



UNIVERZITET U NOVOM SADU



PRIRODNO-MATEMATIČKI
FAKULTET

**Potencijal sorpcije i biodegradacije odabranih
organskih zagađujućih materija u rečnom
aluvijalnom nanosu u prisustvu ugljeničnih
materijala**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:

Prof. dr Marijana Kragulj Isakovski

Kandidat:

MSc Irina Jevrosimov

Novi Sad, 2022. godina

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ОБРАЗАЦ – 5а
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА¹

Врста рада:	Докторска дисертација
Име и презиме аутора:	Ирина Јевросимов
Ментор (титула, име, презиме, звање, институција)	др Маријана Крагуљ Исаковски, ванредни професор Природно-математичког факултета, Универзитета у Новом Саду
Наслов рада:	Потенцијал сорпције и биодеградације одабраних органских загађујућих материја у речном алувијалном наносу у присуству угљеничних материјала
Језик публикације (писмо):	Српски (латиница)
Физички опис рада:	Унети број: Страница 148 Поглавља 7 Референци 170 Табела 14 Слика 35

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.

	Графикона 0 Прилога 1
Научна област:	Науке о заштити животне средине
Ужа научна област (научна дисциплина):	Заштита животне средине
Кључне речи / предметна одредница:	сорпција, биодеградација, транспорт, биоугаљ, хидрочађ, геосорбент
Резиме на језику рада:	<p>Интензивна примена пестицида у пољопривредне сврхе довела је до детектовања ових једињења у подземним водама. Стога је неопходно размотрити мере за побољшање пољопривредне производње у циљу заштите подземних вода, као основних ресурса воде за пиће. С друге стране, главни процеси који контролишу судбину и транспорт загађујућих материја у животној средини јесу процеси сорпције и биодеградације. Стога циљ ове докторске дисертације био је да се испита утицај примене угљеничних материјала, као и њихових микробиолошки инокулисаних форми на сорпциони и биодеградациони потенцијал једињења од интереса, као што су органофосфорни пестициди, алахлор и пентахлорбензен приликом транспорта кроз алувијални нанос Дунава у циљу заштите подземних вода. Резултати карактеризације геосорбента Дунава су показали да је у питању пешчани материјал аквифера са малим садржајем органског угљеника. Угљенични адсорбенти произведени су процесом споре пиролизе на 400°C у случају биоугљева, и процесом хидротермалне карбонизације на 180, 200 и 220°C у случају хидрочађи од две различите полазне биомасе (биомасе пореклом од мискантуса и шећерних резанаца). С друге стране резултати карактеризације биоугљева показују да биоугљеви пореклом од биомасе биљке мискантуса и шећерних резанаца имају веће специфичне површине у поређењу са хидрочађима пореклом од исте биомасе. На основу физичке карактеризације испитиваних угљеничних материјала може се закључити да су добијени угљенични адсорбенти мезопорозни са доминантним садржајем мезопора, са малом специфичном површином у поређењу са нпр. специфичном површином активног угља. Елементарна анализа биоугљева је показала да биоугљеви пореклом од биљке мискантус имају већи удео ароматичних структура на шта указује нижи Н/С однос у поређењу са биоугљевима пореклом од шећерних</p>

	<p>резанаца. У циљу утврђивања афинитета адсорпције постављени су статички адсорпциони тестови за одабрана једињења од интереса. Веома велики афинитети адсорпције добијени су за обе врсте биоугљева што је у доброј корелацији са пречником пора и специфичном површином. Како би се даље проценио утицај додатка угљеничног материјала на транспорт одабраних једињења кроз алувијални нанос коришћени су колонски (динамички) експерименти. У овим експериментима уочено је да додаток угљеничних материјала у колону пуњену алувијалним наносом Дунава повећава ретардацију свих испитиваних органофосфорних пестицида, пентахлорбензена, док у случају алахлора није уочена повећана ретардација осим у случају додатка биоугља шећерног резанца, хидрочађи шећерних резанаца добијене на 180°C и хидрочађи мискантуса добијене на 220°C где је показан другачији тренд. Дуже време задржавања ових пестицида на колони седимента последица је хидрофобних интеракција између испитиваних једињења и органске материје седимента. Коефицијенти ретардације (R_d) за алувијални седимент Дунава у случају транспорта пентахлорбензена и алахлора били су 45 и 20 што је у складу са хидрофобношћу испитиваних једињења. Коефицијенти ретардације за експерименте са додатком инокулисаних угљеничних материјала кретали су се у опсегу $R_d = 4-300$ за сва испитивана једињења. Степен биодеградације кретао се у опсегу $\lambda = 0,01-10$. Највећи коефицијент биодеградације уочен је за пентахлорбензен током транспорта кроз геосорбент Дунава што може бити последица симултане адсорпције на угљеничним адсорбентима, органској материји геосорбента и биосорпције. Додатно, присуство микроорганизама у геосорбенту који имају потенцијал биодеградације овог једињења може довести до његове разградње.</p>
<p>Датум прихватања теме од стране надлежног већа:</p>	<p>23.12.2021.</p>
<p>Датум одбране: (Попуњава одговарајућа служба)</p>	

<p>Чланови комисије:</p> <p>(титула, име, презиме, звање, институција)</p>	<p>Председник:</p> <p>др Срђан Рончевић, редовни професор Природно-математичког факултета, Универзитета у Новом Саду</p> <p>Члан:</p> <p>др Маријана Крагуљ Исаковски, ванредни професор Природно-математичког факултета, Универзитета у Новом Саду</p> <p>Члан:</p> <p>др Драган Радновић, редовни професор Природно-математичког факултета, Универзитета у Новом Саду</p> <p>Члан:</p> <p>др Снежана Малетић, редовни професор Природно-математичког факултета, Универзитета у Новом Саду</p> <p>Члан:</p> <p>др Марија Ерцеговић, виши научни сарадник, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина у Београду</p>
<p>Напомена:</p>	

UNIVERSITY OF NOVI SAD

FACULTY OF SCIENCES

KEY WORD DOCUMENTATION²

Document type:	Doctoral dissertation
Author:	Irina Jevrosimov
Supervisor (title, first name, last name, position, institution)	Dr. Marijana Kragulj Isakovski, Associate Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad
Thesis title:	Sorption and biodegradation potential of selected organic pollutants in river alluvial sediment in the presence of carbon materials
Language of text (script):	Serbian language (latin)
Physical description:	Number of: Pages 148 Chapters 7 References 170 Tables 14 Illustrations 35 Graphs 0 Appendices 1
Scientific field:	Environmental Sciences

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

56 – Statement on the authority,

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

5r – Statement on copyright licenses.

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

Scientific subfield (scientific discipline):	Environmental protection
Subject, Key words:	sorption, biodegradation, transport, biochar, hydrochar, geosorbent
Abstract in English language:	<p>Intensive application of pesticides for agricultural purposes led to the detection of these compounds in groundwater. Therefore, it is necessary to consider measures to improve agricultural production in order to protect groundwater, as the basic drinking water resource. On the other hand, the main processes that control the fate and transport of pollutants in the environment are the processes of sorption and biodegradation. Therefore, the objective of this doctoral dissertation was to investigate the impact of the application of carbon based materials, as well as their microbiologically inoculated forms, on the sorption and biodegradation potential of compounds of interest, such as organophosphorus pesticides, alachlor and pentachlorobenzene during transport through the alluvial sediment of the Danube in order to protect groundwater. The results of the characterization of the Danube geosorbent showed that it is sandy aquifer material with a low content of organic carbon. Carbon based adsorbents were produced by the process of slow pyrolysis at 400°C in the case of biochar, and by the process of hydrothermal carbonization at 180, 200 and 220°C in the case of hydrochars from two different starting biomasses (biomass originating from miscanthus and sugar beet shreds). On the other hand, the results of biochar characterization show that biochars originating from the biomass of miscanthus and sugar beet shreds have larger specific surfaces compared to hydrochars originating from the same biomass. On the basis of the physical characterization of the investigated carbon based materials, it can be concluded that the obtained carbon based adsorbents are mesoporous with a dominant content of mesopores with a small specific surface compared to e.g. specific surface area of activated carbon. Elemental analysis of biochars showed that biochars originating from the miscanthus plant have a higher proportion of aromatic structures, as indicated by a lower H/C ratio compared to biochars originating from sugar beet shreds. In order to determine the adsorption affinity, static adsorption tests were set up for selected compounds of interest. Very high adsorption affinities were obtained for both types of biochar, which is well correlated with pore diameter and specific surface area. In order to further evaluate the impact of the addition of carbon material on the transport of selected compounds through the alluvial sediment, column (dynamic) experiments were used. In these experiments, it</p>

	<p>was observed that the addition of carbon materials to the column filled with alluvial sediment of the Danube increases the retardation of all tested organophosphorus pesticides, pentachlorobenzene, while in the case of alachlor, no increased retardation was observed except in the case of the addition of sugar beet shred biochar, sugar beet shred hydrochar obtained at 180°C and hydrochar miscanthus obtained at 220°C where a different trend was shown. The longer retention time of these pesticides on the sediment column is a consequence of hydrophobic interactions between the tested compounds and the organic matter of the sediment. The retardation coefficients (R_d) for the alluvial sediment of the Danube in the case of transport of pentachlorobenzene and alachlor were 45 and 20 which is consistent with the hydrophobicity of the investigated compounds. Retardation coefficients for experiments with the addition of inoculated carbon based materials were in the range $R_d = 4-300$ for all tested compounds. The degree of biodegradation ranged from $\lambda = 0.01-10$. The highest biodegradation coefficient was observed for pentachlorobenzene during transport through the Danube geosorbent, which may be a consequence of simultaneous adsorption on carbon adsorbents, organic matter of the geosorbent, and biosorption. Additionally, the presence of microorganisms in the geosorbent that have the potential to biodegrade this compound can lead to its degradation.</p>
Accepted on Scientific Board on:	23.12.2021.
Defended: (Filled by the faculty service)	
Thesis Defend Board: (title, first name, last name, position, institution)	<p>President: Dr. Srđan Rončević, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Member: Dr. Marijana Kragulj Isakovski, Associate Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Member: Dr. Dragan Radnović, Full Professor,</p>

	<p>Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Member:</p> <p>Dr. Snežana Maletić, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Member:</p> <p>Dr. Marija Ercegović, Senior Research Associate, Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Resources in Belgrade</p>
Note:	

Zahvalnica

Istraživanja u okviru ove Doktorske disertacije rađena su na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu. Pomenuta istraživanja finansirana su od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekta „Unapređenje remedijacionih tehnologija i razvoj metoda za procenu rizika zagađenih lokaliteta“ (III 43005) i Programa naučnoistraživačkog rada (451-03-68/2020-14/200125, 451-03-9/2021-14/200125, 451-03-68/2022-14/200125) kao i projekta “Podizanje kapaciteta i izvrsnosti u oblasti uticaja primene organskih suplemenata na zemljište u pogledu dinamike nutrijenata i kontaminanata u podzemlju” – TwinSubDyn (Twining excellence on organic soil amendments effect on nutrient and contaminant dynamics in the subsurface). Izjava o odricanju od odgovornosti: Finansiran od strane Evropske unije.



Funded by the
European Union

Izneti stavovi i mišljenja su, međutim, stavovi samo autora i ne odražavaju nužno stavove Evropske unije ili Evropske istraživačke izvršne agencije (REA). Za navedene stavove i mišljenja se ne može smatrati odgovornom Evropska unija, kao i organ koji dodeljuje sredstva. Ugovor o grantu br. 101059546.

Pre svega, veliku zahvalnost dugujem mentoru Prof. dr Marijani Kragulj Isakovski, na uloženom trudu i nesebično pruženom znanju tokom proteklih godina. Veliko hvala na korisnim i dragocenim savetima tokom pisanja doktorske disertacije, izvođenju eksperimentalnog dela, na strpljenju i ukazanim smernicama i poverenju.

Veliku zahvalnost dugujem Prof. dr Srđanu Rončeviću na izuzetnim savetima, uloženom vremenu i trudu tokom pisanja i čitanja ove doktorske disertacije i na nesebično pruženom znanju tokom proteklih godina. Uvek je bilo zadovoljstvo i čast sarađivati sa Vama.

Takođe, veliku zahvalnost dugujem Prof. dr Snežani Maletić, na korisnim i kvalitetnim sugestijama tokom pisanja ove doktorske disertacije, na uloženom vremenu i maksimalnoj posvećenosti. Pored toga, zadovoljstvo je bilo sarađivati sa Vama svih ovih godina.

Neizmernu zahvalnost dugujem i Prof. dr Draganu Radnoviću na velikom interesovanju, datim sugestijama i pruženom znanju tokom pisanja ove doktorske disertacije, kao i na izuzetnoj stručnosti iz oblasti mikrobiologije u zaštiti životne sredine koja je dosta doprinela u pisanju ove doktorske disertacije.

Zahvalnost dugujem i kolegici dr Dragani Tamindžiji na doprinosu u izvođenju eksperimentalnog dela ove doktorske disertacije vezane za mikrobiološki deo, korisnim savetima i znanju pruženom iz oblasti mikrobiologije u zaštiti životne sredine.

Zahvaljujem se i dr Mariji Ercegović na velikoj pomoći tokom pisanja ovog rada, posvećenosti i strpljenju tokom čitanja i pisanja ove doktorske disertacije.

Takođe, veliku zahvalnost dugujem Prof. dr Jasmini Agbabi na ukazanom poverenju i pruženoj mogućnosti da budem deo istraživačkog tima na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine. Veliko hvala na saradnji, razumevanju, pruženom znanju i omogućenim uslovima za realizaciju ove doktorske disertacije.

Neizmernu zahvalnost dugujem mojoj prijateljici Tijani Marjanović na razumevanju, kolegijalnosti, podršci i iskrenom prijateljstvu tokom proteklih godina.

Zahvaljujem se kolegama sa Katedre za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine na dugogodišnjoj saradnji i posvećenosti tokom proteklih godina.

Beskrajnu zahvalnost dugujem svojim roditeljima Biljani i Borislavu na razumevanju, podršci i ljubavi koju su mi uvek pružali. Takođe, zahvaljujem se i momku Igoru koji je uvek bio tu za mene, na razumevanju, ljubavi i bodrenju tokom pisanja ovog rada.

Novi Sad, 2022. godine

*Autor
Irina Jevrosimov*

LISTA SKRAĆENICA

- OPP** organofosforni pesticidi (eng. organophosphorus pesticides)
- PeCB** pentahlorobenzen (eng. pentachlorobenzene)
- Ala** alahlor (eng. alachlor)
- ADE** Advekciono-disperziona jednačina (eng. advection dispersion equation)
- SSA** specifična površina (eng. specific surface area)
- SEM/EDS** Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energo-disperzivnom rendgenskom spektrometrijom (eng. Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectrometry)
- BET** Brunauer, Emmett and Teller metoda
- XRD** rendgenska difrakciona analiza (eng. X-ray diffraction)
- FTIR** Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (eng. Fourier transform infrared spectroscopy)
- OC** organski ugljenik (eng. organic carbon)
- OM** organska materija (eng. organic matter)
- HTC** hidrotermalna karbonizacija (eng. hydrothermal carbonization)
- BJH** Barret-Joyner-Halenda model
- HK** Horvath-Kawazoe metod
- EDA** elektron donorsko-akceptorske interakcije (eng. electron donor-acceptor interaction)
- GC/MS** Gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (eng. gas chromatography mass spectrometry)
- GC/ECD** Gasna hromatografija sa detektorom sa zahvatom elektrona (Gas Chromatography-Electron Capture Detection)

LogK_{ow} koeficijent raspodele n-oktanol-voda (eng. octanol water partitioning coefficient)

WFD Okvirna direktiva o vodama (eng. Water Framework Directive)

SOC organski ugljenik zemljišta (eng. soil organic carbon)

ZP zapremina pora

BD5 *Bacillus megaterium*

Sadržaj

REZIME.....	XIX
ABSTRACT.....	XXI
1. UVOD	1
2. OPŠTI DEO	5
2.1. Sudbina zagađujućih materija u životnoj sredini.....	5
2.2. Odabrane zagađujuće supstance	8
2.2.1. Geosorbenti i njihove karakteristike	11
2.2.1.1. Molekulske interakcije između geosorbenata i organskih zagađujućih materija	12
2.3. Ugljenični adsorbenti.....	16
2.3.1. Adsorpcija i kinetički modeli za opisivanje adsorpcionog procesa	18
2.3.1.1. Model pseudo-prvog reda	20
2.3.1.2. Model pseudo-drugog reda	21
2.4. Modeli za opisivanje adsorpcije	21
2.5. Transport supstanci kroz materijal akvifera	24
2.5.1. Model za opisivanje neravnotežne adsorpcije organskih polutanata u sistemu sediment/voda	30
3. EKSPERIMENTALNI DEO	32
3.1. Postupak termalne konverzije otpadne biomase.....	33
3.2. Pregled korišćenih tehnika za fizičko-hemijsku karakterizaciju svih ispitivanih sorbenata	34
3.3. Fizičko-hemijska karakterizacija native biomase i svih ispitivanih ugljeničnih adsorbenata	35
3.3.1. Uzorkovanje i karakterizacija geosorbenta Dunava	37
3.4. Fizičko-hemijske osobine odabranih organskih zagađujućih supstanci.....	38

3.4.1. Ispitivanje sorpcije odabranih organskih zagađujućih materija u okviru statičkih i dinamičkih (kolonskih) eksperimenata sa i bez prisustva ugljeničnih materijala.....	40
3.4.1.1. Statički eksperimenti (sorpcija u ravnotežnim uslovima)	40
3.4.1.2. Dinamički (kolonski) eksperimenti (sorpcija u neravnotežnim uslovima).....	41
3.5. Mikrobiološka ispitivanja	43
3.5.1. Proces izolacije mikroorganizama	43
3.5.2. Inokulacija ugljeničnih materijala	43
3.5.3. Identifikacija organofosforinih pesticida i potvrda biodegradacije .	44
3.6. Metode analize i kontrola kvaliteta.....	45
3.7. Analiza dobijenih podataka	46
4. REZULTATI I DISKUSIJA	47
4.1. Rezultati karakterizacije ispitivanih sorbenata	47
4.1.1. Rezultati karakterizacije polaznih biomasa	47
4.1.2. Fizičko-hemijska karakterizacija ugljeničnih adsorbenata	48
4.1.3. Morfološka analiza površine ugljeničnih adsorbenata	59
4.1.4. Karakterizacija geosorbenta Dunav	61
4.1.5. Rezultati kinetike sorpcije odabranih zagađujućih materija na ugljeničnim adsorbentima i geosorbentu Dunava.....	64
4.1.6. Rezultati ispitivanja sorpcije u ravnotežnim uslovima.....	67
4.1.6.1. Uticaj specifične površine na adsorpciju odabranih organskih jedinjenja.....	71
4.1.6.2. Uticaj elementarnog sastava ispitivanih adsorbenata na adsorpciju organskih jedinjenja	74
4.1.7. Potencijal sorpcije i biodegradacije odabranih organskih jedinjenja u neravnotežnim uslovima tokom transporta kroz aluvijalni nanos Dunava	76
4.1.7.1. Sorpcija odabranih organofosforinih pesticida kroz aluvijalni nanos Dunava sa i bez prisustva ugljeničnih adsorbenata.....	77

4.1.7.2. Transport alahloro i pentahlorbenzena kroz aluvijalni nanos Dunava sa i bez prisustva biouglja i hidročadi	86
4.1.7.3. Rezultati izolacije, identifikacije i potvrde aktivnosti bakterija izolovanih iz geosorbenta Dunava	88
4.1.7.4. Identifikacija i potvrda aktivnosti bakterija koje degradiraju OPP 92	
4.1.7.5. Biodegradacija odabranih organskih jedinjenja tokom transporta kroz aluvijalni nanos Dunava u prisustvu mikrobiološki inokulisanih ugljeničnih adsorbenata	98
5. ZAKLJUČAK	103
6. LITERATURA.....	108
7. PRILOG	129
BIOGRAFIJA	149

REZIME

Intenzivna primena pesticida u poljoprivredne svrhe dovela je do detektovanja ovih jedinjenja u podzemnim vodama. Stoga je neophodno razmotriti mere za poboljšanje poljoprivredne proizvodnje u cilju zaštite podzemnih voda, kao osnovnih resursa vode za piće. S druge strane glavni procesi koji kontrolišu sudbinu i transport zagađujućih materija u životnoj sredini jesu procesi sorpcije i biodegradacije. Stoga cilj ove doktorske disertacije bio je da se ispita uticaj primene ugljeničnih materijala, kao i njihovih mikrobiološki inokulisanih formi na sorpcioni i biodegradacioni potencijal jedinjenja od interesa, kao što su organofosforni pesticidi, alahlor i pentahlorbenzen prilikom transporta kroz aluvijalni nanos Dunava u cilju zaštite podzemnih voda. Rezultati karakterizacije geosorbenta Dunava su pokazali da je u pitanju peščani materijal akvifera sa malim sadržajem organskog ugljenika. Ugljenični adsorbenti proizvedeni su procesom spore pirolize na 400°C u slučaju biougljeva, i procesom hidrotermalne karbonizacije na 180, 200 i 220°C u slučaju hidročađi od dve različite polazne biomase (biomase poreklom od miskantusa i šećernih rezanaca). S druge strane rezultati karakterizacije biougljeva pokazuju da biougljevi poreklom od biomase biljke miskantusa i šećernih rezanaca imaju veće specifične površine u poređenju sa hidročađima poreklom od iste biomase. Na osnovu fizičke karakterizacije ispitivanih ugljeničnih materijala može se zaključiti da su dobijeni ugljenični adsorbenti mezoporozni sa dominantnim sadržajem mezopora, sa malom specifičnom površinom u poređenju sa npr. specifičnom površinom aktivnog uglja. Elementarna analiza biougljeva je pokazala da biougljevi poreklom od biljke miskantus imaju veći udeo aromatičnih struktura na šta ukazuje niži H/C odnos u poređenju sa biougljevima poreklom od šećernih rezanaca. U cilju utvrđivanja afiniteta adsorpcije postavljeni su statički adsorpcioni testovi za odabrana jedinjenja od interesa. Veoma veliki afiniteti adsorpcije dobijeni su za obe vrste biougljeva što je u dobroj korelaciji sa prečnikom pora i specifičnom površinom. Kako bi se dalje procenio uticaj dodatka ugljeničnog materijala na transport odabranih jedinjenja kroz aluvijalni nanos korišćeni su kolonski (dinamički) eksperimenti. U ovim eksperimentima uočeno je da dodatak ugljeničnih materijala u kolonu punjenu aluvijalnim nanosom Dunava povećava retardaciju svih ispitivanih organofosfornih pesticida, pentahlorbenzena, dok u slučaju alahlora nije uočena povećana retardacija

osim u slučaju dodatka biougla šećernog rezanca, hidročadi šećernih rezanaca dobijene na 180°C i hidročadi miskantusa dobijene na 220°C gde je pokazan drugačiji trend. Duže vreme zadržavanja ovih pesticida na koloni geosorbenta posledica je hidrofobnih interakcija između ispitivanih jedinjenja i organske materije sedimenta. Koeficijenti retardacije (R_d) za aluvijalni sediment Dunava u slučaju transporta pentahlorbenzena i alahloro bili su 45 i 20 što je u skladu sa hidrofobnošću ispitivanih jedinjenja. Koeficijenti retardacije za eksperimente sa dodatkom inokulisanih ugljeničnih materijala kretali su se u opsegu $R_d=4-300$ za sva ispitivana jedinjenja. Step en biodegradacije kretao se u opsegu $\lambda=0,01-10$. Najveći koeficijent biodegradacije uočen je za pentahlorbenzen tokom transporta kroz geosorbent Dunava što može biti posledica simultane adsorpcije na ugljeničnim adsorbentima, organskoj materiji geosorbenta i biosorpcije. Dodatno, prisustvo mikroorganizama u geosorbentu koji imaju potencijal biodegradacije ovog jedinjenja može dovesti do njegove razgradnje.

ABSTRACT

Intensive application of pesticides for agricultural purposes led to the detection of these compounds in groundwater. Therefore, it is necessary to consider measures to improve agricultural production in order to protect groundwater, as the basic drinking water resource. On the other hand, the main processes that control the fate and transport of pollutants in the environment are the processes of sorption and biodegradation. Therefore, the objective of this doctoral dissertation was to investigate the impact of the application of carbon based materials, as well as their microbiologically inoculated forms, on the sorption and biodegradation potential of compounds of interest, such as organophosphorus pesticides, alachlor and pentachlorobenzene during transport through the alluvial sediment of the Danube in order to protect groundwater. The results of the characterization of the Danube geosorbent showed that it is sandy aquifer material with a low content of organic carbon. Carbon adsorbents were produced by the process of slow pyrolysis at 400°C in the case of biochar, and by the process of hydrothermal carbonization at 180, 200 and 220°C in the case of hydrochars from two different starting biomasses (biomass originating from miscanthus and sugar beet shreds). On the other hand, the results of biochar characterization show that biochars originating from the biomass of miscanthus and sugar beet shreds have larger specific surfaces compared to hydrochars originating from the same biomass. On the basis of the physical characterization of the investigated carbon based materials, it can be concluded that the obtained carbon based adsorbents are mesoporous with a dominant content of mesopores with a small specific surface compared to e.g. specific surface area of activated carbon. Elemental analysis of biochars showed that biochars originating from the miscanthus have a higher proportion of aromatic structures, as indicated by a lower H/C ratio compared to biochars originating from sugar beet shreds. In order to determine the adsorption affinity, static adsorption tests were set up for selected compounds of interest. Very high adsorption affinities were obtained for both types of biochar, which is well correlated with pore diameter and specific surface area. In order to further evaluate the impact of the addition of carbon based material on the transport of selected compounds through the alluvial sediment, column (dynamic) experiments were used. In these experiments, it was observed that the addition of carbon materials to

the column filled with alluvial sediment of the Danube increases the retardation of all tested organophosphorus pesticides, pentachlorobenzene, while in the case of alachlor, no increased retardation was observed except in the case of the addition of sugar beet shred biochar, sugar beet shred hydrochar obtained at 180°C and hydrochar miscanthus obtained at 220°C where a different trend was shown. The longer retention time of these pesticides on the sediment column is a consequence of hydrophobic interactions between the tested compounds and the organic matter of the sediment. The retardation coefficients (R_d) for the alluvial sediment of the Danube in the case of transport of pentachlorobenzene and alachlor were 45 and 20 which is consistent with the hydrophobicity of the investigated compounds. Retardation coefficients for experiments with the addition of inoculated carbon based materials were in the range $R_d=4-300$ for all tested compounds. The degree of biodegradation ranged from $\lambda=0.01-10$. The highest biodegradation coefficient was observed for pentachlorobenzene during transport through the Danube geosorbent, which may be a consequence of simultaneous adsorption on carbon adsorbents, organic matter of the geosorbent, and biosorption. Additionally, the presence of microorganisms in the geosorbent that have the potential to biodegrade this compound can lead to its degradation.

1. UVOD

Intezivna poljoprivredna praksa uticala je na razvoj dva ključna problema, a to su pogoršanje kvaliteta podzemnih voda i smanjenje plodnosti usled gubitka zaliha organskog ugljenika zemljišta (eng. soil organic carbon, SOC). Pored smanjenja sadržaja organskog ugljenika, veliki problem predstavlja i intezivna primena pesticida u poljoprivredne svrhe koji se mogu detektovati i u podzemnim vodama. Važno je napomenuti da su degradirana zemljišta manje efikasna u zadržavanju kontaminanata, usled čega dolazi do zagađenja podzemnih i površinskih voda njihovim reziduama. Tako npr. zbog prekomerne upotrebe pesticida u poljoprivredne svrhe veliki broj je detektovan u podzemnim vodama, čineći ovaj problem prioritarnim za rešavanje. *Alahlor*, kao hloracetanilidni herbicid, koristi se uglavnom za tretiranje jednogodišnjih biljaka, kao što su kukuruz i soja. Dodatno, *alahlor* je detektovan u podzemnim vodama, a takođe i zabranjen za upotrebu u Evropskoj Uniji (EU) od 2006. godine. *Pentahlorbenzen* se koristi za proizvodnju pentahloronitrobenzenskih pesticida, a takođe i u smešama hlorovanih benzena za smanjenje viskoziteta dielektričnih tečnosti. *Organofosforni pesticidi*, kao što su hlorpirifos, hlorpirifos-metil i hlorfenvinfos su supstance sintetičkog porekla i to su obično estri, amidi ili tiolni derivati fosforne i fosfonske kiseline. Veliki broj organofosfornih pesticida ima malu rastvorljivost u vodi i ima visok koeficijent raspodele, kao i nizak napon pare. Pored toga, karakteriše ih niska isparljivost i svi se degradiraju procesom hidrolize, te daju proizvode koji su rastvorljivi u vodi.

Dakle, neophodno je razmotriti mere u cilju poboljšanja poljoprivredne proizvodnje što bi dovelo i do zaštite podzemnih voda, kao osnovnih resursa vode za piće. Posebno su ugrožena izvorišta podzemnih voda u priobalju velikih reka koja predstavljaju najznačajniji resurs vode za piće u Autonomnoj Pokrajini Vojvodini. Takva izvorišta izložena su snažnom uticaju kvaliteta rečnih voda, a koja mogu biti ugrožena kako usled spiranja pesticida u površinske vode tako i usled transporta pesticida kroz zemljište. Pored toga, glavni procesi koji kontrolišu sudbinu i transport zagađujućih materija kroz zemljište/sediment jesu procesi sorpcije i biodegradacije. S obzirom na to da su mikroorganizmi prirodno prisutni u ovim medijumima, a uzimajući u obzir njihove sorpcione karakteristike, ova dva procesa imaju presudan uticaj na hemijski kvalitet podzemnih voda. Zbog toga je

ispitivanje mehanizma transporta zagađujućih materija od suštinskog značaja za razumevanje potencijalnog rizika od prodora zagađujućih materija u podzemne vode koje predstavljaju značajni izvor vode za piće u AP Vojvodini.

Stoga, dodatak različitih ugljeničnih materijala u geosorbente ima veliki potencijal da adsorbuje/stabilizuje zagađujuće materije tokom njihovog transporta što smanjuje rizik od prodora zagađujućih materija u podzemne vode. Dodatak materijala bogatih organskim ugljenikom u odabrani porozni medijum predstavlja jedno od mogućih rešenja i dobru praksu u cilju sprečavanja prodora pesticida u podzemne vode uz istovremeno povećanje zaliha organskog ugljenika ovih geosorbenata. Ovakav pristup omogućava recikliranje ostataka biomase u formu supstrata koji je bogat organskim ugljenikom pri čemu se ugljenik ponovo vraća u zemljište. Ugljenični materijali dobijeni od biomase se generalno mogu podeliti u dve velike klase biouglj i hidročađ, koji se razlikuju po uslovima proizvodnje, mehanizmima reakcije tokom dobijanja i njihovim osobinama. Konkretno, za proizvodnju biougljeva koriste se konvencionalne termohemijske metode koje uključuju pirolizu odnosno torefikaciju, brzu karbonizaciju i gasifikacije odabrane sirovine. U pomenutim procesima, neophodno je sušenje biomase pre proizvodnje biouglja, gde dolazi do velike potrošnje energije, što dodatno postavlja pitanje njegove ekonomske isplativosti. Stoga, u cilju rešenja ovog problema, naučnici su razvili proces hidrotermalne karbonizacije vlažne sirovine, a takođe i direktne konverzije biomase u hidročađ, kao čvrstog materijala bogatog ugljenikom. Za proizvodnju obe vrste ugljeničnih materijala koristi se biomasa koja uključuje tri glavne komponente: celulozu, hemicelulozu i lignin. Uslovi rada ova dva procesa sa različitim tipovima sirovina rezultuju proizvodnjom biougljeva i hidročađi sa različitim fizičko-hemijskim osobinama. Razlike u fizičko-hemijskim osobinama ispitivanih adsorbenata od velike su važnosti za različite primene u tretmanima vode za piće i otpadnih voda, kao dodaci za zemljište, za prečišćavanje vazduha, pripreme kompozitnih materijala za heterogene fotokatalitičke reakcije, katalizatora za različite supstance i skladištenje energije. Jedna od ključnih oblasti primene ugljeničnih materijala jeste njihova upotreba kao adsorbenta u tretmanu voda kako bi se uklonile različite zagađujuće materije. U cilju rešavanja pomenutih izazova, neophodno je ispitati uticaj dodatka ugljeničnih materijala na mobilnost odabranih jedinjenja iz grupe pesticida

kao i mogućih primesa koje mogu nastati tokom proizvodnje pesticida. Do sada su ispitani potencijali sorpcije i biodegradacije velikog broja zagađujućih materija, ali i dalje nedostaju podaci o istovremenom uticaju ova dva procesa (sorpcije i biodegradacije) na transport velikog broja pesticida i hlorovanih jedinjenja. Sem toga, nedostaju podaci o uticaju ugljeničnih materijala kao i njihovih inokulisanih formi na sorpcioni i biodegradacioni potencijal pesticida i drugih jedinjenja u poroznom medijumu. Posebno treba napomenuti da nema literaturnih podataka o izolaciji mikroorganizama iz geosorbenta koji imaju potencijal biodegradacije organofosfornih pesticida, što je veoma značajno s obzirom na njihovu visoku rastvorljivost u vodi i mogućnost ulaska u lanac ishrane. Ovde je potrebno istaći i činjenicu da je primena materijala na bazi karbonizovane biomase relativno nova praksa u Srbiji usled nedostatka saznanja vezanih za njeno korišćenje u oblasti zaštite životne sredine. S druge strane, upotreba biougļjeva prepoznata je u nekoliko nacionalnih zakona Evropskih zemalja (poput Švajcarske, Italije i Austrije). Glavno ograničenje koje ometa uspešnu primenu ugljeničnih materijala poreklom od biomase je nepostojanje adekvatnih naučnih istraživanja koja bi dalje potvrdila i podržala njihovu primenu. U skladu sa najsavremenijim istraživanjima iz oblasti, opšti cilj istraživanja u okviru ove doktorske disertacije bio je da se proceni uticaj primene ugljeničnih materijala i inokulisanih formi na sorpcioni i biodegradacioni potencijal organofosfornih i hloracetanilid pesticida kao i hlorovanih ugljovodonika tokom njihovog transporta kroz geosorbent Dunava. Stoga su glavni ciljevi ove doktorske disertacije bili:

- 1) ispitivanje mehanizma kao i uticaj dodatka ugljeničnih materijala (biougļja i hidročađi poreklom od šećernih rezanaca (*Beta vulgaris*) i biljke (*Miscanthus giganteus*) na sorpciju i biodegradaciju odabranih organskih jedinjenja, kao što su organofosforni pesticidi, hloracetanilid pesticidi i pentahlorbenzen na geosorbentu Dunava u ravnotežnim i neravnotežnim uslovima,
- 2) ispitivanje uticaja dodatka ugljeničnih materijala i njihovih inokulisanih formi na sorpciju i biodegradaciju pesticida tokom transporta kroz geosorbent Dunava, odabir odgovarajućeg modela za opisivanje sorpcije i biodegradacije kao i korelacija dobijenih parametara sorpcije i biodegradacije sa fizičko-hemijskim osobinama pesticida i karakteristikama aluvijalnog nanosa i ugljeničnih

materijala u cilju donošenja zaključaka o mehanizmu sorpcije i biodegradacije ispitivanih jedinjenja.

- 3) utvrditi moguće korelacije dobijenih parametara sorpcije u okviru statičkih i dinamičkih eksperimenata u cilju određivanja ponašanja pesticida uzimajući u obzir i uticaj dodatka ugljeničnih materijala i formiranog biofilma u odabranom poroznom medijumu.

2. OPŠTI DEO

2.1. Sudbina zagađujućih materija u životnoj sredini

Voda je jedan od najvažnijih resursa. Podzemne vode se ubrajaju u 30% od ukupnih resursa slatke vode na zemlji, od čega se 97% slatkih voda koristi za ljudsku upotrebu. Kao što je već poznato, poljoprivreda igra jednu od ključnih uloga u zagađivanju podzemnih voda pesticidima koji se primenjuju za zaštitu useva od insekata, raznih štetočina, gljivica, korova. Procena je da količine pesticida koje se primenjuju premašuju 4,1 milion tona tokom proteklih nekoliko godina (*Pérez-Lucas et al., 2019*). Povećana proizvodnja pesticida dovela je do porasta produktivnosti u poljoprivredi, što je s jedne strane zadovoljilo potrebe za hranom rastuće populacije, a s druge strane dovelo do značajnog uticaja na životnu sredinu. U grupu pesticida spadaju insekticidi, fungicidi, herbicidi, rodenticidi, nematocidi, moluscidi, defolijanti i fumiganti. Glavne grupe pesticida koje su generalno u upotrebi dele se na organofosforne, organohlorne, piretroidne, neonicotinoidne i karabamatne pesticide. Transport i sudbina pesticida u životnoj sredini zavisi od različitih abiotičkih i biotičkih procesa u životnoj sredini kao što su ispiranje, isparavanje, difuzija, usvajanje od strane biljaka, a takođe i asimilacija od strane mikroorganizama. Usled primene velikih količina pesticida i njihovih krajnjih produkata degradacije prisutnih u životnoj sredini kao i fizičko-hemijskih karakteristika i samih uslova u životnoj sredini dolazi do ispoljavanja štetnih efekata, kao i do njihove bioakumulacije u živim organizmima. Klasifikacija pesticida prema SZO sprovedena je na osnovu njihovog potencijalnog rizika po zdravlje ljudi i uključuje sledeće klase: Ia-izuzetno opasna, Ib-visokoopasna, II-umereno opasna, III-malo opasna, i IV-klasa pesticida koji ne predstavljaju akutnu opasnost pri umerenoj upotrebi (*Özkara et al., 2016*). Pored degradacije, pesticidi se mogu imobilisati u zemljištu procesima sorpcije na glinu i organsku materiju. Njihova perzistentnost u zemljištu/sedimentu predstavlja jedan od glavnih izvora izloženosti i uzroka bioakumulacije i biomagnifikacije prilikom dospevanja u lanac ishrane. Sudbina pesticida u životnoj sredini zavisi od njihovih fizičko-hemijskih osobina koje utiču na njihovu mobilnost i perzistentnost (*Malla et al., 2021; Sharma et al., 2019a*).

Perzistentnost je definisana kao tendencija pesticida da ne menja svoje fizičko-hemijske i molekulske osobine nakon njihovog dospevanja u

određeni medijum u životnoj sredini. Njihovo vreme poluraspada ($t_{1/2}$) je definisano kao vreme koje je neophodno da bi došlo do degradacije polovine u odnosu na početnu koncentraciju. Sa aspekta zaštite životne sredine, perzistentni pesticidi su zapravo najnepoželjniji zbog njihove visoke toksičnosti i štetnog dejstva na zdravlje ljudi, kao i na ukupnu biotu. Stoga, od velike važnosti je poznavanje procesa degradacije pesticida kako bi se utvrdilo da li će doći do njihove akumulacije ili transporta u podzemne vode, kao i da li će perzistirati u određenim ekosistemima. Pored toga, dospevanjem pesticida u zemljište, oni mogu biti adsorbovani na komponente zemljišta (uglavnom na glinu i organsku materiju), potom degradirani od strane mikroorganizama i podsredstvom njihovih enzima prisutnih u životnoj sredini. Fizičko-hemijski podaci o adsorpciji, mobilnosti i degradaciji pesticida omogućuju predviđanje njihovog ponašanja u životnoj sredini (Gavrilescu, 2005; Malla et al., 2021; Sharma et al., 2019a).

Fotodegradacija podrazumeva degradaciju pesticida dejstvom pre svega sunčeve svetlosti, a na nju utiče intenzitet sunčevih zraka, osobine pesticida, mesto aplikacije i način primene.

Hemijska degradacija podrazumeva primenu abiotičkih faktora za proces degradacije pesticida i zavisi od nekoliko faktora kao što su temperatura, koeficijent adsorpcije, pH, vlaga i fizičko-hemijske osobine odabranih pesticida. Brzina hemijske degradacije u slojevima geosorbenata zasićenim vodom je generalno znatno sporija, nego na samoj površini i to zbog nedostatka kiseonika i niske temperature.

Biodegradacija podrazumeva prirodan proces u kojem učestvuju mikroorganizmi, i to pre svega bakterije i gljive, ali i biljke i životinje, kako bi se smanjila toksičnost zagađujućih materija na manje toksična i štetna jedinjenja. Stimulacija biološke razgradnje se smatra jednom od obećavajućih metoda i rešenja za degradaciju i transformaciju ovih jedinjenja. Ona se pretvaraju u manje toksične oblike i tako uklanjaju iz zagađene životne sredine. Transformacija pesticida u životnoj sredini dešava se prvenstveno posredstvom mikroorganizama. Među mikroorganizmima prisutnih u zemljištu/sedimentu gotovo uvek postoje oni koji imaju sposobnost biodegradacije pesticida u kontaminiranim sedimentima. Ova organska jedinjenja obezbeđuju izvor ugljenika (C), kao i donore elektrona za određene mikroorganizme u sedimentu. Transformacija ovih jedinjenja

pored enzimske aktivnosti mikroorganizama, zavisi i od uslova životne sredine (Paul et al., 2005; Megharaj et al., 2011). Primena enzima za transformaciju ili degradaciju kontaminanata od interesa može biti efikasna metoda za uklanjanje ovih kontaminanata sa kontaminiranog lokaliteta (Ortiz-Hernández et al., 2013). Određeni mikroorganizmi dobijaju energiju transformacijom, modifikacijom i korišćenjem toksičnih polutanata prisutnih u životnoj sredini. Mineralizacija je vrsta biodegradacije i ona predstavlja konverziju organske zagađujuće materije u neorganski oblik koji ne predstavlja rizik po životnu sredinu. Zagađujuća materija može stupiti u interakciju sa okolinom u kojoj se nalazi i time promeniti dostupnost organizmima koji imaju potencijal za njihovu biodegradaciju. U skladu sa tim, zagađujuća materija ima nisku biodostupnost ukoliko je čvrsto adsorbovana za organsku materiju zemljišta/sedimenta ili ako se adsorbuje pomoću agregata u zemljištu. Neophodni faktori za bioremedijaciju u životnoj sredini uključuju dostupnost hranljivih materija, optimalnu pH vrednost, dostupnost akceptora elektrona poput kiseonika i nitrata (Alori et al., 2022). Većina istraživanja u kojima su izvršene analize biotransformacije kombinovane sa karakterizacijom mikrobne zajednice (kao što su metagenomika i 16SrRNA profilisanje), pružile su uvid u to kako struktura mikrobne zajednice utiče na biotransformaciju određenih zagađujućih materija u životnoj sredini (Zumstein and Helblig, 2019).

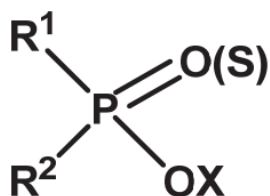
Određeni mikroorganizmi pokazali su se veoma pogodnim za biodegradaciju organskih zagađujućih materija. Stupajući u interakcije sa organskim jedinjenjima, mikroorganizmi biodegraderi razgrađuju odabrane supstance do njihovih krajnjih produkata. Širok spektar mikroorganizama koji su sposobni da vrše biodegradaciju jedinjenja prisutnih u životnoj sredini uključuju sledeće sojeve mikroorganizama: *Rhodococcus* koji degradira metametron, zatim *Flavobacterium* koji degradira hlorspirifos, *Pseudomonas putida* koji učestvuje u degradaciji etoprofosa, određene vrste algi, kao i gljiva *Penicillium corrylophyllum* koji degradira monoktoptofos (Bhadbhade et al., 2022). Mousa i saradnici (2021) ispitivali su uticaj soja *Bacillus megaterium* na organofosforni pesticid (glifosat) i utvrdili da ovaj soj pospešuje degradaciju ovog jedinjenja i koristi ga kao izvor energije, sumpora, ugljenika, azota i fosfora. Takođe, Kragulj Isakovski i saradnici (2020) su potvrdili efikasnost biodegradacije odabranih organofosfornih pesticida pomoću soja *Bacillus megaterium*.

2.2. Odabrane zagađujuće supstance

Struktura molekula zagađujućih supstanci predstavlja jedan od presudnih faktora koji određuje tip interakcije sa određenim komponentama životne sredine. Jedinjenja koja u svojoj strukturi sadrže funkcionalne grupe bogate kiseonikom, azotom i sumporom imaju tendenciju da povećaju hemijsku reaktivnost i rastvorljivost. Potom, jedinjenja koja u svojoj strukturi sadrže halogene poput fluora, hlora i broma čine jedinjenja slabije rastvorljivim u vodi, manje reaktivnim, ali stabilnijim i više isparljivim. Ako supstanca ima više hidrofilnih grupa, ona je polarnija i rastvorljivija u vodi, što svakako utiče na njen transport i ponašanje u životnoj sredini. Sudbina i transport supstanci zavisi od veličine i strukture molekula, prisustva različitih funkcionalnih grupa, pH vrednosti, jonske jačine i od uslova sredine, kao što su temperatura i pritisak (*Pereira et al., 2016; Martins et al., 2013*). Supstance rastvorljive u vodi, lako dospevaju u akvatične ekosisteme što utiče na kontaminaciju podzemnih voda, s tim da na transport supstanci značajno utiču sorpcioni procesi. Shodno tome, retardacija odnosno zadržavanje jedinjenja tokom transporta kroz sediment/zemljište uslovljena je adsorpcionim procesima i mikrobiologijom zemljišta/sedimenta što ima veliki uticaj na sudbinu i ponašanje u životnoj sredini (*Pereira et al., 2016*).

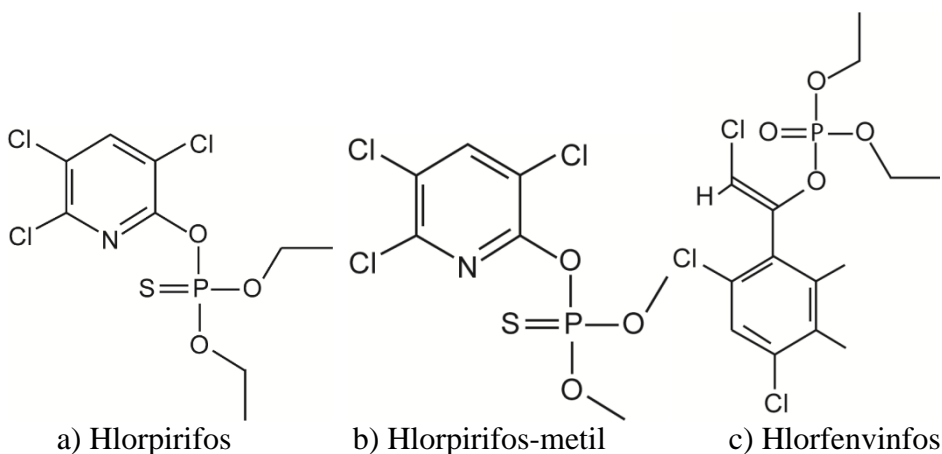
Organofosforni pesticidi (OPP). Fizičko-hemijske osobine OPP mogu odrediti njihovu sudbinu i ponašanje u različitim medijumima životne sredine, kao što su voda i sediment, pri čemu je među najznačajnijim koeficijent raspodele oktanol/voda (K_{OW}) (*Liu et al., 2019a*). OPP se koriste kao zamena za organohlorne pesticide, zato što se smatraju manje perzistentnim i manje toksičnim po živi svet i okolinu (*Liu et al., 2019*).

Organofosforna jedinjenja su u osnovi estri fosforne kiseline sa različitim sadržajem kiseonika, azota, ugljenika i sumpora. Sva organofosforna jedinjenja imaju atom fosfora u centru koji je dvostrukom vezom vezan za atom kiseonika ili sumpora (slika 1) (*Pundir et al., 2019*).



Slika 1. Osnovna strukturna formula organofosforinih pesticida
(Zacharia and Tano, 2011)

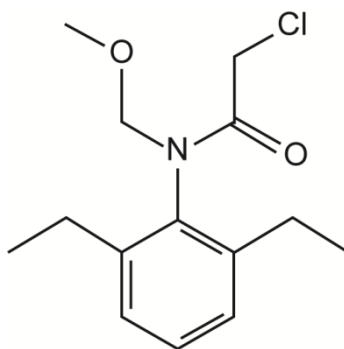
R^1 i R^2 su obično metil ili etil grupe, kiseonik u OX grupi može biti zamenjen sumporom u nekim jedinjenjima, dok X može biti različita funkcionalnih grupa u strukturi pesticida. Na slici 2 predstavljene su hemijske strukture tri odabrana organofosforina pesticida (hlorpirifos, hlorpirifos-metil i hlorfenvinfos) koja su ispitivana u ovoj doktorskoj disertaciji.



Slika 2. Hemijske strukture odabranih organofosforinih pesticida:
a) hlorpirifos, b) hlorpirifos-metil c) hlorfenvinfos
(modifikovano iz <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>)

Alahlor (Ala) (2-hloro-N-(metoksimetil)-N-(2,6-dietilfenil)-acetamid) spada u grupu hloracetanilid herbicida koji se uglavnom primenjuje za tretiranje jednogodišnjih biljaka kao što su kukuruz i soja. Pored toga, alahlor je detektovan u podzemnim vodama, dok je njegova upotreba u EU zabranjena još od 2006. godine (Oliveira et al., 2001; Mendes et al., 2017). Alahlor

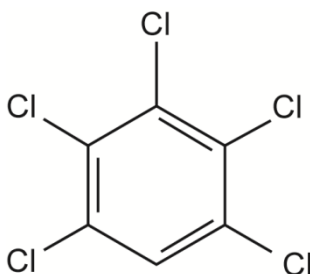
karakteriše niska perzistentnost u zemljištu, kao i umerena mobilnost u peskovitim zemljištima. Velika primena alahlora dovodi do zagađenja zemljišta, vode i utiče na vegetaciju. Ukoliko se primenjuje direktno na zemljište, alahlor može dospeti putem izluživanja do podzemnih voda. Usled visoke rastvorljivosti koja ga karakteriše, može biti prisutan i u vodi za piće (Ahmad, 2018). Takođe, poznato je da je alahlor kancerogena i toksična supstanca za ljude, ima tendenciju da se brzo biološki razgradi u zemljištu dejstvom mikroorganizama, dok se pored dejstva mikroba može degradirati i hemijskom degradacijom i fotolizom. Parametri temperatura, pritisak i pH vrednost kao i tip zemljišta utiču na njegovo vreme poluraspada. Ugljenični materijali se mogu primeniti u cilju remedijacije zemljišta kontaminiranih pesticidima, a njegova efikasnost stabilizacije isključivo zavisi od sadržaja ugljenika i specifične površine ugljeničnog materijala (Ahmad, 2018; Afolabi et al., 2016; Tao et al., 2015; Dehghani et al., 2013). Na slici 3 predstavljena je hemijska struktura alahlora.



Slika 3. Hemijska struktura alahlora
(modifikovano iz <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>)

Pentahlorbenzen (PeCB) spada u grupu hlorovanih benzena koji se koristi za proizvodnju pentahlor-nitrobenzen pesticida, kao i u mnogim smešama hlorovanih benzena u cilju smanjenja viskoziteta dielektričnih tečnosti. Generalno, reaktivnost hlorovanih benzena smanjuje se sa porastom broja atoma hlora u benzenovom prstenu. Takođe, spadaju u izrazito toksična jedinjenja po ljude i životnu sredinu, a njihova toksičnost raste sa porastom broja atoma hlora u benzenovom prstenu. Ova jedinjenja predstavljaju velik rizik po životnu sredinu kao posledica visoke perzistentnosti i toksičnosti po živi svet i okolinu. Generalno, mogu biti rastvarači, herbicidi, insekticidi,

fungicidi, zatim kao intermedijeri u proizvodnji boja i farmaceutika. Pored toga, mogu dospeti u životnu sredinu kao proizvodi biodegradacije hlorovanih jedinjenja. Prisustvo pentahlorbenzena u sedimentu, posledica je transporta i afiniteta ovog jedinjenja da se sorbuje na čvrstu fazu (*Brahushi et al., 2013; Lee et al., 2005*). Izvori PeCB u životnoj sredini obuhvataju različite procese sagorevanja i industrijske procese. PeCB je naveden u Aneksu A i C Stokholmske konvencije iz 2019. godine i Arhuske konvencije iz 1998. godine (*ECE/EB.AIR/104; UNEP, 2019; Jevrosimov et al., 2021; Halse et al., 2015*). Hlorovani benzeni su hidrofobna organska jedinjenja koja su široko rasprostranjena u zemljištu/sedimentu koji se nalaze u blizini rečnog sedimenta (*Djohan et al., 2017*). Na slici 4 predstavljena je hemijska struktura pentahlorbenzena.

