



UNIVERZITET U NOVOM
SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI
FAKULTET



**Doprinos ispitivanju efikasnosti neoksidativnih
inovativnih hibridnih procesa za uklanjanje
ibuprofena, kofeina, diklofenaka i odabranih
neorganskih mikropolutanata iz vode**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:

Dr Ivana Ivančev-Tumbas
redovni profesor

Kandidat:

MSc Tijana Marjanović

Novi Sad, 2023. godina

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

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА¹

Врста рада:	Докторска дисертација
Име и презиме аутора:	Тијана Марјановић
Ментор (титула, име, презиме, звање, институција)	Др Ивана Иванчев-Тумбас, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет
Наслов рада:	Допринос испитивању ефикасности неоксидативних иновативних хибридних процеса за уклањање ибупрофена, кофеина, диклофенака и одабраних неорганских микрополутаната из воде
Језик публикације (писмо):	Српски (латиница)
Физички опис рада:	Унети број: Страница <u>153</u> Поглавља <u>6</u> Референци <u>126</u> Табела <u>28</u> Слика <u>13</u> Графикона <u>0</u> Прилога <u>7</u>
Научна област:	Науке о заштити животне средине
Ужа научна област (научна дисциплина):	Заштита животне средине
Кључне речи / предметна одредница:	Ултрафилтрација, адсорпција, хибридни процеси, третман вода, лекови, ибупрофен, кофеин, диклофенак, неоргански микрополутанти, растворни органски угљеник
Резиме на језику рада:	Циљеви докторске дисертације обухватили су: -Одређивање ефикасности неоксидативних хибридних процеса за

¹ Аутор докторске дисертације потписао је и приложио следеће Обрасце:

5б – Изјава о ауторству;

5в – Изјава о истовестности 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.

уклањање ибупрофена, кофеина, диклофенака и одабраних неорганских микрополутаната јона арсена, хрома, бакра и цинка из реалног матрикса отпадне воде, и

-Добијање новог знања о утицају различите структуре растворене органске материје и физичко-хемијских особина ибупрофена, кофеина и диклофенака на ефикасност уклањања.

У ту сврху примењени су различити иновативни неоксидативни хибридни процеси:

-Хибридни мембрански процеси у комбинацији са активним угљем у праху (ПАЦ доза 5 mg/L) засебно и у комбинацији са гвожђе(III)-хлоридом (FeCl_3) (доза 4,0 mg Fe (III)/L) или природним коагулантом изолованим из семена пасуља (доза 33 μ l/L) за уклањање ибупрофена, кофеина и диклофенака при почетним концентрацијама 2-3 μ g/L и арсена, хрома, бакра и цинка при почетним концентрацијама око 100 μ g/L из ефлуента постројења за пречишћавање комуналне отпадне воде (ПШОВ). Пре тестирања хибридних мембранских процеса, испитана је ултрафилтрација (УФ) засебно како би се проценила сорпција одабраних полутаната на УФ мембрани. У примењеним мембранским и хибридним мембранским процесима ефикасност уклањања ибупрофена, кофеина и диклофенака варира од тога да се уопште не дешава до 68%, 87%, 87% и 50%, редом. Најбоље се уклања кофеин и то у процесу када се адсорпција на активном угљу комбинује са коагулантом на бази гвожђа (42-87%). Природни коагулант у хибридном процесу је показао углавном лош учинак. У погледу јона арсена и одабраних метала хибридни мембрански процеси су се показали као најефикаснији у случају јона цинка (постигнута ефикасност 44-50% за ПАЦ/УФ процес, 78-87% за ПАЦ/ FeCl_3 /УФ и 59-71% за ПАЦ/природни коагулант/УФ процес) и јона хрома (постигнута ефикасност 33-75% за ПАЦ/УФ процес, 41-87% за ПАЦ/ FeCl_3 /УФ процес и 58-76 за ПАЦ/природни коагулант/УФ процес). Поменути процеси су били најмање ефикасни у случају јона арсена (максимална ефикасност 13-19% за ПАЦ/ FeCl_3 /УФ процес).

-Хибридни процеси у којима се користи природни коагулант изолован из семена пасуља (доза 37,5 μ l/L), засебно и у комбинацији са каолинитом (доза 100 mg/L) за уклањање арсена и поменутих метала. Коагулациона активност природног коагуланта потврђена је за уклањање јона цинка (постигнута ефикасност 23-52%) и јона арсена (постигнута ефикасност 32-39%) из ефлуента ПШОВ. Каолинит је био ефикасан само у случају јона арсена (ефикасност уклањања 36-48%). Хибридни процес коагулација/адсорпција није показао никакав ефекат у поређењу са

засебним процесима.

-Хибридни процес у ком се користе ПАЦ и природни коагулант за уклањање ибупрофена, кофеина и диклофенака ($c_0=2-3 \mu\text{g/L}$, доза угља 5 mg/L , доза коагуланта $37,5 \mu\text{L/L}$) у синтетичким матриксама са и без једињења која су била сурогати раствореног органског угљеника (ДОЦ) малих и великих молекулских маса и у ефлуенту ППОВ. При истим условима тестиран је и ПАЦ засебно. Испитивање учинка ПАЦ са и без присуства природног коагуланта (време контакта угља 30 минута) показало је различито понашање уклањања органских микрополутаната (ОМП) у зависности од врсте органске материје у испитиваним матриксама. Додатак природног коагуланта имао је позитиван утицај на ефикасност уклањања ибупрофена у синтетичком матриксу без додатка сурогата органске материје 25-45% и око 10% у синтетичком матриксу са додатком сурогата великих молекулских маса. Позитиван ефекат је уочен у случају кофеина у матриксу са додатком сурогата великих молекулских маса 10-15% и у ефлуенту ППОВ 12%. Негативан утицај природног коагуланта у свим матриксама уочен је код диклофенака који је мање хидрофилан у односу на ибупрофен и кофеин иако носи негативно наелектрисање слично ибупрофену. У осталим наведеним матриксама није било утицаја.

На основу тестова адсорпционе кинетике утврђено је да се равнотежа најбрже успоставља у синтетичком матриксу са и без додатка сурогата ДОЦ малих молекулских маса за све три испитиване супстанце (после 2 h). Додатак сурогата великих молекулских маса продужава време неопходно за успостављање равнотеже у случају све три испитиване супстанце на 24-48 h. У комплексном матриксу са додатком смеше сурогата великих и малих молекулских маса равнотежа се успоставља у року од 2-24 h, док је у ефлуенту ППОВ она постигнута за 24 h. Током експеримената примећена је десорпција, углавном у матриксама са додатком сурогата великих молекулских маса и у ефлуенту. Апроксимација брзине транспорта ОМП кроз филм указује да мали молекули ДОЦ убрзавају транспорт ибупрофена, кофеина и диклофенака у односу на синтетички матрикс. То је најизраженије код кофеина. У присуству сурогата великих молекулских маса и у ефлуенту обе негативно наелектрисане супстанце имају нижи коефицијент трансфера масе кроз филм, док су код кофеина присутни умањени, али ипак позитивни ефекти у односу на синтетички матрикс. Утврђено је да различита структура растворене органске материје утиче на адсорпциону кинетику ОМП, док на крајњу ефикасност у равнотежним условима не (постигнута ефикасност у свим матриксама за ибупрофен, кофеин и диклофенанак >80%, осим у случају диклофенака код ког је у ефлуенту ППОВ уочена ефикасност од 28% и 34% за период мешања од 24 h и 48 h, редом).

Датум прихватања теме од стране надлежног већа:	23.12.2021.
Датум одбране: (Попуњава одговарајућа служба)	
Чланови комисије: (титула, име, презиме, звање, институција)	Председник: др Александра Тубић, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Члан: др Миљана Прица, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Факултет техничких наука Члан: др Јелена Бељин, ванредни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет Члан: др Malcolm Watson, ванредни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет
Напомена:	-

KEY WORD DOCUMENTATION²

Document type:	Doctoral thesis
Author:	Tijana Marjanović
Supervisor (title, first name, last name, position, institution)	Dr Ivana Ivančev-Tumbas, full professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad
Thesis title:	Contribution to non-oxidative innovative hybrid processes efficiency testing for the removal of ibuprofen, caffeine, diclofenac and selected inorganic micropollutants from water
Language of text (script):	Serbian language (latin)
Physical description:	Number of: Pages <u>153</u> Chapteps <u>6</u> References <u>126</u> Tables <u>28</u> Illustrations <u>13</u> Graphs <u>0</u> Appendices <u>7</u>
Scientific field:	Environmental protection
Scientific subfield (scientific discipline):	Environmental protection
Subject, Key words:	Non-oxidative innovative hybrid processes, ibuprofen, caffeine, diclofenac, inorganic micropollutants, dissolved organic carbon
Abstract in English language:	The aims of the research were: -Determining the efficiency of non-oxidative hybrid processes for the removal of ibuprofen, caffeine, diclofenac and selected inorganic micropollutants of arsenic, chromium, copper and zinc from municipal wastewater treatment plant effluent, and

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

5б – Statement on the authority,

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

5г – Statement on copyright licenses.

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

-Obtaining new knowledge about the influence of the different kind of dissolved organic matter (high and low molecular mass) and the physicochemical properties of ibuprofen, caffeine and diclofenac on the removal efficiencies.

For this purpose, various innovative non-oxidative hybrid processes have been tested:

-Hybrid membrane processes in combination with powdered activated carbon (PAC, dose 5 mg/L) separately and with ferric chloride (FeCl_3 , dose 4.0 mg Fe (III)/L) or a natural coagulant isolated from bean seeds (dose 33 μL) for the removal of ibuprofen, caffeine and diclofenac ($c_0=2-3 \mu\text{g/L}$) and for the removal of arsenic, chromium, copper and zinc ($c_0=100 \mu\text{g/L}$) from municipal wastewater treatment plant effluent (WWTP effluent). Before testing the hybrid membrane processes, ultrafiltration (UF) was performed separately to evaluate the sorption of selected pollutants on the UF membrane. During the applied membrane and hybrid membrane processes, the removal efficiency of ibuprofen, caffeine, and diclofenac fluctuated from none to 68%, 87%, 87%, and 50%, respectively. Caffeine was best removed with the PAC/ FeCl_3 /UF process (42-87%). The natural coagulant in the hybrid process showed mostly poor performance. In terms of arsenic and the selected metals, hybrid membrane processes proved to be the most effective in the case of the zinc (achieved effects are 44-50% for the PAC/UF process, 78-87% for PAC/ FeCl_3 /UF and 59-71% for PAC/natural coagulant/UF process) and chromium (achieved efficiency are 33-75% for PAC/UF process, 41-87% for PAC/ FeCl_3 /UF process and 58-76 for PAC/natural coagulant/UF process). These processes were the least efficient in the case of arsenic (only 13-19% for the PAC/ FeCl_3 /UF process).

-Hybrid processes using a natural coagulant isolated from bean seeds (dose 37.5 μL), separately and in combination with kaolinite (dose 100 mg/L) to remove arsenic and the metals. The coagulation activity of the natural coagulant was confirmed for the removal of zinc (23–52%) and arsenic (32–39%) from WWTP effluent. Kaolinite was effective only in the case of arsenic (removal efficiency 36–48%). The hybrid coagulation/adsorption process did not show any effect compared to the separate processes.

-Hybrid process PAC/natural coagulant was tested to remove ibuprofen, caffeine and diclofenac ($c_0=2-3 \mu\text{g/L}$, PAC dose 5 mg/L, coagulant dose 37,5 $\mu\text{g/L}$) in synthetic matrices with and without a dissolved organic carbon (DOC) surrogate (high and low molecular mass) and WWTP effluent. Under the same conditions, PAC was tested separately. Examination of the performance of PAC with and without the presence of natural coagulant (PAC contact time 30 minutes) showed different organic micropollutants (OMP) removal behavior depending on the kind of organic matter. The addition of natural coagulant had a positive effect on the efficiency of ibuprofen removal in the synthetic matrix without organic matter surrogates by 25-45% and

	<p>about 10% in the synthetic matrix with the high molecular mass surrogates. A positive effect was observed in the case of caffeine in the matrix with the high molecular mass surrogates 10-15% and in WWTP effluent 12%. The natural coagulant had a negative influence on the removal of diclofenac, which is less hydrophilic compared to ibuprofen and caffeine, although it carries a negative charge, similar to ibuprofen. There was no impact in the other tested matrices. Adsorption kinetics tests showed that equilibrium was most quickly reached in the synthetic matrix with and without the addition of low molecular mass surrogates for all three tested substances (after 2h). The addition of surrogates of high molecular mass increases the time necessary for the establishment of equilibrium in the case of all three tested substances to 24-48 h. In the complex matrix with the addition of a mixture of surrogates of high and low molecular mass, equilibrium was established within 2-24 h, while in the WWTP effluent it was achieved in 24 h. Desorption was observed in matrices with the addition of high molecular mass surrogates and in the WWTP effluent. An analysis of the OMP mass transfer through the film indicates that low DOC molecules accelerate the transport of ibuprofen, caffeine and diclofenac compared to the synthetic matrix. This is most pronounced with caffeine. In the presence of large mass surrogates and in the effluent, both negatively charged substances have a lower coefficient of mass transfer through the film, while with caffeine, they are reduced, but still have a positive effect compared to the synthetic matrix. It was shown that the different kind of dissolved organic matter affects the adsorption kinetics of OMP, while the final efficiency in equilibrium conditions was not affected (efficiency for all three substances in the examined matrices was >80%, except in the case of diclofenac, where removal of 28% and 34% were observed in the WWTP effluent for contact times of 24 and 48 h, respectively).</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. Aleksandra Tubić, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad Member: Dr. Miljana Prica, Full Professor, Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad Member: Dr. Jelena Beljin, Associate Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad Member: Dr. Malcolm Watson, Associate Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p>
Note:	-

Predgovor

Disertacija koja je pred Vama je rezultat istraživanja sprovedenih na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu. U periodu od 2018. do 2022. godine istraživanja u okviru disertacije su finansirana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja kroz stipendiju dodeljenu za doktorske akademske studije (broj ugovora 2338), projekat “Uticaj vodenog matriksa i fizičko-hemijskih osobina relevantnih organskih ksenobiotika na ekotoksičnost i ponašanje u odabranim procesima prečišćavanja voda” pod rukovodstvom prof. dr Ivane Ivančev-Tumbas i Program naučnoistraživačkog rada Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (451-03-68/2020-14/200125, 451-03-9/2021-14/200125, 451-03-68/2022-14/200125).

Najpre želim da se zahvalim mentorki prof. dr Ivani Ivančev-Tumbas na nesebično pruženom znanju, podršci, razumevanju, kao i na dragocenim savetima i strpljenju od prvih koraka mog naučnoistraživačkog rada.

Veliku zahvalnost dugujem kolegici dr Minji Bogunović za nesebičnu pomoć tokom izrade eksperimentalnog dela rada i dragocene savete tokom studija.

Srdačno se zahvaljujem i članovima komisije prof. dr Aleksandri Tubić, prof. dr Miljani Prici, prof. dr Jeleni Beljin i prof. dr Malcolm Watson-u na interesovanju i sugestijama tokom izrade ovog rada.

Zahvalnost dugujem i timu sa Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu i docent dr Jeleni Prodanović.

Takođe, zahvaljujem se i osoblju laboratorije JKP „Vodokanal” Sombor.

Veliko hvala mojim najboljim i najbližim prijateljima što su verovali u mene i bili mi najveća podrška. I na kraju, najveću zahvalnost dugujem mojoj dragoj porodici.

Autor

LISTA SKRAĆENICA

AA-EQS-Standard kvaliteta životne sredine izražen kao godišnja prosečna vrednost (*eng. Anual Environmental Quality Standard*)

AAS-Atomska apsorpciona spektrofotometrija

BPK₅-Biološka potrošnja kiseonika u roku od 5 dana

DCF-Diklofenak

DOC-Rastvoreni organski ugljenik (*eng. Dissolved Organic Carbon*)

EDC-Endokrini disruptori (*eng. Endocrine-Disrupting Chemicals*)

EfOM–Organska materija efluenta (*eng. Effluent organic matter*)

US EPA–Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država (*eng. Environmental Protection Agency*)

EQS-Standardi kvaliteta životne sredine (*eng. Environmental Quality Standard*)

GC/MS-Gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (*eng. Gas Chromatography Mass Spectrometry*)

GVE-Granične vrednosti emisije

HPK-Hemijska potrošnja kiseonika

IB-Ibuprofen

K_{ow}-Koeficijent raspodele u sistemu oktanol/voda

LC-MS-MS-Tečna hromatografija sa tandemskom masenom spektrometrijom (*eng. Liquid chromatography (tandem) triple quadrupole mass spectrometry*)

LC-OCD-OND-tečna hromatografija sa detektorom za organski ugljenik i azot (*eng. liquid chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection*)

LLE-Tečno-tečna ekstrakcija (*eng. Liquid-liquid extraction*)

MDL–Limit detekcije metode, najniža koncentracija pri kojoj se analit može detektovati sa prihvatljivom pouzdanošću (*eng. Method Detection Limit*)

MF-Mikrofiltracija

NF-Nanofiltracija

NOM-Prirodne organske materije (*eng. Natural Organic Matter*)

OMP-Organski mikropolutanti

PAC-Aktivni ugalj u prahu (*eng. Powdered Activated Carbon*)

PAC/COA/UF-Hibridni proces adsorpcija na aktivnom uglju u prahu/koagulacija sa prirodnim koagulantom izolovanim iz semena pasulja sorte Gradištanac /ultrafiltracija

PAC/FeCl₃/UF-Hibridni membranski proces adsorpcija na aktivnom uglju u prahu/koagulacija gvožđe (III)-hloridom/ultrafiltracija

PAC/UF-Hibridni proces adsorpcija na aktivnom uglju u prahu/ultrafiltracija

PPCP-Sredstva za ličnu higijenu (*eng. Pharmaceuticals and Personal Care Products*)

PPOV-Postrojenja za prečišćavanje otpadne vode

PQL-Praktični limit kvantitacije, najniža koncentracija pri kojoj se analit može kvantifikovati sa prihvatljivom pouzdanošću (*eng. Practical quantitation limit*)

RO-Reversna osmoza

SPE-Čvrsto-tečna ekstrakcija (*eng. Solid phase extraction*)

TMP-Transmembranski pritisak

TDS-Ukupne rastvorene materije (*eng. Total Dissolved Solids*)

TN-Ukupan azot (*eng. Total nitrogen*)

TKN-Ukupan azot po Kjeldalu (*eng. Total Kjeldahl nitrogen*)

TP-Ukupan fosfor (*eng. Total phosphorus*)

TSS-Ukupne suspendovane materije (*eng. Total suspended solids*)

UF-Ultrafiltracija

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPŠTI DEO	4
2.1. Organski mikropolutanti u vodama	4
2.1.1. Propisi koji se odnose na organske mikropolutante u vodama	4
2.1.2. Organski mikropolutanti u komunalnoj otpadnoj vodi	8
2.2. Neorganski mikropolutanti u komunalnoj otpadnoj vodi	16
2.3. Neoksidativni hibridni procesi za uklanjanje mikropolutanata iz komunalne otpadne vode	19
2.3.1. Primena unapređenih tretmana sa aktivnim ugljem	19
2.3.2. Primena hibridnih membranskih procesa	22
2.4. Primena prirodnih materijala u tretmanu voda	33
2.4.1. Prirodni koagulanti	33
2.4.2. Prirodni adsorbenti	38
2.5. Sorpciona kinetika	40
2.6. Sorpciona ravnoteža	43
2.7. Uticaj rastvorene organske materije na uklanjanje organskih mikropolutanata iz efluenta PPOV	44
3. EKSPERIMENTALNI DEO	48
3.1. Plan istraživanja	48
3.2. Vodeni matriksi	50
3.3. Metodologija eksperimentalnog rada	53
3.3.1. Hibridni membranski procesi	53
3.3.2. Hibridni procesi u kojima se koristi prirodni koagulant i kaolinit	55
3.3.3. Hibridni proces adsorpcije na aktivnom uglju u prahu u prisustvu prirodnog koagulanta	57
3.4. Materijali	61
3.5. Analitičke metode	68
3.5.1. Metode analize ibuprofena, kofeina i diklofenaka	68

3.5.1.1. Priprema uzoraka	68
3.5.1.2. Interna validacija analitičke metode za analizu kofeina, ibuprofena i diklofenaka	71
3.5.2. Metode analize neorganskih mikropolutanata	75
3.5.3. Metode analize opštih parametara	75
3.6. Analiza podataka.....	76
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	78
4.1. Rezultati interne validacije metode za analizu kofeina, ibuprofena i diklofenaka.....	78
4.2. Efikasnost neoksidativnih inovativnih hibridnih procesa za uklanjanje ibuprofena, kofeina i diklofenaka i odabranih neorganskih mikropolutanata	84
4.2.1. Hibridni membranski procesi.....	84
4.2.2. Hibridni procesi sa prirodnim koagulantom i kaolinitom.....	99
4.2.3. Hibridni proces adsorpcije na aktivnom uglju u prahu u prisustvu ... prirodnog koagulanta	103
4.2.3.1. Efikasnost adsorpcije organskih mikropolutanata na uglju u prahu u različitim vodenim matriksima	104
4.2.3.2. Kinetički i ravnotežni testovi na aktivnom uglju u prahu u različitim vodenim matriksima	108
5. ZAKLJUČAK.....	119
6. LITERATURA	125
Prilog I	140
Prilog II.....	141
Prilog III.....	143
Prilog IV.....	144
Prilog V.....	148
Prilog VI.....	150
Prilog VII	151

1. UVOD

Devedesetih godina prošlog veka intenzivno se krenulo sa proučavanjem čitavog niza organskih mikropolutanata (OMP) za koje je potvrđeno da preko nedovoljno prečišćenih otpadnih voda dospevaju u površinske vode i u izvorišta vode za piće. Poslednjih godina intenzivirano je istraživanje unapređenih tretmana otpadnih voda zbog potrebe za njihovim završnim poliranjem. U tu svrhu se primenjuju unapređeni procesi kao što su oksidacioni procesi, membranski procesi i adsorpcija na aktivnom uglju. Kod unapređenih procesa oksidacije, utvrđeno je da ozonizacija efikasno uklanja većinu OMP prisutnih u prečišćenoj otpadnoj vodi, ali nedostatak ovoga procesa je formiranje nepoznatih nusproizvoda usled parcijalnih oksidacija jedinjenja i reakcija sa komponentama matriksa. Aktivni ugalj takođe omogućava uklanjanje širokog spektra OMP, međutim različita priroda vodenog matriksa utiče na efikasnost uklanjanja mikropolutanata. Organska materija efluenta (*eng. Effluent organic matter, EfOM*) koja se sastoji i od rastvorene i od nerastvorene organske materije (celulozna vlakna, alge, protozoe, bakterije) je kompleksne strukture koja utiče na efikasnost obrade otpadne vode. Veliki broj radova je objavljen na temu kompeticije OMP i organske materije pri adsorpciji na aktivnom uglju. Neke studije su u te svrhe koristile različite surogate molekula rastvorenog organskog ugljenika (*eng. Dissolved Organic Carbon, DOC*).

Istraživanja u oblasti hibridnih procesa koja podrazumevaju istovremenu primenu dva ili više procesa su nešto novijeg datuma. Takođe, razmatra se i primena jeftinih procesnih materijala za obradu otpadnih voda. Poznato je da koagulacija, kada se izvodi pomoću tradicionalnih koagulanata na bazi aluminijuma i gvožđa može uzrokovati zaostale koncentracije metala u prečišćenoj otpadnoj vodi i veliku količinu mulja. Iz tog razloga su istraživanja prirodnih koagulanata važna. Prirodni koagulanti nemaju negativan uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi, a njihovom upotrebom nastaje biorazgradivi mulj. Testirani su za sada na laboratorijskom nivou za uklanjanje mutnoće vode, organske materije, metala i nekih OMP. Pored toga, gline se primenjuju kao adsorbenti niske cene. Zbog svoje velike specifične površine i katjon izmenjivačkog kapaciteta su pogodni adsorbenti za uklanjanje velikog broja zagađenja.

