уклањање хлорованих фенола из контаминиране воде и могућности унапређења овог процеса; (4) оцена потенцијала примене краћих и једноставнијих шаржних експеримената за предвиђање понашања хлорованих фенола током обалске филтрације.

Карактеризација слојева вертикалног профила алувијалног наноса Дунава показала је значајне разлике у физичко-хемијским карактеристикама ових слојева, пре свега у садржају глине и хидрауличкој проводљивости. Моделовање резултата испитивања кинетике сорпције помоћу реакционих модела и дифузионог модела, указало је на то да је главни ограничавајући фактор сорпције интеракција хлорованих фенола са површином геосорбента и биоугља, али и да унутарчестична дифузија утиче на сорпциони процес. Испитивање сорпције у равнотежним условима показало је да рН вредност раствора снажно утиче на сорпцију, јер условљава како доминантан облик хлорованих фенола у води, тако и наелектрисање површине испитиваних сорбената. Предложени су механизми сорпције, при чему је закључено да се на рН вредности 4 када су испитивана једињења у молекулском облику, сорпција првенствено одвија путем хидрофобних интеракција и π - π електрон довор-акцептор интеракција. На вишим рН вредностима главни механизам сорпције представљају електростатичке интеракције, и то на рН вредности 7 привлачне силе између јонских облика хлорованих фенола и позитивно наелектрисане површине сорбената, док на рН вредности 10 долази до електростатичког одбијања ових јона и негативно наелектрисане површине сорбента. Статистичком анализом је потврђено да је сорпција под јаким утицајем карактеристика геосорбента (првенствено садржаја глине и органске материје) на рН вредностима 4 и 10, док је на рН вредности 7, када су испитивана једињења у различитој мери јонизована, указано на значај молекулских особина

	<p>сорбата (хидрофобност, поларизабилност, константа дисоцијације). Симулирањем процеса обалске филтрације кроз алувијални нанос уочено је да слојеви геосорбента који имају већи садржај глине и органске материје имају висок потенцијал да задрже хлороване феноле. Слојеви са нижим садржајем ових компоненти, који су окарактерисани већом хидрауличком проводљивошћу, генерално су слабо уклонили хлороване феноле из воде. Додатком биоугља у ове слојеве, побољшано је задржавање свих испитиваних једињења у алувијалном наносу, при чему је ретардација повећана 14-140 пута у односу на колоне без додатка биоугља. Корелација добијених параметара транспорта са особинама геосорбента и хлорованих фенола, указала је на значајан утицај садржаја глине и специфичне површине сорбента, као и поларизабилности и степена дисоцијације сорбата. Није пронађена корелација између коефицијената расподеле израчунатих из шаржних и колонских експеримента, што указује на то да шаржни експерименти сорпције у равнотежним условима не могу предвидети понашање хлорованих фенола у неравнотежним условима током процеса обалске филтрације.</p>
<p>Датум прихватања теме од стране надлежног већа:</p>	<p>26.02.2018.</p>
<p>Датум одбране: (Попуњава одговарајућа служба)</p>	
<p>Чланови комисије: (титула, име, презиме, звање, институција)</p>	<p>Председник: др Јасмина Агбаба, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет</p> <p>Члан: др Јелена Тричковић, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет</p> <p>Члан: др Дејан Крчмар, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет</p> <p>Члан: др Маријана Крагуљ Исаковски, ванредни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет</p> <p>Члан: др Марина Шћибан, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет</p>
<p>Напомена:</p>	

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OR CENTER**

KEY WORD DOCUMENTATION²

Document type:	Doctoral dissertation
Author:	Tamara Apostolović
Supervisor (title, first name, last name, position, institution)	dr Jelena Tričković, full professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad
Thesis title:	Investigating the transport mechanisms of organic pollutants through the Danube alluvial sediment as a contribution to the study of riverbank filtration process
Language of text (script):	Serbian language (latin)
Physical description:	Number of: Pages 196 Chapters 6 References 212 Tables 37 Illustrations 47 Graphs 0 Appendices 0
Scientific field:	Environmental protection
Scientific subfield (scientific discipline):	Environmental protection
Subject, Key words:	natural geosorbents, organic pollutants, riverbank filtration, transport, sorption mechanisms, biochar
Abstract in English language:	Riverbank filtration (RBF) is the process of river water purification that occurs during the infiltration of water through the porous material of aquifers from the river to alluvial drinking water sources. One of the limiting factors in using alluvial ground waters as drinking water sources is the pollution of the water from which the given source is fed. Sorption is the most important abiotic process that conditions the transport of organic pollutants during RBF. Chlorinated phenols (CPs), due to their wide application, toxicity and poor biodegradability, are

² The author of doctoral dissertation has signed the following Statements:

5a – Statement on the authority,

5b – Statement that the printed and e-version of doctoral dissertation are identical and about personal data,

5c – Statement on copyright licenses.

The paper and e-versions of Statements are held at the faculty and are not included into the printed thesis.

considered priority and hazardous pollutants. Detection of these compounds in both river and drinking water indicates the importance of investigating their behavior in the RBF process. The objectives of this doctoral dissertation were: (1) to assess the impact of physico-chemical properties of the alluvial sediment of the Danube river and of biochar on the binding and retention of CPs in the porous material of the aquifer; (2) defining the mechanism of CPs sorption on alluvial sediment and biochar; (3) evaluation of the efficiency of the RBF process for the removal of CPs from contaminated water and the possibility of improving this process by biochar amendment; (4) evaluation of the potential application of faster and simpler batch experiments to predict the behavior of CPs during riverbank filtration.

The characterization of alluvial sediment vertical profile layers showed significant differences in the physico-chemical properties of these layers, primarily in their clay content and hydraulic conductivity. Results of sorption kinetics experiments were modelled by three reaction models and a diffusion model. The best fit with the pseudo-second order model indicated that the main limiting factor of sorption is interaction of CPs with the surface of geosorbent and biochar. Multi-linear curves obtained by the diffusion model, indicate that intraparticle diffusion also affects the sorption process. The examination of sorption under equilibrium conditions showed that the pH value of the solution strongly influences sorption, as it conditions both the dominant form of CPs in water and the surface charge of the investigated sorbents. Several sorption mechanisms were proposed. At pH 4, when CPs are predominantly in their molecular forms, sorption takes place primarily through hydrophobic interactions and π - π electron donor-acceptor interactions. At higher pH values, the main sorption mechanism is electrostatic interactions: at pH 7 electrostatic attraction between the ionic forms of CPs and the positively charged surface of the sorbents, and at pH 10 electrostatic repulsion of these ions and the negatively charged surface of the sorbents. Statistical analysis confirmed that sorption is strongly influenced by the properties of the geosorbent (primarily clay and organic matter content) at pH 4 and 10, while at pH 7, when CPs are ionized to varying degrees, the importance of molecular properties of sorbates such as hydrophobicity, polarizability and dissociation constant was also indicated. By simulating the RBF process through the alluvial sediment, it was observed that layers of geosorbent with higher clay and organic matter content have a high potential to retain chlorinated phenols. Layers with lower contents of these components, which are also characterized by higher hydraulic conductivities, generally showed poor removal of CPs from water. The addition of biochar to these layers improved the retention of all test compounds in the alluvial sediment, with the retardation

	<p>increasing 14-140 times relative to the columns without biochar amendment. The correlation of the obtained transport parameters with the properties of the investigated geosorbent layers and CPs indicated a significant influence of the clay content and the specific surface area of the geosorbent, as well as the polarizability and the degree of dissociation of the sorbates. No correlation between the distribution coefficients calculated from the batch and column experiments was found, indicating that batch experiments of sorption under equilibrium conditions cannot predict the behaviour of CPs under nonequilibrium conditions during RBF.</p>
Accepted on Scientific Board on:	26.02.2018.
Defended: (Filled by the faculty service)	
Thesis Defend Board: (title, first name, last name, position, institution)	<p>President: Dr. Jasmina Agbaba, Full Professor University of Novi Sad Faculty of Sciences</p> <p>Member: Dr. Jelena Tričković, Full Professor University of Novi Sad Faculty of Sciences</p> <p>Member: Dr. Dejan Krčmar, Full Professor University of Novi Sad Faculty of Sciences</p> <p>Member: Dr. Marijana Kragulj, Associate Professor University of Novi Sad Faculty of Sciences</p> <p>Member: Dr. Marina Šćiban, Full Professor University of Novi Sad Faculty of Technology</p>
Note:	

Ova doktorska disertacija rađena je u Laboratoriji za zaštitu životne sredine „docent dr Milena Dalmacija“ na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu.

Istraživanja obuhvaćena ovom disertacijom urađena su u okviru projekta finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (III43005) i projekta finansiranog od strane Pokrajinskog sekretarijata za visoko obrazovanje i naučnoistraživačku delatnost (142-451-2128/2019-02).

Zahvalnost pre svega želim da uputim mentoru prof. dr Jeleni Tričković na ukazanoj podršci i nesebičnoj pomoći tokom izrade ovog doktorata, kao i na dragocenim savetima i strpljenju koje mi je pružila od prvih koraka mog naučnoistraživačkog rada.

Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Marijani Kragulj Isakovski na pomoći oko planiranja i izvođenja eksperimenata i korisnim savetima tokom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se i prof. dr Jasmini Agbabi i prof. dr Dejanu Krčmaru na obezbeđivanju odličnih uslova za rad i napredovanje i na ukazanom poverenju. Takođe, zahvaljujem se prof. dr Marini Šćiban na uloženom trudu pri oceni rada.

Prijateljima Sandri, Šoliću, Minji, Marku, Maji i Nini želim da se zahvalim na velikoj podršci i drugarstvu tokom svih ovih godina. Takođe, želela bih da se zahvalim i svim kolegama sa Katedre na nesebičnoj pomoći.

Neizmerno sam zahvalna svojim roditeljima Branku i Edit, sestrama Dijani i Nataši i bratu Marku na razumevanju i podršci koju su mi uvek pružali.

Autor

U Novom Sadu, jul 2021.

LISTA SKRAĆENICA

2,4,6-TCP	2,4,6-trihlorfenol (eng. 2,4,6-trichlorophenol)
2,4-DCP	2,4-dihlorfenol (eng. 2,4-dichlorophenol)
4-CP	4-hlorfenol (eng. 4-chlorophenol)
ADE	Advekciono-disperziona jednačina (eng. advection-dispersion equation)
BET	Brunauer-Emett-Teller metoda
BJH	Barrett-Joyner-Halenda model
CEC	Kapacitet katjonske izmene (eng. cation exchange capacity)
DOC	Rastvoreni organski ugljenik (eng. dissolved organic carbon)
EDA interakcije	Elektron donorsko-akceptorske interakcije (eng. electron donor-acceptor interaction)
FTIR	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (eng. Fourier transform infrared spectroscopy)
GC/MS	Gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (eng. gas chromatography mass spectrometry)
logK_{ow}	Koeficijent raspodele n-oktanol-voda (eng. octanol-water partitioning coefficient)
MDK	Maksimalna dozvoljena koncentracija
MDL	Detekcioni limit metode (eng. method detection limit)
OM	Organska materija
PCA	Analiza glavnih komponenti (eng. principal component analysis)

- PCP** Pentahlorfenol (eng. pentachlorophenol)
- PGK** Prosečna godišnja koncentracija
- pH_{TNN}** Tačka nultog naelektrisanja
- PQL** Praktični limit kvantitacije (eng. practical quantitation limit)
- RBF** Obalska filtracija (eng. riverbank filtration)
- RSD** Relativna standardna devijacija
- SD** Standardna devijacija
- SP** Specifična površina
- TOC** Ukupni organski ugljenik (eng. total organic carbon)
- USEPA** Američka agencija za zaštitu životne sredine (eng. United States Environmental Protection Agency)
- WFD** Okvirna direktiva o vodama (eng. Water Framework Directive)
- WHO** Svetska zdravstvena organizacija (eng. World Health Organization)
- ZP** Zapremina pora

Sadržaj

Rezime	XVII
Abstract	XIX
1. Uvod.....	1
2. Opšti deo	4
2.1. Obalska filtracija	4
2.1.1. Proces obalske filtracije.....	5
2.1.2. Hidrološki zahtevi za sisteme obalske filtracije	8
2.2. Geosorbenti	9
2.2.1. Organska frakcija geosorbenata.....	10
2.2.2. Neorganska frakcija geosorbenata.....	13
2.3. Sorpcija organskih polutanata na geosorbentima.....	15
2.3.1. Definicije osnovnih pojmova.....	15
2.3.2. Mehanizmi sorpcije organskih jedinjenja na prirodnim geosorbentima.....	17
2.3.3. Modelovanje kinetike sorpcionog procesa	20
2.3.3.1. Model pseudo-prvog reda	22
2.3.3.2. Model pseudo-drugog reda	23
2.3.3.3. Model Elovíč.....	25
2.3.3.4. Model Veber-Moris	26
2.3.4. Modelovanje sorpcije u ravnotežnim uslovima.....	27
2.3.4.1. Frojndlihova izoterma.....	28
2.3.4.2. Lengmirova izoterma	29
2.3.5. Modelovanje sorpcije u neravnotežnim uslovima	31
2.3.6. Uticaj pH vrednosti na sorpciju organskih polutanata na prirodnim geosorbentima.....	34
2.4. Biougalj	37
2.4.1. Proizvodnja biouglja.....	38

2.4.2. Karakteristike biouglja	39
2.4.3. Sorpcija organskih polutanata na biouglju	40
2.5. Hlorovani fenoli	42
2.5.1. Proizvodnja i izvori hlorovanih fenola u životnoj sredini	42
2.5.1.1. Izvori hlorovanih fenola u životnoj sredini.....	43
2.5.1.2. Prisustvo hlorovanih fenola u životnoj sredini	44
2.5.2. Osobine hlorovanih fenola.....	44
2.5.2.1. Toksičnost hlorovanih fenola.....	47
2.5.3. Zakonska regulativa.....	48
3. Eksperimentalni deo.....	50
3.1. Karakterizacija sorbenata	51
3.1.1. Uzorkovanje i karakterizacija aluvijalnog nanosa Dunava	51
3.1.1.1. Lokalitet i metoda uzorkovanja aluvijalnog nanosa	51
3.1.1.2. Karakterizacija aluvijalnog nanosa	53
3.1.2. Karakterizacija biouglja.....	56
3.2. Ispitivanje sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava i biouglju.....	57
3.2.1. Ispitivanje kinetike sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava i biouglju	58
3.2.2. Ispitivanje sorpcije u ravnotežnim uslovima	60
3.2.3. Ispitivanje sorpcije u neravnotežnim uslovima	61
3.2.4. Analiza hlorovanih fenola	65
3.3. Statistička obrada - analiza glavnih komponenti.....	66
4. Rezultati i diskusija.....	69
4.1. Karakterizacija sorbenata	70
4.1.1. Karakterizacija aluvijalnog nanosa Dunava	70
4.1.2. Karakterizacija biouglja.....	80
4.2.1. Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u sintetičkom matriksu	82
4.2.2. Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u prirodnom matriksu	86

4.2.3. Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na biouglju	88
4.2.4. Modelovanje kinetike sorpcije hlorovanih fenola	89
4.2.4.1. Reakcioni modeli	89
4.2.4.2. Difuzioni model Veber-Morisa.....	103
4.3. Ispitivanje sorpcije u ravnotežnim uslovima.....	115
4.3.1. Uticaj pH vrednosti na sorpciju u ravnotežnim uslovima	116
4.3.2. Uticaj matriksa na sorpciju u ravnotežnim uslovima	127
4.3.3. Sorpcija hlorovanih fenola na biouglju	130
4.3.4. Statistička analiza rezultata ravnotežne sorpcije	133
4.4. Ispitivanje sorpcije u neravnotežnim uslovima.....	139
4.4.1. Transport hlorovanih fenola kroz aluvijalni nanos Dunava	140
4.4.2. Uticaj prirodnog matriksa na transport hlorovanih fenola kroz aluvijalni nanos Dunava	148
4.4.3. Uticaj dodatka biouglja na transport hlorovanih fenola kroz aluvijalni nanos Dunava	154
5. Zaključak.....	163
6. Literatura.....	171
Biografija	197

Rezime

Obalska filtracija predstavlja sistem prečišćavanja rečne vode tokom filtracije kroz porozni materijal akvifera u priobalnoj zoni reka do aluvijalnih izvorišta vode za piće. Jedan od ograničavajućih faktora kod aluvijalnih izvorišta vode može da bude zagađivanje voda iz kojih se dato izvorište prihranjuje. Sorpcija je najznačajniji abiotički proces koji uslovljava transport organskih polutanata kroz aluvijalni nanos kroz koji se odvija obalska filtracija. Jedinjenja iz grupe hlorovanih fenola, zbog široke primene, toksičnosti i slabe biodegradabilnosti, smatraju se prioritetnim i hazardnim polutantima. Detekcija ovih jedinjenja u rečnoj i vodi za piće ukazuje na značaj istraživanja njihovog ponašanja u procesu obalske filtracije. Ciljevi istraživanja doktorske disertacije su bili: (1) procena uticaja fizičko-hemijskih osobina aluvijalnog nanosa Dunava i ugljeničnog dodatka na vezivanje i zadržavanje hlorovanih fenola u poroznom materijalu akvifera; (2) definisanje mehanizma sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava i biouglju; (3) procena efikasnosti procesa obalske filtracije za uklanjanje hlorovanih fenola iz kontaminirane vode i mogućnosti unapređenja ovog procesa; (4) ocena potencijala primene kraćih i jednostavnijih šaržnih eksperimenata za predviđanje ponašanja hlorovanih fenola tokom obalske filtracije.

Karakterizacija slojeva vertikalnog profila aluvijalnog nanosa Dunava pokazala je značajne razlike u fizičko-hemijskim karakteristikama ovih slojeva, pre svega u sadržaju gline i hidrauličkoj provodljivosti. Modelovanje rezultata ispitivanja kinetike sorpcije pomoću reakcionih modela i difuzionog modela, ukazalo je na to da je glavni ograničavajući faktor sorpcije interakcija hlorovanih fenola sa površinom geosorbenta i biouglja, ali i da unutarčestična difuzija utiče na sorpcioni proces. Ispitivanje sorpcije u ravnotežnim uslovima pokazalo je da pH vrednost rastvora snažno utiče na sorpciju, jer uslovljava kako dominantan oblik hlorovanih fenola u vodi, tako i naelektrisanje površine ispitivanih sorbenata. Predloženi su mehanizmi sorpcije, pri čemu je zaključeno da se na pH vrednosti 4 kada su ispitivana jedinjenja u molekulskom obliku, sorpcija prvenstveno odvija putem hidrofobnih interakcija i π - π elektron donor-akceptor interakcija. Na višim pH

[XVIII]

vrednostima glavni mehanizam sorpcije predstavljaju elektrostatičke interakcije, i to na pH vrednosti 7 privlačne sile između jonskih oblika hlorovanih fenola i pozitivno naelektrisane površine sorbenata, dok na pH vrednosti 10 dolazi do elektrostatičkog odbijanja ovih jona i negativno naelektrisane površine sorbenta. Statističkom analizom je potvrđeno da je sorpcija pod jakim uticajem karakteristika geosorbenta (prvenstveno sadržaja gline i organske materije) na pH vrednostima 4 i 10, dok je na pH vrednosti 7, kada su ispitivana jedinjenja u različitoj meri jonizovana, ukazano na značaj molekulskih osobina sorbata (hidrofobnost, polarizabilnost, konstanta disocijacije). Simuliranjem procesa obalske filtracije kroz aluvijalni nanos uočeno je da slojevi geosorbenta koji imaju veći sadržaj gline i organske materije imaju visok potencijal da zadrže hlorovane fenole. Slojevi sa nižim sadržajem ovih komponenti, koji su okarakterisani većom hidrauličkom provodljivošću, generalno su slabo uklonili hlorovane fenole iz vode. Dodatkom biougla u ove slojeve, poboljšano je zadržavanje svih ispitivanih jedinjenja u aluvijalnom nanosu, pri čemu je retardacija povećana 14-140 puta u odnosu na kolone bez dodatka biougla. Korelacija dobijenih parametara transporta sa osobinama geosorbenta i hlorovanih fenola, ukazala je na značajan uticaj sadržaja gline i specifične površine sorbenta, kao i polarizabilnosti i stepena disocijacije sorbata. Nije pronađena korelacija između koeficijenata raspodele izračunatih iz šaržnih i kolonskih eksperimenata, što ukazuje na to da šaržni eksperimenti sorpcije u ravnotežnim uslovima ne mogu predvideti ponašanje hlorovanih fenola u neravnotežnim uslovima tokom procesa obalske filtracije.

Abstract

Riverbank filtration (RBF) is the process of river water purification that occurs during the infiltration of water through the porous material of aquifers from the river to alluvial drinking water sources. One of the limiting factors in using alluvial ground waters as drinking water sources is the pollution of the water from which the given source is fed. Sorption is the most important abiotic process that conditions the transport of organic pollutants during RBF. Chlorinated phenols (CPs), due to their wide application, toxicity and poor biodegradability, are considered priority and hazardous pollutants. Detection of these compounds in both river and drinking water indicates the importance of investigating their behavior in the RBF process. The objectives of this doctoral dissertation were: (1) to assess the impact of physico-chemical properties of the alluvial sediment of the Danube river and of biochar on the binding and retention of CPs in the porous material of the aquifer; (2) defining the mechanism of CPs sorption on alluvial sediment and biochar; (3) evaluation of the efficiency of the RBF process for the removal of CPs from contaminated water and the possibility of improving this process by biochar amendment; (4) evaluation of the potential application of faster and simpler batch experiments to predict the behavior of CPs during riverbank filtration.

The characterization of alluvial sediment vertical profile layers showed significant differences in the physico-chemical properties of these layers, primarily in their clay content and hydraulic conductivity. Results of sorption kinetics experiments were modelled by three reaction models and a diffusion model. The best fit with the pseudo-second order model indicated that the main limiting factor of sorption is interaction of CPs with the surface of geosorbent and biochar. Multi-linear curves obtained by the diffusion model, indicate that intraparticle diffusion also affects the sorption process. The examination of sorption under equilibrium conditions showed that the pH value of the solution strongly influences sorption, as it conditions both the dominant form of CPs in water and the surface charge of the investigated sorbents. Several sorption mechanisms were proposed. At pH 4, when CPs are predominantly in their molecular forms, sorption takes place primarily

through hydrophobic interactions and π - π electron donor-acceptor interactions. At higher pH values, the main sorption mechanism is electrostatic interactions: at pH 7 electrostatic attraction between the ionic forms of CPs and the positively charged surface of the sorbents, and at pH 10 electrostatic repulsion of these ions and the negatively charged surface of the sorbents. Statistical analysis confirmed that sorption is strongly influenced by the properties of the geosorbent (primarily clay and organic matter content) at pH 4 and 10, while at pH 7, when CPs are ionized to varying degrees, the importance of molecular properties of sorbates such as hydrophobicity, polarizability and dissociation constant was also indicated. By simulating the RBF process through the alluvial sediment, it was observed that layers of geosorbent with higher clay and organic matter content have a high potential to retain chlorinated phenols. Layers with lower contents of these components, which are also characterized by higher hydraulic conductivities, generally showed poor removal of CPs from water. The addition of biochar to these layers improved the retention of all test compounds in the alluvial sediment, with the retardation increasing 14-140 times relative to the columns without biochar amendment. The correlation of the obtained transport parameters with the properties of the investigated geosorbent layers and CPs indicated a significant influence of the clay content and the specific surface area of the geosorbent, as well as the polarizability and the degree of dissociation of the sorbates. No correlation between the distribution coefficients calculated from the batch and column experiments was found, indicating that batch experiments of sorption under equilibrium conditions cannot predict the behaviour of CPs under nonequilibrium conditions during RBF.

1. Uvod

Tehnologije pripreme vode za piće bazirane na sistemu obalske filtracije primenjuju se za zdravstveno bezbedno snabdevanje vodom za piće više od 10 miliona ljudi duž Dunavskog basena, uključujući oko 300.000 korisnika priključenih na javni vodovodni sistem grada Novog Sada, što obuhvata oko 95% ukupnog broja stanovnika na području pokrivenom vodovodnim sistemom i najveći deo privrednih potrošača. Tokom obalske filtracije voda prolazi kroz slojeve poroznog medijuma pri čemu dolazi do uklanjanja suspendovanih čestica, prirodnih organskih materija, sintetičkih organskih hemikalija, neorganskih materija i štetnih patogena. Nakon dospevanja u podzemne akvifere, ova voda može da se crpi i, nakon odgovarajuće dodatne obrade kako bi se uklonile preostale neželjene komponente, koristi kao voda za piće.

Mehanička filtracija, kojom se uklanjaju neaktivne materije uključujući hidrofobne supstance adsorbovane na suspendovanoj materiji, kao i bakterije i virusi, samo je jedan od mnogih procesa koji se odvijaju tokom obalske filtracije. Ostali procesi koji se odvijaju tokom ovog procesa mogu se grupisati u hidrodinamičke procese (disperzija, mešanje, razblaženje), fizičko-hemijske i hemijske procese (sorpcija, precipitacija, flokulacija, koagulacija, redoks procesi) i mikrobiološke transformacije (biodegradacija).

Sorpcija na prirodnim čvrstim materijalima (geosorbentima) predstavlja jedan od glavnih procesa koji utiče na transport organskih polutanata kroz čvrste medijume (sediment, zemljište), naročito ako se radi o perzistentnim organskim jedinjenjima. Proces koji kao što su transport kontaminanata tokom obalske filtracije, transport rastvorenih supstanci u podzemlju ili transport kontaminanata iz procednih voda često su pod uticajem procesa sorpcije. Zbog svega navedenog, poslednjih decenija je velika pažnja usmerena ka ispitivanju ponašanja organskih polutanata, njihovog transporta, zadržavanja i mehanizama vezivanja u poroznim geosorbentima kroz koje se odvija proces obalske filtracije.

Međutim, i pored značajnog fokusa na ovu problematiku, usled složenosti procesa koji se simultano odvijaju, kao i velikog broja faktora koji na njih utiču, udeo pojedinih procesa i mehanizmi koji dovode do zadržavanja

polutanata u geosorbentima još uvek nisu u potpunosti poznati i razjašnjeni. Dodatno, potpuno razumevanje mehanizama transporta i sorpcije otežava i potencijalno prisustvo velikog broja organskih polutanata u životnoj sredini kao posledica još uvek neadekvatnog tretmana i upravljanja otpadnim vodama, uticaja poljoprivrede, ali i uvođenja novih jedinjenja u razne oblasti ljudskih aktivnosti.

Polutanti koji se mogu naći u životnoj sredini obuhvataju širok spektar različitih jedinjenja (pesticidi, farmaceutici, sastojci kozmetičkih proizvoda, usporivači gorenja, hormonski aktivne supstance, sastojci dijetetskih proizvoda, industrijske hemikalije su samo neki od primera) koja imaju različite fizičko-hemijske osobine i samim tim se različito ponašaju u životnoj sredini. Ova jedinjenja se u površinskim i podzemnim vodama mogu naći u koncentracijama u opsegu od ng/l do nekoliko stotina $\mu\text{g/l}$ i više, a njihovo ponašanje je uslovljeno, kako osobinama samih jedinjenja (na primer, polarnošću, polarizabilnošću, elektron donor-akceptorskim karakterom), tako i osobinama poroznog medijuma kroz koji prolaze, specifičnim karakteristikama vodenih matriksa i lokalnih uslova kvaliteta vode.

Obogaćivanje prirodnih geosorbenata, a posebno onih sa niskim sadržajem organske materije, ugljeničnim materijalima ima velik potencijal za zadržavanje organskog zagađenja. Biougalj je čvrst materijal koji se dobija termohemijskom konverzijom biomase u sredini bez izloženosti (ili sa ograničenom izloženošću) kiseoniku. Bogatstvo ugljenikom i visoko aromatična struktura čine ovaj materijal pogodnim za vezivanje organskih polutanata. Biougalj pokazuje visok afinitet za sorpciju širokog spektra organskih polutanata kao što su policiklični aromatični ugljovodonici, derivati benzena, fenolna jedinjenja, farmaceutici, endokrini disruptori, pesticidi. Interakcije biougla sa ovim jedinjenjima u vodi, sedimentima i zemljištima rezultuje jakim ili slabim vezivanjem koje može značajno uticati na sudbinu i ponašanje kontaminanata u životnoj sredini i stepen njihovog uklanjanja. Dodatkom u porozne materijale akvifera, može se unaprediti proces obalske filtracije i time smanjiti ili sprečiti prodor organskih polutanata u podzemne vode i zaštititi izvorišta vode za piće.

Ciljevi istraživanja doktorske disertacije su bili:

- Procena uticaja fizičko-hemijskih osobina slojeva vertikalnog profila aluvijalnog nanosa Dunava i ugljeničnog dodatka na vezivanje i zadržavanje hlorovanih fenola u poroznom materijalu akvifera;
- Definisane mehanizma sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava i biouglju putem šaržnih eksperimenata kinetike i sorpcije u ravnotežnim uslovima, odabirom odgovarajućeg modela za opisivanje sorpcije i korelacijom dobijenih parametara sorpcije sa fizičko-hemijskim osobinama jedinjenja, karakteristikama sorbenata i uslovima sredine;
- Procena efikasnosti procesa obalske filtracije za uklanjanje hlorovanih fenola iz kontaminirane vode i razumevanje i moguće predviđanje njihovog ponašanja i sudbine u sistemu voda/prirodni geosorbent simuliranjem transporta ovih jedinjenja kroz porozni medijum aluvijalnog nanosa Dunava putem kolonskih testova i ispitivanjem uticaja različitih faktora (prirodnog matriksa, dodatka biouglja) na transport.
- Ocena potencijala primene kraćih i jednostavnijih šaržnih eksperimenata za procenu ponašanja hlorovanih fenola tokom obalske filtracije kroz aluvijalni nanos Dunava, korelacijom parametara dobijenih putem ovih testova, sa parametrima izvedenim iz rezultata kolonskih ispitivanja.

2. Opšti deo

2.1. Obalska filtracija

Porast svetske populacije doveo je do povećanja potrebe za dostupnim resursima kvalitetne vode za piće. Kao odgovor, razvijeno je nekoliko naprednih tehnologija tretmana vode koje se primenjuju za obradu vode slabog kvaliteta. Ove tehnologije uključuju adsorpciju, jonsku izmenu, membransku filtraciju, tretman vode u samom akviferu, unapređenu oksidaciju. Uprkos efikasnosti ovih tehnologija, postoje ozbiljni izazovi za njihovu široku primenu, posebno u zemljama u razvoju. Ovi izazovi se prvenstveno odnose na troškove njihove primene, posebno u slučaju tretmana velikih količina vode. Iz tog razloga, fokus se često okreće na već postojeće metode, kao što je obalska filtracija (eng. riverbank filtration, RBF), koja se smatra jeftinim i održivim pristupom za poboljšanje kvaliteta površinskih voda (*Shamrukh i Abdel-Wahab, 2008*).

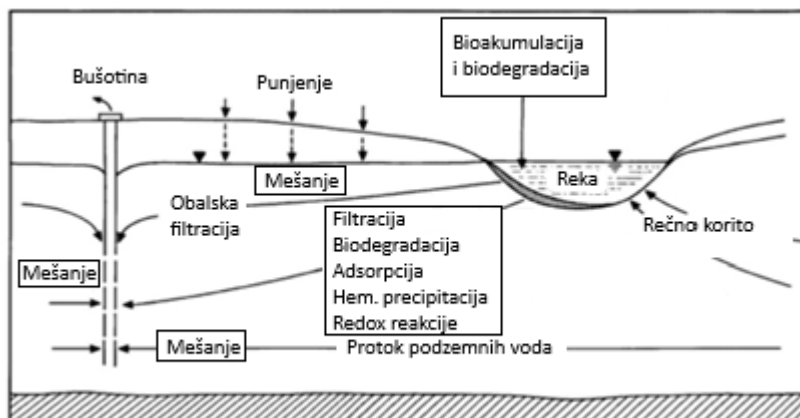
Ova tehnologija je prvi put primenjena u Nemačkoj, sedamdesetih godina devetnaestog veka i danas predstavlja uobičajenu metodu proizvodnje vode za piće širom Evrope. U industrijskim regionima u Evropi, RBF se primenjuje kao predtretman unapređenim tehnologijama prečišćavanja vode (*Shamrukh, 2006*). U mnogim evropskim državama, voda za piće se dobija iz bunara koji se snabdevaju putem RBF. U Švajcarskoj se oko 80% vode za piće dobija iz sistema obalske filtracije, dok u Francuskoj i Finskoj, udeo vodosnabdevanja koji se oslanja na ovu tehniku čini 50% i 48%, redom (*Ye i sar., 2020*). U Nemačkoj, 17% vode za piće potiče iz bunara koji se snabdevaju obalskom filtracijom, a u Berlinu udeo na ovaj način proizvedene vode dostiže i 75% (*Ye i sar., 2020*). Dunav, kao najveća evropska reka, ima površinu zahvata oko 801.000 km² koja obuhvata približno 81 milion stanovnika u 19 država. U Slovačkoj, Mađarskoj i Srbiji, najveći gradovi (Bratislava, Budimpešta, Beograd), koji leže na Dunavu, u vodosnabdevanju koriste preko 50% vode iz RBF sistema (*Kondor i sar., 2020, Hiscock i Grischek, 2002; Dimkić i sar., 2011*).

U Sjedinjenim Američkim Državama, ova tehnologija se primenjuje nešto više od pola veka, posebno u saveznim državama Ohajo, Kentaki, Indijana i Ilinois (*Jaramillo, 2012*). Prema statističkim podacima iz 2014. godine, oko 18,3% ukupnih vodnih resursa u Kini čine izvorišta podzemnih voda. U ovoj državi postoji više od 300 RBF lokaliteta, od čega se oko 50 RBF sistema nalazi u glavnim gradovima provincija i industrijskim zonama na obali Žute reke i njenih pritoka. Poslednjih decenija, Južna Koreja je počela da koristi RBF u snabdevanju vodom za piće (*Ye i sar., 2020*).

2.1.1. Proces obalske filtracije

Kao sirova voda za proizvodnju vode za piće, uglavnom se koriste podzemne vode koje su mnogo bolje zaštićene od kontaminacije u odnosu na površinske vode. Međutim, ukoliko su resursi podzemnih voda ograničeni, koriste se površinske vode (reke, jezera). Rečna voda obično predstavlja najveći problem za vodosnabdevanje, jer je izložena uticaju otpadnih voda (industrijskih i komunalnih), difuznih izvora (spiranjem atmosferskih voda sa saobraćajnica ili poljoprivrednih površina) i rečnog vodenog saobraćaja. Ukoliko se, u nedostatku drugih izvora, kao izvor vode za vodosnabdevanje koristi rečna voda, RBF može biti značajan korak u dobijanju bezbedne vode za piće (*Worch, 2019, Dash i sar., 2008*).

RBF je proces putem kojeg se površinska voda infiltrira u materijal akvifera usled razlike u nivou vode dva spojena vodna tela (slika 2.1). Javlja se kada je nivo vode u površinskom vodnom telu viši od nivoa vode u priobalnim podzemnim vodama (*Sahu i sar., 2019*). Ovaj proces se može odigravati prirodno, u slučaju nizijskih reka i visokih vodostaja. Međutim, kada se RBF sistemi koriste za vodosnabdevanje, proces je potpomognut izgradnjom ekstrakcionih bunara u blizini reke. Eksploatacijom ovih bunara, postiže se konstantno snižavanje nivoa podzemne vode i hidraulički gradijent usmeren od reke ka podzemnim akviferima. U ovakvom slučaju, proces se često naziva indukovana obalska filtracija (*Gillefalk i sar., 2018, Kumar i sar., 2018*). Indukovana RBF se koristi kada su resursi podzemne vode nedovoljni za vodosnabdevanje, a kvalitet površinskih voda nezadovoljavajući za direktno korišćenje u proizvodnji vode za piće (*Gillefalk i sar., 2019*).



Slika 2.1. Šematski prikaz linije prerade vode korišćenjem rečne obalske filtracije (Jaramillo, 2012)

Kvalitet površinske vode se tokom infiltracije kroz porozni materijal akvifera menja pod uticajem prirodnih procesa: filtracije, sorpcije, kiselo-baznih reakcija, oksidacije, redukcije, hidrolize, biohemijskih reakcija (Sahu i sar., 2019). Sistemi obalske filtracije su tradicionalno primenjivani za uklanjanje patogena, bakterija, protozoa, prirodne organske materije, suspendovanih materija, kao i za ublažavanje varijacija u kvalitetu rečne vode koja se infiltrira, dok novija istraživanja ukazuju na sposobnost ovih sistema da obezbede efektivne barijere i za široki opseg organskih polutanata (Bertelkamp, 2015). Naime, obalska filtracija je složen proces u kojem je fizička filtracija samo jedan od procesa koji ne igra ulogu u uklanjanju rastvorenih materija. Proces koji se odvijaju tokom RBF mogu se grupisati u sledeće četiri grupe (Agbaba i sar., 2015):

- Hidrodinamički procesi (konvekciono-disperzivni transport, mešanje i razblaženje);
- Mehanički procesi (prirodna filtracija);
- Mikrobiološke transformacije (degradacija mikroorganizmima);
- Fizičko-hemijski i hemijski procesi (sorpcija, precipitacija, flokulacija, koagulacija i redoks procesi).

Hidrodinamički procesi obuhvataju konvekciono-disperzivni transport i razblaživanje. Disperzija tokom transporta dovodi do ujednačavanja koncentracija polutanata i temperature vode. Na taj način se sprečava dospevanje do bunara velikih količina polutanata i smanjuje se uticaj fluktuacije temperature. Razblaženje rečne vode podzemnom, koja je obično znatno boljeg kvaliteta od površinske, takođe smanjuje koncentraciju polutanata u obalskom filtratu (Worch, 2019). Međutim, treba imati u vidu da podzemna voda iz drugih vodonosnih slojeva može biti pod različitim antropogenim uticajima, naročito difuznih izvora zagađivanja (na primer, poljoprivrede), pa mešanje sa njom nije uvek poželjno (Doussan i sar., 1997).

Mehanički procesi podrazumevaju prirodnu filtraciju kojom se uklanjaju suspendovane materije, alge i patogeni mikroorganizmi. Takođe, zajedno sa suspendovanima česticama, uklanjaju se i supstance sorbovane na njihovoj površini. Ovi procesi, koji pre svega zavise od karakteristika filterskog sloja (šljunka, peska), pogotovo su značajni u prvih nekoliko metara zone filtriranja. Ograničenje mehaničke filtracije može biti parcijalno ili potpuno začepljenje filterske zone usled akumulacije finih čestica (Hiscock i sar., 2002; Worch, 2019).

Mikrobiološki procesi koji se dešavaju u procesu obalske filtracije direktno zavise od vrste mikroorganizama koji naseljavaju dati akvifer. Ovi mikroorganizmi formiraju slojeve biofilma na čvrstoj površini filtracione zone. Njihovi metabolički putevi određuju konačni kvalitet filtrirane vode. Mikroorganizmi igraju odlučujuću ulogu u uklanjanju rastvorenih organskih polutanata, nitrata, nitrita, amonijaka, fosfata i drugih zagađujućih materija (Gollnitz i sar., 2005). Najvažniji biološki proces je aerobna degradacija prirodne organske materije i sintetičkih organskih polutanata. Aerobna degradacija se odigrava na samom početku transportnog puta gde je koncentracija kiseonika u vodi relativno visoka. Ukoliko je sadržaj degradabilne organske materije u vodi nizak, neće biti utrošen sav kiseonik i oksični uslovi će biti prisutni tokom celog transportnog puta. Međutim, ako je koncentracija degradabilnih organskih supstanci u vodi visoka, odnosno sadržaj kiseonika nizak, može se desiti da se sav kiseonik utroši, a zaostane dostupna degradabilna organska materija. U tom slučaju, određeni sojevi mikroorganizama mogu koristiti druge izvore kiseonika kao što su nitrati,

sulfati, gvožđe-hidroksid, mangan-dioksid, da oksiduju organske supstance. Ovakav tok oksidacionih procesa praćen je sniženjem redoks potencijala, tj. promenom redoks uslova iz oksidacionih u redukcione. Iako pojedine sintetičke hemikalije mogu podleći degradaciji u redukcionim uslovima, generalno, smanjenje redoks potencijala ima negativan efekat na kvalitet vode u bunarima. Gvožđe-hidroksid i mangan-dioksid se redukuju do mobilnih Fe^{2+} i Mn^{2+} jona. Pod jakim redukcionim uslovima, sulfati se transformišu u sulfide i započinje formiranje metana. Pojava ovih supstanci u obalskom filtratu zahteva dodatni tretman vode (Worch, 2019).

Fizičko-hemijski procesi povezani su sa sorpcijom, procesima precipitacije, flokulacije, koagulacije, kao i redoks reakcijama. Svi ovi procesi doprinose uklanjanju rastvorenih i koloidno prisutnih organskih i neorganskih komponenti vode (Doussan i sar., 1997). Među fizičko-hemijskim procesima, sorpcija se izdvaja kao najznačajnija. Prirodne i sintetičke organske materije mogu se sorbovati na materijal akvifera, preferencijalno na organskoj frakciji čvrste faze. Neorganske komponente se sorbuju u daleko manjoj meri i to uglavnom na mineralnoj frakciji, a značajnije uklanjanje se uočava za, npr. fosfate i arsen na oksidima i hidroksidima gvožđa (Worch, 2019).

2.1.2. Hidrološki zahtevi za sisteme obalske filtracije

Postoji nekoliko osnovnih zahteva koji treba da budu zadovoljeni kako bi RBF sistem bio efikasan. Najvažniji parametar za RBF proces je dostupnost površinskih voda kao primarnog izvora napajanja akvifera. Drugi važan faktor koji se mora uzeti u obzir je nivo podzemne vode, odnosno eksploatacija podzemne vode se mora vršiti tako da se nivo vode u okolini ekstrakcionih bunara ne spusti ispod nivoa koji je ekološki i ekonomski opravdan. Mora se osigurati da eksploatacija vode ne rezultuje negativnim efektom ni na sam akvifer (prekomerna eksploatacija, oštećenje ekosistema), ali ni na reku nizvodno od lokacije RBF sistema (npr. nestašica vode u naseljima koja se snabdevaju iz reke). U slučaju prekomerne eksploatacije vode stvara se nesaturisana zona, koja smanjuje hidrauličku provodljivost,

ograničava produkciju vode i utiče na redoks uslove u akviferu (*TECHNEAU, 2009; D'Alessio, 2014*).

Dodatni faktori koji se moraju uzeti u obzir su tekstura i kvalitet materijala akvifera, kao i kvalitet vode. Tekstura akvifera mora da ima dobra filterska svojstva kako bi se mogle ukloniti zagađujuće supstance. Na primer, krečnjačke i dolomitne stene, koje su bogate pukotinama, omogućavaju brz protok vode, međutim takvi uslovi nisu povoljni za uklanjanje neželjenih komponenti iz vode. Kvalitet površinske vode, kao i kvalitet materijala akvifera su faktori koji se takođe procenjuju pre početka zahvatanja vode iz zone filtracije. Mnoge prirodne (npr. arsen) i antropogene komponente u materijalu akvifera (npr. teški metali iz industrije, nitrati iz poljoprivrede), predstavljaju rizik za izvorište vode za piće i njihovo prisustvo čini lokalitet nepovoljnim za implementaciju RBF procesa. Dizajniranje RBF sistema zahteva detaljna hidrogeološka ispitivanja potencijalnog lokaliteta, kao i poznavanje hidroloških karakteristika zahvata. Pogodni lokaliteti za obalsku filtraciju su peskoviti i šljunkoviti akviferi sa hidrauličkom provodljivošću $>10^{-2}$ cm/s, minimalne debljine 5 m, hidraulički dobro povezani sa površinskim tokom u blizini (*TECHNEAU, 2009*).

2.2. Geosorbenti

Infiltracija rečne vode kroz porozni materijal akvifera do podzemnih voda predstavlja tipičan primer primene sorpcionog kapaciteta prirodnih sorbenata za uklanjanje slabo biodegradabilnih i nebiodegradabilnih supstanci iz vode. U slučaju obalske filtracije, sediment i materijal akvifera imaju ulogu sorbenata, za koje se često koristi naziv geosorbenti, a proces akumulacije rastvorenih supstanci od strane ovih materijala se naziva geosorpcija. Geosorbenti uglavnom predstavljaju heterogene čvrste materije (sedimenti, zemljišta, porozni materijali akvifera) koji se sastoje iz mineralne i organske komponente (*Worch, 2012*). Ove materijale karakteriše izuzetna heterogenost bilo da ih posmatramo na čestičnom nivou ili kao geološke celine i značajno variraju na vremenskoj i prostornoj skali (*Luthy i sar., 1997*).

Interakcija organskih supstanci sa geosorbentima je uslovljena razlikama u strukturnim i specifičnim hemijskim karakteristikama konstituentata geosorbenta. Kada je sadržaj organskog ugljenika u geosorbentu $> 0,2\%$ ukupno vezivanje i transport kroz posmatrani materijal će biti pod dominantnim uticajem sadržaja i osobina organske materije (Ehlers i Loibner, 2006). S druge strane, mineralna frakcija takođe može imati značajnu ulogu u sorpciji organskih supstanci, posebno kada je sadržaj organskog ugljenika $< 0,1\%$ (Cuypers i sar., 2002). Mineralna frakcija se sastoji uglavnom iz oksida i hidroksida i minerala gline. Zahvaljujući naelektrisanju površine, ova frakcija je pogodna za sorpciju jonizovanih vrsta. Nasuprot ovome, organska frakcija ima afinitet ka vezivanju organskih supstanci, posebno nepolarnih organskih jedinjenja (Worch, 2012). Iz tog razloga, prilikom ispitivanja sorpcije na prirodnim geosorbentima, u obzir se moraju uzeti karakteristike i organske i mineralne frakcije sorbenta (Ren i sar., 2018). Značajno je napomenuti da su, za razliku od industrijskih sorbenata, koji su ciljano proizvedeni da poseduju željene specifične karakteristike, osobine geosorbenata u životnoj sredini specifične za dati lokalitet, promenljive sa vremenom i zavisne od uslova sredine (Worch, 2012).

2.2.1. Organska frakcija geosorbenata

Poznato je da je kapacitet prirodnih geosorbenata za uklanjanje organskih supstanci direktno povezan sa udelom organske materije u sorbentu. Međutim, geosorbenti sa istim sadržajem organske materije, često ispoljavaju različite afinitete za sorpciju organskih polutanata. Organska frakcija geosorbenata je heterogena i obuhvata komponente u različitim fazama starenja: biopolimere (proteine, polisaharide, lipide), huminske supstance, kerogen, crni ugljenik (Ren i sar., 2018). Ove komponente se generalno svrstavaju u dve faze organske materije: amorfnu (“meku” ili “gumenu”) fazu i kondenzovanu (“tvrdu” ili “staklenu”) fazu (Cornelissen i sar., 2005; Ehlers i Loibner, 2006; Liu i sar., 2008; Zhang i He, 2010). Biopolimeri u različitom stupnju razgradnje i huminske i fulvinske kiseline spadaju u amorfnu fazu koja ima konzistenciju gela. Kondenzovana faza je

relativno kruta i porozna i obuhvata crni ugljenik, kerogen i humin (*Semple i sar., 2013*).

Dokazano je da je sorpcija nepolarnih organskih supstanci u amorfnoj fazi organske materije linearna, brza i potpuno reverzibilna, dok je sorpcija u kondenzovanoj fazi nelinearna, sporija i uglavnom ireverzibilna. Stoga se može prepostaviti da će organska jedinjenja sorbovana u amorfnoj fazi imati daleko veću biodostupnost nego jedinjenja sorbovana u kondenzovanoj fazi. Prepostavlja se da mehanizam sorpcije varira u zavisnosti od tipa organske materije, odnosno da sorpciju organskih komponenti na geosorbentu karakteriše kombinacija apsorpcije u amorfnoj fazi i adsorpcije na kondenzovanoj fazi prisutne organske materije (*Cornelissen i sar., 2005; Semple i sar., 2013; Cuypers i sar., 2002*).

Kondenzovana organska materija je manje polarna od amorfne i takođe pokazuje veći stepen aromatičnog karaktera, mada značaj strukture organske materije geosorbenta još uvek nije potpuno jasan. S jedne strane, studije pokazuju da je aromatična struktura organske materije odgovorna za visok kapacitet sorpcije perzistentnih organskih polutanata zbog specifičnih π - π interakcija (*Keilweit i Kleber, 2009*), kao i da fenantren pokazuje veći afinitet za sorpciju na aromatičnom u odnosu na alifatični ugljenični sorbent (*Yang i sar., 2010*). S druge strane, autori Singh i saradnici (*2010*) i Sun i saradnici (*2013*) su dobili bolju korelaciju sorpcije nitroaromatičnih jedinjenja, benzena i fenantrena sa alifatičnom frakcijom organske materije. Može se zaključiti da i aromatična i alifatična struktura organske materije igraju značajnu ulogu u sorpciji organskih polutanata, a da se razlike u sorpciji verovatno javljaju kao posledica kompleksnosti i heterogenosti strukture.

Huminske supstance, najzastupljenija frakcija prirodne organske materije, prisutne su u svim terestričnim i akvatičnim sredinama i učestvuju u skoro svim važnim hemijskim procesima životne sredine. Njihova perzistentnost i rasprostranjenost u biosferi uvršćuje ih u dominantne regulatore važnijih procesa životne sredine. Ove organske komponente nastaju reakcijama polimerizacije, kondenzacije, umrežavanja niskomolekularnih proizvoda mikrobiološke razgradnje biopolimera (kao što su polisaharidi, protein, lignin) u veoma složene strukture. Definisanje strukture huminskih supstanci je neophodno u cilju određivanja njihove reaktivnosti, biološke i fizičko-

hemijske uloge u procesima u životnoj sredini (Allen-King i sar., 2002). U zavisnosti od njihovog ponašanja u razblaženim rastvorima kiselina i baza, definisane su tri grupe huminskih supstanci: huminske kiseline, fulvinske kiseline i humin. U eksperimentima kada su ove komponente ekstrahovane iz organske materije i zasebno ispitane u smislu sorpcionog ponašanja, uočeni su različiti trendovi što se može povezati sa njihovim molekulskim karakteristikama (Ehlers i Loibner, 2006; Huang i sar., 2003):

- Fulvinske kiseline su rastvorne u vodi na svim pH vrednostima sredine i u polarnim organskim rastvaračima kao što su aceton ili metanol;
- Huminske kiseline imaju nizak sadržaj karboksilnih i fenolnih grupa, kao i nizak molarni H/C i O/C odnos, što ih čini manje polarnim u odnosu na fulvinske kiseline. One su rastvorne samo u vodenim rastvorima na višim pH vrednostima (obično se kao granica uzima pH vrednost 8);
- Humin predstavlja prostorno umreženu makromolekularnu supstancu čije fizičke i hemijske osobine još uvek nisu razjašnjene. Razlog za to je što humin nije rastvoran i ne može se ekstrahovati. Jedna od predloženih struktura humina je da se sastoji od biopolimera (nepromenjenih i transformisanih) kao što su lignin i polisaharidi, supstanci sličnih huminskim kiselinama i crnog ugljenika. Humin se, takođe, smatra prekursorom kerogena i makromolekula molekulskih masa većih od huminskih kiselina.

Relativni udeo čestičnog kerogena i crnog ugljenika u geosorbentima može da varira od nekoliko procenata do preko polovine ukupnog organskog ugljenika (Song i sar., 2002). Važan izvor kerogena u geosorbentima je prirodni proces starenja sedimentnih stena i iz uglja koji se sastoji uglavnom iz kerogena, a disperguje se u životnu sredinu putem rudarskih aktivnosti (Ghosh i sar., 2000). Tipično, kerogen ima trodimenzionalnu strukturu sa aromatičnim centrima (nukleusima) međusobno povezanim alifatičnim mostovima. Nukleusi se sastoje od planarnih listova aromatične strukture, razdvojenih šupljinama prosečne debljine 30-40 nm. Između njih se nalaze alifatične strukture sa ravnim ili razgranatim nizovima, koji sadrže kiseonične i/ili sumporne funkcionalne grupe (Huang i sar., 2003).

Crni ugljenik nastaje potpunim ili nepotpunim sagorevanjem organske materije. Potpunim sagorevanjem tečnih goriva dobija se crni ugljenik predominantno aromatične strukture. Proizvodi nepotpunog sagorevanja često imaju morfologiju i strukturu sličnu materijalima iz kojih su nastali. Prema tome, fizičke i hemijske karakteristike crnog ugljenika zavisiće od sirovine iz koje nastaju i od uslova sagorevanja. Obično ima trodimenzionalnu strukturu čiji skelet čine naslagani aromatični listovi i ispoljava visok afinitet za vezivanje hidrofobnih organskih supstanci (*Ehlers i Loibner, 2006*).

2.2.2. Neorganska frakcija geosorbenata

Kao što je već napomenuto, sorpcija nepolarnih organskih supstanci od strane prirodnih neorganskih sorbenata može predstavljati značajan vid uklanjanja ovih jedinjenja iz rastvora, posebno ukoliko je sadržaj organskog ugljenika $< 0,1\%$ (*Cuypers i sar., 2002*). Postoje različiti mehanizmi putem kojih se organske supstance mogu vezati za neorganske čvrste materijale, kao npr. sorpcija na specifičnim aktivnim mestima na površini sorbenta putem elektron donor-akceptor interakcija (EDA) i sorpcija naelektrisanih molekula iz rastvora na komplementarno naelektrisanoj površini putem elektrostatičkih interakcija. Ukoliko organski sorbat učestvuje u površinskoj reakciji u kojoj dolazi do raskidanja, a zatim stvaranja nove veze, posebno kada sa metalom (gvožđe, aluminijum) na neorganskoj površini gradi kompleks, mehanizam vezivanja je hemisorpcija (*Ehlers i Loibner., 2006*). Jedinstvena struktura minerala im omogućava da stupaju u interakcije sa različitim komponentama, a posebno polarnim vrstama u rastvoru. Moguće sorpcione centre za vezivanje perzistentnih organskih supstanci predstavljaju površinske hidrosilne grupe, adsorbovani molekuli vode, hidrofobni Si-O mostovi, hidratizani katjoni i površinski metali minerala (*Ren i sar., 2018*).

Neorgansku frakciju geosorbenta čine minerali gline (npr. kaolinit, smektit, hlorit) i drugi alumosilikati (npr. zeoliti, kvarc, feldspar), kalcijum-karbonat (npr. kalcit, dolomit) i minerali gvožđa (npr. getit, hematit, magnetit, siderit, pirit). Primarni minerali imaju kristalnu strukturu, a osnovnu jedinicu čine tetraedri sastavljeni od četiri jona O^{2-} koji okružuju centralni katjon Si^{4+} , i

oktaedri sastavljeni iz šest jona OH^- raspoređenih oko većeg katjona Al^{3+} . Sekundarni minerali nastaju u sedimentu/zemljištu degradacijom primarnih minerala dejstvom fizičkih procesa (abrazija, kvašenje i sušenje, zamrzavanje i topljenje vode “zarobljene” u kristalnoj strukturi, termička ekspanzija i kontrakcija pod dejstvom Sunčevog zračenja), hemijskih procesa (voda je dominantan agens koji prouzrokuje hidrataciju, hidrolizu, oksido-redukciju) i bioloških procesa. Struktura sekundarnih minerala je slična strukturi primarnih minerala: sastavljeni su od tetraedara silicijuma koji čine slojevite silikate i koji su vezani sa slojevima aluminijuma i/ili magnezijuma koordiniranim sa hidroksil-jonima (*Tričković, 2009*).

Mogući mehanizam vezivanja između površine minerala i organskih jedinjenja je izmena katjona, s obzirom da minerali gline na svojoj površini sadrže veliki broj izmenljivih katjona. Hidratisani katjoni igraju značajnu ulogu u sorpciji kontaminanata (*Uddin, 2017*). Nakon hidroksilacije, metalni katjoni na površini minerala mogu formirati mostove između silanolnih i hidroksilnih grupa minerala i negativno naelektrisanih jona organskih sorbata (*Zhao i sar., 2014*).

Takođe, vodonično vezivanje predstavlja značajan mehanizam vezivanja sa mineralnima gline. Hidroksilne grupe na tetraedarskim i oktaedarskim slojevima (Si-OH i Al-OH) mogu se preko vodonikovog atoma vodonično vezati za kiseonične i azotne grupe organskih molekula, dok kiseonik iz ovih slojeva može stupiti u vodonične veze sa vodonikom iz hidroksilnih i amino grupa organskih jedinjenja (*Li i sar., 2015*). S toga, minerali gline mogu stupiti u interakcije sa organskim supstancama putem različitih mehanizama, pri čemu dominantan mehanizam sorpcije zavisi od vrste minerala i osobina sorbata (*Ren i sar., 2018*).

Pored minerala gline, oksidi i hidroksidi gvožđa i aluminijuma takođe predstavljaju značajne sorbente za organska jedinjenja. Uklanjanje oksida gvožđa iz geosorbenta može značajno umanjiti sorpciju organskih polutanata (*Diagboya i sar., 2016*). Jedinstvena struktura površine ovih oksida i hidroksida omogućava formiranje jakih interakcija. Hidroksilne grupe na površini geosorbenta, kao hidratisani oksidi aluminijuma, mogu stupiti u vodonične veze sa kiseoničnim funkcionalnim grupama organskih molekula. Hidratisani oksidi gvožđa mogu stupiti u interakcije sa organskim jedinjenjima putem ligandne izmene i formiranja unutrašnjih kompleksa.

Površinski metalni joni takođe igraju važnu ulogu u vezivanju organskih polutanata putem kompleksiranja (*Gu i Karthikeyan, 2005*).

Pored sorpcije na površini neorganske frakcije, mikroporozna struktura minerala takođe ima značajan uticaj na sorpciju organskih supstanci (*Diagboya i sar., 2016*). U slučaju minerala koji imaju sposobnost ekspanzije (montmorilonit), mikropore u unutrašnjim slojevima obezbeđuju dodatne sorpcione centre, dok kod minerala koji nemaju sposobnost ekspanzije (kaolinit), za sorpciju su dostupna samo površinska aktivna mesta. Ovo takođe važi i za okside metala čije mikropore povećavaju specifičnu površinu i broj dostupnih aktivnih centara geosorbenta. Kao rezultat ireverzibilne sorpcije, sorpcioni kapacitet u mikroporama minerala je znatno veći nego na površini sorbenta. Sferni efekti u mikroporoznoj strukturi mogu značajno uticati na sorpciju: sa jedne strane, mogu sprečiti difuziju organskih molekula u mikropore i na taj način sprečiti pristup dodatnim sorpcionim centrima, dok sa druge strane, nepravilan oblik mikropora može da spreči desorpciju organskih molekula iz mikropora. Takođe, organska jedinjenja vezana u mikroporama geosorbenta, fizički su zaštićena od dejstva enzima i degradacije (*Cheng i sar., 2012*).

2.3. Sorpcija organskih polutanata na geosorbentima

2.3.1. Definicije osnovnih pojmova

Sorpcija je proces koji se odvija na granici vodene faze i čvrstog materijala, pri čemu dolazi do vezivanja organskih supstanci i njihovog usporavanja (retardacije) tokom transporta kroz porozni medijum. Pojam sorpcija podrazumeva dva procesa, adsorpciju i apsorpciju. Izraz adsorpcija opisuje akumulaciju adsorbata na površini adsorbenta. Apsorpcija, za razliku od adsorpcije, predstavlja transfer supstance iz jedne faze u drugu, pri čemu ne dolazi do deapsorpcije već apsorbovanih čestica niti do kompeticije između čestica za vezivna mesta (*Aboul-Kassim i Simoneit, 2001*). Pri apsorpciji se molekuli raspodeljuju u trodimenzionalnom matriksu druge faze (gas, tečnost ili čvrstu materiju), dok se pri adsorpciji samo "nakupljaju" na

njihovoj površini. Adsorpcioni proces se smatra kompetitivnim, jer u slučaju adsorpcije novih čestica adsorbata na zauzetu površinu, čestice koje su prethodno bile vezane za površinu adsorbenta treba da se desorbuju ili da promene položaj na površini adsorbenta i tako omogućće adsorpciju novih čestica (*Aboul-Kassim i Simoneit, 2001*).

Sorpcioni procesi u sistemu voda/geosorbent su veoma složeni i odigravaju se prema mehanizmu koji nije uvek jasno uočljiv. Često nije moguće razlikovati mehanizam adsorpcije od mehanizma apsorpcije, već se samo može uočiti smanjenje koncentracije praćene supstance u vodenoj fazi koja je u kontaktu sa nekim čvrstim materijalom. U tom slučaju uobičajeno je koristiti termin sorpcija. Supstanca koja se koncentriše unutar određene faze, kao i na granici faza heterogenog sistema zove se sorbat, dok se faza na kojoj se i unutar koje se dešava sorpcija naziva sorbent (*Tričković, 2009*). Kada govorimo o sorpciji na prirodnim geosorbentima, ovaj proces se naziva geosorpcija (*Worch, 2012*).

U zavisnosti od prirode veza koje se uspostavljaju između sorbenta i sorbata, razlikuju se dva osnovna, granična oblika sorpcije: fizička i hemijska sorpcija. Fizička sorpcija (fizisorpcija) se uspostavlja putem van der Valsovih sila, od kojih su najčešće zastupljene disperzione sile, zasnovane na privlačenju trenutno indukovanih dipola. Prilikom sorpcije jedinjenja koja sadrže polarne funkcionalne grupe (npr. hidroksilne, karboksilne, amino-grupe), značajnu ulogu može imati i vodonično vezivanje kao poseban vid van der Valsovih dipol-dipol interakcija. Fizičku sorpciju karakteriše niska energija sorpcije, dok količina vezane supstance zavisi uglavnom od osobina sorbata, a manje od osobina sorbenta (*Dorđević i Dražić, 1994*).

Hemijska sorpcija (hemisorpcija) se zasniva na stvaranju hemijske veze između sorbenta i molekula sorbata, uz učešće valentnih elektrona. Ako između aktivnih centara sorpcije i molekula sorbata postoji određena hemijska srodnost, tada će fizička sorpcija biti praćena hemisorpcijom. U zavisnosti od načina razmene elektrona, dolazi do uspostavljanja jonske, kovalentne i koordinativno kovalentne veze. Ove veze, stvorene tokom hemisorpcije, znatno su slabije od veza uspostavljenih u hemijskoj reakciji. Hemisorpcija je okarakterisana većom energijom sorpcije od fizisorpcije, dok količina supstance koja podleže hemisorpciji zavisi od osobina, kako sorbenta, tako i sorbata (*Dorđević i Dražić, 1994*).

2.3.2. Mehanizmi sorpcije organskih jedinjenja na prirodnim geosorbentima

Kako je ranije u radu već navedeno, prirodni sorbenti, a posebno porozni materijali akvifera koji su relevantni u procesima obalske filtracije, tipično imaju heterogenu strukturu i sastoje se iz organskih i neorganskih komponenti. Usled heterogenosti sistema, mogući su različiti mehanizmi sorpcije. Generalno, mogu se izdvojiti sledeće interakcije: interakcija neorganskih jona sa mineralnom površinom (elektrostatičke interakcije, jonska izmena) ili sa čvrstim organskim materijalom (kompleksiranje) i interakcije organskih supstanci sa organskom ili mineralnom frakcijom (hidrofobne interakcije, van der Valsove interakcije, formiranje vodonične veze). Specifičan slučaj predstavljaju jonski oblici organskih supstanci čije vezivanje na geosorbentima uključuje kako elektrostatičke interakcije, tako i slabe međumolekulske interakcije (*Worch, 2012*).

U zavisnosti od osobina materija koje čine geosorbent, ali i osobina supstance koja se sorbuje, razlikuje se nekoliko tipova interakcija koje mogu biti nespecifične i specifične. Nespecifične interakcije javljaju se između bilo koja dva molekula, bez obzira na njihovu hemijsku strukturu, a obuhvataju van der Valsove međumolekulske interakcije. Specifične interakcije, zavise od hemijske strukture molekula i javljaju se između dva molekula od kojih je jedan bogat elektronima, a drugi poseduje elektron-deficitarne grupe. Ove interakcije mogu biti elektron donorsko-akceptorske ili vodonik-donorsko-akceptorske interakcije (*Leovac Maćerak, 2016; Schwarzenbach i sar., 2003*).

Elektrostatičke interakcije se javljaju kada se eksperimentalni uslovi podese tako da je sorbat elektrolit koji je disosovan ili protonovan u vodenom rastvoru. Interakcije mogu biti privlačne ili odbojne i zavise od naelektrisanja sorbenta i sorbata i od jonske jačine rastvora. Sve jonske i molekulske interakcije su elektrostatičke i opisuju se Kulonovim zakonom. Neelektrostatičke interakcije mogu biti samo privlačne, a obuhvataju van der Valsove, hidrofobne interakcije i vodoničnu vezu.

Van der Valsove međumolekulske interakcije obuhvataju Londonove disperzione sile, dipol-indukovani dipol interakcije i dipol-dipol interakcije.

Londonove disperzione sile, koje su najzastupljeniji vid van der Valsovih interakcija, zasnovane su na privlačenju trenutno indukovanih dipola. One su kratkotrajne, ali su prisutne u sorpcionim procesima svih supstanci na geosorbentima. Štaviše, za organske supstance koje se ne jonizuju, ove sile igraju značajnu ulogu u mehanizmu sorpcije na geosorbentima i najčešće su naglašene kod polarizabilnih nepolarnih hidrofobnih molekula (*Gagné i sar., 2011*). Energija koja se pripisuje van der Valsovim silama je generalno mala, u opsegu 0,4-4 kJ/mol. Uprkos tome, njihov udeo u ukupnom privlačenju može biti znatan i ove interakcije daju značajan doprinos sorpciji organskih supstanci na geosorbentima (*Kah i sar., 2017*).

Brojna ispitivanja ukazuju na to da su hidrofobne interakcije jedan od glavnih mehanizama za sorpciju brojnih organskih jedinjenja na prirodnim geosorbentima (*Peng i sar., 2009; Yamamoto i sar., 2009*). Hidrofobne interakcije mogu igrati značajnu ulogu prilikom sorpcije kako na organskoj tako i na mineralnoj frakciji. One obično dominiraju u sorpciji nepolarnih oblika organskih molekula i javljaju se kada je pH vrednost sredine manja od kiseline konstante posmatranog jedinjenja. Međutim, sorpcija organskih jedinjenja koja se mogu jonizovati ne može se pripisati isključivo ovom vidu interakcija već mehanizam njihovog vezivanja na prirodnoj organskoj materiji može uključiti vodonično vezivanje, elektrostatičke interakcije, π - π interakcije, katjonsku izmenu, građenje katjonskih mostova (*Qin i sar., 2018*).

Vodonične veze, koje imaju energiju u opsegu 4-17 kJ/mol, se formiraju između parcijalno negativno naelektrisanih atoma velike elektronegativnosti (npr. O, N, F) i parcijalno pozitivno naelektrisanih atoma vodonika u polarnim funkcionalnim grupama (npr. -OH). Jačina vodonične veze zavisi od razlike u afinitetu prema protonima H-donorskih i H-akceptorskih atoma. Što je rastojanje između donora i akceptora manje, vodonična veza je jača (*Xu i sar., 2021*). Smatra se da vodonična veza ima značajan uticaj na sorpciju organskih supstanci na površinu geosorbenata (*Kah i sar., 2017*). Karbonilne i amidne grupe u strukturi organskih sorbata se vezuju za aromatične karboksilne i hidroksilne grupe huminskih kiselina putem vodonične veze. Takođe, hidroksilna grupa fenolnih jedinjenja može se vodonično vezati za hidroksilne i silanolne grupe u glini (*Berhane i sar., 2016*).