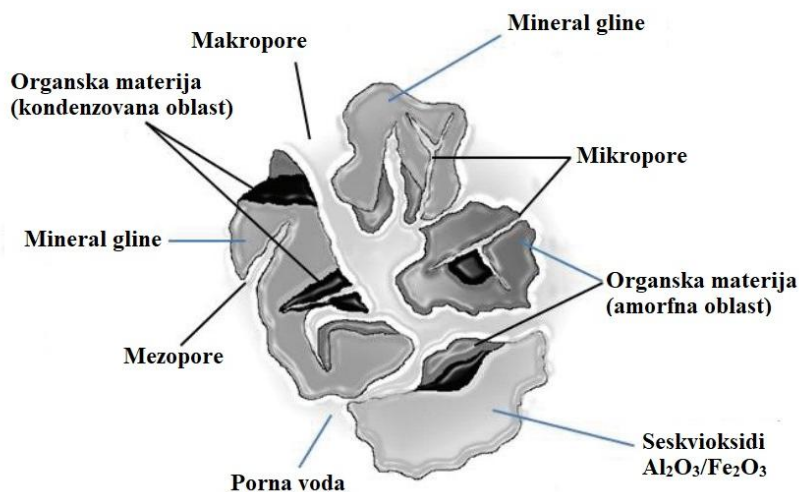


Slika 4. Hemijska struktura pentahlorbenzena
(modifikovano iz <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>)

2.2.1. Geosorbenti i njihove karakteristike

Geosorbenti, odnosno prirodni sorbenti su heterogene čvrste materije u koje spadaju zemljište, materijal akvifera, suspendovane čestice ili sediment (*Worch, 2012*). U sastav geosorbenta ulaze različiti minerali i prirodne organske materije koje utiču na formiranje mikro i makro agregata. Makropore, mezopore i mikropore utiču takođe i na advektivni i difuzioni transport zagađujućih materija. Tokom transporta kroz geosorbente, zagađujuće materije stižu do sorpcionih mesta na površini materijala. Pore geosorbenta povećavaju površinu koja je dostupna za sorpciju. Tako na primer, za hidrofobne pesticide organska materija geosorbenta predstavlja pogodno okruženje za njihovu sorpciju. Pored toga, kada sadržaj organskog ugljenika prisutnog u geosorbentu postane nizak (<0,1 %) druge reaktivne vrste mogu uticati na sorpciju pesticida (*Wauchope et al., 2002; Ehlers and Loibner, 2006; Kah and Brown, 2006*). Mineralni sastav geosorbenta kao što

su gline, seskvioksidi (hidroksidi i oksihidroksidi aluminijuma i gvožđa) značajno doprinose sorpciji pesticida (Luthy et al., 1997; Wauchope et al., 2002; Ehlers and Loibner, 2006; Kah and Brown, 2006). Stoga, sorpcioni kapacitet geosorbenata može zavisiti od sadržaja minerala gline, sadržaja Fe i Al oksida i naravno od sadržaja organske materije (Gagné et al., 2011). Na slici 5 dat je šematski prikaz čestice geosorbenta sa organskom i neorganskom frakcijom i sadržajem pora.



Slika 5. Šematski prikaz čestice geosorbenta sa organskom i neorganskom frakcijom i sadržajem pora (modifikovano iz Gagné et al., 2011)

2.2.1.1. Molekulske interakcije između geosorbenata i organskih zagađujućih materija

Interakcije koje se odvijaju između zagađujućih materija i reaktivne površine geosorbenata, kao što je napred napomenuto, generalno zavise od sadržaja organske i neorganske frakcije, kao i fizičko-hemijskih osobina supstanci. Ove interakcije se mogu podeliti u tri grupe i to: fizičke, hemijske i elektrostatičke koje dalje uslovljavaju i različite tipove sorpcija. Uopšteno,

interakcije koje se javljaju između organskih molekula i adsorbenata mogu biti nespecifične i specifične.

Nespecifične interakcije se javljaju između bilo koja dva molekula, bez obzira na njihovu hemijsku strukturu. Tu spadaju van der Waals-ove veze koje se ostvaruju preko sila koje se nazivaju van der Waals-ove sile, koje deluju isključivo između molekula. To su veoma slabe veze koje deluju na kratkim rastojanjima i ostvaruju se bez preklapanja orbitala ili razmene elektrona. Postoje četiri tipa van der Waals-ovih sila (*Dorđević and Dražić, 1994*):

Londonove disperzione sile, javljaju se između svih molekula, čak i kod onih koji su nepolarni tj. nemaju trajni dipol. To su veoma slabe interakcije koje se uspostavljaju kao posledica nejednake raspodele elektrona u susednim molekulima. Ovu pojavu je objasnio London. Naime usled stalnog kretanja orbitalnih elektrona u atomu može se desiti da u bilo kom atomu u molekulu dođe do nepodudarnosti centra pozitivnog i negativnog naelektrisanja, tj. da nastane dipol. Kako elektroni brzo osciluju tako će se brzo i menjati pravac nastalog dipolnog momenta i neće postojati određeni pravac za razdvajanje naelektrisanja, pa će ukupan dipolni momenat ostati jednak nuli. Međutim, nastali dipolni momenat u jednom atomu može indukovati dipolni momenat u drugom atomu, pa na taj način dolazi do njihovog međudejstva. Važan pojam kod ovog tipa interakcija je polarizabilnost tj. sposobnost da se elektronski oblak molekula ili atoma deformiše. Što se elektronski oblak lakše deformiše molekul je polarizabilniji i Londonove sile su jače. Što je molekul veći to je i polarizabilniji.

Dipol-indukovani dipol, javlja se kada se u istom sistemu nađu jedni pored drugoga polarni i nepolarni molekuli. Molekul koji poseduje stalni dipolni momenat (polarni molekul), može izazvati neravnomernu raspodelu elektrona, odnosno indukovati dipol u drugom molekulu. Do pojave indukovanog dipola dolazi tako što permanentni dipol svojim električnim poljem pomeri elektronski oblak nepolarnog molekula, koji iščezava kada prestane dejstvo električnog polja. Jačina nastale međumolekulske interakcije je proporcionalna proizvodu dipolnog momenta prvog molekula i polarizabilnosti drugog molekula.

Dipol-dipol interakcije, javljaju se između dva polarna molekula, odnosno dva molekula koja poseduju stalni dipolni momenat, što za posledicu ima orijentaciju molekula tako da su im dipoli okrenuti jedan prema drugome. Ovakva orijentacija ima za posledicu elektrostatičko privlačenje. Jačina ovih interakcija zavisi od dipolnih momenata pojedinačnih molekula i orijentacije molekula koji interaguju.

Četvrta vrsta sila koja se javljaju između molekula su odbojne sile, do kojih dolazi kada se molekuli približavaju i kada dođe do međusobnog odbijanja elektronskih oblaka, odnosno popunjenih molekulskih orbitala. Ove sile drže molekule na ravnotežnom rastojanju.

Fizička sorpcija uslovljena je slabim van der Waals-ovim interakcijama, dok hemisorpcija vodi formiranju vodoničnih i kovalentnih veza. Elektrostatičke interakcije uključuju npr. jon-dipol interakcije. Kada su supstanca i receptor sličnog stereo oblika onda se omogućava bolje približavanje molekula koje se pojačava delovanjem van der Waals-ovih sila. Van der Waals-ove sile koje se dešavaju između molekula sorbata i geosorbenta, su slabe i uključuju dipol-dipol ili dipol-indukovani dipol interakcije. Ove sile su naročito karakteristične za mehanizam adsorpcije nejonizovanih vrsta na geosorbentima, kao što su pesticidi, s obzirom da velika većina pesticida ima generalno nepolarni hidrofobni karakter koji može lako da se polarizuje (*Kah and Brown, 2007*).

Hidrofobne interakcije su nespecifične interakcije koje se odnose na nepolarne ili hidrofobne molekule koje teže spontanoj agregaciji kako bi se postigla najveća stabilnost smanjenjem površine kontakta sa polarnom fazom npr. vodom. Hidrofobne interakcije u velikoj meri određuju ponašanje aromatičnih jedinjenja bez polarnih funkcionalnih grupa. Hidrofobni efekti kombinuju entropijsku silu, koja usmerava hidrofobna organska jedinjenja iz vodenog rastvora, a koje proizilaze iz van der Waals-ovih sila. Prvi korak je homogena raspodela u hidrofobne domene. U mineralnoj fazi ove domene obezbeđuje neutralna površina i hidrofobne makro-, mezo-, mikro-, nanopore. U blizini kontakta sa hidrofobnim regionima aromatična jedinjenja su stabilizovana van der Waals-ovim interakcijama. Tako na primer za geosorbente koji sadrže visoke koncentracije organskog ugljenika, prirodne organske materije deluje kao hidrofobni sorbent i raspodeljuju aromatične strukture u ovu organsku fazu. Raspodela u organskoj fazi povećava se

linearno sa povećanjem K_{OW} vrednosti i smanjenjem rastvorljivost u vodi, S_w (Keiluweit and Kleber, 2009). Visoke K_{OW} vrednosti aromatičnih jedinjenja proizilaze iz molekulskih osobina, kao što su mali dipolni momenat (tj. nizak polaritet), kao i visoka polarizabilnosti i simetrija molekula.

Dakle, same hidrofobne interakcije ne mogu u potpunosti objasniti interakcije između organskih molekula i geosorbentata. Drugi mehanizmi kao što su π - π interakcije (između π sistema površine sorbenta i organskih molekula sa C=C dvostrukim vezama ili benzenovim prstenovima), vodonične veze (interakcija funkcionalnih grupa na površini sorbenta), i elektrostatičke interakcije (usled naelektrisne površine sorbenta) se moraju uzeti u obzir. Različiti mehanizmi sorpcije u različitim uslovima životne sredine imaju različit doprinos u ukupnoj sorpciji pa je tako od velikog značaja razumevanje pojedinačnih mehanizama kako bi se predvidela sorpcija različitih organskih molekula na geosorbentima.

Pesticidi mogu predstavljati hidrofobne molekule koji stupaju u interakcije sa organskom frakcijom geosorbenta, a visok afinitet sorpcije ovih supstanci može se objasniti hidrofobnim interakcijama. Hidrofobne interakcije predstavljaju glavni mehanizam vezivanja nepolarnih pesticida putem formiranja aktivnih mesta na geosorbentu (Kah and Brown, 2007). Aktivna mesta na geosorbentima formiraju alifatični ugljeni lanci, lipidi i aromatične strukture koje ulaze u sastav huminskih supstanci, a koje čine organsku materiju. Mera hidrofobnosti (lipofilnosti) jedinjenja od interesa je koeficijent raspodele oktanol-voda (K_{OW}) (1) koji predstavlja odnos ukupne koncentracije sorbata (C_0) u organskoj i koncentracije u stanju ravnoteže (C_w) u vodenoj fazi (Toul et al., 2003):

$$K_{OW} = \frac{C_0}{C_w} \quad (1)$$

Nespecifične, hidrofobne interakcije u velikoj meri određuju ponašanje organskih jedinjenja bez polarnih funkcionalnih grupa, pri čemu je jačina nastale veze veoma mala (Mader et al., 1997). Za razliku od njih specifične interakcije javljaju se kada organski molekuli imaju supstituisanu neku polarnu funkcionalnu grupu, a nastale veze imaju veću energiju (Keiluweit and Kleber, 2009).

Specifične interakcije, zavise od hemijske strukture molekula, i javljaju se između dva molekula, od kojih jedan poseduje grupe bogate elektronima, a drugi grupe siromašne elektronima. Možemo da ih podelimo na elektron donor-akceptor (EDA) i vodonik donor-akceptor (HDA) interakcije. EDA interakcije mogu se posmatrati kao polarne interakcije, koje su moguće samo ukoliko molekuli sadrže neku elektron-donorsku i elektron-akceptorsku grupu, koje će se međusobno privlačiti. Ove interakcije obuhvataju polarne interakcije kao što je na primer vodonična veza, kao i formiranje unutrašnjih ili spoljašnjih kompleksa.

EDA interakcije, aromatični organski molekuli imaju, pasivnu, entropijsku ulogu u adsorpciji koja se objašnjava postojanjem tzv. elektron donatorsko-akceptorskim interakcijama (ili "molekulski" kompleksi). EDA interakcije se zasnivaju na privlačnim silama između elektron bogatih (donor) i elektron-siromašnih (akceptor) regiona. U ovom slučaju, elektron bogati aromatični π -sistemi deluju kao π -donori, dok elektron-deficitarni π -sistemi kao π -akceptori (*Keilueit and Kleber, 2009*). Ukupan, kvantitativni opis π - π -EDA interakcija dobijen je razmatranjem osnovnih, međumolekularnih interakcija kao što su elektrostatičke, razmena naelektrisanja, disperzivne i hidrofobne (*Müller-Dethlefs and Hobza, 2000*).

Vodonična veza se javlja između molekula kod kojih je vodonikov atom kovalentno vezan za atom velike elektronegativnosti (imeđu molekula HF, H₂O, NH₃). Element veće elektronegativnosti privlači ka sebi zajednički elektronski par kovalentne veze što dovodi do pojave parcijalno negativnog naelektrisanja (δ^-) na tom elementu i pojave parcijalno pozitivnog naelektrisanja na vodoniku (δ^+). Kada se ovako nagrađeni polarizovani molekuli međusobno približe, dolazi do elektrostatičkog privlačenja između parcijalno pozitivnog kraja jednog molekula i parcijalno negativnog kraja drugog molekula (*Gagné et al., 2011; Worch et al., 2012*).

2.3. Ugljenični adsorbenti

Od ugljeničnih materijala dobijenih od otpadne biomase, biougalj i hidročađ se najviše koriste u tehnologijama zaštite životne sredine. Ovi materijali se razlikuju po procesu proizvodnje, mehanizmima reakcije i njihovim osobinama. Proizvodnja biouglja obuhvata konvencionalne termohemijske metode koje uključuju pirolizu, torefikaciju, brzu karbonizaciju i gasifikaciju

suve biomase, dok proizvodnja hidročadi podrazumeva primenu hidrotermalne karbonizacije odabrane biomase. U ovim procesima, sušenje biomase je neophodno pre samog procesa proizvodnje ugljeničnih materijala (Sharma et al., 2019b; Endler et al., 2020; Hrablay and Jelemenský, 2014).

Uslovi rada ova dva procesa (piroliza i hidrotermalna karbonizacija) sa različitim tipovima sirovina rezultuju proizvodnjom ugljeničnih materijala sa različitim fizičko-hemijskim osobinama (Kambo and Dutta, 2015; Kumar et al., 2020). Razlike u fizičko-hemijskim osobinama pomenutih materijala su od velike važnosti za primenu u tretmanu voda i otpadnih voda, kao dodatak zemljištu, u prečišćavanju vazduha, pripreme kompozitnih materijala za fotokatalitičke reakcije, katalizator za različite hemikalije i skladištenje energije (Azzaz et al., 2020; Parra-Marfil et al., 2020; Mau et al., 2020; Yu et al., 2019; Zhang et al., 2021). Biomasa koja se koristi za proizvodnju biougljeva i hidročadi sastoji se od celuloze, hemiceluloze i lignina.

Biouglj je čvrst, heterogen materijal bogat ugljenikom koji se proizvodi od biomase procesom spore pirolize u uslovima bez kiseonika (Jafri et al., 2018; Taskin et al., 2019). Biougljevi proizvedeni na nižim temperaturama (<600°C) imaju veliki broj polarnih funkcionalnih grupa koje su od izuzetnog značaja u sorpciji polarnih jedinjenja, a biougljevi proizvedeni na višim temperaturama pirolize (>600°C) imaju znatno veće specifične površine, veličinu pora i stoga su dosta efikasniji u sorpciji polarnih jedinjenja u poređenju sa biougljevima proizvedenim na temperaturama (<600°C). Primena biougljeva u zemljištu doprinosi imobilizaciji organskih i neorganskih zagađujućih materija, kao i različitih vrsta patogena, i to usled prisustva velikog broja mikro- i mezo- pora, površine bogate funkcionalnim grupama kao što su hidrosilna, fenolna i karbonilna grupa), velike specifične površine (SSA) i visokog kapaciteta izmene katjona (CEC).

Uslovi procesa pirolize i odabrana sirovina ključni su za dobijanje biougljeva (Liu et al., 2021b). Sirovine koje se koriste za proizvodnju biougljeva su različiti biomaterijali kao što su ostaci različitih useva, otpad od agro-prerade, komunalni čvrsti otpad, mulj i životinjski otpad. Dodatak biougljeva u zemljište takođe može smanjiti mobilnost, transport i biodostupnost pesticida. Dodatno, ovo može stimulisati mikroorganizme prisutne u zemljištu i istovremeno povećati degradaciju pesticida, povećati kapacitet zadržavanja vode, a takođe i poboljšati plodnost zemljišta (Gwenzi et al.,

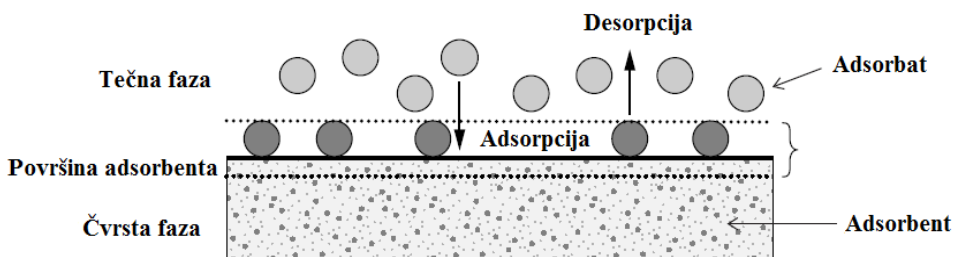
2017; Ogura et al., 2021). U skladu sa navedenim, biouglj ima široku primenu kao adsorbent za uklanjanje velikog broja zagađujućih materija iz životne sredine. Fizičke i hemijske osobine biougljeva su glavni faktori koji utiču na proces adsorpcije. Proces proizvodnje biouglja uključuje karbonizaciju i aktivaciju. Procesom hemijske aktivacije doprinosi se obogaćivanju površine biouglja velikim brojem funkcionalnih grupa koje su značajne za adsorpciju kontaminanata u životnoj sredini (Suo et al., 2019).

Hidročad je proizvod nastao procesom hidrotermalne karbonizacije (HTC) biomase. Suva biomasa se meša sa vodom ili ukoliko poseduje visok sadržaj vlage prolazi kroz niz reakcija, kao što su hidroliza, dehidratacija, dekarboksilacija i dimetilacija, do nastanka krajnjeg čvrstog materijala na bazi ugljenika–hidročadi. Proces hidrotermalne karbonizacije ima veliku prednost u tome što ne zahteva prethodni tretman biomase kao što je dehidracija i stoga se smatra efikasnom metodom. Izvodi se na temperaturama između 180–260 °C i autogenom pritisku (do 30 MPa). Takođe, širok spektar otpada se koristi kao sirovina za HTC tehnologiju, pri čemu tu biomasu karakteriše visok sadržaj vlage (Wang et al., 2022; Pauline and Joseph, 2020; Fang et al., 2018; Fernandez-Sanroman et al., 2021; Xu et al., 2022; Amalina et al., 2022). Uvođenje funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik, kao što su hidroksilna i karboksilna grupa, odvija se tokom HTC procesa na samoj površini materijala (Zhang et al., 2021). U suštini, veliki broj sirovina zapravo čini lignocelulozna biomasa, čiji sastav komponenti kao što celuloza, hemiceluloza i lignin varira, odakle upravo i potiču razlike u dobijenim hidročadima (Ighalo et al., 2022). Glavni elementi koji ulaze u sastav funkcionalnih grupa hidročadi su ugljenik (C), vodonik (H), kiseonik (O) i sumpor (S). Falco i saradnici (2011) uočili su da na temperaturama do 200°C ne dolazi do razaranja kristalne celuloze, a razlog za to je visok sadržaj lignina u odabranoj biomasi. Dodatno, kako i biougljevi, tako i hidročadi se koriste kao dodaci u zemljištu i kao efikasni adsorbenti za stabilizaciju zagađujućih materija iz zagađenih lokaliteta.

2.3.1. Adsorpcija i kinetički modeli za opisivanje adsorpcionog procesa

U tretmanu voda, adsorpcija predstavlja efikasan proces uklanjanja velikog broja rastvorenih materija. Dolazi do uklanjanja molekula ili jona posredstvom adsorpcije na čvrstim površinama iz vodenog rastvora. Čvrste

površine karakterišu aktivna mesta koja su bogata energijom i koje mogu da stupe u interakciju sa rastvorenim materijama iz tečne faze. Karakteristično, aktivna mesta imaju različite energije, odnosno površina se smatra energetski heterogenom. Čvrst materijal na kojem se vrši adsorpcija naziva se adsorbent, dok supstanca koja se adsorbuje na čvrstu površinu se naziva adsorbat. Ukoliko dođe do promena uslova sredine kao što su temperatura, koncentracija i pH vrednost adsorbat može biti oslobođen u tečnu fazu, a ovaj proces se naziva desorpcijom. Ukoliko se proces adsorpcije odigrava dejstvom Londonovih ili van der Waals-ovih sila između adsorbenta i adsorbata, ovaj proces se naziva fizička adsorpcija. Ako su u pitanju hemijske reakcije vezivanja adsorbata za adsorbent, onda se ovaj proces naziva hemisorpcija (Worch, 2012; Chiou, 2003). Na slici 6 prikazan je proces adsorpcije.



Slika 6. Proces adsorpcije (modifikovano iz Worch, 2012)

Ispitivanje adsorpcione kinetike je od velikog značaja, s obzirom da se dobijaju informacije o vremenu koje je neophodno da se uspostavi adsorpciono-desorpciona ravnoteža, kao i informacije o mehanizmu adsorpcionog procesa. 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 (Ho and McKay, 1998).

2.3.1.1. Model pseudo-prvog reda

Model pseudo-prvog reda je prvi predložio Lagergen 1898. godine i on opisuje brzinu procesa adsorpcije. Diferencijalni oblik modela pseudo-prvog reda opisan je sledećom jednačinom (2) (Wang and Guo, 2020; Suo et al., 2019; Revellame et al., 2020):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Integraljenjem ove jednačine pri uslovima $q_0=0$, dobija se sledeći oblik jednačine (3):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

Linearizovani oblik pseudo-prvog reda je predstavljen sledećom jednačinom (4):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

Linearizovani oblik jednačine (4) koristi se za fitovanje kinetičkih podataka, a dodatno i za izračunavanje parametara konstantne pseudo-prvog reda $k_1(\text{min}^{-1})$, gde q_e i q_t predstavljaju mase ispitivanog adsorbata koje su adsorbovane po jedinici mase adsorbenta, i to u ravnotežnim uslovima i određenom vremenu kontakta između adsorbenta i adsorbata, izraženim kao t ($\mu\text{g/g}$). Ovaj model predstavljen je na grafiku kao zavisnost $\ln(q_e - q_t)$ od t . Kako bi se eksperimentalni podaci mogli uvrstiti u jednačinu (4) neophodno je poznavati vrednost q_e . Precizno određivanje vrednosti q_e veoma je kompleksan zadatak, s obzirom da u mnogim sorbent-sorbata interakcijama, proces hemisorpcije nakon kratkog vremenskog perioda postaje veoma spor, što u velikoj meri otežava određivanje ravnotežnog stanja. U takvim slučajevima, koriste se aproksimativne vrednosti q_e , čime se unosi određeni stepen nesigurnosti. Naime, moguće je da količina sorbata, koja je sorbovana nakon dugog vremenskog perioda (što se često smatra ekvivalentnom ravnotežnom stanju) bude i dalje znatno manja od količine koja odgovara realnom ravnotežnom stanju posmatranog sistema. Kada se prilikom razmatranja vrednosti k_1 uzima u obzir uticaj pH vrednosti i temperature, procenu brzine sorpcije nije moguće sprovesti samo na osnovu podataka vezanih za stanje ravnoteže (Plazinski et al., 2009).

Pravi test provere validnosti jednačine (4) proizilazi iz poređenja eksperimentalno određenih vrednosti q_e i onih dobijenih iz funkcije linearne zavisnosti $\ln(q_e - q_t)$ i t . Ukoliko ovaj test pokaže da jednačina (4) nije validna (neslaganje eksperimentalno i teorijski određenih rezultata), kinetički modeli višeg reda treba da budu testirani u odnosu na eksperimentalno dobijene rezultate. Kada Lagergren-ova jednačina ne opisuje dobro eksperimentalne podatke, jasno je da se sorpcioni proces odigrava prema mnogo složenijem mehanizmu od onoga koji ovaj jednostavni model opisuje (Ho and McKay, 1998).

2.3.1.2. Model pseudo-drugog reda

Model pseudo-drugog reda koristi se za opisivanje eksperimentalnih podataka, kao i za izračunavanje konstanti brzine adsorpcionog procesa. Dati model predstavljen je sledećom matematičkom jednačinom (5) (Wang and Guo, 2020):

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

gde q_e i q_t predstavljaju kapacitete sorpcije u stanju ravnoteže i u određenom vremenu t , odnosno ($\mu\text{g/g}$) i gde k ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) predstavlja konstantu brzine pseudo – drugog reda adsorpcionog procesa.

Integraljen oblik jednačine (5) predstavljen je na sledeći način (jednačina 6):

$$q_{t= \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}} \quad (6)$$

Kako bi se izračunali parametri modela, koristi se linearizovani oblik (jednačina 7):

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

2.4. Modeli za opisivanje adsorpcije

Za opisivanje adsorpcije organskih jedinjenja na različitim geosobentima u literaturi su korišćeni brojni nelinearni modeli: Freundlich-ova izoterma (Ayawei et al. 2017; Králik, 2014), Langmuir-ova izoterma (Ayawei et al.,

2017), BET (*Pavan and Barron., 2022*), Polany-Manes (*Fuller et al., 2007*) model.

Adsorpcione 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 (mg/L) (jednačina 8):

$$q_e = f(c_e) \quad (8)$$

Pojam izoterma se koristi da bi se označilo da pomenuta zavisnost važi samo pri konstantnoj temperaturi. Dodatno, zavisnost se može primeniti samo ako su ispunjena dva dodatna uslova: (1) uspostavljanje adsorpcione ravnoteže za dati sistem adsorbent/adsorbat i (2) konstantnost svih ostalih fizičko-hemijskih parametara sredine (na primer pH). Adsorpcione izoterme se konstruišu na osnovu podataka dobijenih iz određenog sistema adsorbent/adsorbat u stanju ravnoteže.

Prilikom istraživanja, adsorpcija hidrofobnih organskih jedinjenja na sedimentima/zemljištima se opisivala **modelom ravnotežne raspodele** u kojem koeficijent proporcionalnosti predstavlja koeficijent raspodele u sistemu sediment-voda, K_d (L/kg) (*Weber et al., 1999, Boithias et al., 2014 Sigmund et al., 2022*). Koeficijent raspodele predstavlja ukupnu meru vezivanja jedinjenja za sediment i predstavlja odnos koncentracije jedinjenja vezanog za čvrstu fazu sedimenta i njegove koncentracije u vodi u stanju ravnoteže (9):

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (9)$$

gde su:

q_e – masa jedinjenja sorbovana po jedinici mase sorbenta ($\mu\text{g/g}$) i c_e – ravnotežna koncentracija jedinjenja u vodi (mg/L).

Za opisivanje adsorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja na ugljeniĉnim adsorbentima najĉeŝće se koristi empirijska jednaĉina koja se naziva **Freundlich-ova adsorpciona izoterma (10):**

$$q_e = K_F c_e^n \quad (10)$$

gde su:

K_F – Freundlich-ova konstanta ili faktor kapaciteta (jedinice za K_F zavise od jedinica u kojima se izraŝavaju q_e i c_e , na primer $(\mu\text{g/g})/(\text{mg/L})^n$); n – Freundlich-ov eksponent.

Freundlich-ov eksponent n ukazuje na energetska heterogenost povrŝine, odnosno na razliĉitost slobodnih energija za sorpciju organskog jedinjenja na razliĉitim komponentama heterogenog sorbenta.

Razlikuju se tri sluĉaja:

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

Freundlich-ova adsorpciona izoterma se koristi kada povrŝina adsorbenta nije energetska homogena, pa toplota sorpcije zavisi od stepena pokrivenosti povrŝine sorbenta sorbatom. Konstante u Freundlich-ovoj adsorpcionoj izotermi (K_F i n) se mogu odrediti direktnom nelinearnom regresijom eksperimentalnih podataka prema jednaĉini (10) ili linearnom regresijom koriŝćenjem linearizovanog oblika (11) (*Rajahmundry et al., 2021*):

$$\log q_e = n \log c_e + \log K_F \quad (11)$$

Iz odseĉka dobijene prave raĉuna se K_F , a nagib predstavlja konstantu n .

Ako se adsorpcija datog jedinjenja opisuje Freundlich-ovom izotermom (ako je n znaĉajno razliĉit od 1), vrednost K_d se moŝe primeniti samo za datu koncentraciju organskog jedinjenja. Ako se iz jednaĉine (9) izrazi q_e i uvrsti

u izraz za Freundlich-ovu adsorpcionu izotermu (10), dobijamo izraz zavisnosti K_d od ravnotežne koncentracije sorbata, c_e (12):

$$K_d = K_F \cdot c_e^{n-1} \quad (12)$$

U praksi se obično pretpostavlja da K_d ima konstantnu vrednost u određenom opsegu koncentracija sorbata (13):

$$\frac{dK_d}{K_d} = (n-1) \frac{dc_e}{c_e} \quad (13)$$

Ova pretpostavka je tačna ako:

1. se ukupni proces opisuje linearnom izotermom ($n = 1$, pa je $n-1=0$)
2. je koncentracioni opseg uzan, tj. ako je dc_e/c_e dovoljno malo, pa su i promene K_d (dK_d/K_d) male.

2.5. Transport supstanci kroz materijal akvifera

Jedan od primera transporta zagađujućih materija kroz porozni medijum, a koji se odigrava u zasićenim uslovima je proces obalske filtracije. Ovo je složen proces u kojem je fizička filtracija samo jedan od elemenata koji igra ulogu u uklanjanju rastvorenih materija. Ovi procesi se generalno mogu podeliti u sledeće četiri grupe (*Dalmacija et al., 2018; Agbaba et al., 2015*):

1. **Hidrodinamički procesi** (konvencioni – disperzivni transport, mešanje i razblaženje);
2. **Mehanički procesi** (prirodna filtracija);
3. **Mikrobiološke transformacije** (biodegradacija mikroorganizmima);
4. **Fizičko – hemijski i hemijski procesi** (sorpcija, precipitacija, flokulacija, koagulacija i redoks procesi).

Hidrodinamički procesi čine konvenciono – disperzivni transport, mešanje i razblaženje. Akvifer se ponaša kao zona prirodnog filtera pri čemu sprečava

prodor prirodnih i antropogenih zagađujućih materija. Smanjenje koncentracije zagađenja postiže se procesom razblaženja kada se filtrirana rečna voda meša sa podzemnom vodom. Zaštita kvaliteta podzemnih voda mora se osigurati uspostavljanjem zaštitnih zona i ograničenjem poljoprivrednih i industrijskih aktivnosti koje se nalaze u blizini. Mora se napomenuti da u slučaju izuzetno zagađenih podzemnih voda, kao što su vode bogate nitratima od poljoprivrednog zemljišta, mešanje podzemnih voda ima negativan uticaj na krajnji kvalitet vode koja nastaje obalskom filtracijom.

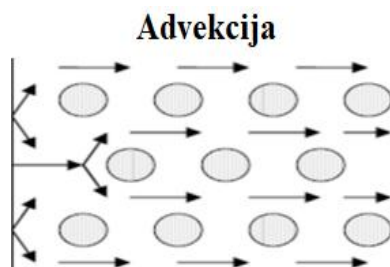
Najvažniji faktori sa mehaničkog aspekta koji utiču na kvalitet vode su karakteristike filterskog sloja (peska, šljunka) koji je odgovoran za uklanjanje algi, mikroorganizama putem prirodnih procesa. Ovi mehanički procesi su posebno značajni ispod prvih nekoliko metara zone filtriranja. Ograničenje mehaničke filtracije može biti parcijalno ili potpuno začepljenje filterske zone (*Tričković et al., 2018*).

Mikrobiološki procesi (biodegradacioni procesi) u sloju akvifera uglavnom zavise od taksonomskog sastava mikroorganizama koji postoje u datom sloju. Ovi mikroorganizmi formiraju slojeve biofilma na čvrstoj površini filtracione zone. Metabolički putevi ovih mikroorganizama određuju konačni kvalitet proizvedene vode. Mikroorganizmi igraju odlučujuću ulogu u uklanjanju rastvorenih organskih polutanata, nitrata, nitrita, amonijaka, fosfata i drugih zagađujućih materija, naročito u početnom sloju aluvijalnog nanosa gde dodatno doprinose poboljšanju kvaliteta vode (*Agbaba et al., 2015*).

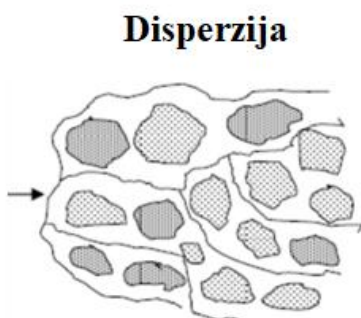
Fizičko – hemijski i hemijski procesi su povezani sa sorpcijom, precipitacijom, flokulacijom, koagulacijom i redoks reakcijama. Ovi procesi kontrolišu uklanjanje suspendovanih materija preko poroznih medijuma koji će uticati na sudbinu metala i drugih neorganskih polutanata. Neke od rastvorenih materija će se istaložiti (precipitirati) i/ili adsorbovati na čvrstoj fazi što zavisi od pH vrednosti i redoks uslova. Uklanjanje organskih i neorganskih polutanata prisutnih u površinskim vodama (organski i neorganski polutanti), kao i mikrobioloških agenasa predstavljaju rezultat ovih procesa. Sorpcija je bez sumnje najznačajniji proces prečišćavanja tokom procesa obalske filtracije koji doprinosi uklanjanju prvenstveno rastvorenih komponenti i koloida. Prirodni sorbenti (geosorbenti) koji su

relevantni za proces obalske filtracije, naročito materijal akvifera, sediment i zemljište, kompleksnog su sastava, pa su moguće interakcije sa rastvorenim organskim i neorganskim materijama kompleksne. Za aktivnu adsorpciju, ipak najznačajnije su elektrostatičke interakcije i van der Waals-ove sile. U principu, moguće je razlikovati sledeće mehanizme: 1) interakcije neorganskih jona sa mineralnim površinama (putem uspostavljanja elektrostatičkih interakcija i jonske izmene) ili sa čvrstom organskom materijom (putem formiranja kompleksa), interakcija organskih rastvorenih materija sa čvrstom organskom materijom i mineralnim površinama (hidrofobne interakcije, van der Waals-ove sile, vodonična veza) (Tričković *et al.*, 2018).

Procesi uključeni u transport zagađujućih materija. Transport rastvorenih supstanci kroz porozni medijum opisuje se procesima advekcije, molekulske difuzije, molekulske i hidrodinamičke disperzije, kao i retardacije usled procesa sorpcije. Advekcija podrazumeva proces kretanja rastvorenih, nereaktivnih supstanci u istom smeru i istom prosečnom brzinom kojom se kreće voda. Molekulska difuzija se javlja kao posledica razlike u koncentraciji polutanata u različitim delovima sistema i predstavlja kretanje rastvorenih zagađujućih supstanci iz oblasti više koncentracije u oblast niže koncentracije, čak i u odsustvu kretanja podzemne vode. Disperzija podrazumeva širenje zagađenog toka, 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. Efekat difuzije i disperzije se povezuje i objašnjava kao hidrodinamička disperzija, pošto ova dva procesa teže da uklone granice između zagađenog toka i čiste vode, a može se kvantifikovati kroz hidrodinamički koeficijent disperzije (D_{ax}). Na slici 7 prikazano je kretanje rastvorene supstance posredstvom procesa advekcije i disperzije (Tričković *et al.*, 2018).



a)

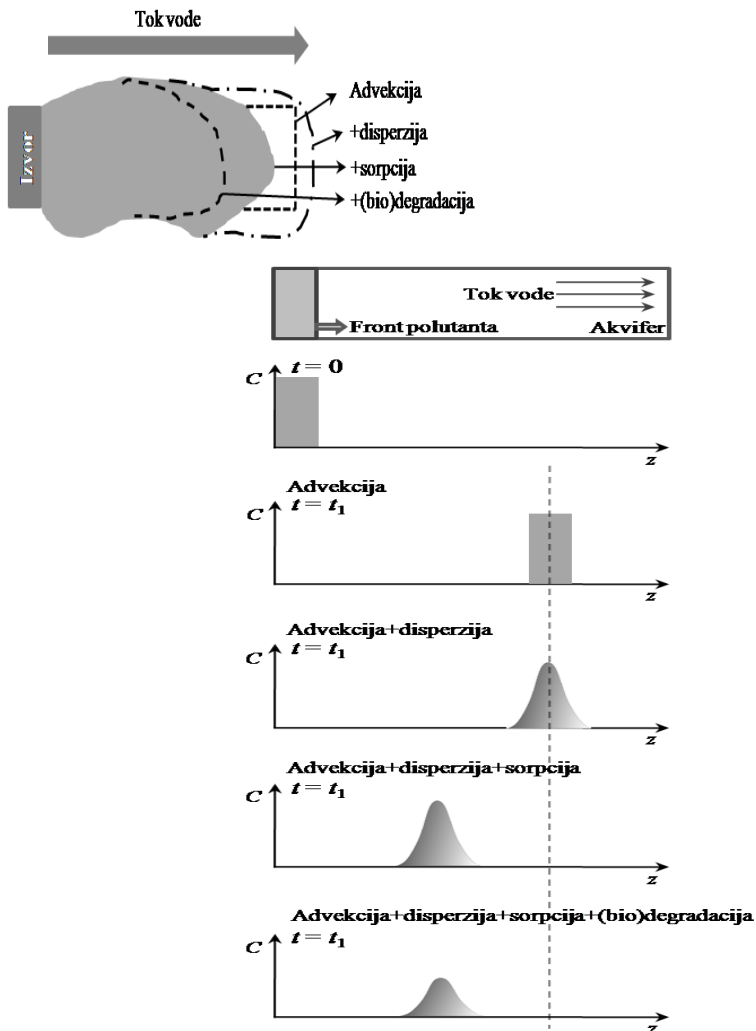


b)

Slika 7. Kretanje rastvorene supstance u pozemnoj vodi dejstvom procesa a) advekcije i b) disperzije (Tričković et al., 2018)

Ukoliko dolazi do sorpcije polutanta, njegova prosečna brzina može da bude značajno manja od brzine podzemne vode. Usporavanje brzine kretanja polutanta u odnosu na kretanje podzemne vode usled sorpcije naziva se retardacija. Osim na retardaciju, sorpcija dodatno utiče na biodegradaciju organskih supstanci jer su sorbovani molekuli uglavnom manje biodostupni za mikrobiološke procese degradacije. Brzina abiotičkih procesa transformacije (hidrolize) takođe zavisi od afiniteta čvrste faze za sorpciju jedinjenja (Tričković et al., 2018).

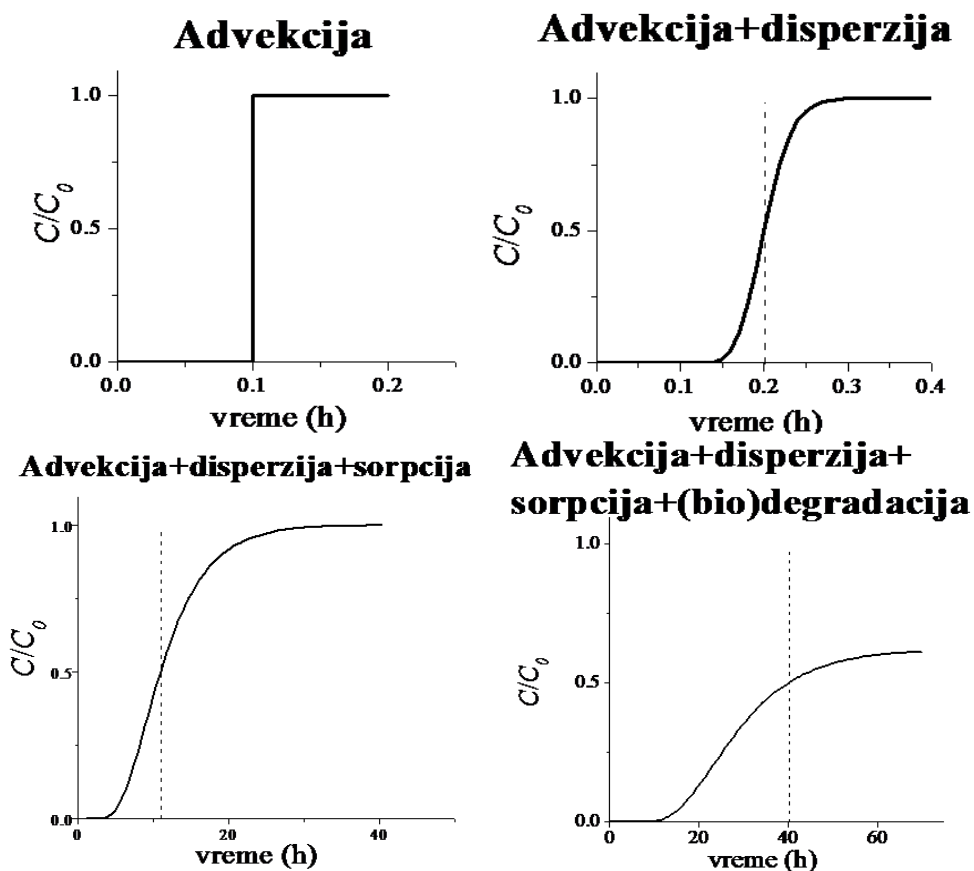
Na slici 8 predstavljen je kombinovani uticaj pojedinačnih procesa na rasprostiranje fronta zagađenja tokom transporta kroz podzemne vode.



Slika 8. Kombinovani uticaj različitih procesa (advekcije, hidrodinamičke disperzije, sorpcije i (bio) degradacije) na rasprostiranje fronta polutanta tokom obalske filtracije (Tričković et al., 2018)

Ukoliko se meri promena koncentracije zagađujuće materije u nekom pijezometru koji je smešten između izvora zagađenja i nekog receptora (recimo bunara za vodozahvat), promena koncentracije izražene preko njenog relativnog sadržaja C/C_0 , tokom vremena bi imala izgled S-krive (kriva proboja). Da nema fizičkih procesa, odnosno da se front zagađenja širi u istom smeru i istom prosečnom brzinom kojom se kreće podzemna voda, promena koncentracije rastvorene supstance bi bila skokovita (slika 9). Disperzija dovodi do promene nagiba krive proboja. Što je disperzija manja,

kriva proboja je strmija. Sorpcija dovodi do retardacije, odnosno dužeg zadržavanja (retencije) polutanata na čvrstom materijalu akvifera. Ovo se ogleda u sporijem prodoru zagađenja, odnosno pomeranju centra krive proboja na vremenskoj skali. Biodegradacija dovodi do snižavanja koncentracije polutanta tokom transporta, što se ogleda u tome da kriva proboja ne dostiže inicijalnu (ulaznu) koncentraciju (100%), već dolazi do snižavanja platoa do koncentracionog nivoa koji odgovara efektu biodegradacije (Tričković et al., 2018).



Slika 9. Kombinovani uticaj različitih procesa (advekcije, hidrodinamičke disperzije, sorpcije i (bio)degradacije) na izgled krive proboja neke rastvorene supstance (Tričković et al., 2018)

2.5.1. Model za opisivanje neravnotežne adsorpcije organskih polutanata u sistemu sediment/voda

Transport organskih jedinjenja u neravnotežnim uslovima uglavnom se opisuje modelom advekciono-disperzione jednačine (jednačina 14). Kolonski (eksperimenti sorpcije primenjuju se za direktno određivanje K_d iz R_d ili primenom modela transporta i to na osnovu dobijene krive proboja (*Bi et al., 2009*). Prilikom poređenja dve vrste sorpcionih testova (statičkih i dinamičkih (kolonskih) testova sorpcije, dinamički (kolonski) eksperimenti imaju nekoliko prednosti. U dinamičkim (kolonskim) eksperimentima primenjuje se veći odnos čvrste i tečne faze koji je približniji prirodnim uslovima, pri čemu su ovi eksperimenti mnogo reprezentativniji za transport organskih jedinjenja, ali i pogodniji za polarnija organska jedinjenja za koja se sorpcija znatno teže određuje statičkim eksperimentima (*Worch, 2004*).

Pored niza prednosti kolonskih eksperimenata, postoje problemi koji mogu ograničiti njihovu primenu kao što su kvalitet i reproduktivnost pakovanja kolone, a pored toga i analiza i obrada podataka (*Bi et al., 2010*). Mnogi modeli transporta polaze od pretpostavke da je sorpcija linearna, te modeli transporta koji se baziraju na linearnoj sorpciji mogu neadekvatno simulirati transport organskih jedinjenja koja pokazuju nelinearnu sorpciju (*Worch, 2004*).

Pod pretpostavkom da je transport uglavnom jednodimenzionalan, procesi transporta mogu biti simulirani u laboratorijskim eksperimentima na koloni (*Muwamba et al., 2016*). Da bi se simulirali takvi sorpcioni procesi, razvijeni su različiti modeli.

Korišćen matematički model, zasnovan je na analitičkom rešenju advekciono-disperzione jednačine (ADE) uzimajući u obzir sorpciju i biodegradaciju (model prvog reda). Analitičko rešenje ADE, prikazano je jednačinom 14 (*Worch, 2004*):

$$c(z, t) \frac{c_0}{2} \exp\left(\frac{v_c z}{2D^*}\right) \left\{ \exp\left[-\frac{zF}{2D^*}\right] \operatorname{erfcf}\left[\frac{z-Ft}{2\sqrt{D^*t}}\right] \exp\left[\frac{zF}{2D^*}\right] \operatorname{erfcf}\left[\frac{z+ Ft}{2\sqrt{D^*t}}\right] \right\} \quad (14)$$

gde su sledeći parametri F , v_c i D^* uključeni u jednačinu (15) i predstavljeni sledećim izrazom:

$$F = \sqrt{v_c^2 + 4 \frac{\lambda}{R_d} D^*} \quad (15)$$

$$v_c = \frac{v_w}{R_d} \quad (16)$$

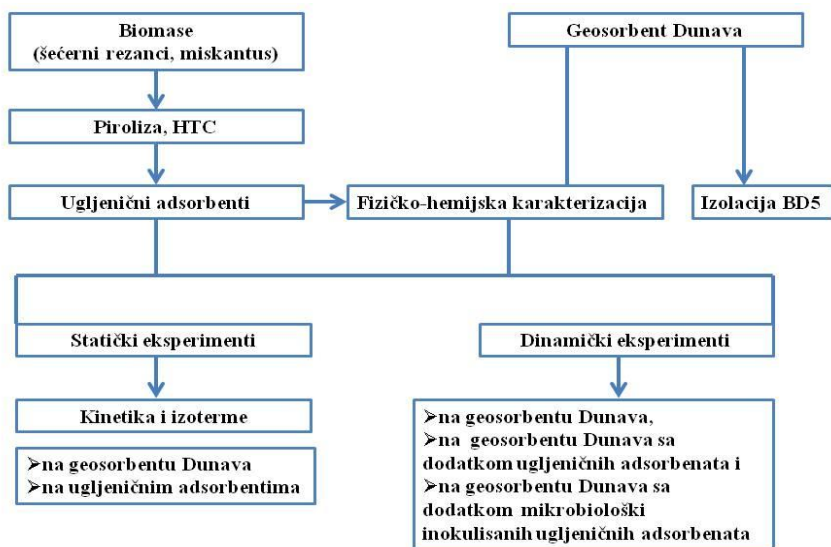
$$D^* = \frac{D_{ax}}{R_d} \quad (17)$$

$c(z,t)$ –koncentracija u vremenu t i na udaljenosti z ; v_c –brzina supstance; z –udaljenost; t –vreme; λ –brzina biodegradacije; R_d –retardacioni faktor; v_w –protok; D_{ax} – aksijalni longitudinalni koeficijent disperzije. Korišćenjem ovog modela određena su tri parametra: R_d , λ , i α_{eff} iz eksperimentalno dobijenih kriva proboja. Faktor retencije, R_d određuje mesto na osi na kojoj je označeno vreme u okviru krive proboja. U slučaju biodegradacije, izlazna koncentracija ne dostiže početnu koncentraciju. Pri datim parametrima procesa, nivo dobijenog koncentracionog platoa se određuje brzinom degradacije (λ). Efektivna disperzivnost, α_{eff} , određuje strmost krive proboja.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije obuhvatala su ispitivanje potencijalne primene ugljeničnih materijala (biougljeva i hidročađi) kao organskih kondicionera u geosorbentu Dunava u cilju dobijanja novih saznanja o uticaju dodatka ovakvih materijala i njihovih inokulisanih formi na sudbinu i transport odabranih pesticida. Takođe, ova istraživanja predstavljaju jedno od mogućih rešenja za zaštitu podzemnih voda od izluživanja različitih vrsta pesticida tokom njihove primene na okolna zemljišta.

U okviru eksperimentalnog dela izvršena je proizvodnja ugljeničnih materijala primenom pirolize i hidrotermalne karbonizacije otpadne biomase nakon čega je sprovedena fizičko-hemijska karakterizacija ispitivanih adsorbenata (biougljeva i hidročađi). Dodatno, u slučaju aluvijanog nanosa izvršena je detaljna fizičko-hemijska karakterizacija. U cilju ispitivanja sorpcije odabranih pesticida i hlorovanog aromatičnog ugljovodonika sprovedeni su sorpcioni testovi u statičkim i dinamičkim uslovima sa i bez prisustva ugljeničnih adsorbenata kao i njihovih inokulisanih formi. Takođe, urađena su mikrobiološka ispitivanja. Na slici 10 predstavljen je šematski prikaz eksperimenta sprovedenog u okviru ove doktorske disertacije.



Slika 10. Šematski prikaz postavke eksperimenta

3.1. Postupak termalne konverzije otpadne biomase

Ugljениčni adsorbenti dobijeni su primenom postupka pirolize u slučaju biougļjeva i postupkom hidrotermalne konverzije otpadne biomase u slučaju dobijanja hidročađi. Polazne biomase dobijenih ugljениčnih materijala bile su rezanci šećerne repe (*Beta vulgaris*) i energetske trske miskantus (*Miscanthus giganteus*). Slike polaznih biomasa biće predstavljene u poglavlju rezultata i diskusije (poglavlje 4.1.1.).

Postupak dobijanja biougļjeva obuhvatio je primenu spore pirolize na 400°C. Proces spore pirolize izveden je u pirolitičkoj peći Model Naberthem S27 u inertnoj atmosferi primenom odgovarajućeg temperaturnog programa koji se sastojao iz 3 faze i to: u okviru faze I - 3 h na 150 °C, zatim u okviru faze II - 3 h na 205 °C i u okviru faze III- 4 h na 400 °C, na osnovu čega su dobijeni biougļjevi poreklom od rezanaca šećerne repe označeni kao B_R i biljke miskantus označeni kao B_MIS (*Mihajlović et al., 2018*).

Postupak dobijanja hidročađi iz otpadne biomase poreklom od rezanaca šećerne repe (HTC_R) i biljke miskantus (HTC_MIS) podrazumevao je primenu postupka hidrotermalne karbonizacije biomase na 180, 200 i 220°C.

Hidročađi poreklom od pomenutih otpadnih biomasa dobijene su postupkom hidrotermalne karbonizacije na tri različite temperature i to 180, 200 i 220°C u autoklavu zapremine 3000 ml (Deutsch and Neumann, model 10,253, Germany). Masa od 200 g odabrane biomase je pomešana sa 2000 ml destilovane vode, kako bi se dobio maseni odnos u razmeri 1:10. Nakon toga, smeše su zagrevane u reaktoru na pomenutim temperaturama brzinom od 2°C/min, a potom održavane na odgovarajućim reakcionim temperaturama i autogenom pritiskom 1 h i mešane tokom celog procesa na magnetnoj mešalici na 150 rpm. Sledeći korak obuhvatao je hlađenje autoklava do sobne temperature (20±0,5°C), ispuštanje zaostalog gasa iz sistema i sakupljanje čvrstih i tečnih proizvoda. Hidročađi su odvojene od procesne vode, potom isprane destilovanom vodom i sušene u peći na 105°C (24 h) i sačuvane u papirnim kesama do njihove dalje primene u daljim istraživanjima. U zavisnosti od hemijskog sastava polazne biomase, a koja se uglavnom sastoji od celuloze i hemiceluloze, odabran je i odgovarajući temperaturni program za dobijanje ovih ugljениčnih materijala (*Mihajlović et al., 2018*).

3.2. Pregled korišćenih tehnika za fizičko-hemijsku karakterizaciju svih ispitivanih sorbenata

U okviru fizičko-hemijske karakterizacije aluvijalnog nanosa Dunava, polaznih biomasa (rezanaca šećerne repe i energetske trske miskantus) i dobijenih ugljeničnih adsorbenata obuhvatala je korišćenje širokog spektra tehnika koje su predstavljene u tabeli 1, data je detaljna procedura analize korišćenih tehnika.