Pregledom literature ustanovljen je nedostatak znanja o:

- Efikasnosti različitih hibridnih procesa za uklanjanje mikropolutanata iz vode u realnim uslovima, kao i mogućim uticajima na same procese. Očekuje se da zbog sve većih zahteva u pogledu kvaliteta obrađene vode, hibridni procesi dobiju veliki značaj u budućnosti, kao zasebni ili nadogradnja postojećim, te je potreban veći broj podataka.
- Mogućnostima primene prirodnih i jeftinih materijala u hibridnim procesima.
- Uticaju fizičko-hemijskih karakteristika OMP i EfOM na efikasnost uklanjanja OMP u tretmanima voda. Postoji potreba za sistematskim istraživanjima.

Na osnovu prethodno navedenog, proizašli su ciljevi istraživanja koji obuhvataju:

- Određivanje efikasnosti neoksidativnih hibridnih procesa za uklanjanje odabranih organskih i neorganskih mikropolutanata iz realnog matriksa otpadne vode. U tu svrhu su primenjeni membranski procesi u kombinaciji sa aktivnim ugljem u prahu (PAC) zasebno i u kombinaciji sa gvožđe(III)-hloridom. Testirani su i inovativni neoksidativni hibridni procesi koji obuhvataju primenu ultrifiltracije u kombinaciji sa aktivnim ugljem u prahu (PAC) i prirodnim koagulantom, kao i primenu prirodnog koagulanta zasebno i u kombinaciji sa kaolinitom.
- Dobijanje novog znanja o uticaju različite strukture DOC (realni i model matriks sa i bez dodatka različitih surogata organske materije) na adsorpcionu kinetiku i efikasnost uklanjanja OMP primenom PAC, zasebno i u kombinaciji sa prirodnim koagulantom.
- Dobijanje novog znanja o uticaju fizičko-hemijskih osobina OMP na adsorpcionu kinetiku i efikasnost uklanjanja OMP primenom PAC, zasebno i u kombinaciji sa prirodnim koagulantom.

Za istraživanje su odabrani često detektovani organski mikropolutanti u otpadnim vodama (ibuprofen, kofein i diklofenak) i neorganski mikropolutanti (arsen, hrom, bakar i cink).

Kratkoročno, rezultati mogu biti od značaja naučnicima i profesionalcima koji se bave prečišćavanjem otpadne vode. Istraživanje uticaja fizičko-hemijskih karakteristika polutanata i organske materije efluenta na uklanjanje će doprineti razumevanju faktora koji utiču na procese što je važno za njihovu buduću optimizaciju. Dugoročno gledano, dobijeni rezultati mogu imati uticaj na uvođenje inovativnih tehnika u tretmane otpadnih voda.

2. OPŠTI DEO

2.1. Organski mikropolutanti u vodama

Usled antropogenog uticaja, nedovoljno prečišćenih otpadnih voda, organski mikropolutanti (OMP) dospevaju u površinske vode. Preko površinske vode koja se često koristi za pripremu vode za piće, neretko dospevaju i u izvorišta vode za piće. Devedesetih godina prošlog veka intenzivno se krenulo sa proučavanjem čitavog niza mikropolutanata i od tada do danas analitičke tehnike neophodne za merenje vrlo niskih koncentracija reda veličine ng/L su doživele ekspanziju. U isto vreme počinje i aktivno istraživanje efikasnosti konvencionalnih i novih tehnologija za uklanjanje ovih mikropolutanata iz otpadne vode koja se smatra glavnim izvorom zagađenja vodotoka (Ivančev-Tumbas i sar., 2022a).

2.1.1. Propisi koji se odnose na organske mikropolutante u vodama

Cilj Direktive o vodama 2000/60/EC je uspostavljanje okvira za zaštitu površinskih i podzemnih voda raznim merama, među kojima su i mere za postepeno smanjenje ispuštanja opasnih supstanci sa Prioritetne liste (2013/39/EU) koja propisuje ukupno 45 supstanci. Formirana je i lista za praćenje (*eng. "watch list"*) koja je deo mehanizma koji se primenjuje u prioritizaciji, odnosno odabrane su supstance koje prethodno nisu bile uključene u monitoring, niti su bile predmet dosadašnje Prioritetne liste (2013/39/EU), tako da o njihovoj pojavi u vodenoj sredini nema puno podataka. Svaka supstanca je izabrana na osnovu procene izloženosti, opasnosti i rizika, kao i nedostatka podataka o praćenju u zemljama Evropske unije (EU). Prva takva lista obuhvatila je diklofenak, 17-beta-estradiol, estron, 17-ald-etinilestradiol, oksadiazon, metiokarb, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, trialat, neonikotinoide insekticide (imidakloprid, tiakloprid, tiametoksam, klotianidin, acetamiprid), makrolidne antibiotike (eritromicin, klaritromicin, azitromicin) i 2-etilheksil-4-metoksicinamat (Loos i sar., 2018). Nakon dovoljnog broja prikupljenih podataka, diklofenak, trialat, oksadiazon i 2,6-di-t-butil-4-metilfenol su uklonjeni sa liste, a na nju su dodati pesticid metaflumizon i antibiotici amoksicilin i ciprofloksacin (Commission Implementing Decision (EU) 2018/840). Nova lista je

objavljena 2020. (Commission Implementing Decision (EU) 2020/1161) i obuhvatila je supstance prikazane u tabeli 1. Odlukom Evropske komisije (Commission Implementing Decision (EU) 2020/1161) kao indikativna analitička metoda za sve supstance na novoj listi primenjena je tečna hromatografija sa tandemskom masenom spektrometrijom nakon ekstrakcije na čvrstoj fazi.

Tabela 1. Lista supstanci za praćenje (Commission Implementing Decision (EU) 2020/1161)

Naziv supstance/grupe supstanci	Indikativna analitička metoda
Amoksicilin	¹ LLE- ² LC-MS-MS ili ³ SPE- ² LC-MS-MS
Metaflumizon	³ SPE- ² LC-MS-MS
Ciprofloksacin	³ SPE- ² LC-MS-MS
Sulfametoksazol	³ SPE- ² LC-MS-MS
Trimetoprim	³ SPE- ² LC-MS-MS
Venlafaksin, O-desmetilvenlafaksin	³ SPE- ² LC-MS-MS
Azolna jedinjenja: Klotrimazol, Flukonazol, Imazalil, Ipkonazol Metkonazol Mikonazol, Penkonazol, Prokloraz, Tebukonazol, Tetrakonazol	³ SPE- ² LC-MS-MS
Dimoksistrobin	³ SPE- ² LC-MS-MS
Famoksadon	³ SPE- ² LC-MS-MS

¹LLE-Tečno-tečna ekstrakcija (eng. *Liquid liquid extraction*); ²LC-MS-MS-tečna hromatografija sa tandemskom masenom spektrometrijom (eng. *Liquid chromatography (tandem) triple quadrupole mass spectrometry*); ³SPE-Čvrsto-tečna ekstrakcija (eng. *Solid phase extraction*);

U skladu sa Direktivom EU o komunalnim otpadnim vodama (91/271/ECC) nema propisa koji zahtevaju monitoring bilo kakvih supstanci, nego samo kontrolu emisije nutrijenata i suspendovanih materija. U Švajcarskoj je dvanaest supstanci odabrano da budu indikatori za procenu efikasnosti postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda (PPOV) u kojima se primenjuju unapređeni tretman ozonom ili aktivnim ugljem (tabela 2). Da bi se obezbedila efikasnost unapređenog tretmana otpadnih voda, koncentracije ovih dvanaest supstanci moraju biti smanjene u proseku za 80% u celom

postrojenju. Jedinjenja su posebno odabrana kao jedinjenja koja nisu lako biorazgradiva i stoga se obično ne uklanjaju dobro tokom konvencionalnih bioloških tretmana otpadnih voda (NORMAN and Water Europe 2019).

Tabela 2. Dvanaest indikatorskih supstanci za procenu efikasnosti postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda u Švajcarskoj (NORMAN and Water Europe 2019)

Naziv supstance	Smanjenje tokom tretmana ozonom ili PAC
Amilsulprid	>80%
Karbamazepin	>80%
Citalopram	>80%
Klaritromicin	>80%
Diklofenak	>80%
Hidrohlorotiazid	>80%
Metoprolol	>80%
Venlafaksin	>80%
Benzotriazol	50-80%
Metilbenzotriazol	50-80%
Kandersartan	50-80%
Irbesatran	50-80%

NEREUS COST Akcija (2014-2018) je takođe predložila listu jedanaest supstanci za praćenje kvaliteta efluenta postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Lista je obuhvatila biodegradabilne supstance, supstance koje nisu biodegradabilne, ali jesu oksidabilne i supstance koje se ne uklanjaju ni biološkim putem, ni hemijskom oksidacijom (tabela 3) (NORMAN and Water Europe 2019). Kada je reč o Republici Srbiji, Zakon o vodama (Službeni glasnik Republike br. 30/2010, 93/2012, 101/2016 i 95/2018) predstavlja osnovni zakon u ovoj oblasti i njime se uređuje stanje površinskih i podzemnih voda. Pored Zakona o vodama, doneto je i nekoliko Uredbi kojima je regulisana zaštita voda, od kojih je značajna Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovi za njihovo dostizanje (Službeni glasnik Republike Srbije br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016). Ovom Uredbom utvrđuju se granične vrednosti emisije za određene grupe ili kategorije zagađujućih supstanci za tehnološke otpadne vode pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju, tehnološke i druge otpadne vode koje se neposredno ispuštaju u recipijent, vode koje se posle prečišćavanja ispuštaju iz sistema javne kanalizacije u recipijent i otpadne vode koje se iz septičke i sabirne jame ispuštaju u recipijent, kao i rokovi za njihovo dostizanje.

Tabela 3. Predložena lista supstanci koje su obuhvaćene u programima praćenja otpadnih voda PPOV po predlogu NEREUS COST Akcije (NORMAN and Water Europe 2019)

Naziv supstance	⁴ Frekvencija merenja
¹Biodegradabilne supstance	
Benzotriazol	Svakih šest meseci
Diklofenak	Svakih šest meseci
Gabapentin	Svakih šest meseci
Trimetoprim	Svakih šest meseci
Sulfametoksazol	Svakih šest meseci
Valsartanska kiselina	Svakih šest meseci
Oksipurinol	Svakih šest meseci
²Supstance koje nisu biodegradabilne ali jesu oksidabilne	
Karbamazepin	Svakih šest meseci
Acesufam	Svakih šest meseci
³Supstance koje se biološki teško razgrađuju	
Tris (2-karboksietil) fosfin	Svakih šest meseci
Sukraloza	Svakih šest meseci

¹Supstance koje su biodegradabilne tokom konvencionalnog tretmana aktivnim muljem ili tretmana biofiltracije; ²Supstance koje nisu biodegradabilne tokom konvencionalnog tretmana aktivnim muljem ili tretmana biofiltracije, ali su podložne hemijskoj oksidaciji; ³Supstance koje nisu biodegradabilne tokom konvencionalnog tretmana aktivnim muljem ili tretmana biofiltracije i ne podležu hemijskoj oksidaciji; ⁴Jedno merenje mora biti u letnjem periodu;

Na osnovu pregleda propisa može se zaključiti da dozvoljeni sadržaj ibuprofena, kofeina i diklofenaka nije regulisan propisima u otpadnim i površinskim vodama (tabela 1). Nalaze se na NORMAN listi mreže referentnih laboratorija (NORMAN NETWORK). Iako je Odlukom komisije (Commission Implementing Decision (EU) 2018/840) diklofenak uklonjen sa liste praćenja kvaliteta ambijentalnih voda, vezano za otpadne vode, nalazi se među 12 indikatorskih supstanci za evaluaciju unapređenih postrojenja za obradu otpadnih voda (tabela 2) i na listi 11 supstanci koju je predložila NEREUS COST akcija (2014–2018) (tabela 3) (NORMAN and Water Europe 2019).

2.1.2. Organski mikropolutanti u komunalnoj otpadnoj vodi

Literaturni pregled koncentracija u sirovoj komunalnoj otpadnoj vodi i efluentu realnih postrojenja za preradu komunalnih otpadnih voda za različite odabrane mikropolutante mahom iz grupe lekova i supstanci koje se nalaze ili su se nalazile na Listi za praćenje je prikazan u tabeli 4. U tabeli 4 dat je uporedo i prikaz tehnika koje se koriste za analizu. Uočeno je da dominira tečna hromatografija sa tandemskom masenom spektroskopijom, mada se za pojedine supstance može koristiti i gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom uz primenu različitih tehnika derivatizacije.

U regionu Zapadnog Balkana, Petrović i sar. (2008) su u sirovoj komunalnoj otpadnoj vodi među jedinjenjima sa najvišom koncentracijom detektovali ibuprofen (20130 ng/L) (Petrović i sar., 2008). Bogunović i sar. (2021) su u sirovoj komunalnoj otpadnoj vodi detektovali kofein (maksimalna koncentracija 33400 ng/L) i ibuprofen (>3000 ng/L), dok je diklofenak detektovan u maksimalnoj koncentraciji od 1370 ng/L (Bogunović i sar., 2021). U efluentu PPOV u Sloveniji i Hrvatskoj, Česen i sar. (2019) su detektovali kofein i ibuprofen u visokim koncentracijama 133–49600 ng/L i 4330–6130 ng/L, redom, a koncentracija diklofenaka je bila u rasponu od 113–812 ng/L (Česen i sar., 2019). Bogunović i sar. (2021) nisu detektovali kofein i ibuprofen u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode kada je postrojenje radilo ispravno, a nivo diklofenaka je bio 6 puta veći (Bogunović i sar., 2021) u odnosu na predviđenu koncentraciju koja ne izaziva toksičan efekat efluenta (50 ng/L) (Loos i sar., 2018).

Stepen uklanjanja organskih mikropolutanata, (tabela 4), je različit i varira od postrojenja do postrojenja. Za ibuprofen je blizu 80%, za kofein je preko 90%, a za diklofenak se različiti podaci mogu naći u literaturi od neznatnog uklanjanja do uklanjanja od blizu 60% (tabela 4).

Iako se ibuprofen, kofein i diklofenak dobro uklanjaju biološkim tretmanom oni su i dalje često detektovani organski mikropolutanti u efluentima postrojenja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda u koncentracijama od nekoliko ng/L do nekoliko desetina, čak i stotina ng/L.

Tabela 4. Pregled literaturnih podataka o koncentracijama mikropolutanata u realnim postrojenjima za obradu komunalnih otpadnih voda

Mikropolutant Upotreba	Države u kojima su rađena merenja	Influent (ng/L)	Efluent (ng/L)	Analitička tehnika	Literatura
Ibuprofen Analgetik	Švajcarska	4100	950	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)
	Francuska	<1-13	<1-14	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
	Koreja	5990	184	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Choi i sar. (2022)
	Srbija	20130	Nema podataka	Nema podataka	Petrović i sar. (2014)
	Slovenija i Hrvatska	Nema podataka	4330-6130	SPE ¹ - GC-MS ⁴	Česen i sar. (2019)
	Finska	35828	361	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Rueda-Márquez i sar. (2021)
	Francuska	590-1439	220-699	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
Srbija	>3000	<0,984	SPE ¹ - GC-MS ⁴	Bogunović i sar. (2021)	
Diklofenak Analgetik	Švajcarska	1193	1187	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)
	Poljska	<3,00-11720	20,0-3180	USAEME ² -GC-MS ⁴	Kapelewska i sar. (2018)
	Slovenija i Hrvatska	Nema podataka	113-812	SPE ¹ - GC-MS ⁴	Česen i sar. 2019
	Koreja	42	72	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Choi i sar. (2022)
	Srbija	1338	Nema podataka	Nema podataka	Petrović i sar. (2014)
	Finska	1499	1362	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Rueda-Márquez i sar. (2021)
	Švajcarska	1599	1343	SPE ¹ -LC-HRMS ⁵	Bourgin i sar. (2018)
	Slovačka	Nema podataka	440-800	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Szabová i sar. (2020)
	Švajcarska	Nema podataka	<10-113	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Kårelid i sar. (2017)
	Francuska	95-309	3-166	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
Francuska	301-508	147-196	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)	
Grčka	ND-4869	ND-2668	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Papageorgiou i sar. (2016)	

Tabela 4 (nastavak). Pregled literaturnih podataka o koncentracijama mikropolutanata u realnim postrojenjima za obradu komunalnih otpadnih voda

Mikropolutant Upotreba	Države u kojima su rađena merenja	Influent (ng/L)	Efluent (ng/L)	Analitička tehnika	Literatura
Ketoprofen Analgetik	Švajcarska	1119	669	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)
	Slovenija i Hrvatska	Nema podataka	54-2460	SPE ¹ - GC-MS ⁴	Česen i sar. (2019)
	Francuska	13-61	0,3-30	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
	Francuska	273-501	109-182	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
	Grčka	ND-793	ND-220	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Papageorgiou i sar. (2016)
	Srbija	564-881	345	SPE ¹ - GC-MS ⁴	Bogunović i sar. (2021)
Klaritromicin Antibiotik	Švajcarska	709	440	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)
	Švajcarska	201	212	SPE ¹ -LC-HRMS ⁵	Bourgin i sar. (2018)
	Švedska	Nema podataka	1-197	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Kårelid i sar. (2017)
Sulfametoksazol Antibiotik	Koreja	296	110	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Choi i sar. (2022)
	Francuska	175-3010	34-798	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
	Švajcarska	340	171	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)
	Švajcarska	273	192	SPE ¹ -LC-HRMS ⁵	Bourgin i sar. (2018)
	Francuska	70-470	1-235	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
Ciprofloksacin Antibiotik	Francuska	64-312	1-51	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
	Švajcarska	2290	779	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)
	Francuska	11-17	<1,0-8,0	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
Azitromicin Antibiotik	Švajcarska	120	91	SPE ¹ -LC-HRMS ⁵	Bourgin i sar. (2018)
	Švajcarska	2270	935	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)

Tabela 4 (nastavak). Pregled literaturnih podataka o koncentracijama mikropolutanata u realnim postrojenjima za obradu komunalnih otpadnih voda

Mikropolutant Upotreba	Države u kojima su rađena merenja	Influent (ng/L)	Efluent (ng/L)	Analitička tehnika	Literatura
Eritromicin Antibiotik	Francuska	97,0-170	23,0-106	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
	Francuska	<1,00	<1,00	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
Metformin Antidiabetik	Koreja	154420	22377	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Choi i sar. (2022)
	Švajcarska	>10000	>4000	SPE-UPLC-MS-MS	Margot i sar. (2013)
Karbamazepin Antiepileptik	Švajcarska	482	461	SPE-UPLC-MS-MS	Margot i sar. (2013)
	Koreja	124	134	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Choi i sar. (2022)
	Poljska	<0,1-1230	<0,1-2680	USAEME ² -GC-MS ⁴	Kapelewska i sar. (2018)
	Slovenija i Hrvatska	Nema podataka	86,2-5320	SPE ¹ -GC-MS ⁴	Česen i sar. (2019)
	Francuska	13,0-321	<1,0-113	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
	Srbija	303	Nema podataka	Nema podataka	Petrović i sar. (2014)
	Švajcarska	170	240	SPE ¹ -LC-HRMS ⁵	Bourgin et al. (2018)
Karbamazepin Antiepileptik	Slovačka	Nema podataka	150-450	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Szabová i sar. (20200)
	Švedska	Nema podataka	<1,00-524	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Kårelid i sar. (2017)
	Finska	13±0.3	27±0.5	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Rueda-Márquez i sar. (2021)
	Francuska	<1,0-36	15-23	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
	Grčka	7,10-117	ND-1260	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Papageorgiou i sar. (2016)
	Srbija	194-207	235	SPE ¹ -GC-MS ⁴	Bogunović i sar. (2021)

Tabela 4 (nastavak). Pregled literaturnih podataka o koncentracijama mikropolutanata u realnim postrojenjima za obradu komunalnih otpadnih voda

Mikropolutant Upotreba	Države u kojima su rađena merenja	Influent (ng/L)	Efluent (ng/L)	Analitička tehnika	Literatura
Irbesartan Antihipertenziv	Švajcarska	4700	1700	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)
	Švajcarska	464	471	SPE ¹ -LC-HRMS ⁵	Bourgin i sar. (2018)
	Svedska	Nema podataka	47-488	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Kårelid i sar. (2017)
Kandesartan Antihipertenziv	Švajcarska	300	355	SPE ¹ -LC-HRMS ⁵	Bourgini i sar. (2018)
Venlafaksin Antidepresiv	Švajcarska	235	150	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)
	Svedska	Nema podataka	121-370	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Kårelid i sar. (2017)
	Švajcarska	195	213	SPE ¹ -LC-HRMS ⁵	Bourgin i sar. (2018)
Citalopram Antidepresiv	Svedska	Nema podataka	11,0-471	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Kårelid i sar. (2017)
Amisulprid Antipsihotik	Švajcarska	120	86	SPE ¹ -LC-HRMS ⁵	Bourgin i sar. (2018)
Estron Hormon	Poljska	<10	<20	USAEME ² -GC-MS ⁴	Kapelewska i sar. (2018)
	Koreja	34	18	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Choi i sar. (2022)
	Francuska	<1-10	<1-26	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
	Francuska	9,0-15	4,0-7,0	SPE-LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
	Švajcarska	130	71	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)

Tabela 4 (nastavak). Pregled literaturnih podataka o koncentracijama mikropolutanata u realnim postrojenjima za obradu komunalnih otpadnih voda

Mikropolutant Upotreba	Države u kojima su radena merenja	Influent (ng/L)	Efluent (ng/L)	Analitička tehnika	Literatura
Estriol Hormon	Švajcarska	306	>97,5	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)
	Koreja	98,9	ND	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Choi i sar. (2022)
17-Beta-estradiol Hormon	Koreja	14,8	7,20	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Choi i sar. (2022)
	Švajcarska	14	1,3	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)
	Poljska	<0,02	<0,01	USAEME ² -GC-MS ⁴	Kapelewska i sar. (2018)
17-Alfa- etinilestradiol Hormon	Švajcarska	5.3	<1,9	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)
Metoprolol β-Blokator	Koreja	2,4	1.3	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Choi i sar. (2022)
	Švajcarska	3980	259	SPE ¹ -LC-HRMS ⁵	Bourgin i sar. (2018)
	Švajcarska	561	653	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)
	Svedska	Nema podataka	322,0-2624	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Kårelid i sar. (2017)
Trimetoprim β-Blokator	Koreja	78,2	78,5	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Choi i sar. (2022)
	Francuska	8,0-220	0,3-8,0	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
	Švajcarska	55	15	SPE ¹ -LC-HRMS ⁵	Bourgin i sar. (2018)
	Francuska	9,0-74	<0,3-9,0	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)

Tabela 4 (nastavak). Pregled literaturnih podataka o koncentracijama mikropolutanata u realnim postrojenjima za obradu komunalnih otpadnih voda

Mikropolutant Upotreba	Države u kojima su radena merenja	Influent (ng/L)	Efluent (ng/L)	Analitička tehnika	Literatura
Kofein Prehrambena komponenta/ Nervni stimulans	Švajcarska	>10000	820	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)
	Slovenija i Hrvatska	Nema podataka	133-49600	SPE ¹ - GC-MS ⁴	Česen i sar. (2019)
	Srbija	2610-33400	<0,666	SPE ¹ - GC-MS ⁴	Bogunović i sar. (2021)
	Finska	492223	0,3±0,2	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Rueda-Márquez i sar. (2021)
	Koreja	22892	95	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Choi i sar. (2022)
	Grčka	102-5597	30-961	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Papageorgiou i sar. (2016)
Acesulfam Veštački zaslađivač	Francuska	7900- 9300	6700-8200	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
Triklosan Dezinfekciono sredstvo	Poljska	<10-670	<10-130	USAEME ² -GC-MS ⁴	Kapelewska i sar. (2018)
	Finska	344±12,2	358 ± 33,1	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Rueda-Márquez i sar. (2021)
	Švajcarska	<59	<19	SPE ¹ -LC-HRMS ⁵	Bourgin i sar. (2018)
	Francuska	121-158	147-196	SPE ¹ - GC-MS ⁴	Mailler i sar. (2015)
	Grčka	ND	ND	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Papageorgiou i sar. (2016)
Bisfenol A Industrijska hemikalija	Poljska	10.00-12060	230-3890	USAEME ² -GC-MS ⁴	Kapelewska i sar. (2018)
	Slovenija i Hrvatska	Nema podataka	44,3-2620	SPE ¹ - GC-MS ⁴	Česen i sar. (2019)
	Francuska	142-513	52-112	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Mailler i sar. (2015)
	Švajcarska	834	338	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)
	Srbija	111-570	<9,17	SPE ¹ - GC-MS ⁴	Bogunović i sar. (2021)

Tabela 4 (nastavak). Pregled literaturnih podataka o koncentracijama mikropolutanata u realnim postrojenjima za obradu komunalnih otpadnih voda

Mikropolutant Upotreba	Države u kojima su radena merenja	Influent (ng/L)	Efluent (ng/L)	Analitička tehnika	Literatura
Benzotriazol Industrijska hemikalija/Inhibitor korozijske	Švajcarska	9224	6948	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)
	Nemačka	Nema podataka	34000	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Zietzschmann i sar. (2014a)
Metilbenzotriazol Industrijska hemikalija/ Inhibitor korozijske	Švajcarska	5720	4201	¹ SPE- ³ LC-MS-MS	Margot i sar. (2013)

ND-nije detektovano, ¹SPE-Čvrsto-tečna ekstrakcija (eng. *Solid phase extraction*), ²USAEME- ultrazvukom potpomognuta emulzifikaciona mikroekstrakcija (eng. *Ultrasound-assisted emulsification microextraction*): ³LC-MS-MS-tečna hromatografija sa tandemskom masenom spektrometrijom (eng. *Liquid chromatography (tandem) triple quadrupole mass spectrometry*), ⁴GC-MS-gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (eng. *Gas chromatography with mass spectrometry*) ⁵LC-HRMS- tečna hromatografija sa masenom spektrometrijom visoke rezolucije (eng. *Liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry*);

2.2. Neorganski mikropolutanti u komunalnoj otpadnoj vodi

Direktivom Evropskog parlamenta i veća (DIRECTIVE 2013/39/EU) koja zamenjuje Okvirnu direktivu o vodama (2000/60/EC) i Direktivu o prioritetnim supstancama (2008/105/EC) definisani su standardi kvaliteta životne sredine (EQS *eng. Environmental Quality Standard*) za neke od metala (Cd, Ni, Hg i Pb). Time su oni uređeni na nivou Evropske unije, dok su drugi (As, Bi, Co, Cr, Cu, Mn, Mo i Zn) regulisani odgovarajućim nacionalnim zakonodavstvom (Liška i sar., 2015). U tabeli 5 dat je prikaz opsega koncentracija odabranih neorganskih mikropolutanata za period 2002-2015. u reci Dunav i njenim pritokama (Liška i sar., 2015). Zaključeno je da su koncentracije As i odabranih metala u Dunavu iznosile do oko 15 µg/L, što je u skladu sa propisanim rasponom standarda kvaliteta životne sredine koji je izražen kao godišnja prosečna vrednost (AA-EQS) u slivu Dunava za As i svaki metal pojedinačno. Međutim, u pritokama reke Dunav koncentracije As i odabranih metala iznosile su do oko 70 µg/L, osim u slučaju Cu, gde je detektovana koncentracija i do 280 µg/L, što je skoro tri puta više od standarda za kvalitet životne sredine izraženog kao srednja godišnja vrednost za Cu (8,2-100 µg/L). Nedovoljno prečišćene otpadne vode mogu biti jedan od razloga za detektovanje povišenog sadržaja As i metala u površinskim vodama. U tabeli 6 dat je pregled literature koji se odnosi na sadržaj As i pomenutih metala koji nisu regulisani na nivou Evropske unije, a ipak se detektuju u površinskim vodama.