Elektrostatičke interakcije se javljaju između naelektrisanе površine sorbenta i naelektrisanog sorbata, a obuhvataju izmenu katjona, elektrostatičko privlačenje i elektrostatičko odbijanje. Katjonska izmena je vid interakcija koji podrazumeva privlačenje katjona iz rastvora od strane negativno naelektrisanog centra na površini geosorbenta i uključuje izmenu jednog katjona drugim na aktivnom mestu. Katjonska izmena se uglavnom odvija u mineralnoj frakciji, ali je zabeležena i prilikom sorpcije organskih katjona na huminskim kiselinama. Elektrostatičke interakcije mogu značajno uticati na sorpciju putem dva mehanizma: (1) spoljašnji kompleksi mogu se formirati direktno putem elektrostatičkog privlačenja i (2) elektrostatičke interakcije mogu delovati kao pokretačka sila koja ubrzava formiranje jonskih parova. Odbojne elektrostatičke sile imaju značajan doprinos u limitiranju sorpcije organskih supstanci na negativno naelektrisanju površini geosorbenta (*Kah i sar., 2017; Xu i sar., 2021; Rahman and Worch, 2005; Schaffer et al., 2012; Hafeznezami et al., 2017*).

Veživanje putem katjonskih mostova nastaje formiranjem unutrašnjih kompleksa između izmenljivog katjona na površini sorbenta i anjonske funkcionalne grupe na sorbatu (*Kah i sar., 2017*). Ovo je značajan mehanizam kojim prirodni geosorbenti vežu anjone. Sorpciju katjonskih vrsta diktira negativno naelektrisanje na površini sorbenta (minerali gline ili organska materija). Zatim se anjonske vrste vežu na pozitivnim centrima na površini sorbenta putem katjonskih mostova (*Wang i Wang, 2015*).

Površinski kompleksi organskih molekula mogu se formirati sa oksidima mangana i gvožđa u mineralnoj frakciji geosorbenta. Takođe, neki organski molekuli mogu graditi stabilne komplekse sa metalnim katjonima sa kojima koegzistiraju u rastvoru, pri čemu prisustvo jakih kompleksirajućih agenasa (npr. Cu^{2+}) ima pozitivan efekat na sorpciju. Sorpcija organskih polutanata koji grade površinske komplekse, može se poboljšati primenom sorbenata sa većim sadržajem gline i kapacitetom katjonske izmene (*Xu i sar., 2021*).

EDA interakcije imaju za posledicu asocijaciju dva ili više molekula, ili različitih delova velikog molekula u kojem se deo elektronskog naelektrisanja prenosi između molekulskih entiteta. Elektrostatička interakcija obezbeđuje stabilnu silu za formiranje molekulskog kompleksa. Izvorni molekuli sa kojih se prenosi naelektrisanje se nazivaju elektron-donori, a molekuli koji primaju naelektrisanje se nazivaju elektron-akceptori.

Ovaj vid interakcija je glavni mehanizam sorpcije aromatičnih organskih supstanci na aromatičnoj komponenti prirodne organske materije (*Qin i sar., 2018*). U slučaju aromatičnih sistema, π -sistemi koji su bogati elektronima se ponašaju kao π -donori, a elektron-deficitarni sistemi su π -akceptori. EDA interakcije nastaju između π -donora i π -akceptora sa entitetima koji poseduju komplementarna naelektrisanja (elektron-deficitarna ili elektron-bogata, redom). Ovi entiteti predstavljaju polarizovane i naelektrisane površine glina, funkcionalne grupe ili aromatične π -sisteme (*Keiluweit i Kleber, 2009; Leovac Maćerak, 2016*).

2.3.3. Modelovanje kinetike sorpcionog procesa

Stepen transfera molekula sorbata iz rastvora do površine sorbenta i njihove akumulacije na površini određuje kinetiku sorpcije, a time i efikasnost sorpcionog procesa. Proučavanjem kinetike, dobija se uvid u moguće mehanizme sorpcije i reakcione puteve koji se tokom procesa odvijaju. Poznavanje vremena zadržavanja sorbata na površini sorbenta je od izuzetne važnosti kada se određuje da li će se proces odigrati do kraja i kada se procenjuje koliki je potencijal ispitivanog sorbenta za uklanjanja sorbata. Opisivanje kinetike i stepena sorpcije zahteva precizno poznavanje svih interakcija koje se javljaju između sorbenta i sorbata, uključujući energetske zahteve i stereochemijska razmatranja, kao i poznavanje elementarnih koraka koji vode do sorpcije putem određenog mehanizma. Proces dodatno komplikuje prisustvo poroznog čvrstog materijala u sistemu, jer se pri sorpciji na poroznim materijalima ne može zanemariti difuzija u pore čvrstog materijala (*Worch, 2012*).

Poznato je da se sorpcija na čvrstoj fazi odigrava putem četiri koraka (*Worch, 2012; Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011; Ahmaruzzaman, 2010*):

1. transport sorbata iz rastvora do graničnog sloja oko čestice sorbenta,
2. transport kroz granični sloj na spoljašnju površinu sorbenta (difuzija kroz film ili spoljašnja difuzija),
3. transport u unutrašnjost čestice sorbenta (unutarčestična difuzija ili unutrašnja difuzija) difuzijom u tečnost u porama (porna difuzija) i/ili

difuzijom u sorbovanom stanju duž unutrašnje površine (površinska difuzija) i

4. interakcije sorbata sa površinskim sorpcionim mestima čvrste faze koje vode hemisorpciji ili fizisorpciji.

Kod poroznih sorbenata, nakon prolaska kroz tečni film, sorbat sporo difunduje kroz pore i biva sorbovan. Brzina kojom se ostvaruju interakcije između sorbata i sorbenta i uopšte kinetika procesa, određene su onim od navedenih koraka koji se u datom sistemu najsporije odvija. Ukoliko je prvi korak najsporiji, sorpcija se može okarakterisati kao fizički proces limitiran transportom. U tom slučaju, interakcije sa čvrstom fazom ne igraju značajnu ulogu u određivanju efikasnosti procesa. Ukoliko se drugi ili treći korak odvija najmanjom brzinom, tada je ishod sorpcionog procesa uslovljen difuzijom kroz tečni film na površini sorbenta, odnosno difuzijom u pore sorbenta. Ni u ovom slučaju sorbat-sorbent interakcije nisu limitirajući faktor, a poboljšanje efikasnosti sorbenta se teško može postići.

Međutim, u slučaju kada je sorpcija uslovljena interakcijom između sorbata i sorbenta, postoji mogućnost da se odgovarajućim kontrolisanjem ovih interakcija utiče na efikasnost sorpcije. Transport-limitirana sorpcija je, uglavnom, karakteristika sistema sa slabim mešanjem, niskom koncentracijom sorbata i sorbentom izgrađenim od čestica malih dimenzija. Porna difuzija postaje značajan faktor kada se sorpcija vrši na poroznoj čvrstoj fazi koja sadrži čestice većih dimenzija i kada su u sistemu obezbeđene dovoljno visoke koncentracije sorbata i adekvatno mešanje (*Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011, Gupta i sar., 2003*).

Ispitivanje kinetike nekog hemijskog procesa obično se vrši u cilju boljeg razumevanja faktora koji taj proces uslovljavaju. Ono obuhvata pažljivo praćenje i kontrolisanje eksperimentalnih uslova koji utiču na brzinu hemijske reakcije i omogućavaju brže uspostavljanje ravnoteže u sistemu. Informacije koje proizilaze iz ovih studija objašnjavaju moguće mehanizme sorpcije i opisuju različita tranziciona stanja koja se javljaju pre formiranja krajnjeg proizvoda interakcije između sorbenta i sorbata. Ove informacije mogu da se iskoriste prilikom razvijanja matematičkih modela za opisivanje sorpcionog procesa. Poznavanje brzine reakcija i faktora koji na nju utiču pomaže u razumevanju kompleksne dinamike sorpcionih procesa. Dodatno,

ovi podaci mogu se iskoristiti za razvoj novih sorbenata pogodnih za industrijsku upotrebu (*Tran i sar., 2017*).

Za analizu eksperimentalnih rezultata ispitivanja kinetike sorpcije, s ciljem da se odredi mehanizam sorpcije i korak koji određuje brzinu procesa, koriste se kinetički modeli sorpcije. Najčešće korišćeni modeli su: Lagergrenov model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda, model po Elovichu (Elovich) i model po Veber-Morisu (Weber-Morris).

2.3.3.1. Model pseudo-prvog reda

Jednačinu pseudo-prvog reda predložio je Lagergren još u 19. veku i ona predstavlja verovatno najstariji model za opisivanje stepena sorpcije u tečno/čvrstom sistemu. Ovo je jedan od najšire primenjivanih kinetičkih modela (*Lladó i sar, 2015; Chaterine i sar., 2018; Hao i sar., 2018; Mohy Eldin i sar., 2020; Plazinski i sar., 2009, Nandi i sar., 2005, Al-Ghouti i sar., 2009, Ho i McKay, 1998a, Ho i McKay, 1998b, Allen i sar., 2005, Febrianto i sar., 2009*). Kinetika pseudo-prvog reda može se izraziti jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad 2.1$$

gde su:

q_e - sorpcioni kapacitet u ravnoteži (npr. $\mu\text{g/g}$),

q_t - sorpcioni kapaciteti u datom vremenu t (npr. $\mu\text{g/g}$),

t - vreme kontakta (min),

k_1 - konstanta brzine sorpcione reakcije pseudo-prvog reda (min^{-1}).

Integraljenjem ove jednačine uz granične uslove pri kojima je $q_t = 0$ za $t = 0$ i $q_t = q_e$ za $t = t_e$ (gde je t_e vreme potrebno da se uspostavi ravnoteža u sistemu) dobija se sledeći izraz:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad 2.2$$

Iz nagiba prave koja opisuje linearnu zavisnost $\ln(q_e - q_t)$ od t može se odrediti konstanta brzine reakcije, dok se q_e može izračunati na osnovu odsečka te prave. Da bi se jednačina 2.2 primenila na eksperimentalne podatke, potrebno je poznavati kapacitet sorpcije u ravnotežnom stanju sistema, q_e . Međutim, Lagergrenova jednačina se najčešće ne može primeniti za ceo vremenski opseg, već samo za inicijalnih 20-30 min procesa. Nakon toga, sorpcija može postati izuzetno spora, a da se ni dalje ne dostiže sorpciona ravnoteža i tada q_e nije poznato. U tom slučaju, potrebno je izvršiti ekstrapolaciju dobijenih eksperimentalnih podataka na $t = \infty$ ili aproksimativno odrediti q_e , što neminovno dovodi do uvođenja određene nesigurnosti u račun. Primenljivost modela pseudo-prvog reda za određeni sorpcioni proces, može se proveriti poređenjem eksperimentalno dobijene vrednosti za q_e i vrednosti izračunate iz odsečka prave.

2.3.3.2. Model pseudo-drugog reda

Model pseudo-drugog reda je nastao pri proučavanju sorpcije dvovalentnih metala na tresetu. Pritom, pretpostavljeno je da ovaj proces odgovara reakciji drugog reda, a da je korak koji određuje brzinu procesa hemisorpcija (Ho, 2006). Prilikom razvijanja matematičkog opisa sorpcije, takođe se moraju postaviti određene pretpostavke, pre svega da proces prati Lengmirovu jednačinu, što znači da važi sledeće: (1) na površini sorbenta se stvara monosloj sorbata; (2) energija sorpcije je konstantna i ne zavisi od pokrivenosti površine; (3) sorpcija se javlja samo na lokalizovanim sorpcionim mestima i ne uključuje interakcije između sorbovanih komponenti; (4) ukupna brzina procesa je skoro zanemarljiva u poređenju sa inicijalnom brzinom sorpcije. Dodatno, pretpostavlja se da brzina procesa sorpcije zavisi od koncentracije sorbata i koncentracije aktivnih mesta na sorbentu, kao i da sorpcioni kapacitet u ravnoteži zavisi, na primer, od temperature, početne koncentracije metala, količine sorbenta i prirode interakcija (Ho i McKay, 2000).

Jednačina kojom se opisuje model pseudo-drugog reda ima sledeći oblik:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad 2.3$$

gde k_2 (npr. $\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) predstavlja konstantu brzine reakcije pseudo-drugog reda.

Kada se jednačina 2.3 integriše uz granične uslove pri kojima je $q_t = 0$ za $t = 0$ i $q_t = q_e$ za $t = t_e$, dobija se sledeći izraz:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad 2.4$$

Početna brzina sorpcije (h) kada t teži 0 definiše se jednačinom:

$$h = k_2 q_e^2 \quad 2.5$$

Konstante procesa (početna brzina sorpcije, sorpcioni kapacitet u ravnoteži i konstanta brzine pseudo-drugog reda) mogu se dobiti eksperimentalno, iz nagiba i odsečka prave koja opisuje zavisnost t/q_t od t (Nandi i sar., 2005, Rashidi i sar., 2010). Prilikom primene jednačina 2.4 i 2.5 na eksperimentalne podatke, izuzetno je bitno precizno poznavanje sorpcionog kapaciteta u ravnotežnom stanju sistema, q_e .

Ispitivanja kako na teorijskom, tako i na eksperimentalnom nivou ukazuju na zavisnost konstante brzine procesa k_2 od početne koncentracije sorbata u rastvoru, s obzirom da povećanje početne koncentracije sorbata po pravilu vodi smanjenju vrednosti k_2 , što znači da će biti potrebno duže vreme da se dostigne ravnoteža u sistemu. Poznato je da postoji uticaj pH vrednosti i temperature na brzinu procesa, ali zbog složenosti problema on još uvek nije teorijski ispitan. Međutim, zna se da uticaj ova dva faktora nije ograničen

samo na osobine sistema u ravnoteži, već da igraju važnu ulogu tokom samog procesa sorpcije. Dodatno, transport u podpovršinskom sloju takođe utiče na sorpciju, a značaj ovog uticaja može se ispitati primenom različitog stepena mešanja uzoraka tokom eksperimenta. Ukoliko se intenzitet mešanja dovoljno poveća, zapremina podpovršinskog sloja dostiže konstantan minimum, a transport unutar njega dostiže konstantan maksimum pri čemu ovaj uticaj postaje zanemarljiv (*Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011*).

2.3.3.3. Model Elovič

Elovičeva jednačina se primenjuje pod pretpostavkom da su površine čvrstih faza energetski heterogene i da, pri niskoj pokrivenosti sorbenta sorbatom, ni desorpcija ni interakcije između sorbovanih vrsta ne mogu suštinski uticati na kinetiku procesa (*Sen Gupta i Bhattacharyya, 2011*). Jednačina kinetike po Eloviču ima oblik:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{(-\beta \cdot q_t)} \quad 2.6$$

gde su α i β Elovičeve konstante, pri čemu su:

α - početna brzina adsorpcije (npr. $\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-2}$), a

β - koeficijent desorpcije (npr. $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Integraljenjem, jednačina 2.6 može da se napiše u obliku (*Ho, 2006*):

$$q_t = \left(\frac{2,3}{\beta} \right) \log(t + t_0) - \left(\frac{2,3}{\beta} \right) \log t_0 \quad 2.7$$

pri čemu je:

$$t_0 = \frac{1}{\alpha \cdot \beta} \quad 2.8$$

Kada se pretpostavi da je $\alpha \cdot \beta \cdot t \gg 1$, a da su granični uslovi $q_t = 0$ za $t = 0$ i $q_t = q_e$ za $t = t_e$, jednačina 2.7 dobija jednostavniji oblik (Doğan i sar., 2007, Ho i McKay, 1998a):

$$q_t = \beta \ln(\alpha \cdot \beta) + \beta \ln t \quad 2.9$$

Konstante procesa se mogu dobiti iz nagiba i odsečka prave koja opisuje linearnu zavisnost q_t od $\ln t$. Elovičev model opisuje kinetiku hemisorpcije kada proces sorpcije vremenom usporava, ali nikada ne dostiže nulu, odnosno $q_{t(t \rightarrow \infty)} = \infty$ (Plazinski i sar., 2009). Kako se ravnoteža nikada ne dostiže (za razliku od modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda), ne očekuje se desorpcija i proces sorpcije se smatra ireverzibilnim (Alkan i sar., 2008). Iz tog razloga se u praksi ova jednačina primenjuje za opisivanje početka sorpcionog procesa, kada je stanje u sistemu još relativno daleko od ravnotežnog.

2.3.3.4. Model Veber-Moris

Kao što je rečeno, sorpcija se odvija u nekoliko koraka od kojih je prilikom sorpcije na poroznim materijalima, veoma značajan korak difuzije u pore sorbenta. U slučaju kada je kinetika sorpcije ograničena brzinom difuzije sorbata kroz poroznu strukturu sorbenta, modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, koji su bazirani na hemisorpciji i hemijskim reakcijama, nisu adekvatni za opisivanje sorpcionog procesa. U principu, modele koji su bazirani na difuzionim procesima trebalo bi formulisati tako da uzimaju u obzir ne samo veličinu, već i geometriju pora (oblik i površinu). Međutim, matematičke zavisnosti koje se dobijaju teorijskim razmatranjem unutarčestične difuzije u funkciji geometrije čestica sorbenta izuzetno su složene. S druge strane, funkcionalna zavisnost koja se opisuje u većini

slučajeva kada se razmatra unutarčestična difuzija jeste zavisnost količine sorbata koja se sorbuje u funkciji vremena. Za procese u kojima je unutarčestična difuzija korak koji limitira brzinu sorpcije, opaža se dobra linearizacija eksperimentalnih podataka za početnu fazu reakcije u skladu sa očekivanim ponašanjem sistema (*Yagub i sar., 2014, Ho i McKay, 1998b, Hameed, 2008, Nandi i sar., 2005*).

Jednačina modela Veber-Morisa, koja opisuje brzinu difuzije kroz pore sorbenta glasi (*Kennedy i sar., 2007*):

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad 2.10$$

gde je k_i konstanta brzine unutarčestične difuzije (npr. $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$).

Kada se nacrtaju grafik zavisnosti q_t od $t^{1/2}$, dobija se prava koja prolazi kroz koordinatni početak sa nagibom k_i . Odsečak prave različit od 0 ukazuje na to da sorpcija nije određena isključivo unutarčestičnom difuzijom, već je kontrolisana i drugim procesima koji se odigravaju simultano u posmatranom sistemu. U tom slučaju model Veber-Morisa nije adekvatan da samostalno opiše kinetiku sorpcionog procesa (*Hameed, 2008*).

2.3.4. Modelovanje sorpcije u ravnotežnim uslovima

Sorpcione izoterme su matematički modeli teorijske ili empirijske prirode koji su našli primenu u kvantitativnom opisivanju adsorpcije. One predstavljaju zavisnost količine adsorbata vezanog po jedinici mase adsorbenta, q_e ($\mu\text{g/g}$), i ravnotežne koncentracije adsorbata u vodi, c_e ($\mu\text{g/l}$) i mogu se opisati jednačinom:

$$q_e = f(c_e) \quad 2.11$$

Dodatno, sorpcione izoterme važe samo ako je u sistemu sorbent/sorbat uspostavljeno stanje sorpciono-desorpcione ravnoteže i ako su svi ostali fizičko-hemijski parametri sredine u kojoj se sorpcija odigrava konstantni. One igraju važnu ulogu u razumevanju mehanizama interakcija u koje stupaju sorbent i sorbat, kao i u proceni sorpcionog kapaciteta adsorbenta (Yagub i sar., 2014).

Zbog složenosti sorpcionog procesa, ne postoji jedinstveni matematički model koji bi se mogao primeniti za opisivanje procesa sorpcije u svim mogućim sistemima sorbent/sorbat. Kao posledica, razvijen je velik broj sorpcionih modela koji se mogu uspešno primeniti, ali samo pri određenim uslovima sistema. Najčešće primenjivani sorpcioni modeli su Frojndlihova (Freundlich) i Lengmirova (Langmuir) sorpciona izoterma (Cheng i sar., 2021; Adane i sar., 2015; Hörsing i sar., 2011; Ozcan i sar., 2009; Balaž i sar., 2005; Božić i sar., 2013; Gasser i sar., 2007; Gupta i sar., 2003; Ozacar i sar., 2008; Larous i sar., 2005; Li i sar., 2011; Xiong i sar., 2011; Yagub, i sar., 2014; Mobasherpour i sar., 2012; Gao i sar., 2009).

2.3.4.1. Frojndlihova izoterma

Frojndlihova izoterma predstavlja empirijski model koji se može primeniti za opisivanje sorpcije neorganskih i organskih supstanci na širokom spektru različitih sorbenata. Pored toga, jednačina može da se koristi za eksperimentalne podatke u širokom opsegu koncentracija. Frojndlihov model razmatra sisteme koje karakteriše energetski heterogena površina sorbenta, pa toplota sorpcije zavisi od pokrivenosti površine sorbenta sorbatom. Matematički izraz ovog modela glasi:

$$q_e = K_F c_e^n \quad 2.12$$

gde su:

K_F - Frojndlihova konstanta ili faktor kapaciteta (jedinice za K_F zavise od jedinica u kojima se izražavaju q_e i c_e , npr. $(\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/l})^n$ i

n - Frojndlihov eksponent.

Frojndlihov eksponent, n , ukazuje na energetska heterogenost površine, odnosno na različitost slobodnih energija za sorpciju organskog jedinjenja na različitim komponentama heterogenog sorbenta. Razlikuju se tri slučaja:

- a. kada je $n = 1$, izoterma je linearna i tada je slobodna energija sorpcije ista pri svim koncentracijama sorbata,
- b. kada je $n < 1$, izoterma je konkavna, a sa porastom koncentracije sorbata opada slobodna energija sorpcije i
- c. kada je $n > 1$, izoterma je konveksna, a sa porastom koncentracije sorbata raste slobodna energija za dalju sorpciju.

Frojndlihove konstante K_F i n se mogu izračunati iz odsečka i nagiba prave koja se dobija iz linearnog oblika Frojndlihove jednačine:

$$\log q_e = \log K_F + n \log c_e \quad 2.13$$

2.3.4.2. Lengmirova izoterma

Lengmirov model, koji je razvijen za opisivanje sorpcije gasova na čvrstim površinama, može se primeniti i za modelovanje sorpcije iz rastvora. Lengmirova izoterma pretpostavlja da slobodna energija sorpcije ne zavisi od pokrivenosti sorbenta molekulima sorbata i da na površini postoji ograničen broj aktivnih mesta koji je konstantan. Dodatno, aktivna mesta na površini sorbenta se odlikuju jednakom energijom i afinitetom za vezivanje sorbata. Takođe, molekuli koji su sorbovani ne stupaju u međusobne interakcije i ne kreću se po površini sorbenta. Sistem karakteriše monoslojna sorpcija, odnosno pri maksimalnoj pokrivenosti površine sorbenta, sorbat gradi sloj debljine jednog molekula. Lengmirova sorpciona izoterma za sorpciju iz rastvora se može prikazati jednačinom:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad 2.14$$

gde su:

q_{\max} - maksimalni kapacitet sorpcije koji odgovara količini sorbata potrebnoj da prekrije jediničnu površinu sorbenta u monomolekulskom sloju (npr. $\mu\text{g/g}$) i

K_L - Lengmirova konstanta koja predstavlja odnos konstante brzine sorpcije i konstante brzine desorpcije, a brojčano je jednaka recipročnoj vrednosti ravnotežne koncentracije sorbata u rastvoru, c_e , pri 50% pokrivenosti površine sorbenta (npr. $1/\text{g}$).

Linearizovani oblik Lengmirove jednačine glasi:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L c_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad 2.15$$

Ovaj oblik jednačine se koristi za određivanje Lengmirovih konstanti, q_{\max} i K_L , na osnovu odsečka i nagiba prave koja opisuje zavisnost $1/q_e$ od $1/c_e$.

Tip sorpcionog procesa može da se odredi na osnovu bezdimenzione konstante koja se naziva separacioni faktor, a dobija se pomoću Lengmirove izoterme, iz relacije:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad 2.16$$

gde su:

c_0 - početna koncentracija sorbata u rastvoru (npr. $\mu\text{g/l}$), a

R_L - separacioni faktor.

Vrednost separacionog faktora ukazuje na karakter sorpcionog procesa i to na ireverzibilan ($R_L = 0$), favorizovan ($0 < R_L < 1$), linearan ($R_L = 1$) i nefavorizovan ($R_L > 1$) sorpcioni proces.

Dodatno, na osnovu parametara sorpcije dobijenih modelovanjem sorpcije u ravnotežnim uslovima, može se izračunati koeficijent raspodele sorbata za sistem sorbent/rastvor. Koeficijent raspodele, K_d (l/kg), predstavlja ukupnu meru vezivanja jedinjenja za čvrsti sorbent i računa se kao odnos koncentracije jedinjenja vezanog na čvrstu fazu (q_e) i njegove koncentracije u vodi u stanju ravnoteže (c_e), iz jednačine:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad 2.17$$

Iako se u praksi obično pretpostavlja da K_d ima konstantnu vrednost u određenom opsegu koncentracija sorbata, u slučaju kada se eksperimentom dobiju nelinearne izoterme, vrednost K_d se može primeniti samo za datu koncentraciju jedinjenja.

2.3.5. Modelovanje sorpcije u neravnotežnim uslovima

Ispitivanje sorpcije u neravnotežnim uslovima izvodi se putem kolonskih testova. Ovim eksperimentima opisuju se već dobro poznati procesi, obalska filtracija i transport polutanata kroz prirodni geosorbent. U kolonskim eksperimentima koristi se veći odnos čvrste i tečne faze nego u šaržnim eksperimentima, pa se samim tim postižu uslovi približniji prirodnim uslovima. Eksperimenti koji se izvode pri ovakvom odnosu čvrste i tečne faze daju reprezentativnije podatke o transportu organskih jedinjenja, ali su i pogodniji za polarnija organska jedinjenja za koja se sorpcija teško određuje šaržnim eksperimentima u ravnoteži (*Worch, 2004; Worch 2012; Kragulj, 2013*). Polarna jedinjenja i jonske vrste imaju hidrofilan karakter i zaostaju u vodenoj fazi, dok do sorpcije može doći interakcijom sa naelektrisanim sorpcionim centrima kao što su minerali gline koji u prirodnim uslovima

često nisu dostupni usled agregacije čestica geosorbenta (*Banzhaf i Hebig, 2016*). U tom smislu, šaržni eksperimenti nisu reprezentativni, jer usled konstantnog mešanja dolazi do razbijanja agregata u geosorbentu, čime se povećava specifična površina i dostupnost aktivnih centara, a istovremeno se produžava i poboljšava kontakt između sorbata i sorbenta, a kao rezultat dobijaju se nerealno visoki sorpcioni kapaciteti za posmatrana jedinjenja koji se ne dostižu u realnim uslovima (*De Wilde i sar., 2009*).

Transport rastvorenih supstanci kroz porozni medijum opisuje se procesima molekulske difuzije, disperzije, advekcije i retardacije. Kretanje rastvorenih supstanci u vodi javlja se kad postoji razlika u sadržaju rastvorene supstance kao proces molekulske difuzije - kretanje rastvorenih molekula iz oblasti više koncentracije u oblast nižih koncentracija, čak i u odsustvu kretanja vode. Kapljica, ili tok vode sa supstancom, teži da se difuzijom širi u svim pravcima uklanjajući oštru granicu između zagađenog toka i čiste vode. Drugi proces, koji prouzrokuje širenje zagađenog toka, je disperzija, koja nastaje kada rastvor supstance pri svom kretanju nailazi na čestice zemlje koje predstavljaju prepreku i menjaju smer kretanja rastvora, odnosno razbijaju osnovni tok na više struja. Pošto difuzija i disperzija teže da uklone granice između zagađenog toka i čiste vode, često se povezuju i jednostavno tretiraju zajedno kao hidrodinamička disperzija. Zbog prisustva disperzije, kriva promene sadržaja supstance u funkciji vremena ima S-oblik. Advekcija je proces kretanja rastvorenih, ali nereaktivnih supstanci u istom smeru i istom prosečnom brzinom kojom se kreće čista voda (*Rasulić, 2007*). Retardacija je parametar koji opisuje pojavu usporavanja brzine kretanja polutanata u odnosu na brzinu kretanja čiste vode usled hemijskih reakcija između polutanta i sorbujućeg medijuma (*Worch, 2012*). Brzina kretanja vode može se eksperimentalno odrediti merenjem krive proboja nesorbujuće supstance (eng. tracer) (*Worch i sar., 2002*). U slučaju nesorbujuće supstance ne dolazi do interakcija između rastvorenih molekula i čvrste faze, te je $K_d = 0$ i $R_d = 1$, ukazujući da se rastvoreni molekuli nesorbujuće supstance kreću istom brzinom kao i molekuli vode.

U laboratorijskim uslovima, moguće je, putem kolonskih testova, simulirati transport polutanata kroz čvrsti medijum, pretpostavljajući da je on jednodimenzionalan. Model koji se najčešće koristi za opisivanje transporta je advekciono-disperziona (ADE) jednačina (*Worch, 2012*):

$$v_F \frac{\partial c}{\partial z} + \varepsilon_B \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_B \frac{\partial q}{\partial t} = D_{ax} \varepsilon_B \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad 2.18$$

gde su:

v_F - brzina filtracije (Darcy-eva brzina),

c - koncentracija ($\mu\text{g/l}$),

z - udaljenost,

ε_B - poroznost materijala,

ρ_B - gustina materijala (g/ml),

q - adsorbovana količina ($\mu\text{g/g}$) i

D_{ax} - aksijalni (longitudinalni) disperzioni koeficijent.

Podrazumeva se da su brzina filtracije, gustina i poroznost materijala, kao i disperzioni koeficijent konstantni u vremenu i prostoru. Kada se posmatraju četiri termina u jednačini 2.18 sa leva na desno, oni opisuju adsorpciju, akumulaciju u porama sorbenta, sorpciju na čvrstom materijalu i disperziju. Deljenjem ove jednačine sa poroznošću (ε_B), i uvođenjem srednje brzine protoka kroz pore ($v_w = v_F/\varepsilon_B$) dobija se izraz koji uključuje retardacioni faktor, R_d :

$$v_w \frac{\partial c}{\partial z} + R_d \frac{\partial c}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad 2.19$$

Retardacioni faktor pokazuje koliko se neki polutant zadržava u poroznom medijumu zahvaljujući sorpcionim procesima i izražava se jednačinom:

$$R_d = 1 + \frac{\rho_B}{\varepsilon_B} \frac{\partial q}{\partial c} \quad 2.20$$

i može se direktno povezati sa koeficijentom raspodele K_d preko sledećeg izraza:

$$R_d = 1 + \frac{\rho_B}{\varepsilon_B} K_d \quad 2.21$$

U radu je za opis krivi proboja dobijenih kolonskim testovima korišćen program TransMod (*verzija 2.2., Worch, 2006*). On je zasnovan na analitičkom rešenju ADE jednačine koja uzima u obzir sorpciju (ravnotežni pristup sa linearnom izotermom) i biodegradaciju (zakon prvog reda brzine) i primenljiv je u slučaju spontanog i brzog uspostavljanja sorpcione ravnoteže, što znači da kinetika sorpcije ne utiče na izgled krive proboja. Modelovanje transporta primenom ovog programa vrši se optičkim fitovanjem eksperimentalne krive proboja sa krivom proboja koju daje program na osnovu unetih parametara eksperimenta. Pored retardacionog faktora, optičkim fitovanjem se dobija disperzivnost, α , kao parametar koji karakteriše disperziju u sistemu. U slučaju vrlo brze kinetike sorpcije, nagib krive proboja zavisi isključivo od disperzivnosti, dok sorpcija nema uticaja na njega, tako da α može da se odredi iz krive proboja nesorbujuce supstance kada je $R_d = 1$, a brzina biodegradacije zanemarljiva, te je disperzivnost jedini parametar za optičko fitovanje (*Leovac Maćerak, 2016*).

2.3.6. Uticaj pH vrednosti na sorpciju organskih polutanata na prirodnim geosorbentima

Uticaj pH vrednosti sredine je jedan od glavnih faktora koji uslovljava sorpciju organskih polutanata na prirodnim geosorbentima, pri čemu je značaj ovog parametra posebno izražen kod jedinjenja koja se mogu

jonizovati. Uticaj pH vrednosti na sorpciju je dvostruk i usko je povezan sa kiselinskom konstantom (pK_a) organskog jedinjenja i tačkom nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) sorbenta. Odnos ova parametra u datom sistemu određuje pojavne oblike i vrstu površinskog naelektrisanja sorbata i sobenta, što dalje uslovljava vrstu interakcija u koje će ove komponente stupiti. Udeo jonskih i neutralnih oblika sorbata u rastvoru zavisi od odnosa kiselinske konstante i pH vrednosti rastvora. pH vrednost vodene faze značajno utiče na hidrofobnost i rastvorljivost organskih supstanci, a samim tim igra važnu ulogu u sorpciji. Generalno, jonske vrste se mnogo lakše rastvaraju i stoga su manje hidrofobne od njihovih neutralnih oblika. Sledi da se sorpcija jonizovanih i molekulskih oblika razlikuje i očekuje se da neutralna vrsta mnogo jače interaguje sa organskom materijom geosorbenta od odgovarajućih jonizovanih vrsta. Ako je pH vodene faze u opsegu od $pK_a \pm 2$, u rastvoru su u značajnoj količini zastupljene i molekulske i jonizovane vrste sorbata i prilikom sorpcije moraju se uzeti u obzir oba oblika. Pored toga, pH vrednost utiče i na površinsko naelektrisanje sorbenta tj. na disocijaciju funkcionalnih grupa koje se nalaze na površini sorbenta. Kao posledica toga, površina takvih sorbenata je tipično pozitivno naelektrisana na niskim pH vrednostima, a negativno na visokim pH vrednostima. pH_{TNN} je vrednost pH na kojoj je zbir pozitivnog naelektrisanja jednak zbiru negativnog naelektrisanja na površini sorbenta (Worch, 2012).

Prilikom posmatranja uticaja pH vrednosti na sorpciju, uočavaju se tri različita trenda: sorpcija raste sa porastom pH vrednosti rastvora, sorpcija opada sa porastom pH vrednosti rastvora i sorpcija je najveća u neutralnoj sredini dok opada kako sa porastom tako i sa smanjenjem pH vrednosti (Xu i sar., 2021). Uticaj odnosa pH vrednosti, pK_a i pH_{TNN} i rezultujuće elektrostatičke interakcije u koje stupa geosorbent sa kiselim i baznim sorbatima prikazan je u tabeli 2.1.

Trend porasta sorpcije sa porastom pH vrednosti zapaža se prilikom sorpcije organskih supstanci koje se ponašaju kao slabe baze i na nižim vrednostima pH su predominantno u katjonskom obliku. Istovremeno, niske pH vrednosti sredine uslovljavaju pozitivno naelektrisanje površine geosorbenata te dolazi do elektrostatičkog odbijanja između sorbenta i sorbata. Kako pH vrednost sredine raste, sve veći udeo sorbata je u molekulskom obliku koji pokazuje veći afinitet ka vezivanju za geosorbent (Guo i sar., 2014). Ovakvo ponašanje

može se uočiti i kod organskih jedinjenja koja su slabe kiseline, kao što je ibuprofen, čiji je glavni mehanizam sorpcije jonska izmena negativnih jona ibuprofena i neorganskih katjona u mineralnoj frakciji geosorbenta. Ovaj tip interakcija moguć je na pH vrednostima 4-9, dok sa smanjenjem pH vrednosti, ibuprofen prelazi u molekularni oblik i jonska izmena dalje nije moguća (Martin i sar., 2019).

Tabela 2.1. Uslovi za nastanak elektrostatičkih interakcija tokom sorpcije slabih kiselina i baza na naelektrisanu površinu geosorbenta (Worch, 2012)

Karakter adsorbata	Relativna pozicija pH_{TNN} i pK_a	pH opseg	Dominantno naelektrisanje adsorbata	Dominantno površinsko naelektrisanje adsorbenta	Rezultujuće elektrostatičke interakcije
Kiseli	$pH_{TNN} < pK_a$	$pH > pK_a$	Negativno	Negativno	Odbijanje
		$pK_a < pH < pH_{TNN}$	Negativno	Pozitivno	Privlačenje
		$pH > pH_{TNN}$	Negativno	Negativno	Odbijanje
Bazni	$pH_{TNN} > pK_a$	$pH < pK_a$	Pozitivno	Pozitivno	Odbijanje
		$pH_{TNN} < pH < pK_a$	Pozitivno	Negativno	Privlačenje
		$pH < pH_{TNN}$	Pozitivno	Pozitivno	Odbijanje

Suprotan trend, odnosno smanjenje sorpcije sa porastom pH vrednosti javlja se kada je na nižim pH vrednostima u rastvoru dominantno prisutan katjonski oblik nekog organskog jedinjenja. Katjonski oblik stupa u privlačne elektrostatičke interakcije sa negativno naelektrisanom površinom geosorbenta. Povećanjem pH vrednosti, dolazi do promene naelektrisanja sorbata iz pozitivnog, preko neutralnog, do negativnog naelektrisanja. U skladu sa tim promenama, i mehanizam sorpcije na negativno naelektrisanjnoj površini geosorbenta se menja od elektrostatičkog privlačenja, preko hidrofobnih interakcija do elektrostatičkog odbijanja i sorpcija postepeno slabi (Zhang i sar., 2013).

Treći trend u promeni sorpcionog ponašanja organskih jedinjenja pri promeni pH vrednosti, odnosno slučaj kada je sorpcija najveća u neutralnoj sredini, javlja se kada je sorbat u kiseloj sredini u obliku katjona, dok je u baznoj sredini u obliku cviterjona ili anjona. Istovremeno, na niskim i visokim pH vrednostima, površina geosorbenta je pozitivno, odnosno negativno naelektrisana, redom, te dolazi do elektrostatičkog odbijanja sa jonima sorbata. Pri neutralnoj pH vrednosti, dolazi do elektrostatičkog privlačenja ili kompleksiranja sa česticama geosorbenta zbog čega se najveća sorpcija uočava upravo pri ovoj pH vrednosti (*Stromer i sar., 2018; Feng i sar., 2016*).

2.4. Biougalj

Ispuštanje kontaminanata u okolinu iz industrijskih, rezidencijalnih ili komercijalnih izvora ima degradirajući efekat na okolni ekosistem. Čvrsti i vodeni medijumi ekosistema često su kontaminirani organskim i neorganskim zagađujućim materijama poreklom iz antropogenih aktivnosti. Neke od najznačajnijih tehnologija za remedijaciju kontaminiranog zemljišta i vode oslanjaju se na strategije smanjenja biodostupnosti kontaminanata i kao rezultat smanjuju njihovu akumulaciju i toksični efekat na biljke i životinje. Biougalj je materijal koji se uspešno primenjuje u životnoj sredini za smanjenje biodostupnosti kontaminanata u okolini (*Cheng i sar., 2017; Lou i sar., 2012; Jia i Gan, 2014; Gomez-Eyles i Ghosh, 2018; Gong i sar., 2016*). Dodatni benefit primene ovakvog materijala je fertilizacija zemljišta i ublažavanje klimatskih promena vezivanjem ugljenika u zemljištu i smanjenjem emisije ugljen-dioksida (*Ahmad i sar., 2014*).

Međunarodna inicijativa za biougalj (The International Biochar Initiative) je standardizovala definiciju biouglja i ona glasi: “Čvrst materijal dobijen termohemijskom konverzijom biomase u okolini sa limitiranim izvorom kiseonika” (*IBI, 2012*). Generalno, biougljevi se proizvode suvom karbonizacijom ili pirolizom i gasifikacijom biomase, dok se hidrougljevi proizvode hidrotermalnom karbonizacijom vlažne biomase pod pritiskom. Proizvedeni biougljevi variraju u širokom opsegu hemijskih i fizičkih osobina (*Ahmad i sar., 2014*).

2.4.1. Proizvodnja biouglja

Biougalj se proizvodi procesom karbonizacije iz materijala sa visokim sadržajem ugljenika, kao što su lignoceluloza, đubrivo životinjskog porekla, poljoprivredni i šumski otpad, industrijski bio-otpad, plastični otpad, mikro alge, otpadne gume, obezvodnjen mulj, morski i slatkovodni organizmi. Pored dobro poznatih karbonizacionih procesa, primenjuju se piroliza, gasifikacija, hidrotermalna karbonizacija, „flash“ karbonizacija, mehaničko-hemijske tehnologije za dobijanje biouglja za različite tipove primene (*Jeyasubramanian i sar., 2021*).

Proizvodnja biouglja pirolizom podrazumeva zagrevanje organskog materijala na 200-900 °C u atmosferi bez ili sa manjkom kiseonika. Spora piroliza se odigrava na niskim temperaturama i uz sporo zagrevanje, sa dužim vremenom zadržavanja biomase, i daje proporcionalno jednake količine gasovitih, tečnih i čvrstih proizvoda. Ovim procesom se dobija biougalj krupnih čestica i sa visokim sadržajem pepela. Brza piroliza podrazumeva veliku brzinu zagrevanja i kratko vreme zadržavanja (< 2 s), sa primenjenim temperaturama u opsegu od 500-800 °C. Udeo biouglja u ukupnim proizvodima brze pirolize iznosi svega oko 12%, dok gasoviti proizvodi čine 13%, a tečna biouglja 75% proizvoda (*Sun i sar., 2021*).

Generalno, „flash“ karbonizacija se izvodi ne duže od 30 min na temperaturama između 750 i 1000 °C. Ovim procesom se dobijaju gasoviti i čvrsti proizvodi. Biomasa se transformiše do gasova i biouglja za manje od 30 min putem termohemijskog procesa koji zahteva rigorozne uslove za reaktor. U poređenju sa pirolizom, gasifikacija se odigrava pri višim temperaturama (> 700 °C) i uz male količine kiseonika i pare. Prinos biouglja gasifikacijom je niži u odnosu na proces pirolize, što je posledica proizvodnje velikog broja gasovitih proizvoda. Biougalj dobijen ovim putem ima manju specifičnu površinu i ukupnu zapreminu pora (*Sun i sar., 2021*).

Hidrotermalna karbonizacija je metoda termohemijske konverzije organskog materijala različitog porekla u biougalj. Zagrevanje biomase se vrši u zatvorenom sistemu, pri temperaturnom opsegu od 200-300 °C i niskom pritisku. Naziva se još i mokra piroliza, a dobijeni biougalj se naziva hidročađ. Hidročađi su našle primenu u remedijaciji zagađenih voda,

remedijaciji zemljišta, kao gorivo i dr. Metoda je interesantna jer ne zahteva sušenje ulazne biomase, što smanjuje potrošnju energije, i pogodna je kao tehnika za odlaganje biomase sa visokim sadržajem vlage (*Jeyasubramanian i sar., 2021*).

2.4.2. Karakteristike biouglja

Fizičko-hemijske osobine biouglja su izuzetno značajne prilikom njihovog odabira za neku određenu primenu, posebno u životnoj sredini i industriji. Hemijski faktori biouglja se najčešće procenjuju na osnovu elementarnog sastava. Hemijske osobine biouglja zavise od udela C, H, N, S i O, kao i od prirode biomase koja je korišćena kao sirovina i procesa karbonizacije. Navedeni elementi su u biomasi prisutni u obliku kompleksnih biomolekula kao što su hemiceluloza, lignin, celuloza i sl. Priroda biouglja dobijenog pirolizom zavisi od aromatičnosti, hidrofobnosti/hidrofilnosti koje su uslovljene atomskim odnosima O/C, H/C, (O+N)/C, (O+N+S)/C. Visoka temperatura procesa karbonizacije povećava hidrofobnu prirodu putem dekompozicije ligno-celulozne strukture i dehidratacijom kiseoničnih funkcionalnih grupa, stoga redukujući polarne funkcionalne grupe. Piroliza koja se odvija na temperaturama od 300-500 °C povećava hidrofobni karakter biouglja, dok piroliza koja se vrši na temperaturama većim od 500 °C daje hidrofilnije biougljeve. Biougljevi proizvedeni pri nižim temperaturama su π -akceptori, dok su oni dobijeni na visokim temperaturama π -donori. Vrednost pH sirove biomase je obično slabo kisela. Međutim proizvedeni biougalj je uglavnom bazne prirode. Ova razlika u kiselosti između sirovine i proizvoda pripisuje se dekompoziciji kiselih karboksilnih i hidroksilnih grupa i njihovom uklanjanju u vidu CO₂, H₂ i sl. (*Jeyasubramanian i sar., 2021*).

Fizičke osobine biouglja najviše zavise od veličine čestica i poroznosti. Do formiranja pora u biouglju dolazi usled uklanjanja isparljivih materija i dehidratacije. Povećanje specifične površine i zapremine pora, pogodno je za katalitičke aktivnosti, skladištenje gasova i adsorpciju. Dodatno, fizičke i hemijske karakteristike biougljeva je moguće poboljšati odgovarajućim post-tretmanima kao što su fizički i hemijski tretmani. Pre kalcinacije, sirova

biomasa se obično meša sa magnetnim prekursorom, alkalijama, funkcionalnim agensima itd., što poboljšava kvalitet biouglja u smislu njegove poroznosti, površine i poboljšanja katalitičke aktivnost. Površinski modifikovani biougljevi dobijeni nakon funkcionalizacije imaju višestruke mogućnosti primene (*Jeyasubramanian i sar., 2021*).

2.4.3. Sorpcija organskih polutanata na biouglju

Tipični organski polutanti koji se mogu naći u izvorištima sirove ili pripremljene vode za piće uključuju isparljive organske komponente, prirodne organske materije, dezinfekcione nusproizvode, perfluoroalkilne kiseline, pesticide, farmaceutike i sastojke kozmetičkih proizvoda. Biouglj može biti pogodan sorbent za uklanjanje ovih polutanata (*Inyang i Dickenson, 2015; Karakoyun i sar., 2011; Inyang i sar., 2014; Yao i sar., 2014*). Faktori koji utiču na sorpciju organskih polutanata na biouglju uključuju specifične fizičko-hemijske osobine kao što su specifična površina, površinsko naelektrisanje i funkcionalne grupe na biouglju (*Zhu i sar., 2005*). Interakcija biouglja sa organskim sorbatima je takođe uslovljena hemijskim i strukturnim osobinama sorbata. Ove interakcije uključuju: (1) transport u unutrašnjost pora, (2) raspodelu, (3) hidrofobne interakcije, (4) interakcije π -sistema sa drugim aromatičnim strukturama ili sa katjonima, (5) elektrostatičke interakcije i (6) vodonično vezivanje ili kombinaciju ovih mehanizama (*Chen i sar., 2015*).

Kao i kod većine poroznih materijala, u strukturi biouglja se javljaju mikro- (< 2 nm), mezo- (2-50 nm) i makropore (> 50 nm), pri čemu veličini specifične površine biouglja najviše doprinose mikropore i male mezopore (2-20 nm) koje imaju najveći uticaj na sorpciju (*Pignatello i sar., 2006*). Sorpcija organskih supstanci na biouglju putem transporta u unutrašnjost pora je u funkciji ukupne zapremine mikro- i mezopora (*Hao i sar., 2013*). Kinetika sorpcije za ovaj mehanizam je obično brza i praćena nelinearnom sorpcijom koja odgovara Lengmirovoj izotermi (*Kasozi i sar., 2010; Hao i sar., 2013*). U zavisnosti od tipa biouglja, mehanizmom transporta u pore mogu se sorbovati i polarna i nepolarna jedinjenja (*Inyang i Dickenson, 2015*).

Difuzija organskih komponenti na biouglju, uobičajeno se odvija difuzijom sorbata u pore (što je prethodno opisan mehanizam) ili difuzijom u matriks nekarbonizovane, amorfne frakcije biouglja (*Kasozi i sar., 2010*). Ovaj drugi proces je sličan mehanizmu raspodele, odnosno adsorpcije, koji se javlja pri visokim koncentracijama sorbata ili u biougljevima bogatim isparljivim komponentama, kada dolazi do solubilizacije sorbovane organske komponente u matriksu organske materije biouglja. Raspodela se javlja na amorfnoj ugljeničnoj fazi biouglja koja se sastoji iz malih (poli)aromatičnih ili alifatičnih komponenti, uključujući pirole, fenole, ketone i šećere (*Keiluweit i sar., 2010*). Raspodelu karakterišu linearne izoterme nezavisne od koncentracije (*Chen i sar., 2008*). Usled porozne prirode čestica biouglja, sorpcija većine organskih molekula može biti ograničena difuzijom, ali generalno, hidrofobna organska jedinjenja pokazuju veću sklonost da se sorbuju putem raspodele (*Kleineidam i sar., 2002*).

Sorpcija organskih komponenti putem hidrofobnih interakcija obuhvata raspodelu i hidrofobnu adsorpciju. Biougljevi sa niskim stepenom površinske oksidacije su hidrofobni i mogu da vezuju hidrofobne organske komponente, ali i neutralne oblike jedinjenja koja se mogu jonizovati, kako putem raspodele tako i mehanizmom hidrofobne adsorpcije. Međutim, za razliku od raspodele, hidrofobna adsorpcija se javlja na površini sorbenta sa niskom energijom hidratacije, kao rezultat direktne kompeticije između sorbovanih nepolarnih molekula i molekula vode (*Zhu i sar., 2005*).

Jake, nekovalentne π -EDA interakcije se javljaju prilikom sorpcije planarnih aromatičnih jedinjenja na površini biougljeva sličnih grafenu. Potpuna konverzija biouglja u grafen se dešava na temperaturama iznad 1000 °C, ali iznad 500 °C neravnomerna distribucija naboja unutar aromatične strukture biouglja može povećati ili smanjiti elektronsku gustinu, stvarajući π -elektron bogate i π -elektron deficitarne sisteme (*Zhu i Pignatello, 2005*). Aromatični π -sistemi u biougljevima koji su dobijenim pri niskim temperaturama (< 500 °C) u čijoj strukturi postoje supstituisane grupe koje privlače elektrone i smanjuju elektronsku gustinu sistema, mogu se ponašati kao elektron-akceptori (*Sun i sar., 2012*). S druge strane, polikondenzovani aromatični prstenovi ili elektronima bogati grafenski listovi u biougljevima, dobijenim pri visokim temperaturama, mogu biti π -donori (*Zheng i sar., 2013*). Biougljevi bogati mineralima koji imaju visok sadržaj gvožđa,

mangana, silicijuma, kalijuma ili kalcijuma, mogu učestvovati u specifičnim katjon- π interakcijama (*Oh i sar., 2013*).

Elektrostatičke interakcije su glavni mehanizam vezivanja jonskih organskih komponenti i organskih jedinjenja koja se mogu jonizovati (*Zheng i sar., 2013*). Biougljevi dobijeni pri niskim temperaturama sadrže fenolne i karboksilne funkcionalne grupe koje se mogu deprotonovati i vezati katjonske organske supstance. Pored hemijskih osobina komponenti sistema, pH vrednost i jonska jačina rastvora takođe utiču na privlačne ili odbojne elektrostatičke sile između biouglja i sorbata (*Ahmad i sar., 2014*). Površinsko naelektrisanje na biouglju je kontrolisano pH vrednošću rastvora, pri čemu je na niskim pH vrednostima ispod pH_{TNN} , površina pretežno pozitivna, a na visokim pH vrednostima iznad pH_{TNN} pretežno negativna (*Mukherjee i sar., 2011*). Kada su elektrostatičke sile između biouglja i jonske komponente odbojne, povećanje jonske jačine rastvora sorbata povećava sorpciju, dok će u prisustvu privlačnih elektrostatičkih sila, povećanje jonske jačine rastvora dovesti do smanjenja sorpcije (*Inyang i Dickenson, 2015*).

Vodonično vezivanje je mogući mehanizam za sorpciju polarnih organskih jedinjenja na biouglju (*Sun i sar., 2011; Chen i sar., 2015*). Veliki broj polarnih funkcionalnih grupa na biouglju podstiče vodonično vezivanje između biouglja i organskih sorbata koji sadrže elektronegativne atome (*Sun i sar., 2012*).

2.5. Hlorovani fenoli

2.5.1. Proizvodnja i izvori hlorovanih fenola u životnoj sredini

Fenol i njegovi derivati su hemikalije koje imaju široku primenu u svakodnevnom životu zbog čega su značajne količine jedinjenja iz ove grupe prisutne u otpadnim vodama (*Prashanthakumar i sar., 2018*). Hlorovani fenoli su klasa organskih jedinjenja, koja nastaju adicijom hlora (1-5 atoma) na fenol (*Ge i sar., 2017*). Obuhvataju 19 kongenera, počevši od orto-, meta- i para-supstituisanih monohlorfenola, preko šest dihlorfenola, šest

trihlorfenola i tri tetrahlorfenola, do potpuno hlorisanog pentahlorfenola (*Peng i sar., 2016b, Fan i sar., 2015*).

Mogu nastati prirodnim putem u zemljištu, reakcijom organskih komponenti sa neorganskim hlorom u prisustvu hloroperoksidaze poreklom iz gljiva kao katalizatorom (*Ge i sar., 2017*), kao i biodegradacijom kompleksnih hlorovanih ugljovodonika (*Ge i sar., 2017*). Industrijski se proizvode elektrofilnom halogenacijom fenola hlorom (*Peng i sar., 2016b*).

2.5.1.1. Izvori hlorovanih fenola u životnoj sredini

Poslednjih decenija, hlorovani fenoli u životnu sredinu dospevaju uglavnom antropogenim putevima, direktnim ispuštanjem otpadnih tokova. Ova jedinjenja imaju široku primenu u industriji kao usporivači gorenja, agensi za zaštitu drveta, kao organski rastvarači, dok se u poljoprivredi primenjuju kao pesticidi (*Olaniran i Igbinsosa, 2011; Huang i sar., 2018*). Otpadne vode industrijskih aktivnosti kao što su farmaceutska i petrohemijska industrija, proizvodnja plastike, pesticida, gvožđa, tekstila i papira, takođe predstavljaju izvore hlorovanih fenola u životnoj sredini. Dodatno, izvori hlorovanih fenola u prirodi mogu biti i spaljivanje komunalnog otpada i sagorevanje organske materije (*Garba i sar., 2019*).

Hlorovani fenoli nastaju i kao međuproizvod biodegradacije pesticida. Mikrobiološkom degradacijom 2,4-dihlorfenoksisirćetne kiseline i 2,4,6-trihlorfenoksisirćetne kiseline nastaju 2,4-dihlorfenol (eng. 2,4-dichlorophenol, 2,4-DCP), 2,4,6-trihlorfenol (eng. 2,4,6-trichlorophenol, 2,4,6-TCP), redom. 2-hlorfenol (eng. 2-chlorophenol, 2-CP), 2,4-DCP i 2,4,6-TCP su široko primenjivani prekursori u proizvodnji drugih hlorovanih fenola. 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i pentahlorfenol (eng. pentachlorophenol, PCP) se primenjuju kao pesticidi, herbicidi, fungicidi, akaricidi, baktericidi i inhibitori stvaranja plesni. Dodatno, od jedinjenja iz grupe hlorovanih fenola, 4-hlorfenol (eng. 4-chlorophenol, 4-CP), 2-CP, 2,4-DCP i 2,4,6-TCP su najznačajniji nusproizvodi dezinfekcije vode za piće hlorisanjem (*Ge i sar., 2017*).

2.5.1.2. Prisustvo hlorovanih fenola u životnoj sredini

Studije pokazuju da hlorovani fenoli teško podležu degradaciji i stoga su perzistentni u prirodi. U životnoj sredini se uglavnom pronalaze u vodi, dok je njihovo prisustvo u vazduhu i zemljištu nešto manje zastupljeno (*Persson i sar., 2007; McConnell i Bidleman, 1998; Faludi i sar., 2015*). U atmosferu dospevaju isparavanjem, pri čemu su jedinjenja sa jednim i dva atoma hlora najisparljiviji, dok su tri- i tetrahlorfenoli umereno isparljivi. U zemljištu su uglavnom prisutni usled direktne primene pesticida koji sadrže ova jedinjenja na poljoprivredno zemljište (*Olaniran i Igbinsosa, 2011*).

Ispitivanje površinskih voda u Kanadi je pokazalo značajne kvalitativne i kvantitativne varijacije u sadržaju hlorovanih fenola u jezerima i rekama. U zavisnosti od tipa ispitivanog vodnog tela, koncentracije hlorovanih fenola su varirale u opsegu od 2-2000 ng/l. Detektovani su 4-CP, 2,4-DCP i 2,4,6-TCP, pri čemu su koncentracije mono- i dihlorfenola bile ispod 10 ng/l, dok je koncentracija trihlorfenola bila od 40 ng/l do 3 µg/l (*Czaplicka, 2004; Michalowicz i Duda, 2007*). U reci Rajni je detektovano prisustvo trihlorfenola (2,4,6-TCP i 2,4,5-TCP) u koncentracijama od 0,04-0,63 µg/l, dok su u reci Frejzer pronađeni tri- i tetrahlorfenoli u koncentracijama od 0,07-0,17 µg/l i od 0,05-0,16 ng/l, redom (*Czaplicka, 2004*). U Dunavu su hlorovani fenoli detektovani u širokom opsegu koncentracija koje su varirale od 1,64 ng/l do 155 ng/l, pri čemu su polarnija jedinjenja (1-2 supstituisana atoma hlora) uglavnom detektovani u rastvorenoj fazi, dok su nepolarna jedinjenja (4-5 supstituisanih atoma hlora) detektovani predominantno u suspendovanoj fazi (*Faludi i sar., 2015*). U Kanadi, Finskoj i Nemačkoj su detektovani i u vodi za piće (*WHO, 2017*). PCP je bio prisutan u 20% ispitanih uzoraka vode za piće u Kanadi, dok su ostala najčešće identifikovana jedinjenja bila 4-CP, 2,4-DCP i 2,4,6-TCP (*Czaplicka, 2004*).

2.5.2. Osobine hlorovanih fenola

Hlorovani fenoli su aromatična organska jedinjenja koja se sastoje iz benzenovog prstena, hidroksilne grupe i jednog do pet atoma hlora. Na

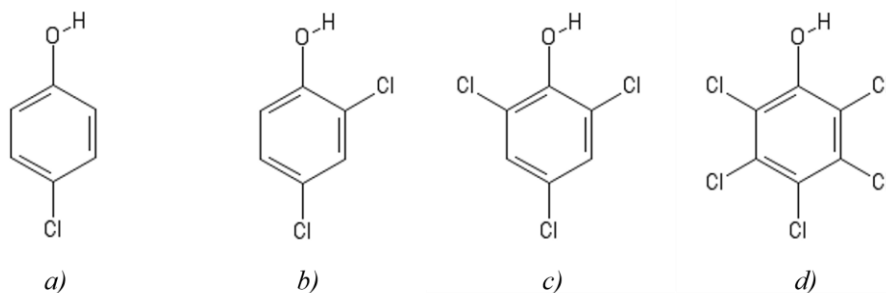
sobnoj temperaturi su svi hlorovani fenoli u čvrstom agregatnom stanju, osim 2-CP koji je tečan. Tačke ključanja se kreću od 33-191 °C (*Ge i sar., 2017; Czaplicka, 2004*). U tabeli 2.2 su date fizičko-hemijske karakteristike 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP koji su ispitivani u ovom radu, dok su njihove strukture prikazane na slici 2.2.

Tabela 2.2. Fizičko-hemijske osobine ispitanih hlorovanih fenola (*Olaniran i Igbinsosa, 2011; Li i sar., 2012*)

Jedinjenje	M_w	$\log K_{ow}$	S_w	pK_a	A_i	B_i	S_i	p
4-CP	129	2,40	27,1	8,85	0,670	0,230	0,720	0,230
2,4-DCP	163	3,20	4,50	7,68	0,780	0,190	0,840	0,140
2,4,6-TCP	197	3,69	0,800	7,42	0,820	0,080	1,01	0,030
PCP	266	5,01	0,014	4,74	0,970	0,000	0,880	0,0002

M_w (g/mol) - molarna masa, $\log K_{ow}$ - koeficijent raspodele n-oktanol/voda, S_w (g/l) - rastvorljivost u vodi, pK_a - konstanta disocijacije, A_i - elektron-akceptorski karakter molekula, B_i - elektron-donorski karakter molekula, S_i - polarizabilnost molekula, p (mmHg) - napon pare.

Generalno, rastvorljivost hlorovanih fenola u vodi je niska, dok se u organskim rastvaračima dobro rastvaraju. Rastvorljivost u vodi opada sa povećanjem broja atoma hlora u molekulu. Slabo su kiseli i grade soli zemnoalkalnih metala (natrijuma i kalijuma) čija je rastvorljivost u vodi i do četiri reda veličine veća od rastvorljivosti hlorovanog fenola od koga su nastale (*Ivanciuc i sar., 2006*).



Slika 2.2. Prikaz strukture a) 4-CP, b) 2,4-DCP, c) 2,4,6-TCP i d) PCP

Sudbina i transport hemijskih komponenti u prirodnom okruženju zavisi od brojnih faktora, između ostalog kiselosti i polarnosti jedinjenja koje se iskazuju preko konstante disocijacije, pK_a i koeficijenta raspodele između n -oktanola i vode, $\log K_{OW}$. Konstanta disocijacije zavisi od strukture molekula, a pre svega broja atoma hlora. Sa povećanjem broja atoma hlora u molekulu, opada pK_a vrednost, a u zavisnosti od nje, menja se stepen disocijacije pri datim uslovima sredine, te će na posmatranoj pH vrednosti hlorovani fenoli biti u različitoj meri disosovani i stupaće u različite interakcije sa drugim komponentama sistema. Hidrofobnost molekula i $\log K_{OW}$ vrednost se povećavaju sa porastom broja atoma hlora, što ukazuje na sklonost jedinjenja sa većim brojem supstituisanih atoma hlora da se bioakumuliraju (Czaplicka, 2004; Ge i sar., 2017).

Polarizabilnost molekula je takođe pod uticajem broja supstituisanih atoma hlora, s obzirom na to da hlor u molekulu privlači elektrone iz aromatičnog prstena. Sa povećanjem broja atoma hlora, elektronska gustina u aromatičnom prstenu se smanjuje i π -sistem postaje dobar elektron-akceptor. Nasuprot tome, hlorovani fenoli sa jednim vezanim atomom hlora imaju najveću elektronsku gustinu. Shodno tome, elektron-akceptorski karakter molekula (A_i) raste, a elektron-donorski karakter (B_i) opada sa porastom broja atoma hlora. U zavisnosti od toga da li je π -sistem u molekulu elektron-donor ili elektron-akceptor, hlorovani fenoli će stupati u elektrostatičke interakcije sa elektron-bogatim ili elektron-siromašnim komponentama u svom okruženju (Qin i sar., 2012).

U životnoj sredini, hlorovani fenoli podležu nizu fizičkih, hemijskih i bioloških transformacija. Sorpcija, isparavanje, degradacija i izluživanje su glavni procesi koji određuju njihovo ponašanje u okolini (Ivanciuc i sar., 2006). Jedan od najznačajnijih faktora koji utiče na sudbinu i transport hlorovanih fenola je pH vrednost vode, zemljišta i sedimenata. Sa povećanjem pH vrednosti, raste stepen jonizacije, odnosno udeo jonskog oblika jedinjenja u rastvoru. Fizičko-hemijske osobine hlorovanih fenola, kao što su rastvorljivost u vodi, Henrijeva konstanta, polarnost, isparljivost, stepen fotolize, određuju raspodelu i transporta kroz medijume životne sredine. Značajni parametri koji uslovljavaju ove procese su sadržaj organskih materija i gline u zemljištu, sedimentu i vodi, jer se hlorovani fenoli prevashodno sorbuju na ove konstituente čvrstih medijuma (Ivanciuc i

sar., 2006; Czaplicka, 2004). S obzirom na to da sa porastom broja supstituisanih atoma hlora u molekulu opada rastvorljivost u vodi i napon pare i povećava se hidrofobnost, hlorovani fenoli sa većim brojem atoma hlora imaju veću tendenciju da se raspodele u čvrste medijume životne sredine (zemljišta i sedimente) i masno tkivo živih organizama (*Olaniran i Igbinsosa, 2011; Ivanciuc i sar., 2006*).

2.5.2.1. Toksičnost hlorovanih fenola

Kada se nađu u životnoj sredini, hlorovani fenoli mogu podleći procesu bioakumulacije i biokoncentracije u ćelijama i tkivima živih organizama. Jedinjenja iz ove grupe, kao i njihovi metaboliti ispoljavaju toksično dejstvo na brojne organizme i predstavljaju opasnost po zdravlje. Mogući putevi izloženosti za ljude uključuju inhalaciju, ingestiju i kontakt preko kože ili očiju. Toksični efekat zavisi od doze i trajanja izloženosti i interakcije sa drugim prisutnim hemikalijama. Toksični nivoi hlorovanih fenola su detektovani širom sveta u različitim medijumima životne sredine: površinskim vodama, sedimentima, atmosferi, akvatičnim organizmima i hrani (*Olaniran i Igbinsosa, 2011; Czaplicka, 2004*).

Američka agencija za zaštitu životne sredine (eng. US Environmental Protection Agency, USEPA) je klasifikovala hlorovane fenole kao prioritetne polutante na osnovu njihove postojanosti u životnoj sredini, slabe biološke razgradljivosti, čak i pri koncentracijama u tragovima, kao i karcinogenog i mutagenog efekta. Međunarodna agencija za istraživanje kancera (The International Agency for Research on Cancer) kategoriše hlorovane fenole kao grupu 2B karcinogena, tj. kao moguće karcinogene. Američka agencija za registar toksičnih supstanci i bolesti (U. S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry) je takođe stavila hlorovane fenole na listu hazardnih supstanci (*Garba i sar., 2019*).

Toksičnost hlorovanih fenola generalno raste sa povećanjem broja atoma hlora u molekulu. Na primer, Buccafusco i saradnici (*1981*) su odredili LC₅₀ vrednosti (letalna koncentracija, koncentracija hemikalije koja izaziva smrt 50% ispitivane populacije) za 96 h kod ribe za 2-CP, 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,5-TCP, 2,4,6-TCP, 2,3,5,6-TeCP i 2,3,4,6-TeCP i one iznose 6600, 3800,

2000, 450, 320, 170 i 140 $\mu\text{g/l}$, redom. Ova pojava se povezuje sa povećanjem hidrofobnosti, odnosno lipofilnosti hlorovanih fenola sa povećanjem broja supstituisanih atoma hlora. Hidrofobnost utiče na mogućnost njihovog rastvaranja u ćelijama, i posledično na mogućnost interakcije sa ćelijskim i tkivnim strukturama (*Michalowicz i Duda, 2007*).

Toksičnost je takođe uslovljena položajem atoma hlora u benzenovom prstenu. Hlorovani fenoli koji imaju atome hlora supstituisane u meta i para položajima u odnosu na hidroksilnu grupu su toksičnija od jedinjenja koja imaju hlor vezan u orto položaju. Zapaženo je da su jedinjenja sa hlorom vezanim na poziciji 2- manje toksična jedinjenja u kojima je hlor supstituisan na pozicijama 3-, 4- i 5-. Ova zakonitost je verovatno uzrok što 3,4,5-TCP ima veću toksičnost od drugih jedinjenja iz ove grupe. Smanjenje toksičnosti se uočava simultanim prisustvom atoma hlora supstituisanih na pozicijama 2- i 6- ili samo na poziciji 2-. Ovo je potvrđeno poređenjem toksičnosti 2,6-DCP i 3,5-DCP, gde je pokazano da jedinjenje sa hlorom supstituisanim u orto položajima ima manju toksičnost od jedinjenja u kome je hlor vezan u meta položajima. Na osnovu ovih saznanja moglo bi se pretpostaviti da će PCP imati najveću toksičnost od svih hlorovanih fenola. Međutim, dokazano je da je PCP manje toksičan od 3,4,5-TCP, što je pripisano snižavanju toksičnog dejstva PCP usled postojanja dva atoma hlora vezanih u orto položaju (*Czaplicka, 2004; Ramos i sar., 2021; Ge i sar., 2017*).