Tabela 1. Tehnike korišćene za fizičko-hemijsku karakterizaciju odabranih sorbenata

Parametar / Tehnika	Geosorbent Dunava	Biomasa šećernih rezanaca	Biomasa miskantusa	B_MIS	HTC_MIS 180	HTC_MIS 200	HTC_MIS 220	B_R	HTCR_180	HTCR_200	HTCR_220
Granulometrijski sastav	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OM	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OC	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SSA	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
ZP	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
FTIR	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
XRD	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
SEM/EDS	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Elementarna analiza	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tehnička analiza	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-

Pored toga za polazne biomase (rezanci šećerne repe i miskantus) izvršena je tehnička analiza koja je podrazumevala određivanje sadržaja vlage, pepela, sadržaja isparljivih materija i sadržaja vezanog ugljenika.

Sadržaj vlage u odabranim biomasama (šećernih rezanaca i miskantusa) određen je prema standardnoj gravimetrijskoj metodi. U vegeglas ustaljene mase, mereno je na analitičkoj vagi 5 g uzorka. Odmereni uzorak je sušen u sušnici na 105 °C do konstantne mase, hlađen u eksikatoru i meren. Iz razlike masa pre i nakon sušenja i množenjem dobijenog rezultata sa 100, dobija se procentualni sadržaj vlage.

Pepeo predstavlja mineralni ostatak posle potpunog sagorevanja uzorka. Sadržaj pepela u obe odabrane biomase je određivan gravimetrijski. Nakon izmerenog sadržaja vlage, odmeri se 1 g uzorka u prethodno izžaren porcelanski lončić (na 750 °C do konstantne mase). Uzorak se potom unese u hladnu peć i postepeno zagreva do 750 °C, nakon čega se na toj temperaturi žari još 6 h. Posle žarenja lončić se sa uzorkom ohladi u eksikatoru do sobne temperature i meri.

Sadržaj isparljivih materija u biomasama šećernih rezanaca i miskantusa predstavlja gubitak mase prilikom žarenja na 950°C. Za određivanje sadržaja isparljivih materija potrebno je izžariti prazan platinski tigl sa poklopcem na 950 °C tokom 7 minuta. Izžaren tigl se potom hladi u eksikatoru i meri. U ovako pripremljen tigl se potom odmeri 1 g suvog uzorka. Uzorak se zatim žari na 950 °C (7 minuta) i hladi u istom vremenskom intervalu kao i prazan tigl. Tokom žarenja, uzorak mora biti pokriven poklopcem.

Sadržaj vezanog ugljenika u biomasama izračunat je tako što se zbir sadržaja vlage, pepela i isparljivih materija oduzme od 100 %.

3.3. Fizičko-hemijska karakterizacija native biomase i svih ispitivanih ugljeničnih adsorbenata

Elementarna analiza. Sadržaj ugljenika, vodonika, azota i sumpora u biomasi i sintetisanim biougljevima i hidročadima određen je elementarnom analizom korišćenjem CHNS/O elementarnog analizatora (Vario EL III Elementar). Elementarni sastav uzorka je određen iz jednog određivanja. Kontrola kvaliteta elementarne analize sprovedena je određivanjem elementarnog sastava standardnog referentnog materijala – sulfanilne kiseline (Merck). Sadržaj kiseonika je određen računski. Podaci o elementarnom sastavu su korišćeni za izračunavanje atomskih odnosa (H/C, N/C, S/C i (N+O)/C) prema sledećim formulama: (18), (19), (20), (21).

$$H/C = \frac{\%H / 1,0079}{\%C / 12,0110} \quad (18)$$

$$N/C = \frac{\%N / 14,0067}{\%C / 12,0110} \quad (19)$$

$$S/C = \frac{\%S / 32,0600}{\%C / 12,0110} \quad (20)$$

$$(N + O)/C = \frac{\%N / 14,0067 + \%O / 15,9994}{\%C / 12,0110} \quad (21)$$

Sadržaj kiseonika je izračunat pomoću masenog bilansa prema sledećoj formuli (22):

$$\text{Kiseonik} = 100 - \Sigma (C, H, N, S, \text{pepeo}) \quad (22)$$

Specifična površina, mikropore, ukupna zapremina mezopora, srednji radijus pora ugljeničnih adsorbenata izmereni su primenom adsorpcije azota na 77 K upotrebom analizatora za određivanje specifične površine i veličine pora (AutosorbTM i Quantochrome Instruments, USA). SSA je izračunata pomoću BET metode (Brunauer-Emmett-Teller). Zapremina mezopora je određena primenom desorpcionih izotermi BJH (Barrett-Joyner-Halenda) modela. Zapremina mikropora je izračunata upotrebom metode t-testa i HK (Horvath-Kawazoe).

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM, Hitachi TM3030) je korišćena za ispitivanje morfologije površine ispitivanih ugljeničnih adsorbenata. SEM analiza podrazumevala je nanošenje određenih masa materijala od interesa na lepljivu traku, gde nakon toga dolazi do ispuštanja vazduha iz komore za uzorak, a analiza je vršena pri jačini elektronskog snopa elektrona od 15 kV. Nakon toga, elektronski snop stupa u kontakt sa uzorkom, na osnovu čega dobijamo sliku o morfologiji površine uzorka.

XRD analiza ispitivanih ugljeničnih adsorbenata urađena je na aparatu Philips PW difraktometru sa fokusirajućim primarnim monohromatorom. Rendgenska difrakciona analiza primenjuje se za kvantitativnu analizu strukturnih osobina materijala, i to izračunavanjem strukturnih parametara materijala uključujući interplanarno rastojanje koje se izračunava pomoću uglova difrakcionih pikova i veličinu kristalita koja se izračunava na osnovu

uglova i širine difrakcionih pikova. Analiza na XRD difraktometru je vršena u opsegu 2θ od i to od $10-90^\circ$, korakom od $0,02^\circ$ i ekspozicijom 10 s. Detekcija različitih jedinjenja u okviru dobijenih difraktograma dobijena je iz biblioteke Pcpdfwin. Version 2.4 JCPDS-ICDD. Na isti način izvršena je i XRD analiza geosorbenta Dunava.

Infracrvena spektroskopija Furijeove transformacije (FTIR) analiza predstavlja jednu od tehnika koje se koriste za karakterizaciju materijala koja obuhvata analizu malih i velikih organskih molekula širokog spektra, kako bi se detektovale funkcionalne grupe u analiziranim materijalima putem vibracionih modova hemijskih grupa koje se nalaze u sistemu. Generalno infracrveni spektri (IR) spektri poreklom iz različitih polimera su veoma složeni usled konjugovanih vibracija, što dodatno stvara komplikaciju prilikom ove analize (Svamy and Ramaprasad, 2022).

Dobijeni FTIR spektri ispitivanih materijala snimljeni su u transmisionom modu, od $400-4000\text{ cm}^{-1}$, i to primenom infracrvenog spektrofotometra sa Furijeovom transformacijom (Thermo Scientific Nicolet iS20 FTIR spektrometar). Priprema uzoraka je vršena tako što su određene mase ispitivanih materijala pomešane sa KBr, a nakon toga su napravljene tablete i urađena je analiza na temperaturi od 25°C .

3.3.1. Uzorkovanje i karakterizacija geosorbenta Dunava

Uzorkovanje geosorbenta Dunava urađeno je prema metodi ISO 10381(1-6) i ISO 18512:2007, i to primenom kompleta za heterogena zemljišta koji služi za udarno bušenje (Eijkelkamp Agrisearch Equipment, Gisbik, Holandija).

U okviru karakterizacije geosorbenta Dunava, za određivanje sadržaja organskog ugljenika korišćen je TOC analizator (liquiTOCII, Elementar, Germany) i to primenom hlorovodonične kiseline na uzorak geosorbenta, u cilju uklanjanja neorganskog ugljenika, zatim sadržaj organske materije (OM) određen je gravimetrijskim postupkom i to žarenjem uzorka na 550°C u peći u kojoj se vrši žarenje. Sadržaj organske materije izračunat je oduzimanjem masa pre i posle žarenja. Granulometrijski sastav određen je po metodi ISO 11277:2009 primenom mokrog sejanja.

Granulometrijski sastav geosorbenta Dunava odnosno raspodela čestica prema veličini određena je primenom metode ISO 11277:2009. U okviru ove

metode urađeno je suvo sejanje kako bi se odredio sadržaj frakcija ispitivanog geosorbenta Dunava koje su krupnije od 0,063 mm, posle čega sledi pipet metoda u cilju određivanja sadržaja gline. Priprema uzorka za analizu izvršena je suspendovanjem primenom natrijum-pirofosfata po Thunu, a tekstura je određena po Tommerupu.

Specifična površina (SSA), zapremina pora geosorbenta Dunava analizirana je na isti način kao i u slučaju ugljeničnih adsorbenata.

Elementarna analiza aluvijalnog nanosa Dunava takođe je podrazumevala primenu napred pomenute procedure za određivanje elementarnog sastava ispitivanih ugljeničnih adsorbenata.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM, Hitachi TM3030) sa energo-disperzivnom rendgenskom spektrometrijom (EDS, Bruker Quantax 70 X-ray detector system) je primenjena za određivanje procentualnog sadržaja ugljenika i kiseonika na površini geosorbenta Dunava. Uzorak aluvijalnog nanosa je pripremljen na isti način kao i u slučaju ugljeničnih adsorbenata.

3.4. Fizičko-hemijske osobine odabranih organskih zagadujućih supstanci

Za ispitivanje adsorpcionih eksperimenata na geosorbentu Dunava, kao i na odabranim ugljeničnim adsorbentima odabrana su sledeća jedinjenja: alahlor, pentahlorbenzen i organofosforni pesticidi (hlorpirifos, hlorpirifos-metil, hlorfenvinfos). Glavni indikatori za izbor jedinjenja od interesa za ispitivanje adsorpcije u ravnotežnim i neravnotežnim uslovima bili su molekulske karakteristike jedinjenja u cilju pokrivanja širokog opsega fizičko-hemijskih osobina molekula kao što su molekulska masa (MW), koeficijent raspodele oktanol-voda, $\text{Log}K_{OW}$, rastvorljivost u vodi, akceptorske i donorske osobine molekula. Ove osobine su bitne kako bi se ispitaio potencijal stupanja ovih jedinjenja u međumolekulske interakcije sa odabranim adsorbentima. Odabrane fizičko-hemijske osobine ispitivanih jedinjenja predstavljene su u tabeli 2. Najvažnija mera za odabir organskih jedinjenja, bila je hidrofobnost, izražena preko $\text{Log}K_{OW}$, gde je dobro poznato da sa porastom hidrofobnosti raste i afinitet organskog jedinjenja za vezivanje na organsku materiju geosorbenta.

Tabela 2. Molekulske osobine ispitivanih organskih jedinjenja^a

Jedinjenje	MW	LogK _{OW}	S _w	A _i	B _i	H
Alahlor	269,77	3,52	240	2	0	8,32•10 ⁻⁹
Pentahlorbenzen	250,3	5,18	0,831	0	0	7,1•10 ⁻⁴
Hlorpirifos	350,6	4,96	1,4	5	0	3,55•10 ⁻⁵
Hlorpirifos-metil	322,5	4,31	4	5	0	2,4•10 ⁻⁶
Hlorfenvinfos	359,6	3,81	124	4	0	2,9•10 ⁻⁸

^a<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; MW, molekulska masa (g/mol); K_{OW}, koeficijent raspodele oktanol-voda; S_w, rastvorljivost u vodi (mg/L); elektron akceptorske osobine molekula (A_i); elektron donorske osobine molekula (B_i); Henrijeva konstanta (H) (atm cm/mol).

Pored toga, odabrana jedinjenja značajna su sa aspekta zaštite životne sredine, s obzirom da su identifikovane kao prioritetne supstance u skladu sa Okvirnom Direktivom o Vodama EU (2000/60/EC) i Direktivom o standardima kvaliteta životne sredine u oblasti politike voda (2008/105/EC). U okviru tabele 3 predstavljeni su standardi kvaliteta za odabrane prioritetne supstance.

Tabela 3. Standardi kvaliteta za odabrane prioritetne supstance u okviru Direktive 2008/105/EC

Supstanca	AA-EQS Unutrašnje površinske vode	AA-EQS Ostale površinske vode	MAC-EQS Unutrašnje površinske vode	MAC-EQS Ostale površinske vode
Alahlor	0,3	0,3	0,7	0,7
Pentahlorbenzen	0,007	0,0007	nije primenjiva	nije primenjiva
Hlorpirifos	0,03	0,03	0,1	0,1
Hlorpirifos-metil	0,03	0,03	0,1	0,1
Hlorfenvinfos	0,1	0,1	0,3	0,3

Dodatno, odabrana organska jedinjenja su uglavnom detektovana u sedimentima i površinskim vodama na teritoriji Autonomne Pokrajine Vojvodine. Rezultati monitoringa vode i sedimenta u Vojvodini, pokazali su da je pentahlorbenzen detektovan u opsegu od 0,587-3,62 µg/kg, dok je alahlor detektovan u opsegu 0,002–0,165 µg/L (Radović *et al.*, 2015). Generalno, veće koncentracije pentahlorbenzena bile su očekivane u sedimentu u odnosu na vodu kao posledica hidrofobnosti ovog molekula. Istraživanja autora Olisah i saradnici (2021) su pokazala da su organofosforni pesticidi detektovani u sedimentima u opsegu od 3,30-8,07

$\mu\text{g/kg}$, dok se njihova koncentracija u vodi kretala oko $5,06 \mu\text{g/L}$ (Wee et al., 2016).

3.4.1. Ispitivanje sorpcije odabranih organskih zagađujućih materija u okviru statičkih i dinamičkih (kolonskih) eksperimenata sa i bez prisustva ugljeničnih materijala

U cilju ispitivanja sorpcije odabranih organskih jedinjenja na ispitivanim sorbentima, korišćena su dva tipa sorpcionih eksperimenata, i to: statički eksperimenti odnosno ispitivanje sorpcije u stanju ravnoteže, zatim dinamički (kolonski) eksperimenti za ispitivanje transporta odabranih organskih jedinjenja odnosno ispitivanje neravnotežne sorpcije sa i bez prisustva ugljeničnih materijala kao i njihovih mikrobiološki inokulisanih formi.

3.4.1.1. Statički eksperimenti (sorpcija u ravnotežnim uslovima)

Statički sorpcioni eksperimenti izvedeni su na sobnoj temperaturi ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) i pH 6,5. Prvo je ispitana kinetika sorpcije organskih jedinjenja (organofosfornih pesticida, hloracetanilida kao i pentahlorbenzena) na odabranim sorbentima (geosorbentu Dunava, biougljevima i hidročađi, a potom su postavljeni adsorpcioni eksperimenti u cilju dobijanja sorpcionih izoterma.

Sorpcioni eksperimenti u ravnotežnim uslovima izvedeni su na sledeći način: u staklene vijale odmerena je određena masa odabranog sorbenta, potom je dodata određena zapremina osnovnog rastvora koji je sadržao $0,01 \text{ M CaCl}_2$ i 100 mg/L NaN_3 . Usled niske rastvorljivosti, pre dodavanja background rastvora, pripremljeni su osnovni rastvori organskih jedinjenja ($1000 \mu\text{g/mL}$) u metanolu (J.T. Baker).

Kinetički eksperimenti izvedeni su mešanjem ispitivanog sorbenta i sorbata, i to na 180 rpm na horizontalnoj mešalici (IKA-Werke KS501 digital) u različitim vremenskim intervalima u opsegu od 30 min - 96 h . Odnos čvrste i tečne faze podešen je tako da rezultuje sorpcijom ispitivanog sorbata u opsegu od $20\text{-}80\%$. Kada je u pitanju sorpciona kinetika u svaki vijal je dodata određena zapremina osnovnog metanolnog rastvora ispitivanog jedinjenja tako da je početna koncentracija u vodi bila oko 100 ili $200 \mu\text{g/L}$,

dok je za adsorpcione izoterme ispitivani opseg bio od 25-200 $\mu\text{g/L}$ ili 100-1000 $\mu\text{g/L}$.

Prilikom određivanja sorpcionih izotermi korišćeno je ravnotežno vreme dobijeno iz prethodno sprovedenih kinetičkih eksperimenata. Nakon svih izvršenih adsorpcionih eksperimenata, izdvojen je supernatant u drugi vijal u koji je dodata određena zapremina heksana kao ekstrakcionog sredstva i izvršena je tečno-tečna ekstrakcija svih uzoraka mešanjem na horizontalnoj mešalici (IKA-Werke KS501 digital). Po završetku ekstrakcije uzoraka, izdvojen je heksanski ekstrakt i prebačen u vijale za gasnohromatografsku analizu. Dobijeni uzorci analizirani su primenom gasne hromatografije sa masenom spektrometrijom (GC 7890A/ MSD 5975C) ili sa detektorom sa zahvatom elektrona (Agilent Technologies, 6890N) za analizu svih ispitivanih jedinjenja.

Kako bi se izvršila provera postojanja gubitka sorbata usled uticaja drugih procesa osim sorpcije (isparavanje ispitivanih jedinjenja, njihova sorpcija na zidovima suda u kojima je izveden statički sorpcioni eksperiment i degradacija ispitivanog jedinjenja), uz svaku seriju vijala i za kinetičke eksperimente, i za eksperimente sorpcionih izotermi postavljen je na mešanje i kontrolni vijal bez sorbenta koji je tretiran na identičan način kao i ostali uzorci.

3.4.1.2. Dinamički (kolonski) eksperimenti (sorpcija u neravnotežnim uslovima)

U okviru dinamičkih (kolonskih) eksperimenata sorpcije dobro je poznato da se koristi veći odnos čvrste i tečne faze u odnosu na statičke sorpcione eksperimente i to zato što realnije opisuju prirodne uslove u životnoj sredini. Dinamički metod se primenjuje kako bi najbolje opisao transport odabranih organskih jedinjenja, a glavni procesi koji utiču na sudbinu ovih zagađujućih materija u zemljištu/sedimentu jesu upravo procesi sorpcije i biodegradacije.

Dinamički eksperimenti izvedeni su upotrebom kolone od nerđajućeg čelika (prečnika 4 cm i dužine 20 cm) na geosorbentu Dunava sa i bez prisustva ugljeničnih materijala kao i u prisustvu njihovih mikrobiološki inokulisanih formi. Na ovaj način dobijaju se podaci o uticaju dodatka ugljeničnih materijala na mobilnost i potencijal biodegradacije ispitivanih zagađujućih materija. Dinamički eksperimenti postavljeni su na sledeći način: masa

prethodno osušenog i usitnjenog geosorbenta Dunava dodata je u kolonu sa gornje strane, dok je sa donje strane kolone uvođen osnovni rastvor (0,01 M CaCl_2 i 400 mg/L NaN_3 u destilovanoj vodi) pomoću peristaltičke pumpe (*MasterflexR, Cole-Parmer Instrument Company, USA*). U slučaju dodatka mikrobiološki inokulisanih ugljениčnih materijala u porozni medijum (geosorbent Dunava) kao background rastvor korišćen je samo 0,01 M CaCl_2 . Na taj način kolona je homogeno pakovana i bez prisustva vazduha, kao i raslojavanja dodatog materijala u koloni.

Osnovni rastvor (0,01 M CaCl_2 i 400 mg/L NaN_3 u destilovanoj vodi ili samo 0,01 M CaCl_2) je propušan kroz kolonu tokom 24 h pri protoku od 6,4 mL/min do potpunog zasićenja poroznog medijuma. Ovaj protok je izabran na osnovu hidrauličke propustljivosti vode tokom transporta kroz aluvijalni nanos Dunava. Nakon zasićenja ispune kroz kolonu je propušan rastvor tiouree kao nesorbujuće supstance u koncentraciji od oko 4 mg/L. Tiourea je odabrana iz dva razloga (*Gholami et al., 2019*): ispunjava uslov nesorbujuće supstance koja uglavnom ne reaguje sa materijalom u koloni i analitičko određivanje je lako i jednostavno.

Rastvor tiouree napravljen je odmeravanjem određene mase čvrstog standarda tiouree i rastvaranjem u određenoj zapremini destilovane vode, kako bi se dobila koncentracija 4 mg/L. Nakon toga, sakupljani su eluati u određenim vremenskim intervalima u kojima je određivana koncentracija tiouree merenjem apsorbance na UV/VIS spektrofotometru (UV/VIS, model UV-1800 Shimadzu, Japan) na talasnoj dužini od 235 nm. Rastvor tiouree je propušan kroz kolonu sve do momenta dok koncentracija tiouree u eluatu nije bila jednaka njenoj početnoj koncentraciji.

Zatim je kroz kolonu propušan uzorak pripremljen dodatkom odgovarajuće zapremine radnog rastvora (organofosfornih pesticida, hloracetanilida ili pentahlorbenzena) u osnovni background rastvor, kako bi koncentracija analita u uzorku bila oko 200 $\mu\text{g/L}$. Rastvor je propušan kroz kolonu pri protoku od 6,4 mL/min, a eluati su sakupljani u određenom vremenskom intervalu u ukupnom vremenu do oko 53 h. Nakon toga, urađena je tečno-tečna ekstrakcija heksanom sakupljenih uzoraka u trajanju od 30 min na horizontalnoj mešalici, dodatkom 1 mL heksana u 3 mL uzorka, gde je nakon završene ekstrakcije izdvojeno 0,5 mL heksanskog ekstrakta i prebačeno u vijale za gasno-hromatografsku (GC) analizu. Uzorci su analizirani

primenom gasne hromatografije sa masenom spektrometrijom (GC 7890A/MSD 5975C). Kraj eksperimenta bio je u momentu kada se koncentracija ispitivanog jedinjenja ustalila i dostigla vrednost približno C_0 , odnosno pri $C_t/C_0 \sim 1$. U slučaju dodatka ugljeničnih materijala (oko 0,5%) i njihovih inokulisanih formi, dinamički (kolonski) eksperimenti izvedeni su na isti način.

3.5. Mikrobiološka ispitivanja

3.5.1. Proces izolacije mikroorganizama

Izolacija mikroorganizama koji imaju sposobnost biodegradacije ispitivanih jedinjenja u okviru ove doktorske disertacije izvršena je primenom metode selektivnog obogaćenja na mineralnom medijumu sa odabranim jedinjenjem. Nakon toga, izvršeno je iščišćavanje kulture i krioprezervacija izolovanih mikroorganizama na temperaturi od -70°C . Potom, karakterizacija izolovanih sojeva mikroorganizama izvršena je primenom matrice potpomognutom laserskom desorpcijom/ionizacijom (MALDI TOF), analizom sekvence 16S rRNK gena izolovanih sojeva i određivanjem fenotipskih odnosno morfoloških i biohemijskih osobina.

3.5.2. Inokulacija ugljeničnih materijala

Za inokulaciju ispitivanih ugljeničnih materijala primenjen je bakterijski soj *Bacillus megaterium* BD5 koji je izolovan iz aluvijalnog nanosa Dunava. Ispitivani ugljenični materijali sa biofilmom pripremljeni su na sledeći način: 12 mL tečnog mikrobiološkog medijuma LB (Luria Bertani broth) je inokulisano do početnog OD 600 (optička gustina na 600 nm) od 0,1 i dodato je 1,75 g ispitivanog materijala. Nakon toga, smeša je inkubirana 24 h na 26°C na rotacionoj mešalici pri 150 rpm. Smeša je zatim isprana tri puta sterilnim fiziološkim rastvorom u cilju uklanjanja ćelija koje se nisu vezale, a preostali materijal je resuspendovan u 12 mL fiziološkog rastvora. Jedan mL je uklonjen za skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM), dok je preostalih 11 mL suspenzije koja je sadržala 1,65 g materijala pomešano sa 320 g geosorbenta Dunava. Tako je u okviru kolonskih eksperimenata koji će biti opisani u daljem poglavlju, kolona napunjena geosorbentom Dunava i sa dodatkom 0,5 % odabranog inokulisanog ugljeničnog materijala (biougljeva

ili hidročadi). Broj bakterija u geosorbentu određen je na početku i na kraju eksperimenta metodom razmazivanja inokuluma na površini petri ploča na agaru za brojanje kolonija nakon inkubacije na 26°C u periodu od 5-7 dana.

U cilju identifikacije rasta formiranih inokuliranih mikroorganizama primenjena je SEM analiza na sledeći način: 1 mL smeše je centrifugiran, peleti su fiksirani u 200 µL 2,5% rastvora glutaraldehida i to 30 minuta na sobnoj temperaturi, a potom i isprane tri puta rastvorom fosfatnog pufera. Nakon toga, supernatant je uklonjen centrifugiranjem na 500 rpm tokom 5 minuta i pelet je analiziran pomoću SEM (Jeol JSM-6460LV, Tokyo, Japan).

Pre mikroskopiranja uzorak je naparen slojem zlata u visokom vakuumu koristeći uređaj BAL-TEC, SCD 005 SPUTTER COATER za pripremu uzoraka spaterovanjem zlatom pod visokim vakuumom (30mA WD 10mm) u trajanju od 90 sekundi. Ovako pripremljen uzorak posmatran je na skenirajućem elektronskom mikroskopu JEOL JSM 6460 LV sa EDS uređajem Oxford INCA na različitim uvećanjima i to: 500x, 1000x, 2000x i 5000x. Ova uvećanja su omogućila da se dobije kako jedna opšta slika izgleda površine uzorka u smislu stepena obraštaja biomasom, dok su veća uvećanja korišćena za uočavanje detalja sa ciljem da se uoče pojedinačne ćelije mikroorganizama.

3.5.3. Identifikacija organofosfornih pesticida i potvrda biodegradacije

U cilju potvrde biodegradacije odabranih organofosfornih pesticida pomoću bakterijskog soja *Bacillus megaterium*, urađeni su laboratorijski šaržni eksperimenti. Za realizaciju šaržnih eksperimenata biodegradacije ispitivanih jedinjenja korišćene su staklene vijale od 40 mL sa čepovima od politetrafluoroetilena (PTFE). Za izvođenje ovog eksperimenta pripreman je osnovni rastvor organofosfornih pesticida u acetonu, koji je nakon toga dodavan u vijale i aceton je uparen u haubi sa laminarnim protokom. Nakon toga, u vijale je dodato 20 mL mineralne podloge, kao i bakterijski inokulum dok se ne postigne optička gustina od 0,5 MacFarland. U vijale je dodato 0,5 mL sterilnog fiziološkog rastvora, a početna koncentracija OPP je bila 1-2 mg/L, dok je broj bakterija iznosio 6×10^4 ćelija po mililitru na početku. Posle toga, vijale su stavljene na inkubaciju na 26 °C na rotacionoj tresilici

pri 150 rpm u mračnim uslovima. Nakon 14 dana inkubacije određen je rast bakterija kao OD600, koncentracija polutanata od interesa i nusprodukti degradacije (Kragulj Isakovski et al., 2020).

3.6. Metode analize i kontrola kvaliteta

U okviru svih eksperimenata ove doktorske disertacije odabrana organska jedinjenja bila su: tri jedinjenja iz grupe organofosforinih pesticida (hlorpirifos, hlорpirifos-metil, hlорfenvinfos), pesticid iz grupe hlорacetanilida (alahlor) i pentahlорbenzen. Standardi svih navedenih jedinjenja bili su čistoće >99%, Sigma-Aldrich. Ova jedinjenja odabrana su na osnovu njihovih molekulskih osobina, koje su predstavljene u tabeli 2.

Priprema uzoraka za sva ispitivana jedinjenja podrazumevala je primenu tečno-tečne ekstrakcije heksanom nakon čega je izvršena analiza primenom gasne hromatografije. U tabeli 4 predstavljeni su podaci o QA/QC primenjenih analitičkih metoda.

Pentahlорbenzen je analiziran i pomoću GC/ECD na DB-KSLB koloni (J&V Scientific) in a GC/MS (Agilent 7890A/5975C) na HP-5MS koloni (J&V Scientific) nakon tečno-tečne ekstrakcije sakupljenih uzoraka heksanom (J.T. Baker, za analizu organskih ostataka). Uslovi u okviru GC/ECD analize: gas nosač azota pri brzini protoka od 2 mL/min u koloni; temperatura injektora iznosila je 250 °C u splitless sistemu; početna temperatura pećnice iznosila je 70 °C tokom 1 min, potom 20 °C/min do 180 °C, zatim 10 °C/min do 230 °C tokom 3 min i 5 °C/min do 300°C tokom 5 minuta; temperatura detektora bila je 300°C. Zapremina injektovanja iznosila je 2 µL. Joni koji su praćeni u okviru analize gasne hromatografije sa masenom spektrometrijom su 250, 252.

Alahlor je analiziran pomoću GC/MS na HP-5MS koloni (J&V Scientific) primenom sledećih uslova analize: helijum kao gas nosač, brzina protoka od 1 mL/min u koloni; početna temperatura pećnice je bila 70°C (0 min.); zatim je porasla temperatura na 280°C brzinom od 15°C/min. Temperatura injektora je bila 230°C, a temperatura detektora je bila 280 °C. Sistem ubrizgavanja bez razdvajanja je primenjen pri zapremini injektovanja od 2 µL. Joni koji su praćeni su 160, 188.

Organofosforni pesticidi (hlorpirifos, hlorpirifos-metil i hlorfenvinfos) analizirani su primenom gasne hromatografije sa masenom spektrometrijom (GC/MS, Agilent 7890 A/ 5975C) u SIM/SCAN modu na HP-5MS koloni (J&V Scientific). Nakon završene tečno-tečne ekstrakcije heksanom (J.T. Baker, za analizu organskih rezidua). Uslovi GC/MS analize bili su sledeći: ulazna temperatura 250°C, početna temperatura pećnice 60°C tokom 1 min, zatim 10°C/min do 290°C tokom 1 min. Joni koji su praćeni za analizu organofosfornih pesticida: hlorpirifos 197, 97, 314, hlorpirifos-metil 286, 125, 288, hlorfenvinfos 267, 326.

Tabela 4. Podaci o QA/QC primenjenih analitičkih metoda

Jedinjenje	Opseg merenja (ng/L)	Granica detekcije (ng/L)	Granica kvantitacije (ng/L)	Tačnost (%)	Preciznost (%)
Alahlor	10-1200	6,25	12,5	105	4
Pentahlorbenzen	5,5-1200	2,18	5,45	103	4,30
Hlorpirifos	12,5-1000	0,0197	0,039	95	6,51
Hlorpirifos-metil	12,5-1000	0,0197	0,039	95	6,51
Hlorfenvinfos	12,5-1000	0,0187	0,037	91	7,11

3.7. Analiza dobijenih podataka

Za analizu dobijenih podataka korišćeni su matematički modeli, kao što su reakciono-sorpcioni modeli (Lagergrenov-model ili model pseudo-prvog reda i model pseudo-drugog reda), koji se primenjuju za modelovanje kinetike adsorpcionog procesa, dok je za adsorpcione izoterme korišćen Freundlich-ov model. Modelovanje rezultata dobijenih na osnovu kinetičkih i eksperimenata sorpcionih izoterma izvršeno je u programu *OriginPro 8*, gde su fitovanjem dobijenih rezultata dobijeni parametri modelovanja. Za opisivanje transporta organskih zagađujućih materija kroz porozni medijum korišćena je advekciono-disperzivna jednačina.

Modelovanje dobijenih podataka izvršeno je primenom softvera *TransMod 2.2* na osnovu kojih su dobijeni parametri modela neravnotežne sorpcije, kao što su R_d , λ , i α_{eff} iz svake eksperimentalno dobijene krive proboja. Modeli za opisivanje ravnotežne i neravnotežne adsorpcije predstavljeni su u poglavljima 2.4. i 2.5.1.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Rezultati karakterizacije ispitivanih sorbenata

4.1.1. Rezultati karakterizacije polaznih biomasa

Za polazne sirovine odabrane su dve vrste biomase koje se razlikuju po svom hemijskom sastavu, jedna sa visokim sadržajem lignoceluloze, energetska trska miskantus (*Miscanthus giganteus*) i druga sa visokim sadržajem celuloze, šećerni rezanci (*Beta vulgaris*). Biomasa poreklom od biljke *Miscanthus giganteus* sadrži visok udeo lignoceluloze (12% lignina, 50% celuloze i 25% hemiceluloze) (*Gismatulina and Budaeva, 2017*), dok se biomasa poreklom od šećernih rezanaca sastoji od celuloze (40%), hemiceluloze (30%) i pektina (30%) (*Bogdanović et al., 2013*).

Detaljnou analizom elementarnog sastava, sadržaja vlage, vezanog ugljenika, isparljivih materija i pepela ispitane su fizičko-hemijske karakteristike na osnovu čega je moguće proceniti potencijal njihove primene za procese termalne konverzije. Prikaz predmetnih biomasa dat je na slici 11.



a)



b)

Slika 11. Izgled polazne biomase a) šećernih rezanaca i b) biljke miskantus

Tehnička analiza, odnosno određivanje sadržaja vlage, pepela i vezanog ugljenika predstavlja osnovni pokazatelj kada je u pitanju procena elementarnog sastava za termalnu konverziju biomase i dalje upotrebe dobijenih adsorbenata kao i energetskog potencijala čvrstih goriva i biomase (Tabela 5).

Tabela 5. Tehnička analiza nativnih biomasa

Uzorak	Vlaga (%)	Pepeo (%)	Isparljive materije (%)	Vezani ugljenik (%)
Šećerni rezanci	5,28	7,78	84,8	1,14
Miskantus	7,04	2,67	85	6,25

Elementarna analiza pokazuje da analizirane biomase imaju relativno sličan sadržaj konstitutivnih elemenata odnosno ugljenika i vodonika (Tabela 6). Vrednosti sadržaja azota veće su za oko pet puta za biomasu poreklom od šećernih rezanaca u poređenju sa biomasom poreklom od biljke miskantus što može ukazivati na veći sadržaj celuloze.

Tabela 6. Elementarna analiza nativnih biomasa

Uzorak	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	O/C	H/C
Šećerni rezanci	38,3	5,64	46,5	1,47	0,30	0,91	1,77
Miskantus	44,1	5,77	47,2	0,295	ND*	0,80	1,57

*ND-nije detektovano

Na osnovu dobijenih rezultata analize može se zaključiti da obe nativne biomase imaju relativno dobar potencijal za termohemijsku konverziju, s tim da prednost ima energetska biljka miskantus s obzirom na nešto veći sadržaj organskog ugljenika kao i manji sadržaj pepela (2,67%).

4.1.2. Fizičko-hemijska karakterizacija ugljeničnih adsorbenata

U okviru karakterizacije ispitivanih adsorbenata urađena je fizičko-hemijska i morfološka karakterizacija koja je obuhvatala: analizu specifične površine (eng. specific surface area, SSA), zapreminu pora, srednji radijus svih pora, elementarni sastav (C, H, N, S, sadržaj pepela) i određivanje kristalnog sastava proizvedenih ugljeničnih adsorbenata primenom difrakcije rendgenskih zraka (XRD analiza). Dodatno, izvršena je i FTIR analiza kojom je potvrđeno prisustvo određenih funkcionalnih grupa na površini ispitivanih adsorbenata.

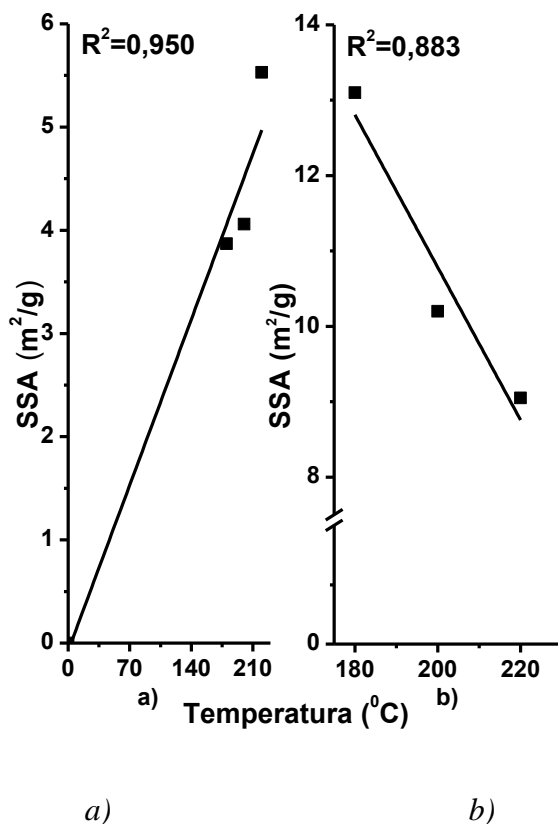
Fizičke karakteristike svih ispitivanih adsorbenata predstavljene su u tabeli 7.

Tabela 7. Fizičke karakteristike ispitivanih adsorbenata

Adsorbenti	SSA (m ² /g)	Mikropore (cm ³ /g)		Mezopore (cm ³ /g)	Radijus pora (Å)	Zapremina pora (cm ³ /g)
	BET	t-test	HK	BJH	Srednji	Ukupna
HTC_R 180°C	3,87	0	0,0011	0,023	119	0,0230
HTC_R 200°C	4,06	0	0,0012	0,025	126	0,0256
HTC_R 220°C	5,53	0	0,0016	0,027	100	0,0277
B_R	20,6	0,003	0,0086	0,016	25,5	0,0263
HTC_MIS 180°C	13,1	0	0,0023	0,024	39,5	0,0260
HTC_MIS 200°C	10,2	0	0,0021	0,027	54,1	0,0276
HTC_MIS 220°C	9,05	0	0,0022	0,032	78,1	0,0353
B_MIS	260	0,087	0,1042	0,023	10,4	0,1357

Na osnovu predstavljenih rezultata u tabeli 7, SSA svih ispitivanih ugljeničnih adsorbenata bila je u opsegu od 3,87 do 260 m²/g. Dobijeni rezultati karakterizacije ukazuju na to da biougljevi proizvedeni procesom spore pirolize na 400°C poreklom od biomase miskantus i šćernih rezanaca imaju znatno veće specifične površine u poređenju sa hidročađima dobijenim procesom hidrotermalne karbonizacije ispitivanih biomasa (Tabela 7). Takođe, drugi autori su uočili da sa porastom temperature do 800°C raste specifična površina biougljeva, međutim, sa daljim porastom temperature uočeno je da dolazi do smanjenja specifične površine ovih materijala (Kambo and Dutta, 2015; Muhammad et al., 2022; Verduyck et al., 2021; Soares et al., 2022; Luo et al., 2022). Na temperaturi od oko 800 °C dobija se biougalj visoke poroznosti, hidrofobnosti i dolazi do grafitizacije odabranog materijala (Zhang et al., 2022a). Drugi autori takođe potvrđuju da biougljevi proizvedeni procesom spore pirolize na 400°C imaju znatno veće specifične površine u poređenju sa hidročađima, što direktno može biti posledica konverzije jedinjenja u isparljive organske komponente na visokim temperaturama pri dobijanju finalnog proizvoda. Poređenja radi, BET specifična površina biougljeva dobijenih iz biomase kukuruza i borovog drveta iznosila je 12 odnosno 29 m²/g, redom, dok je specifična površina hidročađi iz iste sirovine iznosila 4 i 21 m²/g, a za biougalj dobijen od ljuske kikirikija ima specifičnu površinu od 700 m²/g, dok je za proizvodnju hidročađi od iste biomase dobijena specifična površina od 31,6 m²/g (Fuertes et al., 2010; Liu et al., 2010; Lee et al., 2016; Wei et al., 2021).

Poređenjem vrednosti dobijene za specifične površine hidročađi poreklom od rezanaca šećerne repe može se uočiti da specifična površina raste sa porastom temperature termohemijske konverzije biomase (slika 12a). Dakle, pozitivna korelacija između SSA ispitivanih adsorbenata i temperature pokazuje da temperatura tokom termohemijske konverzije ima značajnu ulogu u kontroli specifične površine hidročađi poreklom od rezanaca šećerne repe. Nasuprot ovome, za hidročađ poreklom od biljke *miskantus* uočen je suprotan trend odnosno sa porastom temperature procesa, specifična površina se smanjuje (slika 12b). Ova razlika u veličini specifične površine adsorbenata poreklom od različitih polaznih sirovina pokazuje da poreklo sirovine utiče na fizičke karakteristike ispitivanih adsorbenata. Najvažniji je svakako hemijski sastav polazne sirovine odnosno, sadržaj hemiceluloze i celuloze. Visok udeo volatilnih organskih jedinjenja nastaje kao posledica konverzije celuloze i hemiceluloze na visokim temperaturama tokom termohemijskog procesa. Tako da prilikom kondenzacije, nastale organske pare tečne faze mogu izazvati začepljenje pora na samoj površini ispitivanih hidročađi. S obzirom da hidročađ poreklom od biljke *miskantus* ima veći sadržaj celuloze (50%) a time nastaje i veći sadržaj isparljivih jedinjenja, smanjenje specifične površine sa povećanjem temperature procesa hidrotermalne karbonizacije može biti posledica upravo ove pojave. Ovo je u skladu sa drugim istraživanjima. Tako su autori Funke i Ziegler (2010) potvrdili da struktura, poreklo i hemijski sastav polazne sirovine imaju važnu ulogu u procesu hidrotermalne karbonizacije, koje utiču na morfološke osobine ovih adsorbenata. Takođe, formiranje tečne faze od kondenzacije isparljivih organskih jedinjenja je u korelaciji sa povećanjem temperature procesa nakon čega nastaju proizvodi koji dovode do začepljenja pora, a time i smanjenja specifične površine (Kloss *et al.*, 2012).



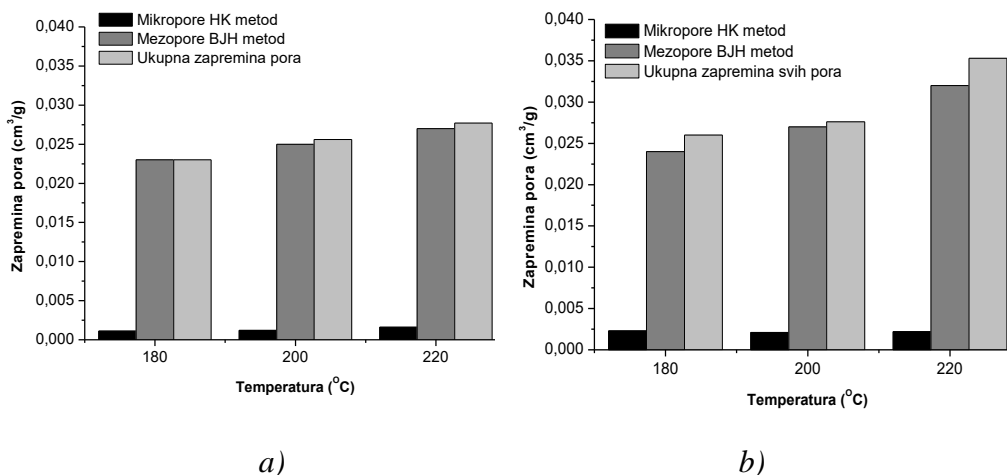
Slika 12. Korelacija između temperature procesa hidrotermalne konverzije i specifične površine hidročadi poreklom od:
a) šećernih rezanaca b) biljke miskantus

Zapremina mezopora je analizirana primenom Barrett-Joyner-Halenda (BJH) modela iz desorpcionog dela izoterme, dok je analiza mikropora (dijametar pora <2 nm) izvršena primenom t-testa i Horvath-Kawazoe (HK) metode. V-t metod (t-test) se koristi za određivanje zapremine mikropora u prisustvu mezopora, dok HK metod omogućava određivanje mikropora od niskog regiona relativnog pritiska adsorpcione izoterme.

Ukupna zapremina mezopora prema BJH modelu (cm³/g) kod biogljeva od rezanaca šećerne repe i biljke miskantus bila je 0,016 i 0,023 cm³/g, redom. Može se uočiti da zapremina mezopora za sve hidročadi raste sa porastom reakcione temperature procesa od 180°C do 220°C.

Rezultati fizičke karakterizacije, pokazuju da su zapremine mezopora biougljeva manje u odnosu na zapremine mezopora hidročađi, što još jednom ide u prilog činjenici da prilikom kondenzacije nastaje tečna faza koja može blokirati mezopore adsorbenta. Biougljevi poreklom od rezanaca šećerne repe i biljke miskantus imaju zapreminu mikropora koja iznosi 0,0086 i 0,1042 cm³/g, redom, što pokazuje da biougljevi imaju veći sadržaj mikropora u poređenju sa hidročađima (Tabela 7).

Generalno, sve hidročađi poreklom od biljke miskantus imaju veću zapreminu pora (mikro- i ukupnu zapreminu) u poređenju sa hidročađi poreklom od rezanaca šećerne repe, što je verovatno posledica različitog hemijskog sastava polazne sirovine i posledice različitog ponašanja tokom faze termohemijske konverzije. Autori Lima i saradnici (2018) takođe ukazuju da na poroznost materijala utiče temperatura termohemijske konverzije biomase. Oni su ustanovili da pojava mikrosfera na površini materijala može biti posledica degradacije, kondenzacije, aromatizacije celuloznih komponenti, dehidratacije i polimerizacije. Na slici 13 predstavljena je zavisnost zapremine pora od temperature hidrotermalne karbonizacije obe ispitivane biomase.



Slika 13. Zavisnost zapremine pora i temperature hidrotermalne karbonizacije ispitivanih hidročađi poreklom od biomase a) rezanaca šećerne repe i b) biljke miskantus

Srednji radijus pora izmeren je na osnovu količine adsorbovanog azota kada je odnos p/p_o blizak vrednosti 1. Srednji radijus pora za sve analizirane adsorbente bio je u opsegu od 10,4 Å (1,04 nm) za biougalj poreklom od biljke miskantus do 126 Å (12,6 nm) za hidročađ dobijenu na 200°C koja je poreklom od rezanaca šećerne repe (*Beta vulgaris*). Biougljevi sadrže pore srednjeg radijusa <25,5 Å, dok hidročađi sadrži pore nešto većeg srednjeg radijusa <126 Å. Takođe, kod hidročađi poreklom od biljke miskantus srednji radijus pora raste sa porastom temperature, dok jasan trend za hidročađ poreklom od rezanaca šećerne repe nije uočen.

Rezultati fizičke karakterizacije pokazuju da su dobijeni adsorbenti mezoporozni sa dominantnim sadržajem mezopora, sa malom specifičnom površinom u poređenju sa npr. specifičnom površinom aktivnog uglja (Tabela 7). Dodatno, može se uočiti da sa povećanjem temperature konverzije dolazi do porasta specifične površine kod hidročađi poreklom od rezanaca šećerne repe, na šta ukazuju i drugi autori (*Ighalo et al., 2022*), pri čemu se specifična površina hidročađi poreklom od biljke miskantus postepeno smanjuje. Pored toga, poroznost svih adsorbenata raste sa porastom reakcione temperature procesa. Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti da na fizičke osobine adsorbenata značajno utiče hemijski sastav polaznih sirovina odnosno različit saržaj lignoceluloze i celuloze koji tokom procesa termohemijske konverzije odnosno primenom različitih temperatura različito reaguju.

Kako bismo utvrdili stepen fizičko-hemijske transformacije do koje dolazi tokom termohemijskih procesa, analiziran je elementarni sastav dobijenih hidročađi i prikazan u tabeli 8. Dobijene vrednosti sadržaja konstitutivnih elemenata ukazuju na to da se sa porastom temperature HTC procesa povećava sadržaj ugljenika u dobijenim hidročađima, dok se sadržaj vodonika i kiseonika smanjuje (dolazi do dehidracije i dekarboksilacije nativnih biomasa). Dodatno, na osnovu dobijenih vrednosti za C, H i O, izračunati su atomski odnosi (H/C i O/C) za ispitivane adsorbente (Tabela 8). Teorijski, H/C atomski odnosi se kreću od vrednosti 1 za potpuno aromatičnu strukturu do vrednosti 2 za potpuno alifatičnu strukturu. Na osnovu izračunatih atomskih odnosa može se uočiti da H/C atomski odnosi kod hidročađi opadaju (1,53-1,28) sa povećanjem temperature HTC procesa na vrednosti bliže 1, što ukazuje na povećanje aromatične strukture kako

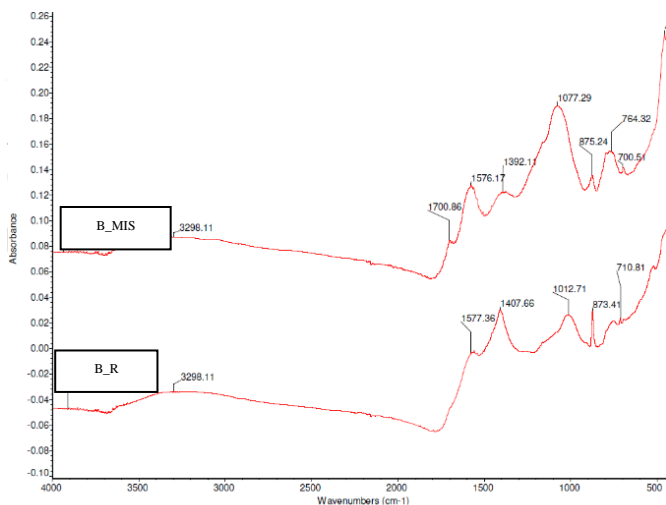
temperatura procesa raste. Isti trend prate i O/C odnosi kod ispitivanih hidročađi. Ovo je značajno ukoliko se proizvedena hidročađ posmatra sa aspekta komercijalnih goriva. Naime, ovo dovodi do približavanja hidročađi gorivnim karakteristikama komercijalnih čvrstih goriva kao što su ugalj, treset i lignit. Ovo je naročito izraženo za hidročađi miskantusa i šećernih rezanaca dobijenih na 200 i 220°C.

Elementarna analiza biougljeva je pokazala da B_MIS ima veći udeo aromatične strukture na šta ukazuje niži H/C odnos u poređenju sa H/C odnosom dobijenim za B_R, što je u skladu sa većim sadržajem mikro- i mezopora (Tabela 8). Ove karakteristike ukazuju na bolje adsorpcione performanse biouglja poreklom od miskantusa kada je u pitanju adsorpcija aromatičnih jedinjenja, usled formiranja npr. π - π elektron donor-akceptor (EDA) interakcija. Nasuprot tome, B_R sadrži više polarnijih funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik na šta ukazuje veći O/C odnos. pH vrednosti ispitivanih ugljeničnih adsorbenata kretale su se u opsegu od 4,8 do 9,8 na osnovu čega se konstatuje da dobijene hidročađi od obe polazne biomase imaju niže pH vrednosti u odnosu na biougljeve, što može biti posledica ispiranja neorganskih komponenata u toku procesa hidrotermalne karbonizacije (Tabela 8) (*Fu et al., 2019*). Generalno, sadržaj lignina, hemiceluloze ili celuloze, kao i prisustvo kiseonika na površini adsorbenata utiče na pH vrednost ispitivanih ugljeničnih materijala. Povećanje temperature procesa rezultuje porastom pH vrednosti ispitivanih biougljeva, što je u direktnoj korelaciji sa povećanim sadržajem pepela, kao i funkcionalnih grupa bogatih kiseonikom (*Tomczyk et al., 2020*).