Tabela 5. Raspon koncentracija As i metala u reci Dunav i njenim pritokama (Liška i sar., 2015)

Metal/ Metaloid	Reka Dunav			Pritoke reke Dunav			AA-EQS*
	Koncentracija (µg/L)						(µg/L)
	JDS1	JDS2	JDS3	JDS1	JDS2	JDS3	
As	<1,0-4,6	<1,0-3,6	1,1-2,5	1,5-45	0,9-5,7	1,5-5,3	7,0-50
Cr	<1,0-1,0	<0,25	0,3-6,7	<1,0-1,0	<0,25-1,3	0,20-67	3,4-100
Cu	2,0-5,0	<1,0-15	1,1-9,9	2,0-16	<1,0-34	0,70-280	8,2-100
Zn	<1,0-10	<2,5-7,7	1,1-13,0	3,8-16	<2,5-9,3	1,0-61	15-200

*Standard kvaliteta životne sredine izražen kao godišnja prosečna vrednost;

Tabela 6. Prisustvo As, Cu, Cr i Zn u otpadnim vodama

Metal/ Metaloid	Koncentracija u sirovoj otpadnoj vodi (µg/L)	Koncentracija u efluentu (µg/L)	Poreklo otpadnih voda	Literatura
As	ND-8,8 ^a	ND-4,9 ^a	Pet italijanskih PPOV za prečišćavanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda	Carrleti i sar. (2008)
	0,026-2,861 (0,606) ^b	Nema podataka	Otpadna voda Domaćinstva, Češka	Drozdova i sar. (2019)
Cr	40 ^a (12) ^c	20 ^a (3,5) ^c	Solun, Grčka	Karvelas i sar. (2003)
	8,1 ^a (±11%) ^d -59,2 ^a (±99) ^d	2,7 ^a -19,8 ^a	Pet italijanskih PPOV za prečišćavanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda	Carrleti i sar. (2008)
	1,9-4,6 (2,5) ^b	Nema podataka	Otpadna voda Domaćinstva, Češka	Drozdova i sar. (2019)
Cu	79 ^a (35) ^c	33 ^a (58) ^c	Solun, Grčka	Karvelas i sar. (2003)
	9,8 ^a (±44) ^d -60,9 ^a (±39) ^d	5,59 ^a -20,8 ^a	Pet italijanskih PPOV za prečišćavanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda	Carrleti i sar. (2008)
	13-65 (19,5) ^b	Nema podataka	Otpadna voda Domaćinstva, Češka	Drozdova i sar. (2019)
	270 ^a	80 ^a	Otpadne vode iz grada Arba Minč, Etiopija, pre i posle aerobnog i anoksičnog tretmana u laboratoriji	Guadie i sar. (2020)
Zn	470 ^a (140) ^c	270 ^a (53) ^c	Solun, Grčka	Karvelas i sar. (2003)
	227 ^a (±37) ^d 2411 ^a (±2) ^d	63 ^a -325 ^a	Pet italijanskih PPOV za prečišćavanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda	Carrleti i sar. (2003)
	114-403 (167) ^b	-	Otpadna voda Domaćinstva, Češka	Drozdova i sar. (2019)
	300 ^a	Koncentracija nakon aerobnog i anoksičnog tretmana u laboratoriji 180 ^a	Otpadne vode iz grada Arba Minč, Etiopija, pre i posle aerobnog i anoksičnog tretmana u laboratoriji	Guadie i sar. (2020)

^aProsečna koncentracija; ^bSrednja koncentracija; ^cStandardna devijacija; ^dVrednost koeficijenta varijacije; ND– nije detektovano;

Na osnovu pregleda literature (tabela 6), može se zaključiti da su svi odabrani neorganski mikropolutanti prisutni u efluentima postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, kao i da je najzastupljeniji cink sa najvišom koncentracijom do 325 µg/L.

2.3. Neoksidativni hibridni procesi za uklanjanje mikropolutanata iz komunalne otpadne vode

2.3.1. Primena unapređenih tretmana sa aktivnim ugljem

U svrhu nadogradnje postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda ispituju se nekonvencionalni procesi koji između ostalog obuhvataju ozonizaciju, adsorpciju na aktivnom uglju i membransku filtraciju (Rizzo i sar., 2019). Ozonizacija je efikasan proces za uklanjanje velikog broja organskih mikropolutanata (OMP) iz efluenta postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Guilloso i sar. (2020a) su potvrdili uklanjanje preko 80% ispitivanih OMP, sa dozom ozona većom od 0,60 g O₃/g DOC. Međutim, ozon može da dovede do oksidacije organskih jedinjenja što može podstaći stvaranje toksičnih nusproizvoda. Nasuprot tome, unapređeni tretman vode sa aktivnim ugljem obično smanjuje toksične efekte i ovaj proces je pogodan za osetljiva vodna područja (Margot i sar., 2013), bez obzira na veće troškove primene aktivnog uglja u odnosu na proces ozonizacije. Aktivni ugalj se obično primenjuje u prahu (PAC) i u vidu suspenzije se dodaje u reaktor, ili kao granulovani (GAC), kada se primenjuju filteri sa fiksiranim slojem uglja (Snyder i sar., 2007). PAC se najčešće dozira iz samostalnog kontaktnog reaktora i na ovaj način se koristi nakon biološkog tretmana (Mailer i sar., 2015). Za odvajanje PAC iz otpadnih voda može se primenjivati peščana filtracija (Altmann i sar., 2014; Karelid i sar., 2017) ili ultrafiltracija (UF) (Margot i sar., 2013).

U tabeli 7 prikazane su efikasnosti uklanjanja OMP iz efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode primenom unapređenog tretmana sa aktivnim ugljem u prahu u pilot i laboratorijskoj skali. Na osnovu pregleda literature, može se zaključiti da uklanjanje organskih mikropolutanata u velikoj meri zavisi od doze aktivnog uglja u prahu, ali i od tipa supstance (Boehler i sar., 2012; Karelid i sar., 2017; Löwenberg i sar., 2014). U narednom potpoglavlju zasebno su obrađeni tretmani koji obuhvataju aktivni ugalj i membransku filtraciju.

Tabela 7. Pregled literaturnih podataka o uklanjanju lekova unapređenim tretmanom sa aktivnim ugljem u prahu iz efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode

Mikropolutant Upotreba	Države u kojima su radena merenja	Skala eksperimenta ^a	Doza PAC mg/L	Vreme kontakta, h	Uklanjanje %	Literatura
Acesulfam Veštački zaslađivač	PPOV Francuska	Pilot	5-10	Nema podataka	15	Mailler i sar. (2015)
Benzotriazol Industrijska hemikalija/Inhibitor korozije	PPOV Nemačka	Pilot i Lab.	10-50	Nema podataka	100	Altmann i sar. (2016)
	PPOV Nemačka	Pilot	3	Nema podataka	85	Altmann i sar. (2015)
	PPOV Nemačka	Lab	20-100	Nema podataka	82	Streicher i sar. (2016)
	PPOV Nemačka	Lab	10-50	Nema podataka	>90	Altmann i sar. (2014)
	PPOV Nemačka	Pilot	5-100	Nema podataka	80	Zietzschmann i sar. (2014a)
Bisfenol A Industrijska hemikalija	PPOV Francuska	Pilot	5-10	Nema podataka	66	Mailler i sar. (2015)
Diklofenak Analgetik	PPOV Nemačka	Lab	20-100	24	92	Streicher i sar. (2016)
	PPOV Francuska	Pilot	5-10	0,4-0,8	76	Mailler i sar. (2015)
	PPOV Nemačka	Pilot i Lab.	3	12	85	Altmann i sar. (2015)
	PPOV Nemačka	Pilot	5-100	Nema podataka	80	Zietzschmann i sar. (2014a)
	PPOV Švedska	Pilot	40	1	94	Karelid i sar. (2017)
	PPOV Nemačka	Lab.	10-50	0,5	>90	Altmann i sar. (2014)
Ibuprofen Analgetik	PPOV Francuska	Pilot	5-10	0,4-0,8	38	Mailler i sar. (2015)
	PPOV Francuska	Pilot	5-10	0,4-0,8	46	Mailler i sar. (2015)

Tabela 7 (nastavak). Pregled literaturnih podataka o uklanjanju lekova unapređenim tretmanom sa aktivnim ugljem u prahu iz efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode

Mikropolutant Upotreba	Države u kojima su radena merenja	Skala eksperimenta ^a	Doza PAC mg/L	Vreme kontakta, h	Uklanjanje %	Literatura
Eritromicin Antibiotik	PPOV Francuska	Pilot	5-10	0,4-0,8	70	Mailler i sar. (2015)
Klaritromicin Antibiotik	PPOV Švedska	Pilot	20	1,0	95	Karelid i sar. (2017)
Metilbenzotriazol Industrijska hemikalija/ Inhibitor korozije	PPOV Nemačka	Pilot i Lab.	10-50	Nema podataka	98	Altmann i sar.. (2016)
Sulfametoksazol Antibiotik	PPOV Švajcarska	Pilot	15	1,0	58	Boehler i sar. (2012)
	PPOV Francuska	Pilot	5-10	0,4-0,8	64	Mailler i sar. (2015)
	PPOV Nemačka	Pilot i Lab.	10-50	24	95	Altmann i sar. (2016)
	PPOV Nemačka	Pilot	20	24	45	Altmann i sar. (2016)
	PPOV Nemačka	Pilot	5-100	Nema podataka	80	Zietzschmann i sar. (2014a)
	PPOV Nemačka	Lab.	10-50	0,5	>90	Altmann i sar. (2014)

^aLaboratorija i/ili pilot postrojenje primaju konvencionalno prečišćenu otpadnu vodu iz PPOV punog obima, odnosno efluent postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode se dalje tretira unapređenim tretmanom sa PAC;

Primenom unapređenih procesa sa aktivnim ugljem u prahu (PAC) na efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode nakon klasičnog biološkog tretmana uklanja se >60%->90%, diklofenaka i 38%-83% ibuprofena, dok za kofein nije bilo podataka u literaturi koja je bila obuhvaćena analizom (tabela 7).

2.3.2. Primena hibridnih membranskih procesa

Membranska filtracija je postupak filtriranja vode u kom dolazi do razdvajanja čestica pomoću tzv. semipermeabilnih membrana (Klašnja, 2009). Membrane su izrađene od polimernih materijala sa porama ili kanalima inkorporiranim u materijalu. U zavisnosti od toga koji pritisak se primenjuje za filtraciju, tehnike membranske filtracije se dele na niskopritisne i visokopritisne tehnike. U tretmanu komunalnih otpadnih voda postoje četiri tipa tehnika: niskopritisne (mikrofiltracija (MF) i ultrafiltracija (UF)) i visokopritisne (nanofiltracija (NF) i reversna osmoza (RO)) (Crittenden i sar., 2012). Niskopritisne tehnike u unapređenim tretmanima komunalnih otpadnih voda imaju za cilj da uklone ukupne čvrste suspendovane materije (TSS) i mikroorganizme. NF i RO se obično primenjuju na već filtriranu vodu, sa niskim koncentracijama TSS. U melioraciji voda, ovi procesi se obično koriste za smanjenje ukupnog sadržaja ukupnih rastvorenih materija (TDS), pri čemu mogu da se koriste za uklanjanje neorganskih soli radi smanjenja električne provodljivosti, tvrdoće ili metala u tragovima, kao i organskih zagađenja, organskih mikropolutanata i organske materije efluenta (EfOM) (Rizzo i sar., 2019).

Tri glavna mehanizma uklanjanja polutanata membranskom filtracijom su vezana za sledeće efekte (Crittenden i sar., 2012):

1. Efekat prosejavanja-čestice koje su fizički veće od veličine pora se zadržavaju na površini membrane, a manje čestice prolaze.
2. Adsorpciju-dešava se kada su "čestice" koje se uklanjaju dovoljno male da uđu u pore i adsorbuju se na zidove. Kapacitet adsorpcionih mesta se brzo iscrpi, te adsorpcija nije efikasan mehanizam u dugotrajnom radu membranskih filtera. Adsorbovani materijal može smanjiti veličinu pora u celoj membrani, povećavajući sposobnost membrane da zadrži manje čestice (efekat prosejavanja).

3. Takozvani “cake formation” efekat ili efekat formiranja kolača na površini membrane-“fine čestice” se zadržavaju na sloju formiranih krupnijih čestica na membrani. Tokom filtracije vode, čista membrana će brzo na površini akumulirati kolač čvrstih materija. On deluje kao medijum za filtriranje. Često se naziva i „dinamička“ membrana, jer sposobnost filtriranja varira vremenom, ali se delimično ili u potpunosti uklanja tokom protivstrujnog pranja (*eng. backwash*).

Molekulske mase organskih mikropolutanata su reda veličine 100-400 Da, sa izuzecima, poput nekih antibiotika (Rizzo i sar., 2019). Poznato je da ultrafiltracija (UF) sama po sebi nije dovoljno efikasna za uklanjanje OMP. Acero i sar. (2010) su potvrdili da na sorpciju OMP kod ultrafiltracionog procesa utiče MWCO. U tu svrhu su primenjene tri UF membrane sa MWCO od 2000, 5000 i 20 000 Da. U tretmanu efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode, postignuto je nisko zadržavanje 11 ispitivanih OMP na sve tri UF membrane, <51% za sve OMP osim za diklofenak (postignuta efikasnost 62,6% kada je filtracija rađena sa membranom MWCO 5000 Da) i hidroksibifenil koji se sorbovao >83% sa sve tri primenjene membrane. Kofein se sorbovao maksimalno 16,5% sa MWCO 2000 Da. U tabeli 8 dat je pregled literature u kojoj se nalaze rezultati istraživanja sorpcije organskih mikropolutanata na ultrafiltracionim membranama. Garcia-Ivars i sar. (2017) su uočili da se tokom filtracije efluenta PPOV formirao sloj organskih i neorganskih sastojaka vode na površini membrane koji se ponaša kao sekundarna barijera koja može modifikovati mehanizam uklanjanja organskih mikropolutanata.

Tabela 8. Pregled literature koji se odnosi na uticaj ultrafiltracije na organske mikropolutante u komunalnoj otpadnoj vodi

Matriks	Materijal i konfiguracija membrane	Procesni parametri	Skala eksperimenta	Rezultat	Literatura
Efluent PPOV	Tri UF membrane MWCO: 2000, 5000 i 20,000 Da	Fluks 21,7- 220 L/(m ² h); TMP 6.0 bar	Laboratorijska	Među 11 OMP [#] (C ₀ ~500 µg/L) svi su sorbovani <51% na UF membrani, osim diklofenaka koji je u jednom slučaju sorbovan maksimalno 63% u slučaju membrane MWCO 2000 Da i hidroksibifenila koji je sorbovan >83% u slučaju sve tri primenjene membrane	Acero i sar. (2010)
Efluent PPOV	Hidrofilna membrana, napravljena od polietarsulfona, sa MWCO od 5000 Da	Fluks 21,6 L/(m ² h)	Laboratorijska	Među 11 OMP [#] (C ₀ ~500 µg/L), CF je sorbovan 10%, a DCF oko 35% na UF membrane	Acero i sar. (2012)
Efluent PPOV	Poliviniliden fluoridna (PVDF) UF membrana;	Protok 227 m ³ /dan	Pilot u sklopu realnog PPOV	Primećena je sorpcija odabranih OMP [#] na ultrafiltracionoj membrani. Kofein (C ₀ =0,04 µg/L) je sorbovan 20% i diklofenak (C ₀ =0,13 µg/L) je sorbovan 45%.	Chon i sar. (2013)
Sirova komunalna otpadna voda	Cilindrična membrana 100 kDa (MWCO)	TMP* 138 000 bar	Pilot	Sorpcija na UF membrani primećena za 8 od ukupno 12 analiziranih OMP [#] . Kofein (C ₀ =2,50 µg/L) i ibuprofen (C ₀ =2,50 µg/L) se nisu sorbovali na UF membrani, dok je sorpcija diklofenaka (C ₀ =0,07 µg/L) bila 36%.	Sheng i sar. (2016)

Tabela 8 (nastavak). Pregled literature koji se odnosi na uticaj ultrafiltracije na organske mikropolutante u komunalnoj otpadnoj vodi

Matriks	Materijal i konfiguracija membrane	Procesni parametri	Skala eksperimenta	Rezultat	Literatura
Efluent PPOV	Tri sedmokanalne keramičke membrane 1 i 8 kDa	TMP* 0,5-3 bar; permeabilnost $38,2 \pm 2,2$, $40,4 \pm 2,6$ i $60,7 \pm 3,6$ $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$	Pilot	Zaključeno je da sorpcija ispitivanih OMP [#] ($C_0=0,3-1,0 \mu g/L$) zavisi od pH vrednosti (osim kod hidrofilnih neutralnih jedinjenja (acetaminofen i kofein)) matriksa u kom se izvode eksperimenti. Sorpcija > 70% primećena je u slučaju diklofenaka, diazepama, eritromicina i triklosana na pH 8. Na sorpciju je pozitivno uticala i organska materija efluenta koja se nakupljala na površini keramičke UF membrane.	Garcia-Ivars i sar. (2017)
Efluent PPOV	In-out membrana od polietarsulfona	Fluks $80 L/(m^2h)$; trajanje ciklusa 30 minuta	Laboratorijsko pilot postrojenje	Od ispitivanih OMP [#] kofein je sorbovan na UF membrani 99,9% ($C_0=0,3 \mu g/L$), diklofenak 79,2% ($C_0=0,4 \mu g/L$) i karbamazepin 51,7% ($C_0=0,4 g/L$).	Bogunović i sar. (2021)
Efluent PPOV	In-out membrana od polietarsulfona	Dead-end filtracija, trajanje ciklusa 60 minuta, fluks $30 L/(m^2h)$	Pilot	Zanemarljivi efekti u sorpciji ispitivanih OMP [#] ;	Schwaller i sar. (2021)

*Transmembranski pritisak; [#]Organski mikropolutanti;

Membranska filtracija se zbog poboljšanja efikasnosti procesa za uklanjanje OMP kombinuje sa drugim tretmanima. Konkretno, aktivni ugalj u prahu (PAC) u kombinaciji sa UF je pogodna tehnologija u tretmanu komunalnih otpadnih voda (Margot i sar., 2013; Löwenberg i sar., 2014; Bogunović i sar., 2021).

Hibridni PAC/UF proces omogućava uklanjanje jedinjenja male molekulske mase kao što su organski mikropolutanti koji se ne uklanjaju samom UF (Saravia i Frimmel 2008; Campinas i Rosa, 2010). Kada je reč o komunalnoj otpadnoj vodi, Margot i sar. (2013) su zaključili da je PAC/UF proces bio efikasan za uklanjanje velikog broja organskih mikropolutanata i mikroorganizama bez nastanka dezinfekcionih nusproizvoda i uz smanjenje toksičnosti efluenta u odnosu na proces ozonizacija/peščana filtracija. Autori su zaključili da je PAC/UF proces pogodan za osetljiva vodna područja, bez obzira na veće troškove u odnosu na primenu ozonizacije i peščane filtracije. Na efikasnost membranskih procesa može da utiče prljanje membrane koje izaziva povećanje transmembranskog pritiska potrebnog za normalno funkcionisanje sistema i rad pri konstantnom fluksu. To dovodi do povećanja potrošnje energije i operacionih troškova. Ireverzibilno vezivanje nečistoća za membranu koje uglavnom može da se ukloni samo hemijskim pranjem membrane, dodatno podiže cenu korišćenja ovih procesa. Nalazi LC-OCD analize su pokazali da su za prljanje membrane odgovorni biopolimeri (uglavnom reverzibilno), joni Ca^{2+} , huminska, fulvinska kiselina i dr. (Ivančev-Tumbas, 2014).

Vezano za uticaj PAC na prljanje membrane Zhang i sar. (2003) su naveli da on može imati i pozitivne i negativne efekte na performanse procesa u zavisnosti od strukture "kolača" koji se formira na membrani i od interakcija sa membranom i sa prirodnim organskim materijama. Campinas i Rosa (2010) su izvestili da PAC ne utiče na fluks i reverzibilno prljanje membrane bez obzira na karakteristike prirodnih organskih materija, ali smanjuje ireverzibilno prljanje. Acero i sar. (2012) su analizirali literaturne podatke i zaključili da postoje kontradiktorni podaci u literaturi.