2.5.3. Zakonska regulativa

Usled visoke toksičnosti, karcinogenosti i slabe biorazgradljivosti, hlorovani fenoli se smatraju prioriternim i hazardnim supstancama (*Zhou i sar., 2014; Garba i sar., 2019; Anisuzzaman i sar., 2016; Ge i sar., 2017; Madannejad i sar., 2018*), a PCP se nalazi na listi prioriternih supstanci Okvirne Direktive o vodama (2000/60/EC). Direktivom Evropske Unije 2013/39/EU (2013) definisani su standardi kvaliteta za površinske vode za PCP, tačnije srednja godišnja koncentracija (PGK) i maksimalna dozvoljena koncentracija (MDK) koje iznose 0,4 $\mu\text{g/l}$ i 1 $\mu\text{g/l}$, redom. U Srbiji su, Uredbom o граниčnim vrednostima prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje ("*Sl. glasnik RS*",

br. 24/2014), takođe propisani standardi kvaliteta za površinske vode i to PGK koja iznosi 0,4 mg/l i MDK koja iznosi 1 mg/l.

Kada su prisutni u vodi za piće, hlorovani fenoli mogu izazvati neprijatan ukus i miris vode, čak i pri niskim koncentracijama. Prag detekcije ukusa za 2-CP, 2,4-CP i 2,4,6-TCP iznose 0,1 µg/l, 0,3 µg/l i 2 µg/l, redom, dok je prag detekcije mirisa za ova jedinjenja 10 µg/l, 40 µg/l i 300 µg/l, redom. Pored neprijatnog ukusa i mirisa u vodi za piće, ova jedinjenja ispoljavaju negativan efekat na biološke procese stvarajući probleme u sistemu vodosnabdevanja (WHO, 2017; Madannejad i sar., 2018).

S obzirom na to da su u Kanadi, Nemačkoj i Finskoj hlorovani fenoli detektovani u vodi za piće, Svetska zdravstvena organizacija (eng. World Health Organization, WHO) je predložila smernice za dozvoljene koncentracije 2,4,6-TCP i PCP u vodi koje iznose 200 µg/l i 9 µg/l, redom (WHO, 2017). U Srbiji je Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće ("Sl. glasnik RS", br. 28/2019) propisana dozvoljena koncentracija u vodi za piće za PCP koja iznosi 0,1 µg/l i za 2,4,6-TCP koja iznosi 20 µg/l. Pojava toksičnih supstanci kao što su hlorovani fenoli u vodi za piće, ukazuje na potrebu i značaj istraživanja mogućnosti uklanjanja ovih jedinjenja tokom procesa obalske filtracije u cilju zaštite podzemnih izvorišta od kontaminacije.

3. Eksperimentalni deo

U okviru doktorske disertacije ispitana je sorpcija i transport četiri hlorovana fenola (4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP) na aluvijalnom nanosu Dunava. Eksperimentalni deo doktorske disertacije obuhvatio je četiri faze: karakterizaciju sorbenata, ispitivanje kinetike sorpcije, ispitivanje sorpcije u ravnotežnim uslovima i ispitivanje sorpcije u neravnotežnim uslovima.

Za ispitivanje sorpcije hlorovanih fenola u procesu obalske filtracije, kao prirodni geosorbent izabran je aluvijalni nanos Dunava sa područja izvorišta "Petrovaradinska ada". Dodatno, kako bi se ispitala mogućnost poboljšanja zadržavanja hlorovanih fenola u aluvijalnom nanosu Dunava, odnosno usporio proboj istih do izvorišta podzemnih voda dodatkom ugljeničnog materijala, kao sorbent je odabran komercijalni biouglj proizvođača Basna d.o.o. (Čačak, Srbija). Metode korišćene za karakterizaciju ovih materijala biće date u sledećim poglavljima. Karakterizacija aluvijalnog nanosa i biougla odrađena je u cilju povezivanja fizičko-hemijskih osobina sorbenata sa njihovim sorpcionim kapacitetom i potencijalom za zadržavanje hlorovanih fenola tokom procesa obalske filtracije.

Ispitivanje sorpcione kinetike i sorpcije u ravnotežnim uslovima sprovedeno je putem šaržnih testova. Cilj ovih eksperimenata bio je uvid u mehanizme vezivanja hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu i biouglju, kao i procena uticaja različitih faktora (pH vrednosti, matriksa, ugljeničnog dodatka) na sorpciju. Šaržni eksperimenti su izvedeni sa prirodnim geosorbentima (slojevima vertikalnog profila aluvijalnog nanosa Dunava) i biougljem u dva matriksa (sintetičkom i prirodnom) i na tri pH vrednosti (4, 7 i 10 za sorpciju na aluvijalnom nanosu i 4, 7 i 12 za sorpciju na biouglju).

Na kraju, urađeni su kolonski testovi kojima je simuliran proces obalske filtracije kako bi se dobili realniji rezultati, odnosno parametri sorpcije i transporta reprezentativni za realne uslove u okolini. Ispitan je transport kroz slojeve aluvijalnog nanosa Dunava u sintetičkom i prirodnom matriksu i transport kroz aluvijalni nanos obogaćen biougljem. Poznavanje ponašanja organskih jedinjenja prilikom transporta kroz aluvijalni nanos je značajno zbog infiltracije vode Dunava u podzemlje i mogućnosti dospevanja

polutanata do vode reni-bunara koji se koriste za vodosnabdevanje grada Novog Sada.

3.1. Karakterizacija sorbenata

3.1.1. Uzorkovanje i karakterizacija aluvijalnog nanosa Dunava

3.1.1.1. Lokalitet i metoda uzorkovanja aluvijalnog nanosa

Prema opisu iz Generalnog plana grada Novog Sada do 2021. godine ("Sl. list Grada Novog Sada", br. 39/2006), izvorište "Petrovaradinska ada" nalazi se u Petrovaradinu u dužini od 2.500 m i zauzima inundacionu površinu u priobalju područja u koritu velikih voda Dunava. Područje izvorišta zauzima prostor od drumsko-železničkog mosta do ušća Rokovog potoka. To je neizgrađeno zemljište pod šumom eksploatacionog karaktera. Namene obodnih površina Petrovaradinske ade su: pojas železničke pruge Novi Sad - Beograd, Tvrđava sa zaštitnim zelenilom, zone stambene izgradnje - radna zona "Istok", zaštitno zelenilo i vodena površina Dunava. Izvorište sa planiranom preradom "Petrovaradinska ada" u Petrovaradinu drugo je izvorište po kapacitetu i predstavlja veoma važan deo sistema vodosnabdevanja Novog Sada. Kaptažno područje "Petrovaradinska ada" u Petrovaradinu ima neposrednu zonu zaštite od 100 m, duž linije bunara. Uža zona zaštite obuhvata pojas širine 540 m, dok šira zona zaštite, odnosno područje osmatranja zauzima pojas širine 1.000 m. Podzemne vode na ovom prostoru pod direktnim su uticajem vodostaja Dunava. Dunavske vode plave terene sa slojem vode i do 4 m, u depresijama do 7 m. Uzorci aluvijalnog nanosa Dunava uzeti su u ravni sa reni-bunarom na koordinatama 45°26'1.437"N, 19°86'6.364"E (slika 3.1.).

Uzorkovanje je izvedeno prema metodi ISO 10381 (1-6) i ISO 18512:2007. Za uzorkovanje je korišćen komplet za udarno bušenje za heterogena zemljišta proizvođača Eijkelkamp Agrisearch Equipment (Giesbeek, Holandija). Uzorkovanje je izvršeno na sledeći način: uzeta je vertikalna

kolona/profil aluvijalnog nanosa sa dubine 0-260 cm. Prvi, gornji sloj aluvijalnog nanosa dubine od 0-50 cm je odbačen jer je procenjeno da su karakteristike površinskog sloja podložne značajnim promenama zbog izloženosti spoljašnjim faktorima, te da se ovaj sloj ne može smatrati reprezentativnim uzorkom. Preostali vertikalni profil (50-260 cm) je podeljen u slojeve debljine 20-30 cm. Na ovaj način dobijeno je devet slojeva aluvijalnog nanosa čije su dubine date u tabeli 3.1. Uzorkovanje je izvršeno u dva perioda: april 2016. godine (uzorci obeleženi sa I) i januar 2019. godine (uzorci obeleženi sa II). Karakterizacija je izvršena za sve slojeve u oba perioda uzorkovanja, a rezultati će biti prikazani kao posebne vrednosti dobijene za prvi i drugi period sa relativnom standardnom devijacijom (RSD).



Slika 3.1. Lokalitet uzorkovanja aluvijalnog nanosa Dunava

(preuzeto sa <https://www.google.com/maps>)

Tabela 3.1. Dubina uzorkovanja pojedinih slojeva aluvijalnog nanosa Dunava

Sloj	Dubina (cm)
1	50-70
2	70-90
3	90-110
4	110-130
5	130-150
6	150-170
7	170-200
8	200-230
9	230-260

3.1.1.2. Karakterizacija aluvijalnog nanosa

Karakterizacija aluvijalnog nanosa Dunava podrazumevala je određivanje sadržaja vlage i organske materije (OM), granulometrijskog sastava, hidrauličke provodljivosti odnosno koeficijenta filtracije (K), gustine, kapaciteta katjonske izmene (CEC, eng. Cation Exchange Capacity), sadržaja ukupnog organskog ugljenika (TOC, eng. Total Organic Carbon), specifične površine (SP) i dijametra i zapremine pora (ZP), tačke nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) i elementarne analize.

Sadržaj vlage određen je gravimetrijski, sušenjem oko 5 g homogenizovanog uzorka na 105 °C do konstantne mase i računanjem sadržaja vlage iz razlike masa pre i nakon sušenja.

Granulometrijski sastav, odnosno raspodela čestica prema veličini u aluvijalnom nanosu, određen je prema metodi ISO 11277:2009. Ova metoda podrazumeva primenu mokrog sejanja primenom sita (Sieve Shaker mod. PR. 09, CISA) za određivanje sadržaja pojedinih frakcija krupnijih od 0,063 mm, nakon koje se primenjuje pipet metoda za određivanje sadržaja frakcija manjih od 0,063 mm. Uzorci su za analizu pripremljeni suspendovanjem sa natrijum-pirofosfatom po Tunu (Thun), a teksturna klasa određena je na osnovu klasifikacije po Tomerapu (Tommerup).

Hidraulička provodljivost određena je prema EPA metodi 9100 (*USEPA, 1986b*) merenjem zapremine vode koja je za 4 sata, pod dejstvom gravitacije, propuštena kroz kolonu poznatih dimenzija ispunjenu uzorkom aluvijalnog nanosa iznad koje je održavana konstantna visina vodenog stuba. Koeficijent filtracije se računa na osnovu jednačine:

$$K = \frac{V \cdot l}{h \cdot a \cdot t} \quad 3.1$$

gde su:

K - koeficijent filtracije (cm/s),

V - ukupna zapremina procedene vode (cm³) u vremenu t (s),

l - visina uzorka sedimenta u koloni (cm),

h - visina vodenog stuba (cm), a

a - površina poprečnog preseka kolone (cm²).

Specifična težina (gustina) aluvijalnog nanosa određena je gravimetrijski pomoću piknometra sledećim postupkom: prethodno izmereni prazni piknometar (m_1) zapremine 25 cm³ napunjen je vodom i zatvoren da bi se istisnuo višak vode, a zatim je ponovo izmerena masa (m_2). Piknometar je ispražnjen, osušen i ohlađen, nakon čega je u njega odmereno 10 g potpuno suvog sedimenta i izmerena je masa piknometra sa uzorkom (m_3). Zatim je piknometar dopunjen vodom uz povremeno treskanje kako bi se istisnuo vazduh iz pora i one napunile vodom. Izmerena je masa piknometra sa zemljom i vodom (m_4), nakon čega je specifična težina (gustina) sedimenta određena na osnovu jednačine:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3 + m_2 - m_1} \cdot \rho_{H_2O} \quad 3.2$$

CEC je određen prema EPA metodi 9080 (*USEPA, 1986a*) koja uključuje prosejavanje uzorka kroz sito promera 2 mm i saturaciju mesta za vezivanje katjona amonijum jonom. Uzorak se zatim ispira hlorovodoničnom kiselinom, a koncentracija amonijum jona se određuje spektrofotometrijski.

Sadržaj OM u aluvijalnom nanosu je određen gravimetrijski prema metodi SRPS EN 12879:2007, žarenjem suvog uzorka u peći za žarenje na 550 °C do konstantne mase i računanjem sadržaja OM iz razlike masa pre i posle žarenja.

TOC je određen primenom TOC analizatora (liquiTOCII, Elementar, Germany) prema metodi ISO 10694:1995, nakon tretiranja aluvijalnog nanosa Dunava koncentrovanom hlorovodoničnom kiselinom kako bi se uklonio neorganski ugljenik.

SP i ZP određene su primenom adsorpciono-desorpcione analize na analizatoru za karakterizaciju poroznih i praškastih materijala (AutosorbTM iQ, Quantochrome Instruments, USA). Uzorak je, pre analize, osušen i degasiran na 105 °C tokom 2 h u cilju potpunog uklanjanja adsorbovanih gasova i vode sa površine materijala. Analiza specifične površine i veličine pora izvršena je primenom adsorpcije azota na 77 K. SP je izračunata pomoću N₂-adsorpcione izoterme, upotrebom multi-point BET metode. Zapremina mezopora je određena primenom desorpcionih izotermi BJH (Barrett-Joyner-Halenda) modela. Zapremina mikropora je izračunata upotrebom metode t-testa.

Tačka nultog naelektrisanja je određena metodom dodatka soli (*Shah et al., 2015*), pripremom serije suspenzija aluvijalnog nanosa u 0,1 M NaNO₃ u kojima je podešena pH vrednost u opsegu 4-13. Konstruisan je grafik zavisnosti promene pH vrednosti (Δ pH) za 24 h i inicijalne pH vrednosti uzorka. pH_{TNN} je određena kao inicijalna pH vrednost pri kojoj je Δ pH jednako 0.

Elementarnom analizom, primenom Vario EL III CHNS analizatora, određen je sadržaj ugljenika, vodonika, azota i sumpora. Sadržaj kiseonika je određen računski oduzimanjem sadržaja C, H, N, S i ostatka žarenjem od 100%. Dobijeni rezultati elementarne analize su zatim korišćeni kako bi se izračunali atomski odnosi H/C i O/C prema sledećim formulama:

$$H/C = \frac{\%H/1,0079}{\%C/12,0110} \quad 3.3$$

$$O/C = \frac{\%O/15,9994}{\%C/12,0110} \quad 3.4$$

3.1.2. Karakterizacija biouglja

Biouglj korišćen u radu je komercijalno dostupan proizvod kompanije Basna d.o.o. iz Čačka. U tabeli 3.2 dati su parametri sadržani u sertifikatu o izvršenoj fizičko-hemijskoj karakterizaciji, a koji su korišćeni u radu, kao i metode kojim su ovi parametri određeni.

Tabela 3.2 *Parametri i metode fizičko-hemijske karakterizacije korišćenog biouglja*

Parametar	Metoda	Jedinica
Specifična površina (BET)	DIN 66137/DIN ISO 9277	m ² /g
Gustina	DIN 66137/DIN ISO 9277	g/cm ³
Vlaga	DIN 51718:2002-06	%(m/m)
Ostatak žarenjem (550°C)	DIN 51719:1997-07	%(m/m)
C (ukupni)	DIN 51732:2014-07	%(m/m)
C (neorganski)	DIN 51726:2004-06	%(m/m)
C (organski)	izračunato	%(m/m)
H	DIN 51732:2014-07	%(m/m)
N (ukupni)	DIN 51732:2014-07	%(m/m)
S (ukupni)	DIN 51724-3:2012-07	%(m/m)
O	DIN 51733:2016-04	%(m/m)
H/C _{org} (molarni odnos)	izračunato	/
O/C _{org} (molarni odnos)	izračunato	/
pH (u CaCl ₂)	DIN ISO 10390:2005-12	/

Pored parametara iz sertifikata, karakterizacija biouglja je obuhvatila i određivanje pH_{TNN} (prema proceduri opisanoj u prethodnom poglavlju) i

karakterizaciju površinskih funkcionalnih grupa primenom infracrvene spektrofotometrije sa Furijeovom transformacijom (FTIR Nexus 670, Thermo Nicolet, SAD).

3.2. Ispitivanje sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava i biouglju

Ispitana je sorpcija četiri jedinjenja iz grupe hlorovanih fenola (4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP) na aluvijalnom nanosu Dunava i biouglju. Ispitivanje sorpcije sprovedeno je kroz tri seta eksperimenata: (1) šaržni eksperimenti za ispitivanje kinetike procesa (kinetika sorpcije hlorovanih fenola (a) na aluvijalnom nanosu Dunava u sintetičkom vodenom matriksu na tri pH vrednosti i u prirodnom matriksu (vodi Dunava) na prirodnoj pH vrednosti i (b) na biouglju na tri pH vrednosti), (2) šaržni eksperimenti za ispitivanje sorpcije u ravnotežnim uslovima (sorpcione izoterme hlorovanih fenola (a) na aluvijalnom nanosu Dunava u sintetičkom matriksu na tri pH vrednosti i prirodnom matriksu na jednoj pH vrednosti i (b) na biouglju na tri pH vrednosti) i (3) kolonski eksperimenti za ispitivanje sorpcije u neravnotežnim uslovima (transport kroz aluvijalni nanos Dunava u sintetičkom i prirodnom vodenom matriksu i transport kroz aluvijalni nanos Dunava obogaćen biougljem). Svi eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperature 20 ± 2 °C.

Kako bi se bolje razumeli mehanizmi sorpcije različitih oblika hlorovanih fenola u rastvoru, vrednosti pH na kojima su izvođeni šaržni eksperimenti odabrane su tako da niža pH vrednost bude ispod pK_a vrednosti svih ispitivanih hlorovanih fenola (pH=4), a viša pH vrednost da bude iznad pH_{TNN} sorbenata (pH=10 za aluvijalni nanos i pH=12 za biouglj). Treća ispitivana pH vrednost bila je pH vrednost vodenog matriksa bez podešavanja i iznosila je $7 \pm 0,28$ u svim šaržnim testovima (kako za ispitivanje kinetike, tako i za ispitivanje sorpcije u ravnotežnim uslovima). Ovako širok opseg pH vrednosti pokriva eksperimentalne uslove pri kojima su sva četiri jedinjenja predominantno u molekulskom obliku (pH 4) i predominantno u jonskom obliku (pH 10 i 12), s obzirom da na pH vrednosti bez korekcije udeo molekulskog i jonskog oblika značajno varira u

zavisnosti od jedinjenja. Dodatno, ovakvi eksperimentalni uslovi omogućili su praćenje sorpcije kada je površina sorbenta pozitivno (pH 4 i 7) odnosno negativno naelektrisana (pH 10 i 12). Razlog što je gornja vrednost u ispitivanom opsegu pH vrednosti veća za sorpciju na biouglju u odnosu na sorpciju na aluvijalnom nanosu je upravo ispunjenje kriterijuma da se jedna serija ispitivanja radi pri uslovima kada je površina sorbenta prevashodno negativno naelektrisana ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{TNN}}$), što je u slučaju biouglja bila pH vrednost veća od 10,8.

U eksperimentima su korišćeni analitički standardi pojedinačnih hlorovanih fenola, tiouree i natrijum azida proizvođača SUPELCO i organski rastvarači (heksan i metanol) čistoće za analizu ostataka organskih jedinjenja proizvođača J. T. Baker. Sve ostale hemikalije bile su čistoće p.a. - kalijum karbonat (Merck), natrijum hlorid (Lachner), acetanhidrid (Lachner), kalcijum hlorid (Lachner).

Pripremljen je osnovni rastvor smeše hlorovanih fenola u metanolu koncentracije pojedinačnih jedinjenja oko 2000 $\mu\text{g/ml}$ koji je zatim korišćen za pripremu serije radnih rastvora i obogaćivanje uzoraka. Udeo metanola u svim obogaćenim uzorcima vode bio je manji od 0,1%. Sintetički matriks je pripremljen dodatkom kalcijum hlorida i natrijum azida u dejonizovanu vodu u koncentraciji 0,01 M CaCl_2 i 100 mg/l NaN_3 za šaržne testove i 400 g/l NaN_3 za kolonske testove. Dodatno, NaN_3 je u istim koncentracijama dodavan i u eksperimentima sa prirodnim matriksom, odnosno vodom Dunava. Dodatkom NaN_3 koji deluje kao biocid, isključen je uticaj biodegradacije na uklanjanje hlorovanih fenola iz rastvora, kako bi se kroz eksperimente mogao posmatrati sam proces sorpcije.

3.2.1. Ispitivanje kinetike sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava i biouglju

Pre postavljanja šaržnih eksperimenata, odrađena su preliminarna ispitivanja kako bi se odredio optimalan odnos mase sorbenta i zapremine rastvora za svaki set eksperimentalnih uslova pri kojem je sorpcija hlorovanih fenola bila u opsegu 10-90%. Odnosi čvrsta/tečna faza prikazani su u tabeli 3.2. Svi

šaržni eksperimenti su rađeni u uzorcima zapremine 50 ml, a masa sorbenta je varirala od 0,25 g do 5 g za aluvijalni nanos i 3 mg za biouglj.

Tabela 3.3 *Odnos mase sorbenta (g) i zapremine rastvora (ml) u šaržnim eksperimentima*

Eksperiment	Sloj aluvijalnog nanosa								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
DI - pH 4	1:50	0,25:50	0,5:50	0,5:50	0,25:50	0,5:50	0,25:50	1:50	0,5:50
DI - pH 7	1:50	1:50	1:50	0,5:50	0,25:50	0,5:50	1:50	1:50	0,5:50
DI - pH 10	2:50	2:50	2:50	0,5:50	0,25:50	0,5:50	1:50	2:50	0,5:50
Dunav	5:50	5:50	5:50	5:50	5:50	2:50	2:50	5:50	2:50
Biouglj	pH 4			pH 7			pH 12		
	0,003:50			0,003:50			0,003:50		

DI - dejonizovana voda

U cilju dobijanja uvida u moguće mehanizme sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava i biouglju, izvedeni su šaržni eksperimenti putem kojih je ispitana kinetika sorpcionog procesa. Dodatno, rezultati ispitivanja kinetike su bili neophodni kako bi se odredilo vreme potrebno da se uspostavi sorpciono-desorpciona ravnoteža koje je zatim korišćeno u daljim ispitivanjima sorpcije u ravnotežnim uslovima. Kinetika je ispitana za četiri jedinjenja (4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP), sa dva sorbenta (aluvijalni nanos Dunava i biouglj), u dva matriksa (prirodni i sintetički) i na tri pH vrednosti.

Za devet slojeva aluvijalnog nanosa postavljene su po četiri serije uzoraka za ispitivanje kinetike: tri serije sa sintetičkim matriksom i jedna serija sa prirodnim matriksom. Od toga, u uzorcima sa prirodnim matriksom, kao i u po jednoj seriji sa sintetičkim matriksom nije podešavana pH vrednost, kako bi se ispitao proces sorpcije u uslovima što približnijim realnim uslovima sredine. U preostale dve serije sa sintetičkim matriksom za sve slojeve aluvijalnog nanosa, pH vrednost je podešena na $4\pm 0,2$ i $10\pm 0,2$. U slučaju sorpcije na biouglju, postavljene su tri serije uzoraka u sintetičkom matriksu, od kojih je u jednoj pH vrednost ostavljena bez podešavanja, dok je u preostale dve serije ovaj parametar podešen na $4\pm 0,2$ i $12\pm 0,2$.

Postupak pripreme uzoraka bio je sledeći: u staklene vijale od 60 ml odmerena je određena masa sorbenta (aluvijalnog nanosa ili biouglja), a zatim je dodato 50 ml uzorka vode (sintetičkog ili prirodnog matriksa)

prethodno obogaćenog smešom hlorovanih fenola u koncentraciji oko 200 µg/l svakog jedinjenja. U zavisnosti od serije uzorka i matriksa, izmerene su ili podešene pH vrednosti kako je prethodno opisano. Uzorci su zatim zatvoreni čepovima sa teflonskom septom i postavljeni na horizontalnu mešalicu pri brzini mešanja 180 obrtaja/min. Vreme kontakta (mešanja) variralo je od 30 min do 48 h. Nakon mešanja, u uzorcima su razdvojene čvrsta i tečna faza. U slučaju sorpcije na aluvijalnom nanosu, odvajanje faza je vršeno centrifugiranjem na 15000 obrtaja/min u trajanju od 15 min i odvajanjem bistrog supernatanta, dok je biouglj od tečne faze odvojen membranskom filtracijom. Odvojena tečna faza je zatim pripremljena za GC analizu.

Kako bi se izbegao uticaj grešaka u toku same analize, kao i eventualni gubici usled drugih procesa osim sorpcije (npr. adsorpcija na zidovima sudova, isparavanje), sa svakom serijom uzoraka je postavljen i kontrolni uzorak koncentracije pojedinačnih analita 200 µg/l bez dodatka sorbenta koji je zatim podvrgnut istoj proceduri kao i uzorci sa sorbentima, sa vremenom mešanja 48 h. Rezultati dobijeni za kontrolne uzorke su korišćeni kao početne koncentracije za odgovarajuće serije uzoraka.

3.2.2. Ispitivanje sorpcije u ravnotežnim uslovima

Dalje ispitivanje podrazumevalo je sorpciju u ravnotežnim uslovima postavljanjem sorpcionih izoterma. Kao i prilikom ispitivanja kinetike, sorpcija u ravnotežnim uslovima je ispitana na devet slojeva aluvijalnog nanosa u sintetičkom i prirodnom matriksu, kao i na biouglju (u sintetičkom matriksu). U serijama uzoraka sa prirodnim matriksom nije podešavana pH vrednost rastvora. U slučaju sintetičkog matriksa, za svaki sorbent je postavljena po jedna serija bez podešavanja pH vrednosti i po dve serije u kojima je pH vrednost podešena na $4\pm 0,2$ i $10\pm 0,2$ za sorpciju na slojevima aluvijalnog nanosa i na $4\pm 0,2$ i $12\pm 0,2$ za sorpciju na biouglju. Vreme kontakta između čvrste i tečne faze pri ispitivanju sorpcije u ravnotežnim uslovima bilo je 48 h, kako se prethodnim ispitivanjem pokazalo da je ovo vreme dovoljno da se uspostavi sorpciono-desorpciona ravnoteža pod svim eksperimentalnim uslovima.

Uzorci za sorpcione izoterme pripremljeni su prema sledećoj proceduri: u staklene vijale od 60 ml odmerena je određena masa sorbenta (aluvijalnog nanosa ili biouglja) tako da se nakon dodatka rastvora dobiju odnosi mase čvrste faze i zapremine tečne faze date u tabeli 3.3. Nakon toga, u vijale je dodato po 50 ml pripremljenog matriksa (sintetičkog ili prirodnog matriksa bez hlorovanih fenola). Svaka serija sastojala se iz sedam uzoraka u koje su zatim dodate različite zapremine radnih rastvora hlorovanih fenola kako bi se u svakoj seriji dobile početne koncentracije pojedinačnih jedinjenja u opsegu 50-1000 µg/l. U obogaćenim uzorcima su zatim izmerene ili podešene pH vrednosti kako je prethodno opisano. Uzorci su zatvoreni i postavljeni na horizontalnu mešalicu na mešanje brzinom 180 obrtaja/min. Nakon 48 h, u uzorcima su razdvojene čvrsta i tečna faza (centrifugiranjem za uzorke sa aluvijalnom nanosom ili membranskom filtracijom za uzorke sa biougljem). Bistri supernatant ili filtrat su zatim pripremljeni za GC analizu.

Kako bi se izbegao uticaj grešaka u toku same analize, kao i eventualni gubici usled drugih procesa osim sorpcije (npr. adsorpcija na zidovima sudova, isparavanje), postavljene su serije kontrolnih uzoraka (istih početnih koncentracija) bez dodatka sorbenta koje su podvrgnute istoj proceduri kao i uzorci sa sorbentima. Serije kontrolnih uzoraka su pripremljene za svaki matriks i sve ispitivane pH vrednosti, a dobijeni rezultati su korišćeni kao početne koncentracije za odgovarajuće serije uzoraka.

3.2.3. Ispitivanje sorpcije u neravnotežnim uslovima

Ispitivanje sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u neravnotežnim uslovima imao je za cilj da simulira proces obalske filtracije u laboratorijskim uslovima kako bi se stekao uvid u ponašanje ovih jedinjenja tokom transporta kroz porozni materijal akvifera. Ovaj deo eksperimenta obuhvatio je tri faze: (1) ispitivanje transporta hlorovanih fenola kroz devet slojeva aluvijalnog nanosa; (2) ispitivanje uticaja matriksa na transport hlorovanih fenola kroz odabrane slojeve aluvijalnog nanosa u prirodnom matriksu - vodi Dunava; (3) ispitivanje uticaja dodatka biouglja u odabrane slojeve aluvijalnog nanosa na transport hlorovanih fenola.

Kolonski testovi su izvedeni u kolonama od nerđajućeg čelika dužine 20 cm i prečnika 4 cm. Detaljnije karakteristike kolone date su u tabeli 3.4. U tabeli su dati i opsezi karakteristika pakovane kolone koji su obuhvaćeni eksperimentima.

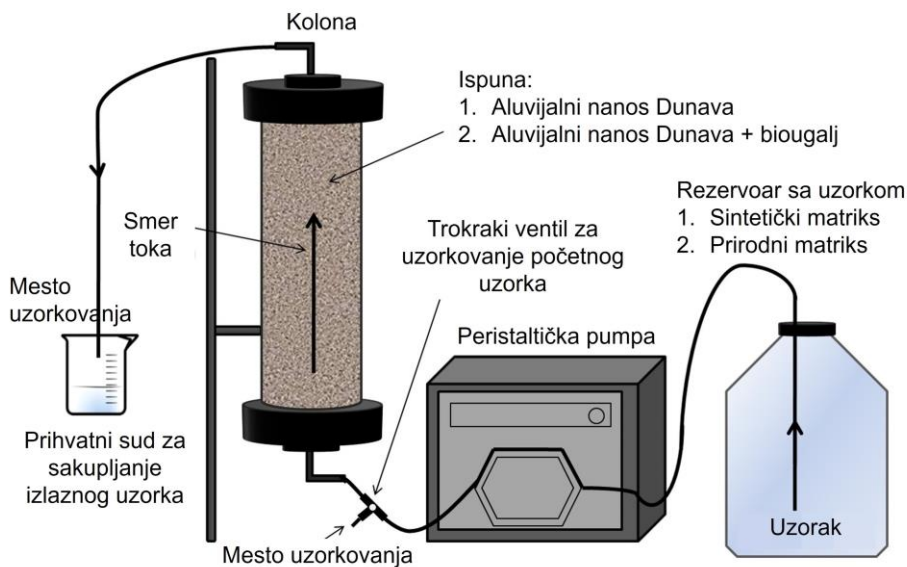
Tabela 3.4 *Karakteristike same i pakovane kolone*

	Parametar kolone	Jedinica mere	Vrednost
Karakteristika kolone	Dužina, L	cm	20
	Prečnik, R	cm	4
	Poprečni presek, φ	cm ²	12,56
	Zapremina, V	cm ³	251,2
Karakteristike pakovane kolone	Protok, Q	l/h	0,005-0,576
	Gustina pakovane kolone, ρ	g/cm ³	2,61-2,67
	Poroznost pakovane kolone, ε	-	0,281-0,421
	Protok kroz pore, V_w	m/h	0,015-1,47

S obzirom na to da je cilj kolonskih eksperimenata bio da se simulira obalska filtracija pri uslovima što približnijim uslovima na terenu, protok kroz svaku kolonu je podešen tako da odražava koeficijent filtracije ispitivanog sloja aluvijalnog nanosa, koji je određen tokom karakterizacije slojeva geosorbenta. Na taj način dobijene su značajne varijacije u protoku za pojedine slojeve koje su se kretale u opsegu od 0,005 l/h do 0,576 l/h. Iz istog razloga, svi kolonski eksperimenti rađeni su bez podešavanja pH vrednosti, pri čemu je pH vrednost izmerena u eluatu pri svim eksperimentalnim uslovima bila u opsegu $7 \pm 0,17$. Šematski prikaz kolonskih eksperimenata prikazan je na slici 3.2.

Procedura izvođenja kolonskih testova sa samim aluvijalnim nanosom je bila sledeća: određena masa ispitivanog sloja suvog aluvijalnog nanosa je prosejana kroz sito promera 2 mm, a zatim je dodavana u kolonu sa gornje strane. Istovremeno, sa donje strane, pomoću peristaltičke pumpe (Masreflex^R, Cole-Parmer Instrument Company, SAD), u kolonu je polako uvođena dejonizovana voda. Geosorbent je dodavan u porcijama, između kojih je kolona udarana sa spoljašnje strane kako bi se sorbent pomoću vibracija ravnomerno rasporedio i voda popunila pore bez zaostatka vazduha.

Sledeća porcija geosorbenta dodavana je tek kada je već dodata ispunjena bila potpuno nakvašena. Na ovaj način je postignuto homogeno pakovanje kolone bez prisustva zarobljenih mehurića vazduha i bez raslojavanja sedimenta na različite frakcije (Amiri i sar., 2004). Nakon punjenja, kolona je zatvorena, a protok je podešen tako da odgovara koeficijentu filtracije ispunje. Dejonizovana voda je propuštana kroz kolonu u toku 24 h kako bi se postigla potpuna saturacija ispunje vodom (Jellali i sar., 2010).



Slika 3.2. Šematski prikaz kolonskog eksperimenta

Nakon 24 h, kroz kolonu je propušten rastvor nesorbujuće supstance, tiouree u sintetičkom matriksu bez dodatka biocida, koncentracije oko 4 mg/l. Tiourea je odabrana, s jedne strane, zato što ispunjava glavni kriterijum za nesorbujuću supstancu odnosno ne stupa u interakcije (ili stupa u zanemarljive interakcije) sa ispunom kolone (Bi i sar., 2010), a sa druge strane jer je analitičko određivanje relativno jednostavno i dostupno. Na ispustu kolone su u određenim vremenskim intervalima sakupljeni uzorci u kojima je potom određena koncentracija tiouree merenjem apsorbancije na UV spektrofotometru (UV/VIS, model UV-1800 Shimadzu, Japan) na

talasnoj dužini od 235 nm. U eluatu je praćena koncentracija tiouree sve dok koncentracije na ispustu kolone nisu dostigle početnu koncentraciju tiouree odnosno dok nije dostignuta potpuna kriva proboja. Ovaj korak eksperimenta rađen je bez dodatka biocida s obzirom da NaN_3 takođe sorbuje na 235 nm, te je predstavljao smetnju za određivanje koncentracije tiouree.

Potom je kroz kolonu propušten rasvor hlorovanih fenola u sintetičkom matriksu sa dodatkom biocida u koncentraciji 400 mg/l. Inicijalna koncentracija svih ispitivanih jedinjenja bila je oko 50 $\mu\text{g/l}$. Međutim, kako bi se izbegle greške usled eventualnog gubitka analita usled zadržavanja na zidovima creva tokom prolaska kroz pumpu, pre samog ulaza u kolonu je postavljen trokraki ventil koji je služio kao mesto uzorkovanja za određivanje početne koncentracije hlorovanih fenola (C_0). Uzorkovanje na izlazu kolone je vršeno u određenim vremenskim interavalima koji su zavisili od brzine protoka u posmatranoj koloni, kao i rezultata dobijenih za nesorbujuću supstancu, a koncentracije u eluatu merene su GC analizom nakon odgovarajuće pripreme. Da bi se odredio stepen zadržavanja hlorovanih fenola na koloni, korišćen je odnos koncentracije svakog analita na izlazu iz kolone u vremenu t i njegove početne koncentracije, C_t/C_0 . Eksperiment je trajao sve dok koncentracije svih hlorovanih fenola u eluatu nisu dostigle i ustalile se na vrednostima približnim početnim koncentracijama, odnosno kada je odnos C_t/C_0 bio približno 1. S obzirom na značajne razlike u protoku kroz različite slojeve aluvijalnog nanosa, kao i usled razlika u njihovim karakteristikama, trajanje eksperimenata do dostizanja potpune krive proboja i odnosa $C_t/C_0 \sim 1$ je takođe značajno variralo od nekoliko časova do oko 60 dana.

Dalji eksperimentalni postupak je podrazumevao ispitivanje transporta kroz kolone sa aluvijalnim nanosom u prirodnom matriksu i ispitivanje transporta kroz kolone sa aluvijalnim nanosom obogaćenim sa 0,5% (m/m) biougla. Ove dve faze kolonskih eksperimenata odrađene su za šest slojeva aluvijalnog nanosa Dunava i to slojeve 1, 2, 3, 4, 5 i 8, dok slojevi 6, 7 i 9 nisu dalje ispitani.

Tri sloja sa najmanjom moći hidrauličke provodljivosti (6, 7 i 9) su isključena iz daljeg ispitivanja iz dva razloga: (1) ovi slojevi su se i bez obogaćivanja odnosno dodatne optimizacije pokazali kao efikasniji u zadržavanju hlorovanih fenola tokom procesa obalske filtracije od ostalih

slojeva; (2) bez obzira na značajnu efikasnost zadržavanja organskog zagađenja, izuzetno niska hidraulička provodljivost znači da će u nekom posmatranom vremenskom periodu, količina vode koja se profiltrira kroz ove slojeve biti daleko manja (procenjeno 100-600 puta manja) u odnosu na količinu vode koja će se za isto vreme profiltrirati kroz druge slojeve koji imaju veću hidrauličku provodljivost. Stoga je fokus daljeg istraživanja bio na slojevima koji su se sa jedne strane pokazali manje efikasnim u zadržavanju hlorovanih fenola, a sa druge strane predstavljaju medijum kroz koji će se u podzemne akvifere infiltrirati najveća količina vode.

Kolonski eksperimenti sa prirodnim matriksom izvedeni su na identičan način kao i eksperimenti sa sintetičkim matriksom sa razlikom da su hlorovani fenoli dodati u Dunavsku vodu. Cilj ovog eksperimenta bio je ispitivanje uticaja matriksa na transport hlorovanih fenola kroz materijal akvifera. Kod eksperimenata sa obogaćivanjem aluvijalnog nanosa biougljem, prvi korak se razlikovao u odnosu na prethodne eksperimente. Naime, pre punjenja kolone, osušen i prosejan aluvijalni nanos je pomešan sa oko 0,5% (m/m) biougla, što je optimalan odnos nađen u literaturi (*Kragulj Isakovski i sar., 2020*). Tako pripremljena smeša je punjena u kolonu na prethodno opisan način. Dalji koraci eksperimenta bili su identični kao i prilikom ispitivanja transporta hlorovanih fenola kroz sam aluvijalni nanos u sintetičkom vodenom matriksu.

3.2.4. Analiza hlorovanih fenola

Nakon šaržnih i kolonskih eksperimenata, prikupljeni uzorci su dalje podvrgnuti pripremi za GC analizu. Metoda je razvijena na osnovu metode za određivanje fenola u vodenim rastvorima putem derivatizacije acetanhidridom i tečno-tečne ekstrakcije (*Schuster, 1994*). Postupak pripreme uzoraka bio je sledeći: u staklene vijale od 10 ml odmereno je 0,05 g K_2CO_3 kako bi se obezbedila bazna sredina, a zatim je dodato 4 ml uzorka. U uzorke je zatim odmereno po 1 ml derivatizacionog sredstva (acetanhidrida). Vijali su zatvoreni i podvrgnuti kontinualnom mešanju na horizontalnoj mešalici u trajanju od 15 min pri brzini mešanja 180 obrtaja/min.

Nakon derivatizacije, u uzorke je odmereno po 0,15 g NaCl i 3 ml heksana. Uzorci su zatim ekstrahovani ponovnim podrvrgavanjem kontinualnom mešanju pri 180 obrtaja/min u toku 15 min. Nakon ekstrakcije, oko 1 ml heksanskog sloja je preneto u staklene vijale za GC analizu, i analiza je vršena primenom gasne hromatografije sa masenim detektorom (Agilent 7890A/5975C, SAD). Parametri validacije metode, granice detekcije (MDL, eng. Method Detection Limit) i kvantitacije metode (PQL, eng. Practical Quantification Limit), kao i tačnost metode izražena kao Recovery vrednost i preciznost metode izražena kao relativna standardna devijacija (RSD) date su u tabeli 3.5.

Tabela 3.5. Parametri validacije metode za određivanje hlorovanih fenola u vodenim uzorcima (Apostolović et al., 2020)

Parametar validacije	4-CP	2,4-DCP	2,4,6-TCP	PCP
MDL ($\mu\text{g/L}$)	0,300	0,140	0,110	0,533
PQL ($\mu\text{g/L}$)	0,700	0,700	0,560	2,67
R^2	0,997	0,998	0,998	0,997
Recovery (%)	82,3	90,5	96,1	77,9
RSD (%)	6,90	3,79	5,79	7,69

3.3. Statistička obrada - analiza glavnih komponenti

Korelacija dobijenih podataka primenom multivarijacione statističke analize izvedena je kako bi se izveli zaključci o uticaju različitih faktora (pH vrednosti, osobina sorbenata i sorbata, prirodnog matriksa) na sorpciju. Analiza glavnih komponenti (PCA, eng. Principal Component Analysis) omogućila je smanjenje dimenzionalnosti seta podataka dobijenih iz šaržnih eksperimenata ispitivanja sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u ravnotežnim uslovima i identifikaciju mogućih faktora koji su odgovorni za varijabilnost seta podataka. PCA je izvedena primenom softvera PAST (Paleontological Statistics 3.22). Analiza je primenjena na posebne setove podataka ispitivanja sorpcije u sintetičkom matriksu (za svaku ispitanu pH vrednost) i u prirodnom matriksu, sa ciljem da se pronade i proceni korelacija između osobina geosorbenta i hlorovanih fenola i

odgovarajućih parametara sorpcije (K_d vrednosti izračunate na osnovu rezultata eksperimentalnog ispitivanja i modelovanja dobijenih podataka).

Pre primene PCA, ulazni podacaci su normalizovani prema formuli:

$$X_{i-norm.} = \frac{X_i - X_{sr}}{SD} \quad 3.5$$

gde su:

X_i - vrednost posmatranog parametra u setu podataka,

X_{sr} - srednja vrednost seta podataka,

SD - standardna devijacija seta podataka i

X_{i-norm} - normalizovana vrednost posmatranog parametra.

Normalizovane vrednosti su zatim unete u matricu, konstruisanu tako da svaki red odgovara kombinaciji geosorbent/sorbat (devet slojeva aluvijalnog nanosa/četiri hlorovana fenola - ukupno 36 redova), a svaka kolona odgovara jednoj promenljivoj (K_d vrednosti, osobine geosorbenta, osobine hlorovanih fenola).

U prvom koraku analize, identifikovane su promenljive, odnosno osobine geosorbenata i sorbata, čija je relevantnost u modelu bila mala (na osnovu dobijenih niskih faktora opterećenja) i one promenljive koje su međusobno zavisne te je njihov uticaj na varijabilnost podataka moguće kvantifikovati na osnovu samo jedne od ovih međuzavisnih promenljivih. Procenjeno je da je značaj ovih promenljivih na varijabilnost seta podataka zanemarljiva, te su identifikovane promenljive smatrane pogodnim da se uklone iz modela. Na ovaj način je set podataka smanjen i uprošćen, a PCA optimizovana za posmatrani set podataka.

Nakon što je model optimizovan, na preostale setove podataka je ponovo primenjena PCA. Identifikovan je broj glavnih komponenti čiji kombinovani uticaj opisuje značajan udeo varijacije podataka (>70%). Faktori opterećenja zasebnih promenljivih unutar identifikovanih glavnih komponenti je zatim analiziran da bi se izolovale i opisale postojeće uzajamne zavisnosti između

osobina sorbenata i sorbata (kao faktora koji utiču na sorpciju) i K_d vrednosti (kao kvantitativnog opisa sorpcije, odnosno odgovora na posmatrane uticaje). Takođe, analiza je omogućila detekciju postojećih klastera unutar ispitanih setova podataka koji su pokazali da li postoji grupisanje podataka ili vidljivi trendovi koji se mogu povezati sa sličnostima i razlikama u osobinama slojeva aluvijalnog nanosa ili trendovima u osobinama hlorovanih fenola.

4. Rezultati i diskusija

U ovom poglavlju biće prikazani rezultati eksperimentalnih ispitivanja, rezultati modelovanja dobijenih podataka i data diskusija dobijenih podataka. Poglavlje je podeljeno u četiri celine i obuhvata rezultate karakterizacije sorbenata (aluvijalnog nanosa i biouglja), kao i rezultate ispitivanja kinetike sorpcije, sorpcije u ravnotežnim uslovima i sorpcije u neravnotežnim uslovima hlorovanih fenola na ova dva sorbenta.

U prvom delu biće prikazani i diskutovani rezultati fizičko-hemijske karakterizacije devet slojeva aluvijalnog nanosa Dunava i biouglja.

U drugom delu biće prikazani rezultati ispitivanja kinetike sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava na tri pH vrednosti i u dva matriksa, i kinetike sorpcije hlorovanih fenola na biouglju. U ovom delu će biti diskutovani modelovani podaci sorpcionih kinetičkih eksperimenata i predloženi ograničavajući faktori koji određuju brzinu procesa.

Treći deo obuhvata prikaz rezultata eksperimenata sorpcije u ravnotežnim uslovima i diskusiju sorpcionih parametara dobijenih modelovanjem eksperimentalnih podataka. Takođe, u ovom delu će biti predloženi mogući mehanizmi sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava i biouglju. Biće prikazane vrednosti koeficijenta raspodele, K_d , izračunatih na osnovu sorpcionih parametara dobijenih iz najpogodnijeg modela i njihova korelacija sa fizičko-hemijskim karakteristikama geosorbenta i hlorovanih fenola da bi se procenio uticaj ovih karakteristika na proces sorpcije.

U poslednjem delu rada biće dati rezultati ispitivanja sorpcije u neravnotežnim uslovima (kolonski testovi). Diskutovaće se uticaj karakteristika geosorbenta, prirodnog matriksa i dodatka biouglja na transport. Biće date K_d vrednosti izračunate iz parametara transporta i diskutovana njihova korelacija sa K_d vrednostima dobijenih iz šaržnih eksperimenata, a u cilju procene mogućnosti primene šaržnih eksperimenata za predviđanje sudbine i ponašanja organskih jedinjenja u sistemu voda prirodni geosorbenti.

4.1. Karakterizacija sorbenata

4.1.1. Karakterizacija aluvijalnog nanosa Dunava

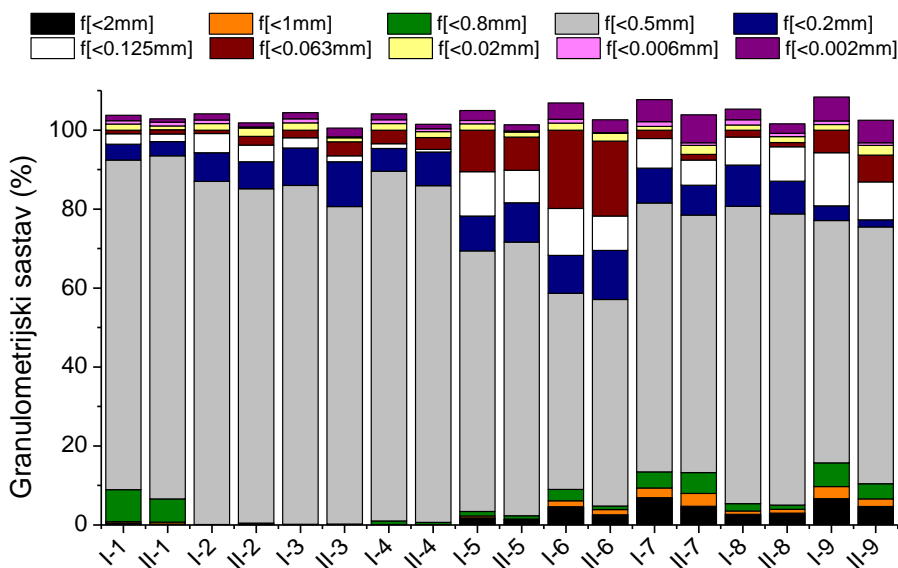
Karakterizacija slojeva vertikalnog profila aluvijalnog nanosa Dunava obuhvatila je određivanje granulometrijskog sastava, hidrauličke provodljivosti, sadržaja vlage, gustine, kapaciteta katjonske izmene, sadržaja organske materije i ukupnog organskog ugljenika, elementarne analize, specifične površine, zapremine i distribucije pora i tačke nultog naelektrisanja. Rezultati karakterizacije slojeva aluvijalnog nanosa (uzorkovanih u dva perioda) dati su u tabelama 4.1-4.6 i na slikama 4.1 i 4.2. Rezultati u tabelama dati su posebno za prvo (I) i drugo (II) uzorkovanje sa izračunatim relativnim standardnim devijacijama dva merenja.

Rezultati analize granulometrijskog sastava vertikalnog profila aluvijalnog nanosa prikazani su u na slici 4.1 i dati u tabeli 4.1. Na slici 4.1 je prikazan granulometrijski sastav svih slojeva uzorkovanih u dva različita perioda (I i II) gde se može videti da je granulometrijski sastav bio relativno konstantan. Najzastupljenija frakcija u svim slojevima bila je frakcija srednjeznog peska čestica dijametra 0,2-0,8 mm (52,5-92,8%). Frakcija sitnog peska (sitan pesak 0,125-0,2 mm i veoma sitan pesak 0,063-0,125 mm) kretala se od oko 5-20% pri čemu je sloj 6 imao najveći sadržaj čestica ove veličine. Frakcija grubog peska (veoma grub pesak 1-2 mm i grubi pesak 0,8-1 mm) činila je <1% u gornjim slojevima aluvijalnog nanosa, dok je u slojevima dubljim od 130 cm sadržaj ove frakcije bio nešto veći, ali nije prevazilazio 10%. Sadržaj frakcije praha (0,002-0,063 mm) kretao se u okviru 3-22% pri čemu je u slojevima 1-4, 7 i 8 iznosio do 6%, u slojevima 5 i 9 oko 10%, dok je u sloju 6 bio značajno viši (oko 22%). Frakcija gline (<0,002 mm) kretala se od 0,846% do 7,03%. Generalno površinski slojevi do 150 cm dubine (slojevi 1-5), kao i sloj na dubini 200-230 cm (sloj 8), imaju niži sadržaj gline (do oko 2,5%), dok su slojevi 6, 7 i 9 sadržali 4-7% gline. Slojevi sa najvišim sadržajem gline su takođe slojevi koji imaju najniži sadržaj frakcije peska. Prema klasifikaciji američkog Ministarstva poljoprivrede (*USDA, 2017*), slojevi aluvijalnog nanosa Dunava imaju peskovitu teksturu, osim sloja 6 koji ima teksturu ilovastog peska (*Murano i sar., 2015*). Literaturni podaci o

teksturi sedimenta Dunava značajno variraju u zavisnosti od lokaliteta. Autori Sakan i saradnici (2010) analizirali su uzorke sedimenta koji je aluvijalna formacija Dunava iz kanala u blizini Pančeva. U zavisnosti od tačne lokacije i dubine uzorkovanja (do 5 m), sadržaj peska, praha i gline varirao je u opsegu od 21,6-99,6%, 0,1-44,9% i 0-39,0%, redom. Aluvijalno zemljište uzorkovano na Dunavskim ostrvima Ajdemir i Vetren na granici Bugarske i Rumunije, takođe varira u teksturi od peskovitog zemljišta sa oko 80% peska i 3-4% gline, do glinovitog zemljišta sa oko 30% gline (Kachova, 2020). Dobijeni rezultati za teksturu su u opsegu rezultata iz literature za slične lokalitete. Wang i saradnici (2021), koji su ispitivali transport perfluorooktan sulfonske kiseline kroz tri materijala akvifera, pokazali su da sve ispitane materijale karakteriše visoki sadržaj peska (> 95%) i nizak sadržaj praha i gline (do 2%). Takođe, Hemond i Fechner (2014) navode da tekstura poroznog materijala koji formira saturisanu i nesaturisanu zonu akvifera, može da varira od krupnog peska, preko praha do fine teksture gline i da materijali koji imaju uniformniju teksturu odnosno veliki udeo čestica približnih dimenzija bolje propuštaju vodu u odnosu na materijale gde sitnije čestice blokiraju pore između krupnijih čestica i ometaju tok vode.

Na osnovu podataka datih u tabeli 4.2 može se zaključiti da je u ispitivanim slojevima koeficijent filtracije, K , varirao preko tri reda veličine. Iako su svi slojevi predominantno peskovit materijal, slojevi sa višim sadržajem gline (6, 7 i 9), pokazuju slabu provodljivost ($1,92 \cdot 10^{-5}$ - $9,27 \cdot 10^{-5}$ cm/s), za razliku od ostalih slojeva koji su pokazali jaku i vrlo jaku provodljivost ($2,90 \cdot 10^{-3}$ - $1,31 \cdot 10^{-2}$ cm/s) kako je dato klasifikacijom Schoeneberger i sar. (2012). Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima autora Zhang i Schaap (2019) koji navode da se hidraulička provodljivost čistog peska i muljevitog peska kreće od 10^{-1} do 10^{-5} cm/s. Hidraulička provodljivost geosorbenta je važan faktor sa aspekta razumevanja kretanja vode i zagađujućih supstanci kroz aluvijalni nanos. Poznato je da u podzemnim akviferima hidraulička provodljivost može da varira i nekoliko redova veličine, od čak 1 cm/s za grubi šljunak (prečnik 12,7-76,2 mm) do 10^{-3} cm/s za sitni pesak (0,1-0,25 mm), i do $<10^{-8}$ cm/s za gotovo nepropusne gline (Hemond i Fechner, 2014).

Sama tekstura zemljišta ima značajan uticaj i na kapacitet izmene katjona jer negativno naelektrisanje koloida dominira u frakciji gline. Međutim, iznos CEC zavisi kako od udela frakcije gline, tako i od vrste gline u geosorbentu (Singh i sar., 2017). U ispitanim slojevima vrednost CEC se kretao od 0,003-3,73 meq/100 g sedimenta. Slojevi sa većim sadržajem gline pokazali su očekivano znatno veće vrednosti CEC od slojeva sa manjim sadržajem gline (tabela 4.3.). Značajnija razlika u vrednostima CEC između ispitivanih površinskih i dubinskih slojeva, može se pripisati većem sadržaju gline u dubljim slojevima aluvijalnog nanosa. Na osnovu dobijenih rezultata svi slojevi aluvijalnog nanosa mogu se svrstati u peskoviti materijal. Autori Hendershot i saradnici (2008) navode da peščano zemljište ima CEC manji od 8 meq/100 g, muljevito zemljište ima CEC od 8-15 meq/100 g, glinovito zemljište između 10 i 20 meq/100 g, dok sama glina ima CEC veći od 20 meq/100 g, a zemljišta koja imaju CEC od 50-100 meq/100 g nazivaju se organskim zemljištem.



Slika 4.1. Granulometrijski sastav aluvijalnog nanosa Dunava

Gustina aluvijalnog nanosa bila je konstantna duž celog ispitivanog vertikalnog profila sa varijacijama od 2,46-2,80 g/cm³ (tabela 4.3).

Tabela 4.1. Granulometrijski sastav aluvijalnog nanosa Dunava

Frakcija Tekstura	Metoda sejanja		Pipet metoda						
	<2 mm veoma grub pesak	<1 mm grub pesak	<0,8 mm srednjezrni pesak	Udeo frakcije (%)					
			<0,2 mm sitan pesak	<0,125 mm veoma sitan pesak	<0,063 mm krupan prah	<0,02 mm srednji prah	<0,006 mm sitan prah	<0,002 mm glina	
I-1	0,467	0,367	91,5	4,04	2,67	0,901	1,50	0,844	1,42
I-2	0,000	0,034	84,0	7,27	4,86	0,849	1,66	0,900	1,59
I-3	0,067	0,034	83,9	9,53	2,56	1,95	1,86	1,01	1,56
I-4	0,065	0,033	89,5	5,73	1,24	3,42	1,67	0,920	1,55
I-5	1,82	0,471	67,1	8,81	11,3	10,5	1,58	0,872	2,50
I-6	4,61	1,54	52,5	9,59	11,9	19,9	1,76	0,957	4,19
I-7	6,90	2,48	72,2	8,78	7,55	2,11	0,928	1,25	5,58
I-8	2,69	0,863	77,1	10,5	7,08	1,76	1,29	1,34	2,68
I-9	6,67	3,08	67,4	3,73	13,4	5,75	1,39	0,918	6,09
II-1	0,216	0,513	92,8	3,57	1,96	1,03	1,02	0,920	0,846
II-2	0,064	0,318	84,7	6,84	4,21	2,23	2,13	0,278	1,03
II-3	0,000	0,062	80,6	11,4	1,48	3,56	1,01	0,223	2,24
II-4	0,137	0,000	85,8	8,54	0,690	2,97	1,50	0,759	1,13
II-5	1,51	0,000	70,1	9,96	8,20	8,40	1,30	0,264	1,57
II-6	2,56	1,35	53,2	12,5	10,7	17,0	1,96	0,186	5,23
II-7	4,76	3,20	70,5	7,55	6,33	1,50	2,27	0,671	7,03
II-8	3,02	0,966	74,8	8,20	8,73	1,10	1,47	0,855	2,40
II-9	4,66	1,97	68,8	1,78	9,70	6,77	2,44	0,689	5,68

Tabela 4.2. Hidraulička provodljivost pojedinih slojeva aluvijalnog nanosa Dunava

Sloj	Koeficijent filtracije (cm/s)			Hidraulička provodljivost
	I	II	RSD (%)	
1	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$1,31 \cdot 10^{-2}$	1,66	Vrlo jako propusno
2	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$	0,208	Vrlo jako propusno
3	$8,39 \cdot 10^{-3}$	$8,96 \cdot 10^{-3}$	4,59	Jako propusno
4	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$	3,34	Vrlo jako propusno
5	$4,41 \cdot 10^{-3}$	$4,61 \cdot 10^{-3}$	3,26	Jako propusno
6	$9,06 \cdot 10^{-5}$	$9,27 \cdot 10^{-5}$	1,67	Slabo propusno
7	$4,16 \cdot 10^{-5}$	$3,92 \cdot 10^{-5}$	4,32	Slabo propusno
8	$3,07 \cdot 10^{-3}$	$2,90 \cdot 10^{-3}$	4,05	Jako propusno
9	$1,92 \cdot 10^{-5}$	$2,20 \cdot 10^{-5}$	9,65	Slabo propusno

Tabela 4.3. Rezultati određivanja gustine, CEC i tačke nultog naelektrisanja aluvijalnog nanosa Dunava

Sloj	Gustina (g/cm ³)			CEC (meq/100 g sed.)			pH _{TNN}		
	I	II	RSD (%)	I	II	RSD (%)	I	II	RSD (%)
1	2,67	2,63	1,03	0,273	0,231	11,7	9,04	9,21	1,36
2	2,67	2,64	0,736	0,047	0,034	22,9	9,13	9,32	1,44
3	2,67	2,59	2,02	0,410	0,463	8,52	8,86	9,10	1,86
4	2,67	2,46	5,60	0,004	0,003	23,4	9,04	9,19	1,22
5	2,67	2,71	1,22	1,76	0,952	10,3	8,47	8,59	1,00
6	2,64	2,68	1,19	2,40	2,98	13,5	8,12	8,14	0,203
7	2,61	2,72	2,97	3,46	3,73	5,31	8,26	8,33	0,608
8	2,65	2,80	3,91	0,562	0,716	17,1	8,22	8,34	1,06
9	2,64	2,65	0,432	1,42	1,62	9,47	8,10	8,15	0,395

Određivanje tačke nultog naelektrisanja uzoraka izvršeno je u cilju razumevanja površinskog naelektrisanja aluvijalnog nanosa Dunava koje je posebno važno u procesima sorpcije jedinjenja koja sadrže grupe koje mogu da se jonizuju. Naime, za pH vrednosti ispod pH_{TNN} površina sorbenta je pozitivno naelektrisana i može reagovati sa negativno naelektrisanim hemijskim vrstama, dok je za pH vrednosti iznad pH_{TNN} površina negativno naelektrisana pri čemu može stupiti u elektrostatičke interakcije sa pozitivno naelektrisanim hemijskim vrstama iz okružujuće sredine (Kosmulski, 2011; Worch, 2012). pH_{TNN} aluvijalnog nanosa Dunava se kretala se u relativno uskom opsegu od 8,10-9,32 (slika 4.2, tabela 4.3). Nešto više vrednosti pH_{TNN} (>9) izmerene su u gornjim slojevima, dok je u dubljim slojevima pH_{TNN} bio <8,5. Na osnovu dobijenih rezultata pH_{TNN} određene su pH vrednosti za dalja ispitivanja sorpcije (pH=4, pH=7 i pH=10) na kojima je očekivan različit adsorpcioni potencijal materijala. Pri eksperimentalnim uslovima kada je pH vrednost bila 4 i 7, površina aluvijalnog nanosa bila je pozitivno naelektrisana i očekivano je da će do interakcije doći prvenstveno sa negativno naelektrisanim hemijskim vrstama, dok je na pH vrednosti 10, površina sorbenta bila negativno naelektrisana.

Sadržaj vlage u uzorcima aluvijalnog nanosa pre sušenja generalno je rastao sa dubinom sloja od oko 1,5% u prvom sloju do oko 10% u dubinskim slojevima (tabela 4.4). Izuzetak je sloj 8 u kome je vlaga iznosila oko 4%, što se može objasniti većim udelom frakcije peska i većom hidrauličkom provodljivošću u odnosu na ostale duboke slojeve.

Sadržaj organske materije u svim slojevima bio je relativno nizak, pri čemu je u površinskim slojevima iznosio do 1%, dok je u dubljim slojevima >150 cm varirao između 1 i 2%. Izuzetak je sloj 8 (200-230 cm) u kome je sadržaj organske materije bio oko 0,7%. TOC je određen samo u aluvijalnom nanosu uzorkovanom u prvoj turi (uzorci I) i kretao se od 0,060-0,227%. Kao i kod rezultata za organsku materiju, dublji slojevi su imali nešto više vrednosti TOC u odnosu na površinske slojeve (tabela 4.4).

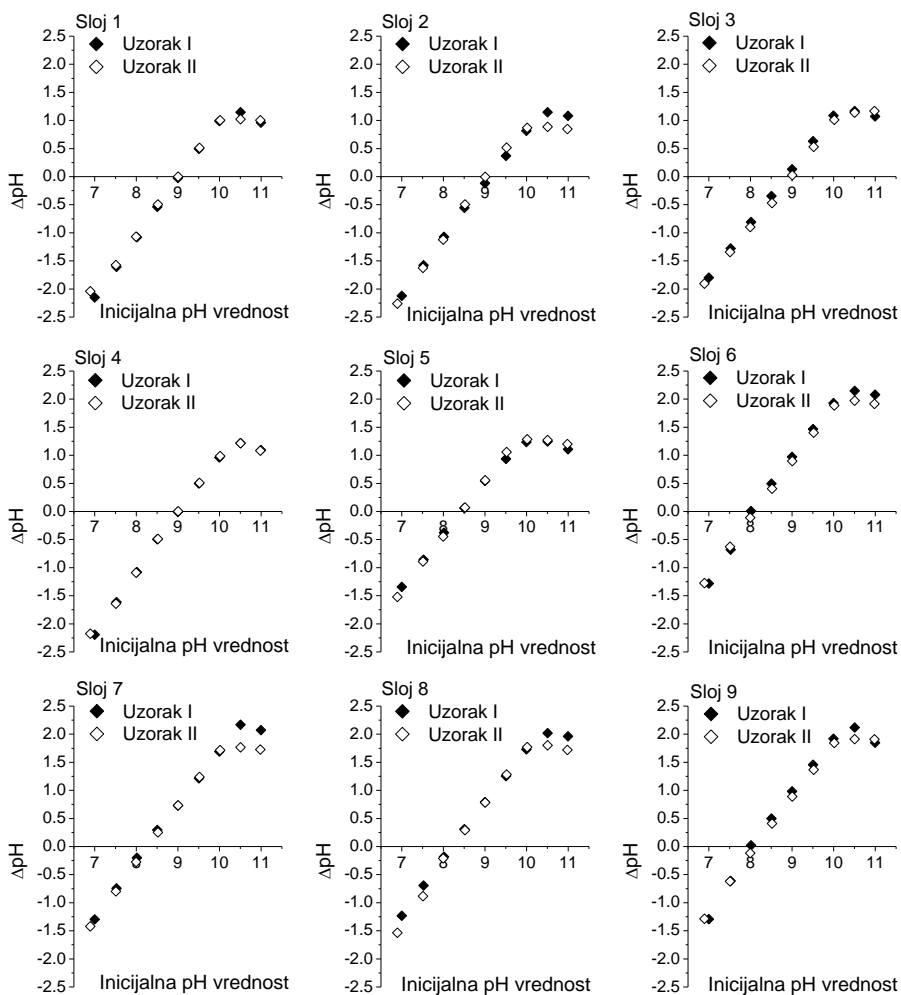
Elementarna analiza je izvršena kako bi se stekao uvid u polarnost organske materije (tabela 4.5). Sadržaj ugljenika značajno je varirao u dva ispitivana perioda (RSD od 6,3 do 71%) i iznosio je od 0,533-2,08% i od 0,743-2,28% za prvo i drugo uzorkovanje, redom. U svim slojevima aluvijalnog nanosa sadržaj C je bio veći u uzorcima II (uzorkovanim u januaru 2019. godine u

odnosu na uzorke I (uzorkovane u aprilu 2016. godine). Autori Omer i saradnici (2018) kao razlog detektovanog većeg sadržaja organske materije u zimskom periodu navode nagomilavanje iste usled niske temperature zemljišta, nisku mikrobiološku aktivnost koja rezultuje manjom potrošnjom organskog ugljenika i manju izloženosti organske materije oksidaciji usled smanjene aktivnosti organizama i posledično manjeg poremećaja i mešanja površinskog sloja. U skladu sa sadržajem organske materije, dublji slojevi su se pokazali bogatiji organskim ugljenikom u odnosu na površinske slojeve. Udeo vodonika u organskoj frakciji aluvijalnog nanosa kretao se od 0,072-0,243%. Sadržaj azota i sumpora bio je $<0,02\%$ u svim ispitivanim slojevima. Nizak sadržaj azota i sumpora nije neuobičajen u rečnim sedimentima i zabeležen je u literaturi (Drzewicki *et al.*, 2017; Lee *et al.*, 2019; Nožl *et al.*, 2017; Dan *et al.*, 2019). Na osnovu izmerenog sadržaja C, H, N i S, izračunat je sadržaj kiseonika koji je iznosio od 0,488-1,30% i od 0,792-3,36% za prvo i drugo merenje, redom.

Izračunati moljski odnosi H/C, koji su bili $<1,5$ za sve slojeve (osim za sloj I-4), ukazuju na prisustvo visoko nezasićenih i aromatičnih struktura, dok odnos H/C dobijen za uzorak I-4 koji je iznosio 1,61 ukazuje na prisustvo alifatičnih struktura (Park *et al.*, 2019). Moljski odnosi O/C bili su generalno niži za dublje slojeve (0,222-0,635) od površinskih slojeva (0,752-1,64). Veći odnos O/C ukazuje na visoku polarnost i veći sadržaj kiseoničnih funkcionalnih grupa u organskoj materiji (Park *et al.*, 2019). Stoga, organska materija aluvijalnog nanosa ima polarniji karakter u površinskim slojevima (slojevi 1-4) nego u dubljim slojevima (5-9) gde O/C odnos ukazuje na niži sadržaj kiseonika i manje polaran karakter organske materije.