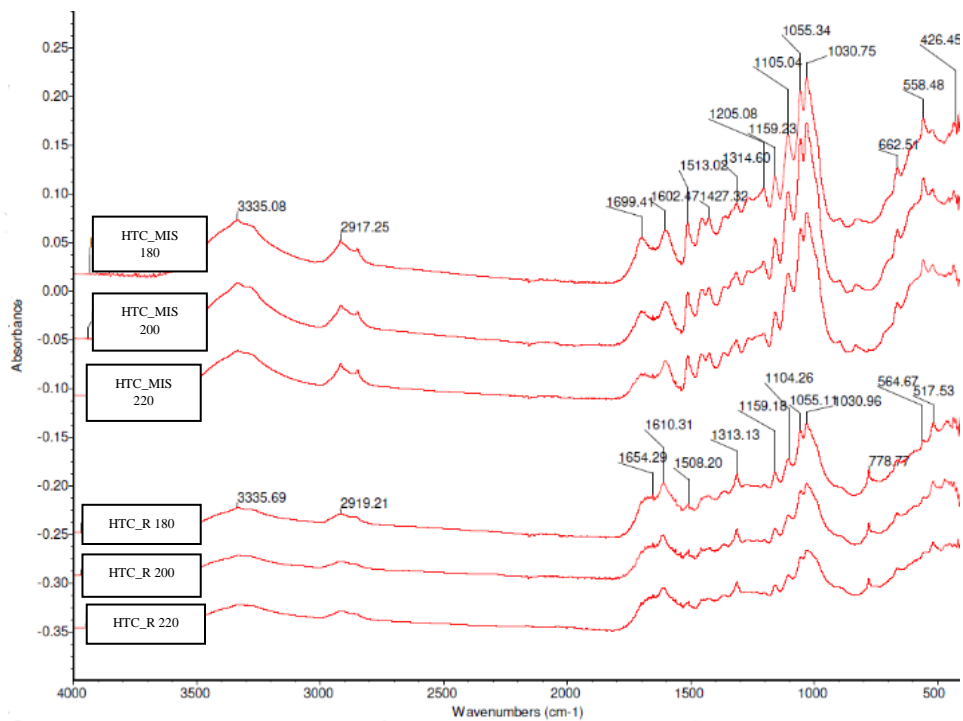
Tabela 8. Rezultati elementarne analize hidročađi i biougljeva

Adsorbenti	C	H	O	N	S	O/C	H/C	pH
Elementarna analiza (%)								
HTC_R 180	46,2	5,37	34,3	1,26	0,19	0,56	1,40	5,2
HTC_R 200	47,2	5,21	34,6	1,27	0,13	0,55	1,32	5,0
HTC_R 220	48,6	5,18	33,3	1,30	0,12	0,51	1,28	5,1
HTC_MIS 180	47,9	6,12	44,3	0,215	ND	0,69	1,53	6,3
HTC_MIS 200	49,1	5,98	43,6	0,215	ND	0,67	1,46	5,3
HTC_MIS 220	51,6	5,90	41,2	0,170	ND	0,60	1,37	4,8
B_R	50,1	1,77	41,2	0,21	0,23	0,62	0,42	9,8
B_MIS	68,3	1,33	28,3	0,66	0,23	0,31	0,23	9,4

Strukturalna analiza dobijena primenom FTIR spektroskopije pokazala je identifikaciju različitih funkcionalnih grupa karakterističnih za analizirane ugljenične adsorbente. Ukoliko se porede spektri dva tipa adsorbenata (hidročadi i biougla) može se uočiti da se intenzitet i broj apsorpcionih traka razlikuje (slika 14 i slika 15). Naime, FTIR spektri hidročadi pokazuju veći broj apsorpcionih traka (slika 15). Najintenzivnije apsorpcione trake identifikovane su u uzorcima hidročadi pri čemu oba tipa hidročadi imaju slične FTIR spektre. Hidročad poreklom od biljke miskantus pokazuje intenzivnije apsorpcione trake u poređenju sa pikovima dobijenim za hidročad poreklom od rezanaca šećerne repe. Intenzivna apsorpciona traka na oko 3300 cm^{-1} potiče od istezne vibracije O–H i N–H grupe. Druga intenzivna apsorpciona traka na oko 2900 cm^{-1} potiče od asimetrične i simetrične istezne vibracije metil i metilen grupe poreklom od ugljovodonika što je u skladu sa visokim sadržajem ekstrakta strukture linearnih lanaca u vlaknima (Mihajlović *et al.*, 2018). Intenzitet obe navedene apsorpcione trake raste sa porastom temperature HTC procesa što ukazuje na porast sadržaja struktura sličnih celulozi. Apsorpciona traka na oko 1700 cm^{-1} potiče od nekonjugovanih C=O i C=O fenolnih estara karakterističnih za strukture slične ligninu (Mihajlović *et al.*, 2018). Kao što je napred već napomenuto apsorpciona traka na oko 1630 cm^{-1} može poticati od nekoliko funkcionalnih grupa: aromatična C=C veza, C istezne vibracije, amidna C=O veza, C=N istezna vibracija, asimetrična istezna vibracija COO⁻, C=O istezna vibracija CHO grupe i hinona ili u konjugaciji sa alkenima. Apsorpciona traka na oko 1520 cm^{-1} odgovara vibraciji orto-supstituisanih aromatičnih jedinjenja. Apsorpciona traka na oko 1450 cm^{-1} potiče od deformacione vibracije alifatične C-H grupe, fenolne O-H istezne i simetrične vibracije i simetrične istezne vibracije COO⁻ grupe. Deformaciona vibracija C-H daje apsorpcione trake $1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, što dokazuje prisustvo –CH₃ grupe. Identifikovane su tipične trake poreklom od celuloze: istezna vibracija C-O na oko 1110 cm^{-1} do 1050 cm^{-1} , asimetrično istezna vibracija C-O-C (na oko 1160 cm^{-1}) i istezna vibracija C-C grupe na oko 660 cm^{-1} (Mihajlović *i sar.*, 2018).



Slika 14. FTIR analiza odabranih biogljeva B_MIS i B_R

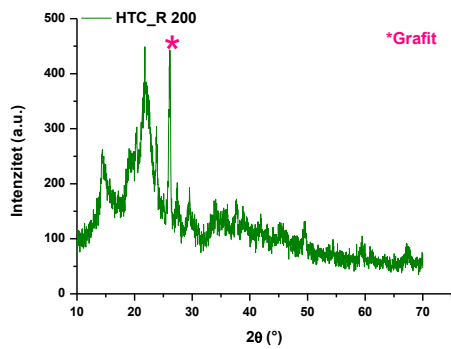
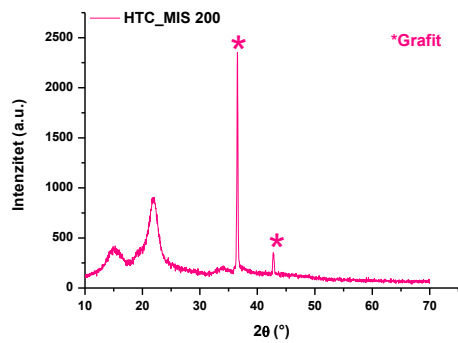
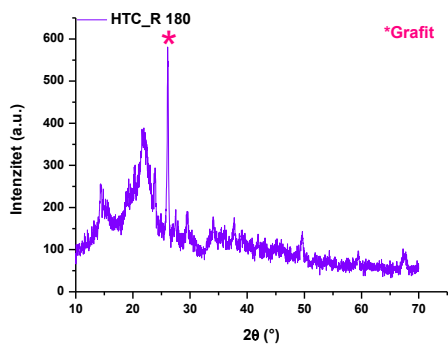
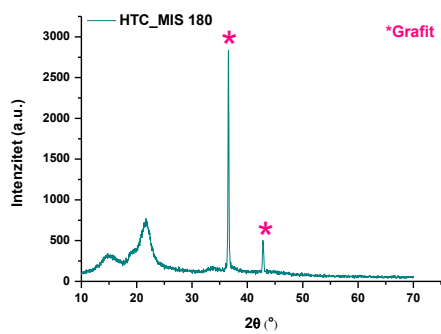
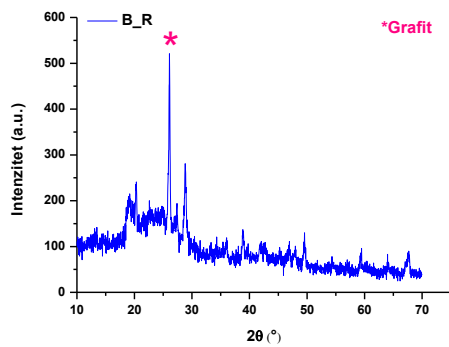
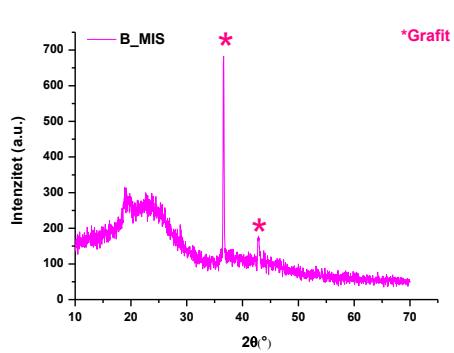


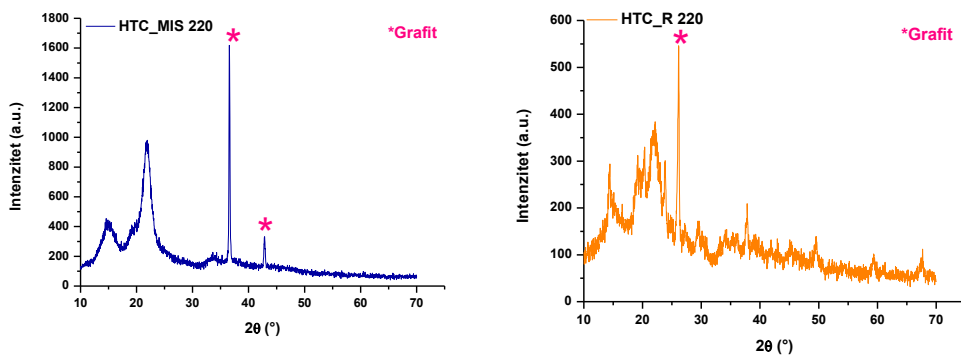
Slika 15. FTIR spektri odabranih hidročadi

FTIR spektri biougljeva (B_MIS i B_R) pokazuju slične apsorpcione trake (slika 14). Slično kao i u slučaju hidročađi od miskantusa, biouglj pokazuje veći broj intenzivnijih traka u poređenju sa biougljem poreklom od rezanaca šećerne repe. Ovo je posledica brže konverzije organske materije uz istovremeno formiranje kristalne ugljenične (grafitne) strukture. Ovo je u skladu sa XRD analizom gde su identifikovani intenzivniji pikovi poreklom od grafitne strukture.

Dalja karakterizacija ugljeničnih adsorbenata podrazumevala je primenu XRD analize. Na slici 16 prikazani su difraktogrami biougljeva i hidročađi. Difrakcionom analizom utvrđena je kristalografska struktura ugljeničnih materijala (slika 16). Faznom analizom ispitivanih biougljeva, utvrđeno je da oba biouglja imaju najintenzivniji pik za grafit, što ukazuje na postojanje kristalne strukture ispitivanih biougljeva. Pored toga, difrakcionom analizom kod biougljeva identifikovane su i nedovoljno čiste i manje definisane forme ugljenika (predstavljaju grupe više različitih jedinjenja) na vrednosti 2θ oko 23° (Khan et al., 2022; Shaaban et al., 2013).

S druge strane za adsorbente hidročađi uočen je pik 2θ na oko 20° što ukazuje na postojanje nedovoljno čistih odnosno amorfnih oblasti što je svakako posledica nepotpune konverzije celuloze koja se nalazi u sastavu odabranih polaznih biomasa (Qi et al., 2019). Pored toga, uočen je jedan pik intenziteta oko 500 (a.u.) na vrednosti 2θ oko 43° za sve ispitivane hidročađi što predstavlja kristalni grafit. Ovde je potrebno napomenuti da je u poređenju sa biougljem stepen grafitizacije hidročađi manji, i to je razlog manje aromatičnosti i visokog polariteta ovog tipa adsorbenta. Na niži stepen grafitizacije hidročađi ukazuju i drugi autori (Chen et al., 2017; Zhu et al., 2015).

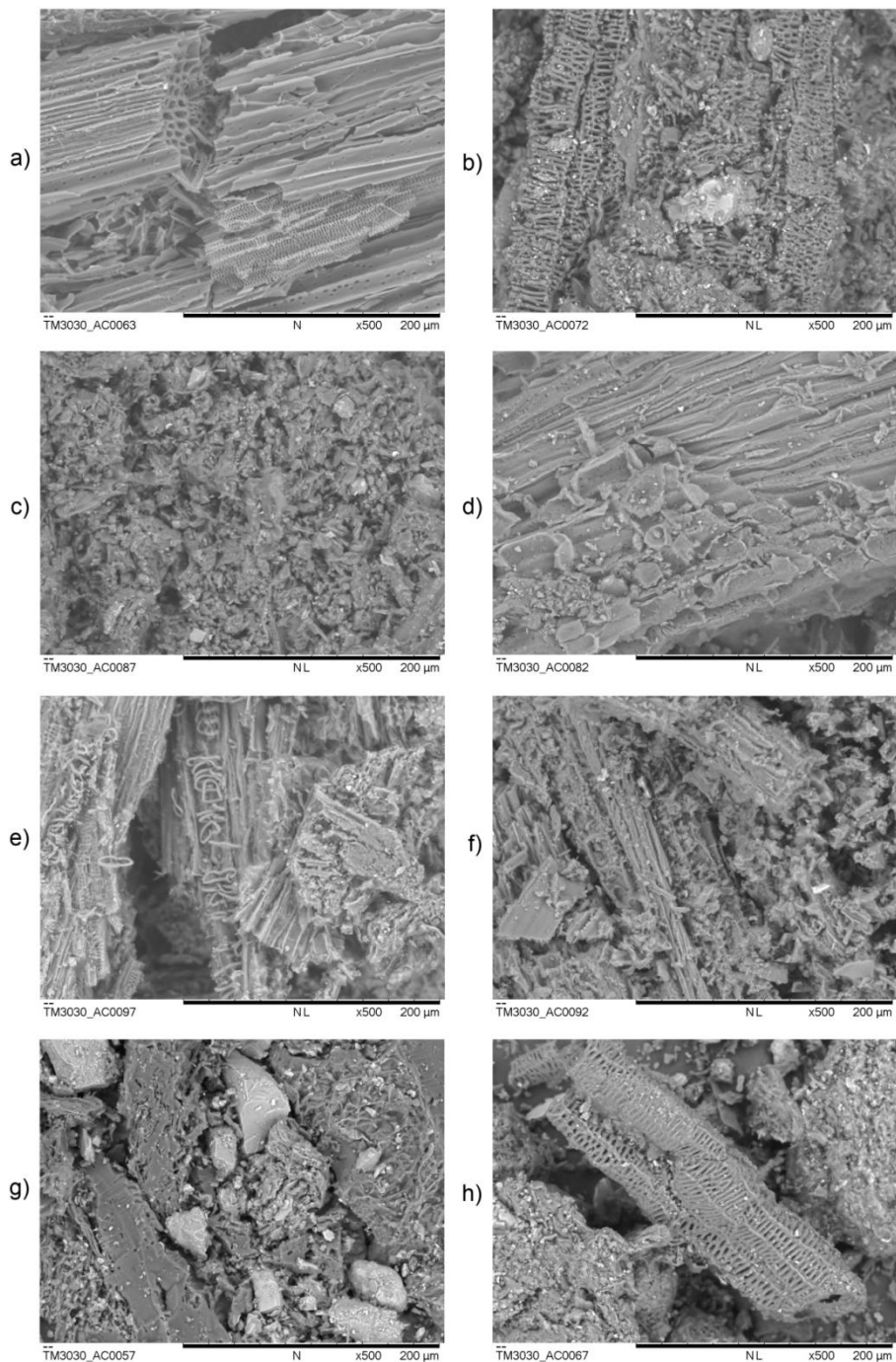




Slika 16. Difraktogrami odabranih biougļjeva i hidročađi

4.1.3. Morfološka analiza površine ugljeničnih adsorbenata

SEM analiza dala je komplementarne podatke vezane za morfologiju površine ispitivanih adsorbenata. Na osnovu SEM mikrografija prikazanih na slici 17, može se uočiti da postoji očigledna razlika između hidročađi poreklom od različitih polaznih biomasa kao i hidročađi dobijenih primenom različitih temperatura konverzije. Ovo je uočljivo na SEM mikrografijama hidročađi poreklom od šećernih reznaca (slika 17 a,b,c). Hidročađ poreklom od reznaca šećerne repe dobijena na najnižoj temperaturi ima strukturu koja je sfernog oblika (slika 17a), međutim sa povećanjem temperature procesa, dolazi do formiranja velikog broja sfera kao rezultat fuzije monomera sfernog oblika.



Slika 17. SEM mikrografije ispitivanih adsorbenata: a) HTC_R 180; b) HTC_R 200; c) HTC_R 220; d) HTC_MIS 180; e) HTC_MIS 200; f) HTC_MIS 220; g) B_R; h) B_MIS

Generalno, termička konverzija na višim temperaturama dovodi do stvaranja defekata na površini hidročađi poreklom od rezanaca šećerne repe, na šta ukazuju i Cheng i saradnici (2019). Na SEM mikrografijama može se uočiti da su određene pore otvorene i da je površina hidročađi puna defekata, sa povećanjem reakcione temperature (slika 17b i c). Pored navedenog, transformacije celuloze i hemiceluloze (celuloza 20-40% i hemiceluloza 18-30%) odigravaju se intenzivno sa porastom temperature procesa što za rezultat daje formiranje mikrosferičnih čestica koje daju voluminoznost površini, što dodatno doprinosi povećanju specifične površine, kao i same poroznosti materijala (slika 17a-c).

SEM slike hidročađi poreklom od biljke *miskantus* ukazuju na gubitak fibrozne strukture (slika 17d) i to takođe sa povećanjem temperature procesa što doprinosi formiranju velikog broja defekata na samoj površini materijala (slika 17d-f).

Očekivano, najveća specifična površina je uočena za biouglj u poreklom od biljke *miskantus* (slika 17h) kao rezultat formiranja velikog broja otvorenih pora u poređenju sa površinom biouglja dobijenog od rezanaca šećerne repe.

4.1.4. Karakterizacija geosorbenta Dunav

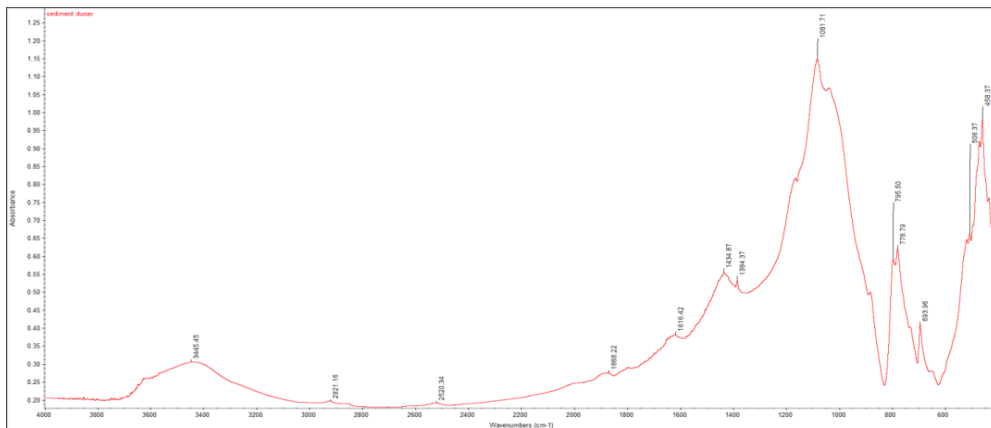
Vrednosti sadržaja OC i OM u geosorbentu Dunava iznosile su 1,21 i 5,61%. Granulometrijskom analizom ustanovljeno je da geosorbent Dunava u svom sastavu sadrži čestice peska ($>180 \mu\text{m}$: 76,1%; $180-63 \mu\text{m}$: 20,1%), dok su sadržaj praha ($2-63 \mu\text{m}$) i gline ($< 2 \mu\text{m}$) iznosili 8,17% i 0,78%, redom. Prema dobijenim rezultatima karakterizacije ovo je peščani materijal akvifera sa niskim procentom organskog ugljenika.

Fizička karakterizacija je pokazala da se geosorbent Dunava sastoji od mezopora čiji je prosečni dijametar oko 7,90 nm, dok rezultati dobijeni na osnovu metode t-testa sugerišu da geosorbent Dunava ne sadrži mikropore. Pored toga, vrednosti SSA i ZP bile su $1,49 \text{ m}^2/\text{g}$ i $0,059 \text{ cm}^3/\text{g}$, redom.

Elementarnom analizom utvrđeno je da se geosorbent Dunava sastoji od ugljenika (1,39%), daleko manje vodonika (0,126%), dok azot i sumpor nisu detektovani u ispitivanom geosorbentu. Računskim putem izračunat je sadržaj kiseonika pomoću masenog bilansa (poglavlje 3.3., jednačina 22) koji je iznosio (0,504%). Na osnovu dobijenih vrednosti za C i H, izračunat

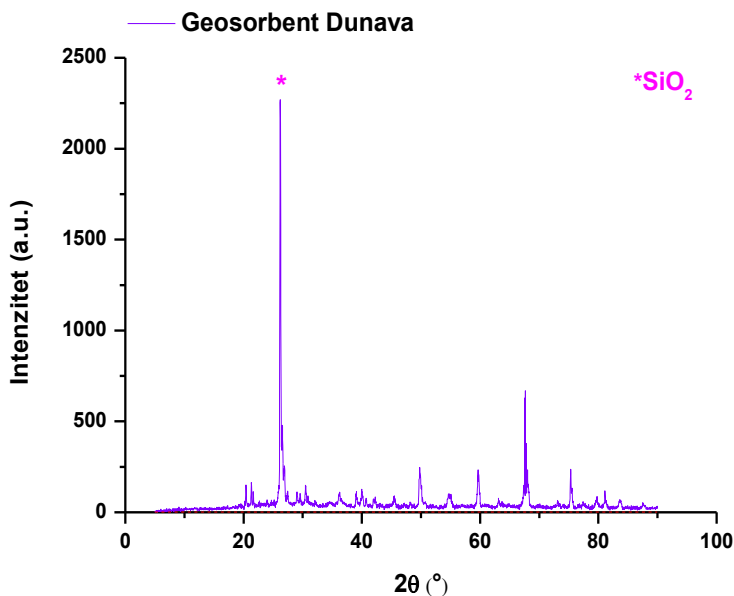
je atomski odnos H/C koji pokazuje da organska materija ima uglavnom aromatičnu strukturu (H/C=1,08).

FTIR spektar geosorbenta Dunava dat je na slici 18. FTIR analizom geosorbenta Dunava dobijeno je sledeće: ekstenziona vibracija na oko 3400 cm^{-1} koja je poreklom od N-H i O-H grupe iz fenolnih i karboksilnih grupa ($-\text{COH}$ i $-\text{COOH}$); apsorpcione trake na oko $2921\text{--}2520\text{ cm}^{-1}$ koje su poreklom od valentnih vibracija $-\text{CH}_2$ i $-\text{CH}_3$ grupe; apsorpciona traka na oko 1720 cm^{-1} koja je poreklom od valentne vibracije C=O karboksilne grupe, aldehida i ketona. Dobijena apsorpciona traka na oko 1616 cm^{-1} može poticati od nekoliko funkcionalnih grupa: aromatična C=C veza, C istezne vibracije, amidna C=O veza, C=N istezna vibracija, asimetrična istezna vibracija COO $^-$, C=O istezna vibracija CHO grupe i hinona ili u konjugaciji sa alkenima. Apсорpciona traka na oko 1434 cm^{-1} potiče od deformacione C-H veze koja ukazuje na prisustvo $-\text{CH}_3$ grupe, istezne vibracije O-H mogu biti poreklom od fenola; istezna simetrična vibracija COO $^-$ grupe. Apсорpciona traka na oko 1081 cm^{-1} potiče od Si-O i Si-(Al)-O sa najintenzivnije predstavljenom apсорpcionom trakom poreklom od silikata prisutnih u geosorbentu što je dokaz prisustva kvarca (SiO_2) u ispitivanom geosorbentu (Valladares et al., 2022). Apсорpciona traka na 795 cm^{-1} predstavlja Si-Si rastezanje, što dodatno potvrđuje prisustvo kvarca u geosorbentu, što je u skladu sa analizama dobijenim primenom XRD analize. Pored toga, apсорpciona traka na oko 694 cm^{-1} predstavlja Si-(Al)-Si rastezanje, dok apсорpciona traka na 506 i 458 cm^{-1} je karakteristična za O-Si-O rastezanje.



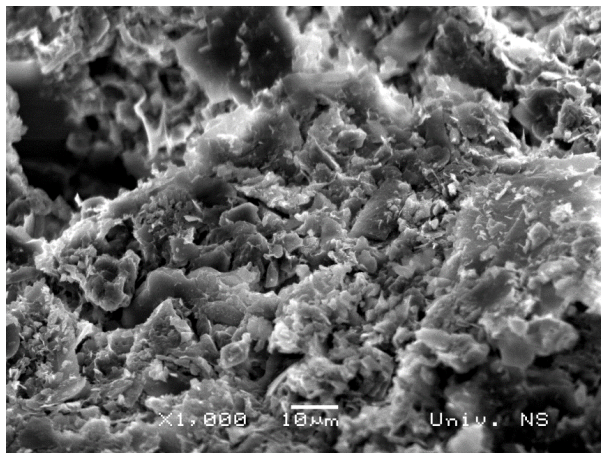
Slika 18. FTIR analiza geosorbenta Dunava

Kristalografija geosorbenta Dunav upravo ukazuje na najveće prisustvo kvarca odnosno silicijum-dioksida (SiO_2), pa stoga i naizraženiji pik na difraktogramu (slika 19) jeste SiO_2 čija vrednost ugla 2θ iznosi $26,18^\circ$. Generalno, glavni element mineraloškog sastava većine geosorbenata čini upravo kvarc (SiO_2), na šta ukazuju i drugi autori (*Kumar Maity and Maiti., 2016; Akhtar et al., 2022*).



Slika 19. Difraktogram geosorbenta Dunava

SEM mikrografija geosorbenta Dunav predstavljena je na slici 20. Na osnovu SEM analize geosorbenta Dunav dobijen je uvid u morfologiju ispitivanog materijala, na osnovu koje vidimo da je u pitanju porozni, heterogen materijal. EDS analiza je pokazala prisustvo elemenata u odnosu na elementarnu analizu: Mg (1,70%), Al (5,52%), Si (13,20%), Ca (3,49 %), K(1,57%), Fe(2,79%). Pojava mikropukotina u ispitivanom materijalu je karakteristična za prisustvo kvarca, što potvrđuju i drugi autori (*Stachnik et al., 2022; Akar et al., 2018*).



Slika 20. SEM mikrografija geosorbenta Dunav

4.1.5. Rezultati kinetike sorpcije odabranih zagađujućih materija na ugljeničnim adsorbentima i geosorbentu Dunava

Ispitivanje sorpcione kinetike podrazumevalo je konstantno praćenje eksperimentalnih uslova koji utiču na brzinu procesa sorpcije, kao i utvrđivanje vremena potrebnog za uspostavljanje sorpciono-desorpcione ravnoteže odabranih supstanci na ugljeničnim adsorbentima i geosorbentu Dunava. Kinetički eksperimenti praćeni su tokom 96h za sva jedinjenja i sve ispitivane sorbente, na osnovu čega je ustanovljeno kada dolazi do upostavljanja sorpciono-desorpcione ravnoteže.

Generalno, na osnovu prikazanih rezultata dobijenih za zavisnosti C_e/C_0 od t (min) može se zaključiti da se sorpciono-desorpciona ravnoteža za sva ispitivana jedinjenja na svim ugljeničnim materijalima, kao i geosorbentu Dunava uspostavlja nakon 24 h ili 48 h (Slika P-1 u Prilogu).

U cilju utvrđivanja mehanizma sorpcije ispitivanih organskih zagađujućih materija na svim sorbentima, izvršeno je modelovanje eksperimentalno dobijenih podataka, i to primenom dva reakciono-adsorpciona kinetička modela (modela pseudo-prvog reda odnosno Lagergrenovog modela i modela pseudo-drugog reda). Parametri kinetike sorpcije ispitivanih jedinjenja na ispitivanim sorbentima predstavljeni su u tabeli 9, kao i grafički predstavljeni na slici P-2 i slici P-3 u Prilogu.

Tabela 9. Parametri kinetičkih modela za opisivanje adsorpcije organskih jedinjenja na odabranim adsorbentima

Model pseudo-prvog reda						
Adsorbenti	Jed.	R^2	q_e eksp. ($\mu\text{g/g}$)	k_1 (min^{-1})	q_e teo. ($\mu\text{g/g}$)	SSE (%)
HTC_MIS 180	Pentahlorbenzen	0,918	1831	0,998	1425	3,90
HTC_MIS 200		0,904	1587	0,999	1120	3,68
HTC_MIS 220		0,912	1690	0,999	1017	3,20
HTC_R 180		0,654	592	0,999	457	14,2
HTC_R 200		0,954	589	1,001	477	0,582
HTC_R 220		0,871	757	0,999	792	6,45
B_MIS		0,989	5700	0,999	5561	0,094
B_R		0,771	1070	0,999	958	4,22
Geosorbent Dunava		0,982	650	0,999	146,5	0,231
HTC_MIS180	Alahlor	0,673	13,5	0,999	3,41	5,08
HTC_MIS 200		0,709	12,3	0,999	4,27	3,94
HTC_MIS 220		0,263	12,5	1,000	4,55	2,81
HTC_R 180		0,273	9,20	0,999	1,08	12,7
HTC_R 200		0,804	13,1	0,999	6,33	1,19
HTC_R 220		0,703	10,5	0,999	3,74	2,56
B_MIS		0,986	698	0,999	516	0,492
B_R		0,975	88	0,000	73,5	0,844
Geosorbent Dunava		0,921	140	1,000	41,30	0,458
HTC_MIS 180	Hlorpirifos	0,724	1972	0,999	540	7,79
HTC_MIS 200		0,872	1717	0,998	1736	3,44
HTC_MIS 220		0,797	1948	1,000	1819	0,00
HTC_R 180		0,846	1660	0,999	574	0,87
HTC_R 200		0,887	1701	0,998	582	2,89
HTC_R 220		0,912	2184	0,999	1010	2,58
B_MIS		0,646	6564	0,999	2573	2,64
B_R		0,672	2936	0,999	1015	2,56
Geosorbent Dunava		0,616	5,5	0,999	1,371	2,09
HTC_MIS 180	Hlorpirifos-metil	0,934	2605	1,000	827	0,19
HTC_MIS 200		0,785	3000	1,000	887	2,05
HTC_MIS 220		0,957	2880	0,999	864	0,14
HTC_R 180		0,906	2260	1,000	764	0,10
HTC_R 200		0,974	2350	0,999	862	0,78
HTC_R 220		0,937	2350	1,000	949	0,06
B_MIS		0,883	6670	0,999	2969	0,51
B_R		0,902	2995	0,999	1638	0,24
Geosorbent Dunava		0,626	9,9	0,999	7,26	5,73
HTC_MIS 180	Hlorfenvinfos	0,561	3450	0,999	428	4,95
HTC_MIS 200		0,445	3450	0,997	712	4,32
HTC_MIS 220		0,894	3410	0,999	1008	0,31
HTC_R 180		0,534	1805	0,999	339	2,08
HTC_R 200		0,878	1690	0,999	109	0,40
HTC_R 220		0,811	1680	0,999	171	2,50
B_MIS		0,720	2160	0,999	736	7,57
B_R		0,956	1550	0,999	832	0,821
Geosorbent Dunava		0,904	1,5	1,000	0,761	0,29

Tabela 9 (nastavak). Parametri kinetičkih modela za opisivanje adsorpcije organskih jedinjenja na odabranim adsorbentima

Model pseudo-drugog reda						
Adsorbenti	Jed.	R^2	q_e eksp. ($\mu\text{g/g}$)	$k_2 \cdot 10^{-6}$ ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e teo. ($\mu\text{g/g}$)	SSE(%)
HTC_MIS 180	Pentahlorbenzen	0,989	1831	1,92	1909	0,092
HTC_MIS 200		0,998	1587	3,10	1620	0,018
HTC_MIS 220		0,999	1690	3,37	1731	0,011
HTC_R 180		0,976	592	6,38	568	2,33
HTC_R 200		0,954	589	1,81	699	2,98
HTC_R 220		0,990	757	2,42	833	0,456
B_MIS		0,908	5700	14,8	6528	0,078
B_R		0,966	1070	1,20	1136	0,828
Geosorbent Dunava		0,999	650	25,5	649	0,050
HTC_MIS 180	Alahlor	0,999	13,5	2001	13,4	2,84
HTC_MIS 200		0,999	12,3	1003	12,2	6,54
HTC_MIS 220		0,999	12,5	2002	10,6	1,84
HTC_R 180		0,999	9,21	21003	8,99	6,14
HTC_R 200		0,998	13,1	1004	12,5	1,61
HTC_R 220		0,999	10,5	1006	10,2	1,14
B_MIS		0,999	698	4,57	741	0,058
B_R		0,985	88	21,4	98,1	4,66
Geosorbent Dunava		0,999	140	89,27	135	1,830
HTC_MIS 180	Hlorpirifos	0,998	1972	6,90	1961	0,014
HTC_MIS 200		0,994	1717	2,55	1740	0,064
HTC_MIS 220		0,995	1948	1,09	88,1	21,5
HTC_R 180		0,997	1660	7,73	1631	0,04
HTC_R 200		0,999	1701	12,5	1697	0,01
HTC_R 220		0,996	2184	3,47	2194	0,03
B_MIS		0,966	6564	1,49	6043	0,03
B_R		0,998	2936	4,00	2912	0,01
Geosorbent Dunava		0,989	5,5	0,00	5,36	5,74
HTC_MIS 180	Hlorpirifos-metil	0,996	2605	3,2	2570	0,02
HTC_MIS 200		0,994	3000	2,91	2930	0,03
HTC_MIS 220		0,993	2880	4,8	2780	0,03
HTC_R 180		0,988	2260	0,27	2170	0,09
HTC_R 200		0,997	2350	3,86	2370	0,02
HTC_R 220		0,991	2350	2,20	2340	0,05
B_MIS		0,995	6670	1,07	6750	0,00
B_R		0,984	2995	1,42	2940	0,06
Geosorbent Dunava		0,979	9,9	4,57	10,4	2,84
HTC_MIS 180	Hlorfeninfos	0,999	3450	20,3	3370	0,00
HTC_MIS 200		0,995	3450	25	2920	0,02
HTC_MIS 220		0,996	3410	4,2	3380	0,01
HTC_R 180		0,999	1805	13	1780	0,01
HTC_R 200		0,999	1690	47,3	1660	0,02
HTC_R 220		0,999	1680	4,6	1670	0,00
B_MIS		0,997	2160	5,05	2150	0,02
B_R		0,995	1550	3,7	1550	0,07
Geosorbent Dunava		0,990	1,5	4,6	1,41	7,51

Sorpciju svih ispitivanih jedinjenja na odabranim sorbentima bolje opisuje model pseudo-drugog reda sa zadovoljavajućim koeficijentima determinacije u opsegu $R^2=0,908-0,999$ (Tabela 9, slike P-2 i P-3 u Prilogu). Model pseudo-drugog reda često se primenjuje za opisivanje adsorpcije različitih organskih jedinjenja na čvrstim ugljeničnim adsorbentima (Rojas *et al.*, 2015). Ovaj model definiše proces sorpcije kao fizičko-hemijski proces koji zavisi od broja aktivnih mesta na sorbentu, kao i od koncentracije polutanta (Ighalo *et al.*, 2022). Takođe, kapaciteti sorpcije (q_e) dobijeni statističkom obradom eksperimentalno dobijenih podataka u skladu su sa teorijskim vrednostima q_e dobijenim primenom modela pseudo-drugog reda. Pored toga, suma kvadrata odstupanja izmerenih vrednosti od aritmetičke sredine (SSE%) je manja od 15% za sve sorbente i sorbate i za oba primenjena kinetička modela, što pokazuje da nema značajnijeg odstupanja. Dobijeni parametri pokazuju da su za sorpciju ispitivanih jedinjenja na odabranim sorbentima značajne interakcije između organskih jedinjenja i same površine sorbenta. Dodatno, u okviru istraživanja drugih autora utvrđeno je da se kinetika adsorpcije organskih jedinjenja na ugljeničnim adsorbentima bolje opisuje modelom pseudo-drugog reda u poređenju sa Lagergrenovim modelom odnosno modelom pseudo-prvog reda (Mandal *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2019; Suo *et al.*, 2018). Takođe, i druga istraživanja pokazala su da model pseudo-drugog reda dobro korelira sa eksperimentalnim podacima, gde je glavni mehanizam hemisorpcija koja se dešava po principu razmene elektrona između adsorbata i adsorbenta i predstavlja korak koji ograničava brzinu procesa adsorpcije (Yang *et al.*, 2022; Fernandez *et al.*, 2015; Jamali *et al.*, 2019). Generalno, pored hemijskih reakcija koje se odvijaju na površini adsorbenta, karakteristične interakcije za ovakav tip ugljeničnih adsorbentata mogu biti i hidrofobne interakcije, π - π interakcije, vodonične veze (Batoool *et al.*, 2022; Hamadeen *et al.*, 2021).

4.1.6. Rezultati ispitivanja sorpcije u ravnotežnim uslovima

Za opisivanje sorpcionih izoterma, korišćen je Freundlich-ov model (opisan u poglavlju 2.4.) za fitovanje eksperimentalno dobijenih podataka. Za sve sorpcione izoterme, izračunati su sorpcioni koeficijenti (K_F), kao i faktori nelinearnosti, odnosno eksponent n , koji predstavlja bezdimenzionalnu konstantu. Freundlich-ove sorpcione izoterme predstavljene su na slici P-4 i slici P-5 u Prilogu, a parametri Freundlich-ovog modela dati su u tabeli 10.

Tabela 10. Parametri statističke analize za Freundlich-ove adsorpcione izoterme

Jed.	Adsorbenti	Freundlich-ov model					
		R^2	n	K_F ($\mu\text{g/g}$)/($\mu\text{g/L}$) ^{n}	$\text{Log}K_d$		
					0,01 S_w	0,1 S_w	0,5 S_w
Pentahlorbenzen	HTC_MIS180	0,971	0,766	84,1	5,16	4,93	4,77
	HTC_MIS 200	0,978	0,764	59,5	5,01	4,78	4,61
	HTC_MIS 220	0,978	0,777	67,6	5,06	4,83	4,68
	HTC_R 180	0,964	0,941	24,1	4,44	4,38	4,34
	HTC_R 200	0,980	0,958	27,3	4,48	4,44	4,41
	HTC_R 220	0,983	0,711	72,6	5,16	4,87	4,66
	B_MIS	0,977	0,881	243	5,51	5,33	5,30
	B_R	0,961	0,621	141	5,54	5,16	4,89
Alahlor	Geosorbent Dunava	0,999	1,118	1,41	2,90	3,02	3,10
	HTC_MIS 180	0,924	0,808	0,22	2,26	2,07	1,94
	HTC_MIS 200	0,943	0,986	0,12	2,07	2,05	2,04
	HTC_MIS 220	0,946	0,977	0,20	2,30	2,27	2,26
	HTC_R 180	0,882	0,835	0,20	2,24	2,08	1,96
	HTC_R 200	0,943	1,180	0,05	1,79	1,97	2,10
	HTC_R 220	0,947	0,952	0,10	1,99	1,94	1,91
	B_MIS	0,933	0,450	146	5,73	5,18	4,79
Hlorpirifos	B_R	0,967	0,632	10,4	4,39	4,03	3,77
	Geosorbent Dunava	0,998	0,896	0,41	2,57	2,47	2,39
	HTC_MIS 180	0,992	0,986	11,6	4,09	4,08	4,07
	HTC_MIS 200	0,998	0,901	19,5	4,47	4,37	4,30
	HTC_MIS 220	0,993	1,017	15,4	4,16	4,17	4,18
	HTC_R 180	0,982	0,555	154	6,01	5,57	5,26
	HTC_R 200	0,796	0,265	348	6,91	6,17	5,66
	HTC_R 220	0,988	0,598	111	5,79	5,39	5,11
Hlorpirifos-metil	B_MIS	0,999	0,710	164	5,75	5,46	5,26
	B_R	0,999	0,644	108	5,69	5,34	5,09
	Geosorbent Dunava	0,952	0,528	1,60	4,08	3,61	3,28
	HTC_MIS 180	0,978	1,119	7,45	3,71	3,82	3,91
	HTC_MIS 200	0,998	0,798	48,3	4,97	4,76	4,62
	HTC_MIS 220	0,993	0,718	87,8	5,34	5,06	4,86
	HTC_R 180	0,998	0,914	20,4	4,43	4,34	4,28
	HTC_R 200	0,995	1,046	0,06	1,68	1,73	1,76
Hlorfenvinfos	HTC_R 220	0,999	0,875	22,8	4,53	4,41	4,32
	B_MIS	0,996	0,805	108	5,30	5,11	4,97
	B_R	0,995	0,707	57	5,17	4,87	4,67
	Geosorbent Dunava	0,952	0,526	1,40	3,81	3,33	3,00
	HTC_MIS 180	0,959	1,239	9,36	3,99	4,23	4,40
	HTC_MIS 200	0,976	1,740	1,56	3,89	3,46	3,16
	HTC_MIS 220	0,987	1,643	1,58	3,26	3,90	4,35
	HTC_R 180	0,985	0,339	0,11	1,96	1,30	0,84
Hlorfenvinfos	HTC_R 200	0,972	0,333	292	5,40	4,74	4,27
	HTC_R 220	0,992	0,894	9,94	3,99	3,88	3,81
	B_MIS	0,932	1,872	0,05	1,75	2,62	3,23
	B_R	0,960	2,250	0,00	0,60	1,85	2,72
	Geosorbent Dunava	0,994	0,704	0,12	2,06	1,77	1,56

Koeficijenti determinacije (R^2) za sve sorpcione izoterme bili su zadovoljavajući i u opsegu od $R^2=0,796-0,999$. U velikom broju slučajeva dobijene su nelinearne izoterme pri čemu je vrednost koeficijenta n bila u opsegu od 0,265 do 0,986. Dobijena nelinearnost pokazuje da afinitet adsorpcije opada sa porastom koncentracije adsorbata. Međutim, neke izoterme dobijene za hlorspirifos i hlorsfenvinfos imaju vrednosti n koje su veće od 1 i u opsegu od 1,01 do 2,25. Vrednosti koeficijenta $n > 1$ javljaju se pri relativno nižem opsegu koncentracija i za jedinjenja koja imaju polarnije funkcionalne grupe pri čemu molekuli ovih jedinjenja mogu stupiti u kompeticiju sa molekulima vode za adsorpciona mesta (Blachnio *et al.*, 2019).

Za hidročadi dobijene poreklom od biljke miskantus (HTC_MIS 180) dobijeni poredak nelinearnosti bio je sledeći: pentahlorbenzen (0,766) < alahlor (0,808) < hlorspirifos (0,986) < hlorspirifos-metil (1,119) < hlorsfenvinfos (1,239); za HTC_MIS 200: pentahlorbenzen (0,764) < hlorspirifos-metil (0,798) < hlorspirifos (0,901) < alahlor (0,986) < hlorsfenvinfos (1,740); za adsorbent HTC_MIS 220: hlorspirifos-metil (0,718) < pentahlorbenzen (0,777) < alahlor (0,977) < hlorspirifos (1,017) < hlorsfenvinfos (1,643).

Za hidročadi dobijene poreklom od šećernih rezanaca (HTC_R 180) dobijeni poredak nelinearnosti bio je sledeći: hlorsfenvinfos (0,339) < hlorspirifos (0,555) < alahlor (0,835) < hlorspirifos-metil (0,914) < pentahlorbenzen (0,941); za HTC_R 200: hlorspirifos (0,265) < hlorsfenvinfos (0,333) < pentahlorbenzen (0,958) < hlorspirifos-metil (1,046) < alahlor (1,180); za HTC_R 220: hlorspirifos (0,598) < pentahlorbenzen (0,711) < hlorspirifos-metil (0,875) < hlorsfenvinfos (0,894) < alahlor (0,952).

Za biougalj poreklom od biljke miskantus linearnost raste u sledećem nizu: alahlor (0,450) < hlorspirifos (0,710) < hlorspirifos-metil (0,805) < pentahlorbenzen (0,881) < hlorsfenvinfos (1,872); dok je za biougalj poreklom od šećernih rezanaca dobijen sledeći trend: pentahlorbenzen (0,621) < alahlor (0,632) < hlorspirifos (0,644) < hlorspirifos-metil (0,707) < hlorsfenvinfos (2,250).

Interesantno je uočiti da je za hidročađ poreklom od rezanaca šećerne repe dobijene na 200°C koji u odnosu na ostale hidročadi poreklom od miskantusa

ima nešto niži sadržaj ugljenika dobijena izoterma sa najvećom nelineranošću ($n=0,265$) za hlörpirifos, dok je najmanja nelinearnost uočena za hidročadi poreklom od biljke miskantus dobijene na 180 i 200°C ($n=0,986$) za hlörpirifos i alahlor, redom. Za biougalj poreklom od šećernih rezanaca i za hlörfenvinfos dobijena je vrednost eksponenta n koja je veća od 1.

Dobijeni sorpcioni koeficijenti (K_F) (Tabela 10) bili su u opsegu od $K_F=0,00-348$ ($\mu\text{g/g}/(\mu\text{g/L})^n$) za sva ispitivana jedinjenja i sve sorbente. Ovi koeficijenti su najviši za HTC_R 200 za hlörpirifos, dok je najniža vrednost dobijena za B_R za hlörfenvinfos. S obzirom, da nije moguće direktno porediti sorpcione koeficijente kao posledicu njihovih različitih jedinica, izračunati su koeficijenti raspodele za tri odabrane ravnotežne koncentracije ($C_e=0,01S_w$, $0,01S_w$ i $0,5S_w$). Odabrane ravnotežne koncentracije pokrivaju širok opseg od veoma rastvorljivih do oko 50% rastvorljivosti u vodi.

K_d vrednosti pokazuju opadajući trend za HTC_MIS 180 u sledećem nizu (Tabela 10) pentahlorbenzen > hlörpirifos > hlörfenvinfos > hlörpirifos-metil > alahlor; potom za HTC_MIS 200 pentahlorbenzen > hlörpirifos-metil > hlörpirifos > hlörfenvinfos > alahlor i za HTC_MIS 220 hlörpirifos-metil > pentahlorbenzen > hlörpirifos > hlörfenvinfos > alahlor. $\text{Log}K_d$ vrednosti kreću se u opsegu od 0,60 do 6,91 za sva jedinjenja i sve ispitivane sorbente. K_d vrednosti za hidročadi poreklom od šećernih rezanaca (za HTC_R 180) kreću se u sledećem nizu: hlörpirifos > pentahlorbenzen > hlörpirifos-metil > alahlor > hlörfenvinfos; za HTC_R 200 hlörpirifos > pentahlorbenzen > hlörfenvinfos > alahlor > hlörpirifos-metil, dok je za HTC_R 220 sledeći trend hlörpirifos > pentahlorbenzen > hlörpirifos-metil > hlörfenvinfos > alahlor.

Za ispitivane biougljeve opadajući trend za K_d vrednosti bio je sledeći: za B_MIS alahlor > hlörpirifos-metil > pentahlorbenzen > hlörpirifos-metil > hlörfenvinfos, dok je za B_R dobijen sledeći trend: hlörpirifos > pentahlorbenzen > hlörpirifos-metil > alahlor > hlörfenvinfos.

Za geosorbent Dunava K_d vrednosti opadale su u sledećem nizu: hlörpirifos > hlörpirifos-metil > pentahlorbenzen, alahlor, hlörfenvinfos. Interesantno je uočiti da su najveći afiniteti adsorpcije dobijeni upravo za adsorbente HTC_R 200 što je u direktnoj korelaciji sa najvećim prečnikom pora

dobijenim za ovaj adsorbent. S druge strane, za B_MIS afiniteti adsorpcije u skladu su sa najvećom specifičnom površinom izmerenom za ovaj adsorbent. Kao što je napred napomenuto, termohemijski proces konverzije polaznih biomasa dovodi do promena u fizičko-hemijskim karakteristikama dobijenih adsorbenata. Najznačajnija fizička promena odnosi se na promene u specifičnoj površini i zapremini pora adsorbenata. Tako, na primer, povećanje specifične površine može dovesti do formiranja dodatnih adsorpcionih mesta i promeniti disperzivno-agregatni status ugljeničnih adsorbenata.

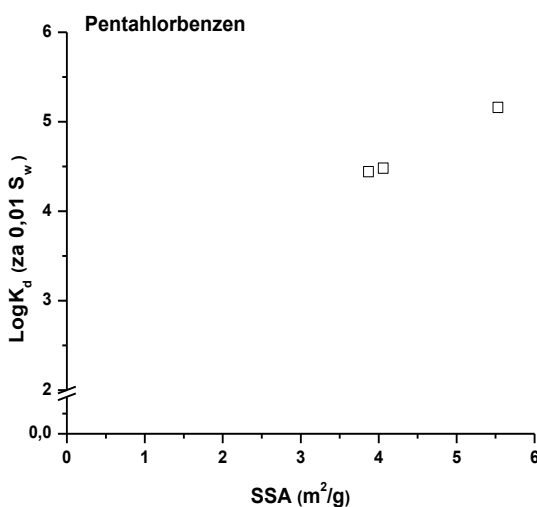
U cilju ispitivanja mehanizma adsorpcije odabranih organskih jedinjenja i formiranja interakcija između površine ugljeničnih adsorbenata i adsorbata dalje u tekstu biće ispitan uticaj specifične površine adsorbenata na adsorpciju.

4.1.6.1. Uticaj specifične površine na adsorpciju odabranih organskih jedinjenja

Rezultati karakterizacije adsorbenata su pokazali da se kao posledica termohemijske konverzije polazne biomase odnosno primenom visokih temperatura menjaju i fizičke i hemijske osobine adsorbenata (Tabela 7). Naime, poznato je da procesom spore pirolize nastaju biougljevi sa većom specifičnom površinom kao i sa većim sadržajem aromatične strukture ($H/C=0,23-0,42$) u poređenju sa hidročađima. Posledično, formiranje dodatnih adsorpcionih mesta na površini adsorbenta kao i povećanje hidrofobnosti adsorbenta utiče na povećanje kapaciteta adsorpcije ispitivanih biougljeva. Na značajnost specifične površine u adsorpciji organskih jedinjenja ukazuju i drugi autori. Dobro je poznato da hidročađi imaju manje razvijene specifične površine u poređenju sa biougljevima, a takođe i manju poroznost, što sve ukupno zavisi od tipa sirovine i primenjenih uslova hidrotermalne karbonizacije biomase (Wang *et al.*, 2018). Tako su autori Yoon i saradnici (2021) ispitivali uticaj specifične površine na adsorpciju pesticida na biouglju poreklom od komine grožđa na kojem se nalaze polarne funkcionalne grupe kao što su hidroksilna, karbonilna i karboksilna koje su značajno doprinele adsorpciji ovih jedinjenja. Pored toga od velike važnosti su i karakteristike sirovine u čiji sastav ulaze lignin, celuloza, hemiceluloza, lipidi koji takođe igraju ključnu ulogu u sorpciji polutanata od interesa (Gowman *et al.*, 2019).

Kako bi se ispitaio uticaj specifične površine na adsorpciju ispitivanih organskih jedinjenja, specifična površina ispitivanih adsorbenata je korelirana sa afinitetom adsorpcije $\text{Log}K_d$ vrednostima (za ravnotežnu koncentraciju 1% rastvorljivosti u vodi, 0,01 S_w) (Slika 21).

Pozitivna korelacija dobijena je samo za adsorpciju pentahlorbenzena za hidročađ poreklom od šećernih rezanaca ($R^2=0,952$). Pozitivna korelacija između specifične površine i koeficijenta raspodele ukazuje da specifična površina kontroliše adsorpciju pentahlorbenzena na ispitivanim hidročađima (slika 21). Suprotno, za sve ostale vrste adsorbata dobijene su nezadovoljavajuće vrednosti koeficijenta determinacije ($R^2<0,700$; nije prikazano u radu) što pokazuje da drugi mehanizmi mogu imati značajnu ulogu u ukupnom mehanizmu adsorpcije kao npr. distribucija u pore adsorbenta (Liu et al., 2021a).

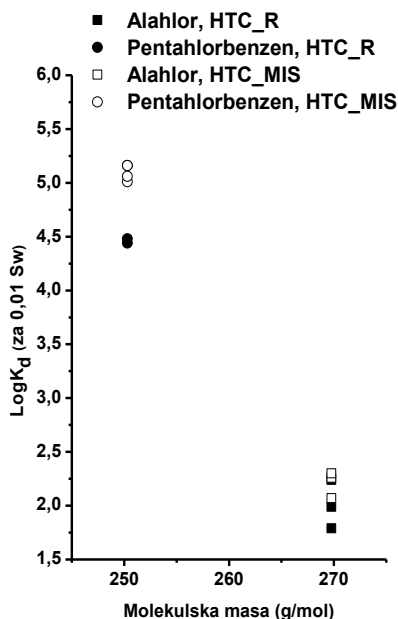


Slika 21. Korelacija između specifične površine hidročađi poreklom od rezanaca šećerne repe i afiniteta adsorpcije za pentahlorbenzen

Uticaj specifične površine ispitivanih hidročađi HTC_R na adsorpciju pentahlorbenzena može biti posledica bolje površine kontakta između planarnih molekula, kakav je pentahlorbenzen i površine hidročađi. Ispitivani biougljevi su pokazali najveći afinitet adsorpcije za oba ispitivana organska jedinjenja (alahlor i pentahlorbenzen) pri čemu je uočeno da kako specifična površina ispitivanih adsorbenata raste tako raste i afinitet adsorpcije. Značaj specifične površine za adsorpciju organskih jedinjenja takođe je uočen i od

strane drugih autora koji su takođe pokazali da sa povećanjem specifične površine hidročađi poreklom od bambusove prašine adsorpcija 2-naftola raste (Jian et al., 2018; Li et al., 2018). Ista grupa autora je takođe zaključila da fizičke karakteristike ugljeničnih adsorbentata utiču na mehanizam adsorpcije organskih polutanata.