Membranska filtracija se kombinuje i sa koagulacijom (Wuo i sar., 2004; Kim i sar., 2005; Fan i sar., 2008, Dixon i sar., 2011, Acero i sar., 2012, Ivančev-Tumbas, 2014; Schwaller i sar., 2021). Ovaj hibridni proces može doprineti poboljšanju kvaliteta vode, zasebno ili u kombinaciji sa PAC. Pogodnosti ovog procesa se ogledaju u lakoj manipulaciji i niskim kapitalnim

ulaganjima. Koagulanti aluminijum-sulfat i gvožđe(III)-hlorid u kombinaciji sa UF su obezbedili značajna poboljšanja fluksa permeata, uz znatno smanjenje mutnoće vode i sadržaja organske materije izražene merenjem hemijske potrošnje kiseonika (HPK). Podaci o primeni hibridnih membranskih procesa i efikasnostima uklanjanja organskih mikropolutanata iz komunalnih otpadnih voda prikazani su u tabeli 9.

Pored niza istraživanja koja se odnose na način doziranja uglja (odjednom ili kontinualno tokom procesa (Ivančev-Tumbas i sar., 2008; Ivančev-Tumbas i sar., 2017), način primene koagulanta (npr. kontinualno in-line doziranje uz presvlačenje membrane koagulantom naspram kontinualnog ili jednokratnog doziranja (Schwaller i sar., 2021)) rade se i istraživanja uticaja veličine čestica na efikasnost procesa. U hibridnom PAC/UF (ili PAC/MF) procesu se mogu primeniti veoma male čestice uglja čak i u opsegu ispod mikrometara sa veoma brzom kinetikom adsorpcije (Matsui i sar., 2005). Međutim, upotreba tako malih PAC čestica povećava međučestične interakcije, što može dovesti do aglomeracije već u koncentrovanoj osnovnoj suspenziji PAC-a koja se koristi za doziranje. Aglomeracija može imati negativne efekte na uklanjanje OMP. U studiji Hoffmann i sar. (2021), istražen je uticaj koncentracije osnovne suspenzije PAC na formiranje aglomerata, zatim uticaj aglomerata na performanse adsorpcije aktivnog uglja u IN/OUT i OUT/IN PAC/UF i PAC/MF procesima u laboratorijskoj i pilot skali. Pretpostavlja se da su aglomerati PAC doveli do sporije kinetike adsorpcije i nehomogene distribucije PAC u membranskom sistemu. Zaključeno je da bi održavanje koncentracije osnovne suspenzije PAC što je moguće niže (ispod 0,2 g/L za ispitivani PAC) svakako pomoglo da se izbegnu problemi aglomeracije i poboljša ukupni učinak procesa (Hoffmann i sar., 2021).

Tabela 9. Pregled literature koji se odnosi na primenu hibridnih membranskih procesa za uklanjanje polutanata iz komunalne otpadne vode

Proces	Skala eksperimenata	Vodeni Matriks	Tip membrane/ Performanse	Ugalj Tip /Način doziranja u membranskom procesu/Doza	Koagulant Tip /Način doziranja u membranskom procesu/Doza	Rezultat	Literatura
Koagulant /UF	Lab.skala	Efluent PPOV	Hidrofilna membrana, napravljena od polietarsulfon, MWCO 5000 Da/-	-	FeCl ₃ ·6H ₂ O i Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O/ pred tretman / 130 mg/L i 331 mg/L	Predtretman nije bio pogodan za uklanjanje OMP [#] (<3%), uklanjanje je bilo slično onom koje je postignuto UF. Koagulacija/UF je poboljšala kvalitet efluenta u pogledu organske materije (35 i 45%), ukupnog fosfora (34% i 86%) u odnosu na UF;	Acero i sar. (2012)
Koagulant + PAC/UF				Dobavljač Panreac /predtretman/ 600 mg/L	FeCl ₃ ·6H ₂ O i Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O/ predtretman / 130 mg/L i 331 mg/L	Postignuto bolje uklanjanje organske materije (84-88%) i ukupnog fosfora (88% sa Fe(III), u odnosu na PAC/UF tretman (40%, doza PAC 600 mg/L);	
PAC/UF				Dobavljač Panreac /predtretman/ 10 mg/L, 20 mg/L i 50 mg/L	-	Uklanjanja 30%, 40% i 90% postignuto je za CF sa PAC dozama 10, 20 i 50 mg/L, redom i DCF 60%, 70% i 100% sa istim PAC dozama.	

Tabela 9 (nastavak). Pregled literature koji se odnosi na primenu hibridnih membranskih procesa za uklanjanje polutanata iz komunalne otpadne vode

Proces	Skala eksperimenata	Vodeni matriks	Tip membrane/ Performanse	Ugalj Tip /Način doziranja u membranskom procesu/Doza	Koagulant Tip /Način doziranja u membranskom procesu/Doza	Rezultat	Literatura
PAC/UF	Pilot	Efluent PPOV	Norit AirLift™, MWCO 100–300 kDa UF membrana/-	Norit SAE Super i SORBOPOR/ kontinualno doziranje u kontaktni reaktor/10 i 20 mg/L	-	Uočena je efikasnost uklanjanja od 15-99% u zavisnosti od vrste supstance; IB se uklanjao 83% (± 7) (n=6) ^a , CF se uklanjao oko 65% (n=1) ^a , DCF 69% (± 19) (n=21) ^a ;	Margot i sar. (2013)
PAC/UF + Koagulant	Pilot	Efluent PPOV	In/out Inge AG Multibore i out/in GE Zenon; ZeeWeed®10 /Testirana dva tipa procesa in/out PAC/UF permeabilnost do 290 L/(m ² h bar) fluks 80 L/(m ² h); out/in PAC/UF- permeabilnost 200 L/(m ² h bar) fluks 23 L/(m ² h)	PAC SAE Super/Dozira nje u tank/20 mg/L; Vreme kontakta PAC u reaktoru 2h za in/outPAC/UF i 30h out/in PAC/UF	FeCl ₃ / Koagulacija je izvedena u dodatnom tanku uz neprekidno mešanje/ 4 mg Fe(III)/L	Postignuta efikasnost uklanjanja za pet OMP 60-95% sa PAC dozom od 20 mg/L i 4 mg Fe(III)/L; Diklofenak (C ₀ mediana=3,5 µg/L (n=12)) se uklonio 60%;	Löwenberg i sar. (2014)

Tabela 9 (nastavak). Pregled literature koji se odnosi na primenu hibridnih membranskih procesa za uklanjanje polutanata iz komunalne otpadne vode

Proces	Skala eksperimenata	Vodeni matriks	Tip membrane/ Performanse	Ugalj Tip /Način doziranja u membranskom procesu/Doza	Koagulant Tip /Način doziranja u membranskom procesu/Doza	Rezultat	Literatura
COA/UF	Lab.skala	Sirova otpadna voda	Cilindrična membrana 100 kDa (MVCO)-	-	Poli-aluminijum hlorid/Doziranje u tank/ 2, 10, 18 mg/L	Maksimalna efikasnost je bila do 33% za sve ispitivane OMP [#]	Sheng i sar. (2016)
PAC/UF				DETOX 1600 USP/Doziranje u tank/10 mg/L, 50 mg/L i 100 mg/L;	-	Dozom PAC od 50 mg/L postignuta je efikasnosti uklanjanja oko 70%, a dozom PAC od 100 mg/L uklonjeno je 90% ispitivanih OMP [#] (početne koncentracije do 2,5 µg/L detektovane u efluentu) osim acetaminofena.	
PAC/UF	Lab. pilot skala	Efluent PPOV	Membrana od polietarsulfona /Trajanje ciklusa 30 min fluks 80 L/(m ² h)	Norit SAE/Kontinualno in-line doziranje PAC-prvi ciklus doza 22,6mg/L, drugi ciklus doza 24,1mg/L;	-	U toku I filtracionog ciklusa DCF (C ₀ =0,4 µg/L) je uklonjen >87,8%, dok je CF (C ₀ =0,3 µg/L)>99,9%. U toku drugog filtracionog ciklusa obe supstance su uklonjene >99,9%:	Bogunović i sar. (2021)

Tabela 9 (nastavak). Pregled literature koji se odnosi na primenu hibridnih membranskih procesa za uklanjanje polutanata iz komunalne otpadne vode

Proces	Skala eksperimenata	Vodeni matriks	Tip membrane/ Performanse	Ugalj Tip /Način doziranja u membranskom procesu/Doza	Koagulant Tip /Način doziranja u membranskom procesu/Doza	Rezultat	Literatura
Koagulant / UF	Pilot	Efluent PPOV	In-out membrana od polietarsulfona/ dead-end filtracija, trajanje ciklusa 60 minuta, fluks 30 L/(m ² h)	-	Al ₂ O ₃ /Kontinu alno doziranje 60 minuta/ 3 mg Al(III)/L	Zanemarljivi efekti u sorpciji ispitivanih OMP [#] ;Proces je pozitivno uticao na smanjenje transmembranskog pritiska;	Schwaller i sar. (2021)
PAC/UF				Chemviron PULSORB WP235 sa česticama veličine 8 μm i Chemviron PULSORB WP235 sa česticama veličine 30μm/ Kontinualno doziranje 60 minuta/ 15 mg/L i 30 mg/L	-	Kada se koriste iste doze PAC, OMP [#] se bolje uklanjaju sa finim PAC (≈8 μm) u odnosu na grubi PAC (≈30 μm), što može biti povezano sa bržom adsorpcionom kinetikom, ali je svakako uklanjanje zavisilo od doze PAC, veća doza je postigla bolje uklanjanje.	
Koagulan/ PAC/UF					Al ₂ O ₃ /Kontinu alno doziranje 60 minuta/ 3 mg Al(III)/L	Proces poboljšao uklanjanje OMP [#] u odnosu na sam PAC/UF process	

Tabela 9 (nastavak). Pregled literature koji se odnosi na primenu hibridnih membranskih procesa za uklanjanje polutanata iz komunalne otpadne vode

Proces	Skala eksperimenata	Vodeni matriks	Tip membrane/ Performanse	Ugalj Tip /Način doziranja u membranskom procesu/Doza	Koagulant Tip /Način doziranja u membranskom procesu/Doza	Rezultat	Literatura
Koagulant/ PAC/UF	Pilot	Efluent PPOV	In-out membrana od polietarsulfona/ dead-end filtracija, trajanje ciklusa 60 minuta, fluks 30 L/(m ² h)	Chemviron PULSORB WP235 sa česticama veličine 8 μm i Chemviron PULSORB WP235 sa česticama veličine 30μm/ Kontinualno doziranje 60 minuta/ 15 mg/L i 30 mg/L	Al ₂ O ₃ /Kontinualno doziranje tokom prvih 10 minuta filtracije/ 0,5 mg Al(III)/L	Smanjenje doze koagulanta i vremena doziranja, nije narušilo performanse procesa u odnosu na Koagulant/ PAC/UF kada je koagulant doziran kontinualno 60 minuta (doza 3 mg Al(III)/L)	Schwaller i sar. (2021)

[#]Organski mikropolutanti; ^aRezultat ispostavljen kao srednja vrednost merenja sa standardnom devijacijom i urađenim brojem analiza (n) (24 h kompozitni uzorci) sprovedene između juna 2009. i oktobra 2010. godine;

Na osnovu pregleda literature u tabeli 9, može se zaključiti da su hibridni membranski procesi efikasni za uklanjanje organskih mikropolutanata iz efluenta PPOV. Proces u kom se kombinuje aktivni ugalj u prahu i ultrafiltracija se pokazao kao efikasniji u pogledu uklanjanja OMP u odnosu na proces koji kombinuje koagulaciju i ultrafiltraciju (Sheng i sar., 2016; Schwaller i sar., 2021). Međutim kada su se kombinovali koagulacija i PAC/UF proces (Schwaller i sar., 2021), uočeno je da koagulacija doprinosi efikasnosti procesa u pogledu uklanjanja OMP. Efikasnost procesa direktno zavisi od uslova pri kojima se izvodi, ali i karakteristika PAC/koagulant i njihove doze. Aktivni ugalj u prahu manjih čestica pokazao se efikasnijim u pogledu uklanjanja OMP u odnosu na aktivni ugalj u prahu krupnijih čestica, istih karakteristika. Efikasnost je u direktoj zavisnosti od doze aktivnog uglja u prahu (Schwaller i sar., 2021), kao i fizičko-hemijskih karakteristika OMP, načina doziranja procesnih materijala, kao i od početnih koncentracija supstanci.

2.4. Primena prirodnih materijala u tretmanu voda

2.4.1. Prirodni koagulanti

Poznato je da koagulacija, kada se izvodi pomoću neorganskih soli, ostavlja zaostale koncentracije metala u prečišćenoj otpadnoj vodi i veliku količinu mulja. Do danas su značajni istraživački naponi usmereni kako bi se koagulanti izolovali iz prirodnih materijala kao što su najrazličitije biljke i životinje. Oladoja (2015) je u svom revijalnom radu dao pregled različitih potencijalnih izvora prirodnih koagulanata u tretmanima vode. Neki od njih su semena različitih sorti pasulja, žira, kestena, biljka *Moringa Oleifera*, kaktusi i dr. Prirodni koagulanti nemaju negativan uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi i proizvode manju količinu biorazgradivog mulja (Folkard i Sutherland, 2002), a u zavisnosti od vrste i krajnjeg sadržaja takav mulj treba bezbedno odlagati u skladu sa lokalnim propisima ili ga dalje koristiti npr. u proizvodnji đubriva ili spaljivati. Različiti rezultati istraživanja koji se odnose na efikasnost prirodnih koagulanata za uklanjanje različitih vrsta zagađenja prikazani su u tabeli 10. Sve navedene studije su laboratorijskog tipa. Pored mutnoće vode za čije uklanjanje se najčešće testiraju (Šćiban i sar., 2010; Saharudin i Nithianandam, 2014; Prodanović, 2015; Antov i sar., 2018),

ispitani su i za uklanjanje sadržaja organske materije (merene kao hemijska potrošnja kiseonika, HPK) (Ivančev-Tumbas i sar., 2022b), uklanjanje metala (Shan i sar., 2017; Lugo i sar., 2020; Righetto i sar., 2021) i odabranih organskih mikropolutanata (Bogunović i sar. 2021; Righetto i sar., 2021; Ivančev-Tumbas i sar., 2022b). Pored niza pomenutih prednosti, primena prirodnih koagulanata ima par nedostataka koji ometaju njihovu primenu. U toku samog procesa može doći do povećanja organskog opterećenja, a usled dezinfekcije vode može doći do nastanka dezinfekcionih nusproizvoda (Šćiban i sar., 2009; Oladoja 2015). Velika većina prirodnih koagulanata se ekstrahuje iz materijala biljnog porekla, pa sezonske promene mogu uticati na uzgajanje biljaka i smanjiti njihovu dostupnost za proizvodnju koagulanata (Formicoli i sar., 2018), a s obzirom da je u pitanju prirodni materijal nije preporučljivo dugogodišnje skladištenje, jer može doći do njihovog truljenja, kao i do opadanja aktivnosti (Saleem i sar., 2019).

Tabela 10. Pregled laboratorijskih istraživanja vezanih za efikasnost prirodnih koagulanata u tretmanu vode (Adaptirano i dopunjeno iz Marjanović i sar. 2022)

Materijal iz kog je izolovan koagulant	Vodeni matriks	Rezultati	Literatura
Ceo plod žira i njegovi kotiledoni i dlaka	Sintetička mutna voda (početna mutnoća 17,5, 35 i 70 NTU)	Ceo plod žira i njegovi kotiledoni i dlaka ekstrahovani su primenom rastvora NaCl koncentracije 1 mol/L i 0,5 mol/L, pokazali su najveću koagulacionu aktivnost za uklanjanje mutnoće vode od 27% i 42%, redom, pri pH 9 i mutnoći od 35 NTU. Maksimalni potencijal za uklanjanje mutnoće bio je pri dozama od $\leq 2,5 \mu\text{g/L}$.	Antov i sar. (2018)
Hibiskus <i>Sabdariff</i> (<i>Roselle</i>)	Otpadne vode fabrike za proizvodnju rukavica i sintetički matriks	Najveća koagulaciona aktivnost za industrijske otpadne vode bila je pri pH 10 sa uklanjanjem mutnoće od 87%, a za sintetičku otpadnu vodu pri pH 4 postignuto je uklanjanje mutnoće od 93%.	Saharudin i Nithyanandam (2014)
Seme raznih sojeva pasulja	Sintetička mutna voda (početna mutnoća 35 NTU/pH 9)	Mutnoća uzoraka vode smanjena je za 5-50% korišćenjem prirodnih koagulanata dobijenih od različitih sojeva pasulja.	Šćiban i sar. (2010)

Tabela 10 (nastavak). Pregled laboratorijskih istraživanja vezanih za efikasnost prirodnih koagulanata u tretmanu vode (Adaptirano i dopunjeno iz Marjanović i sar. 2022)

Materijal za izolaciju koagulanata	Vrsta vode koja se koristi u testovima	Rezultati	Literatura
Seme pasulja	Otpadne vode zaostale nakon proizvodnje bioetanola	Uočeno je smanjenje sadržaja organske materije izražene kao HPK (do 69%).	Prodanović (2015)
Seme <i>Moringa oleifera</i>	Rečna voda i otpadna voda sa deponije	Ispitivana je efikasnost uklanjanja metala iz otpadnih voda sa deponije i rečne vode pri početnoj koncentraciji od 1-2 mg/L. Doza koagulanta 30 g/L uklonila je 98% Cu, 98% Cd, 100% Fe i 78% Pb iz otpadne vode. U slučaju rečne vode uklonjeno je preko 90% Cu i Cd, 70% Pb, i Fe >80%.	Shan i sar. (2017)
Modifikovani tanin bagrema	Industrijske otpadne vode	Modifikovani tanin bagrema (175-1625 mg/L, pH 10) je uklonio 60% bakra ($c_0=80$ mg/L), 87% hroma i 50% žive ($c_0=0,07$ mg/), 88% organske materije (merene preko hemijske potrošnje kiseonika), 86% ukupne suspendovane čvrste materije i 94% mutnoće.	Lugo i sar. (2020)
Seme <i>Moringe oleifere</i> zasebno i u kombinaciji sa polialuminijum hloridom	Otpadna voda bolnice	Prirodni koagulant izolovan iz semena <i>Moringae oleifere</i> (doza 320 mg/L) je uklonio 64 % mutnoće vode, 38 % organskih materija merenjem hemijske potrošnje kiseonika (HPK), i 16,54 % organskih materija izraženih merenjem UV ₂₅₄ , 74 % bakterije soja <i>E. coli</i> , 76% bakterije soja <i>V. cholerae</i> i 90 % bakterije soja <i>P. aeruginosa</i> iz bolničke otpadne vode. Seme <i>Moringe oleifere</i> u kombinaciji sa polialuminijum hloridom (doza 4,3 mg/L pri odnosu Al:MOP=0.54) značajno je poboljšao kvalitet tretirane vode 86,11 % kada je reč o mutnoći, 60 % organskih materija merenjem HPK, 59 % organskih materija izraženih merenjem UV ₂₅₄ , 79% bakterije soja <i>E. coli</i> , 99% bakterije soja <i>V. cholerae</i> i 100% bakterije soja <i>P. aeruginosa</i> .	Nonfodji i sar. (2020)

Tabela 10 (nastavak). Pregled laboratorijskih istraživanja vezanih za efikasnost prirodnih koagulanata u tretmanu vode (Adaptirano i dopunjeno iz Marjanović i sar. 2022)

Materijal za izolaciju koagulanata	Vrsta vode koja se koristi u testovima	Rezultati	Literatura
Proizvod na bazi tanina	Ocedne vode deponije	Uklanjanje Fe, Ti, Cr, Al, Ba i V iznosilo je 92%, 91%, 68%, 52%, 48% i 44%, respektivno (optimalna doza koagulanata od 11,1 mL/L i pH 7,3). Uklanjanje Mn, V, Ni, Sr i Si bilo je u rasponu od 4% do 33%. Početna koncentracija metala bila je u rasponu od 0,036 -24 mg/L. Uklanjanje organskih mikropolutanata bilo je u rasponu od 3%-56%. Ukupni fosfor (TP), ukupni organski ugljenik (TOC) i ukupni azot (TN) su uklonjeni 47%, 15%, odnosno 4%.	Righetto i sar. (2021)
Seme pasulja	Efluent postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode	Prirodni koagulant (37,5 µL/L) je bio efikasniji od konvencionalnog FeCl ₃ (4 mg Fe (III)/L u uklanjanju bisfenola F (47% prema 5,6%), bisfenola A (50% prema -2,7%), ibuprofena (99,9% prema 3,2%) i karbamazepin (>87% naspram -5,4%). U hibridnom procesu sa PAC, najveća efikasnost uklanjanja (≥95%) je postignuta sa dozom od 20 mg/L za sedam od ukupno osam jedinjenja. Pretpostavlja se da je tako visoka efikasnost koagulacije takođe posledica niskog kvaliteta efluenta (163 mg O ₂ /l) usled kratkotrajnog optimalnog rada PPOV.	Bogunović i sar. (2021)

U tabeli 11 prikazana su istraživanja sprovedena na laboratorijskom nivou u kojima su upoređene performanse prirodnih i komercijalnih koagulanata u pogledu uklanjanja mutnoće vode, metaloida As i organskog zagađenja. Dobijena je zadovoljavajuća efikasnost u pogledu uklanjanja mutnoće vode i organskog zagađenja. Sa aspekta uklanjanja As kombinacija prirodnog i komercijalnog koagulanata (skoro duplo manja doza komercijalnog, nego kada je primenjen zasebno) se pokazala kao efikasnije rešenje u odnosu na komercijalni koagulant. Može se zaključiti da bi prirodni materijali u budućnosti mogli da dobiju na značaju kada je u pitanju tretman voda u pogledu unapređivanja procesa dodatkom prirodnih materijala zasebno ili u kombinaciji sa drugim procesnim materijalima.

Tabela 11. Poređenja performansi prirodnih i komercijalnih koagulanata

Tip matriksa/Vrsta zagađenja koja se prati	Vrsta komercijalnog koagulanta/doza	Rezultati koji se odnose na komercijalni koagulant	Vrsta prirodnog koagulanta	Rezultati koji se odnose na prirodni koagulant	Literatura
Efluent otpadnih voda iz fabrike papira/mutnoća voda i sadržaj organske materije merene preko hemijske potrošnje kiseonika	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ / doza 300 mg/L	Mutnoća vode je uklonjena do 97%, a sadržaj organske materije do 92,7%	Seme Moringe oleifere/doza 150 mg/L	Mutnoća vode je uklonjena do 96%, a sadržaj organske materije do 97%	Boulaadjoul i sar. (2018)
Sintetički matriks/ As (III) $C_0=2$ mg/L	FeCl_3 / doza 40 mg/L	Postignuto uklanjanje As (III) od 69,25%	Celuloza i hitozan/doza 1 mg/L i 1,5 mg/L redom	As(III) je uklonjen 84,62% i 74,87% sa celulozom i hitozanom zasebno, koji su kombinovani sa 25 mg/L FeCl_3 u oba slučaja	Kumar i sar. (2019)
Površinska voda/Mutnoća vode 28,2 NTU	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ / doza 100 mg/L	Postignuto uklanjanje mutnoće vode 78,72%	Sago i hitin/doza 300 mg/L	Primena biljke Sago je efikasno uklonila mutnoću vode do 69,15% , a primena hitina 67,73%.	Saritha i sar. (2019)

2.4.2. Prirodni adsorbenti

Minerali gline se koriste kao prirodni i jeftini adsorbenti. Imaju povoljne fizičko-hemijske osobine kao što su visoka poroznost, velika specifična površina, kao i veliko površinsko naelektrisanje (Mustapha i sar., 2019). Najveću specifičnu površinu i katjonoizmenjivački kapacitet ima montmorilonit (Crini i Badot, 2010). Minerali gline i mineralne mešavine poput bentonita (glavna komponenta: montmorilonit) ili Fulerova zemlja (atapulgit i varijeteti montmorilonita) su negativno naelektrisani, što omogućava da se adsorbuju pozitivno naelektrisane vrste, npr. katjoni teških metala kao što su Cu^{2+} , Zn^{2+} ili Cd^{2+} . Gline su pogodni adsorbenti i za uklanjanje organskih boja tokom tretmana otpadne vode iz tekstilne industrije (Worch, 2012). U interakcijama sa organskim polutantima, minerali gline se ponašaju kao elektron-donori ili elektron-akceptori i učestvuju u reakcijama jonske izmene (Mana i sar., 2017).