Dalja karakterizacija obuhvatila je ispitivanje specifične površine (SP) i zapremine pora (ZP). SP, dijametar i ZP slojeva aluvijalnog nanosa Dunava predstavljeni su u tabeli 4.6. Dobijeni rezultati ukazuju da aluvijalni nanos Dunava na osnovu metode t-testa ne sadrži mikropore i da se sastoji od mezopora dimenzija od 64,1 – 90,3 Å, te se aluvijalni nanos može svrstati u mezoporozne materijale. Dodatno, SP i ZP iznosile su od 0,622-5,29 m²/g i 0,003-0,02 cm³/g, redom. Važno je napomenuti da su u uzorcima uzetim sa većih dubina izmerene nešto veće specifične površine i zapremine pora. Rezultati za SP pronađeni u literaturi, dobijeni karakterizacijom materijala sličnih aluvijalnom sedimentu reke Dunav u pogledu raspodele veličine zrna, sadržaja organske materije i CEC, iznose 1,36 m²/g (Sangster *i sar.*, 2015) i

1,90 m²/g (Schaffer i sar., 2012), što je u skladu sa rezultatima dobijenim u ovoj tezi. Relativno niske vrednosti SP i ZP svih slojeva koreliraju sa njihovom pretežno peskovitom teksturom (>80%). Međutim, na osnovu povećanja ovih karakteristika sa dubinom aluvijalnog nanosa može se zaključiti da slojevi koji imaju veći sadržaj gline i organske materije, takođe imaju i veću SP i ZP.



Slika 4.2. Tačka nultog naelektrisanja aluvijalnog nanosa Dunava

Tabela 4.4. Rezultati određivanja sadržaja vlage, organske materije i TOC aluvijalnog nanosa Dunava

Sloj	Sadržaj vlage (%)			Sadržaj organske materije (%)			TOC		
	I	II	RSD (%)	I	II	RSD (%)	I	II	RSD (%)
1	1,70	1,58	5,23	0,897	1,077	12,9	0,086	/	/
2	2,59	2,43	4,37	0,547	0,601	6,69	0,060	/	/
3	2,53	2,38	4,20	0,322	0,403	15,7	0,075	/	/
4	3,52	3,46	1,16	0,775	0,813	3,41	0,059	/	/
5	5,68	5,42	3,25	0,554	0,728	19,2	0,131	/	/
6	10,7	9,86	5,93	1,09	1,298	12,3	0,216	/	/
7	9,93	9,72	1,53	1,70	1,735	1,37	0,227	/	/
8	4,02	3,86	2,79	0,673	0,716	4,39	0,123	/	/
9	10,8	9,71	7,41	1,32	1,732	19,3	0,226	/	/

Tabela 4.5. Rezultati elementarne analize aluvijalnog nanosa Dunava

Sloj	I merenje							II merenje						
	C (%)	H (%)	S (%)	N (%)	O (%)*	H/C*	O/C*	C (%)	H (%)	S (%)	N (%)	O (%)*	H/C*	O/C*
1	0,881	0,085	< 0,02	< 0,02	0,934	1,15	0,796	1,19	0,104	< 0,02	< 0,02	1,46	1,05	0,925
2	0,679	0,069	< 0,02	< 0,02	0,802	1,21	0,887	0,743	0,084	< 0,02	< 0,02	0,927	1,35	0,937
3	0,592	0,073	< 0,02	< 0,02	0,655	1,47	0,831	1,79	0,13	< 0,02	< 0,02	1,79	0,867	0,752
4	0,533	0,072	< 0,02	< 0,02	1,16	1,61	1,640	1,62	0,134	< 0,02	< 0,02	3,36	0,986	1,557
5	1,57	0,109	< 0,02	< 0,02	1,30	0,830	0,622	1,84	0,157	< 0,02	< 0,02	1,28	1,02	0,519
6	2,08	0,167	< 0,02	< 0,02	0,841	0,955	0,303	2,28	0,214	< 0,02	< 0,02	1,12	1,12	0,369
7	1,38	0,149	< 0,02	< 0,02	1,17	1,28	0,635	1,72	0,151	< 0,02	< 0,02	1,25	1,05	0,548
8	1,56	0,119	< 0,02	< 0,02	0,995	0,911	0,480	1,79	0,142	< 0,02	< 0,02	1,41	0,946	0,593
9	1,65	0,183	< 0,02	< 0,02	0,488	1,32	0,222	2,47	0,243	< 0,02	< 0,02	0,792	1,17	0,241

*izračunate vrednosti

Tabela 4.6. Rezultati određivanja specifične površine i zapremine i dijametra pora aluvijalnog nanosa Dunava

Sloj	Specifična površina (m ² /g)			Ukupna zapremina pora (cm ³ /g)			Zapremina mikropora (cm ³ /g)			Srednji prečnik pora (Å)		
	I	II	RSD (%)	I	II	RSD (%)	I	II	RSD (%)	I	II	RSD (%)
1	0,666	0,890	20,4	0,003	0,003	3,61	n.d.	n.d.	/	83,2	71,0	11,2
2	0,622	0,874	23,8	0,003	0,003	6,71	n.d.	n.d.	/	90,3	75,4	12,7
3	0,682	0,762	7,83	0,003	0,004	24,2	n.d.	n.d.	/	88,2	71,7	14,6
4	1,04	1,59	29,9	0,004	0,006	29,1	n.d.	n.d.	/	73,0	78,8	5,42
5	1,61	2,14	19,8	0,006	0,008	21,2	n.d.	n.d.	/	76,6	76,1	0,501
6	2,74	3,74	21,8	0,010	0,012	14,0	n.d.	n.d.	/	75,0	65,3	9,72
7	2,96	2,36	15,8	0,010	0,013	16,1	n.d.	n.d.	/	69,3	64,1	5,45
8	1,37	2,09	29,5	0,005	0,007	20,9	n.d.	n.d.	/	70,1	64,5	5,89
9	3,49	5,29	29,1	0,013	0,020	28,9	n.d.	n.d.	/	77,8	74,4	3,18

4.1.2. Karakterizacija biouglja

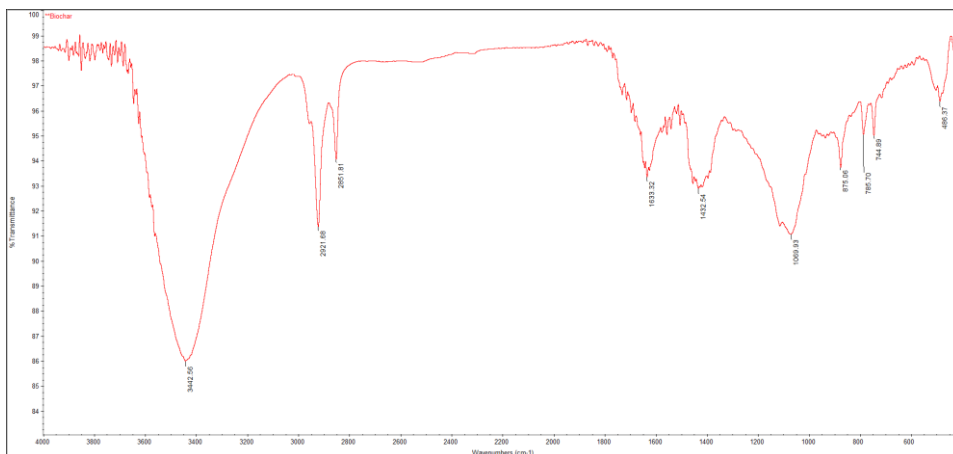
Karakterizacija biouglja uključila je specifičnu površinu, gustinu, sadržaj vlage i ostatka žarenjem, elementarnu analizu i pH vrednost koji su preuzeti iz sertifikata materijala dobijenog od proizvođača, kao i FTIR analizu i određivanje pH_{TNN} . Karakterizacija preuzeta iz sertifikata data je u tabeli 4.7. u eksperimentalnom delu ovog rada. SP ispitivanog biouglja je daleko veća od SP aluvijalnog nanosa i iznosi $341 \text{ m}^2/\text{g}$. Sadržaj organskog ugljenika iznosi oko 90%, dok su sadržaji H, O, N i S 0,9%, 4,5%, 0,4% i $<0,03\%$, redom. Na osnovu sadržaja H i O izračunati su odnosi H/C i O/C koji iznose 0,12 i 0,038, redom. Ovako niske vrednosti odnosa H/C i O/C ukazuju na visoko nezasićenu i aromatičnu strukturu sa niskim sadržajem polarnih kiseoničnih grupa (Park et al, 2019).

Tabela 4.7. Karakteristike biouglja

Parametar	Jedinica	Nesušeni	Sušeni
Specifična površina (BET)	m^2/g	/	341
Gustina	g/cm^3	/	1,7
Vlaga	%(m/m)	10,1	/
Ostatak žarenjem (550°C)	%(m/m)	5,8	6,4
C (ukupni)	%(m/m)	80,8	89,8
C (neorganski)	%(m/m)	0,4	0,5
C (organski)	%(m/m)	80,4	89,3
H	%(m/m)	0,8	0,9
N (ukupni)	%(m/m)	0,36	0,40
S (ukupni)	%(m/m)	$<0,03$	$<0,03$
O	%(m/m)	4,1	4,5
H/C _{org} (molarni odnos)	/	0,12	0,12
O/C _{org} (molarni odnos)	/	0,038	0,038
pH (u CaCl ₂)	/	9,1	/

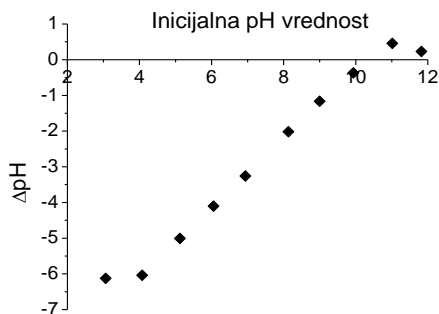
FTIR analiza izvršena je u cilju karakterizacije funkcionalnih grupa na površini biouglja. IR spektar za ispitivani biougalj prikazan je na slici 4.3. Traka na oko 3442 cm^{-1} potiče od istezanja O-H veze hidroksilne grupe (Machado i sar., 2020). Trake na 2921 cm^{-1} i 2851 cm^{-1} mogu se pripisati asimetričnim i simetričnim valencionim vibracijama metilenskih grupa karakterističnim za alifatične i ciklične ugljovodonike (bez napona)

(Tričković, 2009). Traka na 1633 cm^{-1} je povezana sa istežanjem $\text{C}=\text{C}$ veze aromatičnih prstenova (Machado i sar., 2020). Aromatičnu strukturu dodatno potkrepljuju trake na 1432 cm^{-1} i 875 cm^{-1} koje se pripisuju aromatičnim $\text{C}=\text{C}$ strukturama i aromatičnim $\text{C}-\text{H}$ strukturama (Peng i sar., 2016a). Traka na 1069 cm^{-1} se može pripisati $\text{C}-\text{O}$ istežanju karboksilne grupe i vibracionoj oscilaciji hidroksilne grupe (Machado i sar., 2020).



Slika 4.3. FTIR spektar bioglja

Eksperimentalno određena pH_{TNN} (slika 4.4) bioglja iznosila je $\text{pH}_{\text{TNN}} = 10,8$ na osnovu čega je za gornju granicu opsega eksperimentalnih pH vrednosti za ispitivanje sorpcije na bioglju odabrana pH vrednost 12 kako bi se ispitala sorpcija u uslovima kada je površina bioglja negativno naelektrisan.



Slika 4.4. Tačka nultog naelektrisanja bioglja

4.2. Kinetika sorpcije

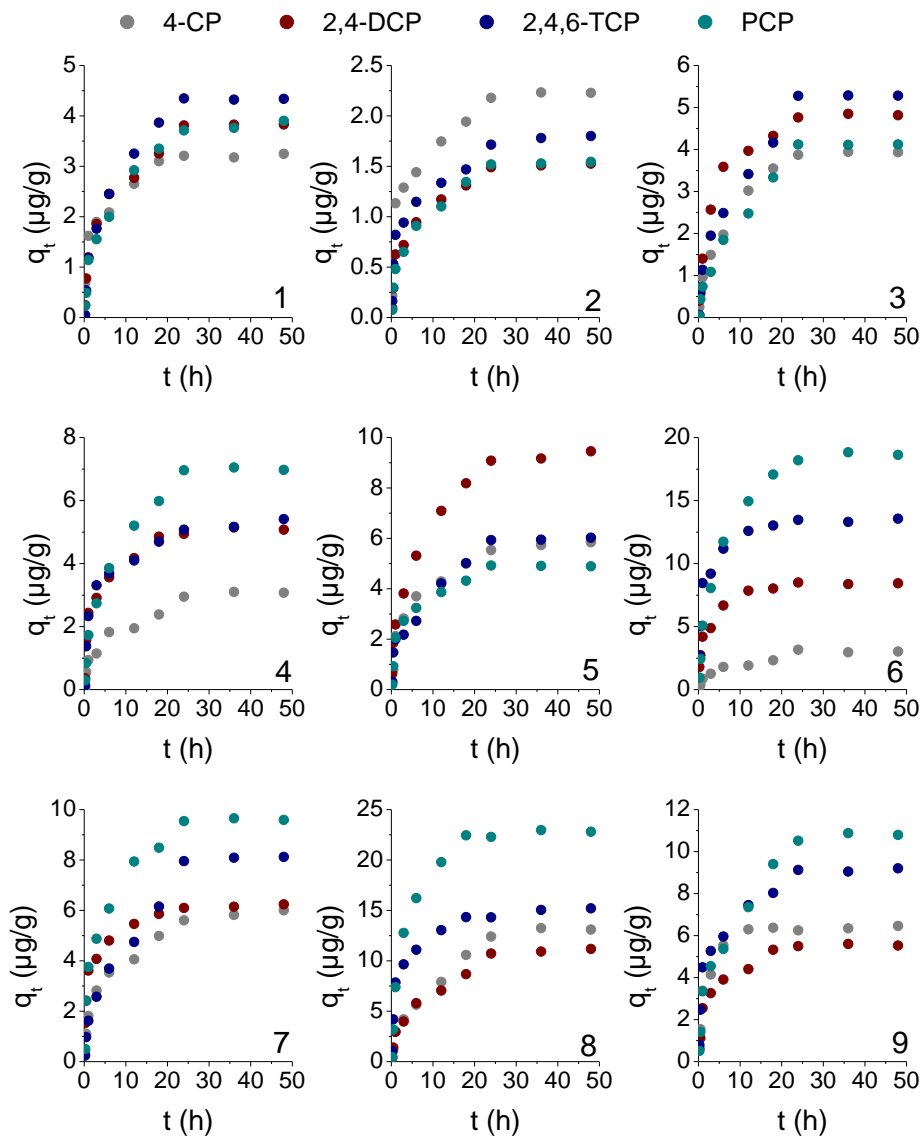
Kinetika sorpcije hlorovanih fenola ispitana je na devet slojeva aluvijalnog nanosa Dunava i biouglju. Ispitan je uticaj pH vrednosti na sorpciju na oba sorbenta (pH vrednosti 4, 7 i 10 za aluvijalni nanos i 4, 7 i 12 za biougalj) kao i uticaj matriksa na sorpciju na aluvijalnom nanosu (sintetički i prirodni matriks). Kinetika je ispitana kako bi se odredilo vreme potrebno da se uspostavi sorpciono-desorpciona ravnoteža koje je bilo neophodno za dalja ispitivanja sorpcije u ravnotežnim uslovima. Takođe, uticaj pH vrednosti i matriksa na kinetiku, pruža uvid u mehanizme sorpcije i omogućava bolje razumevanje samog procesa, a time i sudbine i ponašanja hlorovanih fenola u okolini.

4.2.1. Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u sintetičkom matriksu

Grafički prikazi zavisnosti sorpcije od vremena kontakta prikazani su na slikama 4.5-4.7. Prilikom ispitivanja sorpcione kinetike u sintetičkom matriksu na pH vrednosti 4, u većini eksperimenata je sorpciono-desorpciona ravnoteža uspostavljena nakon 24 h, osim za 4-CP na sloju 9, 2,4-DCP na sloju 6, 2,4,6-TCP na slojevima 6 i 8 i PCP na sloju 8, za koje se ravnoteža uspostavila nešto brže, već nakon 18 h. Takođe, 24 h je bilo potrebno i da se dostigne ravnoteža pri sorpciji iz sintetičkog matriksa na pH vrednostima 7 i 10, i to za sva četiri jedinjenja na svim slojevima aluvijalnog nanosa. Posmatranjem promene kapaciteta sorpcije (q_t) sa vremenom (t), prikazane na slikama 4.5-4.7, ne može se uočiti jednoznačan trend ponašanja četiri sorbata na različitim pH vrednostima.

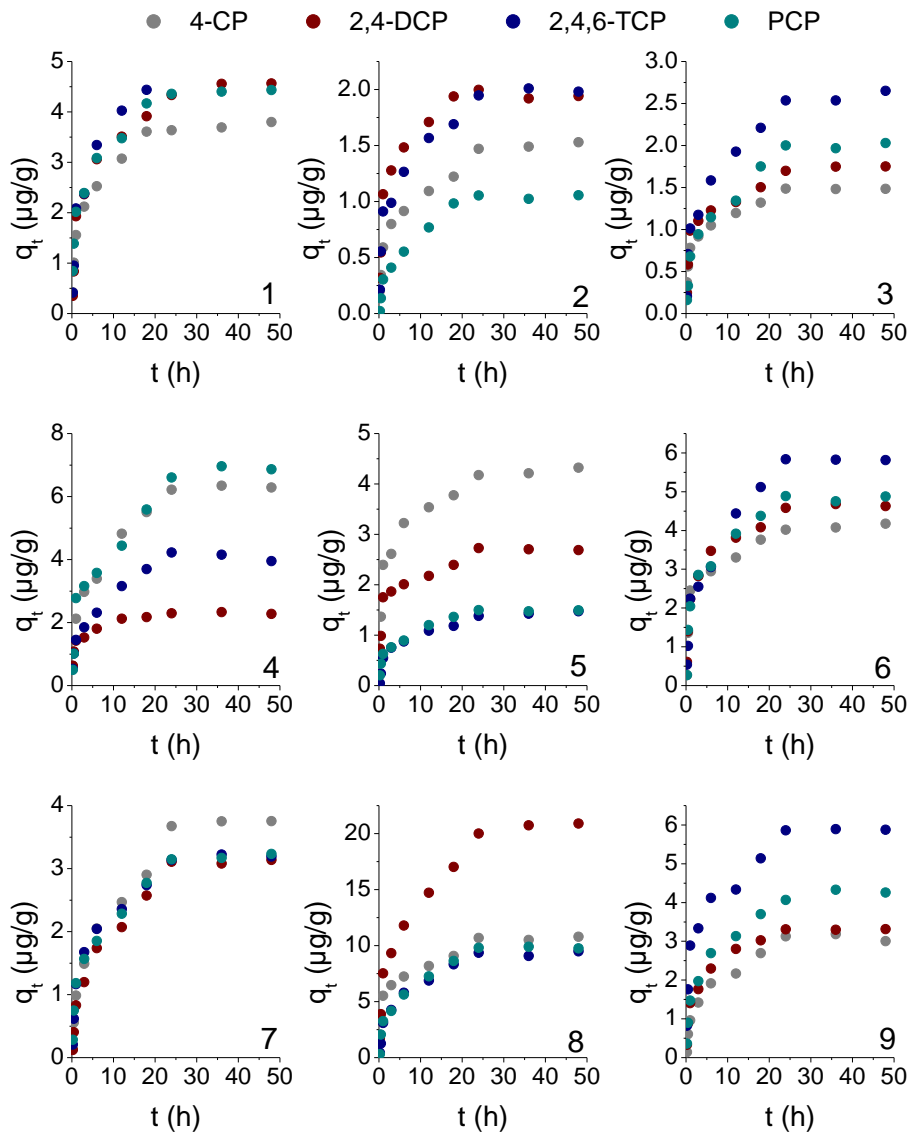
Pri sorpciji hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu na različitim pH vrednostima, generalno se može uočiti opadanje sorpcionog kapaciteta sa povećanjem pH vrednosti (slike 4.5-4.7) za sva jedinjenja na sloju 3 i slojevima 5-9, osim za 4-CP na slojevima 5 i 6 za koje je najveća sorpcija dobijena na pH vrednostima 10 i 7, redom.

Sintetički matriks - pH4



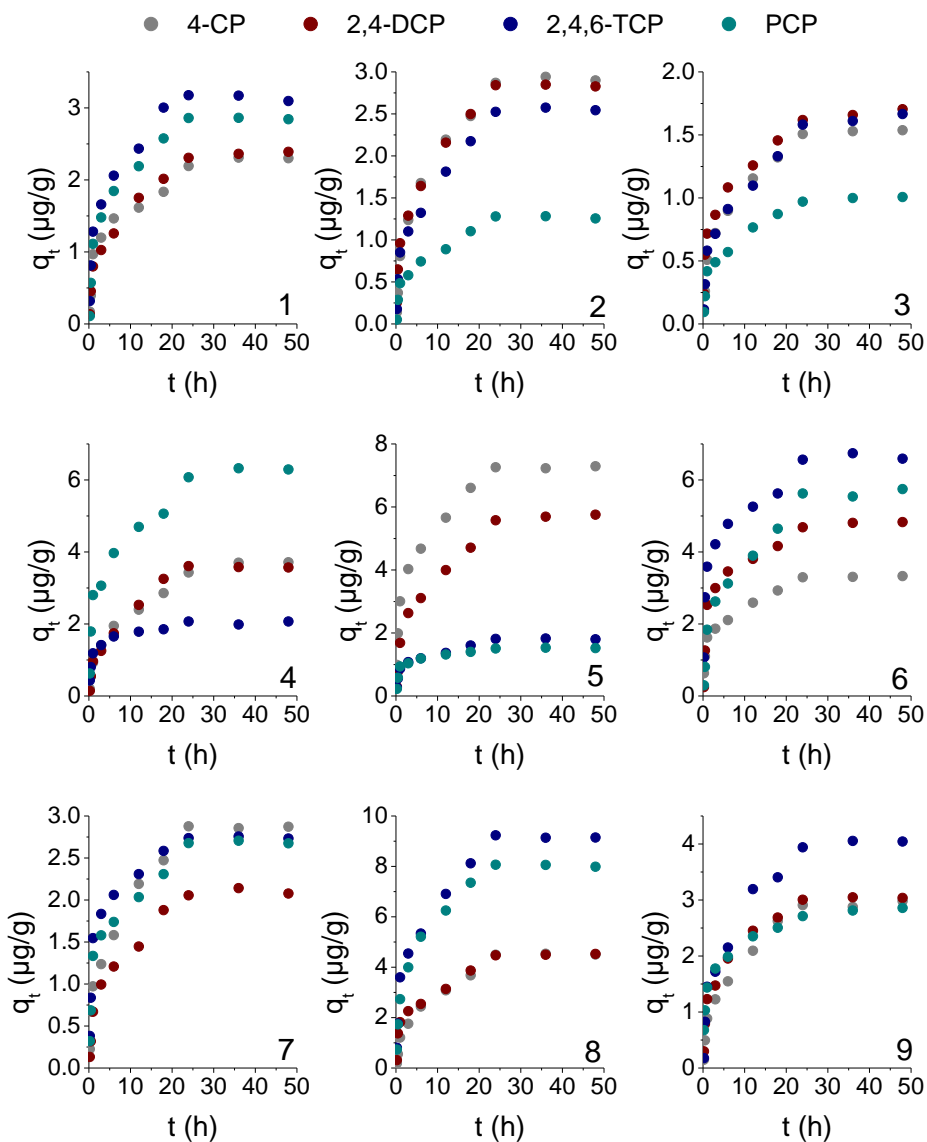
Slika 4.5. Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u sintetičkom matriksu na pH vrednosti 4 (u donjem desnom uglu svakog grafika naveden je broj ispitivanog sloja)

Sintetički matriks - pH7



Slika 4.6. Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u sintetičkom matriksu na pH vrednosti 7 (u donjem desnom uglu svakog grafika naveden je broj ispitivanog sloja)

Sintetički matriks - pH10



Slika 4.7. Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u sintetičkom matriksu na pH vrednosti 10 (u donjem desnom uglu svakog grafika naveden je broj ispitivanog sloja)

Smanjenje sorpcije sa povećanjem pH vrednosti rastvora može se objasniti prisustvom elektrostatičkih interakcija između geosorbenta i sorbata. Naime, na pH vrednosti 10, površina sorbenta je negativno naelektrisana ($pH > pK_a$) dok su sva četiri hlorfenola u jonizovanom obliku (pK_a 4,74-8,85) (Olaniran i Igbinsosa, 2011), te dolazi do elektrostatičkog odbijanja između negativno naelektrisane površine sorbenta i negativno naelektrisanih hlorfenola u jonskom obliku (Amiri i sar., 2005; Worch, 2012).

Pad sorpcionog kapaciteta na pH vrednosti 10 u odnosu na pH vrednosti 7 i 4 ukazuje na značaj hidrofobnih i π - π interakcija na sorpciju hlorovanih fenola, kao i da neutralni oblici molekula pokazuju veći afinitet za sorpciju u odnosu na disosovane oblike (Xu i sar., 2017). Na pH vrednosti 7 dolazi do elektrostatičkih interakcija usled privlačnih sila između jonizovanih oblika hlorfenola (potpuno disosovani PCP i delimično disosovani 2,4,6-TCP i 2,4-DCP) i pozitivno naelektrisane površine sorbenta ($pH < pK_a$). Na pH vrednosti 4, sva četiri ispitivana jedinjenja se u rastvoru nalaze u molekulskom obliku, dok je površina aluvijalnog nanosa pozitivno naelektrisana, te se može pretpostaviti da je sorpcija pri datim uslovima pod uticajem hidrofobnih i π - π interakcija (Worch, 2012).

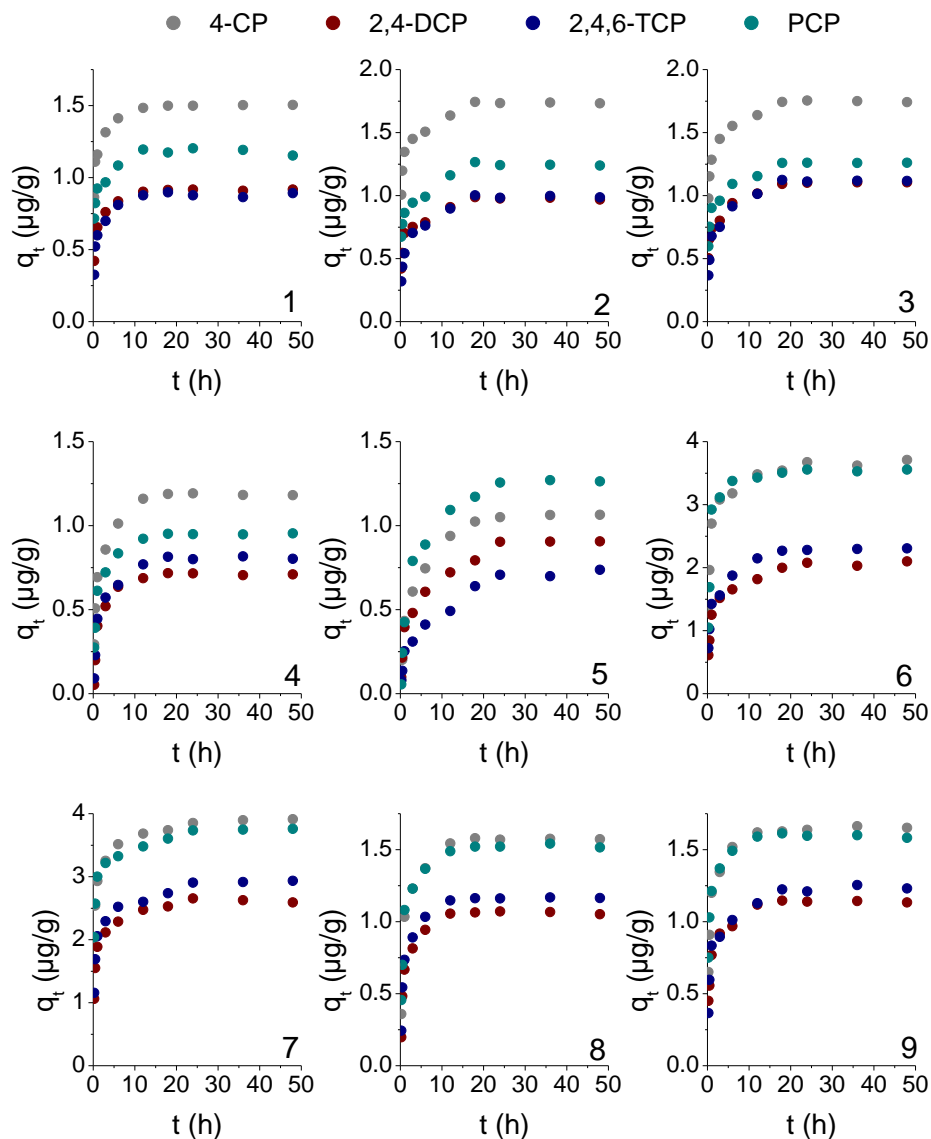
Na preostala tri sloja (1, 2 i 4) nije uočen jasan trend promene sorpcionog kapaciteta sa variranjem pH vrednosti. Međutim, sorpcija na ovim slojevima je na sve tri pH vrednosti bila niska, posebno ukoliko se poredi sorpcija na pH vrednosti 4 na ostalim slojevima. Ovo može biti rezultat samih karakteristika ovih slojeva, odnosno veoma niskog sadržaja organske materije (0,547-0,897%) i gline (1,42-1,59%) koje predstavljaju glavne frakcije pri sorpciji organskih polutanata. Stoga postoji mogućnost da je sorpcija na nižim pH vrednostima onemogućena nedostatkom aktivnih sorpcionih centara, a ne mehanizmom vezivanja.

4.2.2. Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u prirodnom matriksu

Na slici 4.8 prikazana je kinetika sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u prirodnom matriksu. Vreme uravnoteženja prilikom ispitivanja sorpcije u prirodnom matriksu (dunavskoj vodi) bilo je nešto

kraće i variralo je između 12 i 24 h. Najbrže je dostignuta ravnoteža na slojevima 1, 4 i 8, već nakon 12 h. Na slojevima aluvijalnog nanosa 2, 3 i 9 sorpcija je dostigla ravnotežu tek nakon 18 h, a na slojevima 5, 6 i 7 nakon 24 h.

Prirodni matriks

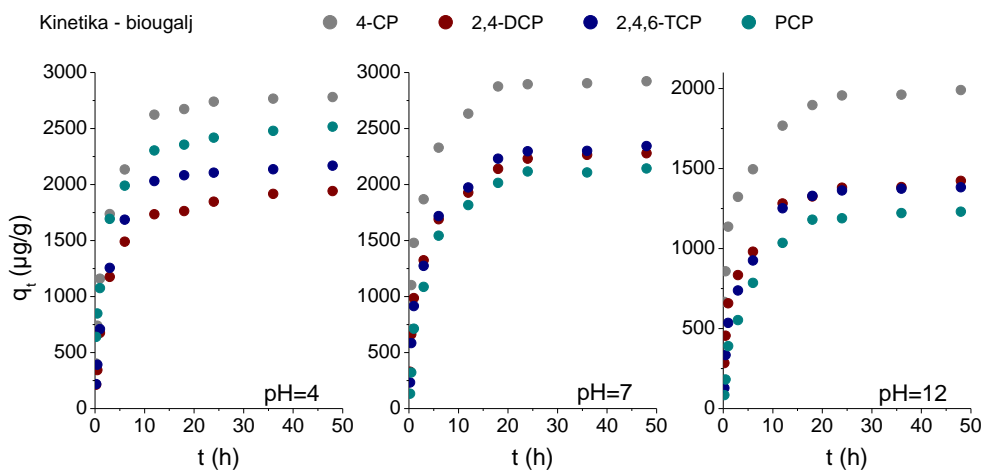


Slika 4.8. Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u prirodnom matriksu (u donjem desnom uglu svakog grafika naveden je broj ispitivanog sloja)

Dodatno, ravnotežne koncentracije hlorovanih fenola na slojevima aluvijalnog nanosa prilikom eksperimenata u dunavskoj vodi bile su niže u odnosu na koncentracije na geosorbentu u eksperimentima u sintetičkom matriksu pri istim uslovima (pH vrednost 7). Smanjeni sorpcioni kapaciteti aluvijalnog nanosa za sorpciju hlorovanih fenola u eksperimentima sa vodom Dunava ukazuju na značajan uticaj matriksa na sorpciono ponašanje ovih jedinjenja na ispitanom geosorbentu.

4.2.3. Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na biouglju

Prikaz vremena uravnoteženja pri sorpciji hlorovanih fenola na biouglju dat je na slici 4.9. Pri ispitivanju sorpcione kinetike hlorovanih fenola na biouglju na pH vrednosti 4 ravnoteža se uspostavila nakon 12 h za sva četiri jedinjenja. Na pH vrednosti 7 bilo je potrebno nešto duže vreme za dostizanje sorpciono-desorpcione ravnoteže, koje je trajalo 18 h za 4-CP, 2,4-DCP i 2,4,6-TCP, odnosno 24 h za PCP. Na pH vrednosti 12, sorpcija 2,4-DCP i 2,4,6-TCP se uravnotežila nakon 12 h, dok je za preostala dva jedinjenja bilo potrebno vreme kontakta od 18 h da bi se uspostavila ravnoteža.



Slika 4.9. Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na biouglju na različitim pH vrednostima

Kapacitet sorpcije na biouglju bio je daleko veći u odnosu na sve ispitivane slojeve aluvijalnog nanosa Dunava, što ukazuje na pogodnost primene ovog sorbenta za uklanjanje hlorovanih fenola tokom transporta kroz aluvijalni nanos od Dunava do podzemnih akvifera. Najveći kapaciteti sorpcije na biouglju su uočeni na pH vrednosti 7. Na ovoj pH vrednosti, hlorovani fenoli su disosovani do različitog stepena (4-CP <2%, 2,4-DCP 17%, 2,4,6-TCP 27% i PCP >99%). Molekulski oblici sorbata koji su u rastvoru prisutni na pH vrednostima 4 i 7, mogu stupiti u hidrofobne interakcije sa ugljeničnim sorbentom. Povećanje sorpcije na pH vrednosti 7 ukazuje na to da pri ovim uslovima sredine, pored hidrofobnih interakcija, u ukupnom sorpcionom procesu doprinose imaju i druge vrste interakcija. Na pH vrednosti 7, koje je niže od pH_{TNN} biouglja, površina sorbenta je pozitivno naelektrisana. Jonski oblici hlorovanih fenola koji su na ovoj pH vrednosti prisutni u rastvoru, mogu stupiti u elektrostatičke interakcije sa pozitivno naelektrisanim centrima na površini biouglja.

4.2.4. Modelovanje kinetike sorpcije hlorovanih fenola

4.2.4.1. Reakcioni modeli

Proučavanjem i modelovanjem kinetike sorpcionog procesa dobija se uvid u moguće interakcije i mehanizme sorpcije koji se tokom procesa odvijaju. Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava modelovana je pomoću tri reakciona modela: model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i model po Eloviču.

Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u sintetičkom matriksu na ispitivanim pH vrednostima

Rezultati dobijeni modelovanjem eksperimentalnih podataka sorpcije hlorovanih fenola na devet slojeva aluvijalnog nanosa i na tri ispitivane pH vrednosti dati su u tabelama 4.8-4.10. Pogodnost primene korišćenih modela procenjena je na osnovu koeficijenata determinacije dobijenih linearnim fitovanjem eksperimentalnih podataka svakim od tri reakciona modela.

Tabela 4.8. Parametri kinetike sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava na pH vrednosti 4

Sloj	Kinetički model Jedinjenje	Pseudo-prvi red		Pseudo-drugi red		Elovich		
		$k_1 \cdot 10^3$ min^{-1}	R^2	$k_2 \cdot 10^3$ $\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2	β $\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1}$	α $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2
1	4-CP	2,11	0,935	2,88	0,996	2,02	0,155	0,972
	2,4-DCP	2,01	0,915	1,29	0,994	1,40	0,064	0,987
	2,4,6-TCP	2,31	0,767	0,946	0,995	1,16	0,056	0,977
	PCP	1,47	0,979	0,985	0,995	1,34	0,051	0,976
2	4-CP	1,72	0,943	3,08	0,996	2,69	0,065	0,972
	2,4-DCP	1,47	0,954	3,27	0,995	3,59	0,028	0,983
	2,4,6-TCP	1,23	0,963	3,16	0,993	3,38	0,048	0,977
	PCP	1,91	0,965	2,78	0,993	3,43	0,023	0,981
3	4-CP	1,63	0,931	0,972	0,993	1,28	0,049	0,965
	2,4-DCP	1,58	0,897	1,22	0,999	1,07	0,084	0,985
	2,4,6-TCP	2,17	0,945	0,663	0,993	0,959	0,060	0,969
	PCP	1,88	0,960	0,505	0,991	1,15	0,034	0,943
4	4-CP	2,11	0,819	1,62	0,993	1,74	0,048	0,968
	2,4-DCP	1,91	0,778	1,10	0,999	1,13	0,145	0,975
	2,4,6-TCP	1,45	0,963	0,627	0,993	1,13	0,158	0,990
	PCP	1,73	0,871	0,173	0,991	0,712	0,084	0,978
5	4-CP	1,54	0,989	0,737	0,995	0,913	0,091	0,991
	2,4-DCP	1,70	0,980	0,469	0,995	0,564	0,138	0,980
	2,4,6-TCP	1,57	0,944	0,797	0,993	0,911	0,103	0,975
	PCP	1,48	0,844	1,29	0,997	1,13	0,107	0,985
6	4-CP	1,05	0,921	1,02	0,996	1,66	0,034	0,974
	2,4-DCP	1,82	0,666	1,45	0,999	0,739	0,390	0,972
	2,4,6-TCP	1,80	0,905	1,15	1,000	0,496	1,01	0,943
	PCP	1,81	0,880	0,233	0,997	0,268	0,257	0,986
7	4-CP	1,36	0,988	0,736	0,992	0,923	0,095	0,988
	2,4-DCP	1,46	0,950	2,05	0,999	1,12	0,495	0,976
	2,4,6-TCP	2,02	0,980	0,371	0,990	0,627	0,084	0,957
	PCP	1,80	0,887	0,578	0,995	0,569	0,194	0,985
8	4-CP	2,18	0,765	0,193	0,992	0,374	0,123	0,957
	2,4-DCP	1,92	0,964	0,250	0,996	0,454	0,113	0,980
	2,4,6-TCP	1,85	0,981	0,521	0,998	0,385	0,472	0,966
	PCP	2,10	0,843	0,300	0,999	0,226	0,430	0,979
9	4-CP	1,77	0,828	1,84	0,999	0,882	0,221	0,935
	2,4-DCP	2,03	0,782	1,37	0,997	1,01	0,138	0,978
	2,4,6-TCP	1,28	0,449	0,773	0,996	0,640	0,253	0,975
	PCP	1,98	0,882	0,325	0,996	0,458	0,127	0,981

Tabela 4.9. Parametri kinetike sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava na pH vrednosti 7

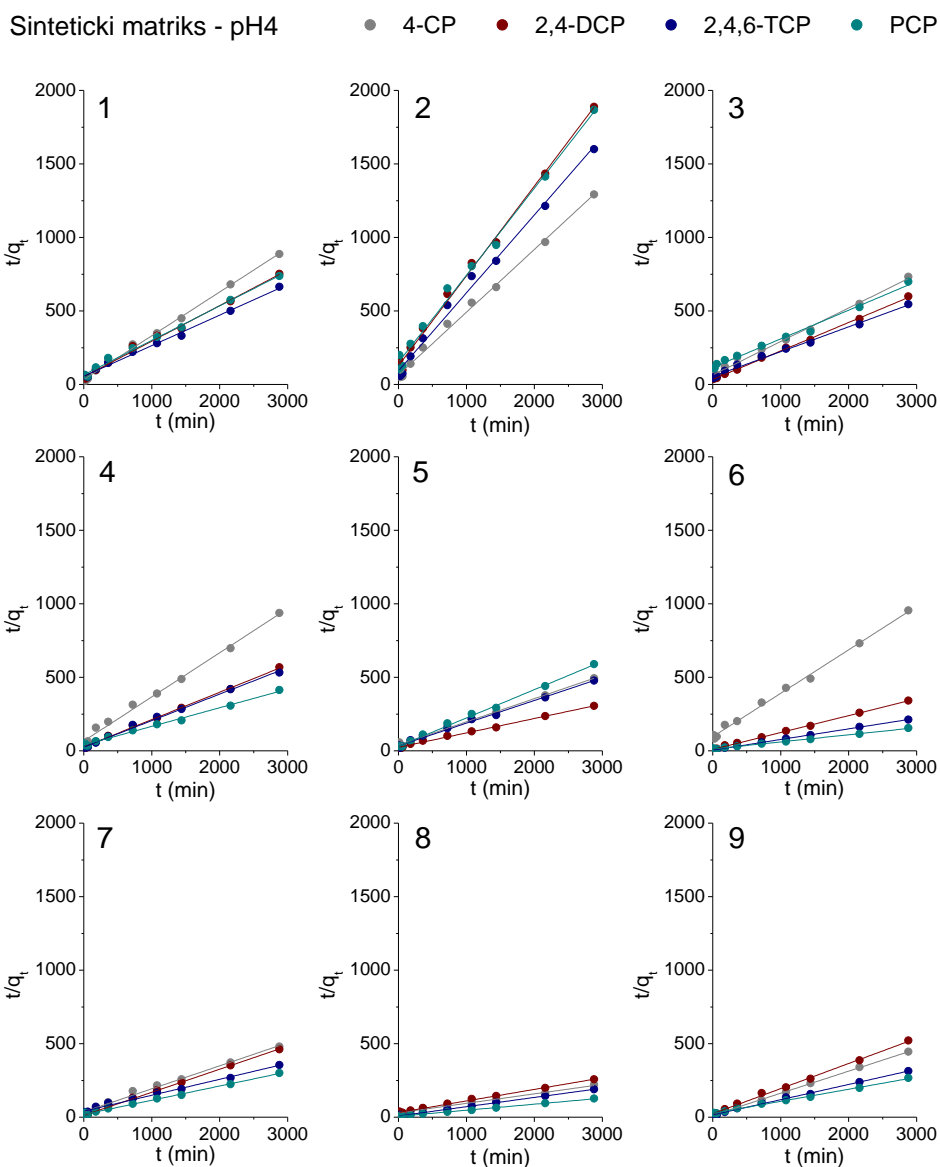
Kinetički model		Pseudo-prvi red		Pseudo-drugi red		Elovich		
Sloj	Jedinjenje	$k_1 \cdot 10^3$ min^{-1}	R^2	$k_2 \cdot 10^3$ $\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2	β $\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1}$	α $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2
1	4-CP	2,21	0,925	1,99	0,998	1,52	0,098	0,988
	2,4-DCP	1,83	0,737	1,20	0,996	1,21	0,092	0,988
	2,4,6-TCP	2,35	0,886	0,91	0,993	1,01	0,093	0,977
	PCP	1,91	0,974	1,90	0,997	1,40	0,160	0,983
2	4-CP	1,40	0,966	3,58	0,990	3,91	0,034	0,982
	2,4-DCP	1,41	0,508	5,98	0,998	3,10	0,082	0,960
	2,4,6-TCP	1,06	0,895	2,94	0,994	2,97	0,052	0,976
	PCP	1,17	0,870	3,85	0,991	5,01	0,015	0,960
3	4-CP	1,62	0,851	6,56	0,996	4,67	0,095	0,983
	2,4-DCP	1,22	0,933	4,42	0,994	3,75	0,079	0,959
	2,4,6-TCP	1,28	0,962	1,95	0,992	2,30	0,064	0,957
	PCP	1,18	0,899	2,36	0,996	2,63	0,033	0,982
4	4-CP	1,65	0,901	0,78	0,993	0,851	0,103	0,976
	2,4-DCP	1,32	0,792	6,79	0,999	3,24	0,289	0,962
	2,4,6-TCP	1,28	0,599	1,43	0,990	1,37	0,084	0,959
	PCP	1,63	0,873	0,65	0,992	0,796	0,114	0,975
5	4-CP	1,53	0,965	2,02	0,998	1,47	0,176	0,964
	2,4-DCP	1,38	0,749	4,17	0,996	2,73	0,269	0,944
	2,4,6-TCP	1,30	0,980	3,36	0,994	3,86	0,027	0,989
	PCP	1,92	0,760	4,68	0,995	3,94	0,039	0,974
6	4-CP	1,54	0,967	2,16	0,998	1,50	0,166	0,934
	2,4-DCP	1,69	0,861	1,43	0,996	1,31	0,162	0,983
	2,4,6-TCP	1,49	0,580	0,21	0,994	0,933	0,099	0,959
	PCP	1,84	0,759	0,44	0,995	1,17	0,119	0,977
7	4-CP	1,65	0,982	0,90	0,994	1,34	0,045	0,977
	2,4-DCP	1,82	0,988	1,02	0,997	1,58	0,035	0,982
	2,4,6-TCP	1,16	0,815	1,64	0,994	1,73	0,059	0,986
	PCP	1,26	0,971	1,40	0,991	1,73	0,061	0,980
8	4-CP	2,20	0,896	0,33	0,983	0,614	0,473	0,975
	2,4-DCP	2,35	0,971	0,09	0,994	0,267	0,349	0,979
	2,4,6-TCP	1,98	0,905	1,08	0,991	0,550	0,136	0,985
	PCP	1,83	0,813	0,88	0,993	0,535	0,149	0,976
9	4-CP	1,42	0,700	1,95	0,994	1,74	0,058	0,971
	2,4-DCP	1,33	0,875	2,19	0,998	1,71	0,083	0,986
	2,4,6-TCP	2,22	0,880	1,28	0,994	1,05	0,198	0,974
	PCP	1,35	0,908	1,17	0,995	1,29	0,077	0,988

Tabela 4.10. Parametri kinetike sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava na pH vrednosti 10

Kinetički model		Pseudo-prvi red		Pseudo-drugi red		Elovich		
Sloj	Jedinjenje	$k_1 \cdot 10^3$ min^{-1}	R^2	$k_2 \cdot 10^3$ $\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2	β $\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1}$	α $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2
1	4-CP	1,42	0,938	2,09	0,990	2,46	0,044	0,978
	2,4-DCP	1,31	0,873	1,62	0,990	2,23	0,036	0,974
	2,4,6-TCP	1,14	0,539	2,53	0,994	1,84	0,077	0,968
	PCP	1,14	0,805	2,05	0,995	1,93	0,059	0,983
2	4-CP	1,38	0,890	1,30	0,995	1,74	0,038	0,984
	2,4-DCP	1,48	0,858	1,83	0,994	1,92	0,051	0,977
	2,4,6-TCP	1,58	0,885	1,69	0,989	2,12	0,040	0,966
	PCP	1,45	0,794	4,46	0,993	4,42	0,026	0,973
3	4-CP	1,74	0,961	3,09	0,995	3,47	0,024	0,987
	2,4-DCP	1,18	0,971	3,65	0,994	3,67	0,050	0,983
	2,4,6-TCP	1,32	0,973	2,15	0,992	3,18	0,021	0,979
	PCP	0,87	0,910	4,61	0,994	5,65	0,020	0,978
4	4-CP	1,67	0,972	1,00	0,994	1,39	0,046	0,976
	2,4-DCP	1,67	0,951	0,81	0,994	1,36	0,037	0,963
	2,4,6-TCP	1,27	0,799	6,06	0,998	3,36	0,154	0,963
	PCP	1,77	0,900	0,90	0,991	0,961	0,158	0,977
5	4-CP	2,26	0,934	0,99	0,996	0,806	0,195	0,987
	2,4-DCP	1,95	0,981	0,67	0,992	0,914	0,077	0,982
	2,4,6-TCP	1,74	0,791	4,22	0,994	3,42	0,062	0,977
	PCP	1,57	0,876	7,67	0,999	4,36	0,095	0,945
6	4-CP	1,39	0,787	2,49	0,994	1,96	0,135	0,974
	2,4-DCP	1,45	0,956	1,69	0,996	1,31	0,188	0,976
	2,4,6-TCP	1,70	0,736	1,34	0,994	1,02	0,376	0,961
	PCP	2,16	0,913	0,69	0,990	0,934	0,080	0,978
7	4-CP	1,78	0,856	1,71	0,992	1,90	0,049	0,971
	2,4-DCP	1,60	0,793	2,06	0,991	2,50	0,031	0,978
	2,4,6-TCP	1,37	0,852	3,77	0,998	2,26	0,120	0,962
	PCP	1,93	0,801	2,59	0,994	2,24	0,079	0,971
8	4-CP	2,05	0,847	0,72	0,992	1,13	0,051	0,979
	2,4-DCP	1,96	0,959	1,27	0,993	1,26	0,101	0,966
	2,4,6-TCP	1,82	0,730	0,60	0,994	0,598	0,172	0,978
	PCP	2,02	0,726	0,76	0,996	0,673	0,154	0,987
9	4-CP	1,66	0,953	1,31	0,991	1,77	0,040	0,973
	2,4-DCP	1,47	0,911	2,05	0,996	1,86	0,068	0,984
	2,4,6-TCP	1,65	0,942	1,02	0,990	1,32	0,064	0,973
	PCP	1,34	0,983	3,20	0,997	2,42	0,166	0,993

Koeficijenti determinacije dobijenih za ceo set eksperimentalnih podataka rađenih u sintetičkom matriksu bili su od 0,449-0,989 za model pseudo-prvog reda, od 0,983-1,00 za model pseudo-drugog reda i od 0,934-0,993 za

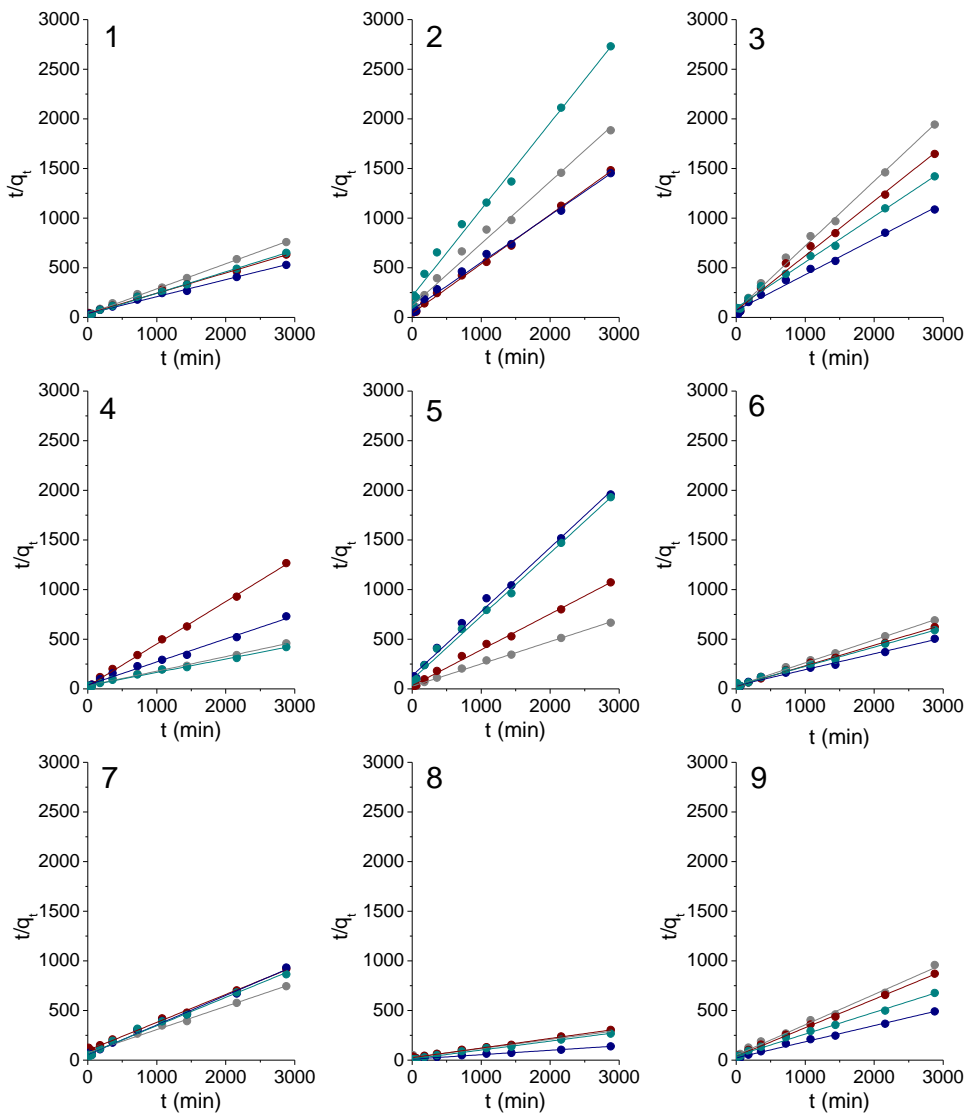
kinetički model po Eloviću. Poređenjem koeficijenata determinacije, može se zaključiti da kinetiku sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava najbolje opisuje reakcioni model pseudo-drugog reda, što se može uočiti i iz grafika zavisnosti t/q_t od t koji su prikazani na slikama 4.10, 4.11 i 4.12 za sorpciju na pH vrednosti 4, 7 i 10, redom.



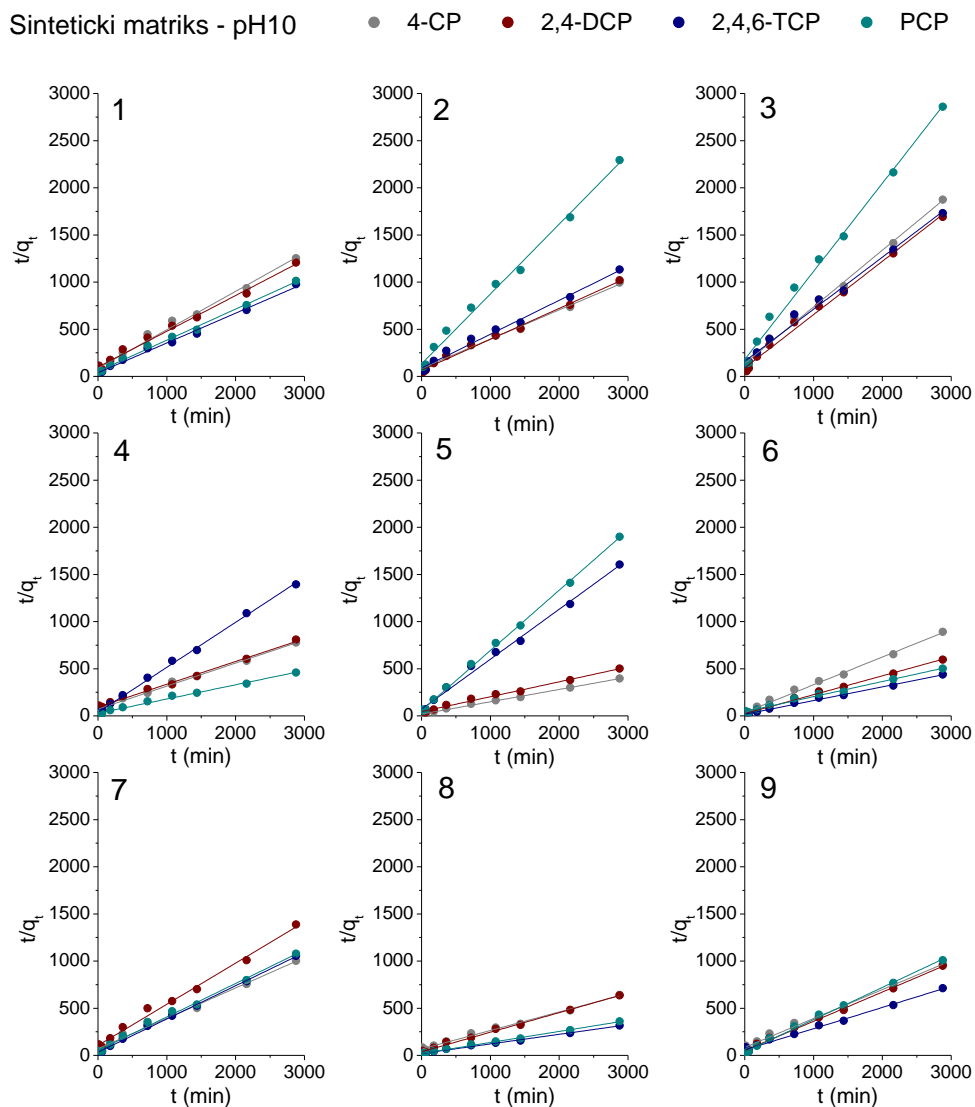
Slika 4.10. Kinetički model pseudo-drugog reda za sorpciju hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava na pH vrednosti 4 (u gornjem levom uglu svakog grafika naveden je broj ispitivanog sloja)

Sintetički matriks - pH7

● 4-CP ● 2,4-DCP ● 2,4,6-TCP ● PCP



Slika 4.11. Kinetički model pseudo-drugog reda za sorpciju hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava na pH vrednosti 7 (u gornjem levom uglu svakog grafika naveden je broj ispitivanog sloja)



Slika 4.12. Kinetički model pseudo-drugog reda za sorpciju hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava na pH vrednosti 10 (u gornjem levom uglu svakog grafika naveden je broj ispitivanog sloja)

Dodatno, vrednosti kapaciteta sorpcije pri ravnotežnim uslovima, q_e dobijene iz eksperimenta, odlično se slažu sa teorijskim q_e vrednostima dobijenim primenom modela pseudo-drugog reda sa relativnim standardnim devijacijama $\leq 11\%$ (tabela 4.11) što potvrđuje da je ovaj model pogodan za opisivanje sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu.

Tabela 4.11. Poređenje vrednosti sorpcionog kapaciteta aluvijalnog nanosa Dunava dobijenih eksperimentalnim putem i iz modela pseudo-drugog reda za hlorovane fenole na različitim vrednostima pH

Sloj	Jedinjenje	pH=4			pH=7			pH=10		
		q_e ($\mu\text{g/g}$)		RSD (%)	q_e ($\mu\text{g/g}$)		RSD (%)	q_e ($\mu\text{g/g}$)		RSD (%)
		Eksperiment	Model		Eksperiment	Model		Eksperiment	Model	
1	4-CP	3,25	3,36	2,26	3,80	3,95	2,81	2,35	2,45	3,06
	2,4-DCP	3,85	4,13	5,01	4,66	4,88	3,21	2,50	2,64	3,76
	2,4,6-TCP	4,35	4,81	7,13	5,45	5,82	4,69	3,20	3,17	0,734
	PCP	3,95	4,26	5,38	4,45	4,62	2,60	3,00	3,03	0,794
2	4-CP	2,25	2,34	2,84	1,55	1,60	2,13	3,00	3,23	5,22
	2,4-DCP	1,55	1,64	3,85	2,00	2,01	0,481	2,90	3,05	3,51
	2,4,6-TCP	1,85	1,89	1,37	2,10	2,10	0,033	2,60	2,78	4,74
	PCP	1,55	1,69	6,04	1,10	1,15	2,91	1,30	1,35	2,66
3	4-CP	4,00	4,39	6,55	1,50	1,53	1,50	1,55	1,66	4,93
	2,4-DCP	4,90	5,16	3,71	1,80	1,81	0,494	1,75	1,77	0,737
	2,4,6-TCP	5,30	5,92	7,76	2,70	2,78	2,11	1,70	1,81	4,54
	PCP	4,15	4,65	8,05	2,10	2,17	2,31	1,10	1,07	1,92
4	4-CP	3,10	3,33	5,06	6,40	6,81	4,40	3,75	4,09	6,21
	2,4-DCP	5,15	5,37	3,00	2,35	2,35	0,126	3,62	4,15	9,57
	2,4,6-TCP	5,45	5,55	1,28	4,25	4,30	0,830	2,10	2,09	0,172
	PCP	7,10	7,89	7,48	7,00	7,44	4,30	6,35	6,62	2,94
5	4-CP	5,90	6,33	5,00	4,35	4,44	1,48	7,30	7,65	3,35
	2,4-DCP	9,50	10,2	5,03	2,75	2,77	0,424	5,77	6,33	6,50
	2,4,6-TCP	6,10	6,48	4,27	1,50	1,55	2,30	1,83	1,89	2,19
	PCP	5,00	5,19	2,67	1,50	1,57	3,22	1,54	1,57	1,19

Nastavak tabele 4.11.

Sloj	Jedinjenje	pH=4			pH=7			pH=10		
		q_e ($\mu\text{g/g}$)		RSD (%)	q_e ($\mu\text{g/g}$)		RSD (%)	q_e ($\mu\text{g/g}$)		RSD (%)
		Eksperiment	Model		Eksperiment	Model		Eksperiment	Model	
6	4-CP	3,20	3,38	3,91	4,20	4,44	3,96	3,35	3,40	1,03
	2,4-DCP	8,50	8,71	1,70	4,70	4,81	1,67	4,90	5,00	1,39
	2,4,6-TCP	13,6	13,8	1,18	5,95	6,23	3,26	6,75	6,85	1,09
	PCP	18,9	20,6	6,11	4,90	5,17	3,73	5,75	6,25	5,85
7	4-CP	6,10	6,39	3,31	3,90	4,27	6,38	2,90	3,10	4,73
	2,4-DCP	6,30	6,37	0,802	3,15	3,55	8,47	2,15	2,29	4,48
	2,4,6-TCP	8,15	9,22	8,68	3,30	3,36	1,22	2,80	2,84	0,981
	PCP	9,70	10,3	4,44	3,40	3,51	2,22	2,71	2,82	2,76
8	4-CP	13,3	15,5	11,0	10,8	10,9	0,940	4,54	5,09	8,07
	2,4-DCP	11,2	12,7	9,01	20,9	22,4	4,93	4,54	4,82	4,25
	2,4,6-TCP	15,3	15,9	2,82	9,50	10,3	5,85	9,25	9,81	4,17
	PCP	23,0	24,4	4,11	9,92	10,7	5,47	8,08	8,56	4,06
9	4-CP	6,48	6,66	1,97	3,20	3,27	1,51	3,00	3,26	5,92
	2,4-DCP	5,60	5,85	3,09	3,40	3,49	1,77	3,10	3,22	2,73
	2,4,6-TCP	9,15	9,65	3,74	5,90	6,15	2,90	4,10	4,44	5,70
	PCP	10,9	12,2	7,89	4,40	4,57	2,69	2,90	2,93	0,657

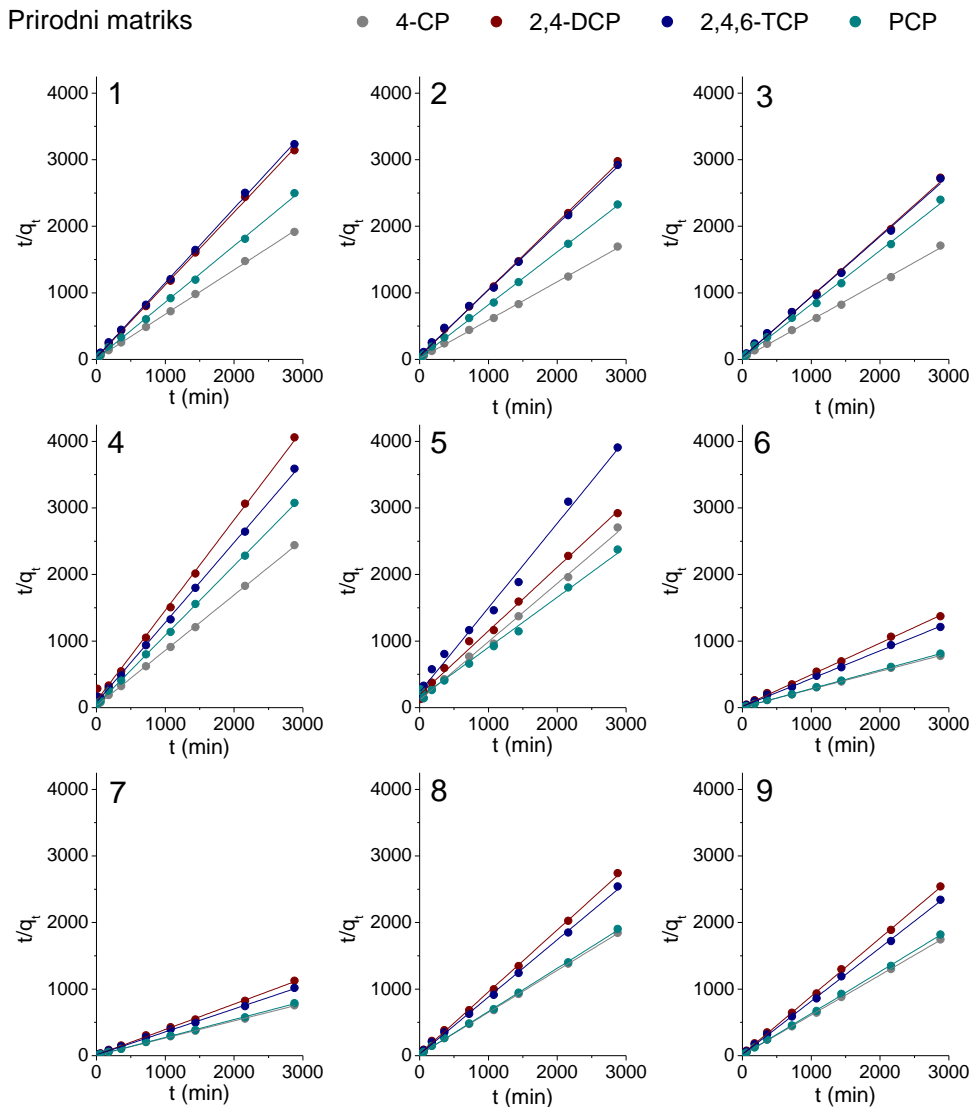
Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u prirodnom matriksu

Parametri reakcionih kinetičkih modela primenjeni na rezultate eksperimenata izvedenih u prirodnom matriksu dati su u tabeli 4.12.

Tabela 4.12. Parametri kinetike sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u prirodnom matriksu

Kinetički model		Pseudo-prvi red		Pseudo-drugi red		Elovich		
Sloj	Jedinjenje	$k_1 \cdot 10^3$ min^{-1}	R^2	$k_2 \cdot 10^3$ $\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2	β $\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1}$	α $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2
1	4-CP	1,65	0,695	39,7	1,000	9,04	55,9	0,900
	2,4-DCP	1,63	0,697	46,6	0,999	11,6	2,24	0,908
	2,4,6-TCP	1,30	0,478	40,1	0,999	10,3	0,611	0,927
	PCP	1,13	0,373	72,2	0,999	11,0	26,4	0,927
2	4-CP	1,43	0,455	25,3	0,999	7,15	19,1	0,961
	2,4-DCP	1,44	0,591	24,5	0,999	9,05	0,448	0,970
	2,4,6-TCP	1,54	0,614	17,4	0,999	7,89	0,175	0,976
	PCP	1,31	0,371	23,8	0,999	8,39	2,36	0,967
3	4-CP	1,48	0,439	28,9	0,999	7,05	16,5	0,939
	2,4-DCP	1,65	0,533	31,0	0,998	8,89	1,04	0,954
	2,4,6-TCP	1,31	0,401	23,9	0,997	7,81	0,389	0,955
	PCP	1,04	0,303	28,7	0,998	8,43	2,30	0,923
4	4-CP	1,57	0,587	25,6	1,000	6,06	0,169	0,891
	2,4-DCP	1,70	0,464	19,0	0,997	8,10	0,030	0,898
	2,4,6-TCP	1,57	0,644	19,1	0,999	7,26	0,036	0,913
	PCP	1,53	0,456	28,7	1,000	7,78	0,141	0,913
5	4-CP	1,27	0,339	6,91	0,996	4,84	0,024	0,965
	2,4-DCP	1,91	0,930	5,28	0,996	5,47	0,016	0,980
	2,4,6-TCP	1,13	0,346	6,65	0,992	6,90	0,010	0,894
	PCP	1,41	0,477	4,21	0,992	4,07	0,021	0,971
6	4-CP	2,01	0,788	9,73	0,999	3,65	104	0,957
	2,4-DCP	1,81	0,818	11,4	0,999	4,73	2,17	0,958
	2,4,6-TCP	1,76	0,621	10,7	0,999	4,34	3,54	0,951
	PCP	0,86	0,228	17,5	1,000	4,73	2606	0,933
7	4-CP	1,82	0,576	9,59	0,999	3,21	42,2	0,960
	2,4-DCP	1,31	0,432	13,5	0,999	4,25	8,90	0,953
	2,4,6-TCP	1,75	0,573	10,4	0,999	3,75	7,28	0,956
	PCP	1,55	0,576	14,8	0,999	4,26	993	0,944
8	4-CP	1,53	0,486	20,5	1,000	5,96	1,25	0,957
	2,4-DCP	1,18	0,443	32,5	0,999	7,75	0,347	0,940
	2,4,6-TCP	1,15	0,410	33,8	0,999	7,28	0,439	0,935
	PCP	1,32	0,445	27,6	1,000	7,32	6,35	0,960
9	4-CP	1,27	0,439	32,5	1,000	7,42	20,4	0,921
	2,4-DCP	1,18	0,436	38,8	1,000	9,51	3,62	0,921
	2,4,6-TCP	1,39	0,502	37,7	1,000	8,66	3,73	0,915
	PCP	1,03	0,380	58,7	1,000	11,1	2821	0,890

Koeficijenti determinacije za model pseudo-drugog reda bili su u ospegu 0,992-1,00. Niže vrednosti R^2 dobijene su za model pseudo-prvog reda (0,228-0,930) i model po Eloviču (0,890-0,976). Dobro poklapanje modela pseudo-drugog reda potvrđuje i slika 4.13 na kojoj sve krive karakteriše visoka linearnost i dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima.