Dodatno, u cilju ispitivanja uticaja veličine molekula na adsorpciju ispitivanih jedinjenja, dobijene K_d vrednosti (za ravnotežnu koncentraciju 1% rastvorljivosti u vodi, 0,01 S_w) su korelirane sa veličinom molekula izraženom kao molekulska masa (slika 22). Za obe ispitivane hidročađi, sa povećanjem veličine molekula organskog jedinjenja, smanjuje se afinitet adsorpcije (slika 22). Manji molekul pentahlorbenzena u poređenju sa alahlorom, može penetrirati lakše u pore ispitivanih hidročađi. Dodatno, geometrija molekula može imati značajan efekat i uticati na adsorpciju organskih molekula na ispitivanim ugljeničnim adsorbentima. Tako, alahlor kao voluminozniji molekul u poređenju sa planarnim molekulom pentahlorbenzena teže penetrira u pore hidročađi. Dobijeni rezultati u skladu su sa istraživanjima koje su sproveli autori Lima i saradnici (2018) i koja pokazuju da voluminozniji molekuli ugljovodonika manje penetriraju u pore ugljeničnih materijala.

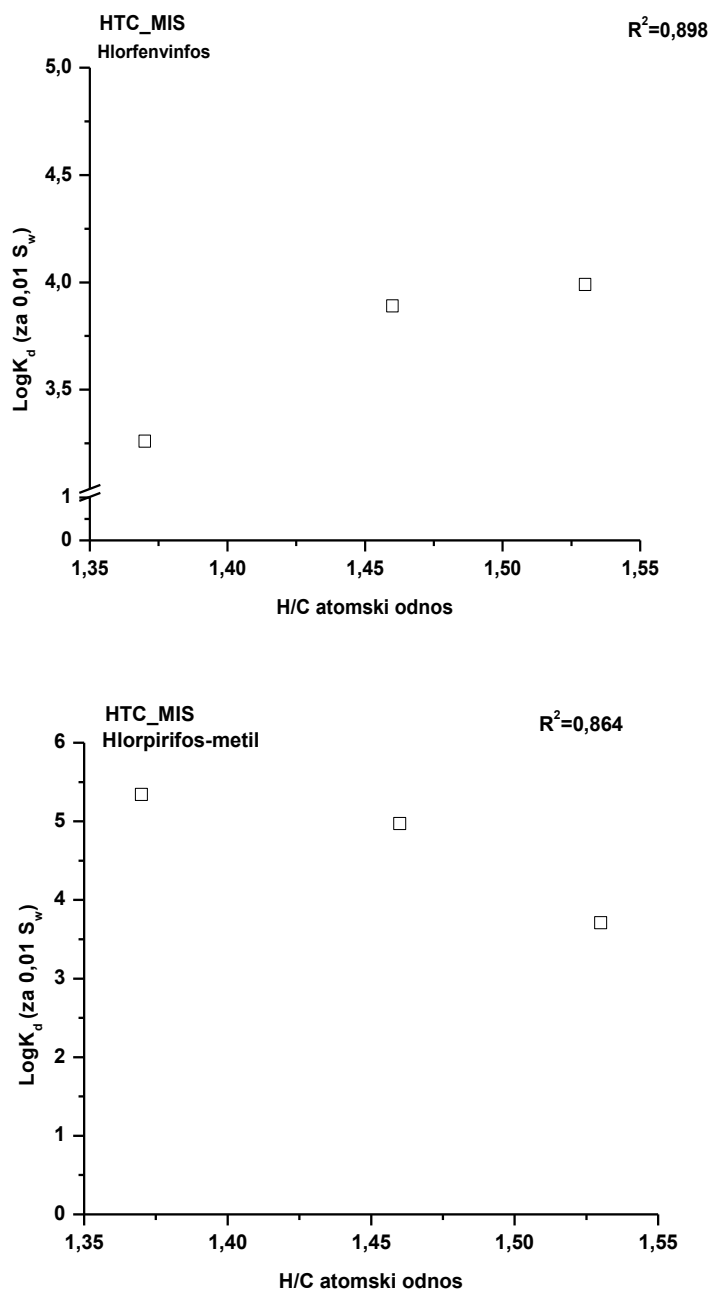


Slika 22. Odnos između K_d vrednosti i molekulske mase ispitivanih adsorbata

Važno je napomenuti da afinitet adsorpcije pentahlorbenzena na svim ispitivanim adsorbentima je za dva reda veličine veći u poređenju sa afinitet adsorpcije za alahlor. Ovo je verovatno posledica formiranja hidrofobnih interakcija između ispitivanih adsorbenata i pentahlorbenzena. Naime, pentahlorbenzen kao hidrofoban molekul ($\text{Log}K_{\text{OW}}=5,18$) u poređenju sa alahlorom ($\text{Log}K_{\text{OW}}=3,10$) formira hidrofobne interakcije sa ugljeničnim adsorbentima što je u skladu sa tim da hidrofobne interakcije kontrolišu adsorpciju nepolarnih organskih jedinjenja (Kragulj Isakovski et al., 2020; Maletić et al., 2022).

4.1.6.2. Uticaj elementarnog sastava ispitivanih adsorbenata na adsorpciju organskih jedinjenja

U cilju ispitivanja uticaja aromatičnosti korišćenih adsorbenata na afinitet adsorpcije $\log K_d$ ispitivanih organskih jedinjenja, K_d vrednosti (za ravnotežnu koncentraciju 1% rastvorljivosti u vodi, $0,01 S_w$) su korelirane sa H/C atomskim odnosima adsorbenata (slika 23). Dobijeni su zadovoljavajući koeficijenti determinacije jedino u slučaju adsorpcije hlorfenvinfos i hlorporifos-metil jedinjenja, dok za ostala jedinjenja i adsorbente nije uočen jasan trend. Na osnovu dobijenih rezultata prikazanog (slika 23) može se utvrditi da postoji pozitivna korelacija $R^2=0,898$ za hlorfenvinfos. Dobijeni rezultati pokazuju da aromatična struktura ispitivanih hidročađi od biljke miskantus utiče značajno na afinitet adsorpcije. Kako aromatičnost adsorbenata opada ($\text{H/C}=1,37-1,53$), tako opada i afinitet adsorpcije ($K_d=5,34-3,26$). Na povećanje sadržaja aromatičnosti svakako utiče stepen konverzije lignina u ugljeničnim adsorbentima odnosno sadržaj u polaznoj biomasi, što ide u prilog većem sadržaju u biomasi poreklom od miskantusa. Smanjenje afiniteta adsorpcije sa smanjenjem aromatičnosti ispitivanih adsorbenata, može se objasniti uticajem EDA interakcija, gde elektron bogati aromatični π -sistemi deluju kao π -donori kakav je adsorbent, dok elektron-deficitarni π -sistemi su π -akceptor (Zhang et al., 2022b; Kragulj et al., 2013).



Slika 23. Zavisnost između afiniteta adsorpcije $\text{Log}K_d$ hlorfenvinfosu i hlorpirifos-metil jedinjenja i H/C atomskih odnosa hidročađi miskantusa dobijene na tri različite temperature (180,200,220°C)

S druge strane u slučaju hlorspirifos-metil jedinjenja, uočava se negativan trend između aromatičnosti i afiniteta adsorpcije. Ovo ide u prilog činjenici da sa porastom aromatičnosti ispitivanih adsorbenata uticaj π - π interakcija se smanjuje u ukupnom mehanizmu adsorpcije. Može se uočiti da su promene $\log K_d$ sa promenom atomskog H/C odnosa naročito izražene u oblasti niskih ravnotežnih koncentracija, što je i očekivano, jer pri ovim uslovima u ukupnoj sorpciji preovladava adsorpcioni mehanizam. Sa smanjenjem aromatičnosti adsorbenata, u ukupnom mehanizmu adsorpcije značaj imaju i druge interakcije kao što u npr. H-veza, elektron-donorske interakcije. Aromatične strukture su karakteristične za niske vrednosti H/C atomskih odnosa što rezultuje stabilnošću ispitivanih biougljeva, kao i njegove otpornosti na potencijalnu degradaciju. Dodatno, veliki broj funkcionalnih grupa prisutnih na površini ispitivanog biouglja smanjuje se sa porastom temperature procesa pirolize što korelira sa činjenicom da se vrednosti H/C atomskih odnosa u biougljevima smanjuju (Ogura *et al.*, 2021).

Autori Xiao i saradnici (2016) zaključili su da je H/C atomski odnos relevantan parametar za opisivanje aromatičnosti biougljeva, a takođe i za predviđanje sorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja na biougljevima. Oni su zaključili u svom radu da postoji pozitivna korelacija između aromatičnosti biouglja i sorpcije fenantrena na istim.

4.1.7. Potencijal sorpcije i biodegradacije odabranih organskih jedinjenja u neravnotežnim uslovima tokom transporta kroz aluvijalni nanos Dunava

U ovom delu doktorske disertacije, ispitana je neravnotežna sorpcija odnosno transport odabranih organofosfornih (hlorspirifos, hlorspirifos-metil, hlorspirifos) i hlorspirifos pesticida (alahlor), kao i hlorspirifos ugljovodonika (pentahlorbenzen) kroz aluvijalni nanos Dunava. Dinamički eksperimenti su sprovedeni sa i bez prisustva odabranih ugljeničnih adsorbenata (biouglja i hidročadi). Poseban fokus doktorske disertacije posvećen je uticaju mikrobiološki inokulisanih ugljeničnih adsorbenata na potencijal sorpcije i biodegradacije ovih pesticida i njihovih primesa. Cilj ovog dela istraživanja bio je da se ispita sorpcija u neravnotežnim uslovima kao i stepen biodegradacije ispitivanih zagađujućih materija odnosno da se dobiju parametri transporta i biodegradacije, kao što su retencija odnosno retardacija (R_d) i stepen biodegradacije (λ). U ovim eksperimentima su

korišćene kolone od nerđajućeg čelika punjene geosorbentom Dunava (detaljno opisano u ekperimentalnom delu, poglavlje 3.4.1.2.). Pored toga, od velike važnosti bilo je ispitati uticaj fizičko-hemijskih karakteristika ispitivanih ugljeničnih adsorbenata na parametre transporta i biodegradacije. Radi lakše preglednosti, dobijeni rezultati podeljeni su u skladu sa redosledom kojim su izvođeni i opisani kolonski eksperimenti u ekperimentalnom delu ove doktorske disertacije (poglavlje 3.4.1.2.). U prvom delu izvedeni su kolonski eksperimenti bez dodatka ugljeničnih adsorbenata, potom je eksperiment ponovljen, ali uz dodatak biougljeva i hidročadi, nakon čega su ugljenični adsorbenti inokulisani i dodati u kolonu punjenu aluvijalnim nanosom Dunava. Dalje u tekstu biće predstavljeni rezultati navedenim redosledom.

4.1.7.1. Sorpcija odabranih organofosfornih pesticida kroz aluvijalni nanos Dunava sa i bez prisustva ugljeničnih adsorbenata

Za ispitivanje neravnotežne sorpcije i biodegradacije odabranih organofosfornih pesticida (hlorpirifos, hlorpirifos-metil, hlorfenvinfos) tokom transporta kroz geosorbent Dunava korišćeni su dinamički odnosno kolonski eksperimenti. Sorpcija i biodegradacija ovih jedinjenja su ispitane sa i bez dodatka ugljeničnih adsorbenata (biouglja i hidročadi).

Na slici P-6 u Prilogu prikazane su krive proboja hlorpirifosa, hlorpirifos-metil jedinjenja, hlorfenvinfosa i tiouree kao nesorbujuće supstance, dobijene tokom transporta kroz geosorbent Dunava. Na slici P-7 u Prilogu prikazane su krive proboja ispitivanih OPP u prisustvu biouglja i hidročadi. Parametri transporta i biodegradacije izraženi kao prosečne vrednosti tri merenja sa odgovarajućim standardnim devijacijama dati su u tabeli 11. Rezultati one-way ANOVA analize pokazuju da između replikata nema značajnih razlika ($P > 0,05$).

Tabela 11. Parametri transporta za ispitivane OPP dobijeni za kolonu ispunjenu samo geosorbentom Dunava i pri dodatku ugljeničnih adsorbenata (protok, $Q=0,381$ l/h)

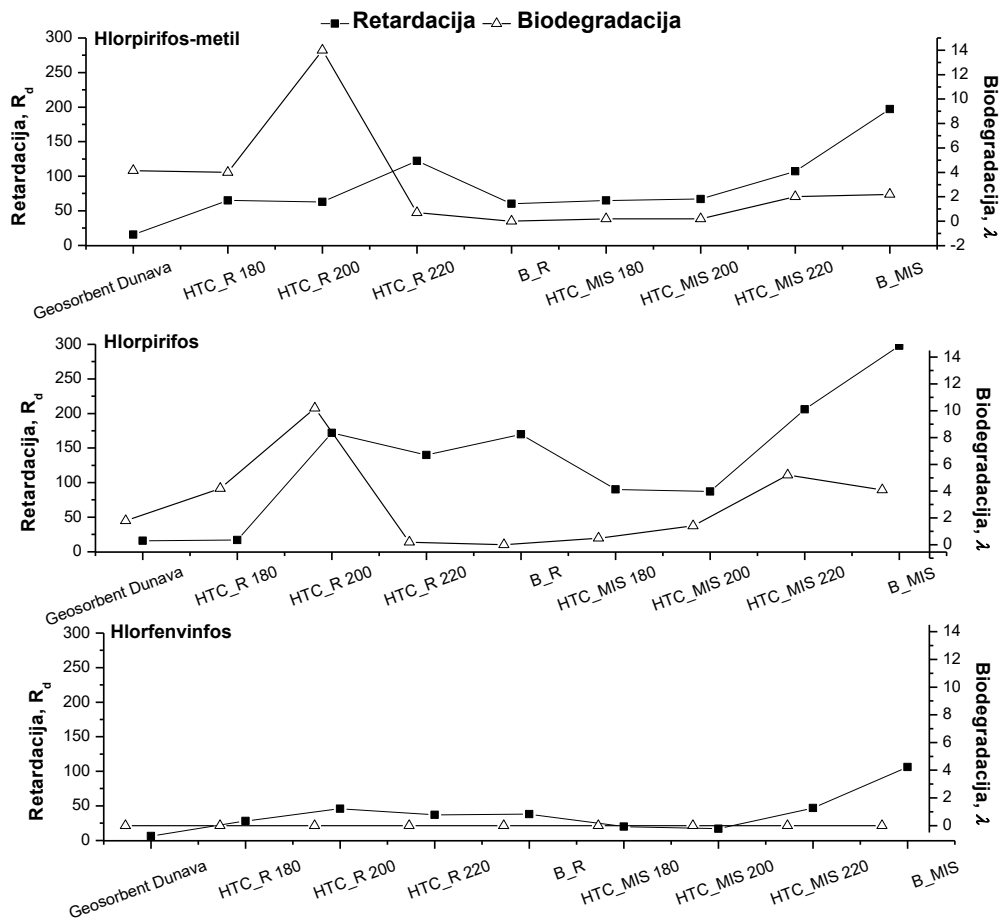
Kolona	Jedinjenja	Brzina protoka kroz pore V_w (m/h)	Retardacioni faktor R_d	Efektivna disperzivnost α_{eff}	Biodegradacija λ
Geosorbent Dunava	Tiourea	0,92	1($\pm 0,001$)	0,009	0
	Hlorpirifos-metil	0,92	15,5($\pm 1,39$)	0,009	4,15($\pm 0,332$)
	Hlorpirifos	0,92	16($\pm 1,21$)	0,009	1,80($\pm 0,01$)
	Hlorfenvinfos	0,92	6,2($\pm 0,684$)	0,045	0
HTC_R 180	Tiourea	0,70	1($\pm 0,002$)	0,007	0
	Hlorpirifos-metil	0,70	65($\pm 5,5$)	0,07	4($\pm 0,25$)
	Hlorpirifos	0,70	17($\pm 1,5$)	0,007	4,2($\pm 0,30$)
	Hlorfenvinfos	0,70	28($\pm 1,75$)	0,07	0
HTC_R 200	Tiourea	1,2	1($\pm 0,001$)	0,03	0
	Hlorpirifos-metil	1,2	63($\pm 4,1$)	0,03	14($\pm 0,75$)
	Hlorpirifos	1,2	172($\pm 12,2$)	0,03	10,2($\pm 0,55$)
	Hlorfenvinfos	1,2	46($\pm 2,35$)	0,08	0
HTC_R 220	Tiourea	1,4	1($\pm 0,001$)	0,08	0
	Hlorpirifos-metil	1,4	122($\pm 11,5$)	0,03	0,7($\pm 0,01$)
	Hlorpirifos	1,4	140($\pm 12,3$)	0,02	0,2($\pm 0,012$)
	Hlorfenvinfos	1,4	37($\pm 3,55$)	0,02	0
B_R	Tiourea	1,7	1($\pm 0,001$)	0,009	0
	Hlorpirifos-metil	1,7	60($\pm 2,55$)	0,009	0
	Hlorpirifos	1,7	170($\pm 12,1$)	0,009	0
	Hlorfenvinfos	1,7	38($\pm 2,01$)	0,02	0
HTC_MIS 180	Tiourea	0,9	1($\pm 0,002$)	0,013	0
	Hlorpirifos-metil	0,9	65($\pm 3,25$)	0,02	0,2($\pm 0,011$)
	Hlorpirifos	0,9	90($\pm 3,5$)	0,014	0,5($\pm 0,02$)
	Hlorfenvinfos	0,9	20($\pm 2,33$)	0,1	0
HTC_MIS 200	Tiourea	0,9	1($\pm 0,002$)	0,008	0
	Hlorpirifos-metil	0,9	67($\pm 3,25$)	0,02	0,2($\pm 0,010$)
	Hlorpirifos	0,9	87($\pm 5,15$)	0,01	1,4($\pm 0,151$)
	Hlorfenvinfos	0,9	17($\pm 3,11$)	0,3	0
HTC_MIS 220	Tiourea	1,2	1($\pm 0,001$)	0,01	0
	Hlorpirifos-metil	1,2	107($\pm 5,65$)	0,002	2($\pm 0,200$)
	Hlorpirifos	1,2	206($\pm 13,2$)	0,009	5,2($\pm 0,250$)
	Hlorfenvinfos	1,2	47($\pm 2,21$)	0,2	0
B_MIS	Tiourea	1,3	1($\pm 0,001$)	0,017	0
	Hlorpirifos-metil	1,3	197($\pm 14,8$)	0,0002	2,2 ($\pm 0,135$)
	Hlorpirifos	1,3	298($\pm 15,3$)	0,001	4,1 ($\pm 0,125$)
	Hlorfenvinfos	1,3	106($\pm 8,75$)	0,02	0

Tiourea je odabrana kao nesorbujuća supstanca s obzirom da ne reaguje sa materijalom kojim je kolona napunjena i zbog jednostavne metode analize kao i dostupnosti reagensa (*Guelfo et al., 2020*). Generalno, kriva proboja tiouree kao nesorbujuće supstance u svim ispitivanim eksperimentima bila je simetrična, što pokazuje odsustvo fizičko neravnotežnih procesa u poroznom medijumu (slika P-6 i slika P-7 u Prilogu).

Dobijene R_d vrednosti za geosorbent Dunava za hlорpirifos, hlорpirifos-metil i hlорfenvinfos bile su 16, 15,5 i 6,2, redom. Kriva proboja za hlорpirifos-metil pokazuje veći nagib ($\alpha_{\text{eff}}=0,009$) u poređenju sa krivom proboja dobijenom za hlорfenvinfos ($\alpha_{\text{eff}}=0,045$) (slika P-6 u Prilogu, Tabela 11), što ide u prilog manjem stepenu nelinearne sorpcije u poređenju sa hlорpirifos-metil jedinjenjem. Pored toga, interesantno je uočiti da krive proboja nisu bile potpune odnosno nisu dostigle početnu/injektovanu koncentraciju za hlорpirifos-metil i hlорpirifos, što ukazuje na prisustvo biodegradacije u ispitivanom sistemu ($\lambda=4,15$ i $1,80$, redom) (slika P-6 u Prilogu, Tabela 11).

Dalja ispitivanja su sprovedena kako bi se ispitao uticaj dodatka ugljeničnih adsorbenata na transport i biodegradaciju OPP. Isti eksperiment je ponovljen kao i u slučaju kolona koje su punjene samo geosorbentom Dunava. Generalno, dodatak ugljeničnih materijala povećava zadržavanje na koloni svih ispitivanih OPP tokom njihovog transporta u poređenju sa koeficijentima retardacije dobijenim za kolonu punjenu samo sa geosorbentom Dunava (Tabela 11, slika P-7 u Prilogu).

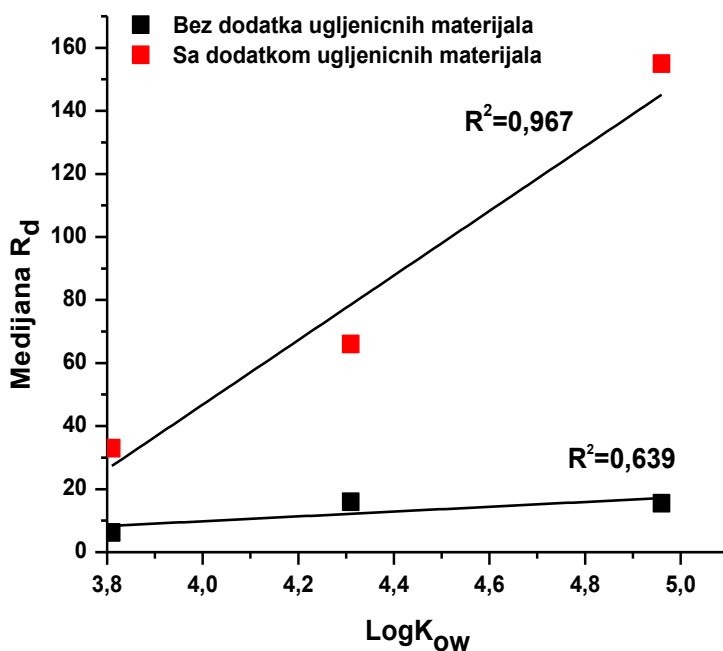
Poređenjem dobijenih R_d vrednosti može se uočiti sledeće: za sve kolonske eksperimente u prisustvu ugljeničnih materijala, medijana R_d vrednosti je rasla sledećim redom: hlорfenvinfos (medijana $R_d=33$) < hlорpirifos-metil (medijana $R_d=66$) < hlорpirifos (medijana $R_d=155$) (slika 24), što je u skladu sa hidrofobnošću ispitivanih jedinjenja. Dodatno, može se zaključiti da pri koncentraciji od 200 $\mu\text{g/L}$ jedinjenja se slično ponašaju, kao i pri koncentraciji od 50 $\mu\text{g/L}$ i dodatku istih ugljeničnih adsorbenata (*Kragulj Isakovski et al., 2020*).



Slika 24. Poređenje retardacije i biodegradacije ispitivanih OPP bez i u prisustvu različitih ugljeničnih materijala tokom transporta kroz geosorbent Dunava

Interesantno je uočiti da je za hidročađ poreklom od šećernog rezanca na 200°C za hlorpirifos-metil i hlorpirifos uočen najveći stepen biodegradacije (slika 24) što je u skladu sa vrednostima dobijenim za srednji radijus pora. Naime, za ovaj adsorbent srednji radijus pora bio je 126 Å i značajno veći u odnosu na ostale adsorbente (10,4-119 Å), što svakako može uticati na formiranje biofilma u unutrašnjosti pora adsorbenta, a time i na biodegradaciju.

U cilju dalje potvrde napred navedenih činjenica, medijana R_d vrednosti dobijena za OPP i hidrofobnost ispitivanih jedinjenja izražena kao $\text{Log}K_{\text{OW}}$ su korelirane. U prilog ovome ide pozitivna korelacija sa visokim koeficijentom determinacije ($R^2=0,967$) za sve ispitivane OPP (slika 25). Ovi rezultati direktno dokazuju da dodavanje ugljeničnih materijala u kolonu sa geosorbentom Dunava, povećavaju vreme zadržavanja odnosno retenciju ispitivanih OPP tokom njihovog transporta. Ovo je posledica interakcije između ispitivanih organskih jedinjenja sa dodatim ugljeničnim materijalima. Ovo potvrđuju i visoki afiniteti adsorpcije dobijeni pri ispitivanju adsorpcije OPP na hidročađima i biougljevima što je detaljno razmatrano u poglavlju 4.1.6. Na iste zaključke ukazuju i drugi autori koji su ispitivali adsorpciju različitih organskih jedinjenja na biouglju i hidročađima (Lei et al., 2020; Zhang et al., 2021; Delgado-Moreno et al., 2021; Yoon et al., 2021; Luo et al., 2022).



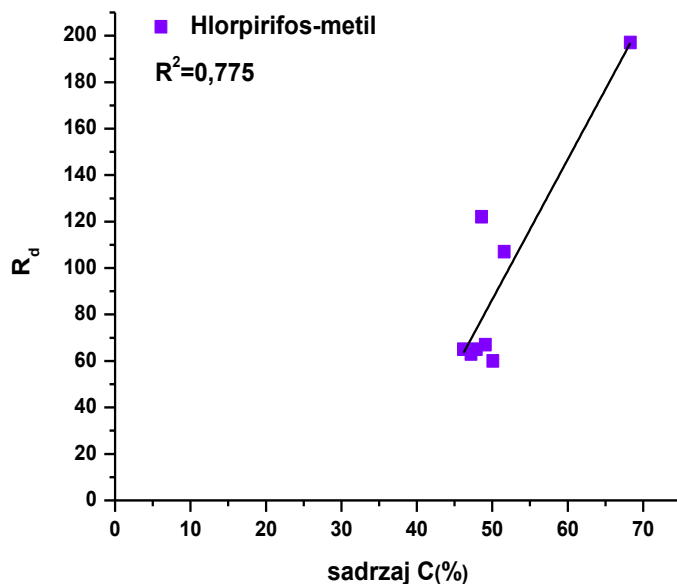
Slika 25. Korelacija između između retencije (R_d) za sva tri OPP i njihove hidrofobnosti transporta kroz kolonu punjenu geosorbentom Dunava bez prisustva ugljeničnih materijala (crno) i u prisustvu ugljeničnih materijala (crveno)

Za kolonu sa geosorbentom Dunava, koeficijenti retardacije prate hidrofobnost ispitivanih jedinjenja (slika 25). Dakle, poređenjem parametara transporta odnosno retardacije i fizičko-hemijskih osobina ispitivanih jedinjenja, može se zaključiti sledeće: duže vreme zadržavanja ispitivanih jedinjenja na koloni u skladu je sa njihovim $\log K_{OW}$ vrednostima. Stoga, dobijen je pozitivan trend između hidrofobnosti ispitivanih molekula i koeficijenta retardacije ($R^2 \sim 0,64$) bez dodatka ugljeničnih adsorbenata. Bez obzira na mehanizam retardacije OPP, verovatno da je duže vreme zadržavanja OPP na koloni geosorbenta posledica hidrofobnih interakcija između ispitivanih jedinjenja i organske materije sedimenta (SOM). Ovo je u skladu sa istraživanjima velikog broja autora koji su ispitivali transport organskih jedinjenja kroz porozne medijume (Worch et al., 2002; Maraqa et al., 2011; Tričković et al., 2016; Leovac-Maćerak et al., 2018). Dodatno, Apostolović i saradnici (2019) su pokazali da hidrofobne interakcije uglavnom kontrolišu sorpciju OPP na geosorbentu Dunava.

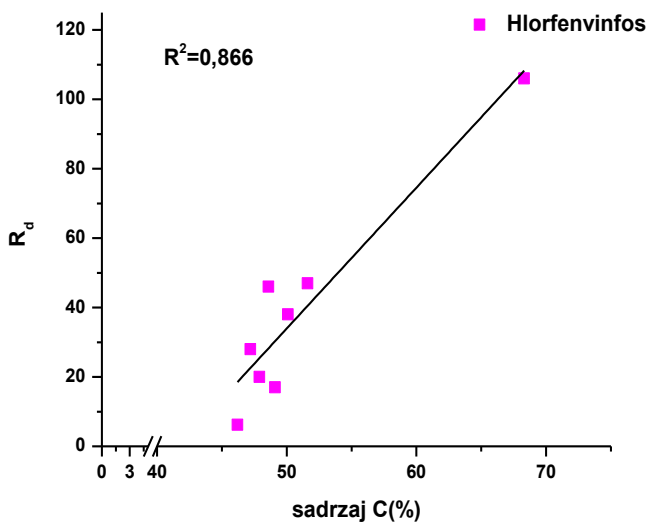
Očekivano, dodatak ugljeničnih adsorbenata povećava retardaciju svih OPP tokom transporta u poređenju sa R_d vrednostima dobijenim za kolonu ispunjenu samo geosorbentom Dunava (Tabela 11, slika P-7 u Prilogu). Pored toga, vrednosti medijane R_d dobijene za kolonu u prisustvu ugljeničnih materijala u skladu su sa hidrofobnosti ispitivanih OPP (hlorfenvinfos < hlorporifos-metil < hlorporifos) (slika 25). Ovo pokazuje da hidrofobni molekuli imaju duže vreme zadržavanja odnosno manju mobilnost kada su u pitanju kolone geosorbenta sa dodatkom ugljeničnih adsorbenata. Stoga, hidrofobne interakcije igraju značajnu ulogu tokom transporta OPP u prisustvu ispitivanih adsorbenata verovatno kao posledica ravnomerno raspoređenih hidrofobnih mesta za sorpciju organskih jedinjenja. Štaviše, duže vreme zadržavanje OPP u koloni geosorbenta u prisustvu ugljeničnih materijala može biti posledica simultane sorpcije OPP kako na organskoj materiji sedimenta tako i na dodatim ugljeničnim adsorbentima.

Ovo dodatno potvrđuju zadovoljavajući koeficijenti determinacije između retardacije OPP i sadržaja ugljenika adsorbenata (slika 26). Pozitivna korelacija ($R^2=0,775$) i ($R^2=0,866$) ukazuje da dodati ugljenični materijali imaju visok afinitet adsorpcije za hlorporifos-metil i hlorfenvinfos, redom, u poređenju sa afinitetom sorpcije za geosorbent Dunava (slika P-7 u Prilogu,

Tabela 11). Za hlörpirifos dobijena je nezadovoljavajuća korelacija između sadržaja ugljenika i afiniteta adsorpcije ($R^2 < 0,700$, nije prikazano). Koeficijenti retardacije dobijeni tokom transporta OPP u prisustvu ugljeničnih materijala bili su veći za faktor 4-18 puta u poređenju sa koeficijentima retardacije za kolone prirodnog geosorbenta Dunava (Tabela 11). Stoga, svi ovi faktori favorizuju adsorpciju OPP na ugljeničnim adsorbentima i utiču na duže vreme zadržavanja OPP u koloni geosorbenta u prisustvu ugljeničnih materijala. Slični zaključci dobijeni su tokom istraživanja Tričković i saradnici (2016) koji su pokazali da transport hidrofobnih organskih jedinjenja kroz kolonu sedimenta u prisustvu ugljeničnih materijala je više favorizovan u poređenju sa sorpcijom na organskoj materiji sedimenta.



A)



B)

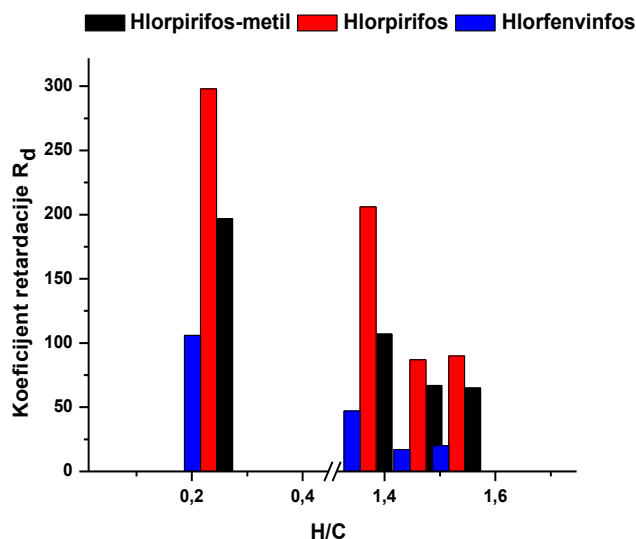
Slika 26. Korelacija između R_d vrednosti i sadržaja ugljenika u ugljeničnim adsorbentima za: A) hlorpirifos-metil; B) hlorfenvinfos

Biougulj i hidročađ koje su dobijene od biomase različitog porekla (B_R i B_MIS) imaju različit uticaj na ponašanje ispitivanih OPP. Međutim, jasan trend između hidročađi i biougulja poreklom od rezanaca šećerne repe dobijenih primenom različitih procesa konverzije i na različitim temperaturama nije uočen. Nije uočena veza između retardacije i temperature hidrotermalne konverzije, a samim tim i promene sadržaja ugljenika u ugljeničnim materijalima. Međutim, kada se poredi biodegradacija OPP u prisustvu hidročađi i biougulja, biodegradacija nije jedino uočena u eksperimentima u prisustvu biougulja poreklom iz B_R (Tabela 11). Ovo ponašanje može biti posledica većeg afiniteta sorpcije u neravnotežnim uslovima, pri čemu su male mase OPP dostupne za biodegradaciju tokom njihovog transporta kroz kolonu.

Kao što je napred navedeno, primena različitih temperatura konverzije rezultovalo je različitim elementarnim sastavom biougulja poreklom od šećernih rezanaca. Ovo omogućava formiranje dodatnih specifičnih interakcija sorbat-sorbent, kao što su H-veza, π - π , elektron-donor akceptor (EDA) ili polarne interakcije (Kim *et al.*, 2016). Poznato je da su OPP akceptori vodonika i mogu da grade vodonične veze sa polarnim funkcionalnim grupama koje ulaze u sastav ovih adsorbentata (Tabela 2).

Dodatno, kako se atomski odnos H/C približava 1 ($H/C=1,40$ za hidročađi i $H/C=0,42$ za biougljeve), dolazi do formiranja interakcija između ispitivanih jedinjenja (π akseptori) i adsorbenata koji imaju aromatične strukture (π donori) što može dodatno poboljšati adsorpciju ovih jedinjenja. Ovo je isto potvrđeno u rezultatima dobijenim od strane autora Maletić i saradnici (2022) koji potvrđuju da većinom aromatičnih struktura vladaju π - π interakcije.

Nasuprot tome, hidročađi poreklom od biljke miskantus koje su dobijene na višim temperaturama konverzije pokazale su veći stepen retardacije za sva ispitivana jedinjenja. Uticaj H/C odnosa na neravnotežnu sorpciju OPP je ispitan i prikazan kao odnos između dobijenih R_d vrednosti i aromatičnosti proizvedenih ugljeničnih adsorbenata (slika 27). Dobijena je negativna zavisnost između hidrofobnosti ispitivanih materijala i retardacije OPP, što pokazuje da dodatak manje hidrofobnijeg materijala dovodi do manje mobilnosti jedinjenja (veći koeficijent retardacije) u koloni geosorbenta Dunava. Potrebno je naglasiti da je biouglalj pokazao veći stepen retardacije u poređenju sa hidročađima poreklom od miskantusa.



Slika 27. Zavisnost između R_d vrednosti i hidrofobnosti ispitivanih ugljeničnih adsorbenata (hidročađi dobijene na tri različite reakcione temperature 180,200,220°C i biouglja dobijenog na 400°C) poreklom od miskantusa

Ukoliko se poredе vrednosti medijane dobijene za koeficijent biodegradacije za sva ispitivana jedinjenja u prisustvu ugljeničnih adsorbenata može se uočiti da je generalno najveći stepen biodegradacije dobijen za hlорpirifos (medijana $\lambda=4,1$), dok za hlорfenvinfos biodegradacija nije uočena tokom svih eksperimenata (Tabela 11, slika P-7 u Prilogu).

Uopšteno, biodegradacija hlорpirifosa i hlорpirifos-metil jedinjenja u prisustvu adsorbenata poreklom od biljke miskantus raste za adsorbente dobijene na višim temperaturama odnosno raste sa povećavanjem temperature hidrotermalne konverzije od 180 na 220 °C, dok se u slučaju biougla blago smanjuje (slika P-7 u Prilogu, Tabela 11). Na nižim temperaturama konverzije generalno dolazi do transformacije celuloze i hemiceluloze, pri čemu nastaju proizvodi koje mikroorganizmi mogu lakše da koriste (Alizadeh et al., 2018; Luo et al., 2017).

Sve ovo pokazuje da sorpciono ponašanje ispitivanih OPP u prisustvu ugljeničnih adsorbenata zavisi kako od strukturnih karakteristika ispitivanih adsorbenata, tako i od fizičko-hemijskih karakteristika ispitivanih jedinjenja. Dobijeni rezultati su u skladu sa autorima Kim i saradnici (2016) i Gwenzi i saradnici (2017) koji su uočili da sorpcija različitih organskih molekula na biouglu zavisi od fizičko-hemijskih svojstava i adsorbenata i adsorbata. Dalje u tekstu predstavljeni su rezultati transporta pentahlорbenzena i alahlora kroz geosorbent Dunava sa i bez dodatka ugljeničnih adsorbenata.

4.1.7.2. Transport alahlora i pentahlорbenzena kroz aluvijalni nanos Dunava sa i bez prisustva biougla i hidročadi

Pored transporta organofosforних pesticida, ispitan je i transport alahlora i pentahlорbenzena kroz geosorbent Dunava. Eksperimentalni podaci su modelovani primenom advekciono-disperzivne jednačine i dobijeni parametri retardacije i biodegradacije sa i bez prisustva ugljeničnih materijala dati su u tabeli 12, dok su dobijene krive proboja predstavljene na slici P-8 u Prilogu. Kriva proboja tiouree je kao i u prethodnom slučaju simetričnog i sigmoidalnog oblika što ukazuje generalno na odsustvo fizičko neravnotežnih procesa. Efektivna disperzivnost (α_{eff}) u kolonama bila je u opsegu od 0,001-0,7. Dobijene R_d vrednosti za geosorbent Dunava u slučaju transporta pentahlорbenzena i alahlora bile su 45 i 20, redom. Dobijene vrednosti retencije pokazale su da vreme zadržavanja ispitivanih jedinjenja

kroz kolonu geosorbenta raste sa povećanjem hidrofobnosti ispitivanih jedinjenja, što ukazuje da hidrofobnost molekula predstavlja značajan parametar za procenu rizika kada je u pitanju izlučivanje ovih jedinjenja u podzemne vode. Takođe, istraživanja sorpcionog potencijala za ispitivane ugljenične adsorbente pokazala su da poreklo polazne biomase kao i temperatura hidrotermalne konverzije značajno utiču na proces sorpcije alahlora i pentahlorbenzena (Jevrosimov et al., 2021).

Tabela 12. Parametri transporta i biodegradacije pentahlorbenzena i alahlora dobijeni za kolonu ispunjenu samo geosorbentom Dunava i pri dodatku ugljeničnih adsorbenata (protok, $Q=0,381$ l/h)

Kolona	Jedinjenja	Brzina protoka kroz pore V_w (m/h)	Retardacioni faktor R_d	Efektivna disperzivnost α_{eff}	Biodegradacija λ
Geosorbent Dunava	Tiourea	0,536	1($\pm 0,01$)	0,0035	0
	Pentahlorbenzen	0,536	45($\pm 0,01$)	0,018	0
	Alahlor	0,536	20($\pm 0,25$)	0,700	0
B_MIS	Tiourea	0,550	1($\pm 0,151$)	0,02	0
	Pentahlorbenzen	0,550	78($\pm 0,222$)	0,001	0
	Alahlor	0,550	20($\pm 0,161$)	0,05	0
HTC_MIS 180	Tiourea	0,500	1($\pm 0,020$)	0,002	0
	Pentahlorbenzen	0,500	72($\pm 0,101$)	0,001	0
	Alahlor	0,500	30($\pm 0,03$)	0,02	0
HTC_MIS 200	Tiourea	0,500	1($\pm 0,100$)	0,0015	0
	Pentahlorbenzen	0,500	75($\pm 0,05$)	0,001	0
	Alahlor	0,500	30($\pm 0,06$)	0,07	0
HTC_MIS 220	Tiourea	0,500	1($\pm 0,03$)	0,002	0
	Pentahlorbenzen	0,500	157($\pm 0,02$)	0,01	0
	Alahlor	0,500	10($\pm 0,08$)	0,5	0
B_R	Tiourea	0,825	1($\pm 0,01$)	0,015	0
	Pentahlorbenzen	0,825	175($\pm 0,01$)	0,001	0
	Alahlor	0,825	10($\pm 0,02$)	0,05	0
HTC_R 180	Tiourea	0,5	1($\pm 0,04$)	0,006	0
	Pentahlorbenzen	0,5	82($\pm 0,025$)	0,006	0
	Alahlor	0,5	15($\pm 0,111$)	0,700	0
HTC_R 200	Tiourea	0,55	1($\pm 0,012$)	0,005	0
	Pentahlorbenzen	0,55	75($\pm 0,055$)	0,015	0
	Alahlor	0,55	80($\pm 0,101$)	0,018	0
HTC_R 220	Tiourea	0,8	1($\pm 0,03$)	0,015	0
	Pentahlorbenzen	0,8	145($\pm 0,06$)	0,009	0
	Alahlor	0,8	115($\pm 0,09$)	0,006	0

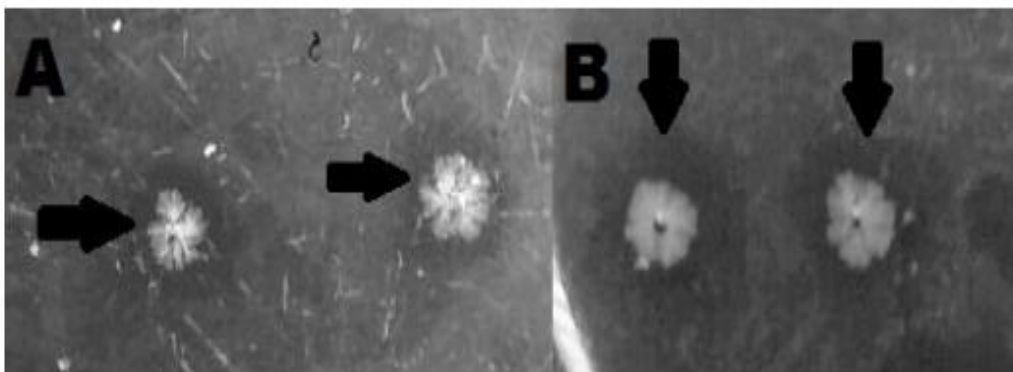
Pokazalo se da u prisustvu ugljeničnih adsorbenata najduže vreme zadržavanja na koloni ima pentahlorbenzen, osim u slučaju hidročadi poreklom od rezanaca šećerne repe dobijene na 200°C, gde je uočen nešto niži koeficijent retardacije u poređenju sa alahlorom, a što je u skladu sa hidrofobnošću ispitivanih jedinjenja (za pentahlorbenzen $\log K_{OW}=5,17$, alahlor $\log K_{OW}=3,52$). Pored toga, biodegradacija alahlora i pentahlorbenzena nije uočena. Dodatno, ukoliko se uporede koeficijenti retardacije svih ispitivanih jedinjenja (OPP, alahlora i pentahlorbenzena) dobijeni tokom transporta kroz geosorbent Dunava može se uočiti da vreme zadržavanja na koloni raste sa porastom hidrofobnosti molekula.

4.1.7.3. Rezultati izolacije, identifikacije i potvrde aktivnosti bakterija izolovanih iz geosorbenta Dunava

S obzirom da biodegradacija ima značajan uticaj na transport, sudbinu i ponašanje OPP, bilo je neophodno izolovati, identifikovati i potvrditi biodegradacionu aktivnost mikroorganizama poreklom iz geosorbenta Dunava. Kako bi se potvrdila biodegradacija hlorpirifosa i hlorpirifos-metil jedinjenja, izolovan je bakterijski soj *Bacillus megaterium* BD5 iz geosorbenta Dunava, a za koji je utvrđeno da ima potencijal degradacije ovih jedinjenja. *Bacillus megaterium* BD5 je okarakterisan MALDI TOF analizom, analizom sekvence 16S rRNA gena, kao i analizom biohemijskih svojstava. Rezultati ovih analiza detaljno su razmatrani u tekstu ispod. Nakon karakterizacije izolovanog soja proizvedene hidročadi i biougļjevi poreklom od biljke miskantus i rezanaca šećerne repe su inokulisane izolovanim sojem i potom primenjeni u koloni punjenoj geosorbentom Dunava. Eksperimenti su izvedeni na isti način kao i u slučaju sa i bez dodatka ugljeničnih adsorbenata.

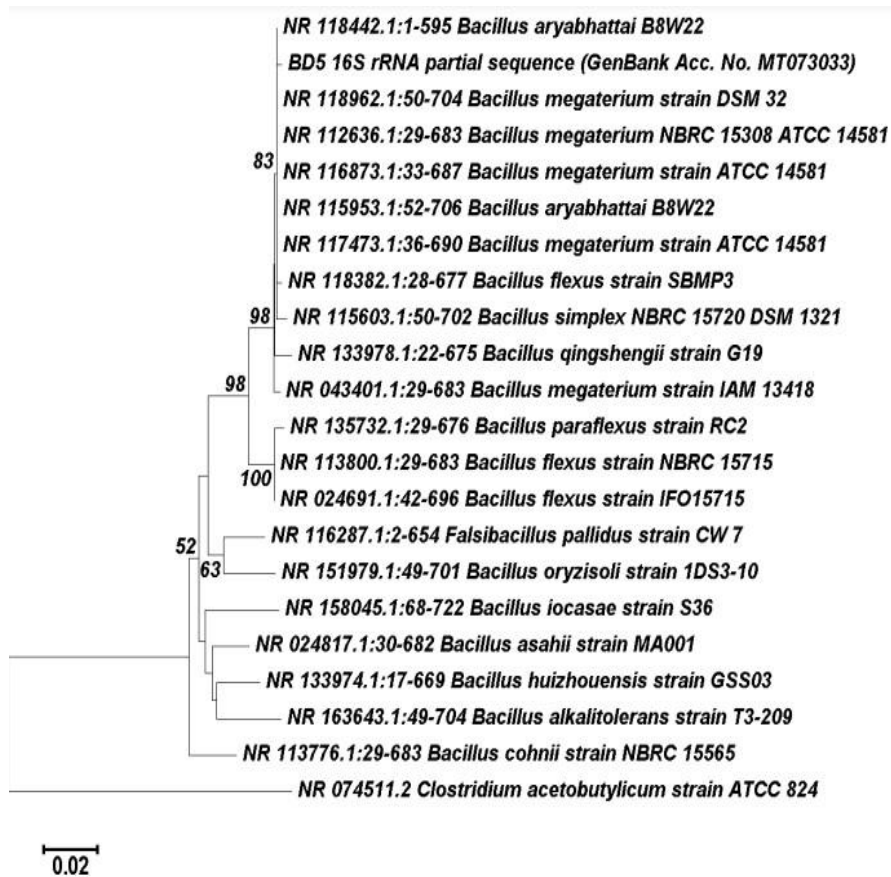
Rezultati kolonskih eksperimenata pokazuju da tokom transporta hlorpirifos i hlorpirifos-metil jedinjenja kroz geosorbent Dunava pored retardacije dolazi i do njihove biodegradacije. Konkretno, parametri biodegradacije pokazali su da se hlorpirifos i hlorpirifos-metil degradiraju, što nije slučaj za hlorfenvinfos (Tabela 11). Da bismo potvrdili da se biodegradacija u kolonskim eksperimentima zaista odigrava, izolovali smo mikroorganizme iz uzoraka geosorbenta Dunava. Izolovan je bakterijski soj sa sposobnošću da degradira hlorpirifos i hlorpirifos-metil. Jasne zone biodegradacije mogu se

videti oko kolonija ove bakterije uzgajane na agar pločama sa hlorpirifos i hlorpirifos-metil filmovima na površini (slika 28).



Slika 28. Biodegradacija OPP bakterijskim sojem *Bacillus megaterium* BD5 izolovanim iz geosorbenta Dunava (zone degradacije oko kolonija označene strelicama): A – hlorpirifos, B – hlorpirifos-metil

Izolovan soj označen je kao BD5 i okarakterisan MALDI TOF, sekvencom gena 16S rRNA i analizom biohemijskih svojstava. MALDI TOF analiza dala je identifikaciju vrste soja BD5 kao pripadnika vrste *Bacillus megaterium* (vrednost rezultata 2,34 i kategorija konzistencije A). Na osnovu analize sekvence gena 16S rRNA (GenBank pristupni broj MT073033), soj bi mogao pripadati *Bacillus ariabhatai* (99,85% identiteta) ili *Bacillus megaterium* vrsti (99,54% identiteta) (slika 29).

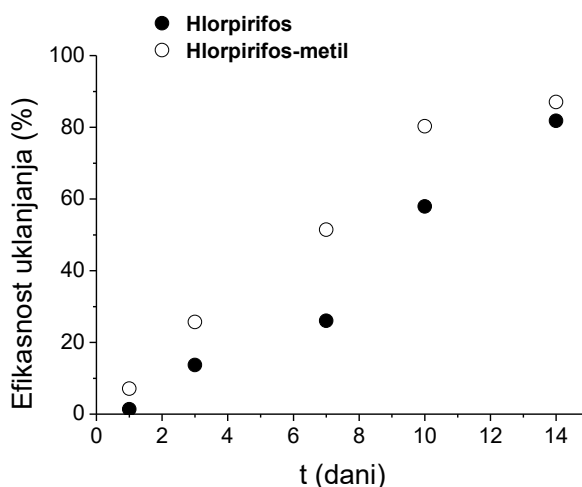


Slika 29. Filogenetsko stablo zasnovano na 16S rRNA parcijalnoj sekvenci gena, 546 pozicija pokazuju odnos hlorpirifos i hlorpirifos-metila degradirajućeg bakterijskog soja BD5 i do 20 najbližih podudaranja u GenBank bazi podataka. *Clostridium acetobutylicum* je korišćen kao izlazna grupa. Konstruisano upotrebom Neighbour-Joining metode, evoluciona rastojanja su izračunata metodom *p*-distance, početne verovatnoće izračunate su iz 1000 replikata sa vrednostima većim od 50% naznačenim na čvorovima, traka predstavlja vrednost udaljenosti izračunate u MEGA7

Ove dve vrste pokazuju visok stepen sličnosti 99,7% na nivou sekvence gena 16S rRNA (Shivaji *et al.*, 2009), što ih čini teškim za razlikovanje samo na osnovu sekvence ovog gena. Za razlikovanje dve vrste potrebno je određivanje određenih biohemijskih svojstava. BD5 soj je bio negativan i na deaminaciju triptofana i na Voges-Proskauerov test, koji je karakterističan za

vrste *Bacillus megaterium*, dok je *Bacillus ariabhatai* pozitivan na oba testa (Shivaji et al., 2009). Stoga smo, na osnovu kombinovanih rezultata MALDI TOF, analize sekvence gena 16S rRNA i analize biohemijskih svojstava, identifikovali bakterijski soj BD5 kao pripadnika vrste *Bacillus megaterium*.

Da bi se dalje potvrdio potencijal biodegradacije izolovanog soja za uklanjanje OPP, izvedeni su statički eksperimenti biodegradacije. Tokom ovih eksperimenata oko 81,8 i 87,1% hlorpirifos i hlorpirifos-metil jedinjenja je degradirano (slika 30).



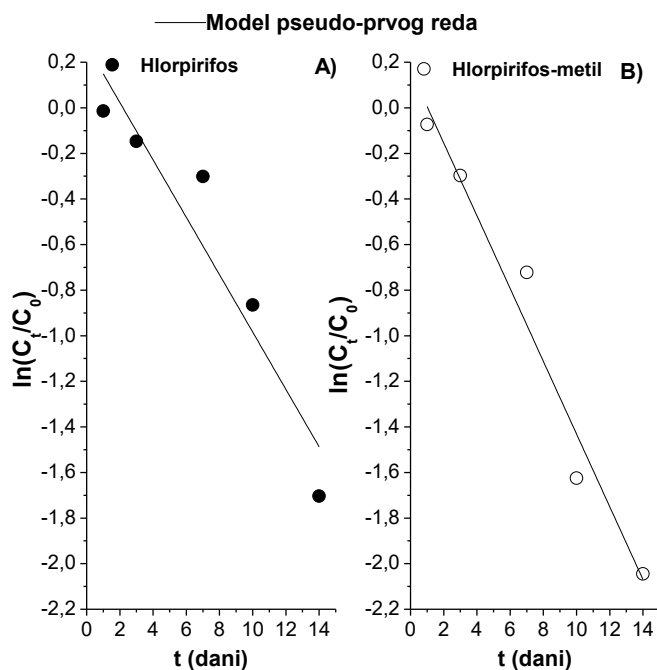
Slika 30. Kinetika biodegradacije hlorpirifosa i hlorpirifos-metil jedinjenja od strane izolovanog soja *Bacillus megaterium* BD5

Biodegradacija hlorpirifos i hlorpirifos-metil jedinjenja prati kinetiku prvog reda ($R^2=0,874$ i $0,955$) (Tabela 13 i slika 31). Vreme poluraspada za hlorpirifos-metil bilo je oko 4 dana, dok je za hlorpirifos bilo nešto duže od 5 dana. Parametri biodegradacije su predstavljeni kao prosečne vrednosti tri merenja sa odgovarajućim standardnim devijacijama (Tabela 13).