Glavna prednost minerala gline u odnosu na druge adsorbente je što nisu toksični, ekonomski su isplativi i dostupni su u životnoj sredini. Potencijalna ponovna upotreba iskorišćenih sorbenata zavisi od vrste i sadržaja zagađujućih materija koje se uklanjaju i njihove sposobnosti da se desorbuju sa materijala. Shodno tome, evidentna je potreba za istraživanjem u oblasti regeneracije i ponovne upotrebe različitih materijala koji se primenjuju u tretmanima otpadnih voda (Hossain i sar., 2020). Kaolinit je primer netoksičnog, ekonomski isplativog prirodnog procesnog materijala koji može da se koristi za smanjenje sadržaja metala (hrom, kadmijum, cink), hlorida, organskih materija, sulfata, alkaliteta u otpadnim vodama industrije za preradu kože (Mustapha i sar., 2019).

Različiti rezultati istraživanja koji se odnose na efikasnost prirodnih adsorbenata za uklanjanje različitih vrsta zagađujućih materija prikazani su u tabeli 12.

Tabela 12. Pregled laboratorijskih istraživanja koja se odnose na materijale niske cene (eng. low-cost) koji se primenjuju kao adsorbenti u tretmanu vode (Adaptirano iz Marjanović i sar. 2022)

Adsorbent	Vrsta vode koja se koristi u testovima	Rezultati	Literatura
Kaolinit	Dejonizovana voda	Ispitana je adsorpcija Cu (II) jona ($C_0 = 40$ mg/L) dozom kaolinita od 2 g/L u opsegu pH 2,0–6,0. Pri pH 2,0 postignuta je efikasnost uklanjanja 38%, dok je pri pH 6,0 bila do 75%.	Wang i sar. (2006)
Kaolinit i njegove tri modifikacije	Dvostruko destilovana voda	Kaolinit, kaolinit aktiviran kiselinom, ZrO-kaolinit i TBA-kaolinit (doza sorbenta 2 g/L; Cr (VI) $C_0 = 50$ mg/L, pH 4,6, vreme kontakta 240 min) zadržani su 24,3%, 31,9%, 22,2% i 21,5% Cr(VI), redom.	Bhattacharyya i Gupta (2006)
Kaolinit	Destilovana voda	Doza kaolinita od 5 g/L pri pH 7 postigla je efikasnost uklanjanja Cu (II) od 7% ($c_0 = 100$ mg/L).	Myasnikov i sar. (2016)
Crvena glina	Ocedne vode sa deponije čvrstog otpada	Crvena glina (doza od 100 g/L) praćena koagulacijom (100 mg/L) postigla je efikasnost uklanjanja Cu, Pb i Fe od 96-99% ($c_0 = 5-50$ mg/L)	Tiruneh i sar. (2018)

Na osnovu pregleda literature predstavljenog u tabelama 10, 11 i 12, može se zaključiti da je većina studija vezanih za uklanjanje metala prirodnim koagulantima i adsorbentima dizajnirana pri visokim početnim koncentracijama metala (do 100 mg/L) i relativno visokim dozama koagulanata/adsorbenata (do 100 g/L). Aktivnost prirodnih koagulanata i efikasnost jeftinih sorbenata za niže koncentracije metala i As koji se mogu naći u realnim komunalnim otpadnim vodama nisu dovoljno istraženi (tabela 6). Takođe, nije ni poznato kako kombinacija ovih materijala funkcioniše zajedno u potencijalnom tercijarnom tretmanu za konačno poliranje komunalnih otpadnih voda.

2.5. Sorpciona kinetika

Sorpcioni procesi se dešavaju u četiri faze (Worch, 2012):

- Transport adsorbata iz tečne faze na granični sloj oko čestice adsorbenta,
- Transport kroz granični sloj na spoljašnjoj površini adsorbenta, koja se naziva difuzija kroz film,
- Transport u unutrašnjost čestice adsorbenta difuzijom kroz rastvarač u porama i/ili difuzijom u adsorbovanom stanju duž unutrašnjih površina. Sam transport mase u unutrašnjost adsorbenta se naziva unutar-čestična difuzija. Ukoliko se ona odvija kroz tečnost u porama onda je definisana kao difuzija kroz pore, a ukoliko se taj proces dešava zahvaljujući unutrašnjim površinama u adsorbentu, onda se naziva površinska difuzija.
- Interakcija između molekula adsorbata i adsorpcionih mesta na adsorbentu.

Pretpostavka je da se prvi i četvrti korak odvijaju veoma brzo, te je ukupna brzina adsorpcionog procesa određena difuzijom kroz film i/ili unutar-čestičnom difuzijom. Budući da se ova dva procesa odvijaju istovremeno, sporiji proces određuje ukupnu brzinu adsorpcije. Njihove pojedinačne doprinose je teško odrediti. Osnovnu razliku između difuzije kroz film i unutar-čestične difuzije predstavlja zavisnost od hidrodinamičkih uslova tj. brzine mešanja u šaržnim eksperimentima ili protoka u kontinualnim adsorberima (Worch, 2012).

Difuzija kroz film

Difuzija kroz film predstavlja transport molekula adsorbata iz tečne faze, kroz granični sloj, na spoljašnju površinu čestice adsorbenta. Razlika između koncentracije u tečnoj fazi (c) i koncentracije na spoljašnjoj površini adsorbenta (c_s) deluje kao pokretačka sila prenosa mase kroz granični sloj. Difuzija kroz film se opisuje Fikovim zakonom (Worch, 2012) i ona uglavnom utiče samo na početak adsorpcionog procesa.

Difuzija kroz film može da se opiše koeficijentom transfera mase kroz film (k_f). Na samom početku procesa adsorpcije, koncentracija na spoljašnjoj površini adsorbenta (c_s) je toliko mala da može da se zanemari. Pri uslovima

da je $c_t=c_0$, gde je c_0 početna koncentracija i pri uslovu $c_s=0$ za $t=0$ važi jednačina (1):

$$\ln \frac{c}{c_0} = -\frac{m_A}{V_L} k_f a_m t \quad (1)$$

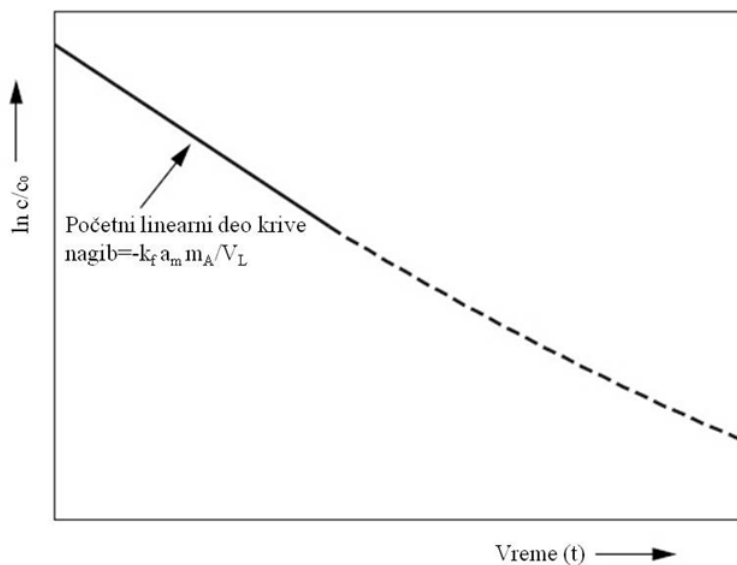
Gde su:

- m_A (g) masa adsorbenta u reaktoru,

- V_L (m^3) ukupna zapremina reaktora,

- a_m (m^2/g) ukupna površina mase adsorbenta dostupna u reaktoru.

Koeficijent transfera mase kroz film (k_f), je moguće odrediti iz kratkotrajnog početnog linearnog dela grafika zavisnosti $\ln(c/c_0)$ od vremena t (slika 1).



Slika 1. Grafičko određivanje koeficijenta transfera mase kroz film, k_f (preuređeno iz Worch, 2012)

Unutar-čestični transport

Prenos mase unutar čestice adsorbenta se dešava kao posledica difuzije molekula kroz tečnošću ispunjene pore i/ili difuzijom adsorbovanih molekula po površini zidova pora (Worch, 2012).

Površinska difuzija

U slučaju površinske difuzije, pokretačku silu predstavlja gradijent na čvrstoj fazi. U modelu površinske difuzije smatra se da je površina adsorbenta homogena, pa se zbog toga ovaj model naziva modelom difuzije na homogenoj površini. Treba razlikovati dva slučaja, kada se prethodna difuzija kroz film mora uzeti u obzir i kada je ona brža od površinske difuzije i može da se zanemari (Worch, 2012).

Difuzija kroz pore

Umesto ili uz površinsku difuziju, transport adsorbata unutar čestice adsorbenta se takođe može odvijati u tečnosti kojom su ispunjene pore. Ova difuzija je složenija. Kod difuzije kroz pore adsorpciona ravnoteža se uspostavlja u svakoj tački pornog sistema, pa se pretpostavlja da dolazi do lokalne ravnoteže između koncentracije u pornoj vodi i koncentracije na čvrstoj površini. Kada se površinska difuzija i difuzija kroz pore odvijaju paralelno, ukupna brzina je zbir brzina prenosa mase pomoću ova dva tipa difuzije (Worch, 2012).

Primenom KIN modela (verzija 3,0; Worch, 2005) mogu se na pojednostavljen način proceniti unutarčestični zapreminski koeficijenti prenosa mase k_{sav} (1/s), koji se dobijaju optičkim modelovanjem eksperimentalno određenih vrednosti za dati adsorbat/adsorbent sistem. U osnovi programa je pojednostavljen model površinske difuzije i koristi se kada je dominantan proces transfera mase unutarčestična difuzija, a ne difuzija u filmu. Za dobijanje kinetičkih krivih, neophodni su sledeći eksperimentalni podaci: početna koncentracija OMP, ravnotežni parametri Freundlich-ov koeficijent (K_F (mg/g)/(mg/L)ⁿ) i Freundlich-ov eksponent (n) koji se računaju na osnovu Freundlich-ov modela izoterme (jednačina 4) kao

i masa adsorbenta i zapremina rastvora. Za opis prenosa mase unutarčestičnom difuzijom koristi se jednačina 2 (model KIN, verzija 3.0, Worch, 2005):

$$\frac{dq}{dt} = k_s a_v (q_s - q) \quad (2)$$

gde je:

- $k_s a_v$ zapreminski koeficijent prenosa mase (1/s) za unutarčestičnu difuziju koji je proizvod koeficijenta prenosa mase po površini čestice k_s (m/s) i površine dostupne za prenos mase po jedinici zapremine a_v (m²/m³),
- q_s ravnotežno opterećenje na spoljašnjoj površini čestice,
- q srednje opterećenje na spoljašnjoj površini čestica.

Pokretačka sila unutarčestične difuzije je linearni gradijent ravnotežnog opterećenja na spoljašnjoj površini čestice, (q_s), i srednjeg opterećenja čestice, (q) (Rahman i Worch, 2005).

2.6. Sorpciona ravnoteža

Postoji nekoliko modela sorpcione ravnoteže. Sorpciona ravnoteža se uvek predstavlja sorpcionim izotermama koje predstavljaju zavisnost količine sorbata po jedinici mase sorbenta (q_e) i ravnotežne koncentracije sorbata u rastvoru (C_e), jednačina 3:

$$q_e = f(C_e) \quad T = \text{const.} \quad (3)$$

Sorpciona ravnoteža u tretmanu voda se najčešće opisuje Freundlich-ovom jednačinom 4:

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (4)$$

gde su:

- q_e – masa jedinjenja sorbovana po jedinici mase sorbenta (mg/g),
- C_e – ravnotežna koncentracija jedinjenja u vodi (mg/L),
- K_F – Freundlich-ov koeficijent ((mg/g)/(mg/L)ⁿ),
- n – Freundlich-ov eksponent.

Kada je $n=1$, izoterma je linearna i slobodna energija adsorpcije je jednaka za sve koncentracije. Kada je $n<1$ sa porastom ravnotežne koncentracije adsorbata slobodna energija adsorpcije opada i dobijaju se relativno visoke koncentracije adsorbata na adsorbentu pri niskim ravnotežnim koncentracijama. Tada za izotermu kažemo da je favorizovana. Kada je $n>1$, izoterma nije favorizovana (Worch, 2012).

2.7. Uticaj rastvorene organske materije na uklanjanje organskih mikropolutanata iz efluenta PPOV

Na osnovu veličine čestica, organske materije efluenta dele se na:

- 1) Rastvorene organske materije efluenta, dEfOM (*eng. Dissolved effluent organic matter*) ($<0,45 \mu\text{m}$),
- 2) Koloidne ili čestične organske materije efluenta, pEfOM (*eng. Particulate effluent organic matter*) ($>0,45 \mu\text{m}$).

Rastvorene organske materije efluenta se pretežno sastoje iz (Michael-Kordatou i sar., 2015):

1. Prirodne organske materije (POM),
2. Rastvorenih produkata mikrobiološke aktivnosti,
3. Rastvorenih supstanci (poput endokrinih disruptora-EDC (*eng. Endocrine-Disrupting Chemicals*), sredstava za ličnu higijenu-PPCP (*eng. Pharmaceuticals and Personal Care Products*)).

Prirodne organske materije sadrže huminske supstance (huminsku kiselinu, fulvinsku kiselinu i humin) i nehuminske supstance uključujući proteine, polisaharide i ostale komponente biološkog porekla. Huminske supstance se razlikuju na osnovu rastvorljivosti u vodi. Huminska kiselina nije rastvorljiva pri nižim vrednostima pH ($\text{pH}<2$), ali sa povećanjem pH njena rastvorljivost raste. Fulvinska kiselina je rastvorljiva pri svim pH vrednostima. Za razliku od huminske i fulvinske kiseline, humin, nije rastvorljiv u vodi (Uyguner i sar., 2006; Michael-Kordatou i sar., 2015).

Postoji veliki broj metoda koje se koriste za karakterizaciju rastvorene organske materije (DOC) nakon izolacije iz vode. Metoda koja se može koristiti za karakterizaciju DOC nakon njegovog izolovanja iz vode je tečna hromatografija sa detektorom za organski ugljenik i organski azot (LC-OCD-OND, *eng. liquid chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection*). Metoda daje informaciju o sadržaju šest nativnih DOC

frakcija koje se razlikuju po veličini molekula i njihovim karakteristikama, a to su biopolimeri (polisaharidi, amino šećeri, polipeptidi, proteini), huminske supstance, gradivni blokovi (produkti razgradnje HA koji ne mogu biti uklonjeni procesom koagulacije), kiseline manjih molekulskih masa, neutralne supstance manjih molekulskih masa i hidrofobni organski ugljenik (Huber i sar., 2011). LC-OCD-OND analiza jednog primera efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode pokazala je da se DOC sastoji od 6,90% hidrofobne frakcije, a 93,7% hidrofilne frakcije. Hidrofilna frakcija se sastoji od huminskih supstanci (43,4%), biopolimera (11,1%), gradivnih blokova (19,4%) i neutralnih supstanci (20,8%) (Huber i sar., 2011).

Rastvoreni organski ugljenik utiče na smanjenje efikasnosti uklanjanje metala, pesticida i PCB (Katsoyannis i Samara 2007) iz komunalne otpadne vode. Guillosoy i sar. (2020a) su u svojoj studiji potvrdili da DOC utiče na uklanjanje mikropolutanata u unapređenom tretmanu otpadnih voda. Oni su ispitivali uklanjanje 28 OMP prisutnih u efluentu postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda primenom ozonizacije, adsorpcije na aktivnom uglju i kombinacije ova dva procesa. Performanse procesa ozonizacije su se smanjile u prisustvu rastvorenog organskog ugljenika, dok se prilikom kombinacije ozonizacije i adsorpcije uklanjanje OMP nije promenilo pri niskim specifičnim dozama ozona, ali se povećalo pri višim specifičnim dozama ozona. U studijama vezanim za čiste, površinske i podzemne vode je dokazano da DOC utiče na efikasnost adsorpcije OMP (Li i sar., 2003a; Westerhoff i sar., 2005; Matsui i sar., 2012). Neke studije su koristile različite surrogate molekula DOC poput metilen plavog (Pelekani i Snoeyink, 2000), kongo crveno (Pelekani i Snoeyink, 2001) i metil oranž (Dittmar i sar., 2018). U tabeli 13 prikazani su rezultati koji se odnose na mehanizme kompeticije rastvorene organske materije i organskih mikropolutanata. Dva glavna mehanizma uticaja DOC na adsorpciju OMP povezana su sa blokiranjem pora adsorbenta velikim molekulima DOC i direktnim vezivanjem DOC malih molekulskih masa za adsorpciona mesta (Li i sar., 2002.). Najčešće se prvo adsorbuju frakcije DOC male molekulske mase koje imaju najjači uticaj na adsorpciju organskih polutanata zbog toga što su sličnih dimenzija. Na osnovu pregleda literature može se zaključiti da je većina studija koje se bave uticajem DOC na adsorpciju mikropolutanata vezana za pesticide, a da je vrlo malo studija vezano za lekove.

Tabela 13. Pregled literature koji se odnosi na mehanizme kompeticije surogata organske materije i organskih mikropolutanata

Matriks	Polutant	Ugalj/doza	Rezultati	Literatura
Dve površinske i jedna podzemna voda/DOC 2,77 mg/L-4,4 mg/L	Atrazin/ 5-10 μ /L	PAC A (Calgon Carbon Corp.) i PAC B (NORIT)/2-20 mg/L u zavisnosti od vrste PAC i tipa matriksa	DOC može značajno da utiče na kinetiku OMP mehanizmom blokiranja pora. Koeficijent površinske difuzije za atrazin se smanjio za dva reda veličine, pri čemu se pokazalo da su za blokiranje pora najverovatnije odgovorne organske materije molekulske mase između 200 i 700 Da.	Li i sar. (2003a)
Površinska-jezerska i rečna voda/ DOC=1,5 mg/L	2-metilizoborneol $C_0=0,1$ ng/L	Super fini aktivni ugalj u prahu/8 mg/L	Zaključeno je da je kapacitet uglja za adsorpciju 2-metilizoborneola značajno opao 60-90% u vodi koja sadrži organsku materiju pri niskoj početnoj koncentraciji OMP.	Matsui i sar., (2012)
Efluent PPOV DOC 8,7-12,8 mg/L i	Karbamazepin/ $c_0=1,1-1,8$ μ g/L	Pet vrsta PAC/ 5-25 mg/L	Osim za jedan PAC, postignuta efikasnost uklanjanja karbamazepina bila je veoma slična u efluentu PPOV i test rastvoru sa dodatkom metil oranža. Uklanjanje karbamazepina značajno opada sa povećanjem koncentracije surogata DOC (metl orandž) za oba kontaktna vremena.	Dittman i sar. (2018)
Destilovana voda sa dodatkom metil oranža kao surogat 0-20 mg/L	Karbamazepin/ $c_0=10$ μ /L	PAC 10 mg/L/vreme kontakta 30 min i 48h		

Karakteristike organskih mikropolutanata mogu da utiču na to u kojoj meri će DOC imati efekat na njihovu adsorpciju (Wang i sar., 2021). Sa druge strane nezasićeni DOC (benzenov prsten, dvostruka/trostruka veza) poboljšava kompeticiju DOC sa OMP, pa čak i u slučaju manje hidrofobnog (polifenoli) ili manje adsorbabilnog DOC (nezasićene alifatične strukture), što implicira važnost π - π interakcije u adsorpcionoj kompeticiji (Wang i sar., 2021). Takođe, da OMP mogu da stupe i u interakciju sa DOC putem π - π interakcije ili kompleksiranjem izvestili su i drugi autori (Guillossou i sar., 2020b; Shimabuku i sar., 2017; Zhang i sar., 2020a). Guillossou i sar. (2020b) su u svom istraživanju koje je sprovedeno u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode zaključili da je prisustvo DOC-a imalo negativan uticaj na uklanjanje svih ispitivanih 12 OMP nakon 30 minuta adsorpcije. Međutim, nakon 72 h adsorpcije dobijena je slična efikasnost uklanjanja za 6 OMP, kao u ultračistoj vodi. Kompeticija OMP i DOC je samo usporila adsorpciju, nije je sprečila. Zaključeno je da je veliki uticaj imalo naelektrisanje OMP. Adsorpcija negativno naelektrisanih jedinjenja je smanjena u efluentu postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda zbog odbojne elektrostatičke interakcije sa adsorbovanim DOC i površinom PAC. S druge strane, uklanjanje pozitivno naelektrisanih jedinjenja je poboljšano, što sugeriše da su OMP i DOC intereagovali npr. građenjem kompleksa OMP-DOC (Guillossou i sar., 2020b).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Plan istraživanja

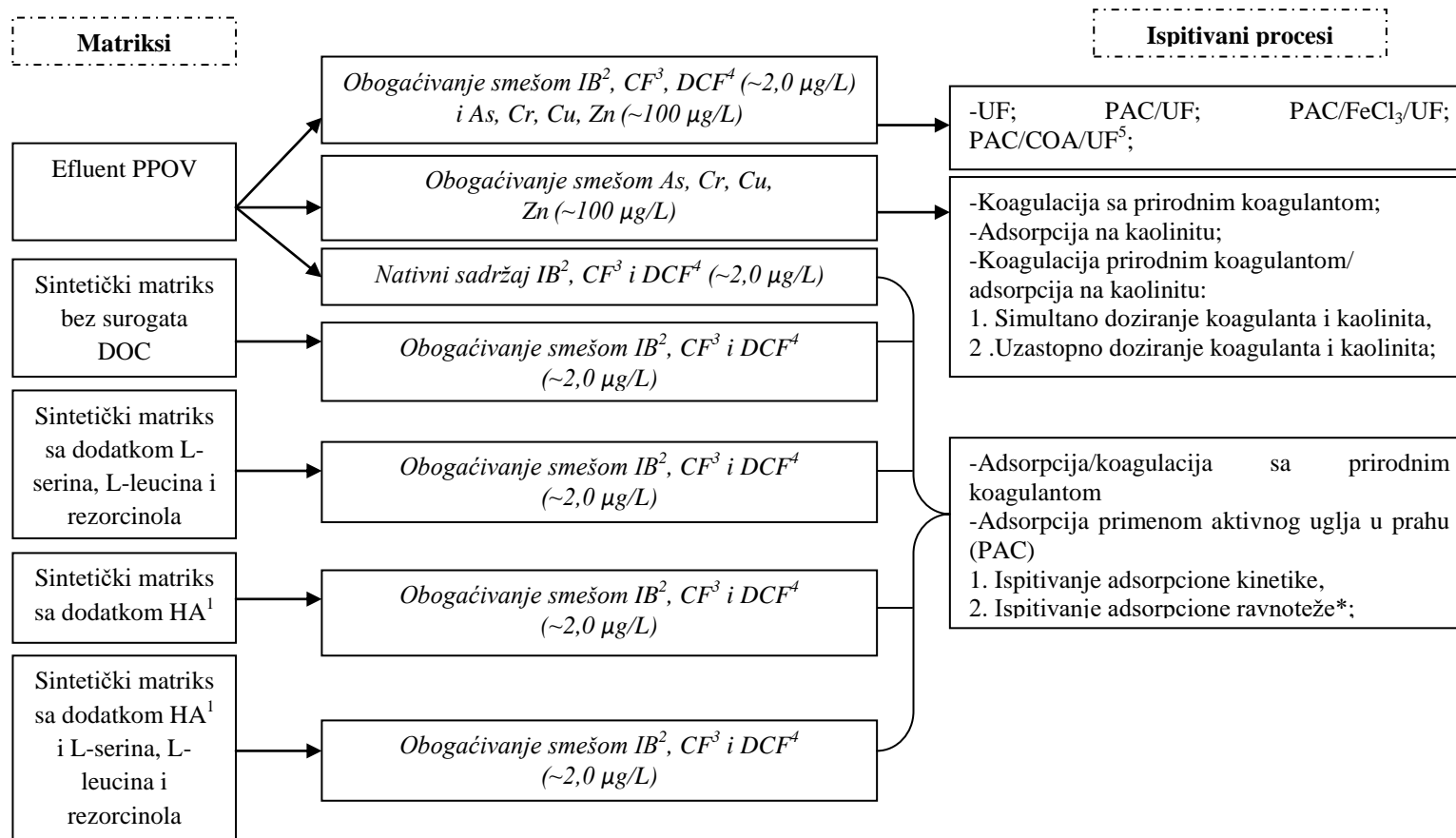
Istraživanje je izvedeno u tri faze i obuhvatilo je:

1. Ispitivanje efikasnosti neoksidativnih inovativnih hibridnih membranskih procesa za uklanjanje ibuprofena, kofeina, diklofenaka iz realnog efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode. Istovremeno je ispitan i efekat ovih procesa na sadržaj arsena i odabranih metala (Cr, Cu, Zn) pri odabranim koncentracionim nivoima (oko 100 µg/L za As i metale, a za organske mikropolutante oko 2 µg/L). Ispitani su hibridni procesi:

- Adsorpcija/ultrafiltracija (PAC/UF),
- Adsorpcija/koagulacija/ultrafiltracija primenom gvožđe(III)-hlorida (PAC/FeCl₃/UF) i prirodnog koagulant koji je izolovan iz semena pasulja sorte Gradištanac (*lat. Phaseolus vulgaris*) (PAC/COA/UF).