Slika 4.13. Kinetički model pseudo-drugog reda za sorpciju hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u prirodnom matriksu (u gornjem levom uglu svakog grafika naveden je broj ispitivanog sloja)

Dalja potvrda pogodnosti modela pseudo-drugog reda da opiše kinetiku sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu u prirodnom matriksu, dobijena je poređenjem eksperimentalnih i teorijskih q_e vrednosti (tabela 4.13).

Tabela 4.13. Poređenje vrednosti sorpcionog kapaciteta aluvijalnog nanosa Dunava dobijenih eksperimentalnim putem i iz modela pseudo-drugog reda za hlorovane fenole u prirodnom matriksu

Sloj	Jedinjenje	q_e ($\mu\text{g/g}$)		RSD (%)
		Eksperiment	Model	
1	4-CP	1,51	1,50	0,304
	2,4-DCP	0,918	0,915	0,256
	2,4,6-TCP	0,899	0,893	0,484
	PCP	1,21	1,18	1,59
2	4-CP	1,75	1,73	0,456
	2,4-DCP	0,990	0,991	0,069
	2,4,6-TCP	1,01	1,01	0,621
	PCP	1,27	1,26	0,348
3	4-CP	1,76	1,73	1,09
	2,4-DCP	1,11	1,09	1,00
	2,4,6-TCP	1,13	1,10	1,38
	PCP	1,28	1,24	2,26
4	4-CP	1,20	1,20	0,390
	2,4-DCP	0,717	0,736	1,83
	2,4,6-TCP	0,820	0,833	1,07
	PCP	0,952	0,955	0,213
5	4-CP	1,13	1,14	1,03
	2,4-DCP	0,988	1,04	3,90
	2,4,6-TCP	0,808	0,788	1,79
	PCP	1,26	1,33	3,74
6	4-CP	3,71	3,71	0,083
	2,4-DCP	2,10	2,11	0,237
	2,4,6-TCP	2,38	2,39	0,158
	PCP	3,63	3,57	1,18
7	4-CP	3,90	3,87	0,366
	2,4-DCP	2,66	2,61	1,08
	2,4,6-TCP	2,92	2,90	0,484
	PCP	3,75	3,71	0,633
8	4-CP	1,58	1,59	0,224
	2,4-DCP	1,09	1,07	0,934
	2,4,6-TCP	1,19	1,2	1,34
	PCP	1,55	1,5	0,506
9	4-CP	1,68	1,67	0,429
	2,4-DCP	1,16	1,15	0,750
	2,4,6-TCP	1,26	1,25	0,574
	PCP	1,62	1,59	0,951

Vrednosti q_e izračunate na osnovu parametara kinetike pseudo-drugog reda, izuzetno su bliske vrednostima ovog parametra dobijenih eksperimentalnim putem. Relativno odstupanje ovih parametara, iskazano kao RSD, bilo je <4% u svim slučajevima. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da kinetički model pseudo-drugog reda dobro opisuje sorpciju hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava kako u sintetičkom, tako i u prirodnom matriksu.

Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na bioglju na različitim pH vrednostima

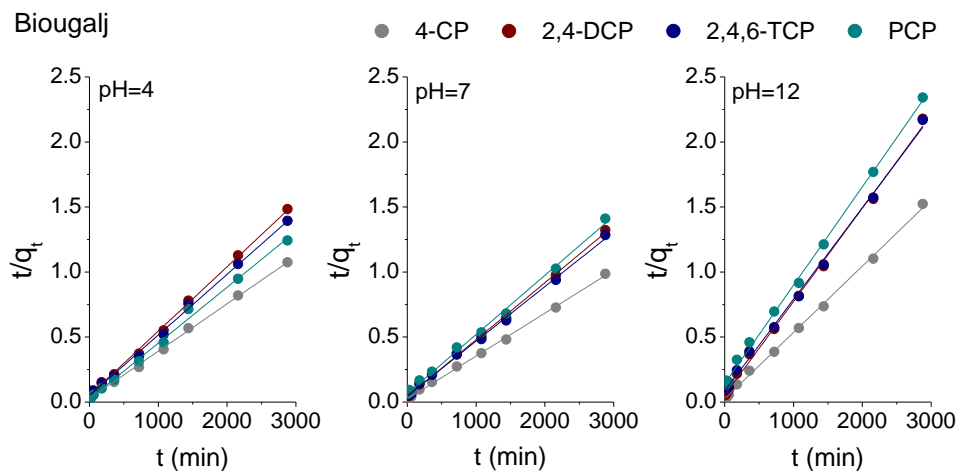
Slično rezultatima eksperimenata na aluvijalnom nanosu, modelovanje kinetike sorpcije na bioglju takođe je pokazalo odlično slaganje sa modelom pseudo-drugog reda u odnosu na druga dva modela (tabela 4.14).

Tabela 4.14. Parametri kinetike sorpcije hlorovanih fenola na bioglju na različitim vrednostima pH

pH	Kinetički model	Pseudo-prvi red		Pseudo-drugi red		Elovich		
		$k_1 \cdot 10^3$ min ⁻¹	R^2	$k_2 \cdot 10^6$ g·μg ⁻¹ ·min ⁻¹	R^2	$\beta \cdot 10^3$ g·μg ⁻¹	α μg·g ⁻¹ ·min ⁻¹	R^2
4	Jedinjenje							
	4-CP	2,25	0,673	5,09	0,999	2,16	98,1	0,941
	2,4-DCP	1,63	0,192	5,05	0,998	2,70	46,3	0,937
	2,4,6-TCP	1,62	0,414	4,62	0,998	2,57	49,7	0,939
	PCP	1,25	0,289	7,60	0,995	2,93	184	0,911
7	4-CP	1,77	0,470	4,64	0,999	2,21	178	0,979
	2,4-DCP	1,88	0,449	4,87	0,999	2,66	75,8	0,979
	2,4,6-TCP	2,28	0,605	3,90	0,998	2,42	58,0	0,978
	PCP	1,92	0,418	3,40	0,997	2,52	40,6	0,975
12	4-CP	1,83	0,579	10,3	0,998	3,88	274	0,963
	2,4-DCP	1,76	0,593	9,59	0,997	4,57	62,4	0,968
	2,4,6-TCP	1,89	0,652	6,17	0,997	3,99	31,9	0,972
	PCP	2,89	0,955	4,66	0,998	4,20	20,2	0,979

Koeficijenti determinacije za kinetiku sorpcije ispitivanih jedinjenja na različitim pH vrednostima opisanu modelom pseudo-drugog reda iznosile su

0,995-0,999. Vrednosti R^2 dobijene primenom modela pseudo-prvog reda i modela po Eloviču bile su u opsegu 0,192-0,955 i 0,911-0,979, redom. Vidno poklapanje sa modelom pseudo-drugog reda (slika 4.14), kao i dobro slaganje eksperimentalnih i modelovanih q_e vrednosti (tabela 4.15), dodatno potvrđuje pogodnost primene ovog modela i prilikom sorpcije hlorovanih fenola na biouglju.



Slika 4.14. Kinetički model pseudo-drugog reda za sorpciju hlorovanih fenola na biouglju na tri ispitivane pH vrednosti

Tabela 4.15. Poređenje vrednosti sorpcionog kapaciteta biouglja dobijenih eksperimentalnim putem i iz modela pseudo-drugog reda za hlorovane fenole na tri ispitivane pH vrednosti

pH	Jedinjenje	q_e ($\mu\text{g/g}$)		RSD (%)
		Eksperiment	Model	
4	4-CP	2682	2747	1,70
	2,4-DCP	1962	2022	2,14
	2,4,6-TCP	2083	2146	2,10
	PCP	2356	2329	0,814
7	4-CP	2995	3034	0,903
	2,4-DCP	2230	2283	1,65
	2,4,6-TCP	2300	2382	2,47
	PCP	2117	2201	2,74
12	4-CP	1962	1961	0,031
	2,4-DCP	1385	1393	0,383
	2,4,6-TCP	1375	1421	2,31
	PCP	1230	1322	5,10

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je glavni ograničavajući faktor sorpcije hlorovanih fenola kako na aluvijalnom nanosu, tako i na ispitivanom biouglju, interakcija sorbata sa dostupnim aktivnim mestima na površini sorbenta. Do sličnih zaključaka došli su i autori Zhou i saradnici (2014) koji su ispitivali sorpciju 4-CP, 2,4-DCP i 2,4,6-TCP na hemijski modifikovanom citosanu, te Zhang i saradnici (2018) koji su ispitivali sorpciju hlorovanih i nitro-fenola na aromatičnom biouglju. Takođe, Subramanyam i Das (2009) su zaključili da model pseudo-drugog reda najbolje opisuje sorpciju fenola na dva prirodna zemljišta, odnosno da je glavni ograničavajući korak procesa interakcija između sorbata i sorbenta.

4.2.4.2. *Difuzioni model Veber-Morisa*

S obzirom da je karakterizacijom utvrđeno da je posmatrani geosorbent mezoporozni materijal, u radu je razmotren i uticaj difuzije sorbata kroz pore na brzinu sorpcionog procesa. Model Veber-Morisa je korišćen da bi se utvrdilo učešće unutarčestične difuzije u ukupnom procesu sorpcije. Da bi unutarčestična difuzija bila jedini ograničavajući korak brzine sorpcionog procesa, neophodno je da linearna zavisnost q_t u funkciji $t^{1/2}$ prolazi kroz koordinatni početak. Modelovanjem eksperimentalno dobijenih podataka primenom Veber-Morisevog modela dobijene su krive koje daju odsečke na y-osi, što ukazuje da pomenuta pojava nije individualno ograničavajuća. Grafički prikazi kinetičkog modela po Veber-Morisu za sve eksperimente kinetike predstavljeni su na slikama 4.15-4.19, dok su parametri kinetike dobijeni primenom ovog modela prikazani u tabelama 4.16-4.20. Iz grafika se može uočiti da su u svim testovima kinetike dobijene eksperimentalne krive koje, kada se na njih primeni model Veber-Morisa, daju tri jasno razgraničene linearne oblasti.

Prva oblast u obliku strmog dela krive opisuje difuziju sorbata kroz rastvor prema spoljašnjoj površini geosorbenta (eksterna/spoljašnja difuzija) i predstavlja brzi i kvantitativno dominantan korak u sorpciji koji se odvija tokom prvih nekoliko sati sorpcije. Druga, sporija oblast odgovara unutarčestičnoj difuziji (deo krive koji opisuje sporu sorpciju okarakterisan je znatno manjim nagibom u odnosu na inicijalni korak sorpcije) (*Salam i*

sar., 2014). Treća oblast odgovara stanju ravnoteže kada se brzina sorpcije izjednačava sa brzinom desorpcije i okarakterisana je najmanjim nagibom što se uočava i iz dobijenih parametara sorpcije. Treća oblast je okarakterisana izuzetno niskim nagibima i generalno lošom korelacijom sa niskim koeficijentima determinacije (nagibi i R^2 u nekim slučajevima imaju čak negativnu vrednost). Ovakvi rezultati zapravo dokazuju da je postignuta sorpciona ravnoteža, odnosno da menjanjem jedne promenljive (vremena, t), nema promene zavisne promenljive (q_t), jer je u stanju ravnoteže dostignuta konstantna vrednost koncentracije na sorbentu.

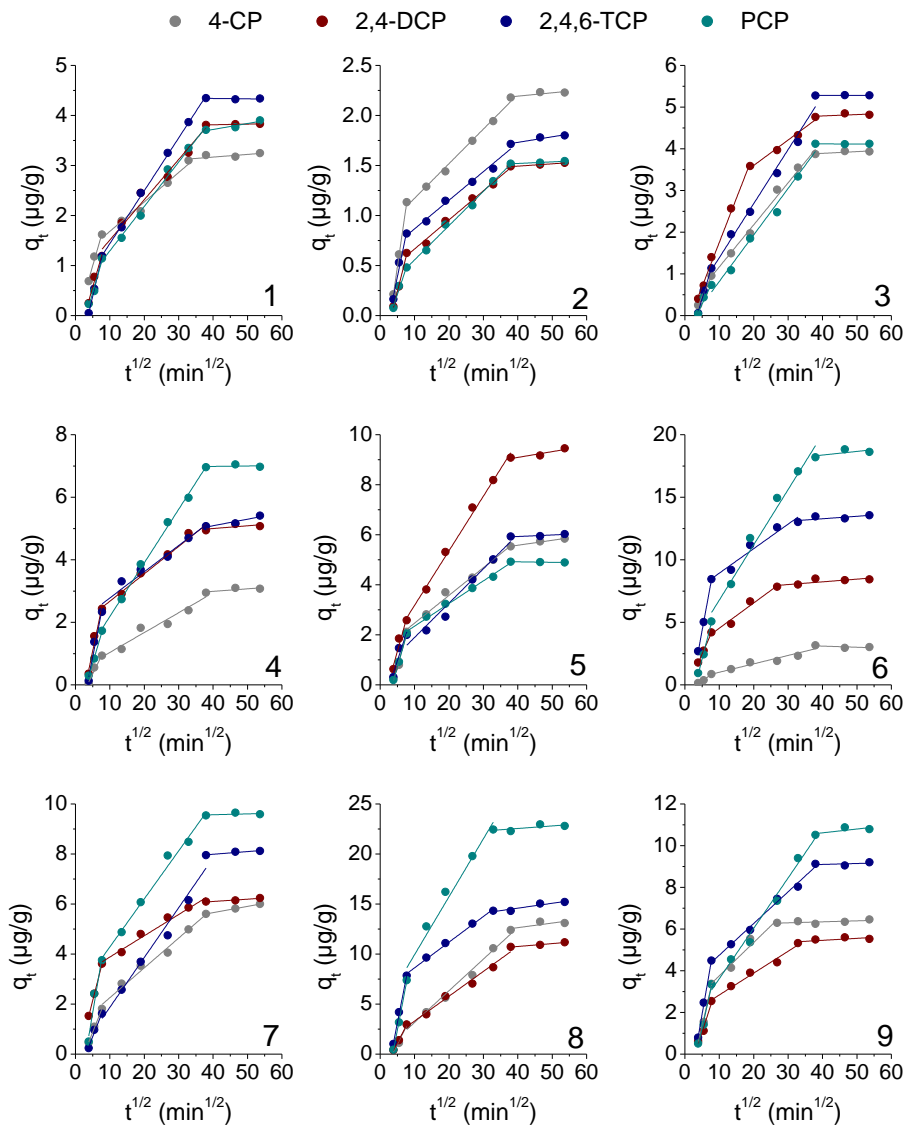
Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u sintetičkom matriksu na tri pH vrednosti

U eksperimentu sa aluvijalnim nanosom u sintetičkom matriksu, linearnim fitovanjem prvog koraka sorpcije (slike 4.15, 4.16 i 4.17), odnosno dela krive koji opisuje spoljašnju difuziju dobijeni su koeficijenti determinacije u opsegu od 0,815-1,00 za pH vrednost 4, 0,849-1,00 za pH vrednost 7 i 0,784-1,00 za pH vrednost 10 (tabele 4.16-4.18). Spoljašnja difuzija se uglavnom odigrala u toku 1 h, osim u jednom slučaju kada je ovaj korak sorpcije trajao 6 h i to za 2,4-DCP na sloju 3 u eksperimentu na pH vrednosti 4. Konstante brzine kinetike, k_i , sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava, u ovom koraku su iznosile 0,103-1,80 min^{-1} (pH vrednost 4), 0,073-1,51 min^{-1} (pH vrednost 7) i 0,084-0,726 min^{-1} (pH vrednost 10). Uočava se trend opadanja k_i vrednosti sa porastom pH vrednosti.

Unutarčestična difuzija, opisana drugom oblašću na krivama zavisnosti q_t od $t^{1/2}$, trajala je oko 20 h do uravnoteženja. Koeficijenti determinacije za ovu oblast bili su u opsegu 0,920-0,999 na pH vrednosti 4, 0,946-0,998 na pH vrednosti 7 i 0,950-0,999 na pH vrednosti 10. Pretpostavka je da veće vrednosti R^2 dobijene u ovom koraku nisu neophodno pokazatelji slabije korelacije u prvom koraku sorpcije, već relativno malog broja eksperimentalnih tačaka koje su ušle u modelovanje istog. Konstante brzine kinetike pokazale su sličan trend kao i kod spoljašnje difuzije, i iznosile su 0,029-0,579 min^{-1} (pH 4), 0,022-0,406 min^{-1} (pH 7) i 0,019-0,187 min^{-1} (pH 10). Poređenjem k_i vrednosti prvog i drugog koraka sorpcije dobijeno je da su konstante brzine kinetike spoljašnje difuzije 1,5 do čak 12 puta veće u

odnosu na unutarčestičnu difuziju, što se može uočiti i na slikama 4.15-4-17 iz razlike nagiba prve i druge linearne oblasti.

Sintetički matiks - pH4

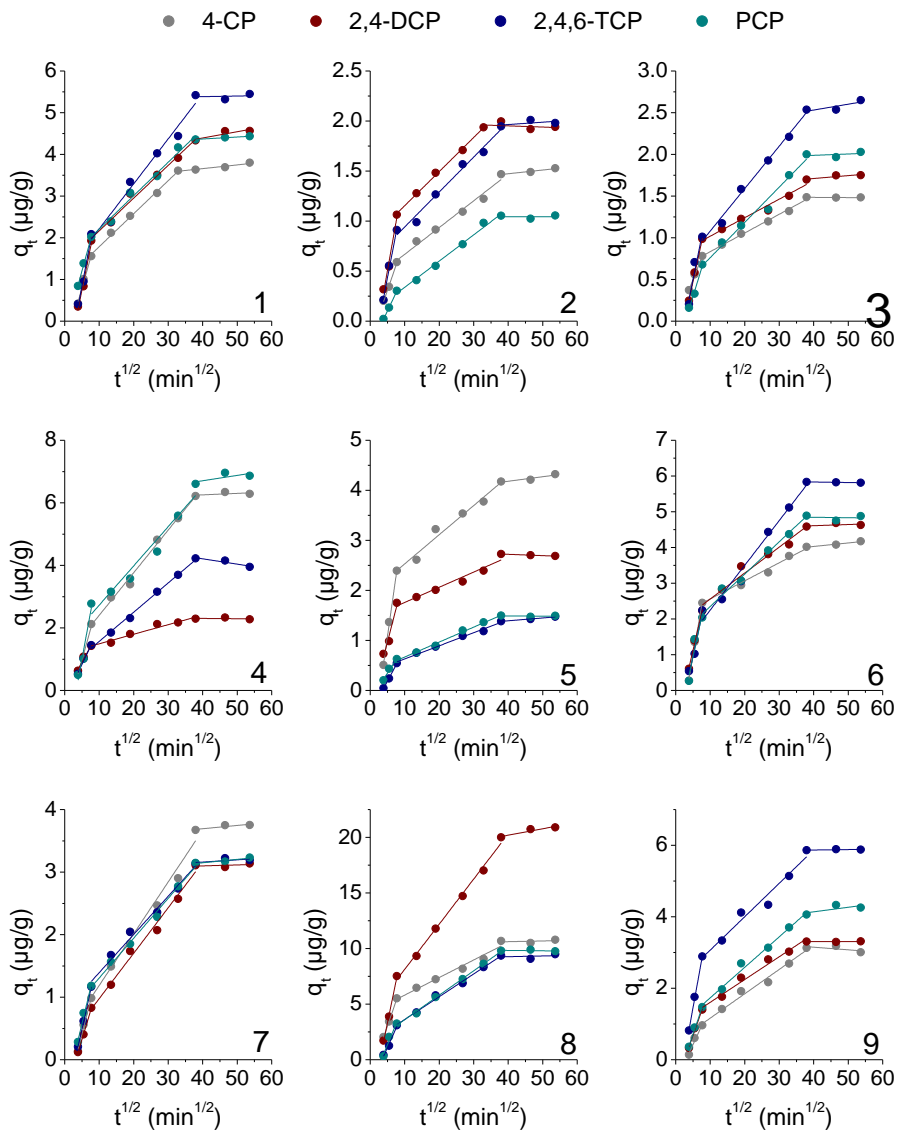


Slika 4.15. Model Veber-Morisa primenjen za opisivanje kinetike sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava na pH vrednosti 4 (u donjem desnom uglu svakog grafika naveden je broj ispitivanog sloja)

Tabela 4.16. Parametri kinetike sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava na pH vrednosti 4 opisane modelom Veber-Morisa

Sloj	Jedinjenje	Spoljašnja difuzija		Unutarčestična difuzija		Ravnoteža	
		k_i $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	R^2	k_i $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	R^2	k_i $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	R^2
1	4-CP	0,238	1,000	0,059	0,975	0,005	0,439
	2,4-DCP	0,240	1,000	0,080	0,974	0,001	0,889
	2,4,6-TCP	0,293	0,999	0,106	0,999	-0,001	-0,552
	PCP	0,238	0,957	0,089	0,992	0,012	0,797
2	4-CP	0,237	0,999	0,035	0,992	0,003	0,486
	2,4-DCP	0,139	0,995	0,029	0,991	0,002	0,993
	2,4,6-TCP	0,167	0,946	0,029	0,985	0,006	0,889
	PCP	0,103	0,956	0,034	0,994	0,002	0,959
3	4-CP	0,182	1,000	0,101	0,991	0,004	0,420
	2,4-DCP	0,212	0,993	0,061	0,973	0,003	-0,247
	2,4,6-TCP	0,276	0,980	0,130	0,984	0,0003	-0,679
	PCP	0,177	0,937	0,112	0,982	-0,0002	-0,868
4	4-CP	0,226	0,933	0,063	0,948	0,008	0,279
	2,4-DCP	0,526	0,930	0,088	0,981	0,009	-0,114
	2,4,6-TCP	0,559	0,942	0,084	0,959	0,021	0,794
	PCP	0,372	0,997	0,171	0,996	0,001	-0,912
5	4-CP	0,485	0,958	0,111	0,990	0,020	0,967
	2,4-DCP	0,493	0,884	0,218	0,994	0,023	0,771
	2,4,6-TCP	0,421	0,815	0,137	0,961	0,006	0,712
	PCP	0,484	0,999	0,091	0,993	-0,002	0,976
6	4-CP	0,189	0,971	0,067	0,920	-0,009	0,011
	2,4-DCP	0,625	0,999	0,202	0,955	0,022	0,525
	2,4,6-TCP	1,49	1,000	0,196	0,943	0,020	0,366
	PCP	1,07	0,993	0,442	0,972	0,029	-0,032
7	4-CP	0,347	0,990	0,119	0,982	0,025	1,000
	2,4-DCP	0,539	1,000	0,085	0,977	0,009	0,886
	2,4,6-TCP	0,352	0,962	0,199	0,972	0,011	0,862
	PCP	0,824	0,921	0,192	0,988	0,003	-0,562
8	4-CP	0,669	0,958	0,316	0,983	0,046	0,300
	2,4-DCP	0,666	0,999	0,248	0,980	0,029	0,951
	2,4,6-TCP	1,75	0,993	0,257	0,994	0,049	0,862
	PCP	1,80	0,999	0,579	0,962	0,026	0,373
9	4-CP	0,707	0,979	0,160	0,953	0,005	0,205
	2,4-DCP	0,511	0,949	0,105	0,979	0,009	0,336
	2,4,6-TCP	0,949	0,996	0,152	0,991	0,004	-0,561
	PCP	0,741	0,978	0,242	0,986	0,018	0,159

Sinteticki matriks - pH7

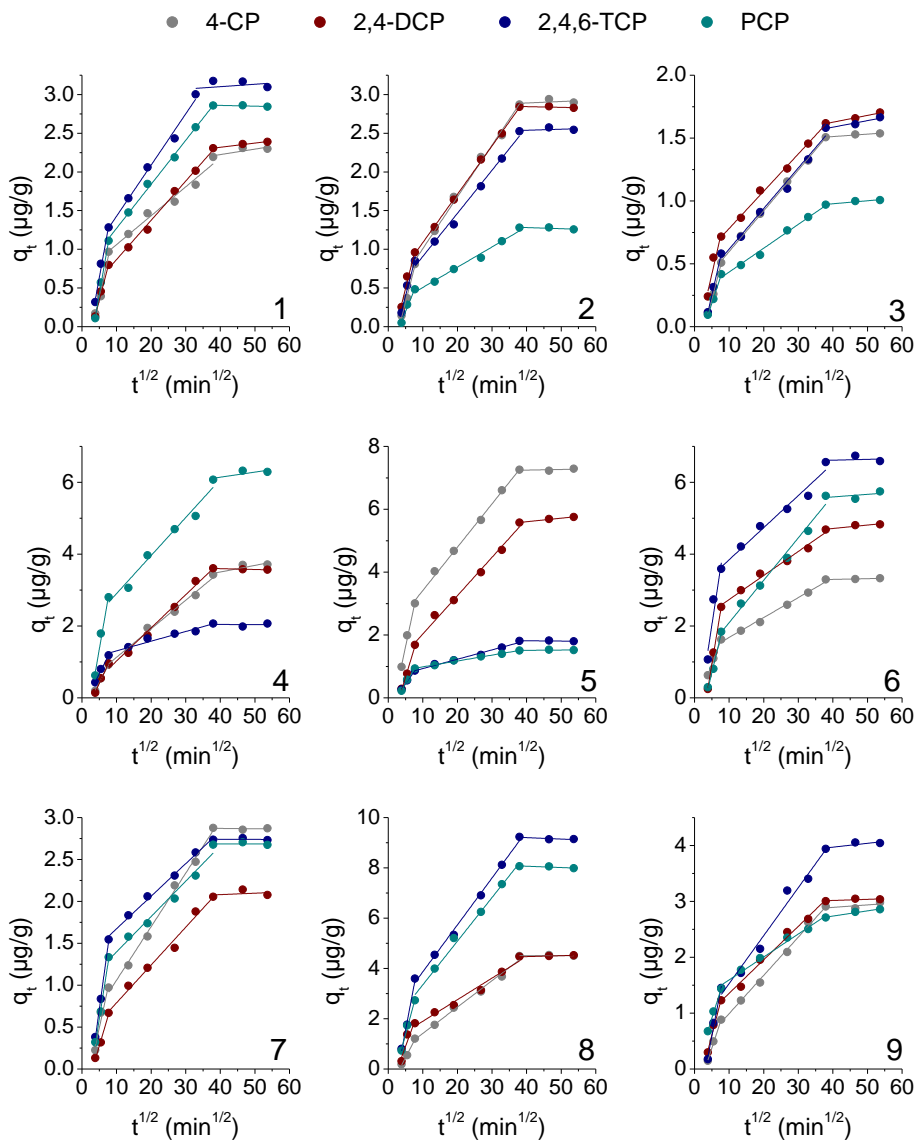


Slika 4.16. Model Veber-Morisa primenjen za opisivanje kinetike sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava na pH vrednosti 7 (u donjem desnom uglu svakog grafika naveden je broj ispitivanog sloja)

Tabela 4.17. Parametri kinetike sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava na pH vrednosti 7 opisane modelom Veber-Morisa

Sloj	Jedinjenje	Spoljašnja difuzija		Unutarčestična difuzija		Ravnoteža	
		k_i $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	R^2	k_i $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	R^2	k_i $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	R^2
1	4-CP	0,290	1,000	0,079	0,995	0,009	0,918
	2,4-DCP	0,413	1,000	0,079	0,986	0,015	0,626
	2,4,6-TCP	0,437	0,978	0,108	0,973	0,001	-0,941
	PCP	0,302	0,994	0,080	0,982	0,005	0,993
2	4-CP	0,101	0,993	0,027	0,978	0,004	0,897
	2,4-DCP	0,195	0,970	0,034	0,997	-0,001	-0,340
	2,4,6-TCP	0,179	0,985	0,035	0,981	0,002	-0,315
	PCP	0,073	1,000	0,026	0,989	0,00004	-0,999
3	4-CP	0,105	0,995	0,022	0,993	-0,0003	-0,250
	2,4-DCP	0,190	0,996	0,022	0,968	0,003	0,668
	2,4,6-TCP	0,204	0,887	0,051	0,991	0,007	0,400
	PCP	0,135	0,980	0,042	0,977	0,002	-0,679
4	4-CP	0,395	0,948	0,136	0,992	0,005	-0,291
	2,4-DCP	0,200	0,937	0,031	0,956	-0,001	-0,874
	2,4,6-TCP	0,234	0,964	0,093	0,996	-0,017	0,774
	PCP	0,601	0,916	0,126	0,946	0,017	0,070
5	4-CP	0,484	0,996	0,058	0,973	0,009	0,793
	2,4-DCP	0,268	0,934	0,030	0,941	-0,003	0,988
	2,4,6-TCP	0,129	0,998	0,026	0,989	0,006	0,986
	PCP	0,108	0,959	0,030	0,993	-0,0004	-0,900
6	4-CP	0,557	0,981	0,051	0,979	0,010	0,930
	2,4-DCP	0,416	0,986	0,073	0,961	0,003	-0,470
	2,4,6-TCP	0,446	0,959	0,125	0,976	-0,002	0,996
	PCP	0,445	0,849	0,090	0,987	-0,001	-0,965
7	4-CP	0,217	0,982	0,083	0,977	0,005	0,643
	2,4-DCP	0,183	1,000	0,073	0,985	0,002	-0,618
	2,4,6-TCP	0,247	1,000	0,061	0,984	0,004	-0,135
	PCP	0,230	0,974	0,064	0,993	0,005	0,806
8	4-CP	0,902	0,999	0,158	0,969	0,007	-0,768
	2,4-DCP	1,51	0,996	0,406	0,993	0,058	0,819
	2,4,6-TCP	0,696	0,972	0,205	0,993	0,007	-0,876
	PCP	0,747	0,914	0,220	0,998	-0,003	-0,748
9	4-CP	0,208	0,940	0,068	0,982	-0,007	-0,190
	2,4-DCP	0,274	0,976	0,064	0,980	0,0003	-0,911
	2,4,6-TCP	0,533	0,996	0,093	0,964	0,001	-0,239
	PCP	0,284	0,987	0,085	0,987	0,013	0,066

Sinteticki matiks - pH10



Slika 4.17. Model Veber-Morisa primenjen za opisivanje kinetike sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava na pH vrednosti 10 (u donjem desnom uglu svakog grafika naveden je broj ispitivanog sloja)

Tabela 4.18. Parametri kinetike sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava na pH vrednosti 10 opisane modelom Veber-Morisa

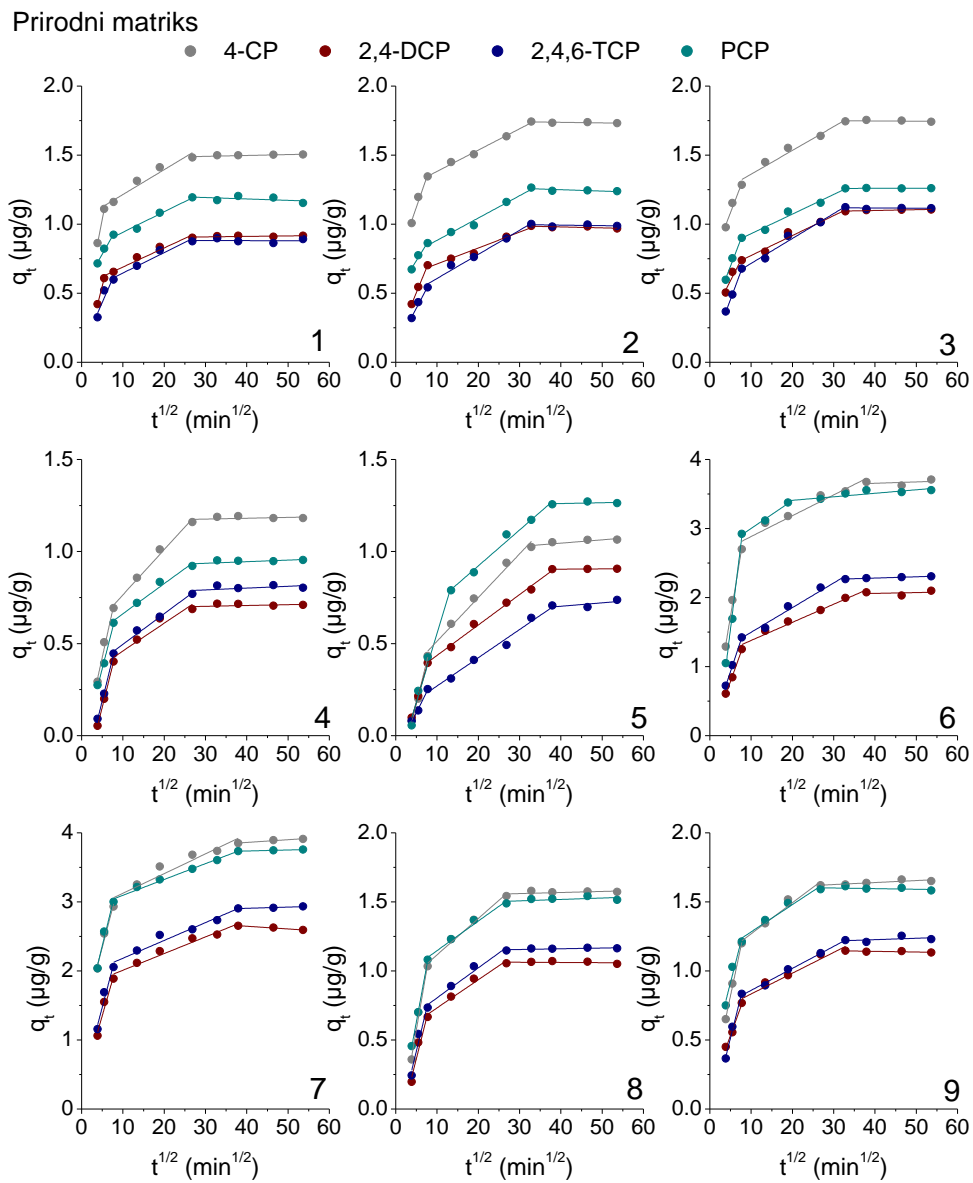
Sloj	Jedinjenje	Spoljašnja difuzija		Unutarčestična difuzija		Ravnoteža	
		k_i $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	R^2	k_i $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	R^2	k_i $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	R^2
1	2,4-DCP	0,209	1,000	0,037	0,968	0,007	0,451
	2,4,6-TCP	0,170	1,000	0,051	0,994	0,005	0,960
	PCP	0,246	0,974	0,066	0,987	0,003	-0,310
2	4-CP	0,257	0,994	0,057	0,996	-0,001	0,182
	2,4-DCP	0,174	0,987	0,067	0,994	0,002	-0,652
	2,4,6-TCP	0,180	0,945	0,062	0,999	-0,001	-0,234
3	4-CP	0,172	0,966	0,056	0,990	0,001	-0,627
	2,4-DCP	0,110	0,957	0,026	0,982	-0,001	0,318
	2,4,6-TCP	0,105	0,998	0,032	0,998	0,002	0,930
4	4-CP	0,120	0,857	0,030	0,995	0,005	0,982
	2,4-DCP	0,120	0,999	0,032	0,982	0,005	0,883
	2,4,6-TCP	0,084	0,998	0,019	0,989	0,002	0,873
5	4-CP	0,186	0,992	0,079	0,991	0,018	0,629
	2,4-DCP	0,211	0,983	0,092	0,988	-0,002	0,943
	2,4,6-TCP	0,193	0,983	0,027	0,950	-0,0005	-0,987
6	4-CP	0,554	0,961	0,106	0,970	0,014	0,340
	2,4-DCP	0,517	0,981	0,138	0,996	0,002	-0,517
	2,4,6-TCP	0,363	0,988	0,122	0,990	0,011	0,966
7	4-CP	0,153	0,988	0,030	0,982	-0,001	-0,394
	2,4-DCP	0,181	0,980	0,019	0,990	0,001	-0,455
	2,4,6-TCP	0,254	0,992	0,055	0,991	0,002	0,922
8	4-CP	0,587	0,998	0,067	0,985	0,010	0,802
	2,4-DCP	0,633	0,842	0,089	0,966	0,002	-0,926
	2,4,6-TCP	0,402	0,983	0,118	0,983	0,007	-0,390
9	4-CP	0,189	0,911	0,064	0,994	-0,0004	-0,867
	2,4-DCP	0,141	0,988	0,045	0,985	0,002	-0,826
	2,4,6-TCP	0,301	0,999	0,039	0,993	-0,0002	-0,970
10	4-CP	0,263	0,993	0,042	0,977	-0,00003	-1,000
	2,4-DCP	0,267	0,991	0,105	0,990	0,0003	-0,982
	2,4,6-TCP	0,376	0,784	0,086	0,974	0,004	0,956
11	4-CP	0,726	0,987	0,187	0,995	-0,006	0,501
	2,4-DCP	0,512	0,982	0,173	0,990	-0,005	0,637
	2,4,6-TCP	0,189	0,991	0,068	0,995	0,004	-0,160
12	4-CP	0,238	0,969	0,060	0,989	0,002	0,071
	2,4-DCP	0,326	0,977	0,086	0,975	0,007	0,439
	2,4,6-TCP	0,196	0,994	0,041	0,987	0,009	0,952

Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u prirodnom matriksu

Rezultati modelovanja kinetike sorpcije hlorovanih fenola u prirodnom matriksu prikazani su na slici 4.18 i u tabeli 4.19. U eksperimentu sa prirodnim matriksom, spoljašnja difuzija je takođe znatno kraće trajala u odnosu na unutarčestičnu difuziju sa konstantama brzine od 0,045-0,488 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ ($R^2=0,774-1,00$) za prvi i od 0,012-0,040 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ ($R^2=0,900-0,993$) za drugi korak sorpcije. Spoljašnja difuzija, kao i kod sorpcije iz sintetičkog matriksa, trajala je oko 1 h, osim za PCP na sloju 5 kada je trajala oko 3 h. Poređenjem konstanti brzine sorpcije, k_i , za prirodni i sintetički matriks (pH 7), uočava se da se spoljašnja difuzija nešto sporije odvija u prirodnom matriksu u odnosu na sintetički. Unutarčestična difuzija je u prirodnom matriksu trajala oko 10-15 h.

Kinetika sorpcije hlorovanih fenola na biouglju na tri pH vrednosti

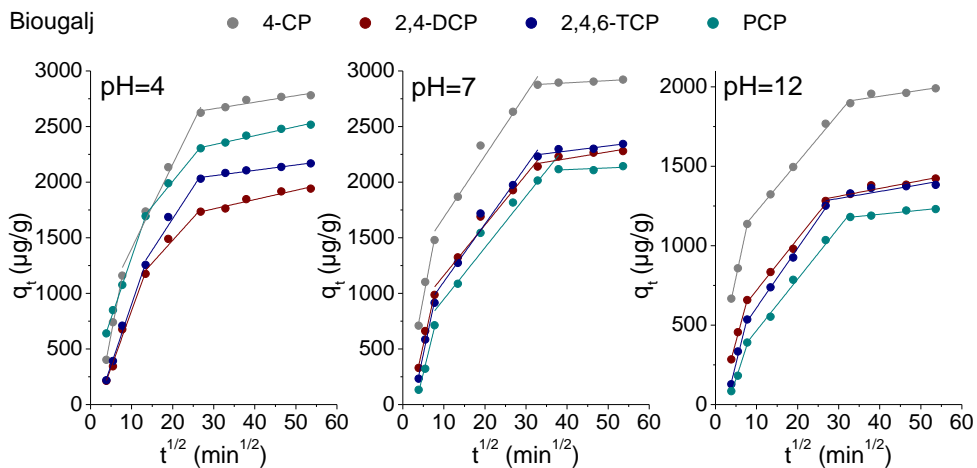
Grafički prikaz sorpcije hlorovanih fenola na biouglju opisan modelom Veber-Morisa dat je na slici 4.19. Parametri sorpcije po Veber-Morisu za ovaj eksperiment prikazani su u tabeli 4.20. Kao i u prethodna dva slučaja, spoljašnja difuzija je trajala oko 1 h, osim u slučaju 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP prilikom sorpcije na biouglju na pH vrednosti 4, kada je prvi korak sorpcije trajao oko 3 h. U odnosu na prvi korak, unutarčestična difuzija je trajala nešto duže, oko 10-15 h. Konstante brzine kinetike spoljašnje difuzije tokom sorpcije na biouglju bile su znatno više u odnosu na eksperimente sa aluvijalnim nanosom i iznosile su 79,9-196 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ ($R^2=0,973-1,00$). Za drugi korak sorpcije dobijene su nešto niže vrednosti k_i što je u skladu sa sporijim odvijanjem unutarčestične difuzije i uočljivo je iz manjeg nagiba linearne oblasti koja opisuje ovaj proces. Konstante brzine unutarčestične difuzije iznosile su od 30,9-75,6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ ($R^2=0,940-0,997$). Za dve eksperimentalne pH vrednosti ispod pH_{TNN} (4 i 7), dobijene su slične vrednosti Veber-Morisonovih parametara za unutarčestičnu difuziju, dok je na pH vrednosti 12, za sva jedinjenja uočena manja brzina ovog koraka sorpcije, sa k_i vrednostima oko 1,25-2,50 puta nižim u odnosu na niže pH vrednosti.



Slika 4.18. Model Veber-Morisa primenjen za opisivanje kinetike sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u prirodnom matriksu (u donjem desnom uglu svakog grafika naveden je broj ispitivanog sloja)

Tabela 4.19. Parametri kinetike sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u prirodnom matriksu opisane modelom Veber-Morisa

Sloj	Jedinjenje	Spoljašnja difuzija		Unutarčestična difuzija		Ravnoteža	
		k_i $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	R^2	k_i $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	R^2	k_i $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	R^2
1	4-CP	0,154	1,000	0,018	0,938	0,001	0,554
	2,4-DCP	0,117	1,000	0,014	0,960	0,0004	0,099
	2,4,6-TCP	0,068	0,774	0,015	0,949	-0,0001	-0,331
	PCP	0,053	0,974	0,015	0,968	-0,001	0,068
2	4-CP	0,086	0,944	0,015	0,993	-0,0004	0,294
	2,4-DCP	0,073	0,998	0,012	0,972	-0,001	0,431
	2,4,6-TCP	0,057	0,970	0,017	0,979	-0,0004	-0,269
	PCP	0,048	0,959	0,016	0,978	-0,001	0,413
3	4-CP	0,078	0,936	0,017	0,958	-0,0002	-0,346
	2,4-DCP	0,059	0,862	0,014	0,969	0,001	0,692
	2,4,6-TCP	0,080	0,999	0,018	0,978	-0,0002	-0,387
	PCP	0,078	0,975	0,014	0,971	0,00004	-0,330
4	4-CP	0,102	0,962	0,025	0,983	0,0005	-0,122
	2,4-DCP	0,090	1,000	0,015	0,906	0,0004	-0,127
	2,4,6-TCP	0,092	0,998	0,017	0,985	0,001	0,071
	PCP	0,088	0,989	0,016	0,970	0,001	0,300
5	4-CP	0,092	0,987	0,024	0,983	0,002	0,694
	2,4-DCP	0,077	0,999	0,017	0,992	0,0001	0,818
	2,4,6-TCP	0,045	0,982	0,015	0,983	0,002	0,019
	PCP	0,074	0,978	0,019	0,983	0,0004	-0,538
6	4-CP	0,361	0,989	0,030	0,933	0,002	-0,752
	2,4-DCP	0,167	0,994	0,026	0,973	0,001	-0,869
	2,4,6-TCP	0,180	0,999	0,036	0,973	0,002	0,984
	PCP	0,488	0,987	0,040	0,984	0,005	0,725
7	4-CP	0,228	0,941	0,029	0,900	0,004	0,911
	2,4-DCP	0,209	0,916	0,024	0,957	-0,004	0,963
	2,4,6-TCP	0,227	0,915	0,026	0,950	0,002	0,854
	PCP	0,244	0,948	0,023	0,985	0,001	0,969
8	4-CP	0,173	0,978	0,026	0,982	0,001	0,109
	2,4-DCP	0,119	0,904	0,020	0,969	-0,0002	-0,280
	2,4,6-TCP	0,124	0,899	0,022	0,965	0,001	0,430
	PCP	0,162	0,999	0,021	0,975	0,001	0,114
9	4-CP	0,141	0,992	0,022	0,953	0,001	0,721
	2,4-DCP	0,083	0,982	0,015	0,944	-0,0005	0,387
	2,4,6-TCP	0,120	0,984	0,016	0,993	0,001	-0,137
	PCP	0,117	0,908	0,020	0,952	-0,0005	-0,080



Slika 4.19. Model Veber-Morisa primenjen za opisivanje kinetike sorpcije hlorovanih fenola na ispitivanom biouglju na tri ispitivane pH vrednosti

Tabela 4.20. Parametri kinetike sorpcije hlorovanih fenola na ispitivanom biouglju na tri ispitivane pH vrednosti opisane modelom Veber-Morisa

pH	Jedinjenje	Spoljašnja difuzija		Unutarčestična difuzija		Ravnoteža	
		k_i	R^2	k_i	R^2	k_i	R^2
4	4-CP	195	0,998	75,6	0,979	5,90	0,866
	2,4-DCP	102	0,985	40,9	0,941	8,35	0,939
	2,4,6-TCP	109	0,991	56,8	0,947	4,82	0,953
	PCP	109	0,998	45,2	0,986	8,09	0,975
7	4-CP	196	0,975	55,4	0,964	2,02	0,930
	2,4-DCP	168	0,977	45,3	0,963	6,09	0,716
	2,4,6-TCP	174	0,973	51,9	0,964	4,61	0,759
	PCP	151	0,979	46,3	0,940	1,53	-0,115
12	4-CP	121	1,000	30,9	0,994	3,87	0,721
	2,4-DCP	95,9	0,995	32,4	0,991	4,93	0,871
	2,4,6-TCP	104	0,977	37,4	0,997	4,40	0,686
	PCP	79,9	0,978	32,4	0,992	2,60	0,934

Postojanje dva ovako različita koraka sorpcije u jednom sistemu (prve dve oblasti opisane modelom Veber-Moris) može se objasniti velikim brojem dostupnih aktivnih mesta na sorbentu na početku procesa, koji tokom procesa bivaju popunjeni, pa se vremenom smanjuje efikasnost i brzina sorpcije (*Jha i sar., 2008*). Naime, tokom inicijalne faze sorpcije, sorbat zauzima lako dostupna aktivna mesta na površini sorbenta i u većim porama do kojih dospeva spoljašnjom difuzijom kroz tečni film. Kako ova mesta postaju zauzeta, sorpcija se vrši na manje dostupnim aktivnim mestima, odnosno sorbat mora da difunduje u unutrašnjost materijala, što se označava kao unutarčestična difuzija. Prilikom difuzije kroz pore manjih dimenzija, sorbat nailazi na veći otpor, što rezultuje usporavanjem procesa (*Srivastava i sar., 2008, Igwe i sar., 2008*).

Na osnovu rezultata dobijenih modelovanjem eksperimentalnih podataka kinetike pomoću reakcionih i difuzionih modela, može se zaključiti da spoljašnja difuzija ne predstavlja jedini ograničavajući korak u pogledu brzine sorpcije hlorovanih fenola, kao i da unutarčestična difuzija ima udela u mehanizmu uklanjanja istih.

4.3. Ispitivanje sorpcije u ravnotežnim uslovima

Sorpcija u ravnotežnim uslovima ispitana je na devet slojeva aluvijalnog nanosa Dunava, i to u sintetičkom matriksu na tri pH vrednosti i u prirodnom matriksu. Dodatno ispitana je i sorpcija hlorovanih fenola na biouglju na tri pH vrednosti. Dobijeni eksperimentalni podaci su opisani pomoću dva modela: Frojndlihovom i Lengmirovom sorpcionom izotermom. Grafički prikaz modelovanih eksperimentalnih podataka sorpcije u ravnotežnim uslovima prikazan je na slikama 4.20-4.24, dok su parametri sorpcije dobijeni primenom ovih modela prikazani u tabelama 4.21-4.25. Pogodnost primene modela procenjen je poređenjem koeficijenata determinacije za oba korišćena modela.

Vrednosti R^2 za Lengmirov model bile su u rasponu od 0,796-0,989 za sorpciju na aluvijalnom nanosu iz sintetičkog matriksa, zatim od 0,941-0,997 za sorpciju na aluvijalnom nanosu iz prirodnog matriksa i od 0,971-1,00 za sorpciju hlorovanih fenola na biouglju. S druge strane, pri modelovanju

sorpcije Frojndlihovim modelom, vrednosti R^2 varirale su između 0,630 i 0,973 za eksperimente u sintetičkom matriksu, od 0,875-0,983 za eksperimente u prirodnom matriksu i od 0,955-0,998 za eksperimente na biouglju. Poređenjem koeficijenata determinacije za oba primenjena modela zaključeno je da Lengmirov model bolje opisuje sorpciju hlorovanih fenola kako na aluvijalnom nanosu Dunava, tako i na ispitanom biouglju. Literaturni podaci (*Machado i sar., 2020; Salimi i sar., 2021; Madannejad i sar., 2018; Olu-Owolabi i sar., 2017; Luo i sar., 2015*) potvrđuju pogodnost Lengmirovog modela za opisivanje sorpcije hlorovanih fenola na prirodnim geosorbentima i ugljeničnim sorbentima. Stoga će za diskusiju rezultata sorpcije u ravnotežnim uslovima biti korišćeni podaci dobijeni primenom Lengmirovog modela.

Separacioni faktori, R_L , koji ukazuju na favorizovanost sorpcionog procesa, izračunati su iz Lengmirovih parametara za inicijalne koncentracije hlorovanih fenola u vodenom rastvoru od 50 $\mu\text{g/l}$ i 1000 $\mu\text{g/l}$ i prikazani u tabelama 4.21-4.25. Dobijene vrednosti za sve eksperimente bile su u opsegu od 0,025-0,971 što ukazuje na favorizovanu sorpciju hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu i na biouglju ($0 < R_L < 1$). Pri nižim koncentracijama sorbata postiže se visok stepen sorpcije koji postepeno opada kako koncentracija sorbata u rastvoru raste. Suprotno, pri višim koncentracijama sorbata dolazi do zasićenja površine sorbenta odnosno smanjenja broja slobodnih mesta za vezivanje što onemogućuje dalju sorpciju. Poređenja radi, autori Pan i saradnici (2016), takođe ukazuju na značaj monoslojne sorpcije u sorpciji fenola na zeolitu, pri čemu su dobili dobro poklapanje sa Lengmirovim modelom.

4.3.1. Uticaj pH vrednosti na sorpciju u ravnotežnim uslovima

Sorpcija hlorovanih fenola u ravnotežnim uslovima na aluvijalnom nanosu Dunava ispitana je na tri vrednosti pH rastvora (4, 7 i 10), kako bi se stekao uvid u moguće mehanizme vezivanja hlorovanih fenola na slojevima geosorbenta. Sorpcione izoterme, opisane Lengmirovim i Frojndlihovim modelom, prikazane su na slikama 4.20, 4.21 i 4.23 za pH vrednosti 4, 7 i 10, redom. Parametri sorpcije dobijeni modelovanjem eksperimentalnih podataka dati su u tabelama 4.21-4.23. Generalno, pri ispitivanju sorpcije

hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu, ispitani slojevi pokazali su najveće sorpcione kapacitete na pH 4, osim za sorpciju 4-CP na slojevima 4, 6, 8 i 9 i sorpciju 2,4-DCP na sloju 9 za koje su dobijeni najveći kapaciteti na pH 7, i za sorpciju 2,4,6-TCP na sloju 4 za koji je zabeležen najveći sorpcioni kapacitet na pH 10. Maksimalni sorpcioni kapaciteti (q_{max}) dobijeni iz Lengmirovog modela kretali su se od 0,925 do 147 $\mu\text{g/g}$, dobijeni za sorpciju 4-CP na sloju 8 na pH 10 i sorpciju 2,4-DCP na sloju 9 na pH 7, redom.

Sorpcija u ravnotežnim uslovima na pH vrednosti 4

Specijacija hlorovanih fenola u vodi kontrolisana pH vrednošću sredine igra ključnu ulogu u njihovoj sorpciji. Kod jedinjenja koja se mogu jonizovati, pri uslovima sredine kada je $\text{pH} < \text{p}K_a - 2$ i $\text{pH} > \text{p}K_a + 2$, u rastvoru dominira jedna vrsta, a sorpcija će biti kontrolisana vezivanjem ovog dominantnog oblika molekula. Kada je $\text{p}K_a - 2 < \text{pH} < \text{p}K_a + 2$, sorbat se u rastvoru javlja u dva ili više oblika, a ukupna sorpcija predstavlja kombinovano vezivanje različitih vrsta iz rastvora (*Chen i Ji, 2019*).

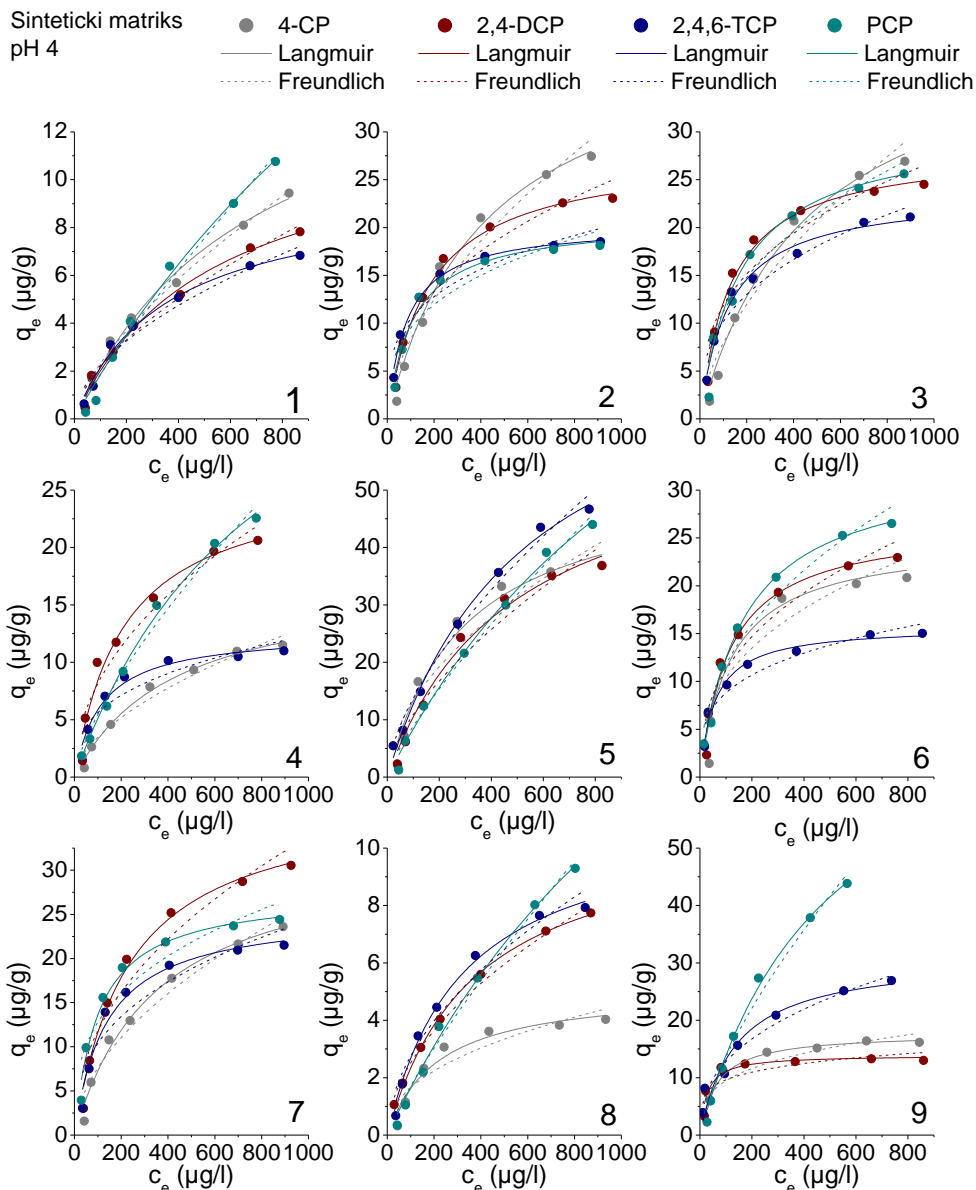
Na pH vrednosti 4, PCP čija je kiselinna konstanta $\text{p}K_a = 4,74$, u rastvoru se predominantno nalazi u molekulskom obliku (oko 85%). Kiselinske konstante ostala tri ispitivana hlorovana fenola su u opsegu od 7,42-8,85. Na pH vrednosti 4, za ova tri jedinjenja uslovi sredine zadovoljavaju kriterijum $\text{pH} < \text{p}K_a - 2$ i oni se u rastvoru nalaze skoro isključivo u molekulskom obliku (>99%). Dakle, pri eksperimentalnim uslovima kada je pH vrednost rastvora 4, sva četiri hlorovana fenola su u molekulskom obliku, a sorpcija je uslovljena osobinama jedinjenja, pre svega hidrofobnošću koja zavisi od broja atoma hlora u molekulu.

Pod uslovima sredine kada je pH vrednost 4, odnosno kada molekulski oblik svih ispitivanih sorbata dominira u rastvoru, a površina geosorbenata je pozitivna ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{TNN}}$), sorpcija je uslovljena hidrofobnim i π - π interakcijama (*Worch, 2012*). U slučaju PCP, veći sorpcioni kapacitet na pH vrednosti 4 može se pripisati njegovoj hidrofobnoj prirodi ($\log K_{\text{OW}} = 5,01$) usled koje ovo jedinjenje ima tendenciju da se sorbuje na čvrstoj fazi. Molekulski oblici ostala tri jedinjenja su polarniji i značajno rastvorljiviji u vodi od PCP sa vrednostima $\log K_{\text{OW}}$ 2,40, 3,20 i 3,69 za 4-CP, 2,4-DCP i 2,4,6-TCP, redom. Stoga je očekivano da se ova jedinjenja pri raspodeli

između čvrste i tečne faze, predominantno zadrže u rastvoru i ispolje niži afinitet za sorpciju na čvrstom geosorbentu. Dakle, očekivan je pad u afinitetu vezivanja na čvrstu fazu sa porastom broja supstituisanih atoma hlora i polarnosti te bi se moglo pretpostaviti da će 4-CP koji je najpolarniji i najrastvorljiviji u vodi imati najmanju tendenciju da se sorbuje na geosorbentu. Međutim, treba u obzir uzeti i elektronske efekte u molekulima hlorovanih fenola. Supstituisani atomi hlora privlače elektrone iz aromatičnog prstena, smanjujući elektronsku gustinu u π -sistemu. Autori Qin i saradnici (2012) ispitivali su uticaj broja susptituisanih atoma hlora u hlorovanim fenolima na sorpciju na mezoporoznim silikatnim materijalima. Rezultati ovih autora pokazali su da se sa porastom broja Cl atoma u molekulu, smanjuje π -elektronska gustina i raste afinitet ka slobodnim elektronima na negativnoj površini sorbenta. U slučaju aluvijalnog nanosa Dunava čija je površina na pH vrednosti 4 pozitivna, smanjenje broja Cl atoma i povećanje elektronske gustine u aromatičnom prstenu, odnosno povećanje elektron-donorskog karaktera molekula može dovesti do povećanja sorpcije usled privlačnih elektrostatičkih interakcija. 4-CP koji ima samo jedan supstituisan atom hlora poseduje veću elektronsku gustinu u π -sistemu (polarizabilnost, S_i iznosi 0,720) nego jedinjenja sa većim brojem atoma hlora (S_i od 0,840-1,01). Elektrostatičke interakcije π -sistema bogatog elektronima u molekulu 4-CP sa pozitivno naelektrisanom površinom geosorbenta može biti uzrok značajne sorpcije ovog jedinjenja uprkos njegove relativno visoke polarnosti i rastvorljivosti.

Dodatno, kod geosorbenata sa niskim sadržajem organskog ugljenika može doći do ireverzibilnog vezivanja fenola sa mineralnom frakcijom geosorbenata (*Malusi i sar., 2010; Banat i sar., 2000*). Ovi autori pripisuju sorpciju fenola na geosorbentu formiranju vodonične veze između fenolne OH grupe koja se ponaša kao proton akceptor i protonovanih OH grupa u mineralnoj frakciji sorbenta. Vodonično vezivanje uslovljeno je strukturom molekula. Naime, orto-supstituisani atomi hlora mogu se ponašati kao elektron donori i stupiti u intramolekulske elektrostatičke interakcije sa vodonikom iz hidrosilne grupe, sprečavajući vodonično vezivanje sa drugim molekulima. Od četiri ispitana jedinjenja, jedino 4-CP nema orto-supstituisan Cl atom, dok 2,4,6-TCP i PCP imaju čak po dva. Mogućnost građenja vodonične veze sa funkcionalnim grupama na površini geosorbenta može biti uzrok neočekivano visokog afiniteta 4-CP za vezivanje na čvrstoj

fazi uprkos polarnosti i velikoj rastvorljivosti u vodi. Hidrofobno vezivanje PCP sa organskom frakcijom geosorbenta, kao i elektrostatičke interakcije sa mineralnom frakcijom geosorbenta može objasniti opažene više sorpcione kapacitete na pH vrednosti 4 u odnosu na ostale ispitane pH vrednosti.



Slika 4.20. Sorpcione izoterme u sintetičkom matriksu na pH vrednosti 4 (u donjem desnom uglu svakog grafika naveden je broj ispitivanog sloja)

Tabela 4.21. Parametri sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava na pH vrednosti 4

Sloj	Jedinjenje	R^2	Langmuir				Freundlich		
			q_{\max} $\mu\text{g/g}$	$K_L \cdot 10^3$ $\text{l}/\mu\text{g}$	R_{L50}	R_{L1000}	R^2	K_F $(\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/l})^n$	n
1	4-CP	0,937	18,7	1,26	0,941	0,442	0,902	0,081	0,715
	2,4-DCP	0,966	12,9	1,81	0,917	0,356	0,924	0,115	0,630
	2,4,6-TCP	0,975	9,47	2,91	0,873	0,256	0,928	0,190	0,535
	PCP	0,960	33,5	0,599	0,971	0,625	0,948	0,038	0,849
2	4-CP	0,944	45,0	2,00	0,909	0,333	0,887	0,628	0,580
	2,4-DCP	0,963	26,0	7,00	0,741	0,125	0,856	1,96	0,365
	2,4,6-TCP	0,915	19,8	16,0	0,556	0,059	0,723	3,51	0,253
	PCP	0,971	20,8	9,00	0,690	0,100	0,841	2,07	0,331
3	4-CP	0,922	38,1	3,00	0,870	0,250	0,836	0,794	0,530
	2,4-DCP	0,975	27,9	8,00	0,714	0,111	0,848	2,45	0,345
	2,4,6-TCP	0,984	23,7	8,00	0,714	0,111	0,934	1,96	0,357
	PCP	0,854	30,5	6,00	0,769	0,143	0,740	1,74	0,404
4	4-CP	0,951	17,6	2,34	0,895	0,299	0,891	0,236	0,585
	2,4-DCP	0,803	24,1	6,64	0,751	0,131	0,658	1,41	0,406
	2,4,6-TCP	0,928	12,3	9,88	0,669	0,092	0,752	1,36	0,317
	PCP	0,972	44,0	1,34	0,937	0,427	0,950	0,225	0,695
5	4-CP	0,947	12,7	3,18	0,863	0,239	0,885	0,255	0,541
	2,4-DCP	0,941	11,7	3,14	0,864	0,242	0,894	0,229	0,546
	2,4,6-TCP	0,982	20,1	1,77	0,919	0,361	0,973	0,183	0,629
	PCP	0,978	27,4	0,759	0,963	0,569	0,961	0,048	0,810
6	4-CP	0,840	24,0	10,3	0,660	0,088	0,671	2,32	0,340
	2,4-DCP	0,941	26,2	9,23	0,684	0,098	0,824	2,09	0,370
	2,4,6-TCP	0,970	15,9	16,7	0,545	0,056	0,908	2,39	0,283
	PCP	0,965	32,4	6,31	0,760	0,137	0,899	1,67	0,428
7	4-CP	0,967	40,8	2,00	0,909	0,333	0,959	0,452	0,604
	2,4-DCP	0,977	41,4	4,00	0,833	0,200	0,929	1,30	0,480
	2,4,6-TCP	0,947	28,0	6,00	0,769	0,143	0,877	1,64	0,403
	PCP	0,951	28,1	10,0	0,667	0,091	0,845	2,91	0,330
8	4-CP	0,929	5,09	4,96	0,801	0,168	0,811	0,238	0,427
	2,4-DCP	0,967	11,9	2,12	0,904	0,321	0,931	0,135	0,605
	2,4,6-TCP	0,963	11,2	3,07	0,867	0,246	0,900	0,229	0,535
	PCP	0,980	27,2	0,642	0,969	0,609	0,968	0,038	0,825
9	4-CP	0,957	17,5	17,9	0,528	0,053	0,827	2,71	0,279
	2,4-DCP	0,892	13,9	38,7	0,341	0,025	0,654	4,07	0,187
	2,4,6-TCP	0,928	32,8	6,63	0,751	0,131	0,960	2,05	0,400
	PCP	0,964	78,6	2,26	0,898	0,307	0,926	0,651	0,670

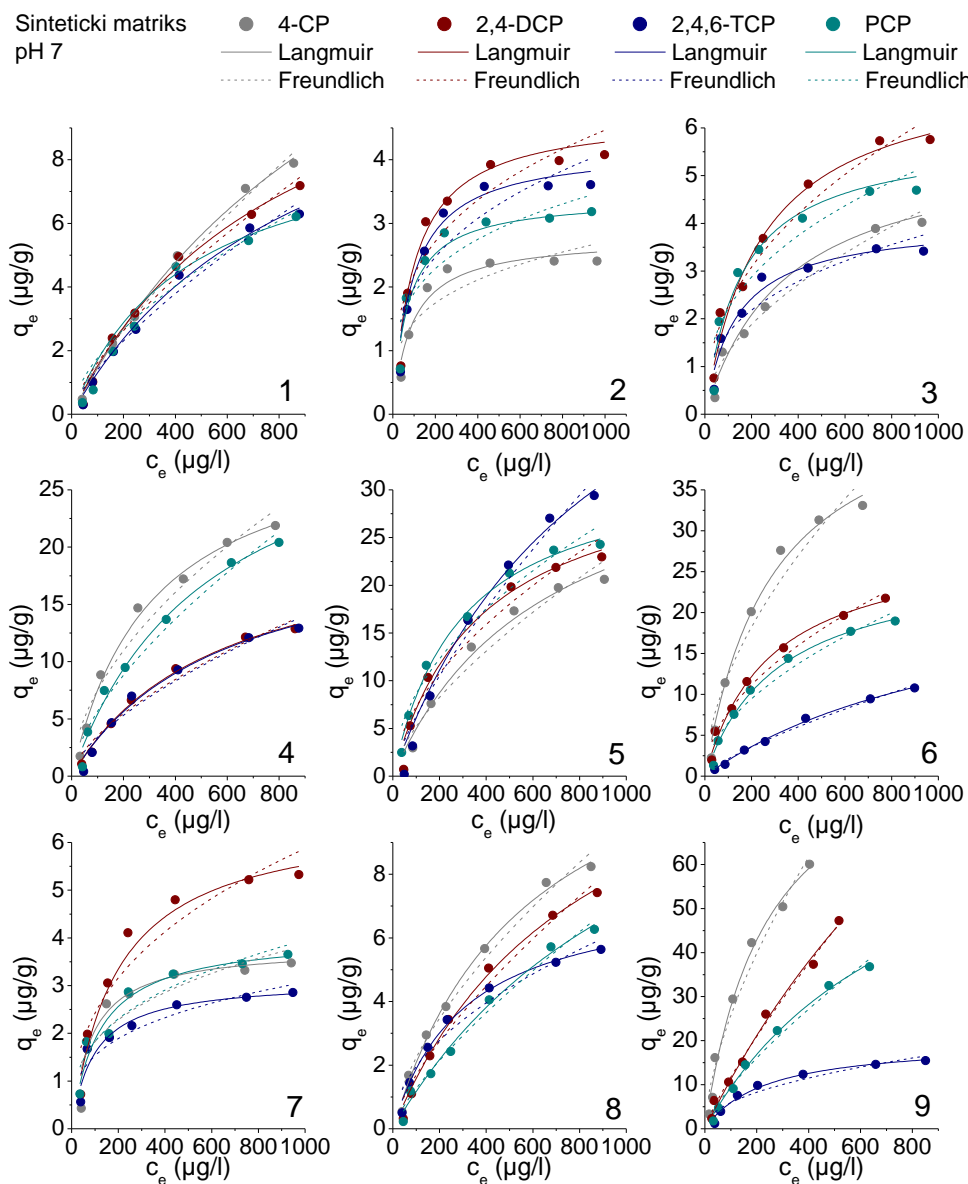
Sorpcija u ravnotežnim uslovima na pH vrednosti 7

Uzimajući u obzir širok opseg kiselinskih konstanti, stepen jonizacije za ispitivana jedinjenja na pH vrednosti 7 značajno varira. Udeo jonizovanih molekula raste sa povećanjem broja atoma hlora u molekulu i iznosi <2% za 4-CP, oko 17% za 2,4-DCP, oko 27% za 2,4,6-TCP i >99% za PCP. Kapacitet sorpcije PCP je pri ovim uslovima opao na svim ispitanim slojevima aluvijalnog nanosa u poređenju sa sorpcijom na pH vrednosti 4. Skoro potpuno jonizovan PCP ima veću rastvorljivost u vodi od nepolarnog molekulskog oblika, što dovodi do smanjenja sorpcionog kapaciteta aluvijalnog nanosa za ovaj sorbat.