Tabela 13. Parametri kinetike pseudo prvog reda dobijeni za hlorpirifos i hlorpirifos-metil tokom eksperimenata biodegradacije

OPP	k_1 (dan ⁻¹)	$t^{1/2}$ (dani)	R^2
Hlorpirifos	0,126±0,006	5,51±0,271	0,874
Hlorpirifos-metil	0,160±0,008	4,34±0,151	0,955

Kinetički rezultati eksperimenata biodegradacije su u dobroj saglasnosti sa rezultatima dobijenim modelovanjem eksperimentalnih podataka iz kolonskih ispitivanja u kojima je primenjena advekciono-disperzivna jednačina u kojoj je biodegradacija opisana kinetikom prvog reda. Tako da u oba slučaja, biodegradacija ispitivanih OPP prati kinetiku prvog reda (slika 31) pri čemu su dobijena vremena poluraspada za oba OPP znatno duža od ukupnog trajanja eksperimenta na koloni (> 50 h).



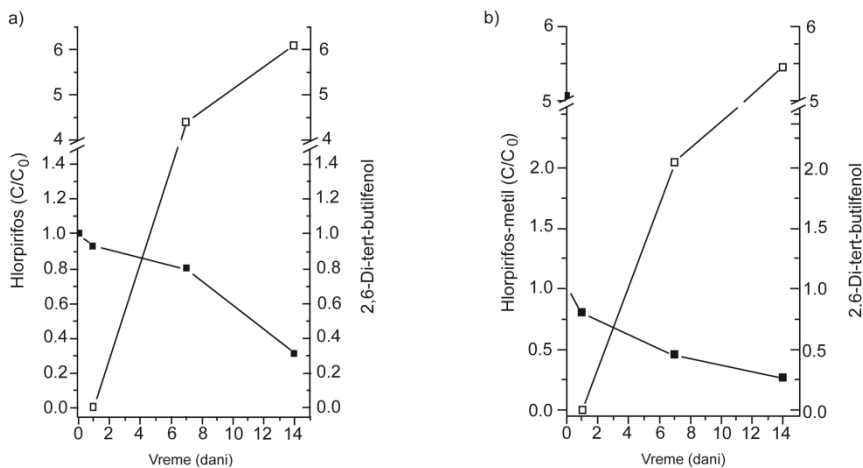
Slika 31. Pseudo-prvi model biodegradacije izolovanim vrstama *Bacillus megaterium* dobijen za A) hlorpirifos i B) hlorpirifos-metil

4.1.7.4. Identifikacija i potvrda aktivnosti bakterija koje degradiraju OPP

Većina bakterijskih sojeva koji degradiraju OPP, a koji se mogu naći u literaturi su izolovane iz poljoprivrednog zemljišta koje je tretirano OPP. U literaturi se pojavljuje i nekoliko drugih sojeva *Bacillus megaterium* sa

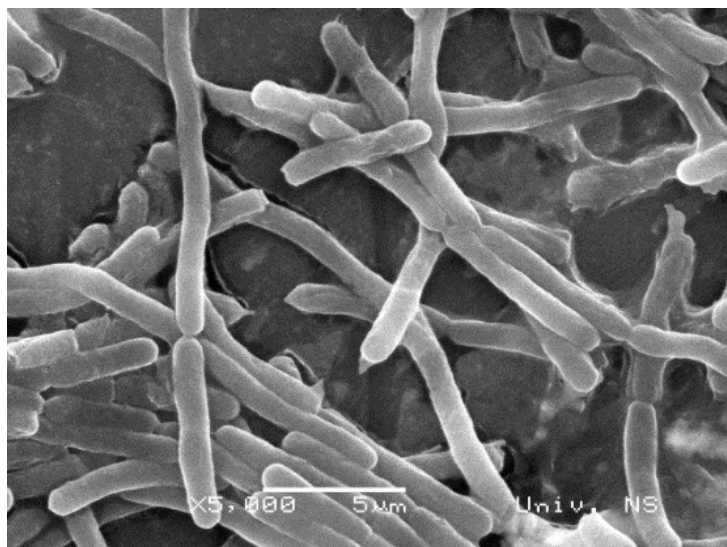
sposobnošću da degradiraju OPP. Na primer, različiti sojevi ove vrste mogu degradirati glifosat (Quinn et al., 1989), monokroptofos (Bhadbhade et al., 2002) i hlorspirifos (Kandasamy, 2017). Pored toga soj blisko srodne vrste *Bacillus ariabhatai* degradira hlorspirifos i paration (Pailan et al., 2015). Međutim, treba imati na umu da su svi ovi sojevi izolovani iz uzoraka zemljišta, dok je u ovoj doktorskoj disertaciji prvi put izolovan soj koji potiče iz aluvijalnog nanosa reke Dunav. Ovaj izvor izolacije čini soj BD5 zanimljivim iz perspektive obalske filtracije i njenog potencijala da uklanja OPP koji procesom obalskog filtrata može dospeti do podzemnih voda. Obalskom filtracijom različite zagađujuće materije iz površinske vode mogu lako dospeti do podzemnih voda. Ovo u velikoj meri zavisi od fizičko-hemijskih osobina geosorbenta (npr. nizak sadržaj organskog ugljenika i gline, nizak CEC) (Apostolović et al., 2018). Stoga, kontaminanti iz reke Dunav mogu lako dospeti do podzemne vode. Redoks uslovi igraju ključnu ulogu u uklanjanju organskih zagađujućih materija procesima biodegradacije tokom rečne obalske filtracije (Massmann et al., 2008). Redoks uslovi u prirodnim vodama zavisice od prisustva ili odsustva redoks osetljivih vrsta (rastvoren kiseonik, nitrat, rastvoreni mangan ili gvožđe, sulfat i metan) (Doussan et al., 1997). Stoga, sorpcija i biodegradacija prisutnih bakterijskih sojeva kao što je BD5, ali i drugih sojeva mogu povećati efikasnost sistema za uklanjanje određenih kontaminanata. S obzirom na uslove u geosorbentu Dunava, izolovan i identifikovan soj BD5 vrste *Bacillus megaterium* je klasifikovan kao aerobna bakterija koja može efikasno degradirati OPP. Vreme poluraspada hlorspirifosa i hlorspirifos-metil jedinjenja pokazuje da trajanje kolonskih eksperimenata nije bio faktor koji ograničava brzinu njihove degradacije (slika 31). Dodatno, dokazi koji potvrđuju biodegradaciju dobijeni su identifikacijom produkata biodegradacije tokom primene statičkih serijskih eksperimenata (slika P-9 u Prilogu) i u eluatima sakupljenim iz kolone (slika P-10 u Prilogu). Za oba tipa eksperimenata identifikovani su derivati fenola, kao i organoazotna jedinjenja, što potvrđuje prisustvo nusproizvoda biodegradacije ispitivanih OPP (slika P-10 u Prilogu). Najdominantniji pik na hromatogramu potiče od metilovanog derivata fenola (slika P-9 i slika P-10 u Prilogu). Dodatno, prikazani su maseni spektri potencijalnih nusprodukata biodegradacije na slici P-11 u Prilogu. Može se uočiti da se koncentracija ispitivanih OPP (izražena kao C_t/C_0 u vremenu t) smanjuje kako raste koncentracija metilovanog derivata

fenola tokom kinetičkih eksperimenata (slika 32). Ovo je u skladu sa istraživanjima objavljenim od strane drugih autora Singh i Walker-a (2006) koji su istražujući mikrobiološku degradaciju OPP zaključili da su derivati piridina i fenola njihovi produkti biodegradacije.

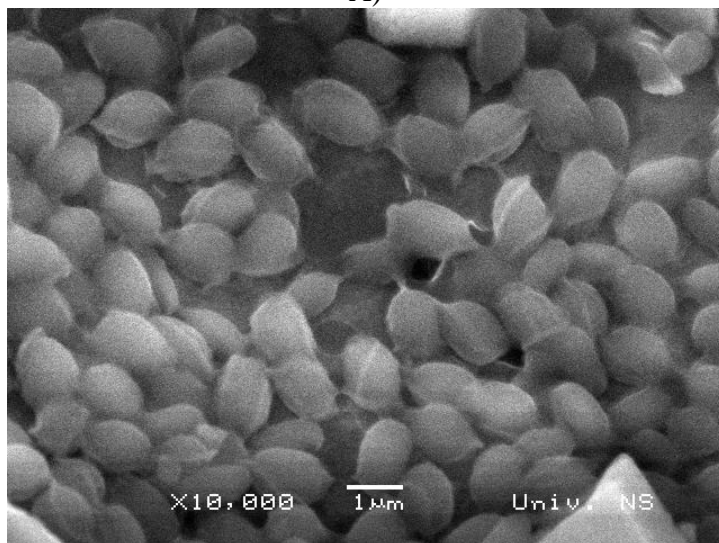


Slika 32. Odnos a) hlorpirifosa i b) hlorpirifos-metil jedinjenja i detektovanih proizvoda degradacije tokom vremena

Treba napomenuti da je uzorak iz kojeg je izolovan BD5 osušen na sobnoj temperaturi pre postupka izolacije. Ovo je verovatno dovelo do eliminacije nekih manje otpornih biodegradacionih sojeva. Međutim, soj BD5 formira otporne endospore i stoga može da preživi i u manje povoljnim uslovima odnosno u osušenim uzorcima (slika 33B). Ovo nas navodi na zaključak da je moguće da se u neosušenom uzorku geosorbenta mogu naći i drugi degradirajući ili sojevi sa afinitetom biosorpcije, ali oni nisu izolovani kao posledica njihovog gubitka tokom faze sušenja uzorka. Takođe bi trebalo naglasiti da je broj vrsta mikroorganizama koji u geosorbentu vrše biodegradaciju najverovatnije veći, ali se oni kao i većina drugih ne mogu izolovati zbog nepostojanja odgovarajućih uslova za njihov rast u veštačkim laboratorijskim uslovima. Procena je da se samo 1% od ukupnog broja bakterija na zemlji mogu kultivisati u *in vitro* uslovima (Vartoukian *et al*, 2010).



A)



B)

Slika 33. SEM mikrografije soja *Bacillus megaterium* BD5
A) vegetativne ćelije i B) spore

Veoma otporne endospore soja *Bacillus megaterium* BD5 (slika 33B) omogućavaju mu da preživi nepovoljne uslove životne sredine tokom dužeg vremenskog perioda. Stoga, ovaj soj može ostati neaktivan u geosorbentima tokom rečne filtracije tokom dugog vremenskog perioda npr. kada nutrijenti nisu dostupni, ali može brzo da se vrati u stanje vegetativne ćelije kada se opet vrate povoljni uslovi (npr. kada nutrijenti uključujući organsku materiju

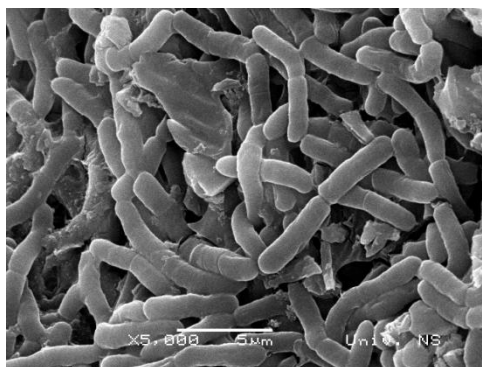
ponovo budu dostupni). Ova karakteristika se može smatrati vrednom osobinom za primenu bioremedijacije.

Formiranje bakterijskog biofilma na ugljeničnim materijalima:

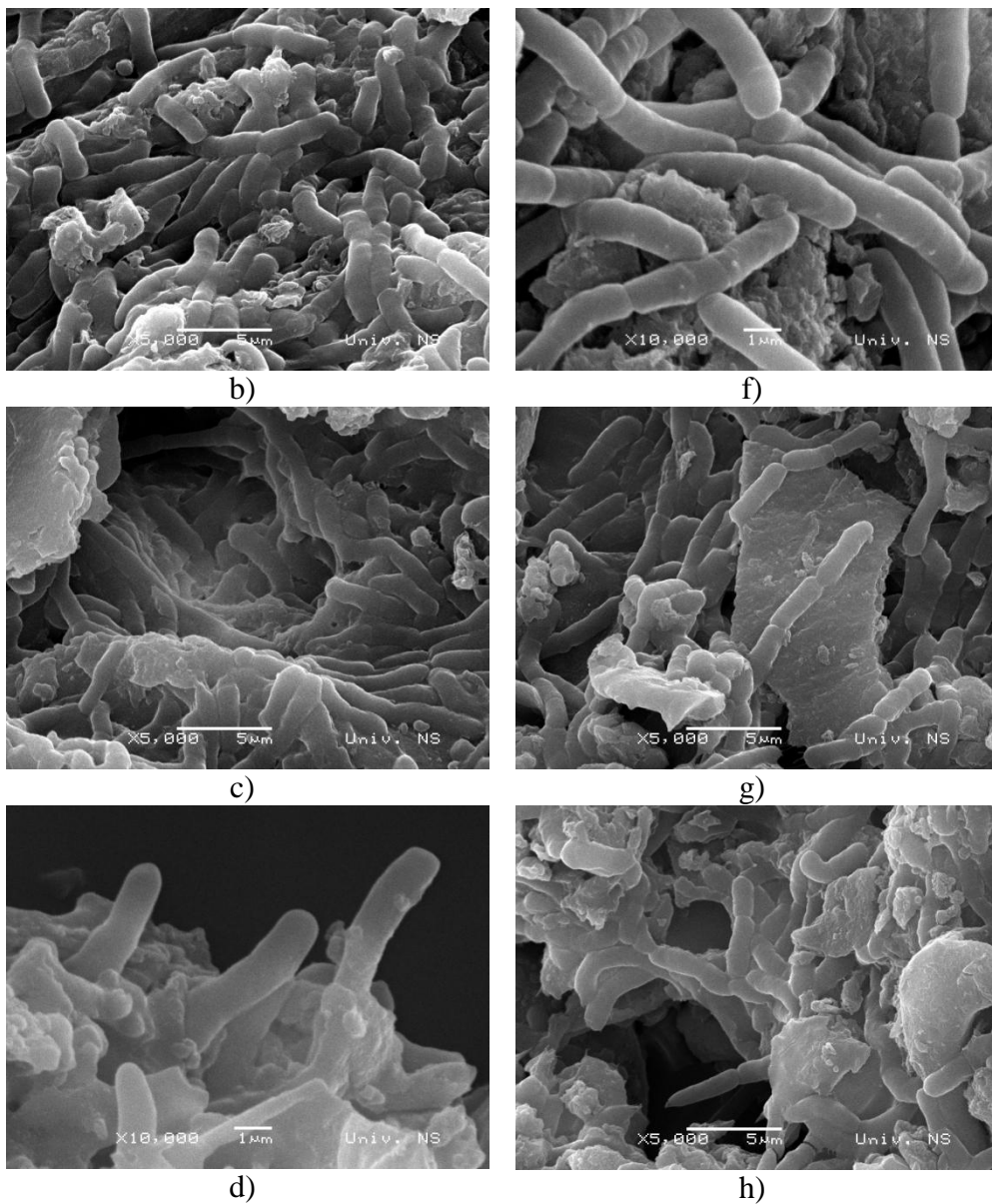
Nakon izolacije soja iz geosorbenta bilo je potrebno inokulisati ispitivane ugljenične adsorbente kako bi se dalje upotrebili u kolonskim (dinamičkim) eksperimentima sa geosorbentom Dunava. Stoga je izolovan bakterijski soj *Bacillus megaterium* BD5, koji je uspešno imobilisan u obliku vegetativnih ćelija na svim ugljeničnim materijalima poreklom od biljke miskantus i rezanaca šećerne repe. Inokulisani ugljenični adsorbenti prikazani su na SEM mikrografijama ugljeničnih adsorbenata sa biofilmom (slika 34). Vegetativne ćelije su zapažene kod svih osam ugljeničnih materijala (biougljeva i hidročađi). Bakterijske ćelije su bile heterogeno raspoređene na površini, pri čemu su neke oblasti bez ćelija, a neke sa velikom gustinom ćelija. Dodatno, SEM mikrografije adsorbenata bez inokuluma nam pokazuju odsustvo mikroorganizama (slika 17, poglavlje 4.1.3.), što ukazuje na to da materijali kao što su biougljevi i hidročađi bez dodatka inokuluma generalno ne sadrže mikroorganizme. To je u skladu sa načinom dobijanja ovih adsorbenata koji podrazumeva visoke temperature koje dovode do uklanjanja svih vijabilnih mikroorganizama.



a)



e)



Slika 34. SEM mikrografije ispitivanih ugljeničnih materijala sa inokulumom mikroorganizama bakterijskog soja *B. megaterium* BD5: a) *B_MIS*, b) *HTC_MIS 180*, c) *HTC_MIS 200*, d) *HTC_MIS_220*, e) *B_R*, f) *HTC_R 180*, g) *HTC_R 200*, h) *HTC_R 220*

4.1.7.5. Biodegradacija odabranih organskih jedinjenja tokom transporta kroz aluvijalni nanos Dunava u prisustvu mikrobiološki inokulisanih ugljeničnih adsorbenata

Mikroorganizmi prirodno prisutni u sedimentu ili zemljištu imaju jednu od ključnih uloga u određivanju sudbine i ponašanja velikog broja organskih polutanata prisutnih u kontaminiranim sedimentima, kao i sposobnost da ih degradiraju odnosno uklone i time smanje opasnost po životnu sredinu (Huang *et al.*, 2022). Takođe, tokom bioremedijacije, neophodno je ispitati da u procesu biodegradacije organskih polutanata nema krajnjih produkata koji mogu biti toksični, a njihovom akumulacijom može doći do ispoljavanja štetnih efekata po živi svet i okolinu (Feng *et al.*, 2018; Mohammad *et al.*, 2020).

Stoga, dalje ispitivanje uticaja biodegradacije i biosorpcije podrazumevalo je dodatak inokulisanih biougljeva i hidročađi u kolone punjene geosorbentom Dunava. Na ovaj način ispitan je uticaj ne samo biodegradacije, već i potencijal biosorpcije ispitivanih jedinjenja tokom transporta kroz kolonu. Ovde je potrebno napomenuti da biodegradacija/biosorpcija nije uočena za hlorfenvinfos pri svim ispitivanim uslovima transporta: kroz sam geosorbent i geosorbent sa dodatkom ugljeničnih adsorbenata. Stoga, biodegradacija ovog jedinjenja nije razmatrana u daljim istraživanjima odnosno u eksperimentima sa inokulisanim ugljeničnim materijalima. Dobijene R_d vrednosti za geosorbent Dunava u slučaju pentahlorbenzena i alahlora bile su 45 i 20, redom (Tabela 12), dok su u slučaju OPP vrednosti retardacije bile u opsegu od 20 do 300 (Tabela 11, slika P-7 u Prilogu). Rezultati iz tabele 11 i 12 su pokazali da se vreme zadržavanja svih jedinjenja povećava sa povećanjem hidrofobnosti ispitivanih molekula tokom transporta kroz kolonu punjenu samo geosorbentom Dunava. Ovo potvrđuje značaj hidrofobnosti molekula u predviđanju sorpcije i mobilnosti u uslovima transporta kroz profil zemljišta/sedimenta. Takođe, procena sorpcionog potencijala odabranih ugljeničnih adsorbenata (poglavlje 4.1.7.1.) pokazala je da i poreklo biomase (biljka miskantus i rezanci šećerne repe) kao i temperatura procesa konverzije značajno utiču na proces sorpcije svih ispitivanih jedinjenja (Jevrosimov *et al.*, 2021).

Određeni sojevi mikroorganizama imobilisani na različitim adsorbentima mogu značajno olakšati uklanjanje organskih kontaminanata iz sistema

sediment/voda (*Chen et al., 2019*). Stoga, efekat dodatne biosorpcije se može smatrati kao unapređena metoda uklanjanja organskih kontaminanata iz zagađenog zemljišta ili sedimenata (*Behloul et al., 2017*). U eksperimentima sa mikrobiološki inokulisanim ugljeničnim adsorbentima koeficijent retardacije za sva ispitivana jedinjenja bio je u opsegu $R_d=4-300$ (Tabela 14, slika P-12 u Prilogu), dok je stepen biodegradacije bio u opsegu $\lambda=0,01-10$. Najveći koeficijent biodegradacije uočen je za pentahlorbenzen tokom transporta kroz geosorbent Dunava u prisustvu inokulisane hidročadi poreklom od miskantusa (HTC_MIS 200). Nepotpuna kriva proboja za pentahlorbenzen dobijena je pri dodatku svih inokulisanih ugljeničnih adsorbentata. Ovako visoke vrednosti dobijene za biodegradaciju pentahlorbenzena mogu biti rezultat snažne sorpcije pentahlorbenzena između tri vrste organske materije/ugljenika prisutnih u ispitivanom sistemu: izuzetno visok afinitet adsorpcije ispitivanih ugljeničnih materijala za vezivanje izuzetno hidrofobnog pentahlorbenzena ($\log K_{OW}=5,2$); visok afinitet sorpcije organske materije geosorbenta za vezivanje pentahlorbenzena i biosorpcija na formiranom biofilmu (*Mohammad et al., 2020; CEPA, 1993*). Pored toga, prisustvo mikroorganizama u geosorbentu Dunava koji imaju potencijal biodegradacije pentahlorbenzena, a koji nisu identifikovani u ovoj doktorskoj disertaciji mogu dovesti do biodegradacije pentahlorbenzena.

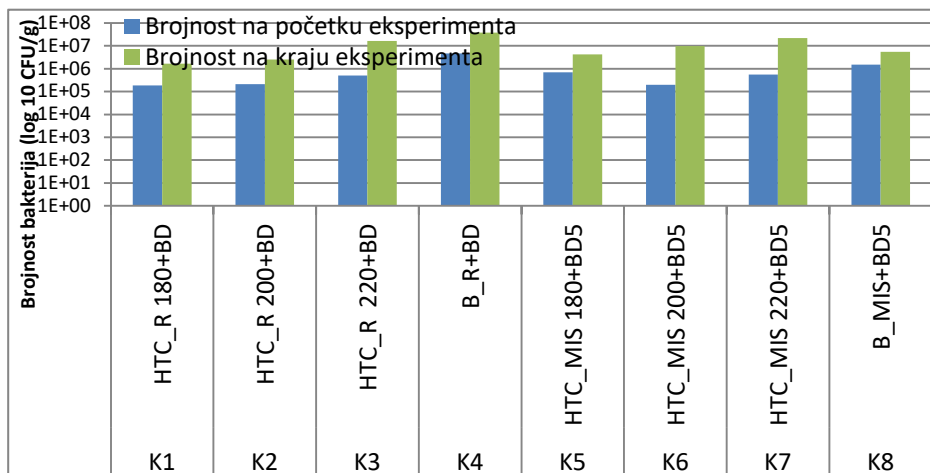
Nasuprot tome, za alahlor biodegradacija nije uočena, dok je za sve ispitivane OPP bila u opsegu $\lambda=0,2-6$ u ispitivanim eksperimentima sa mikrobiološki inokulisanim ugljeničnim adsorbentima (Tabela 14, slika P-12 u Prilogu).

Tabela 14. Parametri transporta odabranih organskih jedinjenja kroz geosorbent Dunava u prisustvu mikrobiološki inokulisanih ugljeničnih materijala (biougljeva i hidročadi)

Kolona	Jedinjenja	Brzina protoka kroz pore V_v (m/h)	Retardacioni faktor R_d	Efektivna disperzivnost α_{eff}	Biodegradacija λ
B_MIS	Tiourea	0,828	1(\pm 0,02)	0,002	0
	Hlorpirifos	0,828	45(\pm 0,01)	0,1	3,1(\pm 0,01)
	Hlorpirifos-metil	0,828	80(\pm 0,121)	0,1	3(\pm 0,101)
	Pentahlorbenzen	0,828	100(\pm 0,03)	0,100	6(\pm 0,02)
	Alahlor	0,828	22(\pm 0,05)	0,200	0
HTC_MIS 180	Tiourea	0,760	1(\pm 0,01)	0,03	0
	Hlorpirifos	0,760	230(\pm 0,01)	0,2	6(\pm 0,01)
	Hlorpirifos-metil	0,760	300(\pm 0,02)	0,9	0,8(\pm 0,01)
	Pentahlorbenzen	0,760	275(\pm 0,05)	0,35	6,5(\pm 0,04)
	Alahlor	0,760	20(\pm 0,08)	0,25	0,05(\pm 0,07)
HTC_MIS 200	Tiourea	0,760	1(\pm 0,09)	0,04	0
	Hlorpirifos	0,760	120(\pm 0,02)	0,1	0,7(\pm 0,01)
	Hlorpirifos-metil	0,760	75(\pm 0,01)	0,4	0,2(\pm)
	Pentahlorbenzen	0,760	150(\pm 0,07)	0,15	10(\pm 0,05)
	Alahlor	0,760	55(\pm 0,05)	0,85	0,5(\pm 0,04)
HTC_MIS 220	Tiourea	1,56	1(\pm 0,04)	0,015	0
	Hlorpirifos	1,56	125(\pm 0,01)	0,1	5(\pm 0,02)
	Hlorpirifos-metil	1,56	150(\pm 0,13)	0,5	1,5(\pm 0,10)
	Pentahlorbenzen	1,56	150(\pm 0,08)	0,45	7,5(\pm 0,05)
	Alahlor	1,56	55(\pm 0,04)	0,45	0,01(\pm 0,03)
B_R	Tiourea	0,980	1(\pm 0,05)	0,03	0
	Hlorpirifos	0,980	275(\pm 0,01)	0,2	4,5(\pm 0,01)
	Hlorpirifos-metil	0,980	145(\pm 0,02)	0,35	1,6(\pm 0,01)
	Pentahlorbenzen	0,980	185(\pm 0,01)	0,1	4(\pm 0,02)
	Alahlor	0,980	12(\pm 0,01)	0,1	0
HTC_R 180	Tiourea	0,500	1(\pm 0,01)	0,002	0
	Hlorpirifos	0,500	23(\pm 0,01)	0,01	2,3(\pm 0,01)
	Hlorpirifos-metil	0,500	20(\pm 0,08)	0,2	1,2(\pm 0,06)
	Pentahlorbenzen	0,500	20(\pm 0,05)	0,02	0,01(\pm 0,04)
	Alahlor	0,500	9(\pm 0,132)	0,03	0
HTC_R 200	Tiourea	0,600	1(\pm 0,06)	0,02	0
	Hlorpirifos	0,600	40(\pm 0,16)	0,06	1,8(\pm 0,10)
	Hlorpirifos-metil	0,600	32(\pm 0,81)	0,15	0,4(\pm 0,54)
	Pentahlorbenzen	0,600	22(\pm 0,74)	0,01	0,1(\pm 0,68)
	Alahlor	0,600	4(\pm 0,33)	0,01	0
HTC_R 220	Tiourea	0,600	1(\pm 0,01)	0,006	0
	Hlorpirifos	0,600	115(\pm 0,02)	0,1	4,3(\pm 0,01)
	Hlorpirifos-metil	0,600	25(\pm 0,03)	0,15	1,4(\pm 0,01)
	Pentahlorbenzen	0,600	145(\pm 0,04)	0,1	4,8(\pm 0,02)
	Alahlor	0,600	15(\pm 0,05)	0,1	0,1(\pm 0,03)

Brojnost bakterija je povećana u svim kolonskim eksperimentima sa inokulisanim ugljeničnim adsorbentima i bila je u opsegu od 0,6 za B_MIS do 1,7 log jedinica za HTC_MIS 200 (Slika 35). Povećanje broja bakterija u geosorbentu na kraju kolonskih (dinamičkih) eksperimenata pokazuje da se soj bakterija uspešno prilagodio eksperimentalnim uslovima odnosno da

uspešno raste i razmnožava se na površinama ugljeničnih materijala. U kontrolnom geosorbentu (geosorbent bez dodatka ugljeničnih materijala), početni broj bakterija bio je značajno manji, dok se broj bakterija u kontrolnom sedimentu na kraju eksperimenta blago razlikovao. Blago povećanje broja bakterija u kontrolnim uzorcima, pokazuje da geosorbent sadrži i druge žive mikroorganizme osim *Bacillus megaterium* BD5 koji su takođe mogli da rastu tokom eksperimenta. Ovo pokazuje da su drugi sojevi mikroorganizama mogli doprineti povećanju brojnosti i mogli su da formiraju dodatni biofilm na ugljeničnim materijalima, s obzirom da metodologija brojanja nije specifična samo za soj BD5. Ovo dodatno ukazuje na mogućnost da su nepotpuna kriva proboja i dobijeni visoki koeficijenti biodegradacije za pentahlorbenzen rezultat postojanja i nekih drugih sojeva koji su mogli uticati na biodegradaciju pentahlorbenzena.



Slika 35. Brojnost bakterija iz aluvijalnog nanosa Dunava na početku i na kraju kolonskih (dinamičkih) eksperimenata određena odgajivačkom metodom na čvrstoj hranljivoj podlozi. U geosorbent su dodati ugljenični materijali biougalj i hidročađ inokulisani sojem *Bacillus megaterium* BD5. Kontrola je sadržala samo geosorbent.

Nije bilo statistički značajne razlike između brojnosti mikroorganizama dobijene primenom različitih ugljeničnih materijala (Mann Whitney U test, $p > 0.05$), što pokazuje da se postupak inokulacije može prilagoditi velikom broju različitih ugljeničnih adsorbenata sa različitim fizičko-hemijskim karakteristikama.

Dodatak mikrobiološki inokuliranih ugljeničnih adsorbenata (biougljeva i hidročadi) znatno povećava koeficijent retardacije (R_d) svih ispitivanih jedinjenja, što ukazuje na veliki potencijal primene ovih materijala u remedijaciji sedimenata/zemljišta na taj način što sprečava rizik od njihovog izluživanja odnosno dospevanja u podzemne vode i što dodatno utiče na njihovu mobilnost. Identifikovani imobilisan bakterijski soj *Bacillus megaterium* BD5 na biougljevima ili hidročadi pokazao je značajnu efikasnost u zadržavanju/uklanjanju ispitivanih organskih jedinjenja u ispitivanom sistemu. Dobijeni rezultati kolonskih eksperimenata sa dodatkom inokuliranih ugljeničnih adsorbenata pokazuju da se ovakav tip materijala može primeniti i na većoj skali u *field (in situ)* ispitivanjima kao dodatak zemljištu u cilju imobilizacije organskih kontaminanata tokom njihovog transporta kroz profil zemljišta/sedimenta (Glaser et al., 2017; James et al., 2022; Abdelaal et al., 2020).

5. ZAKLJUČAK

Izvorišta koja su izložena snažnom uticaju kvaliteta rečnih voda, generalno mogu biti ugrožena usled spiranja pesticida sa poljoprivrednog zemljišta. Stoga, glavni procesi koji kontrolišu sudbinu i transport zagađujućih materija kroz geosorbent jesu procesi sorpcije i biodegradacije, koji upravo imaju presudan značaj za hemijski kvalitet podzemnih voda. Zbog toga je ispitivanje mehanizma transporta zagađujućih materija od suštinskog značaja za bolje razumevanje rizika od prodora zagađujućih materija u izvorišta vode za piće.

Istraživanja ove doktorske disertacije imala su za cilj ispitivanje dodatka različitih ugljeničnih adsorbenata dobijenih od otpadne biomase, kao i njihovih inokulisanih formi u geosorbent kako bi se ispitao potencijal adsorpcije i biodegradacije različitih organskih zagađujućih materija. Stoga, dodatak pomenutih adsorbenata u odabrani porozni medijum imao je zadatak da imobilise i smanji rizik od prodora pesticida u podzemne slojeve zemljišta/sedimenta.

Na osnovu sprovedenih istraživanja u okviru ove doktorske disertacije donešeni su sledeći zaključci:

- Karakterizacija geosorbenta Dunav pokazala je da je u pitanju peščani materijal akvifera sa niskim sadržajem organskog ugljenika. FTIR spektri, XRD analiza, kao i SEM mikrofografije ispitivanog geosorbenta ukazuju na značajno prisustvo silicijum-dioksida (SiO_2) u geosorbentu;
- Polazna biomasa poreklom od šećernih reznaca pokazala je veći sadržaj azota u odnosu na biomasu poreklom od biljke miskantus što može biti posledica većeg sadržaja celuloze;
- Dobijeni ugljenični adsorbenti (hidročad i biougalj) od otpadne biomase, imaju specifične površine u opsegu od 3,87 do 260 m^2/g uključujući i geosorbent Dunava čija je SSA 1,49 m^2/g . Rezultati karakterizacije ugljeničnih materijala ukazuju na to da biougljevi poreklom od biomase biljke miskantus i šećernih reznaca imaju veće specifične površine u poređenju sa hidročadima;
- Pozitivna korelacija uočena je između SSA ispitivanih adsorbenata i temperature, koja pokazuje da temperatura tokom termohemijske

- konverzije ima značajnu ulogu u kontroli specifične površine hidročađi poreklom od rezanaca šećerne repe;
- Hidročađi poreklom od biljke miskantus pokazale su suprotan trend odnosno da sa porastom temperature procesa hidrotermalne karbonizacije, specifična površina se smanjuje;
 - Razlika u veličini specifične površine adsorbenata pokazuje da poreklo polazne sirovine utiče na fizičke karakteristike ispitivanih adsorbenata. Ukupna zapremina mezopora prema BJH modelu (cm^3/g) kod biougljeva od rezanaca šećerne repe i biljke miskantus bila je 0,016 i 0,023 cm^3/g , redom, što pokazuje da veći sadržaj mezopora ima biougalj poreklom od biljke miskantus;
 - Zapremina mezopora za sve hidročađi raste sa porastom reakcione temperature procesa od 180°C do 220°C. Biougljevi poreklom od rezanaca šećerne repe i biljke miskantus imaju zapreminu mikropora koja iznosi 0,0086 i 0,1042 cm^3/g , redom, što pokazuje da biougljevi imaju veći sadržaj mikropora u odnosu na hidročađi;
 - Hidročađi poreklom od biljke miskantus imaju veću zapreminu pora (mikro- i ukupnu zapreminu) u poređenju sa hidročađi poreklom od rezanaca šećerne repe, što je uglavnom posledica različitog hemijskog sastava polazne sirovine i posledica različitog ponašanja tokom faze termohemijske konverzije;
 - Rezultati analize fizičke karakterizacije ukazuju na to da su dobijeni adsorbenti mezoporozni sa dominantnim sadržajem mezopora, sa malom specifičnom površinom u poređenju sa npr. specifičnom površinom aktivnog uglja;
 - Porastom temperature HTC procesa povećava se sadržaj ugljenika u hidročađima, dok se smanjuje sadržaj vodonika i kiseonika;
 - H/C atomski odnosi kod hidročađi opadaju (1,53-1,28) sa povećanjem temperature HTC procesa na vrednosti bliže 1, što ukazuje na povećanje aromatične strukture sa povećanjem temperature procesa. Isti trend prate i O/C odnosi kod ispitivanih hidročađi;
 - B_MIS ima veći udeo aromatične strukture na šta ukazuje niži H/C odnos u poređenju sa B_R, što je u skladu sa većim sadržajem mikro- i mezopora;
 - FTIR spektri oba biouglja imaju slične apsorpcione trake. Slično kao i u slučaju hidročađi poreklom od miskantusa, biougalj poreklom od

miskantusa pokazuje veći broj intenzivnijih traka u poređenju sa biougljem poreklom od rezanaca šećerne repe, što je definitivno posledica brže konverzije organske materije uz istovremeno formiranje kristalne ugljenične (grafitne) strukture. Apsorpciona traka na oko 1700 cm^{-1} potiče od nekonjugovanih C=O i C=O fenolnih estara karakterističnih za strukture slične ligninu;

- Difrakcionom analizom utvrđeno je da oba biouglja imaju najintenzivniji pik za grafit što ukazuje na postojanje kristalne strukture ispitivanih biougljeva. S druge strane za adsorbente hidročađi uočen je pik 2θ oko 20° što ukazuje na postojanje nedovoljno čistih odnosno amorfnih oblasti što je svakako posledica nepotpune konverzije celuloze koja se nalazi u sastavu odabranih nativnih biomasa. U poređenju sa biougljem stepen grafitizacije hidročađi je manji;
- SEM analiza ugljeničnih materijala pokazuje da termička konverzija na višim temperaturama dovodi do stvaranja defekata na površini hidročađi poreklom od rezanaca šećerne repe. Usled transformacija celuloze i hemiceluloze koje se odigravaju usled povećanja temperature procesa, daje za rezultat formiranje mikrosferičnih čestica koje daju voluminoznost površini, što dodatno doprinosi povećanju specifične površine, kao i same poroznosti materijala;
- Kinetika adsorpcije pesticida i hlorovanog ugljovodonika na odabranim sorbentima prati kinetiku adsorpcije pseudo-drugog reda sa zadovoljavajućim koeficijentima determinacije ($R^2=0,908-0,999$);
- Adsorpcioni kapaciteti (q_e) su u skladu sa teorijskim vrednostima q_e primenom modela pseudo-drugog reda. Dobijeni parametri pokazuju na to da je interakcija između organskih jedinjenja i površine adsorbenta značajan faktor za adsorpciju svih ispitivanih jedinjenja na odabranim adsorbentima;
- Dobijene adsorpcione izoterme za sve vrste sorbenata najbolje su opisane Freundlich-ovim modelom. Koeficijenti determinacije bili su u opsegu od $R^2=0,796-0,999$;
- Najveći afiniteti adsorpcije dobijeni su za adsorbente HTC_R 200 što je u direktnoj korelaciji sa najvećim prečnikom pora i B_MIS što je u skladu sa najvećom specifičnom površinom u poređenju sa drugim sorbentima;
- Utvrđena pozitivna korelacija između specifične površine i afiniteta adsorpcije ukazuje da specifična površina kontroliše adsorpciju

pentahlorbenzena na ispitivanim hidročadima poreklom od rezanaca šećerne repe. Obrnuto, za ostale adsorbate dobijene su nezadovoljavajuće vrednosti koeficijenta determinacije ($R^2 < 0,700$) što pokazuje da drugi mehanizmi doprinose adsorpciji u ukupnom mehanizmu adsorpcije;

- Postojanje zavisnosti između afiniteta adsorpcije dobijenim za hlорpirifos-metil i hlорfenvinfos i aromatičnosti hidročadi poreklom od miskantusa pokazuje da specifične interakcije imaju značajnu ulogu u mehanizmu adsorpcije ovih jedinjenja;
- Sorpcija u neravnotežnim uslovima je pokazala da postoji zadržavanje OPP tokom transporta kroz kolonu punjenu geosorbentom Dunava pri čemu su dobijene R_d vrednosti za hlорpirifos, hlорpirifos-metil i hlорfenvinfos bile 16, 15,5 i 6,2, redom. Krive proboja nisu bile potpune odnosno ne dostižu početnu odnosno injektovanu koncentraciju za hlорpirifos-metil i hlорpirifos, što ukazuje na prisustvo biodegradacije u ispitivanom sistemu ($\lambda=4,15$ i $1,80$, redom);
- Koeficijenti retardacije prate hidrofobnost ispitivanih jedinjenja, odnosno duže vreme zadržavanja ispitivanih jedinjenja na koloni u skladu je sa njihovim $\log K_{OW}$ vrednostima;
- Dodatak ugljeničnih materijala u kolonu punjenu geosorbentom Dunava povećava retardaciju svih ispitivanih OPP tokom njihovog transporta u poređenju sa koeficijentima retardacije dobijenim za kolonu punjenu samo geosorbentom Dunava;
- Duže vreme zadržavanja OPP u koloni geosorbenta Dunava u prisustvu ugljeničnih materijala može biti posledica simultane sorpcije OPP i na organskoj materiji geosorbenta i na dodatim ugljeničnim adsorbentima;
- Za sve kolonske eksperimente u prisustvu ugljeničnih materijala, medijana R_d vrednosti rasla je sledećim redom: hlорfenvinfos (medijana $R_d=33$) < hlорpirifos-metil (medijana $R_d=66$) < hlорpirifos (medijana $R_d=155$), što je u skladu sa hidrofobnošću ispitivanih jedinjenja;
- Dobijene R_d vrednosti za geosorbent Dunava u slučaju transporta pentahlorbenzena i alahloro bile su 45 i 20, redom. Transport ovih jedinjenja pokazao je da vreme zadržavanja ispitivanih jedinjenja kroz kolonu geosorbenta raste sa povećanjem hidrofobnosti ispitivanih jedinjenja, što ukazuje da hidrofobnost molekula predstavlja značajan parametar za procenu rizika kada je u pitanju izluživanje ovih jedinjenja u podzemne vode;

- Biodegradacija za alahlor i pentahlorbenzen nije uočena;
- Rezultati kolonskih eksperimenata pokazuju da tokom transporta hlropirifos i hlropirifos-metil jedinjenja kroz geosorbent Dunava pored retardacije dolazi i do njihove biodegradacije. Parametri biodegradacije pokazali su da se hlropirifos i hlropirifos-metil degradiraju, što nije uočeno za hlrofenvinfos;
- Iz aluvijalnog nanosa Dunava izolovan je i identifikovan *Bacillus megaterium* soj BD5 mikroorganizama koji ima potencijal biodegradacije OPP;
- Statički eksperimenti biodegradacije su pokazali 81,8 i 87,1% degradacije hlropirifosa i hlropirifos-metila;
- Biodegradacija ispitivanih jedinjenja je dokazana identifikacijom produkata biodegradacije tokom primene statičkih serijskih eksperimenata i u eluatima sakupljenim iz kolone;
- Za oba tipa eksperimenata identifikovani su derivati fenola, kao i organoazotna jedinjenja, što potvrđuje prisustvo nusproizvoda biodegradacije ispitivanih OPP;
- U eksperimentima sa mikrobiološki inokulisanim ugljeničnim adsorbentima koeficijent retardacije za sva ispitivana jedinjenja bio je u opsegu $R_d=4-300$, dok je stepen biodegradacije bio u opsegu $\lambda=0,01-10$;
- Najveći koeficijent biodegradacije uočen je za pentahlorbenzen tokom transporta kroz geosorbent Dunava što može biti posledica simultane adsorpcije na ugljeničnim adsorbentima, organskoj materiji geosorbenta i biosorpcije;
- Prisustvo bakterija u geosorbentu koji imaju potencijal biodegradacije ovog jedinjenja može dovesti do njegove razgradnje. U slučaju alahlora biodegradacija nije uočena, dok je za OPP uočena u manjoj meri;

Rezultati ove doktorske disertacije pokazali su da sorpcija i biodegradacija mogu značajno uticati na imobilizaciju i prodor zagađujućih materija kroz profil zemljišta/sedimenta. Kolonski eksperimenti u prisustvu ugljeničnih adsorbenata i inokulisanih formi ukazuju na neophodnost primene ove vrste eksperimenata i na većoj skali odnosno u *field (in situ)* ispitivanjima što bi dodatno potvrdilo rezultate ovih istraživanja.

6. LITERATURA

1. Abdelaal, A., Pradhan, S., AlNouss, A., Tong, Y., Al-Ansari, Tareq, McKay, G., Mackey, H. R. (2020). The impact of pyrolysis conditions on orange peel biochar physicochemical properties for sandy soil. *Waste Management & Research Volume*, 39:995-1004.
2. Afolabi, T. J., Alade, A. O., Jimoh, M. O., Fashola, I. O. (2016). Heavy metal ions adsorption from dairy industrial wastewater using activated carbon from milk bush kernel shell. *Desalin. Water Treatment*, 57:14565–14577.
3. 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.
4. Ahmad, K. S. (2018). Evaluating the Adsorption Potential of Alachlor and Its Subsequent Removal from Soils via Activated Carbon. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 1549-7887, ISSN: 1532-0383.
5. Akar, S. T., Aslan, S., Akar, T. (2018). Conversion of natural mineral to effective geosorbent by coating MnO₂ and its application potential for dye contaminated wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, 189:887-897.
6. Akhtar, S., Equeenuddin, Sk. Md., Roy, P. D. (2022). Role of intrinsic physicochemical parameters on multi-element distribution in surface sediment of the Devi River estuary, eastern India. *Chemosphere*, 297:134195.
7. Alizadeh, S., Prasher, O., Sayed, E., Qi, Z., Patel, R. (2018). Effect of biochar on fate and transport of manure-borne estrogens in sandy soil. *Journal of Environmental Sciences*, 73:162–176.

8. Alori, E.T., Gabasawa, A. I., Elenwo, C. E., Agbeyegbe, O. O. (2022). Bioremediation techniques as affected by limiting factors in soil environment. *Frontiers in Soil Science*, 2:937186.
9. Amalina, F., Razak, A.S.A., Krishnan, S., Zularisam, A.W., Nasrullah, M. (2022). A comprehensive assessment of the method for producing biochar, its characterization, stability, and potential applications in regenerative economic sustainability – A review. *Cleaner Materials*, 3:100045.
10. Apostolović, T., Kragulj Isakovski, M., Maletić, S., Tričković, J., Tubić, A., Molnar Jazić, J., Agbaba, J. (2019). Investigation of the sorption mechanism of selected organophosphorus pesticides on Danube sediment. *Water Research and Management*, 9:11–16.
11. Apostolović, T., Tričković, J., Kragulj Isakovski, M., Tubić, A., Dalmacija, B., Agbaba, J. (2018). Investigation of Chlorinated Phenols Sorption Kinetics on the Alluvial Sediment of the Danube River. *Water and Sanitary Technology*, 17–26.
12. Ayawei, N., Ebelegi, A. N., Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemistry*, 11.
13. Azzaz, A. A., Khiari, B., Jellali, S., Ghimbeu, C. M., Jeguirim, M. (2020). Hydrochars production, characterization and application for wastewater treatment: a review. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 127:109882.
14. Batool, S., Shah, A. A., Bakar, A. F. A. Maah, M. J., Bakar, N. K. A. (2022). Removal of organochlorine pesticides using zerovalent iron supported on biochar nanocomposite from Nephelium lappaceum (Rambutan) fruit peel waste. *Chemosphere*, 289:133011.
15. Behloul, M., Lounici, H., Abdi, N., Drouiche, N., & Mameri, N. (2017). Adsorption study of metribuzin pesticide on fungus *Pleurotusmutilus*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 119:687-695.
16. Bhadbhade, B.J., Sarnaik, S.S., Kanekar, P.P. (2022). Biomineralization of an organophosphorus pesticide, Monocrotophos, by soil bacteria. *Journal of Applied Microbiology*, 93:224–234

17. Bi, E., Zhang, L., Schmidt, T.C., Haderlein, S.B. (2009). Simulation of nonlinear sorption of N-heterocyclic organic contaminates in soil columns, *Journal of Contaminant Hydrology*, 107:58-65.
18. Blachnio, M., Derylo-Marczewska, A., Seczkowska, M. (2019). Influence of Pesticide Properties on Adsorption Capacity and Rate on Activated Carbon from Aqueous Solution. *Sorption in 2020s*, ISBN 978-1-83880-114-4.
19. Bogdanović, B. V., Šereš, Z. I., Gyura, J.F., Sakač, M.B., Simović-Šoronja, D. M., Mišan, A. Č., Pajin, B. S. (2013). Uticaj parametara ekstrakcije na kvalitet suvih rezanaca šećerne repe. *Hemijska Industrija*, 67:269–275.
20. Boithias, L., Sauvage, S., Merlina, G., Jean, S., Probst, J-L., Miguel, J., Pérez, S. (2014). New insight into pesticide partition coefficient Kd for modelling pesticide fluvial transport: Application to an agricultural catchment in south-western France. *Chemosphere*, 99:134-142.
21. Brahushi, F., Dörfler, U., Shahinasi, E., Schroll, R., Munch, J-C. (2013). The analyse of chlorobenzenes (CBS) in the soil environment. *Albanian Journal of Agricultural Sciences*, 12:289-295.
22. Canadian Environmental Protection Act (1993)
23. Chen, J., Zhang, L., Yang, G., Wang, Q., Li, R., Lucia, L. A. (2017). Preparation and Characterization of Activated Carbon from Hydrochar by Phosphoric Acid Activation and its Adsorption Performance in Prehydrolysis Liquor. *Bioresources*, 12:3.
24. Chen, X., Zhou, Q., Liu, F., Peng, Q., & Teng, P. (2019). Removal of nine pesticide residues from water and soil by biosorption coupled with degradation on biosorbent immobilized laccase. *Chemosphere*, 233:49-56.
25. Cheng, C., Liang, W., Fan, F., and Wang, C. (2021). The Effect of Temperature on the Properties of Hydrochars Obtained by Hydrothermal Carbonization of Waste *Camellia oleifera* Shells. *ACS Omega*, 6:16546–16552.

26. Chiou, C. T. (2003). Fundamentals of the Adsorption Theory. *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*, 39-52. ISBN: 0-471-23325-0
27. Council Directive 2000/60/EC of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy Official Journal L 327/1, 22.12.2000., pp. 1-72.
28. Council Directive 2008/105/EC Environmental quality standards in the field of water policy Official Journal L 348/84.
29. Dalmacija, B., Agbaba, J., Rončević, S., Bečelić-Tomin, M., Tričković, J., Savić, S., Maletić, S., Krčmar, D., Tubić, A., Kragulj Isakovski, M., Tamindžija, D. (2018). Mogućnosti održivog vodosnabdevanja i klimatske promene. ISBN 978-86-7031-495-5
30. Dehghani, M., Nasser, S., and Zamanian, Z. (2013). Biodegradation of alachlor in liquid and soil cultures under variable carbon and nitrogen sources by bacterial consortium isolated from corn field soil. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 10:21.
31. Delgado-Moreno, L., Bazhari, S., Gasco, G., Méndez, A., Azzouzi, M. E., Romero, E. (2021). New insights into the efficient removal of emerging contaminants by biochars and hydrochars derived from olive oil wastes. *Science of the Total Environment*, 752:141838.
32. Djohan, D., Yu, J., Connell, D. (2017). Partition kinetics of chlorobenzenes in a sediment-water system. *Chemosphere*, 186:938-947.
33. Đorđević, Đ. S., Dražić, J. V. (1994). Fizička hemija. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, str. 449-455.
34. 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.
35. ECE/EB.AIR/104;
36. Ehlers, G.C.A., Loibner, A.P. (2006). Linking organic pollutant (bio)availability with geosorbent properties and biomimetic

- methodology: A review of geosorbent characterization and (bio)availability prediction. *Environmental Pollution*, 141:494- 512.
37. Endler, L. W., Wolfart, F., Mangrich, A. S., Vidotti, M., Marchesi, L. F. (2020). Facile method to prepare biochar–NiO nanocomposites as a promisor material for electrochemical energy storage devices. *Chemical Papers*, 74:1471–1476.
 38. Falco, C., Baccile, N., Titirici, M.-M. (2011). Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chemistry*, 13:3273–3281.
 39. Fang, J., Zhan, L., Ok, Y.S., Gao, B. (2018). Mini review of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 57 :15–21.
 40. Feng, N-X. Yu, J., Mo, C-H. Zhao, H-M., Li, Y-W., Wu, B-X., Cai, Li, H., Zhou, D-M., Wong, M-H. (2018). Biodegradation of di-n-butyl phthalate (DBP) by a novel endophytic *Bacillus megaterium* strain YJB3. *Science of the Total Environment*, 616-617:117-127.
 41. Fernandez M. E., Ledesma B., Román S., Bonelli P. R., Cukierman A. L. (2015). Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresource Technology*, 183:221-228.
 42. Fernandez-Sanroman, A., Lama, G., Pazos, M., Rosales, E., Sanrom, M. A., (2021). Bridging the gap to hydrochar production and its application into frameworks of bioenergy, environmental and biocatalysis areas. *Bioresource Technology*, 320:124399.
 43. Fu, M-M., Mo, C-H., Li, H., Zhang, Y-N., Huang, W-X., Wong, M. H. (2019). Comparison of physicochemical properties of biochars and hydrochars produced from food wastes. *Journal of Cleaner Production*, 236: 117637.
 44. Fuertes, A. B, Arbestain, M. C, Sevilla, M., Macia-Agullo, J. A., Fiol, S., Lopez, R., Smernik, R. J., Aitkenhead, W. P., Arce, F., Macias., F. (2010). Chemical and structural properties of carbonaceous products

- obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. *Soil Research*, 48:618–626.
45. Fuller, M., Smith, J.A., Burns, S.E. (2007). Sorption of nonionic organic solutes from water to tetraalkylammonium bentonites: Mechanistic considerations and application of the Polanyi–Manes potential theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, 313:405–413.
46. Funke, A., Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4:160–177.
47. Gagné, J-P., Gouteux, B., Soubaneh, Y. D. Brindle, J-R. (2011). Sorption of Pesticides on Natural Geosorbents. *Pesticides - Formulations, Effects, Fate*, 785-802.
48. Gavrilescu, M. (2005). Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. *Engineering in Life Sciences*, 5:498-526.
49. Gholami, L., Rahimi, G., Nezhad, A. K. J. (2019). Effect of thiourea-modified biochar on adsorption and fractionation of cadmium and lead in contaminated acidic soil. *International Journal of Phytoremediation*, 22:468:481.
50. Gismatulina, Y.A., Budaeva, V.V. (2017). Chemical composition of five *Miscanthus sinensis* harvests and nitric-acid cellulose therefrom. *Industrial Crops and Products*, 109:227–232.
51. Glaser, B., Baltrėnas, P., Kammann, C., Kern, J., & Baltrėnaitė, E. (2017). Editorial: special issue on biochar as an option for sustainable resource management (EU COST Action TD1107 final publication). *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 25:83–85.
52. Gowman, A. C., Picard, M. C., Rodriguez-Uribe, A., Misra, M., Khalil, H., Thimmanagari, M., Mohanty, A. K. (2019). Physicochemical Analysis of Apple and Grape Pomaces. *BioResources*, 14:3210-3230.
53. Guelfo, J. L., Wunsch, A., McCray, J., Stults, J. F., Higgins, C. P. (2020). Subsurface transport potential of perfluoroalkyl acids (PFAAs):

- Column experiments and modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*, 233:103661.
54. Gwenzi, W., Chaukura, N., Noubactep, C. Mukome, F. N.D. (2017). Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. *Journal of Environmental Management*, 197:732-749.
55. Halse, A. K., Schabach, M., Schuster, J. K., Jones, K. C., Steinnes, E., Breivik, K. (2015). Endosulfan, pentachlorobenzene and short-chain chlorinated paraffins in background soils from Western Europe. *Environmental Pollution*, 196:21-28.
56. Hamadeen, H. M., Elkhatib, E. A., Badawy, M. E. I., Abdelgaleil, S. A. M. (2021). Green low cost nanomaterial produced from *Moringa oleifera* seed waste for enhanced removal of chlorpyrifos from wastewater: Mechanism and sorption studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9:105376.
57. Ho, Y. S. and McKay, G. (1998). A comparison of chemisorptions kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE*, 76:332-340.
58. Hrablay, I., Jelemensky, L. (2014). Kinetics of thermal degradation of wood biomass. *Chemical Papers*, 68:1725–1738.
59. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>
60. Huang, Y., Chen, W-J., Li, J., Ghorab, M. A., Alansary, N., El-Hefny, D. E., El-Sayyad, G. S., Mishra, S. Zhang, X., Bhatti, P., Chen, S. (2022). Novel mechanism and degradation kinetics of allethrin using *Bacillus megaterium* strain HLJ7 in contaminated soil/water environments. *Environmental Research*, 214:113940.
61. Ighalo, J. O., Rangabhashiyam, S., Dulta, K., Umeh, C. T., Iwuozor, K. O., Aniagora, C. O., Eshiemogie, S. O., Iwuchukwu, F. U., Igwegbe, C. A. (2022). Recent advances in hydrochar application for the adsorptive removal of wastewater pollutants. *Chemical Engineering Research and Design*, 184:419-456.