2. Ispitivanje efikasnosti neoksidativnih inovativnih hibridnih procesa adsorpcije i koagulacije sa prirodnim „zelenim“ materijalima za uklanjanje arsena i odabranih metala (Cr, Cu, Zn) iz realnog efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode. U tu svrhu primenjen je proces adsorpcije sa kaolinitom, proces koagulacije sa prirodnim koagulantom izolovanim iz semena pasulja sorte Gradištanac (*lat. Phaseolus vulgaris*) i kombinacija ova dva procesa (uz simultano i uzastopno doziranje adsorbenta i koagulant).

3. Ispitivanje uticaja surogata rastvorene organske materije i fizičko-hemijskih karakteristika ibuprofena, kofeina i diklofenaka na efikasnost njihovog uklanjanja u prisustvu i bez prisustva koagulant. Eksperimenti su urađeni u sintetičkom matriksu sa i bez surogata organske materije i u realnom efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode. Osnovna struktura eksperimentalnog rada predstavljena je na slici 2, a u daljem tekstu pojedinačni eksperimenti su detaljnije objašnjeni.



Slika 2. Šematski prikaz eksperimentalnog rada

Napomena: *Eksperimenti urađeni samo u sintetičkom matriksu bez dodatka surogata organske materije i u sintetičkom matriksu sa dodatkom huminske kiseline;¹Huminska kiselina; ²Ibuprofen; ³Kofein; ⁴Diklofenak; ⁵Proces u kom je primenjen prirodni koagulant;

3.2. Vodeni matriksi

U istraživanjima su korišćeni sledeći vodeni matriksi:

- Efluent postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode, JKP „Vodokanal“, Sombor. Postrojenje je konvencionalno i sadrži primarni i sekundarni tretman (aktivni mulj). Uzorkovanje je rađeno tri puta, u periodu od 2019-2021. godine. Svaki put su uzeti trenutni uzorci, nakon čega su odmah transportovani do laboratorije, homogenizovani i korišćeni u eksperimentima. Vrednosti fizičko-hemijskih parametara kvaliteta efluenta prikazane su u tabeli 14.
- Sintetički matriks je pripremljen u laboratorijskoj vodi, dobijenoj uređajem *Labconco WaterPro PS Polishing Systems* čija tehnologija se zasniva na dejonizaciji, adsorpciji na aktivnom uglju i reverznoj osmozi (provodljivost laboratorijske vode 16 μS), dodatkom soli u skladu sa DIN EN 12 902:2004 (DIN, 2005), sa i bez dodatka surogata rastvorene organske materije. Za pripremu sintetičkog matriksa napravljeni su pojedinačni osnovni rastvori soli NaHCO_3 koncentracije 0,02 mol/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ koncentracije 0,03 mol/L i $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ koncentracije 0,02 mol/L. Sintetički matriks koji je korišćen u eksperimentima je dalje pripremljen tako što je u odmerni sud od 1 L dodato po 10 ml gore pomenutih rastvora svake soli pojedinačno, odmerni sud je dopunjen laboratorijskom vodom i rastvor je homogenizovan. Izmeren pH tako pripremljene sintetičke vode je iznosio 7,5. Kao surogati rastvorene organske materije malih molekulskih masa korišćeni su u smeši L-serin, leucin i rezorcinol, dok je za simulaciju velikih molekulskih masa rastvorenog organskog ugljenika korišćena komercijalno dostupna huminska kiselina (HA). Koncentracija rastvorenog organskog ugljenika u sintetičkim matriksima je određena primenom TOC analizatora (liquiTOCII, Elementar, Germany) i iznosila je od 2,5-3,5 mg/L, što je skladu sa literaturom Huber i sar. (2011) koji su u efluentu nakon sekundarnog prečišćavanja otpadne vode izmerili DOC 3 mg/L.

Rastvori L-serina, L-leucina i rezorcinola pripremljeni su tako što je pojedinačno odmereno 20 mg supstanci u odmerne sudove zapremine 50 ml i rastvoreno u laboratorijski čistoj vodi. Na taj način dobijeni su osnovni rastvori koncentracija 400 mg/L koji su u daljem radu korišćeni u različitim zapreminama za obogaćivanje sintetičkog matriksa surogatom DOC (Ivančev-Tumbas i sar., 2019), kako bi se dobile ukupne koncentracije DOC oko 3 mg C/L.

Rastvor huminske kiseline (HA) je pripremljen odmeravanjem 0,3 g HA i rastvaranjem u 250 ml laboratorijski čiste vode i podešavanjem pH 10 dodatkom rastvora NaOH ($0,1 \text{ mol/dm}^3$). Rastvor je zatim mešan na magnetnoj mešalici u trajanju od 24 h brzinom 300 o/min. Nakon mešanja, profiltriran je prvo kroz filter papir od staklenih vlakana ($0,6 \text{ }\mu\text{m}$, MACHEREY-NAGEL, Nemačka), a zatim kroz celulozno-nitratni filter papir ($0,45 \text{ }\mu\text{m}$, Sartorius, US) kako bi se uklonila nerastvorena HA (Watson i sar., 2016). Takav rastvor je dalje korišćen za obogaćivanje matriksa surogatom organskih materija velike molekulske mase, nakon što je u njemu određena početna koncentracija organske materije. Neposredno pre svakog eksperimenta pripreman je svež rastvor HA.

Tabela 14. Fizičko-hemijski parametri kvaliteta efluenta postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda

Parametar	Jedinica	Izmerena vrednost			Granične vrednosti emisije (GVE)
		06.03.2019.	03.02.2021.	20.12.2021.	
Datum uzorkovanja	-	06.03.2019.	03.02.2021.	20.12.2021.	-
Ekperiment u kom je primenjen efluent	-	Hibridni procesi sa prirodnim koagulantom i kaolinitom	Hibridni membranski procesi	Hibridni procesi sa aktivnim ugljem u prahu i prirodnim koagulantom	-
pH	-	7,80**	8,20**	7,00*	Nije propisano Uredbom [#]
HPK ^a	mg O ₂ /L	-	38,3**	51,1*	125
Ukupni azot	mg N/L	3,38**	14,3*	33,7*	10,0
Ukupni fosfor	mg P/L	1,60**	1,91**	5,41*	1,00
Arsen	µg/L	<2,60-5,50**	13,0**	-	Nije propisano Uredbom [#]
Hrom	µg/L	3,60-15**	30,0**	-	Nije propisano Uredbom [#]
Bakar	µg/L	3.30-15,40**	3,30**	-	Nije propisano Uredbom [#]
Cink	µg/L	<23,0-32,0**	24,0**	-	Nije propisano Uredbom [#]
Ibuprofen	µg/L	-	0,02**	2,56**	Nije propisano Uredbom [#]
Kofein	µg/L	-	0,06**	2,48**	Nije propisano Uredbom [#]
Diklofenak	µg/L	-	1,02**	1,39**	Nije propisano Uredbom [#]

[†]Nije urađeno merenje,

^a Hemijska potrošnja kiseonika,

* Analize urađene u laboratoriji JKP „Vodokanal“, Sombor,

** Analize urađene na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu,

[#]Službeni glasnik Republike Srbije br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016 Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vodi i rokovima za njihovo dostizanje.

3.3. Metodologija eksperimentalnog rada

3.3.1. Hibridni membranski procesi

Za ispitivanje efikasnosti hibridnih membranskih procesa za uklanjanje ibuprofena, kofeina, diklofenaka i odabranih neorganskih mikropolutanata (hroma, bakra, cinka i arsena) korišćeno je laboratorijsko pilot postrojenje kapaciteta 30 L/h opremljeno modulom tipa dizzer[®] Lab Multibore[®] 1.5, inge GmbH. Površina membrane je 0,2 m². Za eksperimente je korišćen trenutni uzorak efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode uzorkovan u JKP „Vodokanal“, Sombor. Testirani su:

- Hibridni proces adsorpcija/ultrafiltracija (PAC/UF),
- Hibridni proces adsorpcija/koagulacija/ultrafiltracija primenom koagulant gvožđe(III)-hlorida (PAC/FeCl₃/UF) i prirodnog koagulant koji je izolovan iz semena pasulja sorte Gradištanac (*lat. Phaseolus vulgaris*) (PAC/COA/UF).

Pre testiranja hibridnih membranskih procesa, izvedena je ultrafiltracija (UF) kako bi se procenila sorpcija odabranih organskih/neorganskih supstanci na površini membrane.

Svi eksperimenti su rađeni pri fluksu od 80 L/m²h. Filtracioni ciklus je trajao 30 minuta. Radilo se *in-line* jednokratno doziranje uglja (vreme adsorpcije 12 sekundi, doza uglja 5,0-5,4 mg/L) i kontinualno doziranje FeCl₃ (vreme koagulacije/flokulacije 7 sekundi, doza FeCl₃ 4,2 mg Fe (III)/L ili prirodnog koagulanata (vreme koagulacije/flokulacije 7 sekundi, doza 33 µl/L). Tri ciklusa membranske filtracije su urađena za svaki primenjeni proces. Detaljni uslovi eksperimenata prikazani su u Prilogu I. Za svaki filtracioni ciklus, uzet je kompozitni uzorak permeata za analizu. Nakon svakog ciklusa rađeno je protivstrujno pranje permeatom tokom 30 s (*eng. backwash*). Nakon svakog procesa urađena je dezinfekcija pomoću NaOCl (koncentracija aktivnog hlora <50 mg/L) i hemijsko pranje modula rastvorom baze NaOH (koncentracije 1 mol/L), a zatim rastvorom 0,5 mol/L sumporne kiseline. Modul koji je korišćen u eksperimentima nije bio potpuno nov, nego je ranije upotrebljen u seriji eksperimenata u kojima je korišćena dehlorisana česmenska voda i efluent PPOV, te je kao takav verovatno sadržao depozite materijala. Međutim, izmerene vrednosti TMP nisu premašile preporučenu graničnu vrednost proizvođača (1,5 bar). Između perioda u kojima su rađeni

eksperimenti, modul je čuvan u skladu sa uputstvima proizvođača (konzervisanje 0,75% rastvorom natrijum bisulfita).

Pre početka eksperimenata određena je koncentracija ibuprofena, kofeina i diklofenaka u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode. Efluent je nakon toga obogaćen izuzetno malom zapreminom metanolnog rastvora supstanci (360 μ L rastvora koncentracije 1000 μ g/mL dodato je u 180 L vode), tako da je dodatak iznosio oko 2 μ g/L, te su u daljoj obradi podataka za račun efikasnosti procesa korišćene nominalne koncentracije: 2,20 μ g/L za ibuprofen, 2,18 μ g/L za kofein i 3,08 μ g/L za diklofenak. Sličnu proceduru obogaćivanja vode organskim mikropolutantima su koristili i Yoon i sar. (2006) i Zhang i sar. (2020b) za ispitivanje ponašanja teže rastvorljivih supstanci prilikom membranske filtracije. Za određivanje koncentracije OMP pomoću GC/MS u efluentu pre obogaćivanja i nakon primenjenih procesa korišćena je metoda standardnog dodatka. Standardni dodatak u uzorak vode je iznosio 0,5 μ g/L.

Za ispitivanje efikasnosti uklanjanja neorganskih mikropolutanata efluent je obogaćen sa po 100 μ g/L arsena As(V) i svakog metala. Za određivanja metala korišćena je uobičajna metoda kalibracije sa eksternim standardima.

Tokom eksperimenata, pored ispitivanja efikasnosti uklanjanja organskih i neorganskih mikropolutanata, praćeno je uklanjanje nutrijenata (sadržaj organske materije izražen kao hemijska potrošnja kiseonika (HPK), sadržaj ukupnog fosfora i ukupnog azota po Kjeldalu).

Tokom svih eksperimenata automatski su praćeni vreme (h), pritisak ulaznog toka (bar), temperatura ulaznog toka ($^{\circ}$ C), pritisak permeata (bar), protok ulaznog toka (l/min), protok permeata (l/min) i fluks (l/h/m²).

Transmembranski pritisak (TMP) izračunat je na osnovu jednačine 5:

$$\text{TMP} = P_{\text{feed}} - P_{\text{permeat}} \quad (5)$$

Gde su:

P_{feed} - pritisak ulaznog toka, bar,

P_{permeat} - pritisak permeata, bar.

3.3.2. Hibridni procesi u kojima se koristi prirodni koagulant i kaolinit

Za ispitivanje koagulacione aktivnosti prirodnog koagulanta zasebno i u kombinaciji sa kaolinitom za uklanjanje jona arsena (As), hroma (Cr), bakra (Cu) i cinka (Zn) u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode, korišćena je JAR aparatura *FC6S VELP scientific*. Efluent je obogaćen sa po 100 µg/L arsena As(V) i svakog metala. Istraživanje je u celosti objavljeno i za potrebe pisanja doktorske teze adaptirano iz rada Marjanović i sar. (2022)^{††}.

Ispitivanje koagulacione aktivnosti

Koagulacioni test je urađen upotrebom 500 mL efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode koji je zakišljen pomoću cHCl da bi se postigla pH vrednost 6,00. U tako pripremljen efluent dodat je vodeni rastvor arsena As(V) i svakog od metala koncentracije 1000 µg/mL da bi se postigao dodatak od 100 µg/L. Zatim je doziran prirodni koagulant izolovan iz semena pasulja (37,5 µL/L). Uzorci su mešani brzinom 200 o/min tokom 1 minuta, a zatim brzinom 60 o/min tokom 30 minuta. Posle 1h taloženja, supernatant je dekantovan i analiziran na sadržaj As i metala primenom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS). Doza koagulanta odabrana je na osnovu ranije izvedenih eksperimenata (objašnjeno u poglavlju 3.4., strana 62).

Adsorpcija na kaolinitu

Pre adsorpcionog testa, kaolinit je samleven i prosejan do frakcije <0,315 mm i upotrebljen za pripremu suspenzije (1 g/L). Nakon pripreme, suspenzija je mešana 1 h da bi se postigla ujednačena disperzija čestica kaolinita, a zatim je ostavljena da odstoji 24h u frižideru za potpunu hidrataciju čestica. Pre upotrebe suspenzija je uvek homogenizovana.

Adsorpcioni testovi su izvedeni na pH 6,00 (za podešavanje pH korišćena je cHCl), pri koncentraciji kaolinita od 100 mg/L. Uzorci su mešani brzinom

^{††}Preuzeto i adaptirano uz dozvolu Springer Nature;

200 o/min tokom 1 minuta, a zatim na 60 o/min tokom 125 minuta. Posle 1h sedimentacije, supernatant je dekantovan i analiziran na sadržaj As i metala.

Hibridni proces (adsorpcija na kaolinitu/koagulacija na prirodnom koagulantu)

Testovi su izvedeni na dva načina, sa različitim redosledom doziranja koagulanta i adsorbenta:

A-simultano doziranje koagulanta (37,5 $\mu\text{L/L}$) i kaolinita (100 mg/L) u uzorke (500 mL, pH 6,0), kako bi se ispitaio uticaj međusobne interakcije između kaolinita i koagulanta za uklanjanje metala i As. Brzo mešanje (200 o/min) je izvedeno tokom 1 minuta, a zatim sporo mešanje (60 o/min) tokom 130 minuta. Posle 1 h sedimentacije, supernatant je dekantovan i analiziran na sadržaj metala i As.

B-uzastopno doziranje prvo koagulanta (37,5 $\mu\text{L/L}$), a potom kaolinita (100 mg/L) u uzorke otpadne vode (500 mL, pH 6,0). Koagulant je dodat i mešan brzinom 200 o/min tokom 1 minuta, a zatim brzinom 60 o/min tokom 30 minuta. Nakon toga je dodat kaolinit pri brzini mešanja 60 o/min i mešan dodatnih 130 minuta. Posle 1 h taloženja, supernatant je dekantovan i analiziran na sadržaj metala i As. Treba napomenuti da je vreme kontakta koagulanta bilo duže nego u procesu A, dok je vreme kontakta kaolinita bilo isto.

3.3.3. Hibridni proces adsorpcije na aktivnom uglju u prahu u prisustvu prirodnog koagulanta

U hibridnim procesima sa prirodnim koagulantom i aktivnim ugljem u prahu (PAC) testirano je simultano doziranje PAC (doza 5 mg/L) i prirodnog koagulanta izolovanog iz semena pasulja sorte *Gradištanac* (doza 37,5 µL/L) pri kontaktnom vremenu od 30 minuta u svrhu ispitivanja uticaja prirodnog koagulanta na adsorpciju ibuprofena, kofeina i diklofenaka. Eksperimenti su izvedeni na JAR aparaturi *FC6S VELP scientific* u pet matriksa:

- Sintetičkom matriksu (način pripreme objašnjen je u poglavlju 3.2., strana 50) bez dodatka surogata organske materije (DOC),
- Sintetičkom matriksu sa dodatkom surogata DOC malih molekulskih masa (smeše L-serina, L-leucina i rezorcinola),
- Sintetičkom matriksu sa dodatkom surogata DOC velike molekulske mase (huminska kiselina),
- Sintetičkom matriksu sa dodatkom pomenute smeše malih molekula DOC i huminske kiseline i
- Efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode.

Surogati DOC primenjeni su kako bi se postigla inicijalna koncentracija rastvorene organske materije oko 3 mg/L (objašnjeno u poglavlju 3.2., strana 50). Sintetički matriksi sa i bez surogata DOC obogaćeni su tako da se dobiju početne koncentracije ibuprofena, kofeina i diklofenaka oko 2,00 µg/L. Za određivanja početnih koncentracija ibuprofena, kofeina i diklofenaka korišćena je uobičajna metoda kalibracije sa internim standardima, nakon što je uzorak profiltriran kroz celulozno-nitratni filter papir (0,45 µm, Sartorius, US), prethodno opran pomoću 300 mL laboratorijski čiste vode. Prvi alikvot uzorka od 250 mL je odbačen, a u ostatku (250 mL) je analizirana koncentracija OMP primenom GC/MS.

Početne koncentracije supstanci u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode su određene metodom standardnog dodatka, nakon što je efluent profiltriran kroz filter papir od staklenih vlakana (veličina pora 0,6 µm) i iznosile su za ibuprofen, kofein i diklofenak 2,55 µg/L, 2,48 µg/L i 1,39 µg/L, redom.

Šematski prikaz eksperimenata izvedenih u okviru ispitivanja hibridnih procesa sa aktivnim ugljem u prahu i prirodnim koagulantom dat je na slici 3.

U eksperimentima koji su rađeni u sintetičkom matriksu sa i bez surogata DOC simultano doziranje PAC i koagulanta je rađeno u 500 mL uzorka. U slučaju eksperimenata koji su rađeni u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode simultano doziranje PAC i koagulanta je rađeno u 750 mL uzorka, jer je za kvantifikaciju korišćen metod standardnog dodatka. Testovi su izvedeni pri brzini mešanja od 200 o/min, 1 minut i 60 o/min 29 minuta. Nakon toga, uzorak je profiltriran kroz celulozno-nitratni filter papir (0,45 μm , Sartorius, US) koji je prethodno opran sa 300 mL laboratorijski čiste vode. Prvi alikvot uzorka od 250 mL je odbačen, a u ostatku (250 mL) je analizirana koncentracija OMP primenom GC/MS. U slučaju efluenta, prvi alikvot uzorka od 250 mL je odbačen, a ostatak, 500 mL je analiziran primenom GC/MS, s tim što je 250 mL od toga upotrebljeno za analizu uz standardni dodatak od 0,2 $\mu\text{g/L}$.

Ispitivanje adsorpcione kinetike

Ispitivanje adsorpcione kinetike je izvedeno na mućkalici (KS 501–IKA, intenzitet mućkanja 180 o/min). U 500 ml svih pomenutih sintetičkih matriksa sa i bez dodatka surogata DOC, dodat je aktivni ugalj u prahu (5 mg/L). U efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode ovi eksperimenti su urađeni u 750 ml efluenta sa dozom aktivnog uglja u prahu od 5 mg/L. Vreme kontakta uglja je bilo 15 minuta, 30 minuta, 60 minuta, 120 minuta, 1440 minuta i 2880 minuta. Nakon isteka vremena mućkanja, uzorak je profiltriran kroz celulozno-nitratni filter papir (0,45 μm , Sartorius, US) koji je prethodno opran sa 300 mL laboratorijski čiste vode. Prvi alikvot uzorka od 250 mL je odbačen, a u ostatku (250 mL) je analizirana koncentracija organskih mikropolutanata primenom GC/MS.

U slučaju efluenta, prvi alikvot uzorka od 250 mL je odbačen, a ostatak, 500 mL je analiziran primenom GC/MS tako što je 250 mL od toga upotrebljeno za analizu uz standardni dodatak od 0,2 $\mu\text{g/L}$.

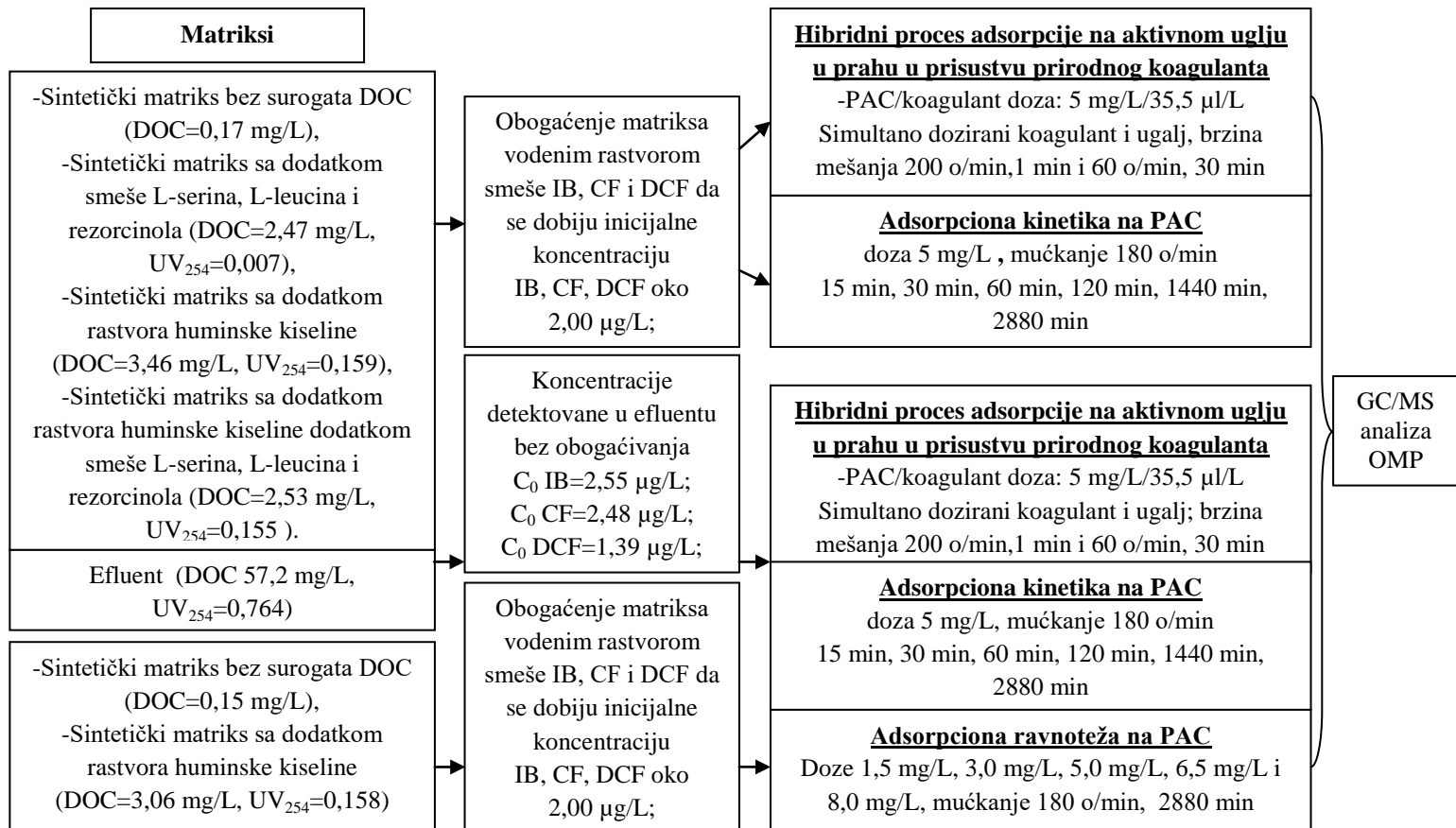
Svi uzorci u kojima je određivana početna koncentracija supstanci su filtrirani na isti način kao i uzorci nakon primenjenih tretmana.