Posmatranjem dobijenih sorpcionih kapaciteta za ostala tri jedinjenja nije uočen jasan trend kada se pH vrednost rastvora povećala sa 4 na 7. U slučaju 2,4,6-TCP, došlo je do smanjenja sorpcije, osim na slojevima 1 i 4 gde je došlo do malog porasta q_{max} vrednosti sa povećanjem pH vrednosti. Prilikom povećanja pH vrednosti, sorpcija 2,4-DCP je značajno opala na slojevima 2, 3 i 7, dok na ostalim slojevima nema uočljive promene sorpcije sa promenom pH vrednosti. Afinitet sloja 9 za sorpciju 4-CP i 2,4-DCP bio je veći na pH vrednosti 7 u odnosu na pH vrednost 4. Kod 4-CP, sa porastom pH vrednosti rastvora, uočeno je različito sorpciono ponašanje na različitim slojevima aluvijalnog nanosa. Sorpcija je opala na slojevima 1, 2, 3, 5 i 7, a porasla na ostalim slojevima geosorbenta.

Površina geosorbenta na pH 7 je predominantno pozitivna ($pH < pH_{TNN}$). Između pozitivnih centara na površini aluvijalnog nanosa i jonizovanih oblika hlorovanih fenola (parcijalno disosovani 2,4-DCP i 2,4,6-TCP), javljaju se privlačne elektrostatičke interakcije što povećava sorpciju. Rezultati autora Djebbar i saradnici (2012) pokazali su najbolje uklanjanje fenola iz rastvora na prirodnoj glini na pH 5, dok je i sa porastom i sa smanjenjem pH vrednosti, sorpcija opala. Ovi autori kao mehanizam vezivanja fenola na glini predlažu vodonično vezivanje između fenolne grupe i silanolnih grupa na površini gline. Smanjenje sorpcije je pripisano supresiji od strane H^+ jona (na nižim pH vrednostima) i od strane OH^- jona (na višim pH vrednostima). Ovaj mehanizam bi mogao objasniti najveći sorpcioni kapacitet uočen na pH 7 kod pojedinih slojeva. Nepostojanje očiglednog trenda u ponašanju četiri ispitana hlorovana fenola, ukazuje na

moćnost da na pH vrednosti 7, karakteristike samih sorbata imaju značajniju ulogu u uslovljavanju sorpcije nego karakteristike geosorbenta.



Slika 4.21. Sorpcione izoterme u sintetičkom matriksu na pH vrednosti 7 (u donjem desnom uglu svakog grafika naveden je broj ispitivanog sloja)

Tabela 4.22. Parametri sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava na pH vrednosti 7

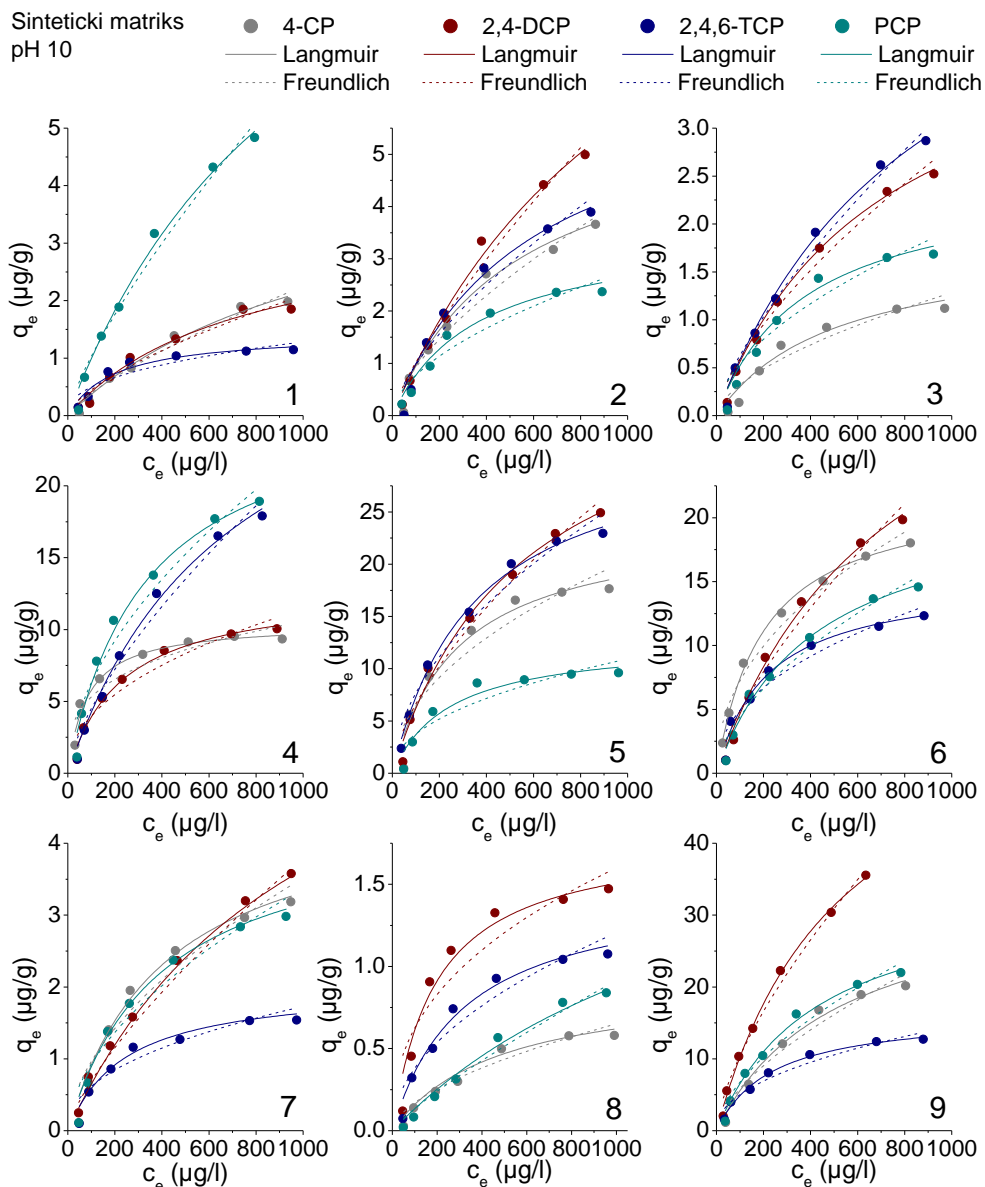
Sloj	Jedinjenje	Langmuir					Freundlich		
		R^2	q_{\max} $\mu\text{g/g}$	$K_L \cdot 10^3$ $\text{l}/\mu\text{g}$	R_{L50}	R_{L1000}	R^2	K_F $(\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/l})^n$	n
1	4-CP	0.982	22,5	0,658	0,968	0,603	0,971	0,035	0,808
	2,4-DCP	0.964	13,5	1,34	0,937	0,427	0,931	0,070	0,691
	2,4,6-TCP	0.972	11,2	1,55	0,928	0,392	0,938	0,075	0,662
	PCP	0.945	10,9	1,43	0,933	0,412	0,908	0,063	0,68
2	4-CP	0.928	2,78	11,0	0,645	0,083	0,724	0,412	0,273
	2,4-DCP	0.851	4,66	12,0	0,625	0,077	0,630	0,701	0,27
	2,4,6-TCP	0.897	4,19	11,0	0,645	0,083	0,703	0,549	0,291
	PCP	0.908	3,40	14,0	0,588	0,067	0,697	0,606	0,249
3	4-CP	0.939	5,58	3,00	0,870	0,250	0,904	0,143	0,499
	2,4-DCP	0.972	7,34	4,00	0,833	0,200	0,938	0,294	0,444
	2,4,6-TCP	0.909	3,94	9,00	0,690	0,100	0,809	0,388	0,331
	PCP	0.804	5,89	6,00	0,769	0,143	0,692	0,380	0,386
4	4-CP	0.937	31,0	3,39	0,855	0,228	0,859	0,668	0,535
	2,4-DCP	0.966	21,4	1,77	0,919	0,361	0,932	0,186	0,632
	2,4,6-TCP	0.900	19,2	2,46	0,890	0,289	0,822	0,278	0,575
	PCP	0.872	32,3	2,06	0,907	0,327	0,807	0,309	0,63
5	4-CP	0.961	9,20	1,41	0,934	0,415	0,926	0,050	0,688
	2,4-DCP	0.927	6,62	2,86	0,875	0,259	0,854	0,119	0,551
	2,4,6-TCP	0.939	13,2	1,40	0,935	0,417	0,892	0,067	0,699
	PCP	0.984	7,86	3,66	0,845	0,215	0,931	0,221	0,495
6	4-CP	0.922	43,6	4,91	0,803	0,169	0,824	1,36	0,499
	2,4-DCP	0.863	31,0	3,21	0,862	0,238	0,772	0,589	0,549
	2,4,6-TCP	0.886	14,2	6,44	0,756	0,134	0,741	0,902	0,39
	PCP	0.900	26,8	3,20	0,862	0,238	0,810	0,554	0,536
7	4-CP	0.796	3,82	12,0	0,625	0,077	0,665	0,534	0,284
	2,4-DCP	0.955	6,60	5,00	0,800	0,167	0,874	0,351	0,408
	2,4,6-TCP	0.910	3,11	10,0	0,667	0,091	0,829	0,381	0,302
	PCP	0.939	4,07	8,00	0,714	0,111	0,880	0,390	0,335
8	4-CP	0.946	13,4	1,89	0,914	0,346	0,896	0,118	0,636
	2,4-DCP	0.974	12,8	1,62	0,925	0,382	0,937	0,093	0,654
	2,4,6-TCP	0.939	8,09	2,65	0,883	0,274	0,864	0,136	0,556
	PCP	0.973	14,6	0,868	0,958	0,535	0,953	0,034	0,775
9	4-CP	0.920	96,3	4,07	0,831	0,197	0,844	1,56	0,612
	2,4-DCP	0.943	147	0,948	0,955	0,513	0,926	0,264	0,838
	2,4,6-TCP	0.944	20,1	4,09	0,830	0,196	0,851	0,635	0,482
	PCP	0.960	72,2	1,65	0,924	0,377	0,927	0,399	0,706

Razlike u sorpcionom ponašanju mogu se pripisati različitim stepenima jonizacije hlorovanih fenola i različitim interakcijama ovih oblika sa aktivnim mestima na površini geosorbenta. Dodatno, manji afinitet za

sorpciju na pH vrednosti 7 može se objasniti prisustvom oksida i hidroksida na površini geosorbenta, posebno oksida gvožđa magnetita (pH_{TNN} 6,5-8,5) i maghemita (pH_{TNN} 6,1-7,5), koji zbog tačkica nultog naelektrisanja bliskih eksperimentalnoj pH vrednosti, mogu dovesti do heterogenosti u površinskom naelektrisanju sorbenta (*Kragulj, 2013*). Negativno naelektrisani centri koje stvaraju ovi oksidi na ukupno pozitivno naelektrisanju površini, mogu stupiti u odbojne elektrostatičke interakcije sa negativnim jonima 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP, što može objasniti smanjenje sorpcije u odnosu na pH 4. Do sličnih zaključaka su došli i autori Michot i Pinnavaia (*1991*) i Qin i saradnici (*2012*), koji su ispitivali uticaj pH vrednosti na sorpciono ponašanje hlorovanih fenola na površinski modifikovanom montmorilonitu i mezoporoznom silikatnom materijalu. Michot i Pinnavaia (*1991*) su pokazali da se najveća sorpcija PCP na modifikovanom montmorilonitu javlja na pH vrednosti 4 kada je PCP u molekulskom obliku, i da se sorpcija značajno smanjuje porastom pH vrednosti na 7 i 10 kada je PCP u jonskom obliku. Sorpcija 2-CP, 2,4-DCP i 2,4,6-TCP na mezoporoznom silikatnom materijalu u pH opsegu 3-8,7 je značajno varirala za sva tri jedinjenja pri uslovima kada je pH rastvora bilo iznad njihovih pK_a vrednosti (*Qin i sar 2012*). Ovi autori navode da se, na pH vrednostima rastvora na kojima su hlorovani fenoli u jonskom obliku, sorpcija smanjena usled elektrostatičkog odbijanja sa negativno naelektrisanom površinom sorbenta.

Sorpcija u ravnotežnim uslovima na pH vrednosti 10

Generalno, sa porastom pH vrednosti rastvora na 10, uočen je pad sorpcionih kapaciteta ispitivanih geosorbenata za sorpciju sva četiri hlorovana fenola, sa izuzetkom 2,4,6-TCP na sloju 4. Ovaj pad u sorpciji može se objasniti odbojnim elektrostatičkim interakcijama između sorbenta i sorbata. Naime, na ovoj pH vrednosti prekoračena je tačka nultog naelektrisanja svih slojeva aluvijalnog nanosa, usled čega je površina svih ispitanih geosorbenata negativna. Pri istim uslovima, sva četiri hlorovana fenola su skoro potpuno jonizovana (93-100%). Između negativnih centara na površini geosorbenta i negativnih jona sorbata dolazi do elektrostatičkog odbijanja (*Amiri i sar., 2005*).



Slika 4.22. Sorpcione izoterme u sintetičkom matriksu na pH vrednosti 10 (u donjem desnom uglu svakog grafika naveden je broj ispitivanog sloja)

Smanjenje sorpcije na pH vrednosti 10 u odnosu na pH vrednosti 4 i 7, ukazuje na značaj hidrofobnih i elektrostatičkih interakcija u sorpciji hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu, koje su prisutne pri nižim pH vrednostima kada su ispitivana jedinjenja u molekulskom obliku i kada je

površina geosorbenta pozitivno naelektrisana. Takođe, rezultati ukazuju da molekularni oblici hlorovanih fenola pokazuju veći afinitet za sorpciju od jonizovanih oblika (Xu i sar., 2017).

Tabela 4.23. Parametri sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava na pH vrednosti 10

Sloj	Jedinjenje	R^2	Langmuir				Freundlich		
			q_{max} $\mu\text{g/g}$	$K_L \cdot 10^3$ $\text{l}/\mu\text{g}$	R_{L50}	R_{L1000}	R^2	K_F $(\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/l})^n$	n
1	4-CP	0,927	4,89	0,746	0,964	0,573	0,901	0,009	0,791
	2,4-DCP	0,976	3,55	1,23	0,942	0,448	0,948	0,019	0,680
	2,4,6-TCP	0,911	1,44	5,09	0,797	0,164	0,782	0,078	0,404
	PCP	0,966	11,1	0,844	0,960	0,542	0,944	0,025	0,778
2	4-CP	0,912	6,48	1,63	0,925	0,380	0,858	0,047	0,653
	2,4-DCP	0,929	8,71	1,54	0,929	0,394	0,877	0,057	0,664
	2,4,6-TCP	0,944	6,93	1,34	0,937	0,427	0,905	0,036	0,690
	PCP	0,947	3,71	2,33	0,896	0,300	0,882	0,056	0,563
3	4-CP	0,926	1,82	1,92	0,912	0,342	0,858	0,019	0,602
	2,4-DCP	0,932	4,31	1,47	0,932	0,405	0,882	0,028	0,658
	2,4,6-TCP	0,962	7,33	0,705	0,966	0,587	0,941	0,013	0,799
	PCP	0,954	2,69	2,02	0,908	0,331	0,895	0,031	0,594
4	4-CP	0,947	10,6	12,6	0,613	0,074	0,808	1,44	0,291
	2,4-DCP	0,981	12,9	4,36	0,821	0,187	0,915	0,484	0,458
	2,4,6-TCP	0,957	32,7	1,54	0,929	0,394	0,916	0,201	0,677
	PCP	0,946	25,1	3,85	0,839	0,206	0,861	0,696	0,501
5	4-CP	0,915	5,88	2,90	0,873	0,256	0,839	0,109	0,545
	2,4-DCP	0,913	9,04	1,51	0,930	0,398	0,863	0,054	0,163
	2,4,6-TCP	0,961	8,01	2,68	0,882	0,272	0,904	0,142	0,550
	PCP	0,928	3,09	0,396	0,981	0,716	0,825	0,103	0,469
6	4-CP	0,985	22,7	4,83	0,805	0,172	0,961	0,851	0,466
	2,4-DCP	0,977	34,7	1,67	0,923	0,375	0,944	0,239	0,667
	2,4,6-TCP	0,963	24,7	0,818	0,961	0,550	0,945	0,059	0,764
	PCP	0,840	24,0	10,3	0,660	0,088	0,671	2,32	0,340
7	4-CP	0,913	4,75	2,24	0,899	0,309	0,837	0,067	0,571
	2,4-DCP	0,927	6,69	1,07	0,949	0,483	0,891	0,026	0,712
	2,4,6-TCP	0,931	2,05	3,84	0,839	0,207	0,823	0,075	0,454
	PCP	0,944	4,54	2,19	0,901	0,313	0,878	0,059	0,582
8	4-CP	0,941	0,925	1,99	0,910	0,334	0,878	0,011	0,590
	2,4-DCP	0,921	1,83	4,59	0,813	0,179	0,792	0,087	0,420
	2,4,6-TCP	0,937	1,56	2,68	0,882	0,272	0,861	0,030	0,534
	PCP	0,937	2,35	0,588	0,971	0,630	0,917	0,003	0,836
9	4-CP	0,944	35,1	1,80	0,917	0,357	0,900	0,269	0,656
	2,4-DCP	0,978	60,5	2,17	0,902	0,315	0,952	0,550	0,648
	2,4,6-TCP	0,989	16,5	4,20	0,826	0,192	0,946	0,597	0,462
	PCP	0,984	32,6	2,57	0,886	0,280	0,943	0,467	0,582

4.3.2. Uticaj matriksa na sorpciju u ravnotežnim uslovima

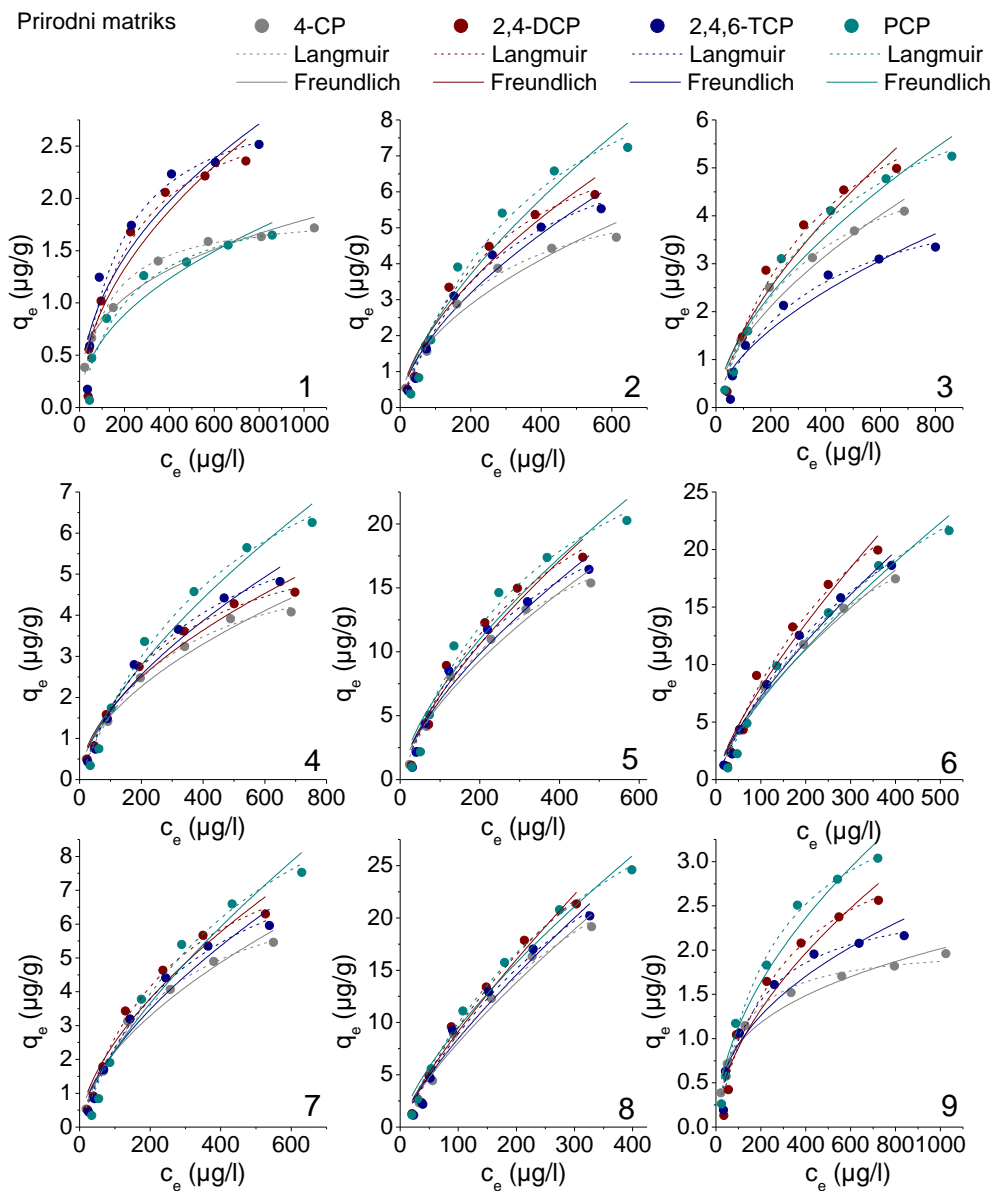
Sorpcija hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava ispitana je u prirodnom matriksu kako bi se procenio uticaj matriksa, a posebno rastvorene organske materije na sorpcioni kapacitet posmatranih geosorbenata. Sorpcione izoterme modelovane Lengmirovim i Frojdlihovim modelom prikazane su na slici 4.23. Parametri sorpcije dobijeni primenom ova dva modela na eksperimentalne podatke dati su u tabeli 4.24.

Kapacitet sorpcije, q_{max} , kretao se od 1,88-58,9 $\mu\text{g/g}$, pri čemu su površinski slojevi aluvijalnog nanosa (1-5) kao i sloj 8 pokazali manji afinitet za vezivanje hlorovanih fenola (1,88-14,2 $\mu\text{g/g}$), u odnosu na slojeve 6, 7 i 9 (26,7-58,9 $\mu\text{g/g}$). Za četiri ispitana jedinjenja nije uočen jasan trend sorpcionih kapaciteta.

Takođe, poređenjem sa sorpcionim kapacitetima dobijenim za sorpciju u sintetičkom matriksu na pH vrednosti 7 koji su iznosili 2,78-96,3 $\mu\text{g/g}$ (tabela 4.22), uočava se generalno smanjenje sorpcije svih sorbata na većini slojeva aluvijalnog nanosa i to oko 1,5-5 puta. Niži sorpcioni kapaciteti su najverovatnije posledica prisustva rastvorenih organskih materija u vodi Dunava (DOC~2,5 mg/l) koje nisu prisutne u sintetičkom matriksu (DOC<0,5 mg/l). Poznato je da prisustvo rastvorene organske materije u vodi može da poveća mobilnost sorbovanih organskih jedinjenja preraspodelom sorbata između sorpcionih mesta na površini čvrste faze i organske materije u tečnoj fazi. Posebno u slučaju polarnijih organskih jedinjenja, ova raspodela može biti favorizovana u pravcu vezivanja za rastvorenu organsku materiju (*Frankki i sar., 2007*). Dodatno, rastvorena organska materija može stupiti u kompeticiju za slobodna aktivna mesta na površini geosorbenta i time smanjiti broj dostupnih mesta za vezivanje sorbata (*Xu et al., 2019*).

Odstupanje od ovih rezultata uočeno je na slojevima 3, 6 (osim 4-CP) i 7, kao i za 2,4,6-TCP na slojevima 8 i 9. Kod ovih rezultata je zabeležen suprotan trend, odnosno kapacitet sorpcije je bio veći u prirodnom matriksu u odnosu na sintetički. Međutim, u ovom slučaju, treba uzeti u obzir da je u dva eksperimenta korišćen aluvijalni nanos uzorkovan u različitim periodima, tako da im se i karakteristike donekle razlikuju. Sadržaj gline u slojevima aluvijalnog nanosa uzorkovanim u dva perioda se značajno

razlikuje (RSD 5-36%). Pri tome, sadržaj gline u uzorcima korištenim za eksperimente sa prirodnim matriksom je veći u slojevima 3, 6 i 7, odnosno manji u slojevima 1, 2, 4 i 5 u odnosu na uzorke korištene u eksperimentima sa sintetičkim matriksom. U slojevima 8 i 9, sadržaj gline je bio približno isti za oba perioda uzorkovanja.



Slika 4.23. Sorpcione izoterme u prirodnom matriksu (u donjem desnom uglu svakog grafika naveden je broj ispitivanog sloja)

Tabela 4.24. Parametri sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u prirodnom matriksu

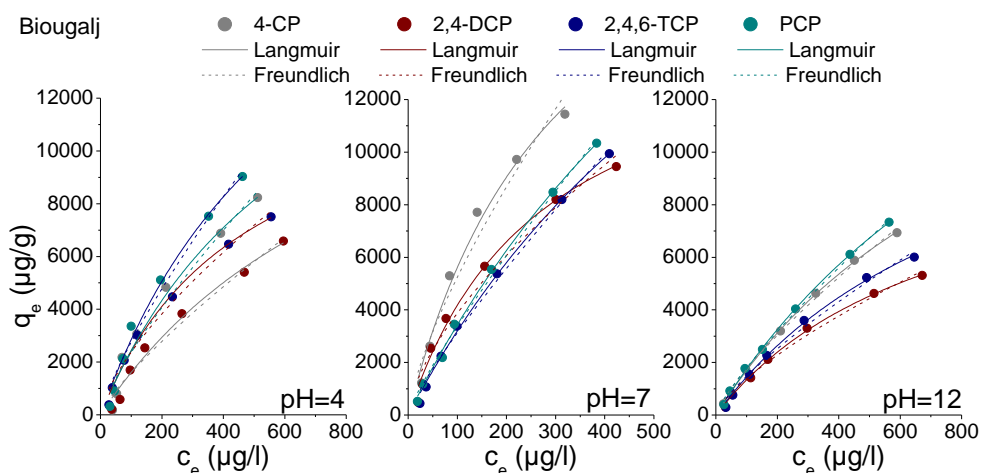
Dunav	Sloj	Jedinjenje	Langmuir				Freundlich			
			R^2	q_{\max} $\mu\text{g/g}$	$K_L \cdot 10^3$ $\text{l}/\mu\text{g}$	R_{L50}	R_{L1000}	R^2	K_F $(\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/l})^n$	n
1		4-CP	0,995	5,90	3,59	0,848	0,218	0,965	0,128	0,543
		2,4-DCP	0,996	6,48	3,66	0,845	0,215	0,960	0,140	0,544
		2,4,6-TCP	0,990	7,53	2,92	0,873	0,255	0,957	0,106	0,601
		PCP	0,986	11,0	1,87	0,914	0,348	0,956	0,083	0,663
2		4-CP	0,985	1,88	8,67	0,698	0,103	0,959	0,178	0,334
		2,4-DCP	0,960	3,13	4,52	0,816	0,181	0,897	0,092	0,503
		2,4,6-TCP	0,957	3,12	5,49	0,785	0,154	0,890	0,126	0,460
		PCP	0,941	2,08	4,60	0,813	0,179	0,875	0,072	0,473
3		4-CP	0,992	6,63	4,55	0,815	0,180	0,949	0,180	0,522
		2,4-DCP	0,987	9,12	3,61	0,847	0,217	0,947	0,151	0,593
		2,4,6-TCP	0,989	8,68	3,35	0,857	0,230	0,950	0,132	0,600
		PCP	0,973	12,4	2,41	0,892	0,293	0,930	0,120	0,648
4		4-CP	0,985	6,12	3,04	0,868	0,248	0,948	0,094	0,587
		2,4-DCP	0,975	8,51	2,35	0,895	0,299	0,935	0,082	0,646
		2,4,6-TCP	0,964	5,00	2,75	0,879	0,267	0,916	0,076	0,578
		PCP	0,987	8,11	2,28	0,898	0,305	0,947	0,098	0,600
5		4-CP	0,992	2,07	9,67	0,674	0,094	0,959	0,203	0,332
		2,4-DCP	0,971	3,69	3,31	0,858	0,232	0,926	0,066	0,567
		2,4,6-TCP	0,974	2,65	5,88	0,773	0,145	0,908	0,126	0,435
		PCP	0,993	4,16	3,84	0,839	0,207	0,962	0,098	0,532
6		4-CP	0,988	26,7	3,01	0,869	0,249	0,958	0,292	0,653
		2,4-DCP	0,971	33,2	2,60	0,885	0,278	0,936	0,269	0,693
		2,4,6-TCP	0,978	28,8	2,92	0,873	0,255	0,944	0,286	0,668
		PCP	0,968	35,1	2,59	0,885	0,279	0,927	0,333	0,660
7		4-CP	0,997	32,8	2,88	0,874	0,258	0,983	0,290	0,691
		2,4-DCP	0,976	45,7	2,26	0,898	0,307	0,956	0,240	0,761
		2,4,6-TCP	0,994	39,7	2,33	0,896	0,300	0,979	0,248	0,731
		PCP	0,987	45,4	1,83	0,916	0,353	0,966	0,232	0,735
8		4-CP	0,994	7,91	4,20	0,826	0,192	0,961	0,165	0,564
		2,4-DCP	0,988	9,85	3,64	0,846	0,216	0,948	0,156	0,602
		2,4,6-TCP	0,989	9,71	3,19	0,862	0,239	0,951	0,128	0,623
		PCP	0,981	14,2	1,91	0,913	0,344	0,949	0,092	0,695
9		4-CP	0,982	46,4	2,24	0,899	0,309	0,964	0,228	0,775
		2,4-DCP	0,983	58,9	1,94	0,912	0,340	0,969	0,220	0,809
		2,4,6-TCP	0,976	49,9	2,17	0,902	0,315	0,958	0,228	0,784
		PCP	0,993	50,7	2,44	0,891	0,291	0,975	0,336	0,725

Veći sadržaj gline u slojevima 3, 6 i 7 može biti razlog povećane sorpcije. Sorpcija na glini može biti rezultat vodoničnog vezivanja između kiseoničnih grupa na površini gline i hidroksilne grupe fenola. Takođe, uslovi sredine

niži od pH_{TNN} uslovljavaju pozitivno naelektrisanje površine gline, pri čemu dolazi do elektrostatičkog privlačenja sa negativno naelektrisanim jonima u rastvoru (Abdelrahman i sar., 2019). Ovo može objasniti zašto je sorpcioni kapacitet 4-CP nešto niži od ostala tri jedinjenja, s obzirom na to da ima najvišu vrednost pK_a (8,85) i na posmatranoj pH vrednosti se u rastvoru skoro isključivo nalazi u molekulskom obliku, dok su 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP delimično jonizovani.

4.3.3. Sorpcija hlorovanih fenola na biouglju

Sorpcija u ravnotežnim uslovima ispitana je i na biouglju na tri pH vrednosti (4, 7 i 12). Sorpcione izoterme prikazane su na slici 4.24. Parametri sorpcije dobijeni modelovanjem eksperimentalnih podataka primenom Lengmirovog i Frojdljihovog modela date su u tabeli 4.25. Nešto bolje poklapanje eksperimentalnih podataka dobijeno je sa Lengmirovim modelom ($R^2=0,980-1,00$) u odnosu na Frojdljihov model ($R^2=0,955-0,998$), te ćr za diskusiju rezultata biti korišćeni Lengmirovi parametri sorpcije. Sorpcija hlorovanih fenola na biouglju bila je značajno veća u odnosu na sorpciju na aluvijalnom nanosu. U zavisnosti od pH vrednosti, sorpcioni kapaciteti, q_{max} , su se kretali u opsegu 13,8-22,6 mg/g (pH 4), 15,6-35,5 mg/g (pH 7) i 11,2-23,5 mg/g (pH 12).



Slika 4.24. Sorpcione izoterme na biouglju

Tabela 4.25. Parametri sorpcije hlorovanih fenola na biouglju na različitim pH vrednostima

Biochar		Langmuir					Freundlich		
pH	Jedinjenje	R^2	q_{\max} mg/g	$K_L \cdot 10^3$ l/ μ g	R_{L50}	R_{L1000}	R^2	K_F (μ g/g)/(μ g/l) ⁿ	n
4	4-CP	0,980	17,1	1,04	0,951	0,490	0,971	39,8	0,802
	2,4-DCP	0,994	13,8	2,11	0,905	0,322	0,983	99,9	0,688
	2,4,6-TCP	0,982	22,6	1,44	0,933	0,410	0,972	71,6	0,792
	PCP	0,971	19,6	1,42	0,934	0,413	0,957	64,5	0,782
7	4-CP	0,981	23,3	3,16	0,864	0,240	0,955	184	0,727
	2,4-DCP	0,989	15,6	3,64	0,846	0,216	0,968	195	0,649
	2,4,6-TCP	0,996	31,5	1,13	0,947	0,469	0,992	67,3	0,834
	PCP	0,998	35,5	1,07	0,949	0,483	0,995	70,2	0,841
12	4-CP	1,000	19,0	0,98	0,953	0,505	0,996	46,4	0,789
	2,4-DCP	0,998	11,2	1,35	0,937	0,426	0,988	48,9	0,725
	2,4,6-TCP	0,997	14,7	1,09	0,948	0,478	0,987	42,2	0,772
	PCP	0,999	23,5	0,80	0,961	0,555	0,998	40,8	0,822

Izrazito visok kapacitet sorpcije biouglja u odnosu na aluvijalni nanos pretpostavlja se da je rezultat velike specifične površine biouglja (341 m²/g) koji je 2-3 reda veličine veći od specifičnih površina slojeva aluvijalnog nanosa. Velika specifična površina, kao i visok sadržaj organskog ugljenika (~90%), čine ovaj materijal pogodnim za sorpciju organskih molekula. Dodatno, karakterizacija je pokazala da biougalj ima visoko nezasićenu i aromatičnu strukturu, kao i nizak sadržaj kiseoničnih funkcionalnih grupa. Prema tome, kako i literatura navodi, biougalj je sorbent pogodan za vezivanje organskih polutanata prvenstveno putem π - π interakcija i vodoničnog vezivanja (Wu i Chen, 2019., Ahmad i sar., 2012, Liu i sar., 2012, Xiao i sar., 2016).

Za sve ispitane sorbate, sorpcija je rasla prema trendu pH 12 < pH 4 < pH 7. Na pH vrednosti 12, sva četiri hlorovana fenola su u potpunosti disosovana i smanjuje se mogućnost vodoničnog vezivanja (Wu i Chen, 2019). Pri istim uslovima eksperimenta, površina biouglja je negativna jer je prekoračena pH_{TNN} (10,8), pa dolazi do elektrostatičkog odbijanja između jonizovanih hlorovanih fenola i negativnih centara na površini sorbenta. Stoga,

elektrostatičko odbijanje dodatno umanjuje sorpciju, što objašnjava najniže q_{\max} vrednosti pri najvišoj pH vrednosti.

Na pH vrednostima 4 i 7, eksperiment je izveden pri uslovima $\text{pH} < \text{pH}_{\text{TNN}}$ biouglja. U ovim uslovima, površinske funkcionalne grupe na sorbentu su protonovane, odnosno naelektrisanje površine je pozitivno. Najveći skok u kapacitetu sorpcije između pH vrednosti 12 i 7 uočava se kod 2,4,6-TCP i PCP. Pri posmatranoj eksperimentalnoj pH vrednosti, PCP je u potpunosti disosovan, dok je 2,4,6-TCP delimično disosovan. Jonski oblici hlorovanih fenola su negativno naelektrisani i mogu stupiti u privlačne elektrostatičke interakcije sa pozitivnim centrima na površini biouglja, dok molekularni oblik 2,4,6-TCP takođe može da stupi u vodoničnu vezu sa površinskim OH grupama sorbenta. 2,4-DCP je delimično disosovan, ali je procenat jonizacije $< 20\%$, pa je pretpostavka da je njegova sorpcija pod većim uticajem vodoničnog vezivanja nego elektrostatičkog privlačenja. 4-CP je na pH vrednosti 7 skoro potpuno u molekularnom obliku (stepen jonizacije $< 2\%$), te se sorpcija odigrava putem vodonične veze između fenolne grupe i OH grupa na površini biouglja. Kada je pH vrednost rastvora 4, hlorovani fenoli su skoro potpuno u molekularnom obliku, osim PCP, koji ima najnižu vrednost $\text{p}K_{\text{a}}$, i na posmatranoj pH vrednosti nije potpuno, ali je predominantno u molekularnom obliku (oko 85%). U datim uslovima, kada su uglavnom svi sorbati u molekularnom obliku, ne dolazi do elektrostatičkih interakcija ili je njihov udeo mali. Glavni mehanizmi sorpcije na pH vrednosti 4 će stoga biti hidrofobno vezivanje i π - π interakcije između molekula sorbata i hidrofobne i aromatične strukture biouglja.

Prema tome, uočene razlike između sorpcije na pH vrednostima 4 i 7 su očekivane. Za dva nepolarija jedinjenja (PCP i 2,4,6-TCP) uočava se velika razlika u sorpcionim kapacitetima na ove dve pH vrednosti jer je na pH vrednosti 7 sorpcija značajno poboljšana pomenutim elektrostatičkim privlačenjem. Takođe, ova dva jedinjenja pokazuju veći sorpcioni kapacitet u odnosu na polarnija jedinjenja (4-CP i 2,4-DCP) što ukazuje da ne samo elektrostatičke, već i hidrofobne interakcije igraju značajnu ulogu u sorpciji. Za nešto polarnije 4-CP i 2,4-DCP, razlika u sorpcionom ponašanju između dve pH vrednosti je manja, verovatno iz razloga što su ova jedinjenja u rastvoru na obe pH vrednosti prisutna predominantno u molekularnom obliku. Veće q_{\max} vrednosti za 4-CP u odnosu na 2,4-DCP ukazuju da molekularni

oblici hlorovanih fenola, pored hidrofobnog vezivanja, stupaju i u drugi vid interakcija sa geosorbentom. Veća elektronska gustina π -sistema 4-CP doprinosi sorpciji ovog jedinjenja putem EDA interakcija između π -sistema bogatog elektronima i pozitivno naelektrisane površine geosorbenta.

4.3.4. Statistička analiza rezultata ravnotežne sorpcije

U cilju smanjenja dimenzionalnosti skupa podataka dobijenih iz eksperimenata, na rezultate ispitivanja sorpcije u ravnotežnim uslovima primenjena je multivarijantna statistička obrada podataka - analiza glavnih komponenti, PCA. Analiza je uključila široki opseg fizičko-hemijskih karakteristika slojeva geosorbenta i sorbata, kao i K_d vrednosti za svaku ispitivanu pH vrednost (tabela 4.26). Na osnovu Lengmirovih parametara sorpcije dobijenih modelovanjem eksperimentalnih rezultata sorpcije u ravnotežnim uslovima, izračunate su koncentracije sorbata na geosorbentu (q_e) za tri ravnotežne koncentracije u rastvoru (c_e): 50 $\mu\text{g/l}$, 500 $\mu\text{g/l}$ i 1000 $\mu\text{g/l}$ koje su odgovarale donjoj granici, sredini i gornjoj granici koncentracionog opsega ispitanog putem šaržnih eksperimenata sorpcije u ravnotežnim uslovima. Nakon toga, izračunate su K_d vrednosti na osnovu jednačine 2.17 za svaki par q_e - c_e vrednosti.

PCA je smanjila dimenzionalnost skupa na dve glavne komponente (ose) koje su se pokazale značajne prema grafiku sopstvenih vrednosti. Faktori opterećenja dobijeni za prve dve glavne komponente dati su u tabeli 4.27 i opisuju oko 71,0%, 72,2% i 72,4% varijanse u sorpciji hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava na pH vrednostima 4, 7 i 10, redom, dok u sorpciji na prirodnom matriksu opisuju oko 79,0% ukupne varijanse. Prva komponenta u sva četiri slučaja opisuje udeo varijanse 41,2-44,9% i najviše je korelisana sa karakteristikama sorbata, a posebno sa naponom pare, elektron-donorskim i elektron-akceptorskim osobinama molekula, koeficijentom $\log K_{ow}$, molarnom masom i kiselinskom konstantom. Druga komponenta opisuje 27,3-34,8% ukupne varijanse podataka, a dobro korelira sa karakteristikama geosorbenta i to specifičnom površinom, sadržajem organskog ugljenika i gline i koeficijentom filtracije.

Tabela 4.26. Vrednosti K_d izračunate na osnovu podataka dobijenih Langmuir-ovim modelom

Aluvijalni nanos		Sintetički matriks - pH 4			Sintetički matriks - pH 7			Sintetički matriks - pH 10			Prirodni matriks		
		K_d (l/kg)			K_d (l/kg)			K_d (l/kg)			K_d (l/kg)		
Sloj	Jedinjenje	50 µg/l	500 µg/l	1000 µg/l	50 µg/l	500 µg/l	1000 µg/l	50 µg/l	500 µg/l	1000 µg/l	50 µg/l	500 µg/l	1000 µg/l
1	4-CP	22,2	14,5	10,4	14,3	11,1	8,93	3,52	2,66	2,09	18,0	7,58	4,62
	2,4-DCP	21,4	12,3	8,31	17,0	10,8	7,73	4,11	2,70	1,96	20,1	8,39	5,09
	2,4,6-TCP	24,1	11,2	7,05	16,1	9,78	6,81	5,84	2,07	1,20	19,2	8,93	5,61
	PCP	19,5	15,4	12,5	14,5	9,09	6,41	8,99	6,59	5,08	18,8	10,6	7,15
2	4-CP	81,8	45,0	30,0	19,7	4,70	2,55	9,77	5,82	4,02	11,3	3,05	1,68
	2,4-DCP	135	40,4	22,8	35,0	7,99	4,30	12,5	7,58	5,28	11,5	4,34	2,57
	2,4,6-TCP	176	35,2	18,6	29,7	7,09	3,84	8,70	5,56	3,97	13,4	4,57	2,64
	PCP	129	34,0	18,7	28,0	5,95	3,17	7,74	3,99	2,60	7,77	2,90	1,71
3	4-CP	99,4	45,7	28,6	14,6	6,70	4,19	3,19	1,78	1,20	24,6	9,21	5,43
	2,4-DCP	159	44,6	24,8	24,5	9,79	5,87	5,90	3,65	2,57	27,9	11,7	7,15
	2,4,6-TCP	135	37,9	21,1	24,5	6,45	3,55	4,99	3,82	3,03	24,9	10,9	6,68
	PCP	141	45,8	26,1	27,2	8,84	5,05	4,94	2,70	1,80	26,7	13,6	8,77
4	4-CP	36,9	19,0	12,3	89,9	39,0	23,9	81,9	18,3	9,82	16,1	7,38	4,60
	2,4-DCP	120	37,0	20,9	34,8	20,1	13,7	46,2	17,7	10,5	17,9	9,19	5,97
	2,4,6-TCP	81,3	20,5	11,2	42,1	21,2	13,7	46,8	28,5	19,8	12,1	5,79	3,67
	PCP	55,3	35,3	25,2	60,3	32,8	21,7	81,0	33,0	19,9	16,6	8,64	5,64
5	4-CP	34,8	15,6	9,66	12,1	7,61	5,38	14,9	6,96	4,37	13,5	3,43	1,87
	2,4-DCP	31,8	14,3	8,87	16,6	7,79	4,90	12,7	7,78	5,44	10,5	4,60	2,83
	2,4,6-TCP	32,7	18,9	12,8	17,3	10,9	7,70	18,9	9,17	5,83	12,0	3,95	2,26
	PCP	20,0	15,1	11,8	24,3	10,2	6,17	1,20	1,02	0,877	13,4	5,47	3,30
6	4-CP	163	40,2	21,9	172	62,0	36,2	88,3	32,1	18,8	69,8	32,0	20,0
	2,4-DCP	165	43,1	23,6	85,7	38,2	23,6	53,5	31,6	21,7	76,4	37,5	24,0
	2,4,6-TCP	145	28,4	15,0	69,2	21,7	12,3	19,4	14,3	11,1	73,5	34,2	21,5
	PCP	155	49,2	28,0	73,9	33,0	20,4	163	40,2	21,9	80,4	39,6	25,3

Nastavak tabele 4.26

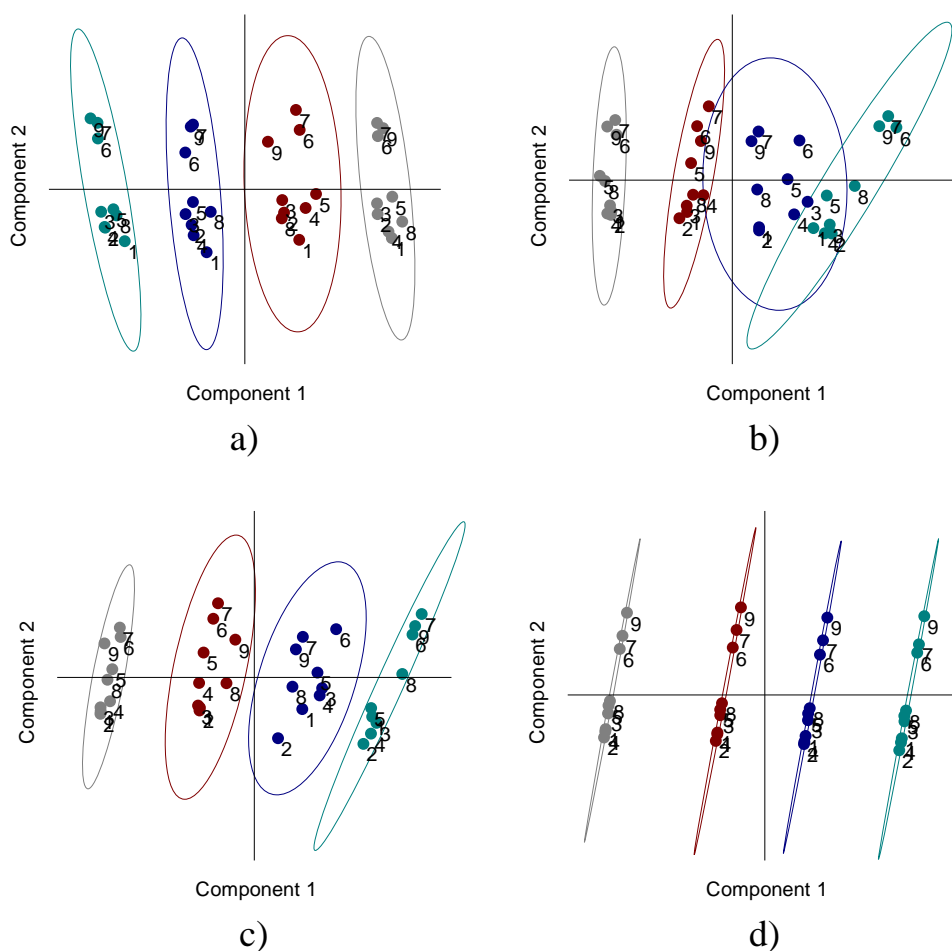
Aluvijalni nanos		Sintetički matriks - pH 4			Sintetički matriks - pH 7			Sintetički matriks - pH 10			Prirodni matriks		
		K_d (l/kg)			K_d (l/kg)			K_d (l/kg)			K_d (l/kg)		
Sloj	Jedinjenje	50 µg/l	500 µg/l	1000 µg/l	50 µg/l	500 µg/l	1000 µg/l	50 µg/l	500 µg/l	1000 µg/l	50 µg/l	500 µg/l	1000 µg/l
7	4-CP	74,2	40,8	27,2	28,7	6,55	3,53	9,57	5,02	3,28	82,6	38,7	24,3
	2,4-DCP	138	55,2	33,1	26,4	9,43	5,50	6,79	4,66	3,46	92,8	48,5	31,7
	2,4,6-TCP	129	42,0	24,0	20,7	5,18	2,83	6,60	2,70	1,63	82,8	42,7	27,8
	PCP	187	46,8	25,5	23,3	6,51	3,62	8,96	4,75	3,12	76,2	43,4	29,4
8	4-CP	20,2	7,25	4,24	23,1	13,0	8,76	1,67	0,923	0,616	27,5	10,7	6,39
	2,4-DCP	22,8	12,2	8,09	19,2	11,5	7,91	6,83	2,55	1,50	30,3	12,7	7,73
	2,4,6-TCP	29,8	13,6	8,45	18,9	9,22	5,87	3,69	1,79	1,14	26,7	11,9	7,39
	PCP	16,9	13,2	10,6	12,1	8,84	6,78	1,34	1,07	0,870	24,8	13,9	9,34
9	4-CP	165	31,5	16,6	326	129	77,3	58,0	33,3	22,6	93,4	49,0	32,1
	2,4-DCP	183	26,4	13,5	133	94,5	71,5	118	63,0	41,4	104	58,0	38,9
	2,4,6-TCP	163	50,4	28,5	68,3	27,0	16,2	57,3	22,4	13,3	97,8	52,0	34,2
	PCP	160	83,4	54,5	110	65,3	45,0	74,2	36,7	23,5	110	55,8	36,0
Biougalj		pH 4			pH 7			pH 12					
		K_d (l/kg)			K_d (l/kg)			K_d (l/kg)					
		50 µg/l	500 µg/l	1000 µg/l	50 µg/l	500 µg/l	1000 µg/l	50 µg/l	500 µg/l	1000 µg/l			
		4-CP	16866	11673	8698	63755	28615	17747	17774	12512	9415		
		2,4-DCP	26400	14202	9384	48146	20180	12265	14209	9055	6454		
		2,4,6-TCP	30407	18951	13359	33645	22713	16688	15228	10393	7683		
		PCP	25999	16284	11506	36036	24732	18340	18143	13465	10467		

Tabela 4.27. Ukupna varijansa i faktori opterećenja karakteristika geosorbenata i sorbata za prve dve glavne komponente

Komponenta	Matriks		Sintetički matriks				Prirodni matriks	
	pH	4	7		10		7	
	PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2
Varijansa	41,2%	29,8%	44,9%	27,3%	41,6%	30,8%	44,2%	34,8%
K_d (50 μ g/l)	0,4508	0,5288	0,5477	0,4019	0,2990	0,6400	0,0873	0,9723
K_d (500 μ g/l)	0,4128	0,5499	0,6004	0,2987	0,2929	0,6670	0,1325	0,9636
K_d (1000 μ g/l)	0,3896	0,5445	0,5918	0,2656	0,2839	0,6644	0,1439	0,9594
C_{org} (%)	0,2120	0,8528	0,0794	0,9620	0,0878	0,9216	0,0579	0,7685
Glina (%)	0,2438	0,8887	0,0710	0,9269	0,0803	0,8723	0,0706	0,9108
CEC (meq/100g sed)	0,1620	0,7295	0,0793	0,8898	0,0775	0,8616	0,0610	0,8039
SP (m ² /g)	0,2544	0,9153	0,0785	0,9423	0,0854	0,8981	0,0672	0,8762
K (cm/s)	-0,2246	-0,8945	-0,0796	-0,9154	-0,0896	-0,8832	0,9954	-0,0821
H/C	-0,0451	-0,3380	-0,2318	0,4245	-0,2627	0,4374	0,0120	0,1365
O/C	-0,1897	-0,7676	-0,5973	0,1622	-0,6048	0,1862	-0,0564	-0,7581
M (g/mol)	-0,9299	0,2730	0,9559	-0,1073	0,9613	-0,1245	0,9742	-0,0757
log K_{ow}	-0,9330	0,2735	0,9563	-0,1030	0,9619	-0,1165	0,9768	-0,0740
S_w (g/l)	0,8556	-0,2196	-0,8513	0,0721	-0,8669	0,0306	-0,8760	0,0595
p K_a	0,8843	-0,2687	-0,9087	0,0941	-0,9109	0,1157	-0,9312	0,0684
A_i	-0,9337	0,2728	0,9538	-0,0985	0,9596	-0,1078	0,9768	-0,0721
B_i	0,9337	-0,2655	-0,9620	0,1183	-0,9703	0,1325	-0,9737	0,0806
S_i	-0,7038	0,1567	0,7066	-0,0844	0,7272	-0,0390	0,7081	-0,0602
p (mmHg)	0,9449	-0,2543	-0,9626	0,1105	-0,9758	0,1009	-0,9764	0,0782

Interesantno je uočiti da su K_d vrednostima pripisani veći faktori opterećenja na osi koja koreliše sa karakteristikama geosorbenta kod sorpcije na aluvijalnom nanosu iz prirodnog matriksa i iz sintetičkog matriksa na pH vrednostima 4 i 10, dok je za sorpciju u sintetičkom matriksu na pH vrednosti 7, kada su hlorovani fenoli u različitom stepenu jonizovani, K_d bolje koreliralo sa karakteristikama sorbata. Ovaj podatak, uz već ranije napomenut nedostatak jasnog trenda u sorpcionom ponašanju hlorovanih fenola na pH vrednosti 7, potvrđuje pretpostavku da je pri ovim uslovima sorpcija pod značajnijim uticajem osobina samih molekula sorbata u odnosu na uticaj karakteristika geosorbenata. Ovo ne znači da se uticaj sorbenta treba zanemariti, s obzirom na to da se iz podataka prikazanih u tabeli 4.27

vidi da su i pojedine karakteristike sorbenta (sadržaj gline i organskog C, SP i koeficijent filtracije), koje su značajne pri sorpciji različitih oblika hlorovanih fenola, opisane visokim faktorima opterećenja ($>0,9$). Dodatno, neuniformno ponašanje hlorovanih fenola na pH vrednosti 7 može se uočiti i sa slike 4.25, gde su pri ostalim eksperimentalnim uslovima (pH 4 i 10, prirodni matriks, slika 4.25-a, 4.25-c i 4.25-d) klasteri koji su se izdvojili za svako jedinjenje i uokvireni su elipsama, manje-više međusobno slični po pitanju nagiba i raspodele slojeva unutar svakog klastera.



Slika 4.25. Analiza glavnih komponenti za sorpciju hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava iz sintetičkog matriksa na a) pH 4, b) pH 7, c) pH 10 i d) iz prirodnog matriksa

S obzirom na to da nastali klasteri predstavljaju četiri ispitivana jedinjenja razdvojena na osi PC1 prema molekulskim karakteristikama, svako dalje razdvajanje na ovoj osi (koje se oslikava promenom nagiba elipse) ukazuje da i neka od karakteristika geosorbenta koreliše na ovoj osi. Karakteristika slojeva aluvijalnog nanosa čiji faktor opterećenja raste na osi PC1 sa porastom pH vrednosti je odnos O/C (od -0,1897 do -0,6048). Povećanje uticaja ovog parametra sa porastom pH vrednosti može se povezati sa porastom jonizacije kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini geosorbenta.

Pri niskim pH vrednostima (4), kada su hlorovani fenoli predominantno u molekulskom obliku, a kiseonične funkcionalne grupe protonovane, sadržaj ovih grupa u organskoj materiji geosorbenta nije imao značajnog uticaja na sorpcioni proces. Na pH vrednosti 7, dalje razdvajanje na osi PC1 unutar klastera uočava se samo kod PCP, dok se na pH 10 može uočiti kod sva četiri hlorovana fenola. Ovi rezultati ukazuju da odnos O/C utiče na sorpciju samo pri uslovima kada su kiseonične grupe jonizovane i mogu stupiti u elektrostatičke interakcije. Povećanjem pH vrednosti dolazi do povećane jonizacije ovih grupa što za posledicu ima da sorpcija opada pod uticajem elektrostatičkog odbijanja između sorbenta i sorbata. Ovu pretpostavku potvrđuju eksperimentalno dobijeni rezultati u kojima se uočava smanjenje sorpcije sa povećanjem pH vrednosti.

Prilikom analize podataka eksperimenta izvedenog na pH vrednosti 4, na osi PC2 najbolje korelira specifična površina (tabela 4.27), za koju je dobijen faktor opterećenja 0,9153, pri čemu je poznato da je sorpcija pod snažnim uticajem kako broja, tako i vrste dostupnih sorpcionih mesta na površini sorbenta. Dodatno, visoki faktori opterećenja dobijeni su i za sadržaj gline i organskog ugljenika (0,8887 i 0,8528, redom), što potvrđuje pretpostavku da su glavni mehanizmi sorpcije pri uslovima kada su sorbati u molekulskom obliku, a površina sorbenta pozitivna, hidrofobne i π - π interakcije sa organskom frakcijom, kao i vodonično vezivanje između fenolne OH grupe i OH grupa u mineralnoj frakciji geosorbenta.

Konačno, rezultati analize podataka sorpcije hlorovanih fenola iz prirodnog matriksa na aluvijalnom nanosu Dunava, dosta odstupa od rezultata za

sintetički matriks. Vrednosti K_d veoma visoko koreliraju na PC2, na kojoj takođe visoke faktore opterećenja imaju sadržaj gline i SP. Dodatno, za razliku od ostalih eksperimenata, sadržaj organskog ugljenika u ovom slučaju korelira nešto lošije (0,7685), čak niže od CEC kome je pripisano opterećenje 0,8039. Visoko opterećenje za sadržaj gline i CEC je u skladu sa eksperimentalno dobijenim rezultatima, gde je zaključeno da su tri sloja (3, 6 i 7) koja su imala veći sadržaj gline u odnosu na eksperimente sa sintetičkim matriksom ispoljili veći afinitet za sorpciju hlorovanih fenola.

Niže opterećenje za sadržaj organskog ugljenika može se povezati sa sadržajem rastvorene organske materije u prirodnom matriksu. Ranije je navedeno da rastvorena organska materija u tečnoj fazi sistema može dovesti do veće mobilnosti organskih kontaminanata ili stupiti u kompeticiju za aktivna mesta na površini sorbenta. Sve ovo dovodi do smanjenja sorpcije hlorovanih fenola na organskoj frakciji geosorbenta, što se dalje oslikava manjim uticajem sadržaja organskog ugljenika u aluvijalnom nanosu na sorpcioni proces.

Dodatno, iz PCA se uočava izuzetno visok faktor opterećenja ($>0,99$) za koeficijent filtracije (K). Ovo je interesantno iz razloga što su opterećenja i za K_d i za K pozitivna, što nije slučaj u ostalim eksperimentima. Očekivana je negativna korelacija sa brzinom filtracije vode kroz geosorbent, gde bi sorpcija bila veća sa smanjenjem brzine protoka vode, odnosno dužim zadržavanjem vode, što bi omogućilo dovoljno vremena da se uspostavi sorpciona ravnoteža. Kod sorpcije iz prirodnog matriksa ovo nije slučaj. Moguće objašnjenje je da, usled bržeg protoka vode kroz geosorbent, rastvorena organska materija dolazi u kraći kontakt sa geosorbentom, odnosno sorbatima i na taj način se umanjuje njen negativni uticaj na posmatrani proces sorpcije.

4.4. Ispitivanje sorpcije u neravnotežnim uslovima

Nakon ispitivanja sorpcije u ravnotežnim uslovima, obrađeni su i eksperimenti sorpcije u neravnotežnim uslovima, odnosno kolonski testovi za ispitivanje transporta polutanata kroz porozni materijal. Cilj ispitivanja

bio je simulacija procesa obalske filtracije i određivanje parametara transporta i sorpcije, kako bi se dobijeni podaci upoređili sa parametrima sorpcije dobijenim u eksperimentima ravnotežne sorpcije. Kolonski testovi su obuhvatili tri eksperimenta: (1) ispitivanje transporta hlorovanih fenola kroz aluvijalni nanos Dunava u sintetičkom matriksu, (2) ispitivanje uticaja prirodnog matriksa, vode Dunava, na transport i (3) ispitivanje uticaja dodatka biougla u aluvijalni nanos, na transport hlorovanih fenola tokom procesa simulirane obalske filtracije. Svi eksperimenti rađeni su kroz kolone čije su karakteristike date u poglavlju 3.2.3.

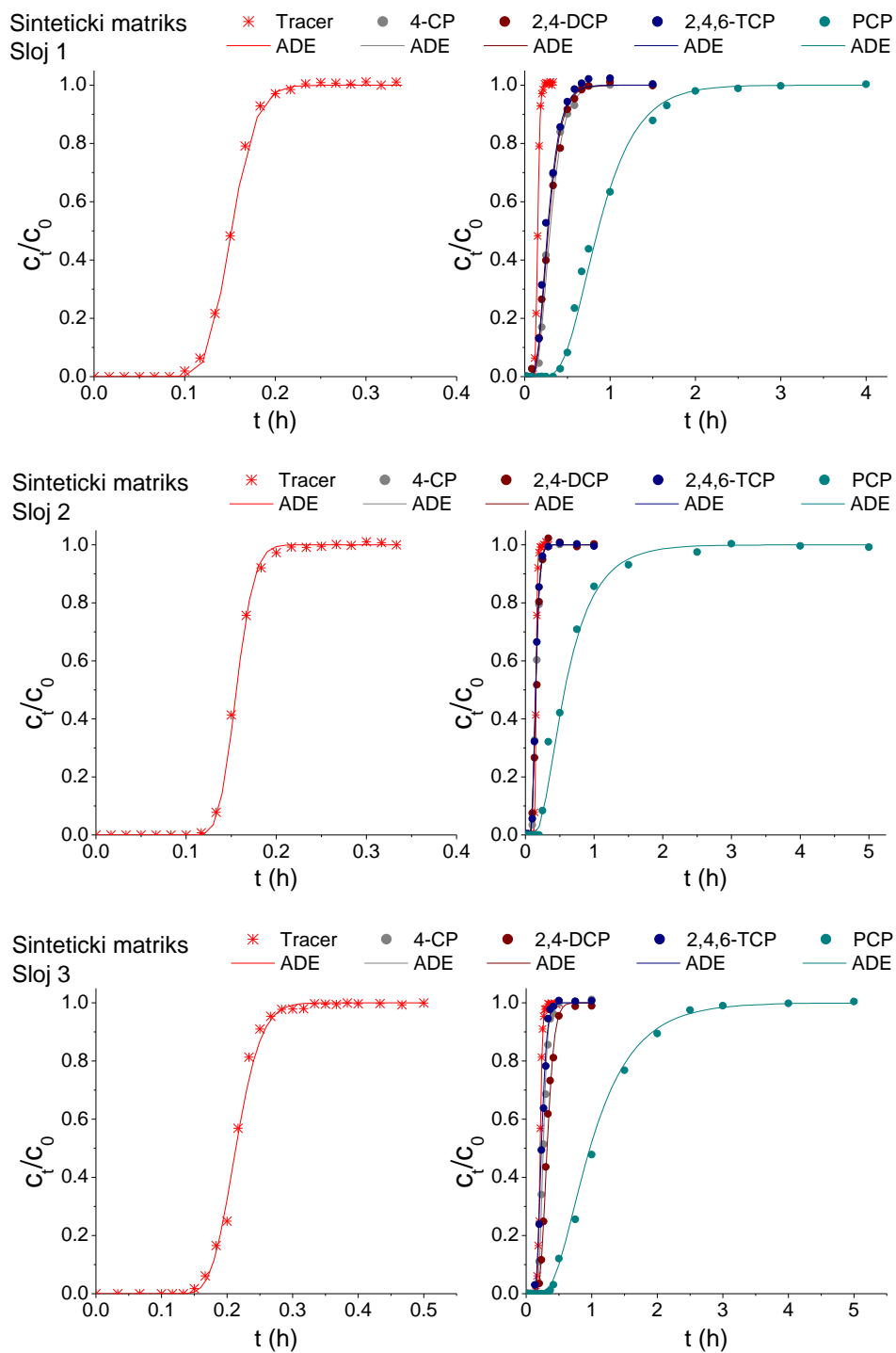
4.4.1. Transport hlorovanih fenola kroz aluvijalni nanos Dunava

Parametri transporta za kolonske testove sa ispunom pojedinačnih slojeva aluvijalnog nanosa Dunava dati su u tabeli 4.28, a krive proboja za svaki sloj geosorbenta prikazane su na slikama 4.26-4.28. Takođe, u tabeli su date i karakteristike svake pakovane kolone za eksperimente u sintetičkom matriksu.