62. Jafri, N., Wong, W.Y., Doshi, V., Yoon, L.W., Cheah, K. H. (2018). A review on production and characterization of biochars for application in direct carbon fuel cells. *Process Safety and Environmental Protection*, 118:152–166.
63. Jamali A., Shemirani F., Morsali A. (2019). A comparative study of adsorption and removal of organophosphorus insecticides from aqueous solution by Zr-based MOFs. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 80:83-92.
64. James, A. L., Perkins, W. T., Sian, J., Hammond, D., & Hodgson, E. M. (2022). Application of biochar for minewater remediation: Effect of scaling up production on performance under laboratory and field conditions. *Bioresource Technology*, 359:127439.
65. Jevrosimov, I., Kragulj Isakovski, M., Apostolović, T., Maletić, S., Ražić, S., Mihajlović, M., Tričković, J. (2021). Mechanisms of alachlor and pentachlorobenzene adsorption on biochar and hydrochar originating from *Miscanthus giganteus* and sugar beet shreds. *Chemical Papers*, 75:2105-2120.
66. Jian, X., Zhuang, X., Li, B., Xu, X., Wei, Z., Song, Y., Jiang, E. (2018). Comparison of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis. *Environmental Technology & Innovation*, 10:27–35.
67. Kah, M., Brown, C. (2007). Behaviour of ionisable pesticides in soils. *Earth Sciences*. The University of York, 2007. English. HAL Id: tel-00185485
68. Kah, M., Brown, C. D. (2006). Adsorption of ionisable pesticides in soils, *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology*, 188:149–217.
69. Kambo, H. S., Dutta, A., (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physicochemical properties and applications. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 45:359–378.

70. Kandasamy, S. (2017). *Bacillus megaterium*: a potential swimmer and an efficient biodegrader of an organophosphorus pesticide. *Journal of Ecosystem and Ecography*, 7:7625.
71. Keiluweit, M., Kleber, M. (2009). Molecular-Level Interactions in Soils and Sediments: The Role of Aromatic π -Systems. *Environmental Science & Technology*, 43:3421–3429.
72. Khan, B. A., Ahmad, M., Iqbal, S., Bolan, N., Zubair, S., Shafique, M. A., Shah, A. (2022). Effectiveness of the engineered pinecone-derived biochar for the removal of fluoride from water. *Environmental Research*, 212:113540.
73. Kim, E., Jung, C., Han, J., Her, N., Park, C.M., Jang, M. (2016). Sorptive removal of selected emerging contaminants using biochar in aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36:364–371.
74. Kloss, S., Zehetner, F., Dellantonio, A., Hamid, R., Ottner, F., Liedtke, V., Schwanninger, M., Gerzabek, M.H., Soja, G. (2012). Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *Journal of Environmental Quality*, 41:990–1000.
75. 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.
76. Kragulj, M., Tričković, J., Dalmacija, B., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Molnar, J., Rončević, S. (2013). Molecular interactions between organic compounds and functionally modified multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 225:144–152.
77. Králik, M. (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, 68:1625–1638.
78. Kumar Maity, S., Maiti, R. (2016). Understanding the sediment sources from mineral composition at the lower reach of Rupnarayan River, West

- Bengal, India – XRD-based analysis. *Journal of Geographical Research*, 9-12:91-103.
79. Kumar, A., Saini, K., Bhaskar, T. (2020). Advances in design strategies for preparation of biochar based catalytic system for production of high value chemicals. *Bioresource Technology*, 299:122564.
80. Lee, C-L., Song, H-J., Fang, M-D. (2005). Pollution topography of chlorobenzenes and hexachlorobutadiene in sediment along the Kaohsiung coast, Taiwan- a comparison of two consecutive years' survey with statistical interpretation. *Chemosphere*, 58:1503- 1516.
81. Lee, J. W., Hawkins, B., Kidder, M. K., B. R. Evans., Buchanan., A. C., Day, D. (2016). Characterization of biochars produced from peanut hulls and pine wood with different pyrolysis conditions. *Bioresources & Bioprocessing*, 3:15.
82. Lei, W., Tang, X., Zhou, X. (2020). Biochar amendment effectively reduces the transport of 3,5,6- trichloro-2-pyridinol (a main degradation product of chlorpyrifos) in purple soil: Experimental and modeling. *Chemosphere*, 245:125651.
83. Leovac-Maćerak, A., Ivančev-Tumbas, I., Bornick, H., Ilić, G., Kragulj Isakovski, M., Maletić, S. (2018). Assessment of the retardation of selected herbicides onto Danube sediment based on small column tests. *Journal of Soils and Sediments*, 19:964–972.
84. Li, Y., Meas, A., Shan, S., Yang, R., Gai, X., Wang, H., Tsend, N. (2018). Hydrochars from bamboo sawdust through acid assisted and two-stage hydrothermal carbonization for removal of two organics from aqueous solution. *Bioresources Technology*, 261:257–264.
85. Lima, H. H. C., Maniezzo, R.S., Kupfer, V.L., Guilherme, M.R., Moises, M.P., Arroyo, P.A., Rinaldi, A.W. (2018). Hydrochars based on cigarette butts as a recycled material for the adsorption of pollutants, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6:7054–7061.
86. Liu, G., Song, Y., Sheng, H., Ye, M., Stedtfeld, R. D. (2019). Adsorption Kinetics of 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether (BDE-47) on Maize Straw-Derived Biochars. *Pedosphere*, 29: 721-729.

87. Liu, T., Xu, S., Lu, S., Qin, P., Bi, B., Ding, H., Liu, Y., Guo, X., Liu, X. (2019a). A review on removal of organophosphorus pesticides in constructed wetland: Performance, mechanism and influencing factors. *Science of the Total Environment*, 651:2247-2268.
88. Liu, W., Zhang, Y., Wang, S., Bai, L., Deng, Y., Tao, J. (2021a). Effect of Pore Size Distribution and Amination on Adsorption Capacities of Polymeric Adsorbents. *Molecules*, 26:5267.
89. Liu, Z., Wang, Z., Chen, H., Cai, T., Liu, Z. (2021b). Hydrochar and pyrochar for sorption of pollutants in wastewater and exhaust gas: A critical review. *Environmental Pollution*, 268:115910.
90. Liu, Z., Zhang, F.S., Wu, J. (2010). Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel*, 89:510–514.
91. Luo, Y., Dungait, J.A.J., Zhao, X., Brookes, P.C., Durenkamp, M., Li, G., Lin, Q. (2017). Pyrolysis temperature during biochar production alters its subsequent utilization by microorganisms in an acid arable soil. *Land Degradation & Development*, 2183–2188.
92. Luo, Z., Yao, B., Yang, X., Wang, L., Xu, Z., Yan, X., Tian, L., Zhou, H., Zhou, Y. (2022). Novel insights into the adsorption of organic contaminants by biochar: A review. *Chemosphere*, 287:132113.
93. Luthy, G.R., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber, Jr, J.W., Westall, J.C. (1997). Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science and Technology*, 31: 3341-3347
94. Mader, B.T., Goss, K.U., Eisenreich, S.J. (1997). Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces. *Environmental Science & Technology*, 31: 1079-1086.
95. Maletić, S., Kragulj Isakovski, M., Sigmund, G., Hofmann, T., Hüffer, T., Beljin, J., Rončević, S. (2022). Comparing biochar and hydrochar for reducing the risk of organic contaminants in polluted river sediments

- used for growing energy crops. *Science of the Total Environment*, 843:157122.
96. Malla, M. A., Gupta, S., Dubey, A., Kumar, A., Yadav, S. (2021). Contamination of groundwater resources by pesticides. *Contamination of Water, Health Risk Assessment and Treatment Strategies*, 99-107.
97. Mandal, A., Singh, N., Purakayastha, T. J. (2017). Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal. *Science of the Total Environmental*, 577:376-385.
98. Maraqa, M.A., Zhao, X., Lee, J., Allan, F., Voice, T. (2011). Comparison of nonideal sorption formulations in modeling the transport of phthalate esters through packedsoils column. *Journal of Contaminant Hydrology*, 125:57–69.
99. Martins, C. R., Lopes, W. A., Andrade, J. B. (2013). Solubilidade das substâncias orgânicas. *Química nova*, 36:1248-1255.
100. Massmann, G., Dünnebier, U., Heberer, T., Taute, T., 2008. Behaviour and redox sensitivity of pharmaceutical residues during bank filtration — investigation of residues of phenazone-type analgesics. *Chemosphere*, 71:1476–1485.
101. Mau, V., Arye, G., Gross, A. (2020). Poultry litter hydrochar as an amendment for sandy soils. *Journal of Environmental Management*, 271:110959.
102. Megharaj, M., Ramakrishnan, B., Venkateswarlu, K., Sethunathan, N., Naidu R. (2011). Bioremediation approaches for organic pollutants: A critical perspective. *Environment International*, 37:1362–1375.
103. Mendes, K. F., Hall, K. E., Spokas, K. A., Koskinen, W. C., Tornisielo, V. L. (2017). Evaluating agricultural management effects on alachlor availability: tillage, green manure, and biochar. *Agronomy*, 7:64.
104. Mihajlović, M., Petrović, J., Maletić, S., Isakovski, M. K., Stojanović, M., Lopičić, Z., Trifunović, S. (2018). Hydrothermal carbonization of *Miscanthus × giganteus*: Structural and fuel properties

- of hydrochars and organic profile with the ecotoxicological assessment of the liquid phase, *Energy Conversion and Management*, 159:254–263.
105. Mohammad, S. G., Ahmed, S. M., Amr, A. E-G. E., & Kamel, A. H. (2020). Porous Activated Carbon from Lignocellulosic Agricultural Waste for the Removal of Acetampirid Pesticide from Aqueous Solutions. *Molecules*, 25:2339.
106. Mousa, N. K., Ali, A-J., Hussein, M. (2021). *Bacillus megaterium* Biodegradation Glyphosate. *Biodegradation Technology of Organic and Inorganic Pollutants*, ISBN 978-1-83968-896-6.
107. Muhammad, N., Ge, L., Chan, W. P., Khan, A., Nafees, M., Lisak, G. (2022). Impacts of pyrolysis temperatures on physicochemical and structural properties of green waste derived biochars for adsorption of potentially toxic elements. *Journal of Environmental Management*, 317: 115385.
108. Müller-Dethlefs, K., Hobza, P. (2000). Noncovalent interactions: A challenge for experiment and theory. *Chemical Reviews*, 100:143–167.
109. Muwamba, P. A., Nkedi Kizza, K. T., Morgan. (2016). Determination of Sorption Coefficient of Phosphorus Applied for Sugarcane Production in Southwestern Florida. *Journal of Environmental Quality*, 45:760-1768.
110. Ogura, A. P., Lima, J. Z., Marques, J. P., Sousa, L. M., Rodrigues, V. G. S., Espíndola, E. L. G. (2021). A review of pesticides sorption in biochar from maize, rice, and wheat residues: Current status and challenges for soil application. *Journal of Environmental Management*, 300:113753.
111. Olisah, C., Rubidge, G., Human, L. R. D., Adams, J. B. (2021). A translocation analysis of organophosphate pesticides between surface water, sediments and tissues of common reed *Phragmites australis*. *Chemosphere*, 284:131380.
112. Oliveira, J. R. S, Koskinen, W.C., Ferreira, F. A. (2001). Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. *Weed Research*, 41:97–110.

113. Ortiz-Hernández, M. L., Sánchez-Salinas, E., Dantán-González, E., Castrejón-Godínez, M. L. (2013). Pesticide Biodegradation: Mechanisms, Genetics and Strategies to Enhance the Process. *Biodegradation*, ISBN 978-953-51-1154-2.
114. Özkara, A., Akyil, D., Konuk, M. (2016). Pesticides, environmental pollution, and health. In: *Environmental Health Risk—Hazardous Factors to Living Species. InTech*, ISBN 978-953-51-2402-3.
115. Pailan, S., Gupta, D., Apte, S., Krishnamurthi, S., Saha, P. (2015). Degradation of organophosphate insecticide by a novel *Bacillus aryabhattai* strain SanPS1, isolated from soil of agricultural field in Burdwan, West Bengal, India. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 103:191–195.
116. Parra-Marfíl, A., Ocampo-Perez, R., Collins-Martinez, V. H., Flores-Veleza, L. M., Gonzalez-Garcia, R., Medellin-Castillo, N. A., Labrada-Delgado, G. J. (2020). Synthesis and characterization of hydrochar from industrial *Capsicum annum* seeds and its application for the adsorptive removal of methylene blue from water. *Environmental Research*, 184:109334.
117. Paul, D., Pandey, G., Pandey, J., Jain, R. K. (2005). Accessing microbial diversity for bioremediation and environmental restoration. *Trends in Biotechnology*, 23:135–142.
118. Pauline, A.L. Joseph, K. (2020). Hydrothermal carbonization of organic wastes to carbonaceous solid fuel – a review of mechanisms and process parameters. *Fuel*, 279:118472.
119. Pavan, M.V.R., Barron, A. R. (2022). Physical methods in chemistry and nano science. Rice University
120. Pereira, V. J., Cunha, J. P. A. R., Morais, T. P., Ribeiro-Oliveira, J.P., Morais, J. B. (2016). Physical-chemical properties of pesticides: concepts, applications, and interactions with the environment. *The Journal of Biosciences*, 32:627-641.
121. Pérez-Lucas, G., Vela, N., El Aatik, A., Navarro, S. (2019). Environmental risk of groundwater pollution by pesticide leaching through the soil profile. In: Pesticides—Use and Misuse and their 106

- SECTION| A *Water contamination Impact in the Environment*. IntechOpen. Available from: <https://doi.org/10.5772/intechopen.82418>.
122. 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.
123. Pundir, C. S., Malik, A., Preeti, (2019). Bio-sensing of organophosphorus pesticides: A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 140:111-348.
124. Qi, Y., Wei, D., Shi, G-M., Zhang, M., Qi, Y. (2019). Amorphous/Nanocrystalline Carbonized Hydrochars with Isomeric Heterogeneous Interfacial Polarizations for High-performance Microwave Absorption. *Scientific Reports*, 9:12429.
125. Quinn, J., Peden, J.M., Dick, R.E. (1989). Carbon-phosphorus bond cleavage by Grampositive and Gram-negative soil bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 31:283–287.
126. Radović, T., Grujić, S., Petković, A., Dimkić, M., Laušević, M. (2015). Determination of pharmaceuticals and pesticides in river sediments and corresponding surface and ground water in the Danube River and tributaries in Serbia. *Environmental Monitoring & Assessment*, 187: 4092.
127. Rajahmundry, G. K., Garlapati, C., Kumar, P. S., Alwi, R. S., Vo, D-V. N. (2021). Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection. *Chemosphere*, 276:130176.
128. Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1:100032.
129. Rojas, R., Morillo, J., Usero, J., Vanderlinden, E., Bakouri, H. E. (2015). Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hydrology*, 520:461-472.

130. Shaaban, A., Se, S-M., Merry, N., Mitan, M., Dimina, M. F. (2013). Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups. *Procedia Engineering*, 68:365 – 371.
131. Sharma, A., Kumar, V., Shahzad, B., Tanveer, M., Sidhu, G. P. S., Handa, N., Kohli, S. K., Yadav, P., Bali, A. S., Parihar, R. D., Dar, O. I., Singh, K., Jasrotia, S., Bakshi, P., Ramakrishnan, M., Kumar, S., Bhardwaj, R., Thukral, A. K. (2019a). Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem. *SN Applied Sciences*, 1:1446.
132. Sharma, H. B., Panigrahi, S., Dubey, B. K. (2019b). Hydrothermal carbonization of yard waste for solid bio-fuel production: study on combustion kinetic, energy properties, grindability and fowability of hydrochar. *Waste Management*, 91:108–119.
133. Shivaji, S., Chaturvedi, P., Begum, Z., Pindi, P.K., Manorama, R., Padmanaban, D.A., Shouche, Y.S., Pawar, S., Vaishampayan, P., Dutt, C.B.S., Datta, G.N., Manchanda, R. K., Rao, U.R., Bhargava, P.M., Narlikar, J.V. (2009). *Janibacter hoylei* sp. nov., *Bacillus isronensis* sp. nov. and *Bacillus aryabhatai* sp. nov., isolated from cryotubes used for collecting air from the upper atmosphere. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 59:2977–2986.
134. Sigmund, G., Arp, H. P. H., Aumeier, B. M., Bucheli, T. D., Chefetz, B., Chen, W., Droge, S. T. J., Endo, S., Escher, B. I., Hale, S. E., Hofmann, T., Pignatello, J., Reemtsma, T., Schmidt, T.C., Schönsee, C. D., Scheringer, M. (2022). Sorption and Mobility of Charged Organic Compounds: How to Confront and Overcome Limitations in Their Assessment. *Environmental Science & Technology*, 56:4702-4710.
135. Singh, B.K., Walker, A. (2006). Microbial degradation of organophosphorus compounds. *FEMS Microbiology Reviews*, 30:428–471.
136. Soares, M. B., Cerri, C. E. P., Demattê, J. A. M., Alleoni, L. (2022). Biochar aging: Impact of pyrolysis temperature on sediment carbon pools and the availability of arsenic and lead. *Science of the Total Environment*, 807:151001.

137. Stachnik, Ł., Yde, J. C., Krzemień, K., Uzarowicz, Ł., Sitek, S., Kenis, P. (2022). SEM-EDS and water chemistry characteristics at the early stages of glacier recession reveal biogeochemical coupling between proglacial sediments and meltwater. *Science of the Total Environment*, 835:155383.
138. Suo F., Xie G., Zhang J., Li J., Li C., Liu X., Zhang Y., Ma Y., Ji M. (2018). A carbonised sieve-like corn straw cellulose–graphene oxide composite for organophosphorus pesticide removal. *RSC Advances*, 14:7315-7898.
139. Suo, F., You, X., Ma, Y., Li, Y. (2019). Rapid removal of triazine pesticides by P doped biochar and the adsorption mechanism. *Chemosphere*, 235:918–925.
140. Svamy, S. K. K., Ramaprasad, A. T. (2022). FTIR signal assignment in Chitin using density functional theory calculations – A monomer approximation. *Materials Today: Proceedings*, 66:2504-2507.
141. Tao, H. C., Zhang, H. R., Li, J. B., Ding, W. Y. (2015). Biomass based activated carbon obtained from sludge and sugarcane bagasse for removing lead ion from wastewater. *Bioresource Technology*, 192, 611–617.
142. Taskin, E., Bueno, C.C., Allegretta, I., Terzano, R., Rosa, A.H., Loffredo, E. (2019): Multianalytical characterization of biochar and hydrochar produced from waste biomasses for environmental and agricultural applications, *Chemosphere*, 233:422-430.
143. Tomczyk, A., Sokołowska, Z., Boguta, P. (2020). Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19:191–215.
144. Toul, J., Bezdek, J., Kovarova, M., Bohacek, Z., Hanak, J., Milička, J., Muller, P. (2003). Sorption of hydrophobic organic pollutants on soils and sediments. *Bulletin of Geosciences*, 78:205-223.
145. Tričković, J., Kragulj Isakovski, M., Watson, M., Maletić, S., Rončević, S., Dalmacija, B., Konya, Z., Kukovec, A. (2016). Sorption

- behaviour of trichlorobenzenes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the absence or presence of carbon nanotubes in the aquatic environment. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227–374.
146. UNEP (2019). Stockholm convention on persistent organic pollutants (POPs).
147. Valladares, L. L. S., Ccamapaza, J. L., Valencia-Bedregal R. A., Borja-Castro, L. E., Velazquez-Garcia, J., Perera, D. H. N., Ionescu, A., Arvidsson, D., Barnes, E. P. Newton, P., Lepage, H., Byrne, P., Dominguez, A. G. B., Barnes, C. H. W. (2022). Physical and chemical characterization of sediments from an Andean river exposed to mining and agricultural activities: The Moquegua River, Peru. *International Journal of Sediment Research*, 37:780-793.
148. Vartoukian, S. R., Palmer, R. M., Wade, W. G. (2010). Strategies for culture of ‘unculturable’ bacteria. *FEMS Microbiology Letters*, 309:1–7.
149. Vercruyse, W., Smeets, J., Haeldermans, T., Joos, B., Hardy, A., Samyn, P., Yperman, J., Vanreppelen, K., Carleer, R., Adriaensens, P., Marchal, W., Vandamme, D. (2021). Biochar from raw and spent common ivy: Impact of preprocessing and pyrolysis temperature on biochar properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 159:105294.
150. Wang, J., Guo, X. (2020). Adsorption Kinetic Models: Physical Meaning, Applications, and Solving Methods. *Journal of Hazardous Material*, 360:122156.
151. Wang, Q., Shuang, W., D., Cui, Pan, S., F., Xu, F., Wang, Z., Li, G. (2022). Co-hydrothermal carbonization of corn stover and food waste: Characterization of hydrochar, synergistic effects, and combustion characteristic analysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10:108716.
152. Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., Zeng, G. (2018). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90:223–247.

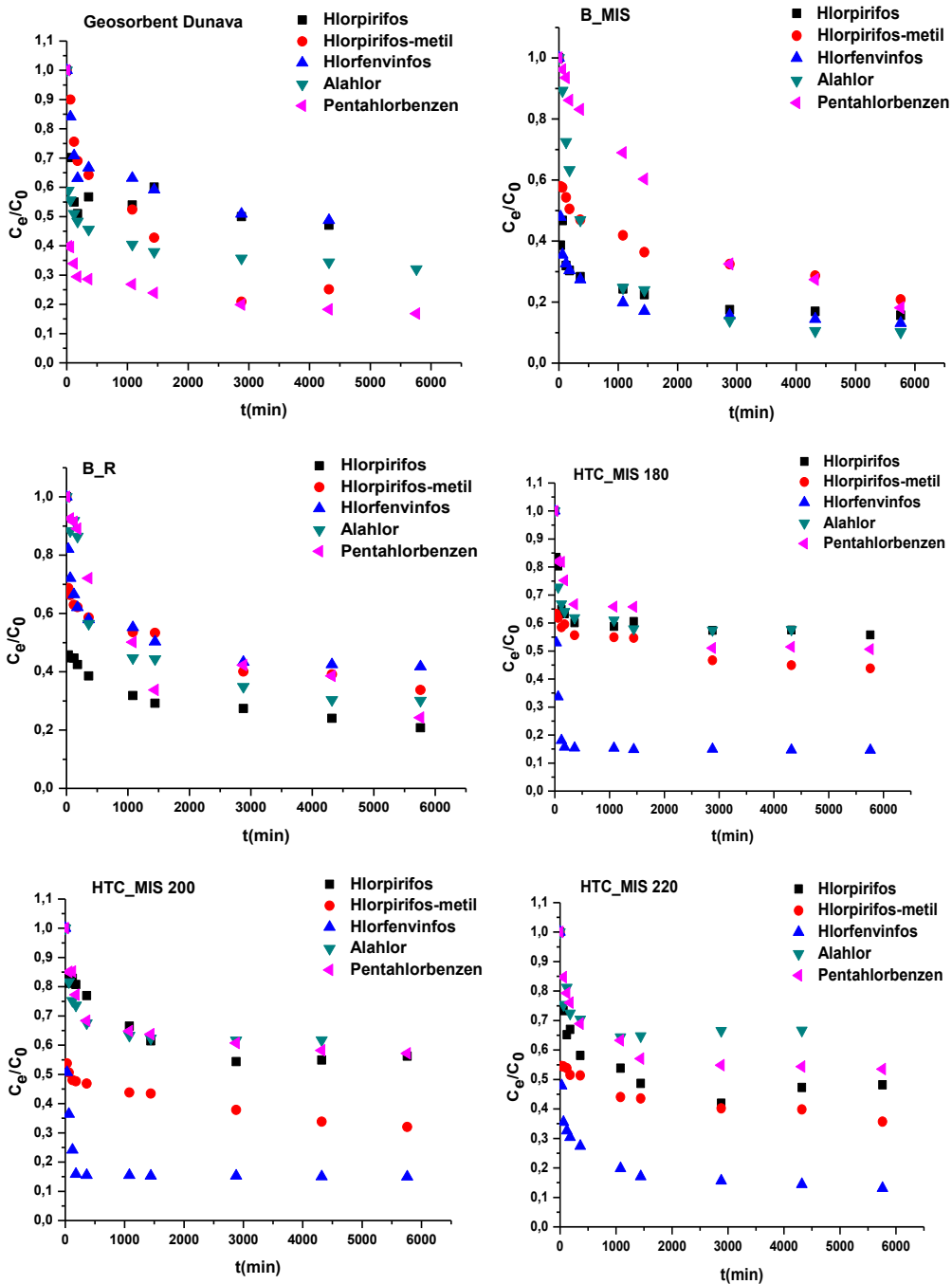
153. Wauchope, R. D., Yeh, S., Linders, J.B.H.J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kördel, W., Gerstl, Z. Lane, M., Unsworth J.B. (2002). Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science*, 58:419-445.
154. Weber, W.J., Jr., Huang, W., LeBoeuf, E.J. (1999). Geosorbent organic matter and its relationship to the binding and sequestration of organic contaminants. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 151:167-179.
155. Wee, S. Y., Omar, T. F. T., Aris, A. Z., Lee, Y. (2016). Surface Water Organophosphorus Pesticides Concentration and Distribution in the Langat River, Selangor, Malaysia. *Expo Health*, 8:497-511.
156. Wei, Y., Wang, H., Zhang, X., Liu, C. (2021). Ammonia-assisted hydrothermal carbon material with schiff base structures synthesized from factory waste hemicelluloses for Cr (VI) adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9:106187.
157. Worch, E. (2004). Modelling the solute transport under nonequilibrium conditions on the basis of mass transfer equations. *Journal of Contaminant Hydrology*, 68:97– 120.
158. Worch, E. (2012). Adsorption technology in water treatment, Dresden University of Technology, Institute of Water Chemistry.
159. Worch, E., Grischek, T., Bornick, H., Eppinger, P. (2002). Laboratory tests for simulating attenuation processes of aromatic amines in riverbank filtration. *Journal of Contaminant Hydrology*, 266:259–268.
160. Xu, Y., Wang, B., Ding, S., Zhao, M., Ji, Y., Xie, W., Feng, Z., Y. Feng. (2022). Hydrothermal carbonization of kitchen waste: An analysis of solid and aqueous products and the application of hydrochar to paddy soil. *Science of the Total Environment*, 850-157953.
161. Yang, Z., Dong, Y., Meng, X., Yang, X., Hu, R., Liu, Y., Wu, J. (2022). Nitrogen-functionalized bone chars with developed surface area

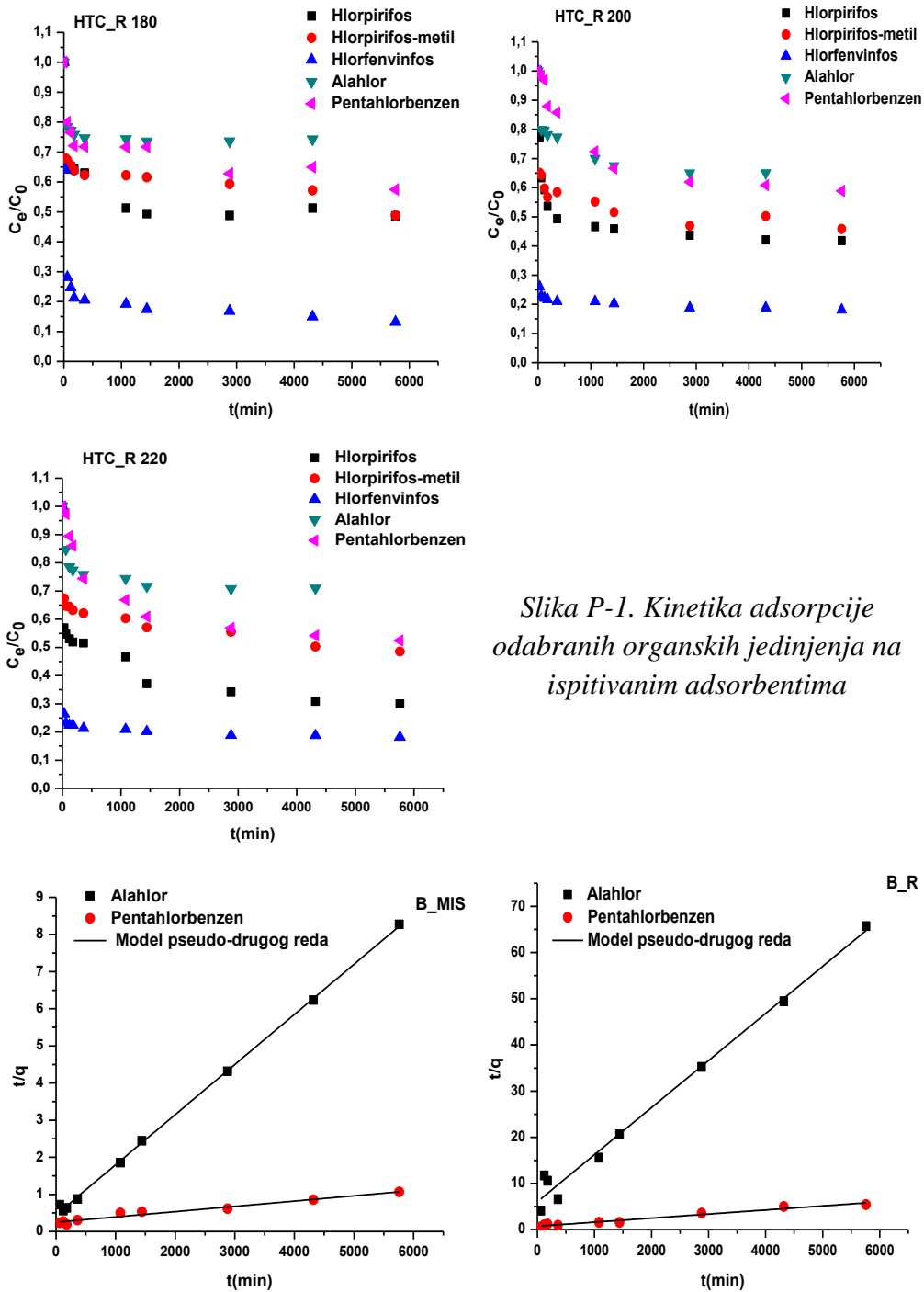
- for efficient adsorption of multiple aquatic pollutants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 647:129061.
162. Yoon, J-Y., Kim, J. E., Song, H. J., Oh, K. B., Jo, J. W., Yang, Y-H., Lee, S.H., Kang, G., Kim, H. J. (2021). Assessment of adsorptive behaviors and properties of grape pomace-derived biochar as adsorbent for removal of cymoxanil pesticide. *Environmental Technology & Innovation*, 21:101242.
163. Yu, S., Feng, Y., Xue, L., Sun, H., Han, L., Yang, L., Sun, Q., Chu, Q. (2019). Biowaste to treasure: application of microbial-aged hydrochar in rice paddy could improve nitrogen use efficiency and rice grain free amino acids. *Journal of Cleaner Production*, 240:118180.
164. Zacharia., Tano, J. (2011). Identity, Physical and Chemical Properties of Pesticides, Pesticides in the Modern World - Trends in Pesticides Analysis, Dr. Margarita Stoytcheva (Ed.), ISBN: 978-953-307-437-5.
165. Zhang, L., Wang, Q., Xu, F., Wang, Z., Zhang, G. (2022b). Insights into the evolution of chemical structures in hydrochars from hydrothermal carbonization of PVC. *Journal of the Energy Institute*, 105:323-333.
166. Zhang, X., Zhang, J., She, Y., Li, Y., Cheng, H., Ji, R., Bian, Y., Han, J., Jiang, X., Song, Y., Xue, J. (2022a). Comparison of the performance of hydrochar, raw biomass, and pyrochar as precursors to prepare porous biochar for the efficient sorption of phthalate esters. *Science of The Total Environment*, 846:157511.
167. Zhang, Y., Qin, J., Yi, Y. (2021). Biochar and hydrochar derived from freshwater sludge: Characterization and possible applications, *Science of the Total Environment*, 763:144550.
168. Zhu, X., Qian, F., Liu, Y., Zhang, S., Chen, J. (2015). Environmental performances of hydrochar-derivmagnetic carbon composite affected by its carbonaceous precursor. *RSC Advances*, 5: 60713.
169. 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.

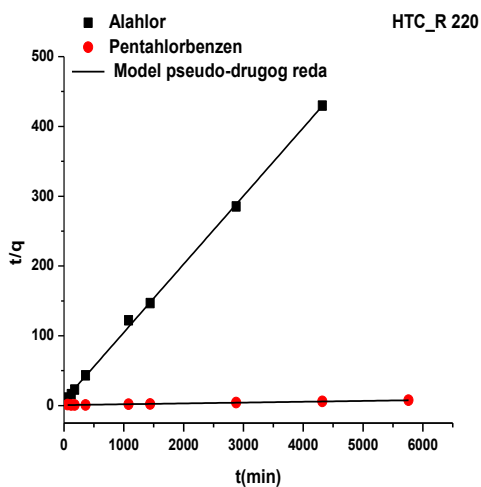
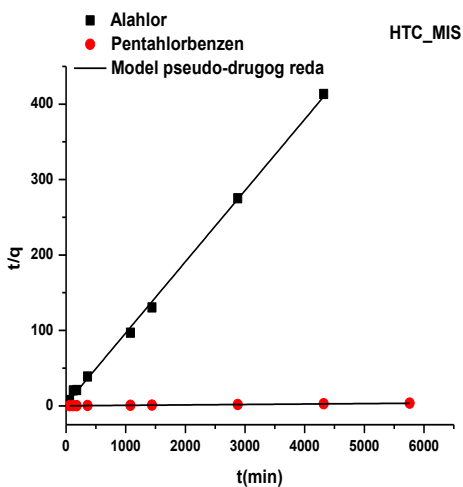
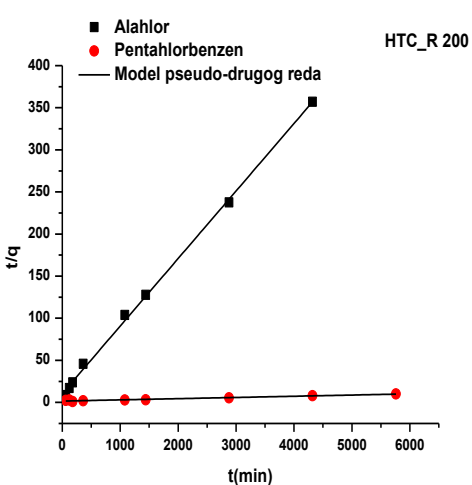
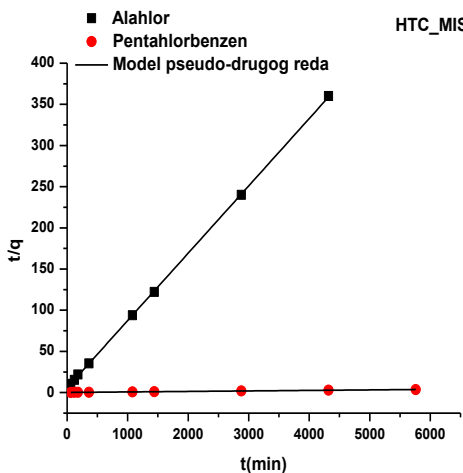
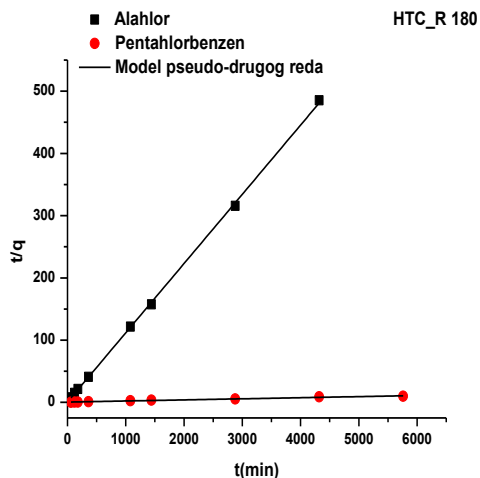
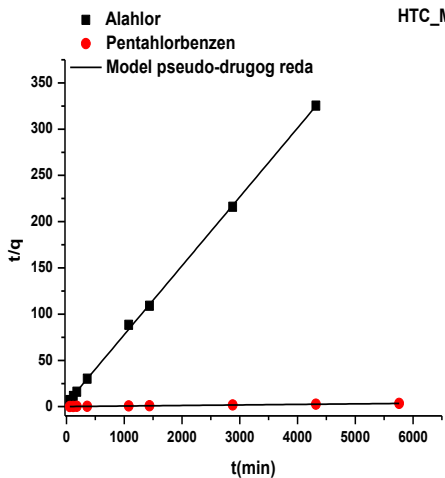
170. Zumstein, M. T., Helbling, D. E. (2019). Biotransformation of antibiotics: Exploring the activity of extracellular and intracellular enzymes derived from wastewater microbial communities. *Water Research*, 155:115-123.

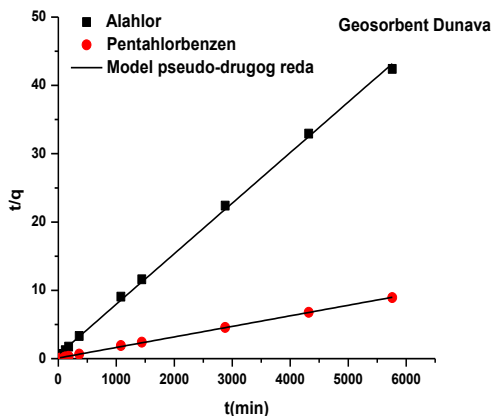
7. PRILOG



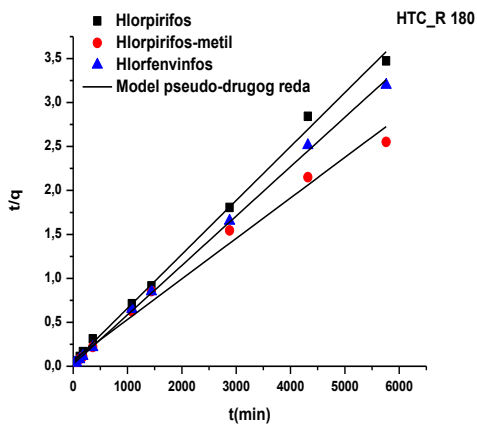
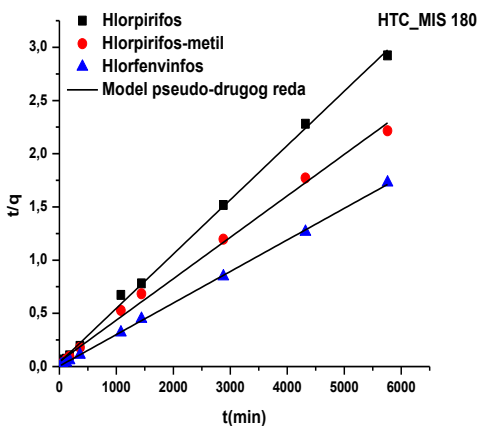
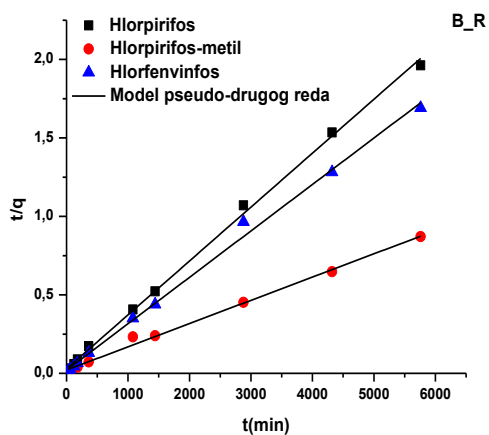
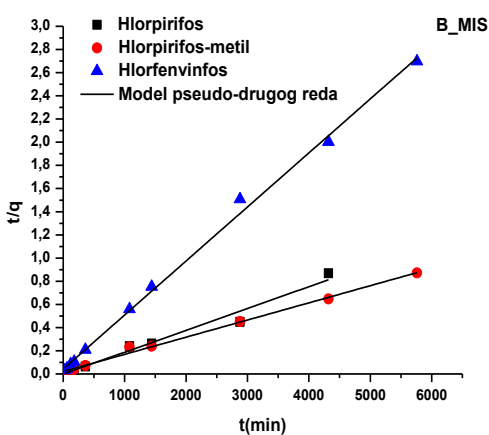


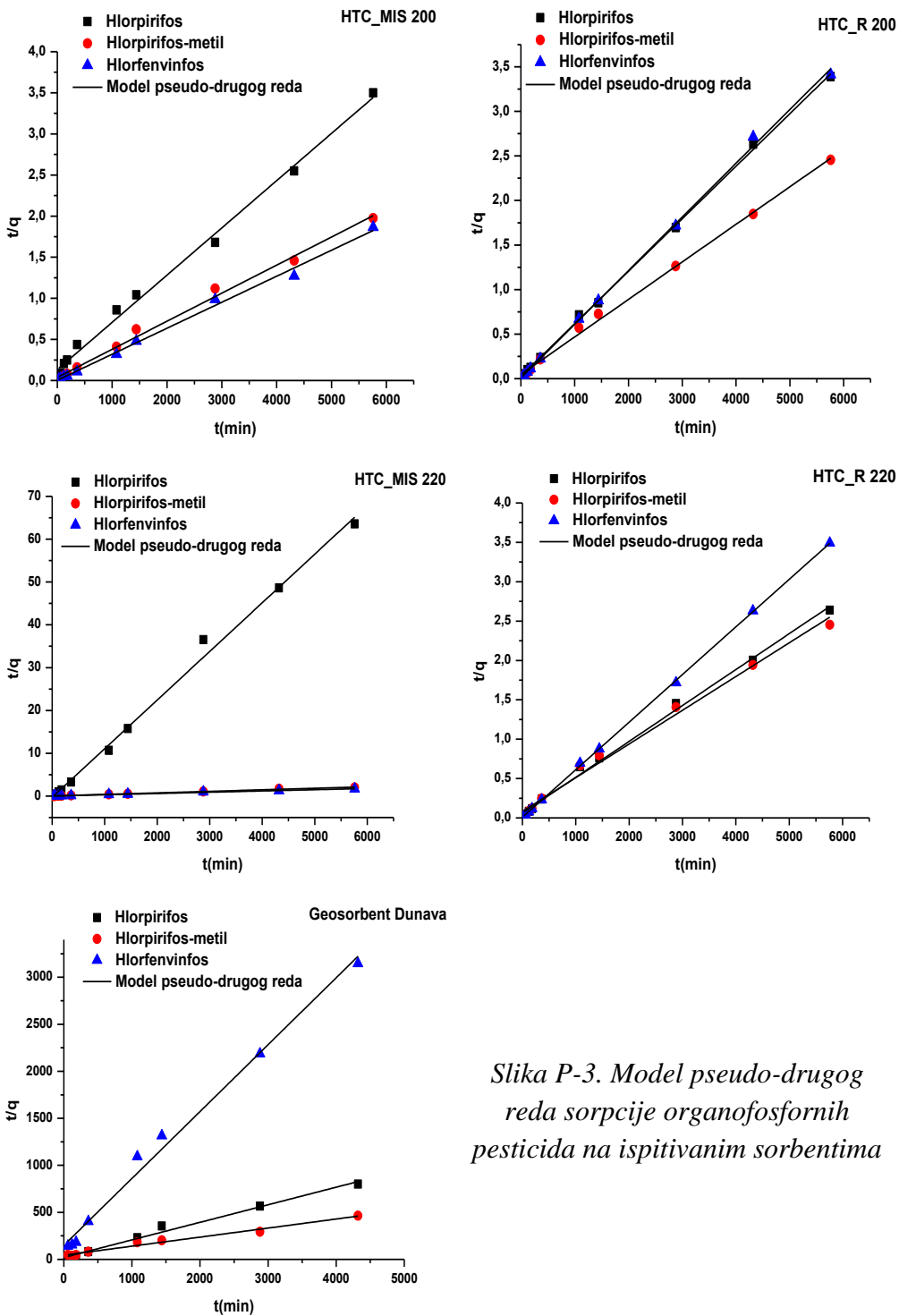
Slika P-1. Kinetika adsorpcije odabranih organskih jedinjenja na ispitivanim adsorbentima



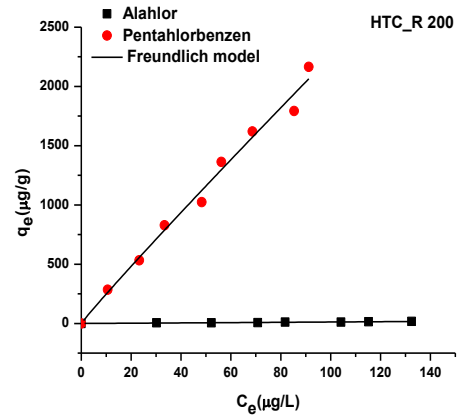
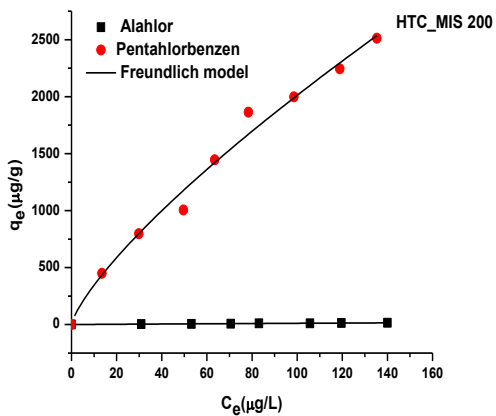
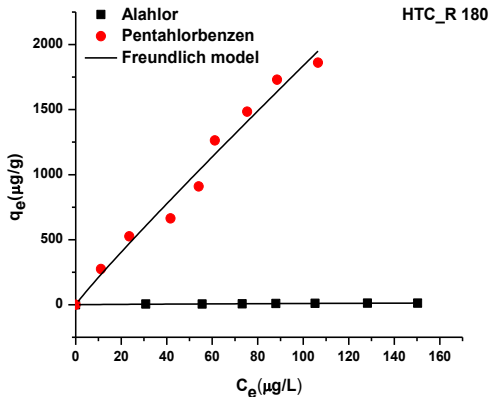
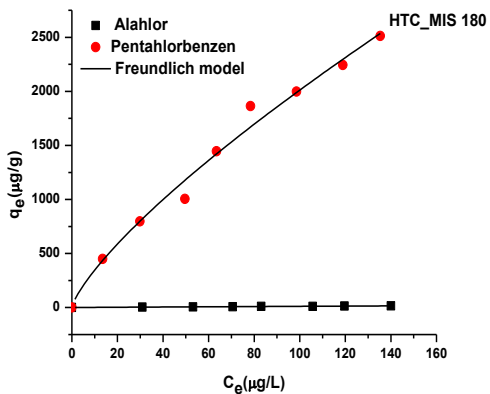
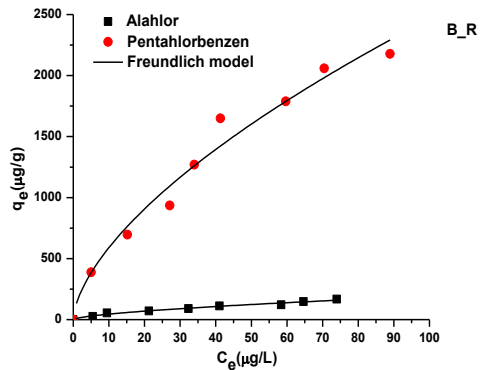
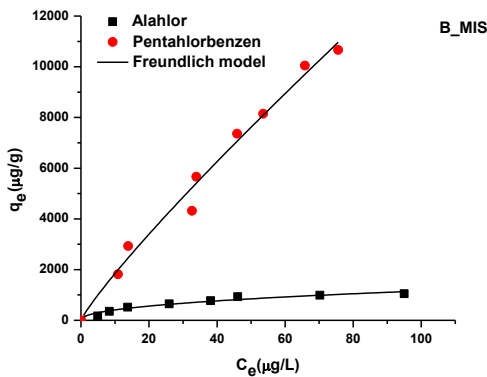


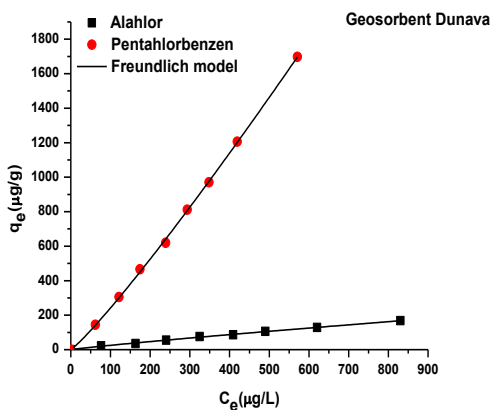
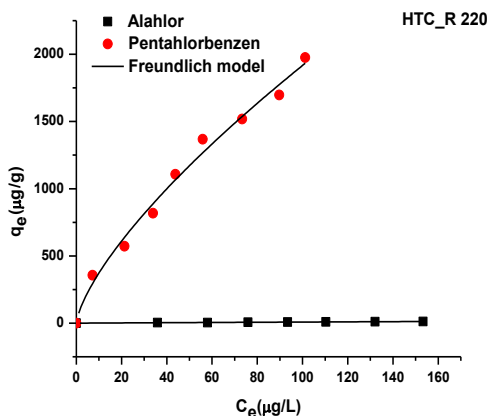
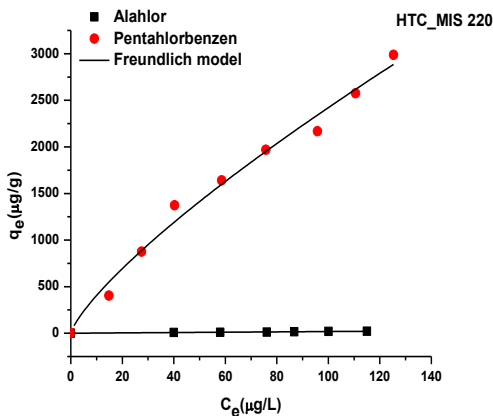
Slika P-2. Model pseudo-drugog reda sorpcije alahlora i pentahlorbenzena na ispitivanim sorbentima