Adsorpcione izoterme

Eksperimenti koji su vezani za adsorpcione izoterme su izvedeni na mućkalici (KS 501–IKA, intenzitet mućkanja 180 o/min), 48h u sintetičkom matriksu bez dodatka surogata DOC i u sintetičkom matriksu sa dodatkom huminske kiseline, kao surogata DOC velike molekulske mase. U oba slučaja je u 500 ml vode dodata suspenzija PAC (doze 1,5 mg/L, 3,0 mg/L, 5,0 mg/L, 6,5 mg/L i 8,0 mg/L, redom). Nakon isteka vremena mućkanja, uzorci su profiltrirani kroz celulozno-nitratni filter papir (0,45 µm, Sartorius, US) koji je prethodno opran sa 300 mL laboratorijski čiste vode. Prvi alikvot uzorka od 250 mL je odbačen, a u ostatku (250 mL) je analiziran sadržaj OMP primenom GC/MS.

Svi uzorci u kojima je određivana početna koncentracija supstanci su filtrirani na isti način kao i uzorci nakon primenjenih tretmana.

Svi pomenuti eksperimenti, osim eksperimenata u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode i eksperimentima koji se odnose na adsorpcione izoterme urađeni su u duplikatu.



Slika 3. Šematski prikaz eksperimenata izvedenih u okviru ispitivanja hibridnih procesa sa aktivnim ugljem u prahu i prirodnim koagulantom

3.4. Materijali

Aktivni uglj u prahu

Karakteristike primenjenog aktivnog uglja u prahu su predstavljene u tabeli 15.

Tabela 15. Karakteristike primenjenog aktivnog uglja u prahu

Tip uglja	Specifična površina (m ² /g)	Ostale osobine
Norit SAE	1150	Veličina čestica D ₅₀ 15 μm/bazan karakter

Aktivni uglj u prahu je pre primene osušen na 140°C tokom 2 h do konstantne mase i čuvan u eksikatoru. U eksperimentima vezanim za hibridne membranske procese doziran je u vidu suspenzije koncentracije 0,5 g/L koja je pripremljena tako što je odmereno 0,04 g uglja u 80 ml laboratorijske vode.

U eksperimentima vezanim za hibridni proces adsorpcije na aktivnom uglju u prahu u prisustvu prirodnog koagulantata i u eksperimentima vezanim za ispitivanje adsorpcione kinetike i ravnoteže na PAC, uglj je doziran u vidu suspenzije koncentracije 1 g/L, koja je pripremljena tako što je odmereno 0,2 g uglja u 200 ml laboratorijske vode.

Suspenzija je svaki put mešana 24h na magnetnoj mešalici i nakon toga je korišćena u eksperimentima. Pre svakog seta eksperimenata pripremana je nova suspenzija aktivnog uglja u prahu.

Koagulanti

Korišćena su dva tipa koagulantata:

- Prirodni koagulant dobijen iz semena pasulja roda *Phaseolus vulgaris* L. na Tehnološkom fakultetu Novi Sad) (Prodanović, 2015) koji je primenjen u hibridnim membranskim procesima i u kombinaciji sa adsorbentima, kaolinitom ili aktivnim ugljem u prahu.
- Gvožđe(III)-hlorid (≥99%, Centrohem) koji je primenjen u hibridnim membranskim procesima.

Ista doza prirodnog koagulanta primenjena je u svim testiranim procesima (doza 37,5 µl/L). Ona je odabrana na osnovu efikasnosti uklanjanja organske materije (merenjem hemijske potrošnje kiseonika, HPK), pošto je to jedan od malobrojnih parametara kvaliteta efluenta postrojenja za prečišćavanje otpadne vode definisanih Direktivom 91/271/EEC (Council Directive 91/271/EEC) i Uredbom o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vodi i rokovima za njihovo dostizanje (Službeni glasnik Republike Srbije br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016) (HPK, BPK₅, TSS, TN, TP). Aktivnost koagulanta u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda je testirana ispitivanjem različitih doza koagulanta od 25 do 500 µl/L pri pH vrednostima od 6,0, 7,8 i 10. Potvrđena je pri pH 6,0 (najveća aktivnost koagulanta uklonila je 14% HPK pri dozi od 37,5 µl/L), dok pri nativnom, pH 7,8 i baznom, pH 10, aktivnost nije primećena. U ranijim eksperimentima u kojima je korišćen efluent istog postrojenja (Ivančev-Tumbas i sar., 2022b) ista doza je takođe imala najveću koagulacionu aktivnost, ali pri nativnom pH tokom procesa PAC/koagulacija. Najveća koagulaciona aktivnost pri pH 6,0 postignuta je i za uklanjanja mutnoće vode (Prodanović, 2015) u sintetičkoj model vodi (50-200 NTU).

Prirodni adsorbent

Kao prirodni adsorbent u svim eksperimentima je korišćen kaolinit u koncentraciji od 100 mg/L. Njegova izoelektrična tačka je 3,90 (Prilog II). Ova koncentracija je odabrana na osnovu preliminarnih istraživanja, u kojima je efikasnost kaolinita (koncentracije 2, 5, 10, 15, 20, 50 i 100 mg/L) ispitana u kombinaciji sa prirodnim koagulantom (doza od 37,5 µl/L) za uklanjanje organske materije efluenta (EfOM) (nakon zakišeljavanja i podešavanja pH na 6, prvo je dodat koagulant u dozi od 37,5 µl/L, a zatim kaolinit u različitim dozama). Sa najvišom dozom kaolinita od 100 mg/l dobijena je najveća efikasnost uklanjanja HPK od 30%. Zaseban proces adsorpcije na kaolinitu je ispitivan samo sa dozama do 20 mg/L i nije pokazao efikasnost za uklanjanje EfOM (Banduka, 2020).

Reagensi

Rastvarači:

- Metilen-hlorid (DCM, za HPLC, $\geq 99,8\%$, Sigma-Aldrich),
- Metanol (MeOH, 99,85%, Chromasolv™),
- Toluen (99,85%, Thermo Scientific™).


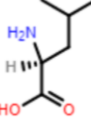
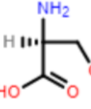
Za pripremu rastvora sintetičke vode korišćene su soli:

- Natrijum-hidrogenkarbonat, NaHCO_3 (Centrohem, p.a. $>99\%$),
- Kalcijum-hlorid dihidrat, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Centrohem, p.a. $>99\%$),
- Magnezijum-sulfat heptahidrat $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Centrohem, p.a. $>99\%$).

Za pripremu rastvora surogata organske materije korišćeni su komercijalno dostupni surogati:

- Za simulaciju organske materije malih molekulskih masa primenjeni su L-serin (Reagent Plus[®], $\geq 99\%$, Sigma Aldrich), L-leucin (Reagent grade, $\geq 98\%$, Sigma Aldrich), Rezorcinol (Reagent Plus[®], $\geq 99\%$, Sigma Aldrich) (karakteristike surogata DOC prikazane u tabeli 16),
- Za simulaciju molekula organske materije velikih molekulskih masa primenjena je huminska kiselina (HA, tehnička, Sigma Aldrich).

Tabela 16. Karakteristike surogata DOC malih molekulskih masa
(PubChem)

Komponenta	Relevantne karakteristike	pKa	Struktura
Rezorcinol	Monoaromatično jedinjenje	pKa1=9,30 pKa2= 11,1	
L-leucin	Alifatične amino kiseline	pKa1= 2,36 pKa2= 9,63	
L-serin		2,21	

Za pripremu rastvora ispitivanih organskih mikropolutanata korišćeni su:

- Ibuprofen, analitički standard, čistoće $\geq 99\%$, Sigma Aldrich,
- Kofein, analitički standard, čistoće $\geq 99\%$, Sigma Aldrich,
- Diklofenak-natrijumova so, analitički standard, čistoće $\geq 99\%$, Sigma Aldrich.

Fizičko-hemijske karakteristike organskih mikropolutanata su prikazane u tabeli 17.

Osnovni vodeni rastvor ibuprofena (IB), kofeina (CF) i diklofenaka (DCF, koji se priprema od diklofenak-natrijumove soli) u laboratorijskoj vodi je korišćen za obogaćivanje uzoraka organskim mikropolutantima pri ispitivanju hibridnih procesa sa aktivnim ugljem u prahu i prirodnim koagulantom, kinetičkim eksperimentima i eksperimentima koji se odnose na adsorpcione izoterme. Pripremljen je tako što su odgovarajuće mase supstanci (CF, IB, DCF), oko 10 mg, odmerene na analitičkoj vagi i rastvorene i prebačene u odmerni sud od 2 L koji je dopunjen laboratorijskom vodom do crte. Rastvaranje je poboljšano na ultrazvučnom kupatilu (3 h), nakon čega je rastvor stajao preko noći u frižideru i nakon toga je profiltriran kroz celulozno-nitratni membranski filter papir (0,45 μm , Sartorius, US). U daljem radu je osnovni vodeni rastvor razblaživan po potrebi kako bi se mogla postići željena početna koncentracija u eksperimentima (oko 2,00 $\mu\text{g/L}$). Na osnovu izmerenih početnih koncentracija OMP u osnovnom rastvoru utvrđeni su gubici koji se dešavaju pripremom osnovnog rastvora (za ibuprofen iznosi 27%, za kofein 26% i za diklofenak 25%) (Prilog III, matriks bez surogata DOC, koncentracije OMP izmerene u julu 2022. godine).

Prilikom svakog eksperimenta je posebno određena početna koncentracija rastvora podvrgnutog tretmanu (c_0) koji je dobijan obogaćivanjem odgovarajućeg vodenog matriksa pomenutim osnovnim vodenim rastvorom. Prilikom toga uvek je rađena filtracija na isti način kao i kod uzoraka koji su tretirani pomoću PAC (primenom celulozno-nitratnog filter papira, 0,45 μm , Sartorius, US). U sintetičkom matriksu bez surogata DOC uočen je ukupan gubitak IB (42%) koji potiče od prethodno pomenutog gubitka utvrđenog u pripremi samog rastvora i dodatnog gubitka izazvanog filtracijom koji je veći od sistematske greške metode (4,6%, tabela 22), dok u slučaju CF i DCF takav efekat nije primećen. U matriksu sa surogatima DOC malih

molekulskih masa uticaj filtracije na početnu koncentraciju nije utvrđen (Prilog III, matriks sa dodatkom SRL, uzorak iz novembra 2021.). U oba sintetička matriksa koji sadrže HA koji su urađeni u novembru 2021. godine uočeni su značajni ukupni gubici (priprema rastvora i gubitak u daljem radu) od 82% i 86% za IB i 80% i 86% za CF, dok su za DCF oni bili manji (29% i 22%). Ovakvi gubici se ne mogu pripisati samo filtraciji za koju je bio manji ili nikakav uticaj bez DOC surogata i sa DOC surogatima manjih masa, nego se radi verovatno i o uticaju same HA na analitičko određivanje (uticaj matriksa je moguć i u pripremi uzorka i u kasnijoj hromatografskoj analizi). Kasnije je u julu ponovljen eksperiment pri istim uslovima, u kome je za matriks koji sadrži HA i koji je filtriran utvrđeno da je ukupni gubitak drugačiji. On je iznosio za IB 65%, za CF 59% i za DCF 48%, dok su kod dva nefiltrirana uzorka dobijeni mnogo manji uticaji (za IB 16% i 13%, za CF 29% i 18% i za DCF 22% i 7%), koji su slični gubicima iz ranijeg eksperimenta kada nije dodata HA, sem u slučaju jednog uzorka za IB. Ovakvi rezultati pokazuju da je uticaj matriksa koji sadrži HA promenljiv i moguć (jasno je uočen u novembru 2021., dok u julu 2022. nije uočen). Početne koncentracije supstanci i njihove koncentracije nakon primenjenih procesa su analizirane na GC/MS, a zatim određene primenom kalibracije sa internim standardom u istom tipu matriksa u kom je urađen i eksperiment.

Metanolni rastvor supstanci (1 mg/mL) korišćen je pri ispitivanju hibridnih membranskih procesa (Yoon i sar., 2006; Zhang i sar., 2020b) i za validaciju analitičke metode.

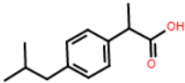
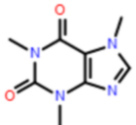
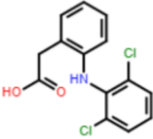
Interni standardi za GC/MS analizu su:

- Mekoprop, analitički standardi, čistoće $\geq 99\%$, Sigma Aldrich, PESTANAL[®] (koristi se u svrhu kontrole kvaliteta pripreme uzorka).
- Fenantren d10, analitički standard, koncentracije 2000 $\mu\text{g/L}$ u metanolu, Supelco (koristi se u svrhu kontrole kvaliteta hromatografisanja).

Osnovni rastvor internog standarda mekopropa u metanolu (1 mg/mL) je pripremljen tako što je odmereno 10 mg čvrste supstance i kvantitativno preneseno u odmerni sud od 10 mL koji je zatim dopunjen metanolom. Od osnovnog rastvora pripremljen je radni rastvor 1 (WS1, *eng. working solution 1*) koncentracije 100 $\mu\text{g/mL}$, određenim razblaženjem. Od WS1 je

dalje pripremljen radni rastvor 2 (WS2) koncentracije 10 µg/mL, na identičan način kao WS1. Osnovni rastvor internog standarda fenantrena-d10, koncentracije 2000 µg/L u metanolu, je korišćen za pripremu radnih rastvora WS1 i WS2, odgovarajućim razblaženjem u metanolu.

Tabela 17. Fizičko-hemijske karakteristike odabranih organskih mikropolutanata (PubChem)

Supstanca	Strukturna formula	Molekulska masa (g/mol)	pKa ^a	log K _{ow} ^b	log D ^c (pH 7,4)	Naelektrisanje	Molekulska zapremina (cm ³)*
Ibuprofen		206,3	4,91	3,5	0,45	-1	211,19
Kofein		194,2	14,0	-0,1	0,28	0	167,63
Diklofenak		296,1	4,15	4,5	1,37	-1	238,73

^aKonstanta disocijacije; ^bKoeficijent raspodele oktanol-voda; ^cDistribicioni koeficijent na pH=7,4;. *Izračunato primenom Molinspiration Cheminformatics softvera.

Neorganski mikropolutanti

U istraživanjima su korišćeni analitički standardi arsena As(V), hroma Cr(III), bakra Cu(II) i cinka Zn(II) proizvođača Merck, Nemačka. U cilju boljeg razumevanja interakcije As i metala sa procesnim materijalima u hibridnim membranskim procesima i hibridnim procesima sa prirodnim koagulantom i kaolinitom urađena je analiza zastupljenosti različitih vrsta jona pomoću softvera Visual MINTEK-verzija 3.1 (na 25°C i pri koncentraciji mikropolutanata od 100 µg/L). Detaljni rezultati su prikazani u Prilogu IV.

Utvrđeno je da u hibridnim membranskim eksperimentima, pri pH 8 za As najzastupljeniji oblik HAsO_4^{2-} , za Cr oblik Cr(OH)_3 , za Cu oblik CuOH^+ , za Zn oblik Zn^{2+} .

Pri pH 6 u hibridnim procesima sa prirodnim koagulantom i kaolinitom za As je najzastupljeniji oblik H_2AsO_4^- , za Cr oblik CrOH^{2+} , za Cu oblik Cu^{2+} , a za Zn oblik Zn^{2+} .

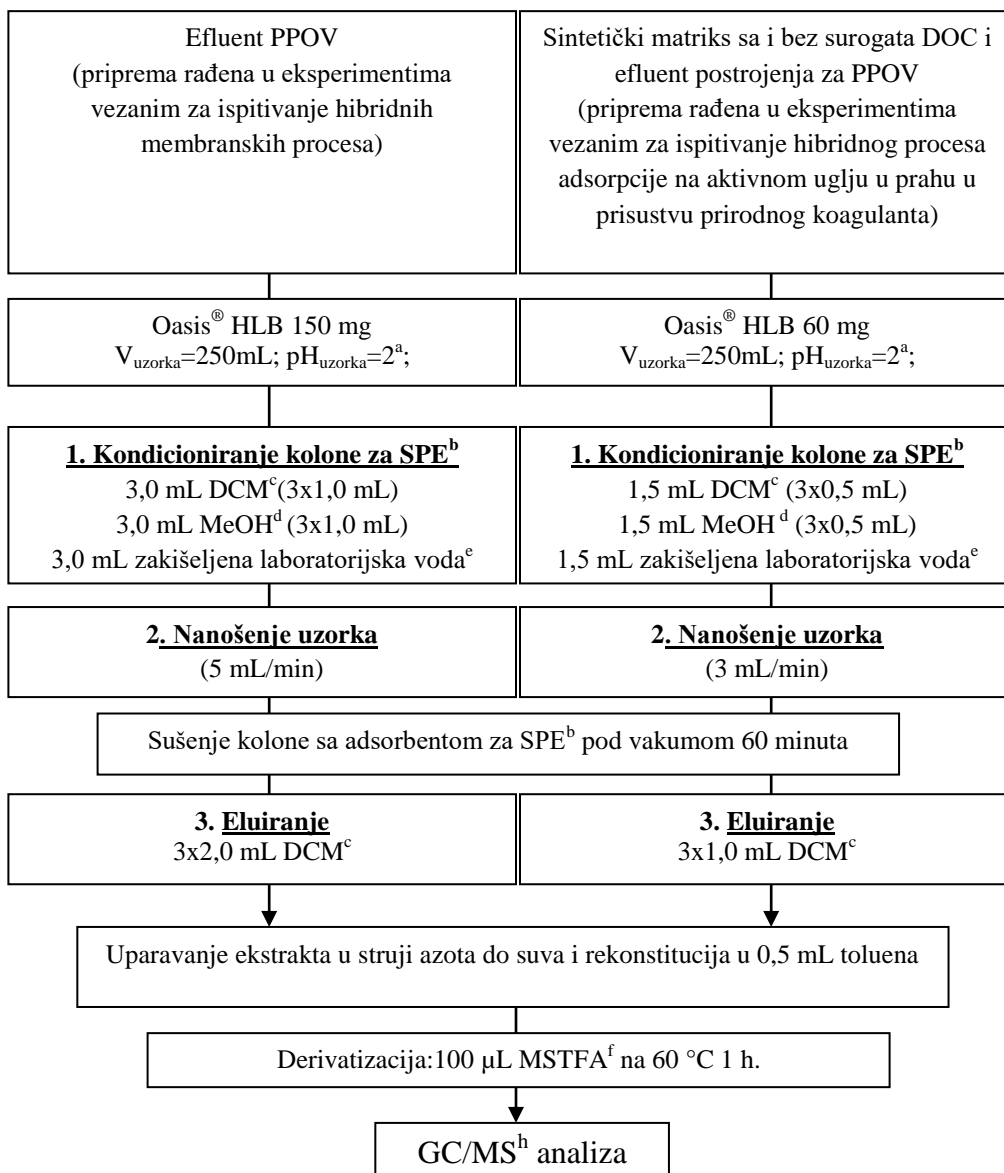
3.5. Analitičke metode

3.5.1. Metode analize ibuprofena, kofeina i diklofenaka

3.5.1.1. Priprema uzoraka

Za analizu odabranih supstanci razvijene su procedure za pripremu uzoraka sintetičke vode sa i bez surogata DOC i efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode primenom čvrsto-tečne ekstrakcije. Na slici 4 su prikazane procedure pripreme uzoraka.

Ekstrakti su derivatizovani dodatkom 100 µl reagensa za derivatizaciju, N-Metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamid (MSTFA), zagrevani 1h na temperaturi od 60°C u prethodno pripremljenom inkubatoru (IKA KS 4000 i control) (Cuderman i Heath 2006), a potom su hlađeni 30 minuta na sobnoj temperaturi i odmah analizirani.



Slika 4. Priprema uzoraka primenom SPE sa Oasis HLB 60 mg i 150 mg

^aUzorak zakišeljjen sa HCl ; ^bčvrsto-tečna ekstrakcija; ^cmetilen-hlorid; ^dmetanol;
^elaboratorijski čista voda; ^freagens za derivatizaciju; ^hhromatografija sa masenom
spektrometrijom;

Za razdvajanje, detekciju i kvantitaciju supstanci korišćena je gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (GC/MS). Analiza je urađena u SIM modu (*eng. selected ion monitoring*), praćenjem jona za kvantitaciju na prethodno utvrđenom tačnom retencionom vremenu. U tabeli 18 su dati uslovi GC/MS analize.

Tabela 18. Parametri metoda za analizu ibuprofena, kofeina i diklofenaka

Tip GC/MS	Agilent GC 7890B/MSD 5977A
Zapremina koja se injektuje	2 μ l
Model ili način injektiranja	Splitless (Purge flow 15 ml/min at 0,75 min)
Temperatura inleta	250°C
Tip isparivača	Agilent 5190-2293
Kolona	DB-5MS; 30 x 250 μ m x 0,25 μ m
Temperaturni program	100°C-2 min; 15°C/min-180°C-0 min; 30°C/min-230°C-5 min; 20°C/min-270°C-3 min;
Vreme trajanja analize (min)	19
Gas nosač	Helijum, čistoća 5.0
Kvantitativni/kvalitativni joni	m/z Jon za kvantitaciju, drugi joni
Ibuprofen	160, 263, 117
Kofein	194, 109, 82
Diklofenak	214, 242, 367
Mekoprop	286, 142, 107
Fenantren-d₁₀	188, 160, 80

3.5.1.2. Interna validacija analitičke metode za analizu kofeina, ibuprofena i diklofenaka

Interna validacija analitičke metode je periodično urađena u različitim fazama eksperimenata pri uslovima datim u tabeli 19 u sintetičkom matriksu bez surogata DOC, sintetičkom matriksu sa dodatkom huminske kiseline i efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode. Obuhvaćeno je određivanje linearnosti, preciznosti metode i instrumenta, određivanje sistemske greške, kao i određivanje limita detekcije metode (MDL) i praktičnog limita kvantitacije metode (PQL). Prilikom interne validacije koja je urađena u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode za kvantitativnu analizu supstanci korišćen je metod standardnog dodatka, dok je kod sintetičkog matriksa bez surogata DOC i sa dodatkom huminske kiseline za kvantitativnu analizu korišćen metod internog standarda. U eksperimentima u kojima je korišćen standardni dodatak, odgovarajući alikvot metanolnog rastvora OMP je dodat u uzorak pre pripreme.

U eksperimentima gde je korišćena kalibracija uz upotrebu internog standarda za kvantitativnu analizu, ona je pripremljena tako što je metanolni rastvor OMP dodat u 250 mL ispitivanih matriksa, kako bi se dobio koncentracioni opseg od 0,1-2,0 µg/L.