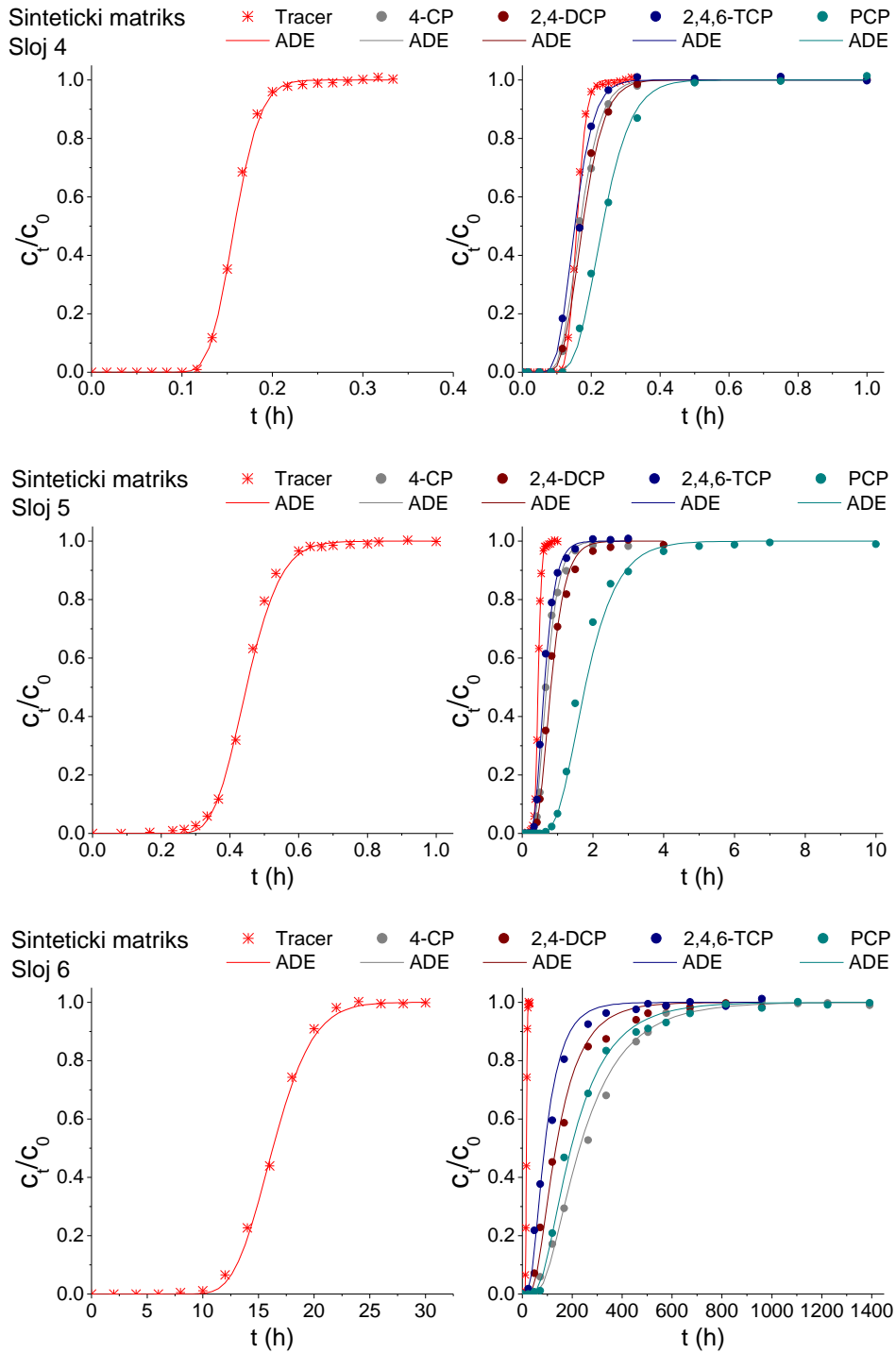
Za svaki eksperiment je prvo urađen transport nesorbujuće supstance (tiouree) u cilju procene pogodnosti ispunne kolone. Na slikama su za svaki sloj prikazana po dva grafika krive proboja: sama tiourea i tiourea sa krivama proboja hlorovanih fenola, kako bi se moglo uporediti zadržavanje pojedinačnih supstanci u odnosu na nesorbujuću supstancu. Rezultati ukazuju da je kriva proboja tiouree svih devet slojeva aluvijalnog nanosa Dunava simetrična i sigmoidalnog oblika. Ovakvo ponašanje nesorbujuće supstance ukazuje na odsustvo fizičkih neravnotežnih procesa u poroznom medijumu (*Rahman i sar., 2003*). Jellali i saradnici (*2010*) su takođe zaključili da je izgled krive proboja nesorbujuće supstance povezan sa fizičko neravnotežnim procesima u poroznom medijumu, pri čemu je postojanje ovakvih procesa u poroznom medijumu direktno posledica nehomogenog pakovanja kolone.

Tabela 4.28. Parametri transporta hlorovanih fenola kroz slojeve geosorbenta

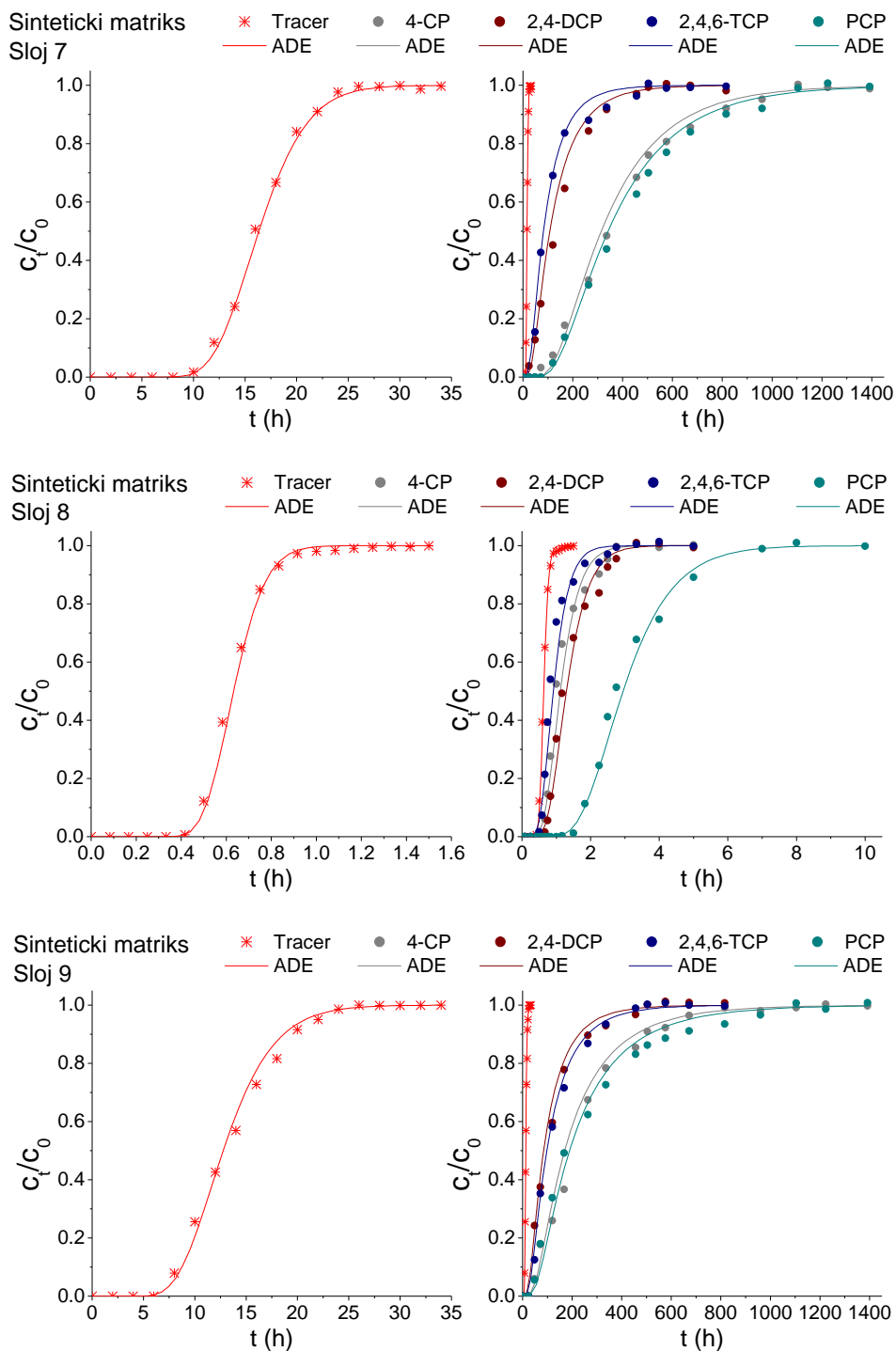
Sloj	Jedinjenje	Q (l/h)	V_w (m/h)	R_d	α	λ	ρ (g/cm ³)	ε	K_d (l/kg)
1	Tracer	0,576	1,32	1,00	0,002	0	2,67	0,347	/
	4-CP	0,576	1,32	2,13	0,018	0	2,67	0,347	0,147
	2,4-DCP	0,576	1,32	1,98	0,018	0	2,67	0,347	0,128
	2,4,6-TCP	0,576	1,32	1,92	0,018	0	2,67	0,347	0,120
	PCP	0,576	1,32	6,15	0,018	0	2,67	0,347	0,671
2	Tracer	0,564	1,28	1,00	0,001	0	2,67	0,350	/
	4-CP	0,564	1,28	1,00	0,009	0	2,67	0,350	/
	2,4-DCP	0,564	1,28	1,00	0,009	0	2,67	0,350	/
	2,4,6-TCP	0,564	1,28	1,00	0,009	0	2,67	0,350	/
	PCP	0,564	1,28	4,35	0,038	0	2,67	0,350	0,440
3	Tracer	0,378	0,938	1,00	0,002	0	2,67	0,321	/
	4-CP	0,378	0,938	1,27	0,007	0	2,67	0,321	0,033
	2,4-DCP	0,378	0,938	1,55	0,007	0	2,67	0,321	0,066
	2,4,6-TCP	0,378	0,938	1,13	0,007	0	2,67	0,321	0,016
	PCP	0,378	0,938	5,25	0,031	0	2,67	0,321	0,512
4	Tracer	0,546	1,27	1,00	0,002	0	2,67	0,343	/
	4-CP	0,546	1,27	1,10	0,008	0	2,67	0,343	0,013
	2,4-DCP	0,546	1,27	1,15	0,008	0	2,67	0,343	0,019
	2,4,6-TCP	0,546	1,27	1,00	0,008	0	2,67	0,343	/
	PCP	0,546	1,27	1,53	0,008	0	2,67	0,343	0,068
5	Tracer	0,204	0,446	1,00	0,003	0	2,67	0,364	/
	4-CP	0,204	0,446	1,65	0,016	0	2,67	0,364	0,089
	2,4-DCP	0,204	0,446	1,95	0,016	0	2,67	0,364	0,130
	2,4,6-TCP	0,204	0,446	1,50	0,016	0	2,67	0,364	0,068
	PCP	0,204	0,446	4,28	0,016	0	2,67	0,364	0,448
6	Tracer	0,0060	0,0123	1,00	0,003	0	2,64	0,389	/
	4-CP	0,0060	0,0123	16,8	0,040	0	2,64	0,389	2,33
	2,4-DCP	0,0060	0,0123	9,8	0,040	0	2,64	0,389	1,30
	2,4,6-TCP	0,0060	0,0123	6,50	0,040	0	2,64	0,389	0,811
	PCP	0,0060	0,0123	14,3	0,040	0	2,64	0,389	1,96
7	Tracer	0,0057	0,0122	1,00	0,005	0	2,61	0,371	/
	4-CP	0,0057	0,0122	23,0	0,040	0	2,61	0,371	3,13
	2,4-DCP	0,0057	0,0122	8,50	0,060	0	2,61	0,371	1,07
	2,4,6-TCP	0,0057	0,0122	6,50	0,060	0	2,61	0,371	0,782
	PCP	0,0057	0,0122	25,0	0,040	0	2,61	0,371	3,41
8	Tracer	0,138	0,316	1,00	0,003	0	2,65	0,348	/
	4-CP	0,138	0,316	1,90	0,015	0	2,65	0,348	0,118
	2,4-DCP	0,138	0,316	2,20	0,015	0	2,65	0,348	0,157
	2,4,6-TCP	0,138	0,316	1,55	0,015	0	2,65	0,348	0,072
	PCP	0,138	0,316	5,00	0,015	0	2,65	0,348	0,524
9	Tracer	0,0050	0,0150	1,00	0,009	0	2,64	0,280	/
	4-CP	0,0050	0,0150	17,0	0,070	0	2,64	0,280	1,70
	2,4-DCP	0,0050	0,0150	8,50	0,070	0	2,64	0,280	0,798
	2,4,6-TCP	0,0050	0,0150	9,80	0,070	0	2,64	0,280	0,936
	PCP	0,0050	0,0150	19,0	0,070	0	2,64	0,280	1,92



Slika 4.26. Krive proboja za tioureu i četiri hlorovana fenola na slojevima 1, 2 i 3, aluvijalnog nanosa Dunava u sintetičkom matriksu



Slika 4.27. Krive proboja za tioureu i četiri hlorovana fenola na slojevima 4, 5 i 6, aluvijalnog nanosa Dunava u sintetičkom matriksu



Slika 4.28. Krive proboja za tioureu i četiri hlorovana fenola na slojevima 7, 8 i 9, aluvijalnog nanosa Dunava u sintetičkom matriksu

Vreme potrebno da se dobije potpuna kriva proboja za tioureu značajno je variralo (20 min-30 h) u zavisnosti od brzine protoka kroz kolonu. S obzirom na to da su protoci kroz kolonu podešeni tako da oslikavaju uslove hidrauličke provodljivosti u realnim uslovima, eksperimenti sa površinskim slojevima sa većim udelom peska i neznatnim udelom gline su izvedeni pri većim protocima u opsegu 0,204-0,576 l/h (tabela 4.28). Sloj 8 koji je na većoj dubini, ali ima slične osobine kao površinski slojevi, takođe je podvrgnut relativno brzom protoku (0,138 l/g). Preostala tri sloja (6, 7 i 9), zbog većeg sadržaja gline, klasifikovani su kao slabo propusna zemljišta, te je radi simulacije realnih uslova tokom obalske filtracije protok kroz ove slojeve podešen na oko 0,05-0,06 l/h.

Krive proboja za sva ispitivana jedinjenja na kolonama sa većim protocima dostignute su za maksimalno 10 h (slike 4.26-4.28), koliko je bilo potrebno da se koncentracija PCP u eluatu ustalila na nivou početne koncentracije u kolonama ispunjenim slojevima 5 i 8. Na kolonama 1-5 i 8, uočava se trend da se 4-CP, 2,4-DCP i 2,4,6-TCP veoma slično ponašaju, dok se PCP na svim kolonama zadržava duže od ostalih jedinjenja. Retardacija hlorovanih fenola na ovim kolonama je generalno mala. Na sloju 2, tri polarnija hlorovana fenola se ponašaju isto kao nesorbujuća supstanca, te je modelovanjem određen retardacioni koeficijent 1 kao za tioureu. Isti je slučaj kod transporta 2,4,6-TCP kroz sloj 4. Ovi slojevi su i u prethodnim ispitivanjima pokazali relativno niske afinitete za sorpciju hlorovanih fenola, što je posledica niskog sadržaja organske materije i gline, koje predstavljaju glavne frakcije za vezivanje organskih sorbata. Pored toga, brzi protok zagađene vode (spajkovanog uzorka) onemogućuje dostizanje bilo kakve ravnoteže što još dodatno sprečava vezivanje sorbata na geosorbent, te su modelovanjem dobijeni retardacioni koeficijenti do maksimalno 2,20.

Međutim, PCP je i na ovim slojevima pokazao nešto veću tendenciju zadržavanja u odnosu na ostale sorbate. Vrednosti R_d za PCP na dobro propusnim slojevima bile su u opsegu od 1,53 (sloj 4) do 6,15 (sloj 1). Nasuprot ovim slojevima, slojevi 6, 7 i 9 kroz koje je uzorak propušten pri izuzetno niskim protocima, pokazali su afinitet za zadržavanje svih hlorovanih fenola. U ovom slučaju, trajanje eksperimenta do dostizanja krive proboja za sve sorbate iznosila je skoro 60 dana (1320 h). Retardacija sorbata na ovim slojevima iznosila je 6,50-25,0 pri čemu su se najduže zadržali 4-CP i PCP. Ovo je interesantno zapažanje jer su 4-CP i PCP najpolarniji i najnepolarniji molekuli u posmatranoj grupi, redom. Ovakvi rezultati

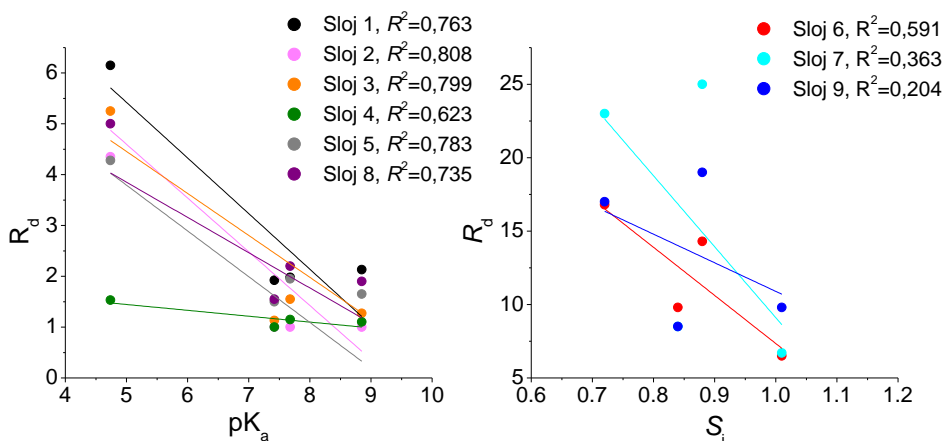
pokazuju da se vezivanje za materijal aluvijalnog nanosa tokom transporta polutanata odigrava putem više različitih mehanizama, na šta je ukazano i prilikom prethodnih eksperimenata.

Vrednosti K_d izračunate na osnovu parametara transporta (tabela 4.28) oslikavaju izuzetno nefavorizovanu sorpciju na slojevima visokog protoka i iznose od 0,00-0,671 l/kg (K_d 0 je izračunato za slučajeve kada su krive proboja sorbata pratile krivu proboja nesorbujuce supstance). Poređenja radi, K_d vrednosti za sorpciju u ravnotežnim uslovima (tabela 4.26) na ovim slojevima, pri istim uslovima sredine (istom pH) i istoj početnoj koncentraciji (50 $\mu\text{g/l}$), su jedan do dva reda veličine veći. Bolja sorpcija u ravnotežnim uslovima očekivana je zbog dužeg kontaktnog vremena između sorbenta i sorbata. Dodatno, za slabo propusne slojeve su izračunate nešto veće K_d vrednosti, u opsegu 0,782-3,13 l/kg, što je u skladu sa većom retardacijom na ovim slojevima, ali je i dalje značajno niže od rezultata dobijenih ravnotežnom sorpcijom (20,7-326 l/kg).

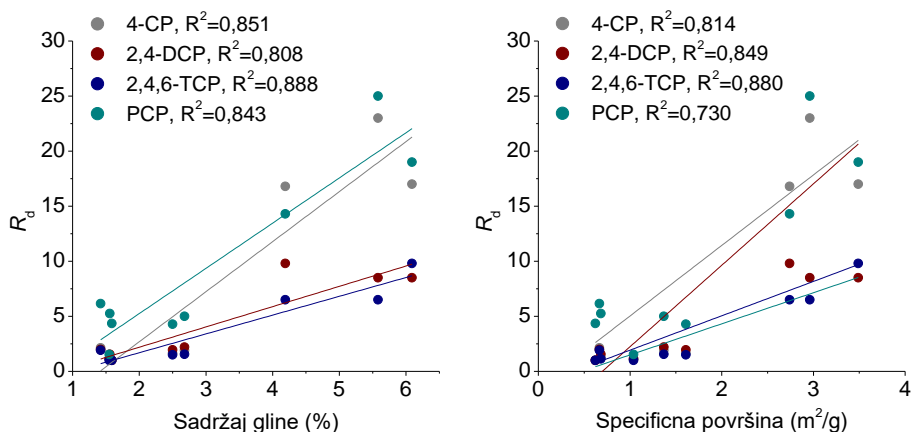
Koeficijenti retardacije dobijeni prilikom transporta hlorovanih fenola kroz aluvijalni nanos Dunava, korelirani su sa osobinama sorbata i geosorbenta. Najbolja korelacija sa R_d vrednostima dobijena je sa kiselinom konstantom na slojevima 1-5 i 8 (slika 4.29). Korelacija za ove slojeve, iskazana preko koeficijenta determinacije R^2 je bila u okviru 0,623-0,808. Uzimajući u obzir da je eksperiment rađen na pH vrednosti oko 7, ova korelacija potvrđuje rezultate šaržnih eksperimenata gde je takođe dobijeno da na ovoj pH vrednosti sorpcija zavisi od stepena disocijacije sorbata. Kada se posmatraju slojevi 6, 7 i 9, nije pronađena značajna korelacija ni sa jednom osobinom sorbata. Polarizabilnost je osobina molekula za koju je dobijena najveća korelacija za ova tri sloja, ali je korelacija i dalje jako slaba ($R^2=0,204-0,591$).

Dodatno, za eksperimentalne podatke transporta hlorovanih fenola kroz aluvijalni nanos Dunava, izvršena je i korelacija sa karakteristikama geosorbenta (Slika 4.30). Za sva četiri sorbata, dobijena je dobra korelacija sa sadržajem gline i specifičnom površinom geosorbenta. Na slici su prikazane zavisnosti retardacionih koeficijenata od sadržaja gline i od specifične površine. Vrednosti R^2 za četiri hlorovana fenola bile su od 0,808-0,888 i od 0,730-0,880 pri korelaciji sa sadržajem gline i SP, redom. Dakle, korelacija retardacije sa osobinama sorbata ukazuje na značaj pK_a , odnosno značaj udela jonizovanih oblika jedinjenja u rastvoru, dok korelacija sa

osobinama sorbenta ukazuje na značaj sadržaja gline koja je nosilac naelektrisanja površine geosorbenta. Na osnovu ovih rezultata, može se pretpostaviti da je glavni mehanizam sorpcije i retardacije elektrostatičko privlačenje između negativno naelektrisanih jona hlorovanih fenola i pozitivno naelektrisane gline na površini geosorbenta.



Slika 4.29. Korelacija koeficijenta retardacije (R_d) hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava sa konstantama disocijacije (pK_a) i polarizabilnošću (S_i)



Slika 4.30. Korelacija retardacionih koeficijenata (R_d) hlorovanih fenola sa sadržajem gline i specifičnom površinom aluvijalnog nanosa Dunava

4.4.2. Uticaj prirodnog matriksa na transport hlorovanih fenola kroz aluvijalni nanos Dunava

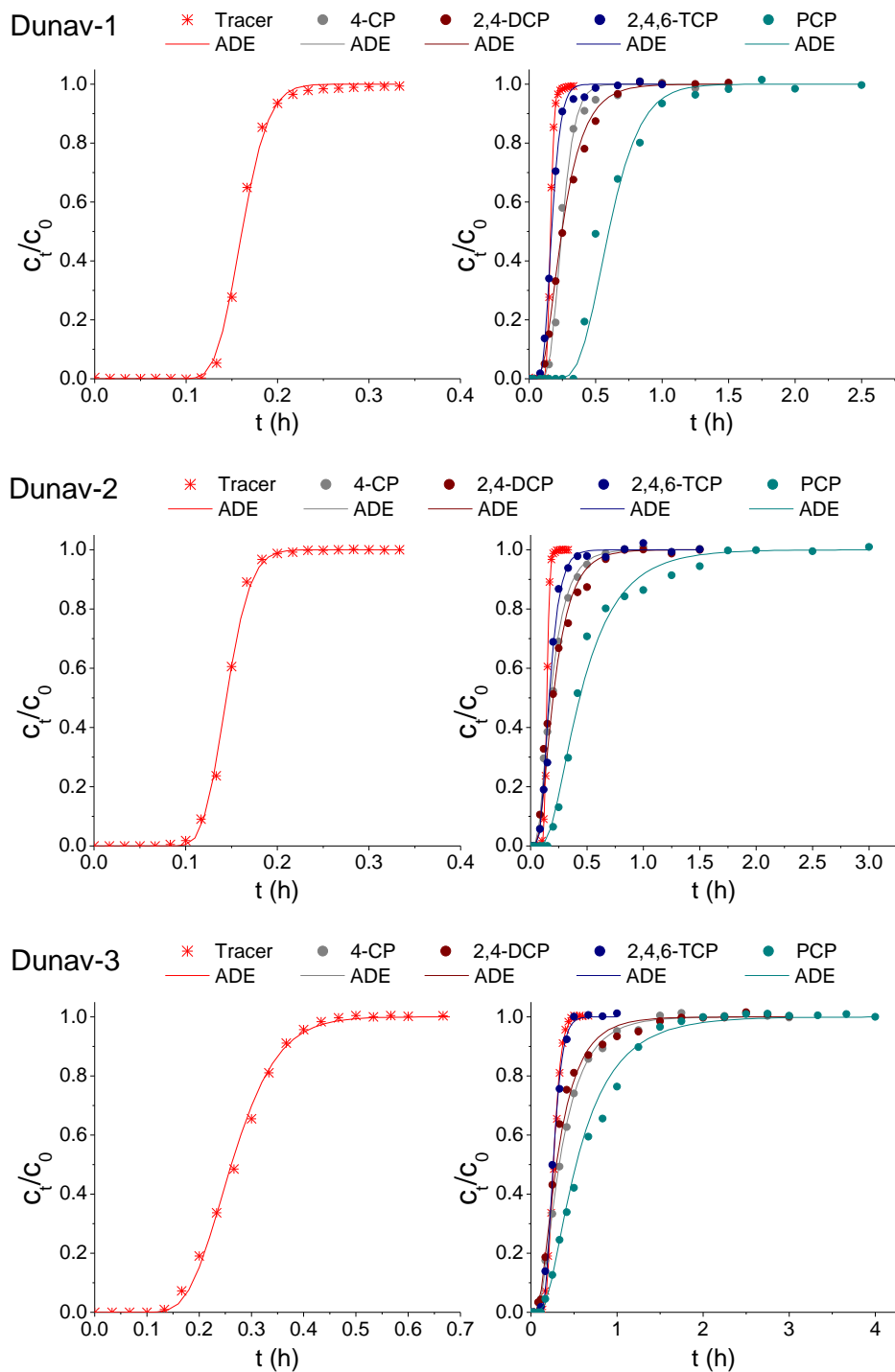
Opšte je poznato, a kroz eksperimente sorpcije u ravnotežnim uslovima je i potvrđeno, da konstituenti prirodnih vodenih matriksa, a posebno rastvorene organske materije, mogu uticati na proces sorpcije (*Frankki i sar., 2007; Xu et al., 2019*). Stoga su kolonski eksperimenti sa jako i vrlo jako propusnim slojevima aluvijalnog nanosa Dunava (slojevi 1-5 i 8) ponovljeni sa prirodnim matriksom (vodom Dunava) radi ispitivanja uticaja matriksa na transport hlorovanih fenola. U tabeli 4.29 dati su parametri transporta, a na slikama 4.31 i 4.32 krive proboja za tioureu i četiri hlorovana fenola u prirodnom matriksu kroz slojeve aluvijalnog nanosa Dunava.

Sva jedinjenja na svim ispitivanim slojevima, osim 2,4,6-TCP na sloju 3, su pokazali retardaciju. R_d vrednosti za polarnije hlorovane fenole, iznosile su 1,45-2,80 za 4-CP, 1,35-2,45 za 2,4-DCP i 1,00-1,50 za 2,4,6-TCP i neznatno su se razlikovale u odnosu na retardaciju ovih jedinjenja prilikom eksperimenta u sintetičkom matriksu (1,00-2,20 za sva tri jedinjenja). Nasuprot tome, retardacija PCP se uglavnom smanjila u odnosu na sintetički matriks, osim na sloju 4 gde se povećala oko tri puta. R_d vrednosti za ostale slojeve bile su u opsegu od 2,40-3,90, što je oko 1,2-2,2 puta manje u odnosu na retardaciju na istim slojevima u eksperimentu sa sintetičkim matriksom. Moguće objašnjenje je da se PCP, koji ima tendenciju vezivanja za organsku materiju, u prirodnom matriksu preraspodeljuje na rastvorenu organsku materiju, postaje mobilniji i slabije se zadržava u aluvijalnom nanosu. Vrednosti K_d izračunate na osnovu parametara transporta u eksperimentu sa prirodnim matriksom (tabela 4.31) kretale su se u opsegu 0,00-0,406 l/kg, što je značajno manje od vrednosti K_d izračunatih na osnovu parametara sorpcije u ravnotežnim uslovima koje su iznosile 7,77-110 l/kg (tabela 4.26).

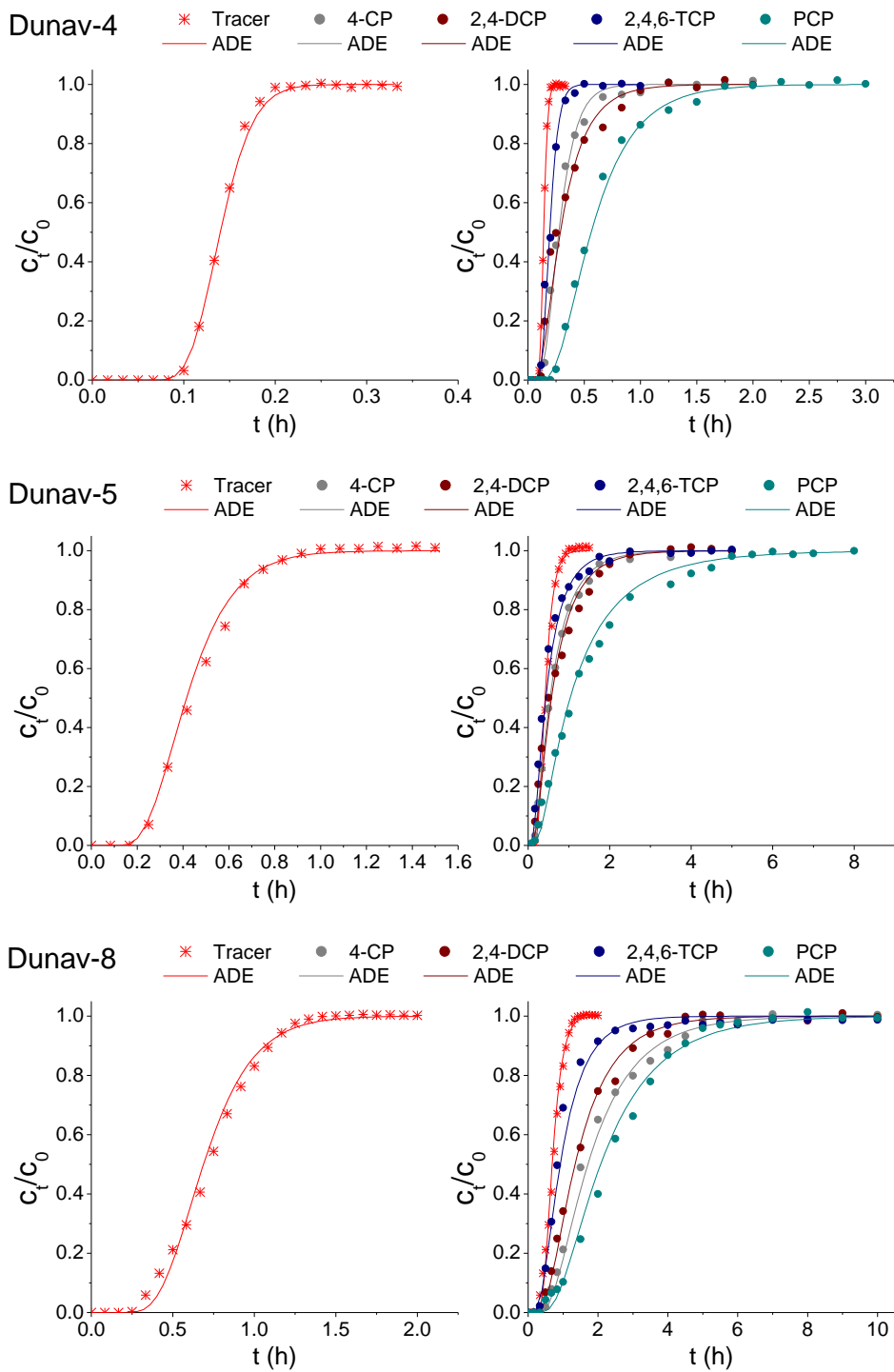
Rezultati dobijeni modelovanjem eksperimentalnih podataka transporta hlorovanih fenola kroz aluvijalni nanos reke Dunav u prirodnom matriksu korelirani su sa osobinama ispitivanih jedinjenja. Kao i kod eksperimenta u sintetičkom matriksu, najbolja korelacija je dobijena za pK_a . Na slici 4.33 dati su grafički prikazi korelacije retardacionog koeficijenta i kiseline konstante.

Tabela 4.29. Parametri transporta hlorovanih fenola u prirodnom matriksu kroz slojeve aluvijalnog nanosa

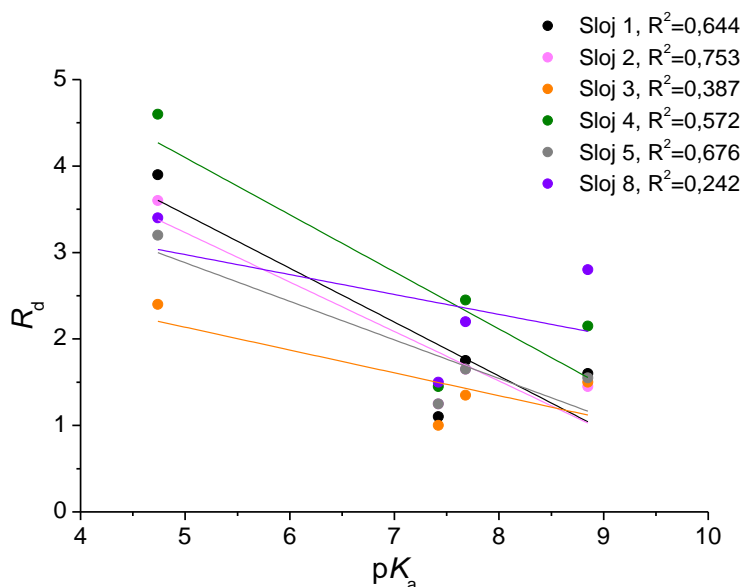
Sloj	Jedinjenje	Q (l/h)	V_w (m/h)	R_d	α	λ	ρ (g/cm ³)	ε	K_d (l/kg)
1	Tracer	0,570	1,24	1,00	0,002	0	2,67	0,365	
	4-CP	0,570	1,24	1,60	0,010	0	2,67	0,365	0,082
	2,4-DCP	0,570	1,24	1,75	0,030	0	2,67	0,365	0,103
	2,4,6-TCP	0,570	1,24	1,10	0,010	0	2,67	0,365	0,014
	PCP	0,570	1,24	3,90	0,010	0	2,67	0,365	0,398
2	Tracer	0,552	1,39	1,00	0,002	0	2,67	0,317	
	4-CP	0,552	1,39	1,45	0,040	0	2,67	0,317	0,054
	2,4-DCP	0,552	1,39	1,65	0,040	0	2,67	0,317	0,077
	2,4,6-TCP	0,552	1,39	1,25	0,020	0	2,67	0,317	0,030
	PCP	0,552	1,39	3,60	0,040	0	2,67	0,317	0,309
3	Tracer	0,384	0,739	1,00	0,007	0	2,67	0,414	
	4-CP	0,384	0,739	1,50	0,050	0	2,67	0,414	0,078
	2,4-DCP	0,384	0,739	1,35	0,050	0	2,67	0,414	0,054
	2,4,6-TCP	0,384	0,739	1,00	0,010	0	2,67	0,414	0,000
	PCP	0,384	0,739	2,40	0,050	0	2,67	0,414	0,217
4	Tracer	0,540	1,43	1,00	0,004	0	2,67	0,301	
	4-CP	0,540	1,43	2,15	0,020	0	2,67	0,301	0,130
	2,4-DCP	0,540	1,43	2,45	0,040	0	2,67	0,301	0,164
	2,4,6-TCP	0,540	1,43	1,45	0,010	0	2,67	0,301	0,051
	PCP	0,540	1,43	4,60	0,030	0	2,67	0,301	0,406
5	Tracer	0,204	0,449	1,00	0,015	0	2,67	0,362	
	4-CP	0,204	0,449	1,55	0,060	0	2,67	0,362	0,075
	2,4-DCP	0,204	0,449	1,65	0,060	0	2,67	0,362	0,088
	2,4,6-TCP	0,204	0,449	1,25	0,060	0	2,67	0,362	0,034
	PCP	0,204	0,449	3,20	0,080	0	2,67	0,362	0,299
8	Tracer	0,144	0,274	1,00	0,012	0	2,65	0,418	
	4-CP	0,144	0,274	2,80	0,040	0	2,65	0,418	0,284
	2,4-DCP	0,144	0,274	2,20	0,040	0	2,65	0,418	0,189
	2,4,6-TCP	0,144	0,274	1,50	0,040	0	2,65	0,418	0,079
	PCP	0,144	0,274	3,40	0,040	0	2,65	0,418	0,378



Slika 4.31. Krive proboja za tioureu i četiri hlorovana fenola na slojevima 1, 2 i 3, aluvijalnog nanosa Dunava u prirodnom matriksu



Slika 4.32. Krive proboja za tioureu i četiri hlorovana fenola u prirodnom matriksu, na slojevima 4, 5 i 8, aluvijalnog nanosa Dunava

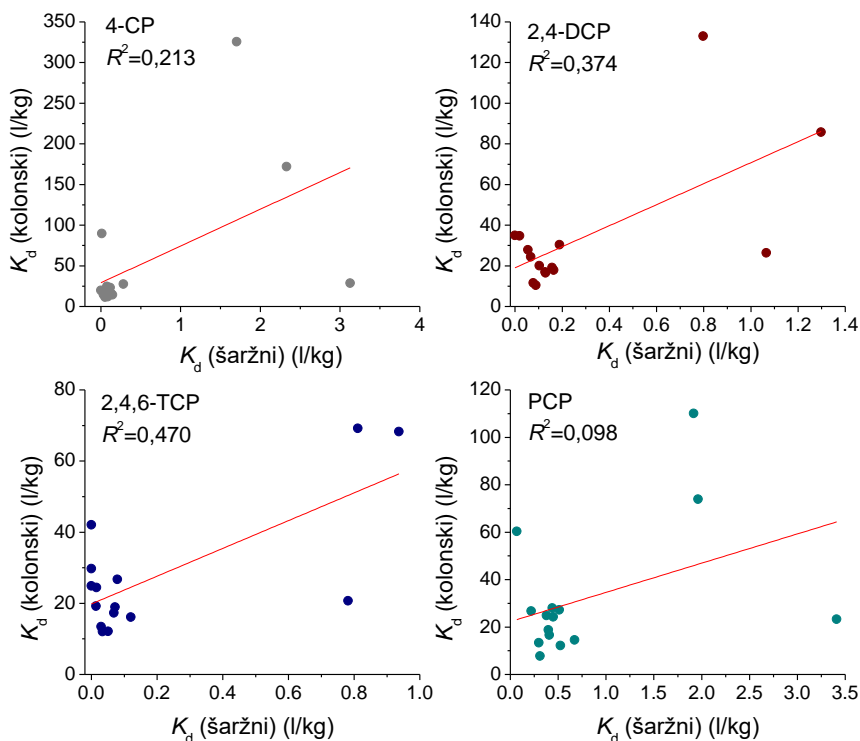


Slika 4.33. Korelacija koeficijenta retardacije (R_d) hlorovanih fenola iz prirodnog matriksa na aluvijalnom nanosu Dunava sa konstantama disocijacije (pK_a)

Koeficijenti determinacije za ovu korelaciju, za slojeve 1, 2, 4 i 5 bili su u opsegu od 0,572-0,753. Relativno dobra korelacija sa pK_a vrednostima, slično kao u prethodnom eksperimentu, ukazuje na to da u vezivanju hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava, dominantno učestvuju jonski oblici sorbata. Za slojeve 3 i 8 dobijene su veoma niski koeficijenti determinacije pri korelaciji R_d vrednosti sa pK_a vrednostima ($R^2=0,242-0,387$, redom). Za ova dva sloja, ni sa jednim parametrom nije dobijena zadovoljavajuća korelacija.

Dodatno, koeficijenti raspodele izračunati na osnovu parametara transporta hlorovanih fenola kroz aluvijalni nanos Dunava (tabele 4.28 i 4.29) korelirani su sa K_d vrednostima izračunatim na osnovu parametara sorpcije u ravnotežnim uslovima (tabela 4.26). Zbog uporedivosti podataka, iz šaržnih eksperimenata su za korelaciju korišćene K_d vrednosti izračunate za eksperimente u sintetičkom i prirodnom matriksu bez podešavanja pH vrednosti (pH 7), za ravnotežnu koncentraciju $50 \mu\text{g/l}$, što je bila početna koncentracija u kolonskim eksperimentima. Rezultati korelacije prikazani su na slici 4.34. Koeficijenti determinacije bili su niski za sva četiri ispitivana

jedinjenja i iznosili su 0,213 (4-CP), 0,374 (2,4-DCP), 0,470 (2,4,6-TCP) i 0,098 (PCP). Slaba korelacija ukazuje na nepogodnost šaržnih eksperimenata za procenu ponašanja i sudbine hlorovanih fenola tokom transporta kroz porozni materijal akvifera.



Slika 4.34. Korelacija K_d vrednosti dobijenih na osnovu kolonskih testova i šaržnih eksperimenata na pH vrednosti 7 i pri početnoj koncentraciji 50 $\mu\text{g/l}$

Generalno, ispitivanjem transporta hlorovanih fenola kroz slojeve aluvijalnog nanosa koje karakteriše visoka hidraulička provodljivost, zapaženi su relativno niski kapaciteti za vezivanje i zadržavanje i polarnih i nepolarnih polutanata, kako u sintetičkom, tako i u prirodnom matriksu. Mali afinitet geosorbenata ka polutantima u zoni obalske filtracije može da predstavlja rizik u smislu proboja zagađenja iz rečne vode do vodonosnih slojeva i ekstrakcionih bunara. Iz tog razloga, neophodno je ispitati mogućnosti unapređenja procesa obalske filtracije kako bi se usporio transport polutanata i zaštitila podzemna izvorišta vode za piće.

4.4.3. Uticaj dodatka bioglja na transport hlorovanih fenola kroz aluvijalni nanos Dunava

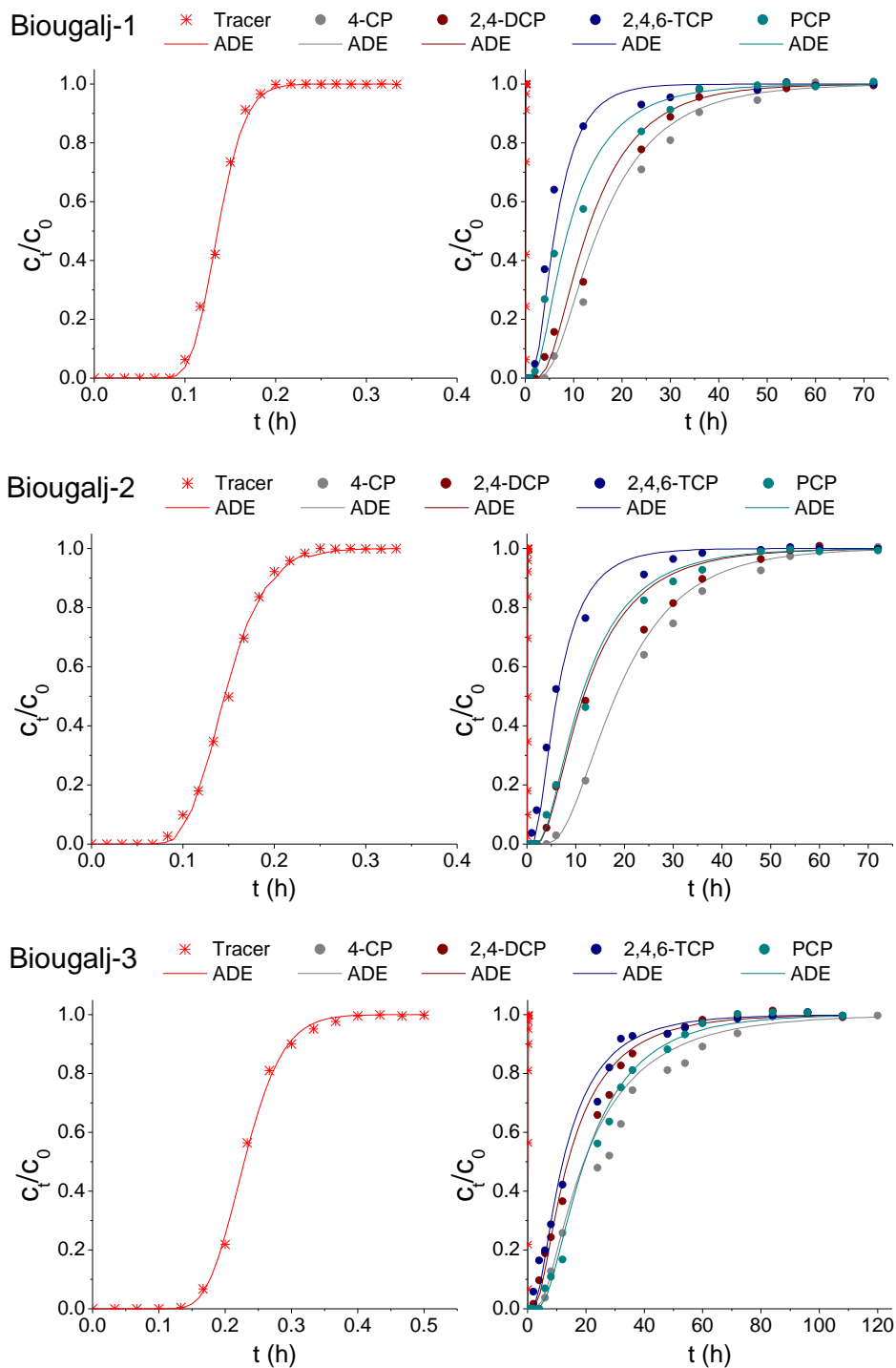
Dodatak bioglja ili drugog ugljenikom bogatog materijala u zemljište/sediment može imati značajne benefite, posebno u zadržavanju polutanata i smanjenju njihove mobilnosti i dostupnosti (*Malusis i sar., 2010; Gamiz i sar., 2019*). Iz tog razloga su urađeni eksperimenti sa dodatkom 0,5% bioglja u peskovite, vodopropusne slojeve aluvijalnog nanosa (slojevi 1-5 i 8), kako bi se procenio potencijal ovako unapređene obalske filtracije za zadržavanje polarnih i nepolarnih organskih polutanata. Parametri sorpcije hlorovanih fenola za kolone sa aluvijalnim nanosom obogaćenim biogljem prikazani su u tabeli 4.30. Krive proboja za šest ispitanih slojeva prikazane su na slikama 4.35 i 4.36.

Generalno, i bez obrade dobijenih podataka može se zaključiti da dodatak bioglja značajno usporava transport hlorovanih fenola i njihov prodor do podzemnih akvifera. Eksperimenti koji su izvedeni pod istim uslovima protoka kao i testovi bez dodatka bioglja, trajali su 12-40 puta duže, odnosno 72-400 h. Kao što se može videti iz tabele 4.30, najmanje zadržavanje je opaženo kod 2,4,6-TCP, za koga su modelovane vrednosti retardacionog koeficijenta bile u opsegu 42-78, što je i dalje značajno više od retardacije bez dodatka za koju su dobijeni koeficijenti u opsegu 1,00-1,92. 2,4-DCP i PCP imali su R_d vrednosti 82-115 i 74-108, redom. Najbolje zadržavanje u koloni zabeleženo je za 4-CP. Vrednosti R_d za ovo jedinjenje iznosile su 102-155.

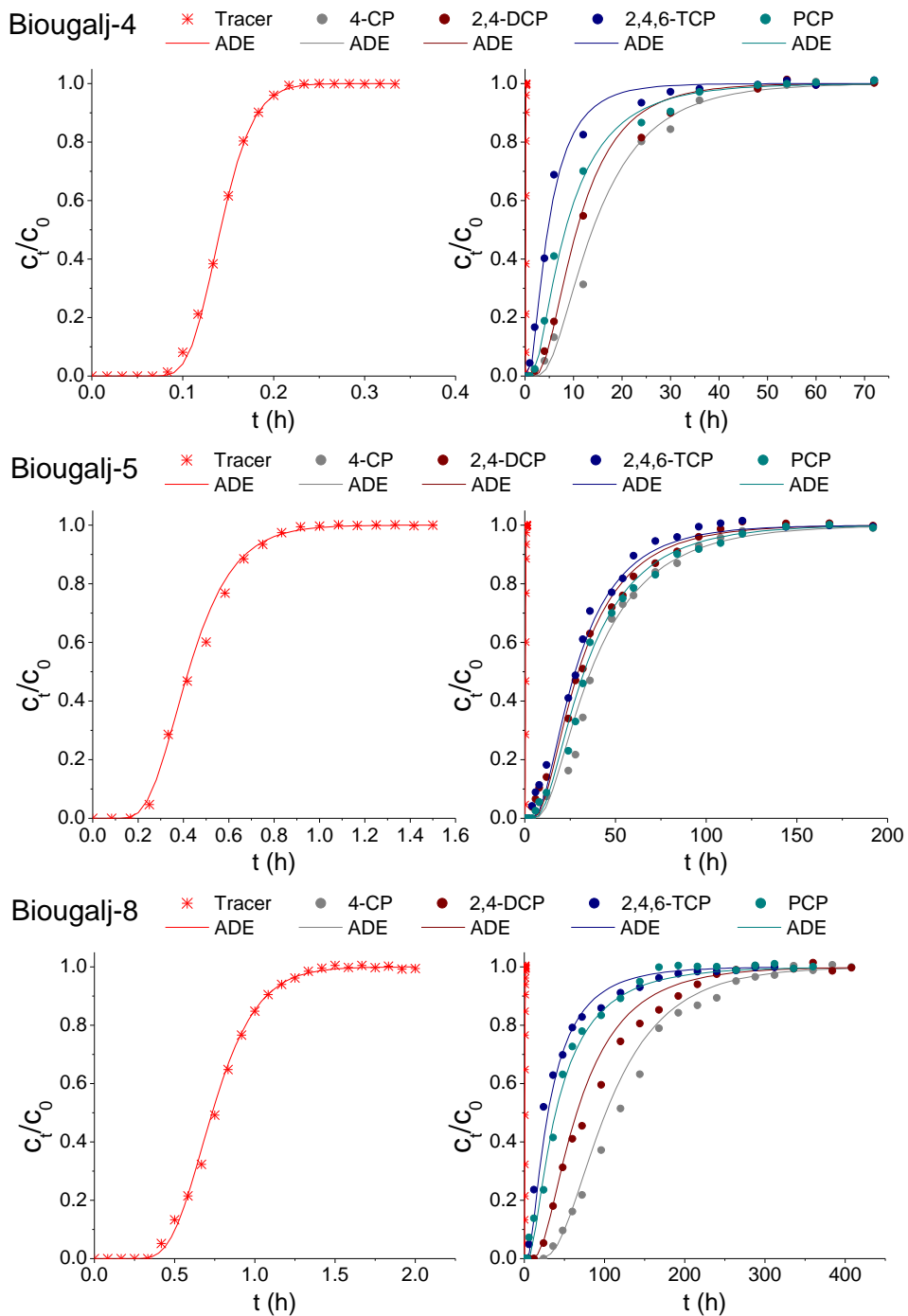
Velika specifična površina, kao i aromatična struktura i sadržaj kiseoničnih funkcionalnih grupa, čine biogljaj izuzetno pogodnim za sorpciju polarnih i nepolarnih vrsta. Dodatno, visoka tačka nultog naelektrisanja znači da će materijal biti protonovan pri normalnim uslovima u akviferu. Pri normalnim uslovima sredine površina bioglja je pozitivna, a hlorovani fenoli su potpuno ili delimično jonizovani, što znači da do sorpcije može doći hidrofobnim i π - π interakcijama, ali i elektrostatičkim privlačenjem između negativnih jona hlorovanih fenola i pozitivno naelektrisane površine geosorbenta.

Tabela 4.30. Parametri transporta hlorovanih fenola kroz slojeve aluvijalnog nanosa uz dodatak biougla

Sloj	Jedinjenje	Q (l/h)	V_w (m/h)	R_d	α	λ	ρ (g/cm ³)	ε	K_d (l/kg)
1	Tracer	0,570	1,47	1,00	0,003	0	2,67	0,309	
	4-CP	0,570	1,47	135	0,045	0	2,67	0,309	15,5
	2,4-DCP	0,570	1,47	115	0,045	0	2,67	0,309	13,2
	2,4,6-TCP	0,570	1,47	55,0	0,045	0	2,67	0,309	6,25
	PCP	0,570	1,47	85,0	0,065	0	2,67	0,309	9,73
2	Tracer	0,558	1,33	1,00	0,006	0	2,67	0,333	
	4-CP	0,558	1,33	142	0,035	0	2,67	0,333	17,6
	2,4-DCP	0,558	1,33	98,0	0,055	0	2,67	0,333	12,1
	2,4,6-TCP	0,558	1,33	52,0	0,055	0	2,67	0,333	6,38
	PCP	0,558	1,33	94,0	0,055	0	2,67	0,333	11,6
3	Tracer	0,372	0,874	1,00	0,004	0	2,67	0,339	
	4-CP	0,372	0,874	115	0,075	0	2,67	0,339	14,5
	2,4-DCP	0,372	0,874	82,0	0,075	0	2,67	0,339	10,3
	2,4,6-TCP	0,372	0,874	72,0	0,075	0	2,67	0,339	9,02
	PCP	0,372	0,874	108	0,055	0	2,67	0,339	13,6
4	Tracer	0,552	1,42	1,00	0,004	0	2,67	0,310	
	4-CP	0,552	1,42	120	0,045	0	2,67	0,310	13,9
	2,4-DCP	0,552	1,42	92,0	0,045	0	2,67	0,310	10,6
	2,4,6-TCP	0,552	1,42	45,0	0,075	0	2,67	0,310	5,13
	PCP	0,552	1,42	80,0	0,075	0	2,67	0,310	9,20
5	Tracer	0,210	0,444	1,00	0,014	0	2,67	0,376	
	4-CP	0,210	0,444	102	0,055	0	2,67	0,376	14,2
	2,4-DCP	0,210	0,444	83,0	0,055	0	2,67	0,376	11,6
	2,4,6-TCP	0,210	0,444	78,0	0,055	0	2,67	0,376	10,9
	PCP	0,210	0,444	92,0	0,055	0	2,67	0,376	12,8
8	Tracer	0,138	0,261	1,00	0,009	0	2,65	0,421	
	4-CP	0,138	0,261	155	0,035	0	2,65	0,421	24,4
	2,4-DCP	0,138	0,261	108	0,055	0	2,65	0,421	17,0
	2,4,6-TCP	0,138	0,261	56,0	0,095	0	2,65	0,421	8,73
	PCP	0,138	0,261	74,0	0,095	0	2,65	0,421	11,6

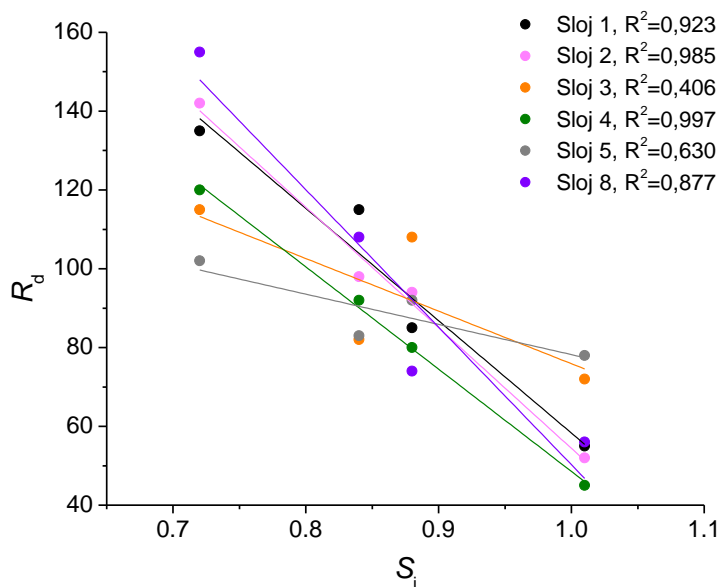


Slika 4.35. Krive proboja za tioureu i četiri hlorovana fenola na slojevima 1, 2 i 3, aluvijalnog nanosa Dunava sa dodatkom biouglja



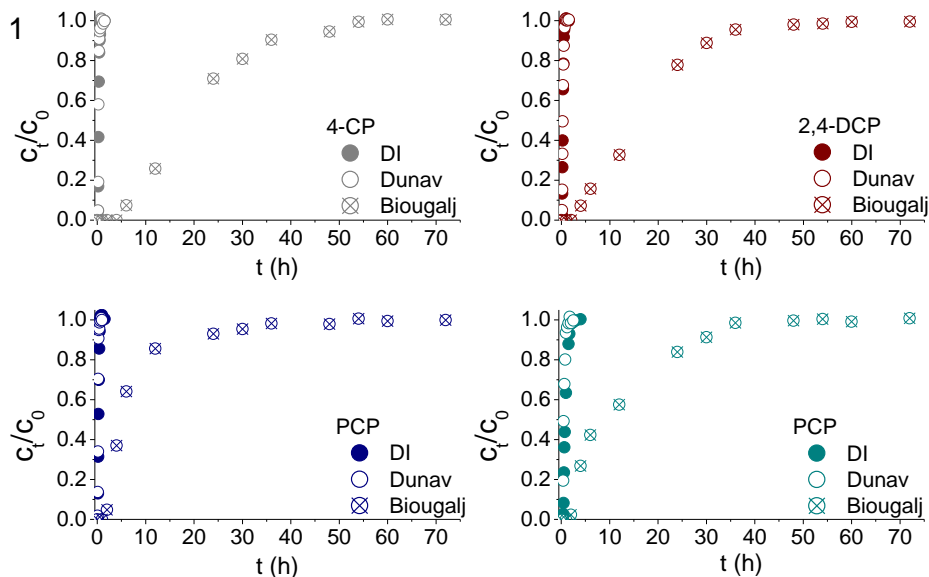
Slika 4.36. Krive proboja za tioureu i četiri hlorovana fenola na slojevima 4, 5 i 8, aluvijalnog nanosa Dunava sa dodatkom biouglja

Izvršena je korelacija retardacionih faktora dobijenih u eksperimentu transporta hlorovanih fenola kroz aluvijalni nanos Dunava, pri čemu su najveće vrednosti R^2 dobijene za polarizabilnost i to od 0,630-0,997 (slika 4.37). Jedino za sloj 3 nije dobijena zadovoljavajuća korelacija i ona iznosi 0,406. Povećanje uticaja polarizabilnosti na transport hlorovanih fenola može se direktno povezati sa dodatkom biouglja. Biouglj ima visoko aromatičnu strukturu i može stupiti u elektrostatičke interakcije sa drugim π -sistemima. Takođe, na eksperimentalnoj pH vrednosti sredine je površina biouglja pozitivno naelektrisana i može da stupa u interakcije sa elektron donorima. U zavisnosti od broja supstituisanih atoma hlora i njihovog položaja u molekulu, menja se elektronska gustina na benzenovom prstenu. 4-CP ima najveću elektronsku gustinu usled samo jednog vezanog atoma hlora, što π -sistem ovog molekula čini dobrim elektron-donorom. Vrednost elektron-donorskog karaktera ovog jedinjenja iznosi 0,23 i veći je u odnosu na jedinjenja sa većim brojem supstituisanih atoma hlora kod kojih ovaj parametar iznosi 0,00-0,19. Interakcije između 4-CP kao elektron-donora i pozitivno naelektrisane površine geosorbenta kao elektron-akceptora, može biti razlog za znatno bolje zadržavanje na koloni ovog jedinjenja u odnosu na ostala tri hlorovana fenola.

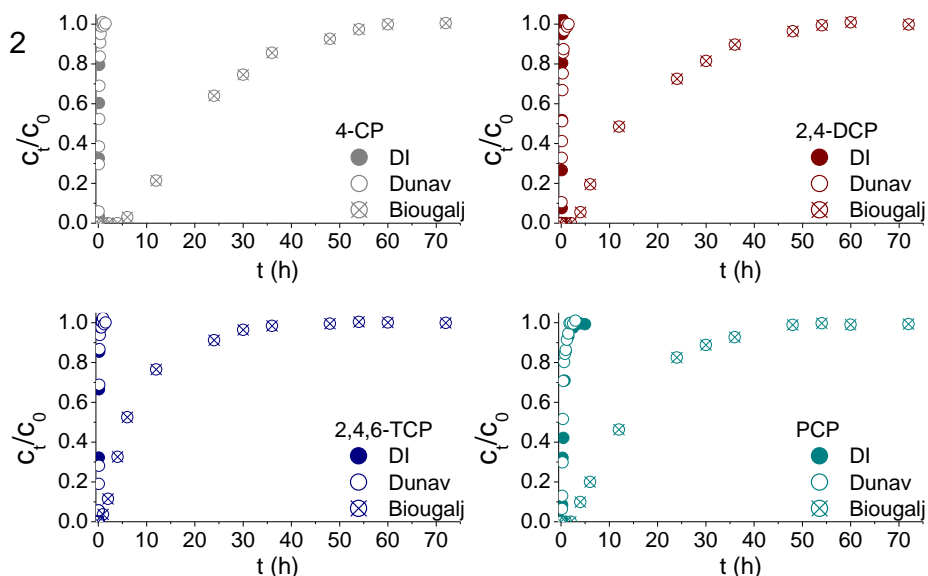


Slika 4.37. Korelacija koeficijenta retardacije (R_d) hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava uz dodatak biouglja sa polarizabilnošću (S_i)

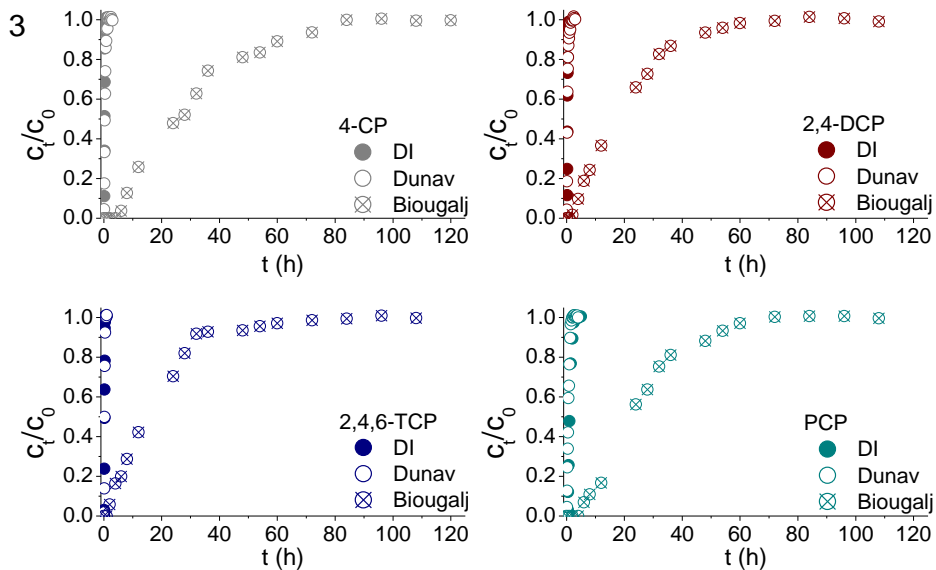
Na slikama 4.38-4.43 prikazano je poređenje eksperimentalnih podataka kolonskih testova izvedenih pod različitim uslovima: u sintetičkom matriksu, prirodnoj rečnoj vodi i sa dodatkom biouglja. Dok između rezultata za dva eksperimenta bez dodatka biouglja nije bilo značajne razlike, dodatkom biouglja je postignuto bolje zadržavanje hlorovanih fenola u aluvijanom nanosu Dunava. Kao i za prethodne eksperimente, izračunate su K_d vrednosti za raspodelu hlorovanih fenola između aluvijalnog nanosa obogaćenog biougljem i vodene sredine. Opseg izračunatih vrednosti K_d bio je 5,13-24,4 l/kg. Ove vrednosti su znatno veće u odnosu na vrednosti dobijene iz parametara transporta u kolonama bez dodatka biouglja i to od oko 15 do preko 1000 puta veće od K_d vrednosti dobijene za transport u sintetičkom matriksu i oko 20-450 puta veće K_d vrednosti dobijene za kolonske testove rađene u prirodnom matriksu. Biougalj se pokazao kao odlična barijera protiv prodora organskih kontaminanata u podzemne akvifere.