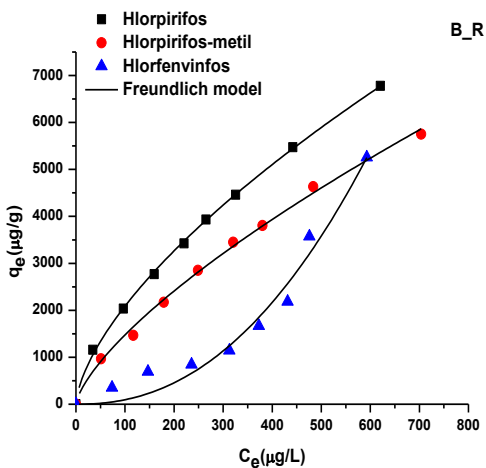
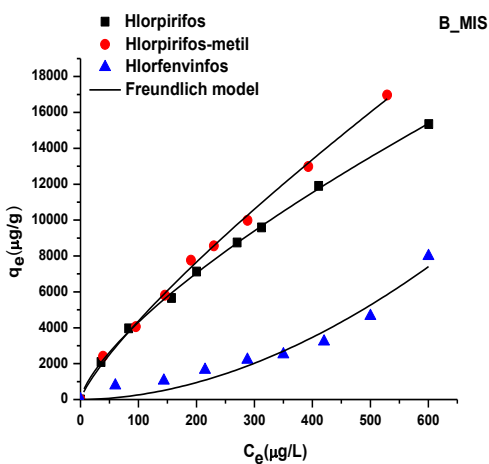


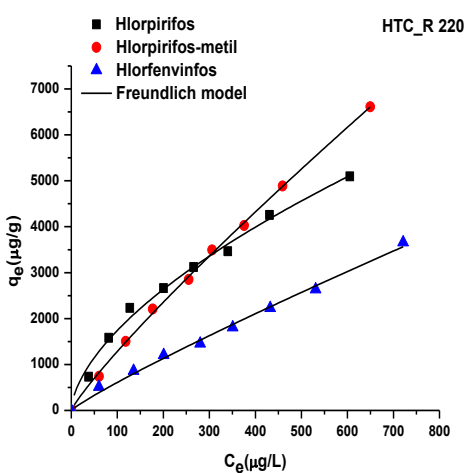
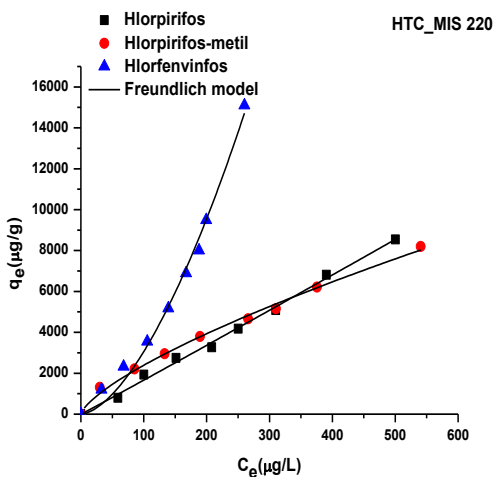
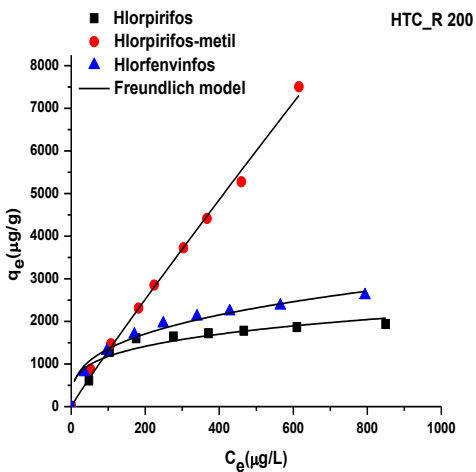
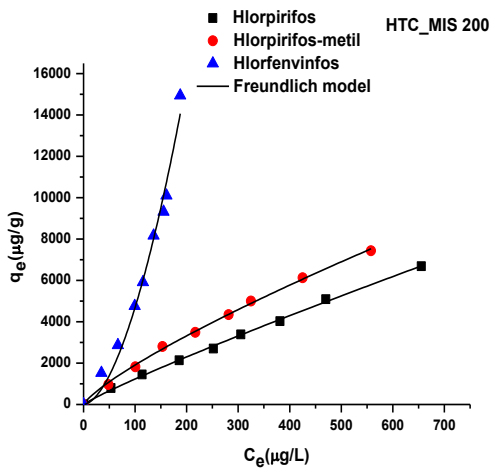
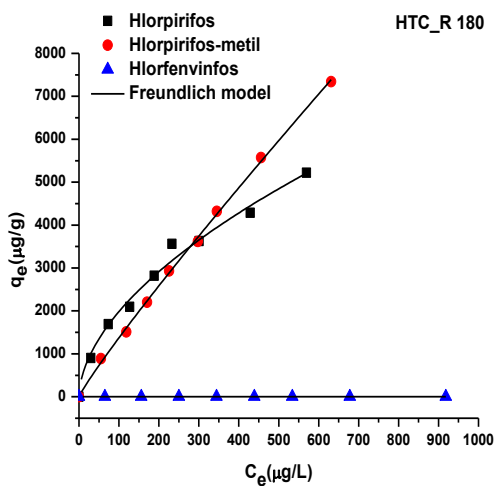
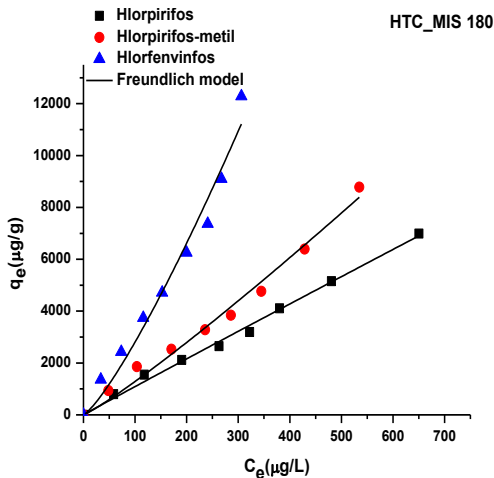
Slika P-3. Model pseudo-drugog reda sorpcije organofosfornih pesticida na ispitivanim sorbentima

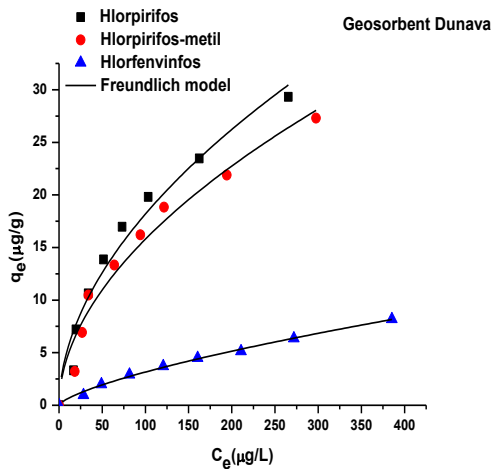




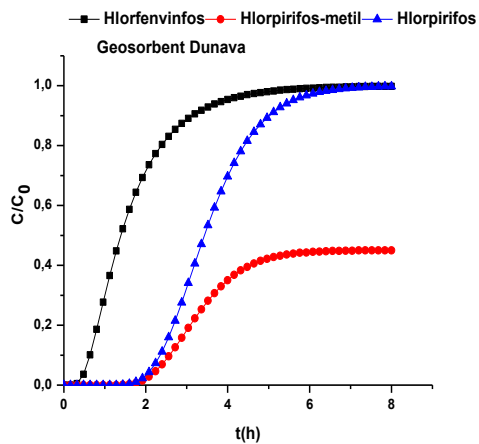
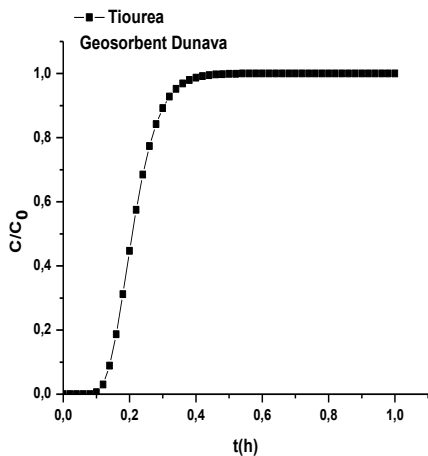
*Slika P-4. Sorpcione izoterme
dobijene za alahlor i
pentahlorbenzen na ispitivanim
sorbentima*



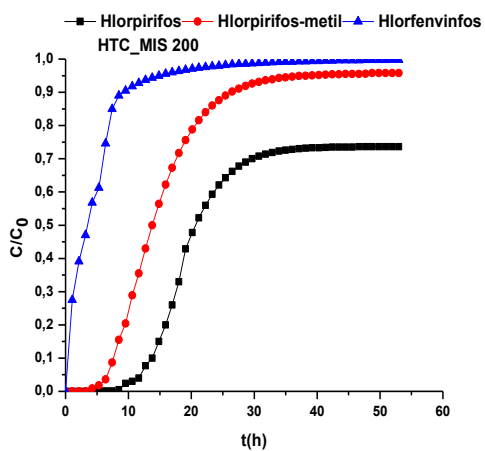
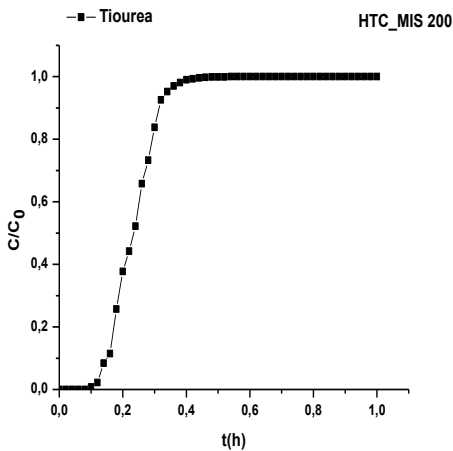
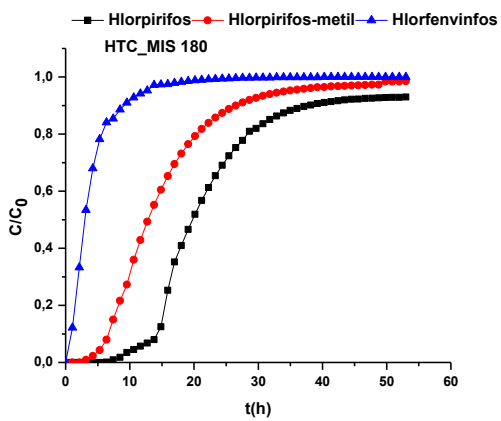
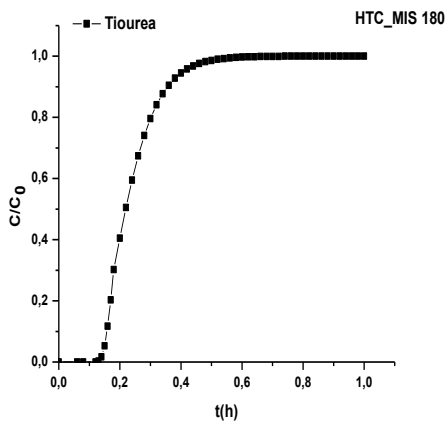
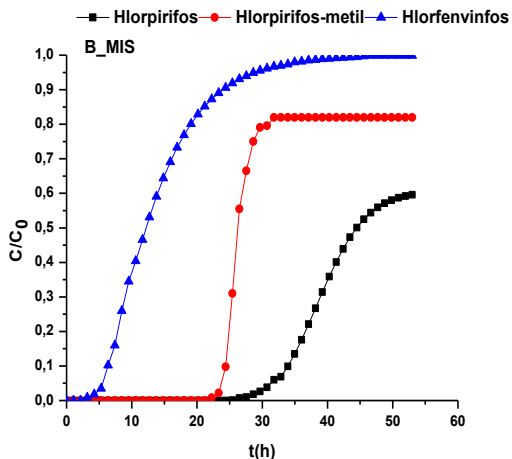
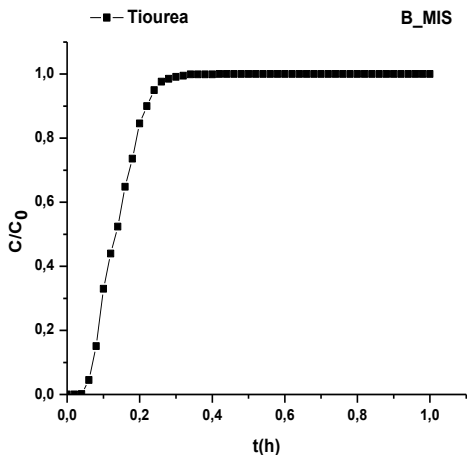


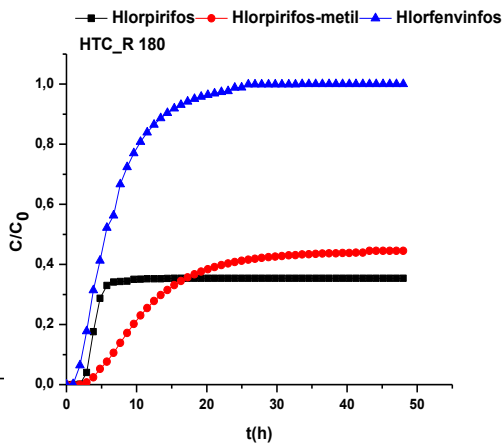
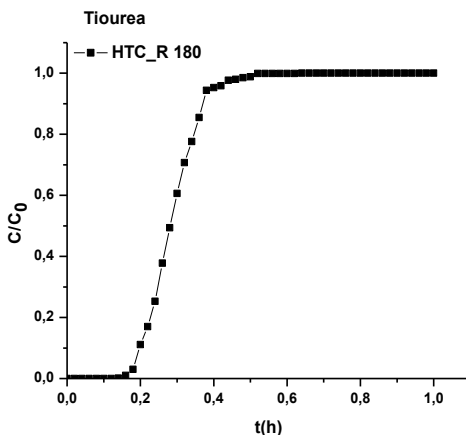
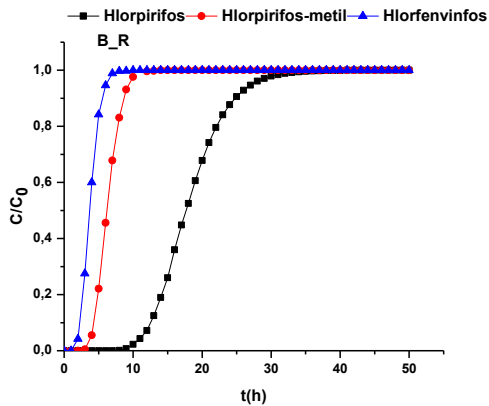
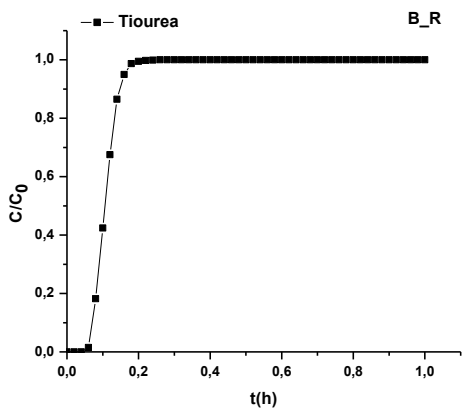
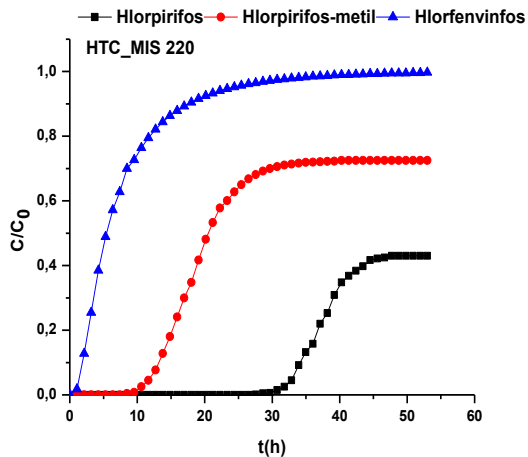
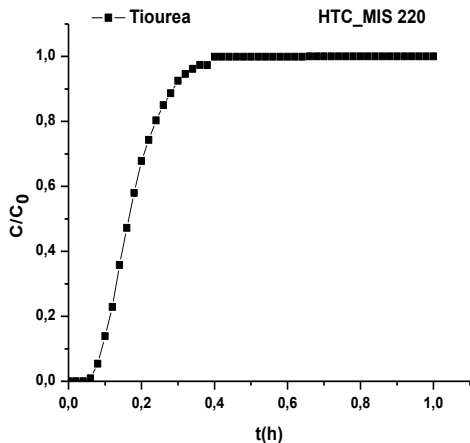


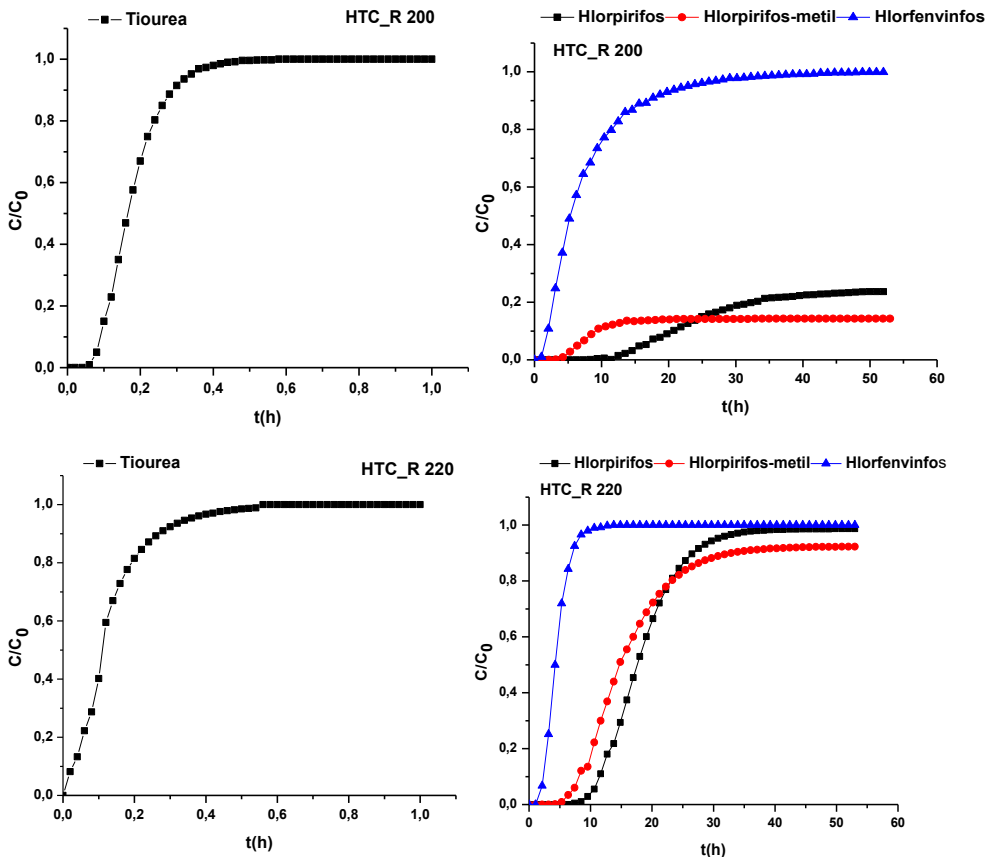
Slika P-5. Sorpcione izoterme za organofosforne pesticide na ispitivanim sorbentima



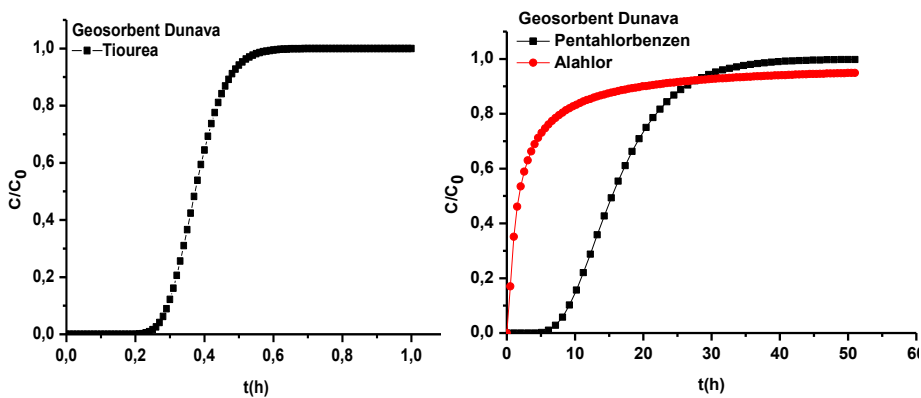
Slika P-6. Krive proboja tiouree i odabranih organofosfornih pesticida kroz geosorbent Dunava

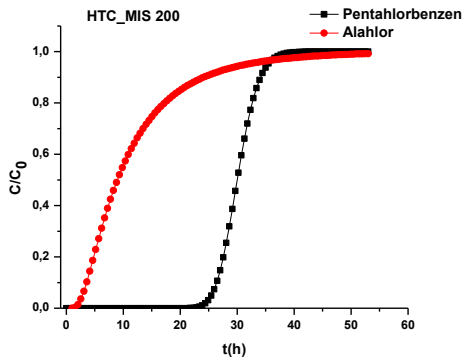
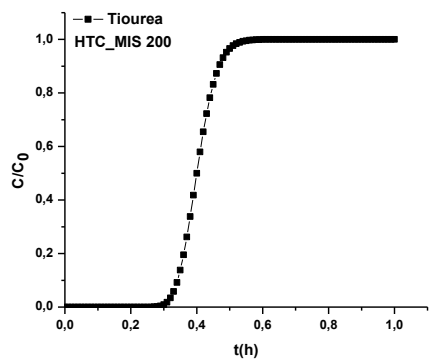
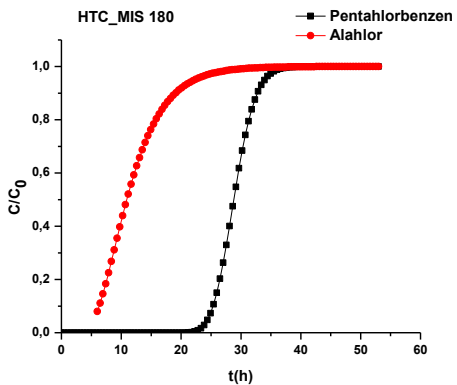
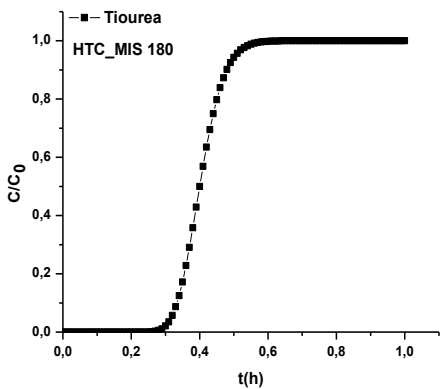
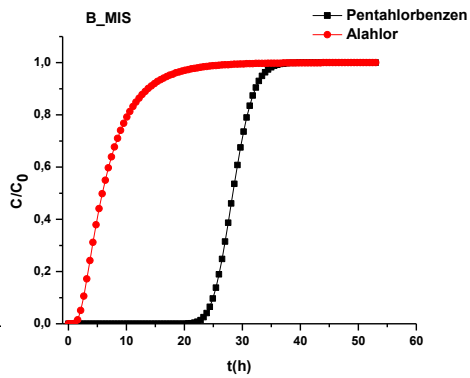
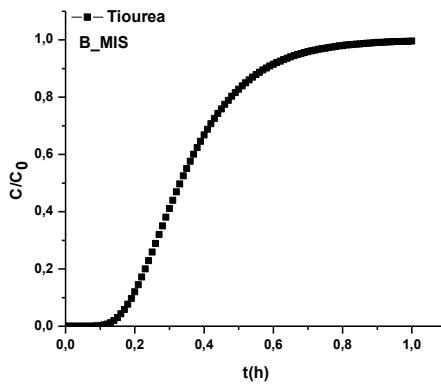


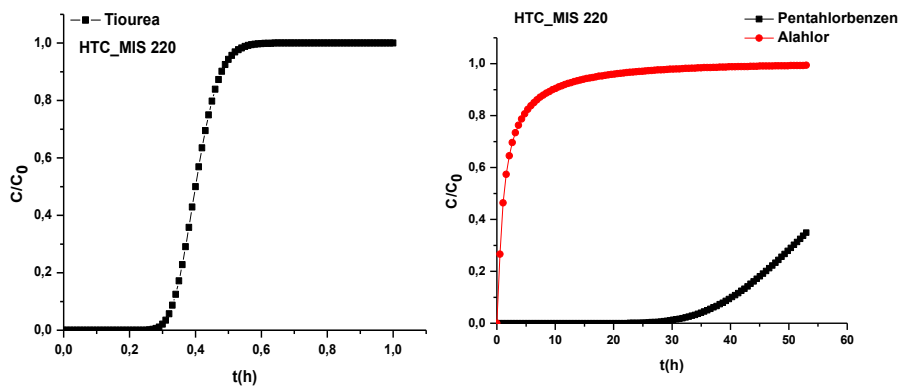




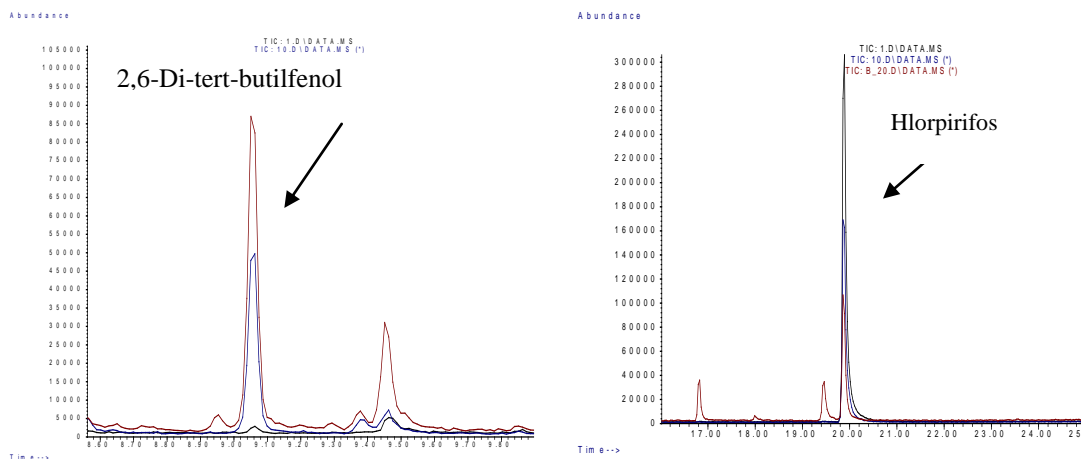
Slika P-7. Modelovane krive proboja tiouree, hlorpirifosa, hlorpirifos-metil jedinjenja i hlorfenvinfos dobijene tokom transporta kroz geosorbent Dunava u prisustvu hidročađi i biougljeva poreklom od šećernih rezanaca i biljke miskantus

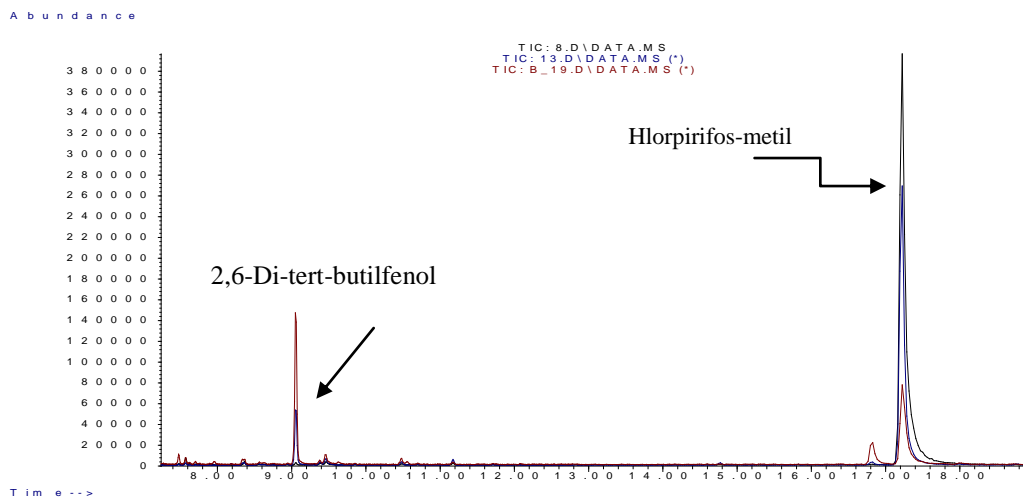




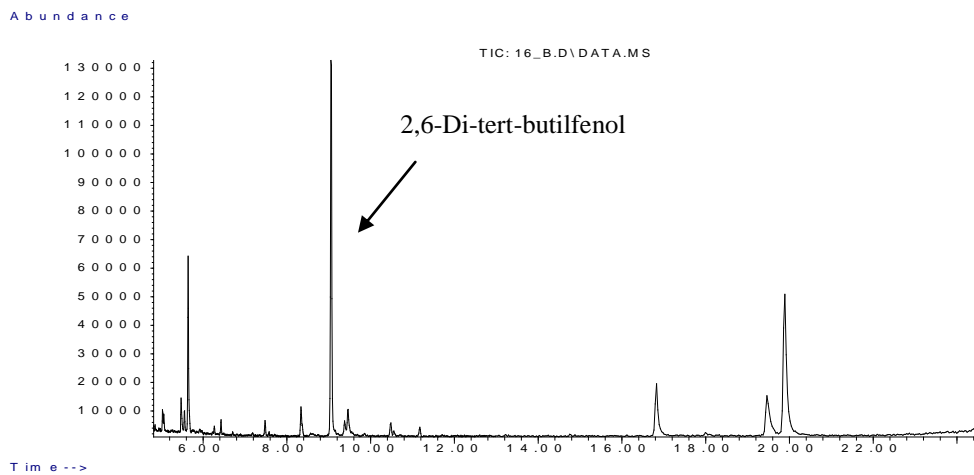


Slika P-8. Krive proboja pentahlorbenzena i alahloru dobijene tokom transporta kroz geosorbent Dunava sa i bez prisustva ugljeničnih adsorbenata

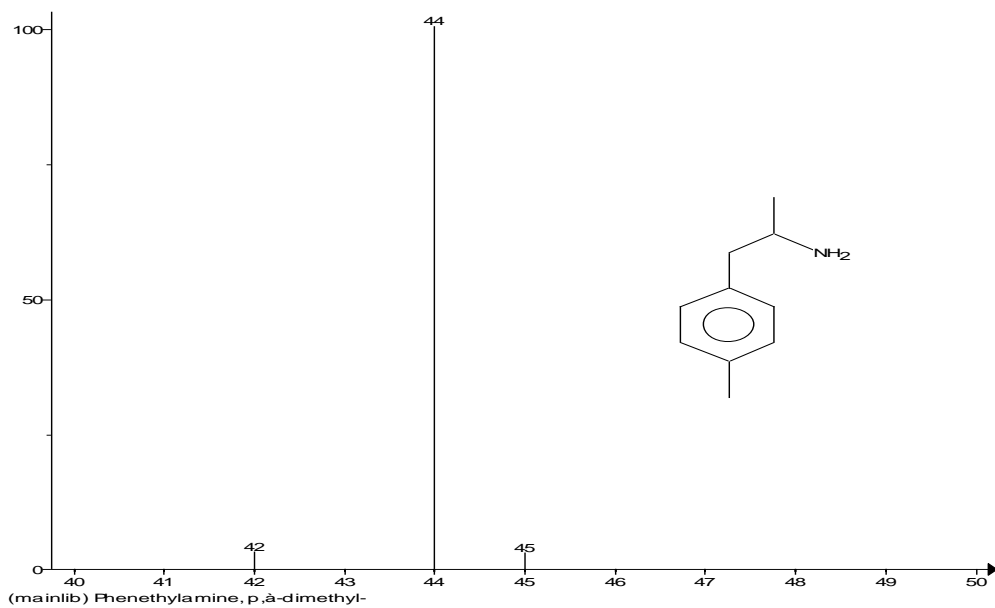
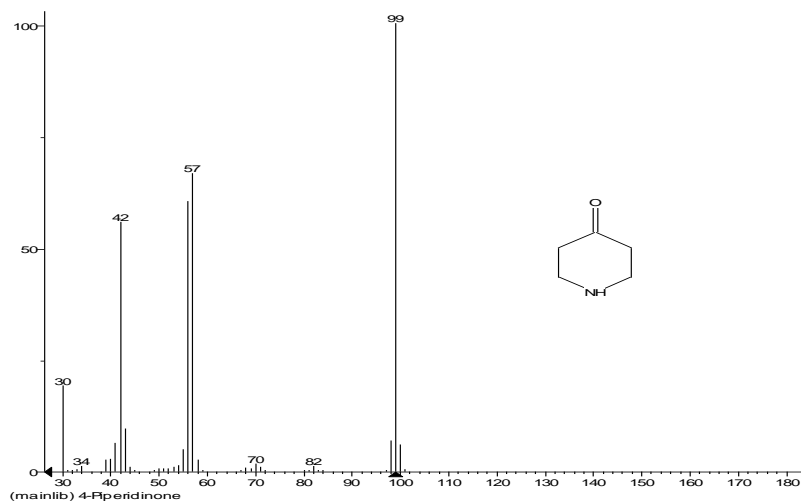


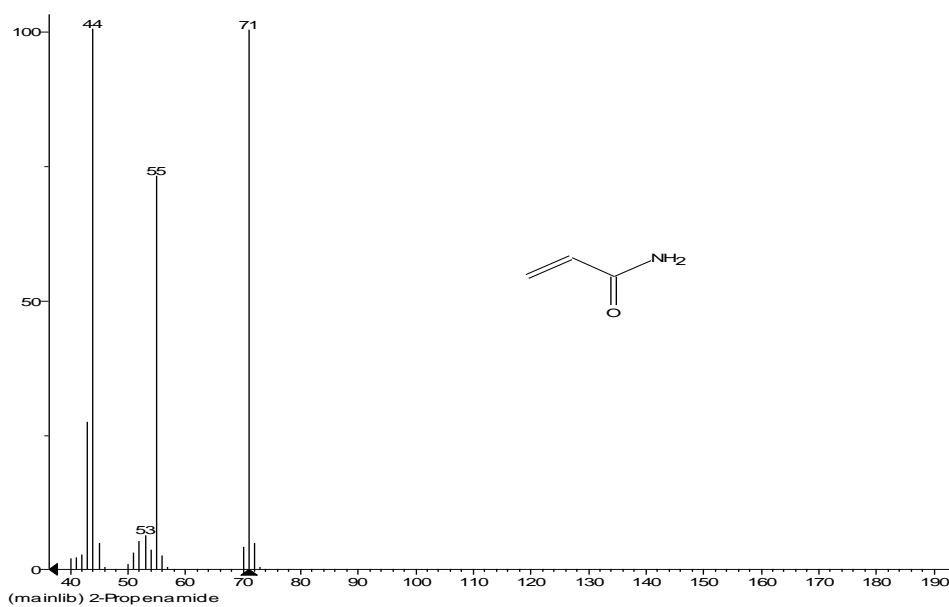
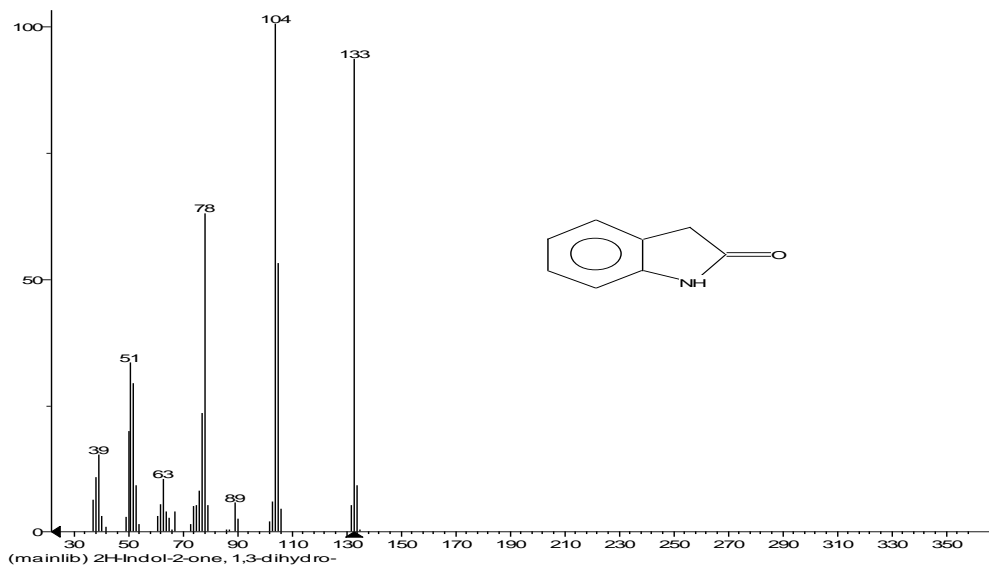


Slika P-9. Primer GC-MS hromatograma nakon biodegradacije OPP: crno - posle prvog dana; plava - posle sedmog dana; crveno - posle četrnaestog dana

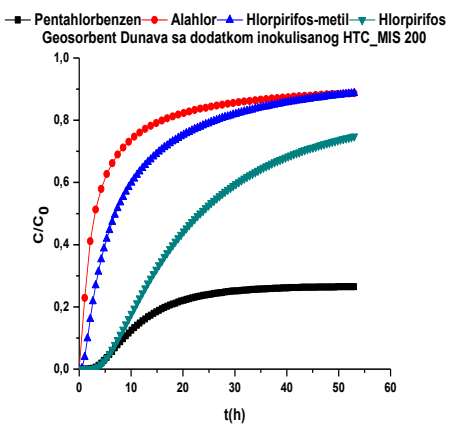
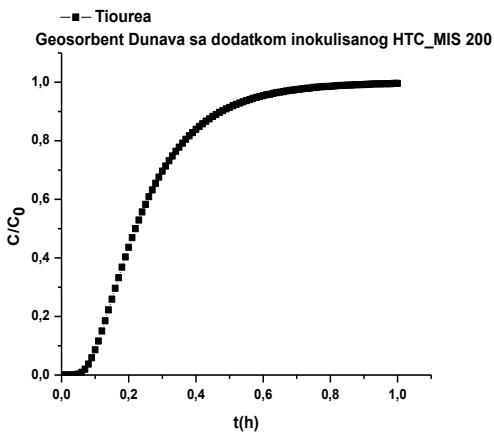
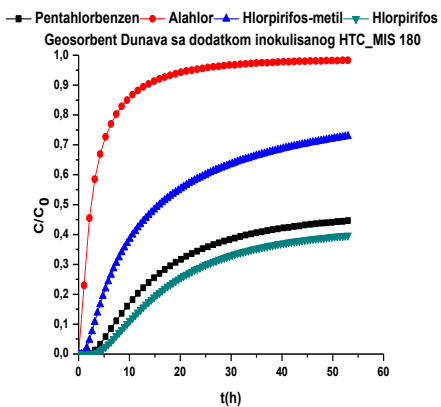
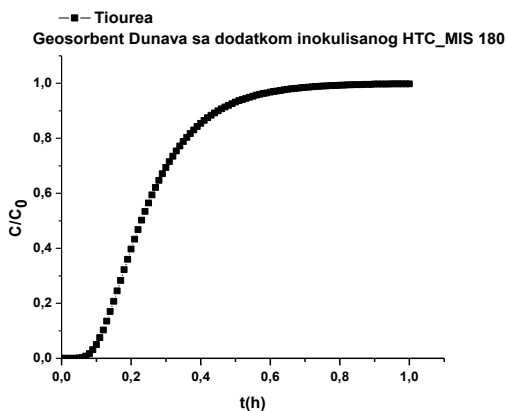
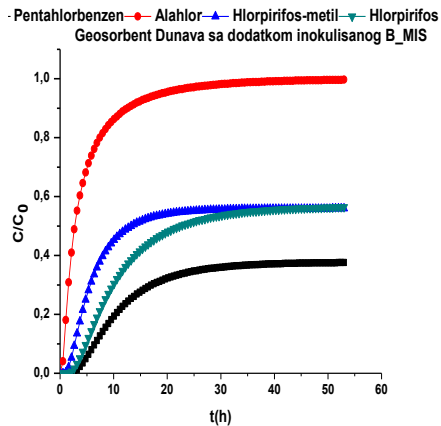
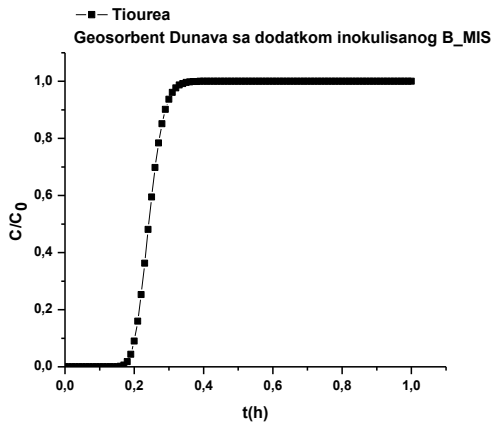


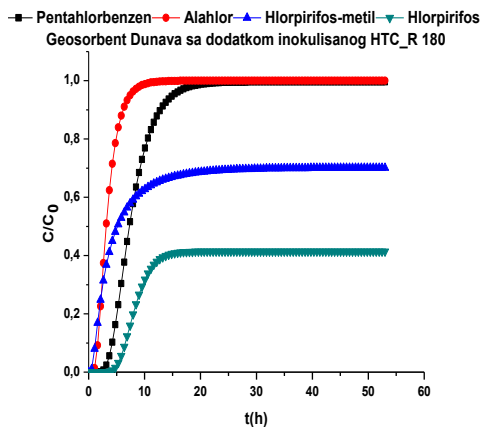
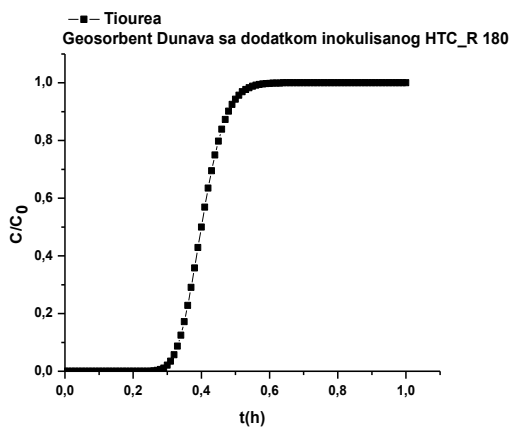
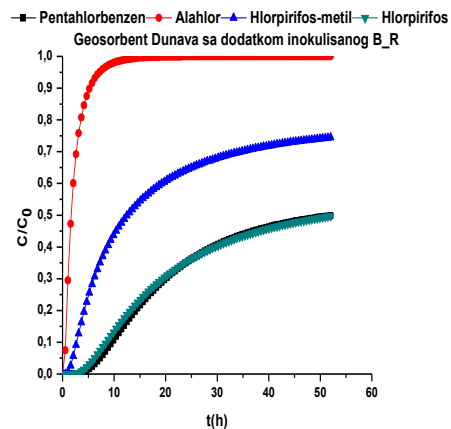
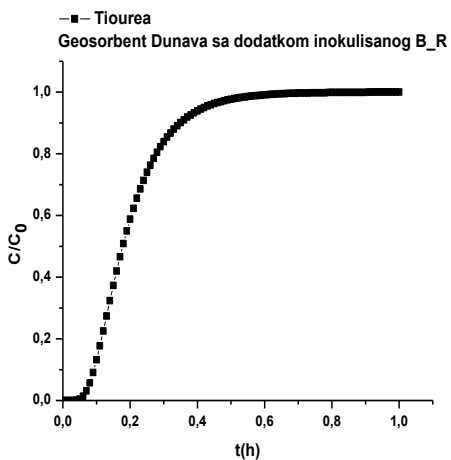
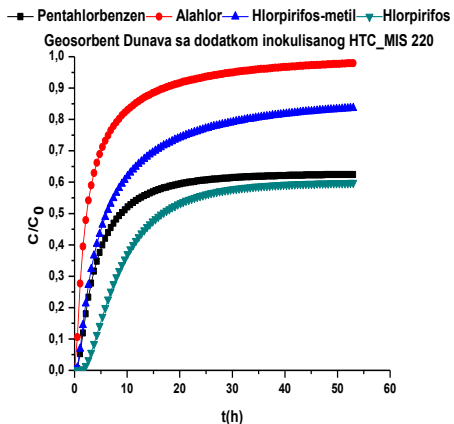
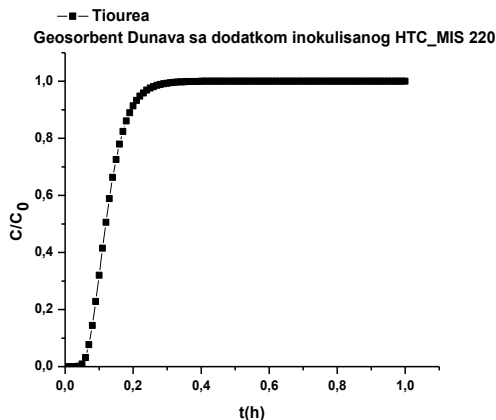
Slika P-10. GC-MS hromatogram eluata iz kolonskih eksperimenata

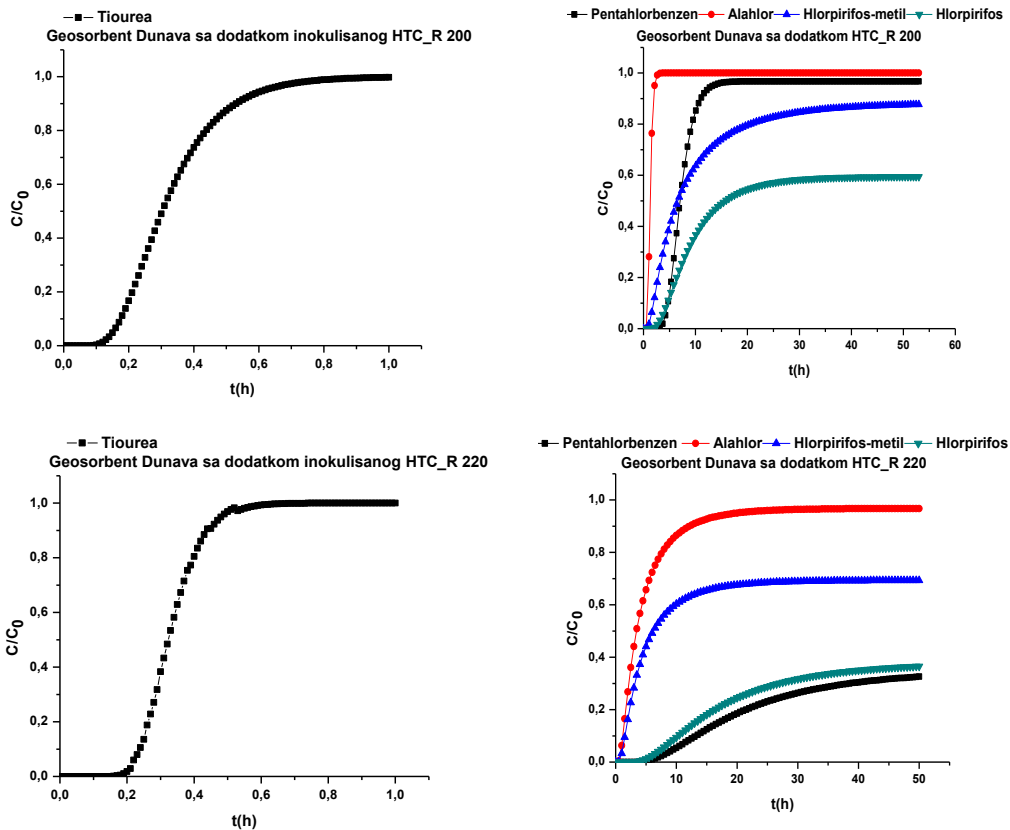




Slika P-11. Maseni spektri potencijalnih nusprodukata biodegradacije







Slika P-12. Krive proboja ispitivanih organskih jedinjenja tokom transporta kroz geosorbent Dunava u prisustvu mikrobiološki inokulisanih ugljeničnih adsorbenata

BIOGRAFIJA



Irina Jevrosimov, rođena je 30.01.1992. godine u Somboru. Osnovnu školu „21.oktobar“ i srednju medicinsku školu „Dr Ružica Rip“ završila je u Somboru. Nakon toga, 2011. godine upisala je osnovne akademske studije Zaštite životne sredine, smer Analitičar zaštite životne sredine na Prirodno-matematičkom fakultetu, Univerziteta u Novom Sadu i diplomirala 2015. Nakon toga, 2015. godine upisala je master akademske studije Zaštite životne sredine, smer Master analitičar zaštite životne sredine na istom fakultetu i završila ih 2016. godine. 2017. godine upisala je doktorske akademske studije Zaštite životne sredine na Prirodno-matematičkom fakultetu, Univerziteta u Novom Sadu. Irina je od 2018-2022. godine bila stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja. Od 2022. zaposlena je na Prirodno-matematičkom fakultetu, Univerziteta u Novom Sadu kao istraživač-pripravnik. Irina je član Srpskog hemijskog društva-Hemijskog društva Vojvodine. Kao stipendista bila je angažovana na projektu koje je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, Republike Srbije pod nazivom “Unapređenje remedijacionih tehnologija i razvoj metoda za procenu rizika zagađenih lokaliteta” (III 43005), kao i na Programu naučnoistraživačkog rada. Dodatno, Irina je na projektu koji finansira Evropska Unija pod nazivom “Twinning excellence on organic soil amendments effect on nutrient and contaminant dynamics in the subsurface (TwinSubDyn)”. Bavi se naučno-istraživačkim radom iz oblasti zaštite životne sredine, sa akcentom na ispitivanje uticaja različitih ugljeničnih materijala na ponašanje i sudbinu odabranih organskih polutanata u životnoj sredini. Autor je rada u istaknutom međunarodnom časopisu kategorije M22. Zatim, autor je rada u međunarodnom časopisu kategorije M23, potom autor je ili koautor devet saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u izvodu kategorije M34, zatim tri saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampana u celini kategorije M63 i jednog saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampanog u izvodu kategorije M64. Angažovanje u nastavi obuhvatilo je vežbe iz sledećih predmeta: Kvalitet sedimenta, Opasan otpad i Čvrst otpad.

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
Потенцијал сорпције и биодеградације одабраних органских загађујућих материја у речном алувијалном наносу у присуству угљеничних материјала
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
Докторске академске студије заштите животне средине на Природно-математичком факултету, Универзитета у Новом Саду. 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“ (III43005) финансираног од стране Министарства просвете, науке, и технолошког развоја Републике Србије на којем сам била стипендиста од 2018. године. Од 2020. године истраживање је настављено у оквиру програма број 451-03-68/2020-14/200125 Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије. Истраживања обухваћена овом докторском дисертацијом део су пројекта “Подизање капацитета и изврности у области утицаја примене органских суплемената на земљиште у погледу динамике нутријената и контаминаната у подземљу” – TwinSubDyn (Twinning excellence on organic soil amendments effect on nutrient and contaminant dynamics in the subsurface, GA 101059546).
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:

- a) Excel фајл, датотека .xlsx, .csv
- b) SPSS фајл, датотека _____
- c) PDF фајл, датотека .pdf
- d) Текст фајл, датотека _____
- e) JPG фајл, датотека .jpg, .tiff
- f) Остало, датотека .orj

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

- a) број варијабли 14
- 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 измедју 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?

а) Да

б) 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 статички и колонски експерименти сорпције, утицај угљеничних материјала на сорпцију, као и њихових микробиолошки инокулисаних форми, испитивање степена биодеградације једињења од интереса

б) корелационо истраживање, навести тип моделовање кинетике, сорпционих изотерми и криви пробоја, 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, GC/ECD, UV/Vis spektrofotometar, FTIR, TOC analizator, BET analizator, pH metar, CHNS analizator, XRD, SEM/EDS

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, одбацавањем 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 репозиторијум.

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

⒃) 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

Ирина Јевросимов, e-mail: irinaj@dh.uns.ac.rs

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

Ирина Јевросимов, e-mail: irinaj@dh.uns.ac.rs

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

Ирина Јевросимов, e-mail: irinaj@dh.uns.ac.rs