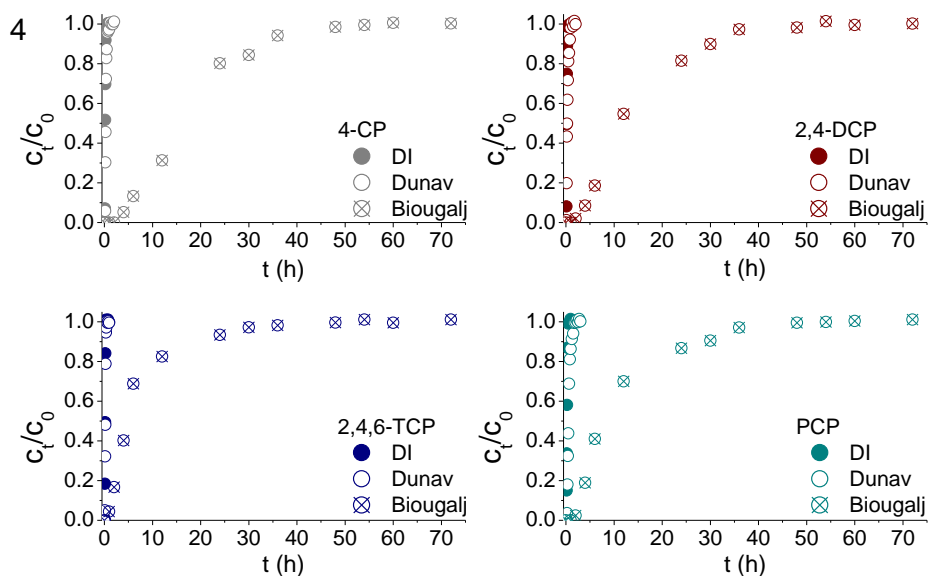
Slika 4.38. Poređenje kriva proboja hlorovanih fenola na sloju 1 aluvijalnog nanosa, sa i bez dodatka biouglja



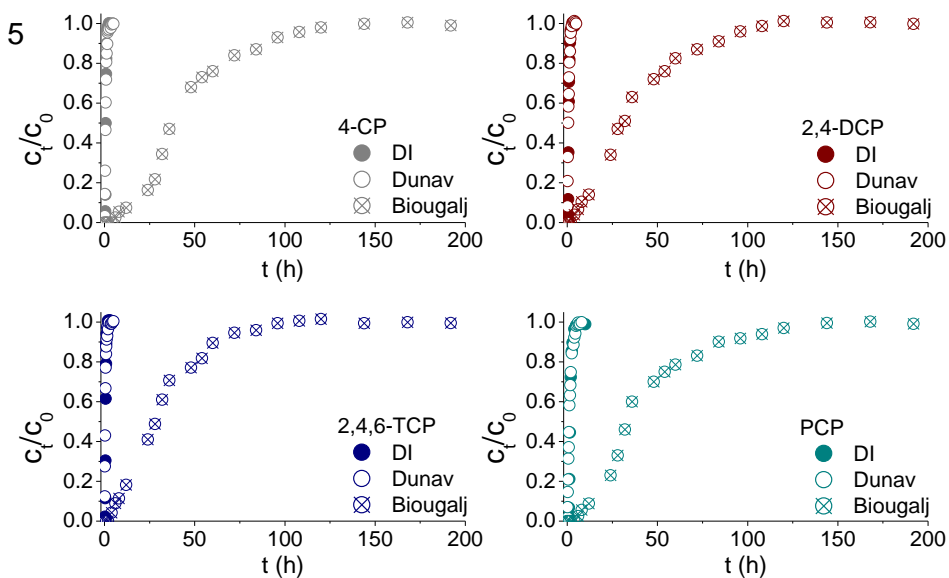
Slika 4.39. Poređenje kriva proboja hlorovanih fenola na sloju 2 aluvijalnog nanosa, sa i bez dodatka biougajja



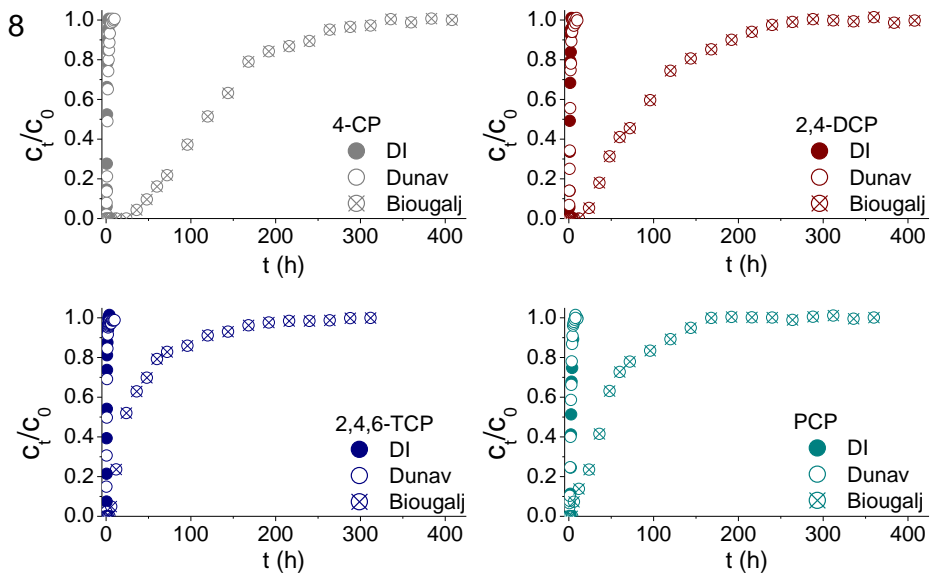
Slika 4.40. Poređenje kriva proboja hlorovanih fenola na sloju 3 aluvijalnog nanosa, sa i bez dodatka biougajja



Slika 4.41. Poređenje kriva proboja hlorovanih fenola na sloju 4 aluvijalnog nanosa, sa i bez dodatka biouglja



Slika 4.42. Poređenje kriva proboja hlorovanih fenola na sloju 5 aluvijalnog nanosa, sa i bez dodatka biouglja



Slika 4.43. Poređenje kriva proboja hlorovanih fenola na sloju 8 aluvijalnog nanosa, sa i bez dodatka biogalja

5. Zaključak

Problematika snabdevanja vode za piće odgovarajućeg kvaliteta aktuelna je širom sveta. Kao odgovor, razvijaju se različite metode i tehnologije prečišćavanja vode, a kao jedna od mogućnosti koja je od sve većeg interesa za postrojenja za pripremu vode za piće je tretman koji se bazira na primeni obalske filtracije kao prvog koraka prečišćavanja sirove vode. Obalska filtracija je prirodan proces infiltracije površinske vode kroz porozni medijum priobalnog pojasa do podzemnih akvifera. Za razliku od podzemnih voda koje su relativno dobro zaštićene od spoljašnjih uticaja, površinske vode predstavljaju dinamičke sisteme koji su pod uticajem prirodnih i antropogenih procesa koji određuju njihov kvalitet. Veoma često, posebno duž velikih reka, nije moguće jasno razgraničiti podzemnu vodu od filtrirane površinske vode i sirova voda koja se koristi u pripremi vode za piće zapravo predstavlja smešu ova dva matriksa. Iz tog razloga, pojava i sudbina organskih kontaminanata u rečnoj vodi i obalskom filtratu predstavljaju veliku zabrinutost u vodosnabdevanju. Pored poznavanja kvaliteta površinske vode koja se infiltrira, neophodno je i poznavanje osobina geološke podloge kroz koju se odigrava obalska filtracija i razumevanje mogućih interakcija između ova dva medijuma da bi se procesom obalske filtracije moglo uspešno upravljati.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije imala su dva glavna pravca:

1. Ispitivanje potencijala procesa obalske filtracije za uklanjanje organskih polutanata tokom prodora vode Dunava kroz aluvijalni nanos.
2. Ispitivanje mogućnosti unapređenja procesa obalske filtracije obogaćivanjem obalske zone ugljeničnim materijalom koji ima visok potencijal za zadržavanje organskih polutanata.

U tom smislu, eksperiment je tekao u nekoliko faza:

- Izvršena je karakterizacija slojeva vertikalnog profila aluvijalnog nanosa uzorkovanog kod izvorišta „Petrovaradinska ada“ u cilju povezivanja osobina geološke podloge kroz koju se odvija obalska filtracija sa efikasnošću ovog procesa.

- U cilju procene efikasnosti samog procesa obalske filtracije, izvedeni su šaržni i kolonski eksperimenti sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu. Šaržni eksperimenti sorpcione kinetike i sorpcije u ravnotežnim uslovima imali su za cilj sticanje uvida u mehanizme kojima se hlorovani fenoli vezuju u materijalu akvifera. Ispitani su uticaji uslova sredine (uticaj pH vrednosti i uticaj prirodnog matriksa) na efikasnost uklanjanja ovih jedinjenja iz vode. Rezultati su, kroz statističku analizu, korelirani sa osobinama aluvijalnog nanosa i osobinama hlorovanih fenola, kako bi se procenio uticaj pojedinačnih karakteristika komponenti sistema na sorpciju.
- U okviru šaržnih eksperimenata ispitana je i sorpcija hlorovanih fenola na biouglju, kao potencijalnom sorbentu čiji bi dodatak u filtracionu zonu mogao poboljšati uklanjanje organskih polutanata i obezbediti bolji kvalitet filtrirane vode.
- Kolonski eksperimenti su izvedeni u cilju simuliranja obalske filtracije, odnosno praćenja procesa transporta i zadržavanja hlorovanih fenola u aluvijalnom nanosu pri što realnijim uslovima. U tom smislu, kolonski testovi su izvedeni sa ispunom prirodnog geosorbenta bez podešavanja uslova sredine (osim dodatka biocida kako bi se isključio proces biodegradacije i mogla kvantifikovati sorpcija) i pri protocima koji odgovaraju hidrauličkoj provodljivosti ovog materijala na terenu. Ispitan je uticaj prirodnog matriksa na transport, kao i uticaj dodatka biougla koji je kroz šaržne eksperimente pokazao visok afinitet za vezivanje hlorovanih fenola.

Karakterizacija aluvijalnog nanosa Dunava pokazala je značajnu razliku u osobinama slojeva uzorkovanih sa različitih dubina:

- Ispitivanje granulometrijskog sastava slojeva aluvijalnog nanosa pokazalo je da je najdominantnija frakcija čestica veličine srednjeg peska (dijametra 0,2-0,8 mm) koja čini od 52,5-92,8% ukupne mase geosorbenta. Udeo frakcije sitnog peska bio je 5-20%, dok su prah i glina činili 3-22% i 0,846-7,03%, redom. Površinski slojevi su imali nizak sadržaj gline, dok je udeo ove frakcije rastao sa povećanjem dubine slojeva. Shodno porastu sadržaja gline, sa dubinom se povećao i kapacitet katjonske izmene koji se kretao od

0,003-3,73 meq/100 g. Takođe, uočen je značajan pad u hidrauličkoj provodljivosti dubljih slojeva u odnosu na površinske, i to za tri reda veličine, što je u skladu sa povećanjem udela frakcije gline. Shodno dominantno peskovitoj teksturi aluvijalnog nanosa, dobijene su generalno niske vrednosti specifične površine, ali je uočeno da slojevi koji sadrže više gline takođe imaju i veće površine. Ispitivanje zapremine i raspodele pora pokazalo je da je aluvijalni nanos Dunava mezoporozni materijal. Sadržaj organske materije i ukupnog organskog ugljenika kretali su se u opsegu 0,7-2% i 0,060-0,227%, redom, pri čemu su dublji slojevi imali nešto više vrednosti ovih parametara. Na osnovu rezultata elementarne analize, H/C odnosi (izuzev jednog sloja) bili su <1,5 što ukazuje na visoko nezasićenu i aromatičnu strukturu organske materije. Odnos O/C je opadao sa porastom dubine slojeva, što ukazuje na to da organska materija u površinskim slojevima ima polarniji karakter. Tačka nultog naelektrisanja bila je slična za sve slojeve i iznosila je 8,10-9,32.

Karakterizacija biouglja dala je sledeće rezultate:

- FTIR analiza ukazala je na prisustvo nezasićenih i aromatičnih struktura što je bilo u skladu sa rezultatima elementarne analize. pH_{TNN} je bila 10,8, na osnovu čega je određena gornja eksperimentalna pH vrednost 12.

Na osnovu ispitivanja kinetike i sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava u ravnotežnim uslovima izvedeni su zaključci o mehanizmu sorpcije:

- Ispitivanjem kinetike sorpcije zaključeno je da je vreme potrebo da se dostigne sorpciono-desorpciona ravnoteža za sva ispitivana jedinjenja i sve ispitivane sorbente između 12 i 24 h. Uticaj pH vrednosti se pokazao kao značajan faktor koji utiče na mehanizam sorpcije koji će se odigrati. Na pH vrednosti 4, kada su u rastvoru predominantno prisutni molekularni oblici sva četiri jedinjenja hlorovanih fenola, sorpcija se uglavnom odigrava putem hidrofobnih i π - π interakcija. Kada je pH vrednost sistema 7, četiri jedinjenja su u različitoj meri jonizovana i podležu različitim mehanizmima vezivanja. Sa porastom pH vrednosti na 10, uočen je pad u sorpcionim kapacitetima slojeva

aluvijalnog nanosa, što se pripisuje elektrostatičkom odbijanju između negativno naelektrisanih jona hlorovanih fenola (koji su na ovoj pH vrednosti dominantni u rastvoru) i negativno naelektrisane površine geosorbenta ($pH > pH_{TNN}$). Pri ispitivanju kinetike u eksperimentu sa vodom Dunava, uočeno je generalno smanjenje sorpcionih kapaciteta, što ukazuje na moguć veći rizik od proboja polutanata u podzemni akvifer. Ispitivanje kinetike sorpcije hlorovanih fenola na biouglju ukazalo je na izuzetno visok afinitet biougla za vezivanje ovih jedinjenja. Najveći stepen sorpcije uočen je na pH vrednosti 7 kada dolazi do elektrostatičkog privlačenja između pozitivno naelektrisane površine biougla i negativno naelektrisanih jona ili elektron-bogatih π -sistema hlorovanih fenola. Na osnovu modelovanja kinetike može se zaključiti da je glavni ograničavajući faktor sorpcije interakcija između površine sorbenta i sorbata (na osnovu dobrog slaganja eksperimentalnih podataka sa modelom pseudo-drugog reda), ali i da je unutarčestična difuzija takođe prisutna u procesu (što je zaključeno na osnovu Veber-Morisovog modela).

- Rezultati šaržnih eksperimenata sorpcije u ravnotežnim uslovima su modelovani primenom Frojndlihove i Lengmirove izoterme. Na osnovu boljeg poklapanja eksperimentalnih podataka sa Lengmirovim modelom, zaključeno je da je proces favorizovan (R_L vrednosti između 0 i 1) Rezultati su ukazali na značajan uticaj pH vrednosti na sorpciju. Visoki sorpcioni kapaciteti na pH vrednosti 4 pripisuju se hidrofobnim i π - π interakcijama između molekulskih oblika hlorovanih fenola i organske frakcije geosorbenta, kao i formiranju vodoničnih veza između fenolne -OH grupe i kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini aluvijalnog nanosa. Statistička analiza je potvrdila uticaj gline i organskog ugljenika na sorpcioni proces. Takođe, primenom PCA je ukazano na to da na pH vrednosti 7, kada su hlorovani fenoli disosovani u različitoj meri, osobine samih jedinjenja (polarnost, kiselinska konstanta, polarizabilnost) imaju značajnu ulogu u sorpcionom procesu. Sorpcija na pH vrednosti 7 pripisana je prvenstveno elektrostatičkim interakcijama između različitih oblika hlorovanih fenola u rastvoru i funkcionalnim grupama na površini geosorbenta. Smanjenje sorpcije sa daljim

povećanjem pH vrednosti rastvora (na pH vrednost 10), ukazuje da je glavni mehanizam koji se pri ovim uslovima javlja elektrostatičko odbijanje između jona hlorovanih fenola i negativnih centara na aluvijalnom nanosu. Ispitivanje sorpcije u ravnotežnim uslovima u prirodnom matriksu, polazalo je da je sorpcija, generalno, nešto niža nego kada se eksperiment izvodi u sintetičkom matriksu. Ovo je povezano sa sadržajem rastvorenih organskih materija u prirodnoj vodi (DOC Dunava iznosio je oko 2,5 mg/l). Rastvorena organska materija u rastvoru sa jedne strane može vezati za sebe organske polutante čime sprečava njihovu sorpciju na geosorbent, dok sa druge može stupiti u kompeticiju sa organskim polutantima za slobodna sorpciona mesta na površini aluvijalnog nanosa. Sorpcija na biouglju je takođe dobro pratila Lengmirovu izotermu, pri čemu su sorpcioni kapaciteti ukazali na izuzetno visok afinitet za vezivanje hlorovanih fenola (q_{\max} se kretao u opsegu 13,8-22,6 mg/g (pH 4), 15,6-35,5 mg/g (pH 7) i 11,2-23,5 mg/g (pH 12)). Ovako visoki kapaciteti sorpcije posledica su velike specifične površine ovog sorbenta (341 m²/g), kao i visokog sadržaja organskog ugljenika (oko 90%). Vezivanje hlorovanih fenola na biouglju odvija se putem dva glavna mehanizma: π - π interakcija i vodoničnog vezivanja. Za sve ispitane sorbate, sorpcija na biouglju je rasla prema trendu pH 12 < pH 4 < pH 7. Najveći stepen sorpcije na pH vrednosti 7 za delimično jonizovane 2,4-DCP i 2,4,6-TCP, kao i za potpuno jonizovani PCP je verovatno posledica elektrostatičkog privlačenja jona hlorovanih fenola i pozitivnih centara na površini geosorbenta. 4-CP je na ovoj pH vrednosti u molekulskom obliku, te se njegovo ponašanje ne može objasniti ovim interakcijama. Međutim, ovo jedinjenje ima najveću elektronsku gustinu u π -sistemu (jer sadrži samo jedan atom hlora), kao i najveći elektron-donorski karakter od svih ispitivanih jedinjenja (0,72), te se njegovo vezivanje na geosorbent može odvijati i putem elektron donor-akceptorskih interakcija između π -sistema kao elektron-donora i pozitivno naelektrisane površine sorbenta kao elektron-akceptora. Statističkom analizom glavnih komponenti potvrđene su pretpostavke o mogućim mehanizmima sorpcije hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu Dunava.

Ispitivanje transporta hlorovanih fenola tokom simulirane obalske fitracije dalo je sledeće rezultate:

- Putem kolonskih testova ispitan je transport hlorovanih fenola kroz aluvijalni nanos Dunava bez i sa dodatkom biouglja. Do potpunog proboja sva četiri jedinjenja pri transportu kroz aluvijalni nanos, došlo je nakon maksimalno 10 h za slojeve koje karakteriše visoka hidraulička provodljivost (slojevi 1-5 i 8), dok su za slojeve koji imaju malu hidrauličku provodljivost, eksperimenti trajali oko 1500 h (60 dana). Površinski slojevi sa malim sadržajem gline i organske materije, uglavnom su zadržavali samo PCP, dok su se ostala tri jedinjenja ponašala slično nesorbujućoj supstanci. Sa povećanjem sadržaja gline i organske materije, povećalo se i zadržavanje ovih jedinjenja tokom transporta, pri čemu se najveći porast u retardaciji uočava kod 4-CP. Za slojeve 1-5 i 8 dobijena je dobra korelacija između retardacionog faktora (R_d) i kiselinske konstante sorbata (pK_a), dok za slojeve 6, 7 i 9 nije pronađena zadovoljavajuća korelacija ni sa jednim parametrom. Takođe, za sva četiri jedinjenja je dobijena dobra korelacija između R_d vrednosti i sadržaja gline i specifične površine slojeva aluvijalnog nanosa. Kolonski testovi sa vodom Dunava dali su slične rezultate kao i testovi sa sintetičkim matriksom. Generalno je uočen mali afinitet aluvijalnog nanosa da zadrži hlorovane fenole u slojevima koje karakteriše velika hidraulička provodljivost i koji predstavljaju glavne puteve infiltracije vode od reke do podzemnih akvifera. Iz tog razloga, za ove slojeve su ponovljeni eksperimenti uz dodatak biouglja (0,5%). Biougalj se pokazao kao odlična barijera za transport hlorovanih fenola. Potpune krive proboja dostignute su tek nakon 72-400 h, što je 12-40 puta duže zadržavanje u odnosu na kolone bez dodatka biouglja. Visok sadržaj organskog ugljenika i aromatični karakter čine ovaj sorbent pogodnim za vezivanje organskih polutanata putem hidrofobnih i π - π interakcija. R_d vrednosti za transport kroz obogaćene kolone iznosile su 42-155 za sva ispitivana jedinjenja i pokazale su dobru korelaciju sa polarizabilnošću molekula.

Na osnovu rezultata ispitivanja sorpcije u ravnotežnim i neravnotežnim uslovima, izračunati su koeficijenti raspodele, K_d . Generalno, poređenje

parametara sorpcije dobijenih u šaržnim i kolonskim eksperimentima pokazalo je da se pri ravnotežnoj sorpciji dobijaju K_d vrednosti i do nekoliko redova veličine veći u odnosu na vrednosti dobijene iz neravnotežne sorpcije. Korelacijom ovih vrednosti dobijeni su niski koeficijenti determinacije ($R^2=0,098-0,470$). Usled ovako velike razlike u dobijenim rezultatima i nedostatka korelacije, može se zaključiti da testovi koji simuliraju transport polutanata prilikom procesa obalske filtracije nisu zamenljivi šaržnim testovima. Iako ispitivanje u ravnotežnim uslovima daje značajan uvid u mehanizme interakcija između polutanata i prirodnih geosorbenata, što je kroz ovaj rad potvrđeno i statističkom analizom, postoje brojna ograničenja ove metode zbog kojih nije pogodna za precizno predviđanje ponašanja ovih jedinjenja u prirodnim uslovima. Sa druge strane, ispitivanje transporta polutanata kroz kolone, iako zahtevnije po pitanju vremena trajanja ispitivanja i postizanja konstantnih uslova ispitivanja, odigrava se u uslovima najpribližnijim prirodnim uslovima na terenu. S toga je ovaj vid eksperimenata izuzetno značajan za dobijanje reprezentativnih i relevantnih podataka o mogućnostima primene obalske filtracije u pripremi vode za piće.

Obalska filtracija predstavlja jednostavan, isplativ i održiv predtretman vode za piće, zbog čega se smatra da će u budućnosti ovaj tretman biti favorizovani pristup u pripremi vode za piće. Međutim, kako je pokazano kroz ovaj rad, transport i zadržavanje organskih polutanata tokom procesa obalske filtracije uslovljeni su različitim faktorima kao što su fizičko-hemijske karakteristike filter medijuma, uslovi sredine i priroda samih jedinjenja. Ovi faktori su izuzetno promenljivi i specifični za svaki lokalitet, zbog čega je neophodno dobro poznavati njihov pojedinačni i zajednički uticaj na proces transporta, kako bi se moglo što bolje predvideti ponašanje polutanata u svakom konkretnom sistemu unutar koga vlada specifičan set uslova i faktora sredine.

Dodatno, iako materijal akvifera ima potencijal da putem obalske filtracije iz vode ukloni veliki broj polutanata, rezultati ove disertacije su ukazali na postojanje rizika od proboja jedinjenja kroz aluvijalni sloj i kontaminacije podzemnih voda. U slučaju hlorovanih fenola, aluvijalni nanos Dunava se pokazao kao dobra barijera za nepolarni pentahlorfenol, ali pojedini slojevi nisu zadržali polarnija jedinjenja iz ove grupe. Obogaćivanje filtracione zone

pogodnim materijalom koji ima afinitet za sorpciju širokog spektra polutanata može značajno smanjiti rizik od prodora zagađenja do izvorišta, omogućiti dobijanje sirove vode visokog kvaliteta i time smanjiti potrebu za dodatnim tretmanima u pripremi vode za piće.

6. Literatura

1. Abdelrahman M.A., Shifa M.R.S., Rem J., Mona H.H., Mustafa S.N., Abdelbaki B., Samer A. (2019) Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, **228**:115719.
2. Aboul-Kassim T.A.T., Simoneit B.R.T. (2001) *The Handbook of Environmental Chemistry: Pollutant-Solid Phase Interaction Mechanisms, Chemistry and Modeling*, Berlin, Germany: Springer-Verlag.
3. Adane B., Siraj K., Meka N. (2015) Kinetic, equilibrium and thermodynamic study of 2-chlorophenol adsorption onto Ricinus communis pericarp activated carbon from aqueous solutions. *Green Chemistry Letters and Reviews*, **8**(3-4):1-12.
4. Agbaba, J., Erno F., Dalmacija, B., Melicz, Z., Szabo, A., Vasiljević M., Krčmar, D., Rončević, S., Tubić, A., Watson, M., Sandor, D. B., Csabai, A., Akos, K., Kovacs, L., Bakacsi, Z. (2015) Mogućnosti održivog snabdevanja vodom AP Vojvodine na bazi obalske filtracije, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine.
5. Ahmad M., Lee S.S, Dou X., Mohan D., Sung J-K, Yang J.E, Ok Y.S. (2012) Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*, **118**:536-544.
6. Ahmad M., Rajapaksha A.U., Lim J.E., Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Lee S.S, Ok Y.S. (2014) Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, **99**:19-33.
7. Ahmaruzzaman, M. (2010) A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, **36**:327–363.

8. Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A., M., Ahmad, M.N.M., Allen, S. (2009) Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, **165**:589–598.
9. Alkan M., Doğan M., Turhan Y., Demirbaş Ö., Turan P. (2008) Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, **139**(2):213-223.
10. Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R., Johnson, P.A. (2005) Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. *Journal of Colloid and Interface Science*, **286**:101-109.
11. Allen-King, R.M., Grathwohl, P., Ball, W.P., (2002) New modelling paradigms for sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. *Advances in Water Resources*, **25**:985-1016.
12. Amiri F., Börnick H., Worch E. (2005) Sorption of phenols onto sandy aquifer material: the effect of dissolved organic matter (DOM). *Water Research*, **39**:933-941.
13. Amiri F., Rahman M., Bornick H., Worch E. (2004) Sorption behavior of phenols on natural sandy aquifer material during flow through column experiments: the effect of pH. *Acta Hydrochimica Hydrobiologica*, **32**(3):214-224.
14. Anisuzzaman S.M., Joseph C.G., Krishnaiah D., Bono A., Suali E., Abang S., Fai L.M. (2016) Removal of chlorinated phenol from aqueous media by guava seed (*Psidium guajava*) tailored activated carbon. *Water Resources and Industry*, **16**:29-36.
15. Apostolović T., Tričković J., Kragulj Isakovski M., Jović B., Maletić S., Tubić A., Agbaba J. (2020) Investigation of chlorinated phenols sorption mechanisms on different layers of the Danube alluvial sediment. *Journal of Environmental Sciences*, **98**:134-142.

16. Balaž, P., Alačova, A., Briančin, J. (2005) Sensitivity of Freundlich equation constant $1/n$ for zinc sorption on changes induced in calcite by mechanical activation. *Chemical Engineering Journal*, **114**:115-121.
17. Banat F.A., Al-Bashir B., Al-Asheh S., Hayajneh O. (2000) Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution*, **107**:391-398.
18. Banzhaf S., Hebig K.H. (2016) Use of column experiments to investigate the fate of organic micropollutants – a review. *Hydrology and Earth System Sciences*, **20**:3719–3737.
19. Berhane, T.M., Levy, J., Krekeler, M.P.S., Danielson, N.D. (2016) Adsorption of bisphenol a and ciprofloxacin by palygorskite-montmorillonite: effect of granule size, solution chemistry and temperature. *Applied Clay Science*, **132**:518-527.
20. Bertelkamp C. (2015) Organic Micropollutant Removal during River Bank Filtration. Technische Universiteit Delft, Nederland, *doktorska disertacija*.
21. Bi E., Zhang L., Schmidt T.C., Haderlein S.B. (2009) Simulation of nonlinear sorption of N-heterocyclic organic contaminants in soil columns, *Journal of Contaminant Hydrology*, **107**:58-65.
22. Božić, D., Gorgievski, M., Stanković, V., Štrbac, N., Šerbula, S., Petrović, N. (2013) Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust – Kinetics, mechanism and equilibrium of the process. *Ecological Engineering*, **58**:202-206.
23. Buccafusco R.J., Ells S.J., LeBlanc G.A. (1981) Acute Toxicity of Priority Pollutants to Bluegill (*Lepomis macrochirus*). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **26**:446-452.
24. Catherine H.N., Ou M.N., Manu B., Shih Y. (2018) Adsorption mechanism of emerging and conventional phenolic compounds on

- graphene oxide nanoflakes in water. *Science of the Total Environment*, **635**:629-638.
25. Chen B., Zhou D., Zhu L. (2008) Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures. *Environmental Science and Technology*, **42**(14):5137-5143.
 26. Chen C., Zhou W., Lin D. (2015) Sorption characteristics of N-nitrosodimethylamine onto biochar from aqueous solution. *Bioresource Technology*, **179**:359-366.
 27. Chen Z., Ji W. (2019) Sorption of ionizable organic chemicals to carbonaceous adsorbents: Solution pH change and contributions of different species. *Science of the Total Environment*, **647**:1069–1079.
 28. Cheng G., Sun M., Lu J., Ge X., Zhang H., Xu X., Lou L., Lin Q. (2017) Role of biochar in biodegradation of nonylphenol in sediment: Increasing microbial activity versus decreasing bioavailability. *Scientific Reports*, **7**:4726.
 29. Cheng J., Ye Q., Lu Z., Zhang J., Zeng L., Parikh S. J., Ma W., Tang C., Xu J., He Y. (2021) Quantification of the sorption of organic pollutants to minerals via an improved mathematical model accounting for associations between minerals and soil organic matter. *Environmental Pollution*, **280**:116991.
 30. Cheng, H.F., Hu, E., Hu, Y.A. (2012) Impact of mineral micropores on transport and fate of organic contaminants: a review. *Journal Contaminant Hydrology*, **129**:80–90.
 31. Cornelissen G., Gustafsson Ö., Bucheli T. D., Jonker M. T. O., Koelmans A. A., Van Noort P. C. (2005) Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation, and Biodegradation. *Environmental Science and Technology*, **39**(18):6881-6895.

32. Cuypers C., Grotenhuis T., Nierop K.G.J., Franco E.M., de Jager A., Rulkens W. (2002) Amorphous and condensed organic matter domains: The effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter. *Chemosphere*, **48**:919-931.
33. Czaplicka M. (2004) Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. *Science of the Total Environment*, **322**:21–39.
34. D'Alessio M. (2014) Removal of bacteria and pharmaceutically active compounds during natural filtration, University of Hawaii at Manoa, *doktorska disertacija*.
35. Dan S.F., Liu S.M., Yang B., Udoh E.C., Umoh U., Ewa-Oboho I., (2019) Geochemical discrimination of bulk organic matter in surface sediments of the Cross River estuary system and adjacent shelf, South East Nigeria (West Africa). *Science of the Total Environment*, **678**:351-368.
36. Dash R.R., Mehrotra I., Kumar P., Grischek T. (2008) Lake bank filtration at Nainital, India: water-quality evaluation. *Hydrogeology Journal*, **16**:1089–1099.
37. De Wilde T., Mertens J., Šimunek J., Sniegowksi K., Ryckeboer J., Jaeken P., Springael D., Spanoghe P. (2009) Characterizing pesticide sorption and degradation in microscale biopurification systems using column displacement experiments. *Environmental Pollution*, **157**:463-473.
38. Diagboya P. N., Olu-Owolabi B. I., Adebowale K. O. (2016) Distribution and interactions of pentachlorophenol in soils: The roles of soil iron oxides and organic matter. *Journal of Contaminant Hydrology*, **191**:99-106.
39. Dimkić M., Boreli-Zdravković Đ., Đurić D., Pušić M., Vidović D. (2014) Determination of sanitary protection zones of groundwater sources in alluvial environments - the example of the Belgrade water source. *Voda i sanitarna tehnika*, **2**:15-29.

40. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for Community action in the field of water policy.
41. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy
42. Djebbar M. Djafri F., Bouchekara M., Djafri A. (2012) Adsorption of phenol on natural clay. *Applied Water Science*, **2**:77-86.
43. Doğan, M., Özdemir, Y., Alkan, M. (2007) Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, **75**:701-713.
44. Doussan C., Poitevin G., Ledoux E., Detay M. (1997) River bank filtration: modelling of the changes in water chemistry with emphasis on nitrogen species. *Journal of Contaminant Hydrology*, **25**:129-156.
45. Drzewicki W., Trojanowska-Olichwer A., Jędrysek M.O., Halas S. (2017) The variability of $\delta^{34}\text{S}$ and sulfur speciation in sediments of the Sulejów dam reservoir (Central Poland). *Geochemistry*, **77**:147-157.
46. Đorđević, Đ.S., Dražić, J.V. (1994) Fizička hemija. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, str. 449-455.
47. Ehlers, G.A.C., Loibner, A.P. (2006) Linking organic pollutant (bio) availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: A review of geosorbent characterisation and (bio) availability prediction. *Environmental Pollution*, **141**:494-512.
48. Faludi T., Vasanits-Zsigrai A., Záray G., Molnár-Perl I. (2015) Identification, quantification and distribution of substituted phenols in the dissolved and suspended phases of water samples by gas chromatography tandem mass spectrometry: Derivatization, mass fragmentation and acquisition studies. *Microchemical Journal*, **118**:45-54.

49. Fan C., Li N., Cao X. (2015) Determination of chlorophenols in honey samples using in-situ ionic liquid-dispersive liquid-liquid microextraction as a pretreatment method followed by high-performance liquid chromatography. *Food Chemistry*, **174**:446–451.
50. Febrianto, J., Kosasih, A., N., Sunarso, J., Ju, Y., H., Indraswati, N., Ismadji, S. (2009) Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, **162**:616–645.
51. Feng, Y., Li, Z., Hao, X. (2016) Impacts of soil organic matter, iron-aluminium oxides and pH on adsorption-desorption behaviors of oxytetracycline. *Research Journal of Biotechnology*, **11**:121–131.
52. Frankki S., Persson Y., Shchukarev A., Tysklind M., Skyllberg U. (2007) Partitioning of chloroaromatic compounds between the aqueous phase and dissolved and particulate soil organic matter at chlorophenol contaminated sites. *Environmental Pollution*, **148**:182–190.
53. Gagné J. P., Gouteux B., Soubaneh Y. D., Brindle J. R. (2011) Sorption of Pesticides on Natural Geosorbents in: *Pesticides Formulations, Effects, Fate* (ed. Stoytcheva M.), IntechOpen, 385–802.
54. Gamiz B., Pilar Velarde P., Spokas K.A., Celis R., Cox L. (2019) Changes in sorption and bioavailability of herbicides in soil amended with fresh and aged biochar. *Geoderma*, **337**:341–349,
55. Gao, Z., Bandosz, T., J., Zhao, Z., Han, M., Qiu J. (2009) Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, **167**:357–365.
56. Garba Z.N., Zhou W., Lawan I., Xiao W., Zhang M., Wang L., Chen L., Yuan Z. (2019) An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review. *Journal of Environmental Management*, **241**:59–75.

57. Gasser M.S., Morad G.H.A., Aly H.F. (2007) Batch kinetics and thermodynamics of chromium ions removal from waste solutions using synthetic adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, **142**:118–129.
58. Ge T, Han J., Qi Y., Gu X., Ma L., Zhang C., Naeem S., Huang D. (2017) The toxic effects of chlorophenols and associated mechanisms in fish. *Aquatic Toxicology*, **184**:78–93.
59. Generalni plan grada Novog Sada do 2021. godine - „Službeni list Grada Novog Sada“, br. 39/2006
60. Ghosh U., Gillete J.S., Luthy R.G., Zare R.N. (2000) Microscale Location, Characterization, and Association of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Harbor Sediment Particles. *Environmental Science and Technology*, **34**:1729-1736.
61. Gillefalk M., Massmann G., Nützmann G. Hilt S. (2018) Potential Impacts of Induced Bank Filtration on Surface Water Quality: A Conceptual Framework for Future Research. *Water*, **10**:1240.
62. Gillefalk M., Mooij W.M., Teurlincx S., Janssen A.B.G., Janse J.H., Chang M., Köhler J., Hilt S. (2019) Modelling induced bank filtration effects on freshwater ecosystems to ensure sustainable drinking water production. *Water Research*, **157**:19-29.
63. Gollnitz, W. D., Clancy, J. L., Mcwen, J. B. and Garner, S. C. (2005) Riverbank Filtration for IESWTR compliance. *Journal of American Works Association (AWWA)*, **97**(12):64–76.
64. Gomez-Eyles J.L., Ghosh U. (2018) Enhanced biochars can match activated carbon performance in sediments with high native bioavailability and low final porewater PCB concentrations. *Chemosphere*, **203**:179-187.
65. Gong W., Liu X., Xia S., Liang B., Zhang W. (2016) Abiotic reduction of trifluralin and pendimethalin by sulfides in black-

- carbon-amended coastal sediments. *Journal of Hazardous Materials*, **310**:125-134.
66. Gu C., Karthikeyan K. G. (2005) Sorption of the Antimicrobial Ciprofloxacin To Aluminum and Iron Hydrous Oxides. *Environmental Science and Technology*, **39**:9166-9173.
67. Guo X., Yang C., Wu Y., Dang Z. (2014) The influences of pH and ionic strength on the sorption of tylosin on goethite. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**:2572–2580.
68. Gupta V.K., Jain C.K., Ali I., Sharma M., Saini V.K. (2003) Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste. *Water Research*, **37**:4038–4044.
69. Hafeznezami S., Zimmer-Faust A.G., Jun D., Rugh M.B., Haro H. L., Park A., Suh J., Najm T., Reynolds M.D., Davis J.A., Parhizkar T., Jay J.A. (2017) Remediation of groundwater contaminated with arsenic through enhanced natural attenuation: Batch and column studies, *Water Research*, **122**:545-556.
70. Hameed B.H. (2008) Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. *Journal of Hazardous Materials*, **154**:204–212.
71. Hao F., Zhao X., Ouyang W., Lin C., Chen S., Shan Y., Lai X. (2013) Molecular Structure of Corncob-Derived Biochars and the Mechanism of Atrazine Sorption. *Agronomy Journal*, **105**(3):773-782.
72. Hao R., Zhang J., Wang P., Hu R., Song Y., Wu Y., Qiu G. (2018) Effects of human management on black carbon sorption/desorption during a water transfer project: Recognizing impacts and identifying mitigation possibilities. *Journal of Environmental Management*, **214**:346-353.

73. Hemond H., Fechner E. (2014) The Subsurface Environment, in: *Chemical Fate and Transport in the Environment*, 3rd Edition, Academic Press
74. Hendershot, H., William, Lalonde, H., Duquette, M. (2008) Soil Sampling and Methods of Analysis, Second Edition, Mc Gill University, Montreal, Canada.
75. Hiscock K.M., Grischek T. (2002) Attenuation of groundwater pollution by bank filtration. *Journal of Hidrology*, **266**:139-44.
76. Ho Y.S., McKay G. (1998a) A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, **76**(4):332-340.
77. Ho Y.S., McKay G. (1998b) Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood. *Process Safety and Environmental Protection*, **76**(2):183-191.
78. Ho Y.S., McKay G. (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, **34**(3):735-742.
79. Ho Z.S. (2006) Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, **136**:681–689.
80. Hörsing M., Ledin A., Grabic R., Fick J., Tysklind M., la Cour Jansen J., Andersen H. R. (2011) Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge. *Water Research*, **45**:4470-4482.
81. Huang Y., Li H., Zhou Q., Li A, Shuang C., Xian Q., Xu B., Pan Y. (2018b) New phenolic halogenated disinfection byproducts in simulated chlorinated drinking water: Identification, decomposition, and control by ozone-activated carbon treatment. *Water Research*, **146**:298-306.

82. Huang W., Peng P., Yu Z., Fu J. (2003) Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry*, **18**:955–972.
83. IBI (2012) Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. *International Biochar Initiative*.
84. Inyang M., Dickenson E. (2015) The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. *Chemosphere*, **134**:232–240.
85. Inyang M., Gao B., Zimmerman A., Zhang M., Chen H. (2014) Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube–biochar nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, **236**:39-46.
86. ISO 10381-2:2002, 2002. Soil quality - Sampling - Part 2: Guidance on sampling techniques
87. ISO 10694:1995, 1995. Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).
88. ISO 11277:2009, 2009. Soil quality - Determination of particle size distribution in mineral soil material - Method by sieving and sedimentation.
89. ISO 18512:2007, 2007. Soil quality - Guidance on long and short term storage of soil samples.
90. Ivanciuc T., Ivanciuc O., Klein D. I. (2006) Prediction of Environmental Properties for Chlorophenols with Posetic Quantitative Super-Structure/Property Relationships (QSSPR). *International Journal of Molecular Sciences*, **7**:358-374.
91. Jaramillo M. (2012) Riverbank filtration: an efficient and economical drinking-water treatment technology. *Dyna*, **79**(171):148-157.

92. Jellali S., Diamantopoulos E., Kallali H., Bennaceur S., Anane M., Jedidi N. (2010) Dynamic sorption of ammonium by sandy soil in fixed bed columns: Evaluation of equilibrium and non-equilibrium transport processes. *Journal of Environmental Management*, **91**:897-905.
93. Jeyasubramanian K., Thangagiri B., Sakthivel A., Dhaveethu Raja J., Seenivasan S., Vallinayagam P., Madhavan D., Malathi Devi S., Rathika B. (2021) A complete review on biochar: Production, property, multifaceted applications, interaction mechanism and computational approach. *Fuel*, **292**:120243.
94. Jia F., Gan J. (2014) Comparing black carbon types in sequestering polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments. *Environmental Pollution*, **184**:131-137.
95. Kachova V.G. (2020) Characteristics of Alluvial Soils from Aydemir and Vetren Islands of Lower Danube. *Ecologia Balkanica*, **12**(2):121-129.
96. Kah M., Sigmund G., Xiao F., Hofmann T. (2017) Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials. *Water Research*, **124**:673-692.
97. Karakoyun N., Kubilay S., Aktas N., Turhan O., Kasimoglu M., Yilmaz S., Sahiner N. (2011) Hydrogel–Biochar composites for effective organic contaminant removal from aqueous media. *Desalination*, **280**(1-3):319-325.
98. Kasozi G., Zimmerman A. R., Nkedi-Kizza P., Gao B. (2010) Catechol and Humic Acid Sorption onto a Range of Laboratory-Produced Black Carbons (Biochars). *Environmental Science and Technology*, **44**(16):6189–6195.
99. Keiluweit M., Kleber M. (2009) Molecular-Level Interactions in Soils and Sediments: The Role of Aromatic -Systems. *Environmental Science and Technology*, **43**:3421-3429.

100. Keiluweit M., Nico P.S., Johnson M.G., Kleber M. (2010) Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environmental Science and Technology*, **44**(4):1247–1253.
101. Kennedy L.J., Vijaya J.J., Sekaran G., Kayalvizhi K. (2007) Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of m-cresol onto micro- and mesoporous carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **149**:134–143.
102. Kleineidam S., Schüth C., Grathwohl P. (2002) Solubility-Normalized Combined Adsorption-Partitioning Sorption Isotherms for Organic Pollutants. *Environmental Science and Technology*, **36**(21):4689–4697.
103. Kondor A.Cs., Jakab G., Vancsik A., Filep T., Szeberényi J., Szabó L., Maász G., Ferincz Á., Dobosy P., Szalai Z. (2020) Occurrence of pharmaceuticals in the Danube and drinking water wells: Efficiency of riverbank filtration. *Environmental Pollution*, **265**(2):114893.
104. Kosmulski M. (2011) The pH-dependent surface charging and points of zero charge, *Journal of Colloid and Interface Science*, **353**:1–15.
105. Kragulj Isakovski M., Maletić S., Tamindžija D., Apostolović T., Petrović J., Tričković J., Agbaba J. (2020) Impact of hydrochar and biochar amendments on sorption and biodegradation of organophosphorus pesticides during transport through Danube alluvial sediment. *Journal of Environmental Management*, **274**:111156.
106. Kragulj M. (2013): Uticaj ugljeničnih nanomaterijala na ponašanje odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja u akvatičnim sistemima. Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, *doktorska disertacija*.

107. Kumar P., Mehrotra I., Gupta A., Kumari S. (2018) Riverbank Filtration: A Sustainable Process to Attenuate Contaminants during Drinking Water Production. *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, **6**(1):150-161.
108. Lee J., Kwon B-O., Kim B., Noh J., Hwang K., Ryu J., Park J., Hong S., Khim J.S. (2019) Natural and anthropogenic signatures on sedimentary organic matters across varying intertidal habitats in the Korean waters. *Environment International*, **133**:105166.
109. Leovac Maćerak, A. (2016) Adsorpciono ponašanje odabranih organskih ksenobiotika na sorbentima relevantnim za tretman voda, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, *doktorska disertacija*.
110. Li Y., Deng Y., Chen B. (2012) Sorption of chlorophenols onto fruit cuticles and potato periderm. *Journal of Environmental Sciences*, **24**:675–681.
111. Li Z., Fitzgerald N. M., Albert Z., Schnabl A., Jiang W. (2015) Contrasting mechanisms of metoprolol uptake on kaolinite and talc. *Chemical Engineering Journal*, **272**:48-57.
112. Liu P., Liu W-J., Jiang H., Chen J-J., Li W-W., Yu H-Q. (2012) Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresource Technology*, **121**:235-240.
113. Liu P., Zhu D., Zhang H., Shi X., Sun H., Dang F. (2008) Sorption of polar and nonpolar aromatic compounds to four surface soils of eastern China. *Environmental Pollution*, **156**:1053–1060.
114. Lladó J., Lao-Luque C., Ruiz B., Fuente E., Solé-Sardans M., Dorado A. D. (2015) Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. *Process Safety and Environmental Protection*, **95**:51-59.

115. Lou L., Luo L., Cheng G., Wei Y., Mei R., Xun B., Xu X., Hu B., Chen Y. (2012) The sorption of pentachlorophenol by aged sediment supplemented with black carbon produced from rice straw and fly ash. *Bioresource Technology*, **112**:61-66.
116. Luo Z., Gao M., Yang S., Yang Q. (2015) Adsorption of phenols on reduced-charge montmorillonites modified by bispyridinium dibromides: Mechanism, kinetics and thermodynamics studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **482**:222–230.
117. Luthy R.D., Aiken G.R., Brusseau M.L., Cunningham D.S., Gschwend P.M., Pignatello J.J., Reinhard M., Traina S.J., Weber W.J.Jr., Westall J.C. (1997) Sequestration of Hydrophobic Organic Contaminants by Geosorbents. *Environmental Science and Technology*, **31**:3341.
118. Machado L.M.M., Lütke S.F., Perondi D., Godinho M., Oliveira M.L.S., Collazzo G.C., Dotto G.L. (2020) Treatment of effluents containing 2-chlorophenol by adsorption onto chemically and physically activated biochars. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**:104473.
119. Madannejad S., Rashidi A., Sadeghassani S., Shemirani F., Ghasemy E. (2018) Removal of 4-chlorophenol from water using different carbon nanostructures: A comparison study. *Journal of Molecular Liquids*, **249**:877–885.
120. Malusis M.A., Maneval J.E., Barben E.J., Shackelford C.D., Daniels E.R. (2010) Influence of adsorption on phenol transport through soil–bentonite vertical barriers amended with activated carbon. *Journal of Contaminant Hydrology*, **116**:58–72.
121. Martin J., del Mar Orta M., Medina-Carrasco S., Luis Santos J., Aparicio I., Alonso E. (2019) Evaluation of a modified mica and montmorillonite for the adsorption of ibuprofen from aqueous media. *Applied Clay Science*, **171**:29–37.

122. McConnell L.L., Bidleman T.F. (1998) Collection of two-ring aromatic hydrocarbons, chlorinated phenols, guaiacols, and benzenes from ambient air using polyurethane foam/Tenax-GC cartridges. *Chemosphere*, **37**(5):885-898.
123. Michalowicz J., Duda W. (2007) Phenols – Sources and Toxicity. *Polish Journal of Environmental Studies*, **16**:347-362.
124. Michot L.J., Pinnavaia T.J. (1991) Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. *Clays and Clay Minerals*, **39**(6):634-641.
125. Mobasherpour I., Salahi E., Pazouki M. (2012) Comparative of the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arabian Journal of Chemistry*, **5**:439–446.
126. Mohy Eldin M.S., Aggour Y.A., Elaassar M.R., Beghet G.E., Atta R.R. (2020) Development of nano-crosslinked polyacrylonitrile ions exchanger particles for dye removal: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, **175**:293-303.
127. Mukherjee A., Zimmerman A.R., Harris W. (2011) Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, **163**(3-4):247-255.
128. Murano H., Takata Y., Isoi T. (2015) Origin of the soil texture classification system used in Japan. *Soil Science and Plant Nutrition*, **61**:688–697
129. Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K. (2005) Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, **161**:387–395.
130. Noël V., Boye K., Kukkadapu R.K., Bone S., Pacheco J.S.L., Cardarelli E., Janot N., Fendorf S., Williams K.H., Bargar J.R. (2017) Understanding controls on redox processes in floodplain

- sediments of the Upper Colorado River Basin. *Science of the Total Environment*, **603-604**:663-675.
131. Oh S.Y., Son J.G., Chiu P.C. (2013) Biochar-mediated reductive transformation of nitro herbicides and explosives. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **32**(3):501-508.
 132. Olaniran A.O., Igbinsola E.O. (2011) Chlorophenols and other related derivatives of environmental concern: Properties, distribution and microbial degradation processes. *Chemosphere*, **83**:1297-1306.
 133. Olu-Owolabi B.I., Alabi A.H., Diagboya P.N., Unuabonah E.I., Düring R-A. (2017) Adsorptive removal of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solution using calcined kaolinite-biomass composites. *Journal of Environmental Management*, **192**:94-99.
 134. Omer M., Idowu O.J., Ulery A.L., VanLeeuwen D., Guldan S.J. (2018) Seasonal Changes of Soil Quality Indicators in Selected Arid Cropping Systems. *Agriculture*, **8**:124.
 135. Ozcan A.S., Gok O., Ozcan A. (2009) Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, **161**:499–509.
 136. Pan Y., Li Z., Zhang Z., Tong X.S., Li H., Jia C.Z., Li, B., Sun C.Y., Yang L.Y., Chen G.J., Ma D.Y. (2016) Adsorptive removal of phenol from aqueous solution with zeolitic imidazolate framework-67, *Journal of Environmental Management*, **169**:167-173.
 137. Park J.H., Choi S-H., Bong Y-S. (2019) Geographical origin authentication of onions using stable isotope ratio and compositions of C, H, O, N, and S. *Food Control*, **101**:121-125.
 138. Peng P., Lang Y-H., Wang X-M. (2016a) Adsorption behavior and mechanism of pentachlorophenol on reed biochars: pH effect, pyrolysis temperature, hydrochloric acid treatment and isotherms. *Ecological Engineering*, **90**:225-233.

139. Peng X., Wang J., Fan B., Luan Z. (2009) Sorption of endrin to montmorillonite and kaolinite clays. *Journal of Hazardous Materials*, **168**:210–214.
140. Peng Y., Chen J., Lu S., Huang J., Zhang M., Buekens A., Li X., Yan J. (2016b) Chlorophenols in Municipal Solid Waste Incineration: A review. *Chemical Engineering Journal*, **292**:398-414.
141. Persson Y., Lundstedt S., Öberg L., Tysklind M. (2007) Levels of chlorinated compounds (CPs, PCPPs, PCDEs, PCDFs and PCDDs) in soils at contaminated sawmill sites in Sweden. *Chemosphere*, **66**(2):234-242.
142. Pignatello J. J., Kwon S., Lu Y. (2006) Effect of Natural Organic Substances on the Surface and Adsorptive Properties of Environmental Black Carbon (Char): Attenuation of Surface Activity by Humic and Fulvic Acids. *Environmental Science and Technology*, **40**(24):7757–7763.
143. Plazinski W., Rudzinski W., Plazinska A. (2009) Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, **152**:2–13.
144. Prashanthakumar T.K.M., Kumara S.K. A., Sahoob S.K. (2018) A quick removal of toxic phenolic compounds using porous carbon prepared from renewable biomass coconut spathe and exploration of new source for porous carbon materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6**:1434-1442.
145. Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće - „Službeni glasnik RS“, br. 28/2019
146. Qin Q., Liu K., Fu D., Gao H. (2012) Effect of chlorine content of chlorophenols on their adsorption by mesoporous SBA-15. *Journal of Environmental Sciences*, **24**:1411–1417.

147. Qin X.P., Du P., Chen J., Liu F., Wang G.C., Weng L.P. (2018) Effects of natural organic matter with different properties on levofloxacin adsorption to goethite: experiments and modeling. *Chemical Engineering Journal*, **345**:425–431.
148. Rahman M.M., Worch E. (2005) Nonequilibrium sorption of phenols onto geosorbents: The impact of pH on intraparticle mass transfer. *Chemosphere*, **61**:1419-1426.
149. Rahman M.M., Amiri F., Worch E. (2003) Application of the mass transfer model for describing non-equilibrium transport of HOCs through natural geosorbents, *Water Research*, **37**:4673–4684.
150. Ramos R.L., Moreira V.R., Lebron Y.A.R., Santos A.V., Santos L.V.S, Amaral M.C.S. (2021) Phenolic compounds seasonal occurrence and risk assessment in surface and treated waters in Minas Gerais – Brazil. *Environmental Pollution*, **268**:115782.
151. Rashidi F., Sarabi R.S., Ghasemi Z., Seif A. (2010) Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for the removal of lead(II) and copper(II) ions from aqueous solutions by nanocrystalline TiO₂. *Superlattices and Microstructures*, **48**:577–591.
152. Rasulić G. (2007): Nafta i životna sredina – zaštita, zagađivanje i remedijacija. Naftna industrija Srbije, Pančevo.
153. Ren X., Zeng G., Tang L., Wang J., Wan J., Liu Y., Yu J., Yi H., Ye S., Deng R. (2017) Sorption, transport and biodegradation - An insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil. *Science of the Total Environment*, **610-611**:1154-1163.
154. Sahu R.L., Dash R.R., Pradhan P.K., Das P. (2019) Effect of hydrogeological factors on removal of turbidity during river bank filtration: Laboratory and field studies. *Groundwater for Sustainable Development*, **9**:100229.
155. Sakan S.M., Đorđević D.S., Manojlović D.D. (2010) Trace elements as tracers of environmental pollution in the canal sediments (alluvial

- formation of the Danube River, Serbia). *Environmental Monitoring and Assessment*, **167**:219-233.
156. Salam M.A., Al-Zhrani G., Kosa S.A. (2014) Removal of heavy metal ions from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxiquinoline: Kinetic study, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**:572-580.
157. Salimi M., Salehi Z., Heidari H., Vahabzadeh F. (2021) Production of activated biochar from *Luffa cylindrica* and its application for adsorption of 4-Nitrophenol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**:105403.
158. Sangster J.L., Oke H., Zhang Y., Bartelt-Hunt S.L. (2015) The effect of particle size on sorption of estrogens, androgens and progestagens in aquatic sediment. *Journal of Hazardous Materials*, **299**:112-121.
159. Schaffer M., Boxberger N., Börnick H., Licha T., Worch E. (2012) Sorption influenced transport of ionizable pharmaceuticals onto a natural sandy aquifer sediment at different pH. *Chemosphere*, **87**:513-520.
160. Schoeneberger P.J., Wysocki D.A., Benham E.C., and Soil Survey Staff (2012) *Field book for describing and sampling soils*, Version 3.0. Natural Resources Conservation Service, National Soil Survey Center, Lincoln, NE.
161. Schuster, R. (1994) Chapter 6: Phenols in Water Analysis, In: *Organic Micropollutants*, Soniassy, R., Sandra, P., Schlett, C. (Eds.), Hewlett-Packard Company, Germany
162. Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M. (2003) *Environmental Organic Chemistry*, 2nd Edition John Wiley and Sons, New Jersey
163. Semple K.T., Riding M.J., McAllister L.E., Sopena-Vazquez F., Bending G.D. (2013) Impact of black carbon on the bioaccessibility

- of organic contaminants in soil. *Journal of Hazardous Materials*, **261**:808-816.
164. Sen Gupta S., Bhattacharyya K., G. (2011) Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, **162**:39–58.
165. Shah I., Adnan R., Ngah W.S.W., Mohamed N. (2015) Iron Impregnated Activated Carbon as an Efficient Adsorbent for the Removal of Methylene Blue: Regeneration and Kinetics Studies. *Plos One*, **10**:0122603.
166. Shamrukh M. (2006) Assessment of riverbank filtration for potable water supply in upper Egypt. *Journal of Engineering Sciences, Assiut University*, **34**(4):1175-1184.
167. Shamrukh M., Abdel-Wahab A. (2008) Riverbank filtration for sustainable water supply: application to a large-scale facility on the Nile River. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **10**:351-358.
168. Singh M., Sarkar B., Biswas B., Bolan N.S., Churchman G.J. (2017) Relationship between soil clay mineralogy and carbon protection capacity as influenced by temperature and moisture. *Soil Biology and Biochemistry*, **109**:95-106.
169. Singh N., Berns A. E., Hennecke D., Hoerner J., Koerdel W., Schaffer A. (2010) Effect of soil organic matter chemistry on sorption of trinitrotoluene and 2,4-dinitrotoluene. *Journal of Hazardous Materials*, **173**:343-348.
170. Song J., Peng P., Huang W. (2002) Black Carbon and Kerogen in Soils and Sediments. 1. Quantification and Characterization. *Environmental Science and Technology*, **36**:3960-3967.
171. SRPS ISO 12879:2007, 2007. Karakterizacija mulja - Određivanje gubitka žarenjem suve mase.

172. Stromer B.S., Woodbury B., Williams C.F. (2018) Tylosin sorption to diatomaceous earth described by Langmuir isotherm and Freundlich isotherm models. *Chemosphere*, **193**:912–920.
173. Subramanyam B., Das A. (2009) Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses. *Desalination*, **249**(3):914-921
174. Sun K., Jin J., Keiluweit M., Kleber M., Wang Z., Pan Z., Xing B. (2012) Polar and aliphatic domains regulate sorption of phthalic acid esters (PAEs) to biochars. *Bioresource Technology*, **118**:120-127.
175. Sun K., Keiluweit M., Kleber M., Pan Z., Xing B. (2011) Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure. *Bioresource Technology*, **102**(21):9897-9903.
176. Sun K., Ran Y., Yang Y., Xing B., Mao J. (2013) Interaction mechanism of benzene and phenanthrene in condensed organic matter: Importance of adsorption (nanopore-filling). *Geoderma*, **204-205**:68-74.
177. Sun Y., Wang T., Sun X., Bai L., Han C., Zhang P. (2021) The potential of biochar and lignin-based adsorbents for wastewater treatment: Comparison, mechanism, and application - A review. *Industrial Crops and Products*, **166**:113473.
178. TECHNEAU report 5.2.9 (2009) Combination of MAR and adjusted conventional treatment processes for an Integrated Water Resources Management
179. Tran H. N., You S. J., Hosseini-Bandegharaei A., Chao H. P. (2018) Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, **120**:88-116.

180. Tričković, J. (2009) Primena sorpcionih parametara odabranih hidrofobnih organskih polutanata na organskoj materiji sedimenta za procenu njihove dostupnosti u sistemima sediment-voda. Univrzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, *doktorska disertacija*.
181. Uddin M. K. (2017) A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, **308**:438-462.
182. Uredba o graničnim vrednostima prioritetnih i prioritetnih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje - „*Službeni glasnik RS*“, br. 24/2014
183. Soil Survey Division Staff (2017) Chapter 3. Examination and description of soils in *Soil Survey Manual*, (Ed. Soil Survey Division Staff), United States Department of Agriculture Handbook No. 18, United States Government Printing Office, Washington, D.C
184. US EPA, 1986a. Method 9080 Cation-exchange capacity of soils (ammonium acetate).
185. US EPA, 1986b. Method 9100 Saturated hydraulic conductivity, saturated leachate conductivity, and intrinsic permeability
186. Wang S., Wang H. (2015) Adsorption behavior of antibiotic in soil environment: a critical review. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, **9**:565–574.
187. WHO (2017) Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum, Geneva, World Health Organization
188. Worch E. (2019) Riverbank filtration in: *Drinking Water Treatment An Introduction* (Ed. Worch E.), De Gruyter, 57-75.

189. Worch E., Grischek T., Börnick H., Eppinger P. (2002) Laboratory tests for simulating attenuation processes of aromatic amines in riverbank filtration. *Journal of Contaminant Hydrology*, **266**:259–268.
190. Worch E. (2006) Program TransMod (Version 2.2) Program Documentation.
191. Worch E. (2012) Adsorption technology in water treatment, fundamentals, processes and modeling, DE Gruyter.
192. Worch E. (2004) Modelling the solute transport under nonequilibrium conditions on the basis of mass transfer equations. *Journal Contaminant Hydrology*, **68**:97–120.
193. Wu Y., Chen B. (2019) Effect of fulvic acid coating on biochar surface structure and sorption properties towards 4-chlorophenol. *Science of the Total Environment*, **691**:595-604.
194. Xiao X., Chen Z., Chen B. (2016) H/C atomic ratio as a smart linkage between pyrolytic temperatures, aromatic clusters and sorption properties of biochars derived from diverse precursory materials. *Scientific Reports*, **6**:22644.
195. Xiong L., Chen C., Chen Q., Ni J. (2011) Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions using titanate nanotubes prepared via hydrothermal method. *Journal of Hazardous Materials*, **189**:741–748.
196. Xu L., Wang Z., Ye S., Sui X. (2017) Removal of p-chlorophenol from aqueous solutions by carbon nanotube hybrid polymer adsorbents. *Chemical Engineering Research and Design*, **123**:76-83.
197. Xu S., Chena X., Zhuang J. (2019) Opposite influences of mineral-associated and dissolved organic matter on the transport of hydroxyapatite nanoparticles through soil and aggregates. *Environmental Research*, **171**:153-160.

198. Xu Y., Yu X., Xu B., Peng D., Guo D. (2021) Sorption of pharmaceuticals and personal care products on soil and soil components: Influencing factors and mechanisms. *Science of the Total Environment*, **753**:141891.
199. Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M. (2014) Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, **209**:172–184.
200. Yamamoto H., Nakamura Y., Moriguchi S., Nakamura Y., Honda Y., Tamura I., Hirata Y., Hayashi A., Sekizawa J. (2009) Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. *Water Research*, **43**:351–362.
201. Yang Y., Shu L., Wang X., Xing B., Tao S. (2010) Effects of Composition and Domain Arrangement of Biopolymer Components of Soil Organic Matter on the Bioavailability of Phenanthrene. *Environmental Science and Technology*, **44**:3339-3344.
202. Yao Y., Gao B., Fang J., Zhang M., Chen H., Zhou Y., Creamer A.E., Sun Y., Yang L. (2014) Characterization and environmental applications of clay–biochar composites. *Chemical Engineering Journal*, **242**:136-143.
203. Ye X., Cui R., Wang L., Du X. (2020) The influence of riverbank filtration on regional water resources: a case study in the Second Songhua River catchment, China. *Water Supply*, **20**(4):1425–1438.
204. Zhang K., Chen B., Mao J., Zhu L., Xing B. (2018) Water clusters contributed to molecular interactions of ionizable organic pollutants with aromatized biochar via π -PAHB: Sorption experiments and DFT calculations. *Environmental Pollution*, **240**:342-352.
205. Zhang Y., Schaap M.G. (2019) Estimation of saturated hydraulic conductivity with pedotransfer functions: A review. *Journal of Hydrology*, **575**:1011-1030.

206. Zhang J., He M. (2010) Effect of structural variations on sorption and desorption of phenanthrene by sediment organic matter. *Journal of Hazardous Materials*, **184**:432–438.
207. Zhang Q., Yang C., Huang W., Dang Z., Shu X. (2013) Sorption of tylosin on clay minerals. *Chemosphere*, **93**:2180–2186.
208. Zhao L., Bian J., Zhang Y., Zhu L., Liu Z. (2014) Comparison of the sorption behaviors and mechanisms of perfluorosulfonates and perfluorocarboxylic acids on three kinds of clay minerals. *Chemosphere*, *114*:51-58. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.03.098
209. Zheng H., Wang Z., Zhao J., Herbert S., Xing B. (2013) Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures. *Environmental Pollution*, **181**:60-67.
210. Zhou L.C., Meng X.G., Fu J.W., Yang Y.C., Yang P., Mi C. (2014) Highly efficient adsorption of chlorophenols onto chemically modified chitosan. *Applied Surface Science*, **292**:735-741.
211. Zhu D., Kwon S., Pignatello J. J. (2005) Adsorption of Single-Ring Organic Compounds to Wood Charcoals Prepared under Different Thermochemical Conditions. *Environmental Science and Technology*, **39**(11):3990–3998.
212. Zhu D., Pignatelli J.J. (2005) Characterization of Aromatic Compound Sorptive Interactions with Black Carbon (Charcoal) Assisted by Graphite as a Model. *Environmental Science and Technology*, **39**(7):2033–2041.

Biografija



Tamara Apostolović rođena je 31.10.1987. godine u Bačkoj Topoli, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju. Osnovne studije zaštite životne sredine, smer Analitičar zaštite životne sredine na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu upisala je 2009. godine i diplomirala 2013. godine. Master rad pod nazivom “Adsorpcija metala na karbonizovanom Portland cementu” odbranila je 2014. godine. Iste godine upisala je Doktorske akademske studije zaštite životne sredine na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. Od 2015. godine bila je angažovana na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine PMF-a kao istraživač-pripravnik, a od 2018. godine kao istraživač-saradnik. Oblast naučnog istraživanja je sudbina organskih mikropolutanata u životnoj sredini i njihova interakcija sa različitim sorbentima. Naučni rad realizovala je učešćem u jednom projektu finansiranom od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije i jednog projekta finansiranog od strane Pokrajinskog sekretarijata za nauku i tehnološki razvoj Autonomne pokrajine Vojvodine. Od 2015. godine, radi kao analitičar u akreditovanoj Laboratoriji za hemijska ispitivanja životne sredine “dr Milena Dalamacija” u okviru Katedre za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta. Autor i koautor je 8 radova u časopisima od međunarodnog značaja, 4 rada u časopisima od nacionalnog značaja i više od 35 radova i saopštenja na međunarodnim i domaćim konferencijama.

Овај Образац чини саставни део докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта који се брани на Универзитету у Новом Саду. Попуњен Образац укоричити иза текста докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта.

План третмана података

Назив пројекта/истраживања
ИСПИТИВАЊЕ МЕХАНИЗМА ТРАНСПОРТА ОДАБРАНИХ ОРГАНСКИХ ПОЛУТАНАТА КРОЗ АЛУВИЈАЛНИ СЛОЈ РЕКЕ ДУНАВ КАО ДОПРИНОС ИЗУЧАВАЊУ ПРОЦЕСА ОБАЛСКЕ ФИЛТРАЦИЈЕ
Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање
а) Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет
Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање
<p>Докторске академске студије заштите животне средине на Природно-математичком факултету, Универзитета у Новом Саду.</p> <p>Истраживања обухваћена овом докторском дисертацијом, у периоду до 2020. године, део су пројекта под називом „Унапређење ремедијационих технологија и развој метода за процену ризика загађених локалитета“ (Ш43005) финансираног од стране Министарства науке, просвете и технолошког развоја Републике Србије и пројекта „Испитивање механизма транспорта загађујућих материја и развој метода <i>in-situ</i> и <i>ex-situ</i> ремедијације у зони обалске филтрације, као подлога имплементацији Стратегије водоснабдевања и заштите вода АП Војводине“ финансиран од стране Покрајинског секретаријата за високо образовање и научноистраживачку делатност.</p> <p>Од 2020. године истраживање је настављено у оквиру програма број 451-03-9/2021-14/200125 Министарства науке, просвете и технолошког развоја Републике Србије.</p>
1. Опис података

1.1 Врста студије

Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају

докторска дисертација

1.2 Врсте података

а) квантитативни

б) квалитативни

1.3. Начин прикупљања података

а) анкете, упитници, тестови

б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи

в) генотипови: навести врсту _____

г) административни подаци: навести врсту _____

д) узорци ткива: навести врсту _____

ђ) снимци, фотографије: навести врсту _____

е) текст, навести врсту _____ преглед литературе

ж) мапа, навести врсту _____

з) остало: описати _____ лабораторијски експерименти и мерења

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

а) Excel фајл, датотека .xlsx, .csv

б) SPSS фајл, датотека _____

в) PDF фајл, датотека .pdf

д) Текст фајл, датотека _____

e) JPG фајл, датотека .jpg, .tiff

f) Остало, датотека .orj

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

a) број варијабли 19

b) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) 2000-3000

1.3.3. Поновљена мерења

a) да

b) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

a) временски размак између поновљених мера је дефинисан примењеном методом

b) варијабле које се више пута мере односе се на концентрације сорбата у води

v) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као инкорпориране у постојеће фајлове

Напомене:

Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?

a) Да

b) Не

Ако је одговор не, образложити

2. Прикупљање података

2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

- а) експеримент, навести тип шаржни и колонски експерименти за анализу утицаја физичко-хемијских карактеристика сорбената и сорбата и утицаја матрикса на сорпцију и транспорт органских једињења
- б) корелационо истраживање, навести тип моделовање кинетике, сорпционих изотерми и криви пробоја, мултиваријантна статистичка анализа - анализа главних компоненти
- ц) анализа текста, навести тип прикупљање података из литературе
- д) остало, навести шта _____

2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).

GC/MSD, UV/Vis spektrofotometar, FTIR, TOC analizator, BET analizator, pH-metar, CHNS analizator

2.2 Квалитет података и стандарди

2.2.1. Третман недостајућих података

- а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да Не

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

- а) Колики је број недостајућих података? _____
- б) Да ли се кориснику матрице препоручује замена недостајућих података? Да Не
- в) Ако је одговор да, навести сугестије за третман замене недостајућих

података

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

Квалитет података је контролисан на основу статистичке процене добијених резултата, одбацивањем екстремних резултата и поређењем експерименталних и теоријских података.

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

Контрола уноса података у матрицу је извршена статистичком контролом изведеног резултата

3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у Репозиторијум докторских дисертација на Универзитету у Новом Саду.

3.1.2. URL адреса <https://cris.uns.ac.rs/searchDissertations.jsf>

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

а) Да

б) Да, али после ембарга који ће трајати до _____

в) Не

Ако је одговор не, навести разлог _____

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.

Образложење

3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен?

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.

3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму? _____

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром? Да Не

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача? Да Не

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да Не

Образложити

4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност података.

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности

(https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да Не

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да Не

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- а) Подаци нису у отвореном приступу
 - б) Подаци су анонимизирани
 - ц) Остало, навести шта
-

5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

а) јавно доступни

б) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

ц) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

Уз претходну комуникацију и писмено одобрење власника података

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу приступити подацима:

Добијањем шифре од власника података за приступ подацима који су похрањени на Репозиторијуму Универзитета у Новом Саду

5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

Ауторство- некомерцијално

6. Улоге и одговорност

6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података

Тамара Апостоловић, e-mail: tamara.apostolovic@dh.uns.ac.rs

6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с подацима

Тамара Апостоловић, e-mail: tamara.apostolovic@dh.uns.ac.rs

6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима

Тамара Апостоловић, e-mail: tamara.apostolovic@dh.uns.ac.rs