Linearnost

Linearnost metode je procenjena na osnovu grafika zavisnosti odnosa površine pika osnovnog jona ibuprofena, kofeina i diklofenaka i osnovnog jona internog standarda u odnosu na koncentraciju organskih mikropolutanata. Procena je urađena za sintetičku vodu sa i bez surogata DOC malih molekulskih masa, velikih molekulskih masa i malih i velikih molekulskih masa u kombinaciji. Kalibracione krive su definisane sa 5 tačaka u duplikatu (opseg 0,1 µg/L do 2,0 µg/L). Na osnovu dobijenih linearnosti određen je koeficijent determinacije r^2 .

Određivanje MDL i PQL vrednosti

MDL i PQL vrednosti su određene na niskom koncentracionom nivou supstanci (0,05 µg/L) u sintetičkom matriksu sa i bez surogata DOC velikih

molekulskih masa, i u nativnom efluentu komunalne otpadne vode (tabela 19), a na osnovu jednačina 6 i 7:

$$\text{MDL}=\text{SD}*\text{t}_{(n-1)} \quad (6)$$

Gde je:

SD-standardna devijacija izmerenih koncentracija ibuprofena, kofeina i diklofenaka;

$\text{t}_{(n-1)}$ -Studentov koeficijent za nivo poverenja od 95%, za (n-1) stepeni slobode, gde n predstavlja broj ponavljanja za određivanje MDL (Studentov koeficijent za nivo poverenja od 95% za četiri merenja, n-1= 3 iznosi 3,182).

$$\text{PQL}=3*\text{MDL} \quad (7)$$

Gde je:

SD-standardna devijacija izmerenih koncentracija ibuprofena, kofeina i diklofenaka.

Preciznosti metode i instrumenta

Preciznost metode je određena u sintetičkom matriksu bez dodatka DOC i sintetičkom matriksu sa dodatkom HA kao relativna standardna devijacija tri merenja različitih ekstrakata. Preciznost instrumenta je određena kao relativna standardna devijacija tri merenja u istom ekstraktu. Koncentracioni nivoi na kojima je određena preciznost metode i instrumenta za ibuprofen, kofein i diklofenak, razlikovali su se u zavisnosti od tipa matriksa u kom je preciznost određena, a prikazani su u tabeli 19.

Preciznost metode i instrumenta u efluentu PPOV je određena tako što je nativni efluent obogaćen supstancama (koncentracije supstanci pri kojima je određena preciznost metode i instrumenta su prikazane u tabeli 19) prema istoj proceduri kao i za sintetičke matrikse.

Efikasnost ekstrakcije (E%)

Efikasnost ekstrakcije je određena u sintetičkom matriksu bez dodatka surogata DOC i sintetičkom matriksu sa dodatkom HA. Određena je na osnovu odnosa intenziteta signala za supstance u uzorku koji prolazi čvrsto-

tečnu ekstrakciju i u uzorku koji predstavlja obogaćen ekstrakt matriksa supstancama. U oba slučaja intenzitet signala za supstance je normalizovan površinom pika internog standarda (mekoprop, $c=2 \mu\text{g/L}$) koji je dodat u ekstrakt matriksa. Koncentracije ibuprofena, kofeina i diklofenaka koje su korišćene prilikom određivanja efikasnosti ekstrakcije, razlikovale su se u zavisnosti od tipa matriksa, a prikazane su u tabeli 19.

U slučaju efluenta, efikasnost ekstrakcije je određena na isti način kao i u sintetičkom matriksu sa i bez surogata DOC.

Sistematska greška (%)

Sistematska greška je određena u sintetičkom matriksu bez dodatka surogata DOC i sintetičkom matriksu sa dodatkom HA. Izražena je kao količnik izmerene koncentracije i očekivane koncentracije za merenje u triplikatu. Koncentracioni nivoi na kojima je određena sistematska greška, razlikovali su se u zavisnosti od tipa matriksa, a prikazani su u tabeli 19.

U efluentu PPOV sistematska greška je određena deljenjem razlike koncentracije nakon obogaćivanja efluenta i native koncentracije, koncentracijom nakon obogaćivanja efluenta. Koncentracioni nivoi pri kojima je određena sistematska greška prikazani su u tabeli 19.

Tabela 19. Uslovi validacije metode

Eksperiment uz koji je urađena validacija metode	Tip matriksa u kom je urađena validacija metode	Tip kvantitacione analize	OMP ^a	Kal. opseg (µg/L)	Standardni dodatak (µg/L)	Metodologija određivanja MDL/PQL	Konc. nivo na kom je određena preciznost metode (µg/L)	Konc. nivo na kom je određena preciznost instrumenta (µg/L)	Konc. nivo na kom je određena sistematska greška (µg/L)	Konc. nivo na kom je određena efikasnost ekstrakcije (µg/L)
Hibridni membranski procesi	Efluent PPOV	Standardni dodatak	IB ^b	-	0,5	Analiziran efluent četiri puta	1,02 ^e	0,52 ^f	0,52 ^f	0,52 ^f
			CF ^c				1,06 ^e	0,56 ^f	0,56 ^f	0,56 ^f
			DCF ^d				1,99 ^e	1,49 ^f	1,49 ^f	1,49 ^f
Hibridni proces adsorpcije na aktivnom uglju u prahu u prisustvu prirodnog koagulant	Efluent PPOV	Standardni dodatak	IB ^b	-	0,2		2,76 ^g	2,76 ^g	0,20	2,76 ^g i 4,06 ^h
			CF ^c				2,68 ^g	2,68 ^g		2,68 ^g i 3,98 ^h
			DCF ^d				1,59 ^g	1,59 ^g		1,59 ^g i 2,89 ^h
Sintetički matriks	Interni standard	Interni standard	IB ^b	0,1-2,0	-	Analiza rađena na konc. nivou 0,05 µg/L, četiri puta	0,02	0,20	0,20	0,20
			CF ^c				i	i	i	i
			DCF ^d				2,00	2,00	2,00	2,00
Sintetički matriks sa HA	Interni standard	Interni standard	IB ^b	0,1-2,0	-		0,20	0,20	0,20	0,20
			CF ^c				i	i	i	i
			DCF ^d				2,00	2,00	1,50	2,00

^aOrganski mikropolutant; ^bIbuprofen; ^cKofein; ^dDiklofenak; ^e dodatak 1 µg/L; ^fdodatak 0,5 µg/L; ^gdodatak 0,2µg/L; ^hdodatak 1,5µg/L;

3.5.2. Metode analize neorganskih mikropolutanata

Ukupan sadržaj jona As, Cr, Cu, Zn u vodi je određen primenom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS) na instrumentu Perkin Elmer AnalystTM 700. Atomizacija je u slučaju jona As, Cr, Cu rađena pomoću grafitne peći, prema EPA 7010 metodi (US EPA Method 7010, 2007), a u slučaju jona Zn pomoću plamena prema metodi 7000b (US EPA Method 7000b, 2007). Karakteristike primenjene metode za odabrane metale i As prikazane su u tabeli 20.

Tabela 20. Karakteristike AAS metoda za analizu As i metala

Neorganski polutant	Kal. opseg (µg/L)	Preciznost metode (RSD %)	Konc. nivo (µg/L)	Istinitost (%)	MDL ^a (µg/L)	PQL ^b (µg/L)
As	4,95-99,0	7,40	10,0	91-110	1,30	2,60
		2,50	99,0			
Cr	2,52-25,2	15,2	4,80	76-120	0,440	0,900
		5,70	21,5			
Cu	2,50-50,0	16,3	10,0	78-120	0,450	0,900
		2,50	55,0			
Zn	50,0-1500	15,7	30,0	91-120	11,0	23,0
		3,20	1280			

^aLimit detekcije metode; ^b Praktični limit kvantitacije;

3.5.3. Metode analize opštih parametara

U eksperimentima u kojima su ispitani hibridni membranski procesi u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode određen je sadržaj organske materije izražen merenjem hemijske potrošnje kiseonika, HPK (APHA, 2012), ukupan azot po Kjeldalu (TKN) (EPA 351.3, karakteristike primenjene metode prikazane su u tabeli 21) i ukupan fosfor (TP) (SRPS EN ISO 6878:2008, karakteristike primenjene metode prikazane su u tabeli 21).

Prilikom ispitivanja hibridnog procesa na aktivnom uglju u prahu u prisustvu prirodnog koagulanta sintetički matriksi sa i bez surogata DOC i efluent postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode, su okarakterisani

merenjem sadržaja rastvorene organske materije (DOC). U tu svrhu je primenjen TOC analizator (liquiTOCII, karakteristike primenjene metode su prikazane u tabeli 21) i merena je UV apsorbanacija na talasnoj dužini 254 nm kao drugi pokazatelj kvaliteta DOC koji se odnosi na aromatičnost. Merenje je rađeno UV spektrofotometrom (UV-1800, Shimadzu, Japan). Preciznost primenjene metode, izražena kao relativna standardna devijacija merenja deset replikata uzorka, iznosila je manje od 10%.

pH vrednost uzoraka je praćena u svim eksperimentima pomoću pH-metra (3110 SET 2/ elektroda SenTix®41) (SRPS H.Z.1.111:1987). Preciznost instrumenta iznosila je manje od 5,00%, a određena je kao relativna standardna devijacija ponovljenog merenja deset puta.

Tabela 21. Karakteristike metoda za analizu opštih parametara

Parametar	Kal. opseg (mg/L)	Preciznost metode (RSD %)	Konc. nivo (mg/L)	Istinitost (%)	MDL ^a (µg/L)	PQL ^b (µg/L)
TOC	0,560-25,00	12,8	1,0	94-100	0,250	0,56
		3,40	25			
Ukupan azot po Kjeldalu	-	7,10	0,05	99-100	2,000	-
		1,1	2,00			
Ukupan fosfor	0,005-0,800	10,5	0,005	95-120	0,005	0,011
		2,10	0,600			

^aLimit detekcije metode; ^b Praktični limit kvantitacije;

3.6. Analiza podataka

Efikasnosti svih procesa ispitivanih u radu su računane prema jednačini 8:

$$\text{Uklanjanje (\%)} = \frac{C_0 - C_x}{C_0} \cdot 100 \quad (8)$$

Gde je:

C₀-početna koncentracija OMP, As, metala, organske materije efluenta (izražena merenjem HPK), ukupnog fosfora i ukupnog azota po Kjeldalu u vodi pre primenjenog procesa;

C_x -koncentracija OMP, As, metala, organske materije efluenta (izražena merenjem HPK), ukupnog fosfora i ukupnog azota po Kjeldalu u vodi nakon primenjenog procesa.

Prilikom računanja efikasnosti procesa uzeto je u obzir razblaženje usled dodatka suspenzija adsorbenata i suspenzija koagulanata.

U eksperimentima koji su vezani za hibridne membranske procese i hibridni proces adsorpcije na aktivnom uglju u prahu u prisustvu prirodnog koagulanta, za određivanje koncentracije OMP pre i nakon procesa u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode, korišćen je metod standardnog dodatka.

U hibridnom procesu adsorpcije na aktivnom uglju u prahu u prisustvu prirodnog koagulanta u kom je kao matriks primenjena sintetička voda sa i bez surogata DOC malih (L-serin, L-leucin i rezorcinol) i velikih molekulskih masa (huminska kiselina), za određivanje početne koncentracije OMP i koncentracije nakon procesa, primenjena je uobičajna metoda kalibracije pomoću internog standarda. U slučaju svih matriksa sa dodatkom HA primećen je uticaj matriksa (objašnjeno u poglavlju 3.4. na strani 64). U vezi sa tim važno je napomenuti da nije vršena korekcija rezultata koncentracije OMP za uticaj matriksa, jer je usvojeno da je on isti za seriju eksperimenata u jednom istom matriksu u okviru koje su rađena relativna poređenja početne koncentracije i koncentracije nakon adsorpciono/koagulacionih i adsorpcionih eksperimenata, odnosno da sami procesi ne utiču na matriks toliko da bi se njegov uticaj na analitički rezultat menjao tokom procesa.

Analiza podataka dobijenih šaržnim kinetičkim eksperimentima urađena je pomoću jednačine 1, opisane u poglavlju 2.5 strana 40.

Rezultati kinetičkih eksperimenata su dodatno obrađeni primenom KIN modela (verzija 3,0; Worch, 2005) kojim je procenjen unutarčestični koeficijent prenosa mase $k_s a_v$, $1/s$ (objašnjeno detaljnije u poglavlju 2.5 na strani 40).

Za opis izoterma korišćen je Freundlich-ov model za obradu podataka (objašnjeno u poglavlju 2.6. na strani 43).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Rezultati interne validacije metode za analizu kofeina, ibuprofena i diklofenaka

U tabeli 22 prikazani su rezultati interne validacije analitičke GC/MS metode za određivanje ibuprofena (IB), kofeina (CF) i diklofenaka (DCF) nakon pripreme uzoraka čvrsto-tečnom ekstrakcijom i derivatizacije (postupak pripreme uzoraka je prikazan u poglavlju 3.5.1.1., na strani 68). Validacija je urađena dva puta u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode, jednom u sintetičkom matriksu bez surogata DOC i jednom u sintetičkom matriksu sa dodatkom huminske kiseline (uslovi pri kojima je validacija urađena su prikazani u tabeli 19).

Na osnovu rezultata validacije metode (tabela 22) može se zaključiti da su za svaki tip matriksa dobijene zadovoljavajuće performanse metode (linearnost, MDL, PQL, preciznost metode i instrumenta, sistematska greška i efikasnost ekstrakcije).

U efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode, u eksperimentima vezanim za hibridne membranske procese, efikasnost ekstrakcije je iznosila za ibuprofen, kofein i diklofenak 55%, 73% i 64%, redom (tabela 22). Relativna standardna devijacija replikata merenja za ibuprofen je bila 13%, dok je za kofein i diklofenak iznosila 18%, što treba pažljivo uzeti u obzir prilikom tumačenja rezultata. U istom matriksu kada su kasnije izvođeni eksperimenti adsorpcije na PAC u prisustvu prirodnog koagulanta rezultati su na drugim koncentracionim nivoima bili drugačiji. Oni su iznosili 88% i 94% za IB, 82% i 96% za CF i 26% i 35% za DCF. Neophodno je napomenuti da su u te dve serije eksperimenata korišćene kolone za čvrsto-tečnu ekstrakciju sa različitim količinama čvrste faze (150 mg u prvoj i 60 mg u drugoj seriji), te da su razlike u performansama metode verovatno i time bile uslovljene. Međutim, to se moglo zanemariti pošto je svaka serija GC/MS merenja u uzorcima pre i posle tretmana i pripadajuća kalibracija (u ovom slučaju na osnovu standardnog dodatka) izvedena odjednom, te su relativna poređenja među rezultatima bila moguća. Tome u prilog svedoče i veoma zadovoljavajuće standardne devijacije replikata merenja. Za prvu seriju je to iznosilo 13-18% za sve tri supstance, a

za drugu seriju su one iznosile 1-9%. U sintetičkom matriksu bez dodatka surogata DOC i u sintetičkom matriksu sa dodatkom HA (eksperimenti vezani hibridni proces adsorpcije na aktivnom uglju u prahu u prisustvu prirodnog koagulanta) dobijene su slične vrednosti za efikasnost ekstrakcije kao i u efluentu (tabela 22). One se kreću od 94-106% za sintetički matriks i 81-107% za sintetički matriks sa dodatkom HA u slučaju IB i CF, redom, dok je i za ove matrikse efikasnost ekstrakcije DCF mnogo manja (19% i 23% u sintetičkom matriksu bez surogata DOC i 16% i 32% u sintetičkom matriksu sa HA) ali uz vrlo visoku reproduktivnost merenja.

U Prilogu IV (Slika 3-P a, b, c) predstavljene su srednje kalibracije (urađene u duplikatu), osim za matriks sa dodatkom smeše malih i velikih molekula DOC, kod kog je kalibracija urađena samo jednom. Kalibracijom je utvrđena linearnost u opsegu od 0,1 µg/L do 2,0 µg/L za sintetički matriks bez surogata DOC, sintetički matriks sa dodatkom DOC malih molekulskih masa (L-serina, L-leucina i rezorcinola), sintetički matriks sa dodatkom DOC velikih molekulskih masa (huminske kiseline) i sintetički matriks sa dodatkom smeše malih i velikih molekula DOC (L-serina, L-leucina, rezorcinola, i huminske kiseline). Kalibracione krive predstavljene su kao zavisnost odnosa površine pika supstanci pojedinačno (ibuprofena, kofeina i diklofenaka) i internog standarda (mekopropa) i njihove koncentracije u rastvoru.

U tabeli 23 predstavljene su linearne kalibracione jednačine $y=kx+n$, gde parametar k predstavlja nagib, a n odsečak. Vrednosti koeficijenta determinacije (r^2) su bile u opsegu od 0,8956 do 0,9994. U prisustvu huminske kiseline, sa ili bez malih molekula surogata DOC (Prilog IV, slika 3-P a i b) uočen je jak uticaj matriksa na ibuprofen i kofein. U slučaju diklofenaka nije uočen taj uticaj DOC (Prilog IV, Slika 3-P c).

Tokom daljeg rada je utvrđeno da uticaj dodatka huminske kiseline u sintetički matriks na kalibraciju nije uvek isti, što je prikazano u Prilogu IV na slici 4-P a, b i c, gde se vidi da se nakon osam meseci ponavljanjem kalibracije u sintetičkom matriksu bez surogata DOC i sintetičkom matriksu sa dodatkom HA dobijaju drugačiji parametri za kalibraciju (tabela 23). To može biti usled različitog stanja instrumenta gasnog hromatografa sa masenim detektorom na kom je vršena analiza. Iz tog razloga u delu rada vezanom za ispitivanje hibridnog procesa koji kombinuje adsorpciju i

koagulaciju, kao i za ispitivanja same adsorpcije (poglavlje 4.2.3. strana 103) u slučaju dva matriksa koji sadrže HA, nije vršena korekcija rezultata za detektovane efekte matriksa, jer se smatra da su oni isti za seriju eksperimenata u jednom istom matriksu u okviru koje su rađena relativna poređenja početne koncentracije i koncentracije nakon adsorpcionih i adsorpciono/koagulacionih eksperimenata, što je ranije pomenuto.

Tabela 22. Rezultati interne validacije GC/MS metode za analizu ibuprofena, kofeina i diklofenaka nakon SPE i derivatizacije

Tip matriksa u kom je urađena validacija metode	OMP ^a	r ²	MDL* (µg/L)	PQL** (µg/L)	Preciznost metode %		Preciznost instrumenta %		Sistematska greška %	Efikasnost ekstrakcije % (RSD merenja%)		
Validacija urađena uz eksperimente koji su vezani za hibridne membranske procese/Primenjene kolone za SPE od 150 mg												
Efluent PPOV	IB ^b	-	0,040	0,120	9,6 ^c		0,50 ^h		24 ^h	73,4 (13) ^h		
	CF ^c	-	0,217	0,620	7,9 ^f		0,30 ⁱ		5,3 ⁱ	54,9 (18) ⁱ		
	DCF ^d	-	0,340	0,120	4,7 ^g		0,40 ^j		6,5 ^j	64,3 (18) ^j		
Validacija urađena uz eksperimente koji su vezani za hibridni proces adsorpcije na aktivnom uglju u prahu u prisustvu prirodnog koagulantna/Primenjene kolone za SPE od 60 mg												
Efluent PPOV	IB ^b	-	0,040	0,120	1,16 ^k		0,78 ^k		4,8 ^o	94,3 (2) ^k	88,2 (4) ^m	
	CF ^c	-	0,217	0,620	1,42 ^l		1,18 ^l		3,5 ^o	95,6 (1) ^l	82,3 (7) ⁿ	
	DCF ^d	-	0,340	0,120	1,16 ^{lj}		2,19 ^{lj}		26 ^o	34,6 (9) ^{lj}	25,5 (7) ^{nj}	
Sintetički matriks [#]	IB ^b	0,9777	0,019 ^p	0,056 ^p	14,3 ^o	10,0 ^f	1,44 ^o	0,95 ^f	14 ^o	4,6 ^f	106 (3,0) ^o	101 (4,0) ^f
	CF ^c	0,9783	0,037 ^p	0,111 ^p	7,75 ^o	12,5 ^f	5,67 ^o	2,28 ^f	20 ^o	4,5 ^f	94,6 (2,0) ^o	94,1 (7,0) ^f
	DCF ^d	0,9928	0,028 ^p	0,084 ^p	7,11 ^o	13,5 ^f	6,14 ^o	4,75 ^f	21 ^o	1,1 ^f	23,1 (6,0) ^o	19,2 (13) ^f

^aOrganski mikropolutanti; ^bIbuprofen; ^cKofein; ^dDiklofenak; *Limit detekcije metode; **Praktični limit kvantitacije; ^eKoncentracioni nivo na kom je određen validacioni parametar: 1,02 µg/L; ^f1,06 µg/L; ^g1,99 µg/L; ^h0,52 µg/L; ⁱ0,56 µg/L; ^j1,49 µg/L; ^k2,76 µg/L; ^l2,68 µg/L; ^m1,59 µg/L; ⁿ4,06 µg/L; ^o3,98 µg/L; ^p2,89 µg/L; ^o0,20 µg/L; ^p0,05 µg/L; ^f2,00 µg/L; ^s1,5µg/L;

Tabela 22 (nastavak). Rezultati interne validacije GC/MS metode za analizu ibuprofena, kofeina i diklofenaka nakon SPE i derivatizacije

Tip matriksa u kom je urađena validacija metode	OMP ^a	r ²	MDL* (µg/L)	PQL** (µg/L)	Preciznost metode %	Preciznost instrumenta %	Sistematska greška %	Efikasnost ekstrakcije % (RSD merenja%)				
Validacija urađena uz eksperimente koji su vezani za hibridni proces adsorpcije na aktivnom uglju u prahu u prisustvu prirodnog koagulanta/Primenjene kolone za SPE od 60 mg												
Sintetički matriks sa dodatkom L-serina, L-leucina i rezorcinola	IB ^b	0,9985	Validacioni parametri nisu određivani									
	CF ^c	0,9856										
	DCF ^d	0,9960										
Sintetički matriks sa dodatkom rastvora huminske kiseline [#]	IB ^b	0,9839	0,008 ^p	0,023 ^p	8,6 ^o	12 ^r	0,32 ^o	1,5 ^r	7,2 ^o	10 ^s	107(5,0) ^o	96,2(6,0) ^r
	CF ^c	0,9760	0,003 ^p	0,008 ^p	11 ^o	8,0 ^r	0,54 ^o	5,0 ^r	4,2 ^o	1,9 ^s	81,3(12) ^o	83,5(9,0) ^r
	DCF ^d	0,9855	0,005 ^p	0,016 ^p	14 ^o	15 ^r	4,1 ^o	0,99 ^r	40 ^o	7,0 ^s	32,1(12) ^o	15,9(6,0) ^r
Sintetički matriks sa dodatkom HA i L-serina, L-leucina i rezorcinola	IB ^b	0,9235	Validacioni parametri nisu određivani									
	CF ^c	0,8956										
	DCF ^d	0,9054										

^aOrganski mikropolutanti; ^bIbuprofen; ^cKofein; ^dDiklofenak; *Limit detekcije metode; **Praktični limit kvantitacije; ^eKoncentracioni nivo na kom je određen validacioni parametar: 1,02 µg/L; ^f1,06 µg/L; ^g1,99 µg/L; ^h0,52 µg/L; ⁱ0,56 µg/L; ^j1,49 µg/L; ^k2,76 µg/L; ^l2,68 µg/L; ^{lj}1,59 µg/L; ^m4,06 µg/L; ⁿ3,98 µg/L; ^{nj}2,89 µg/L; ^o0,20 µg/L; ^p0,05 µg/L; ^r2,00 µg/L; ^s1,5µg/L;

Tabela 23. Karakteristike kalibracionih jednačina u sintetičkim matriksima sa i bez surogata DOC malih i velikih molekularnih masa

Tip matriksa	Datum	Konc. opseg (µg/l)	Nagib (k)			Odsečak (n)			r ²		
			IB	CF	DCF	IB	CF	DCF	IB	CF	DCF
Sintetički matriks bez surogata DOC	Novembar 2021.	0,1-2,0	7,4354	6,7811	1,5316	-0,6777	-0,3439	-0,0952	0,9985	0,9994	0,9901
			5,727	5,7115	1,7032	-0,3522	-0,3522	-0,2405	0,9382	0,9383	0,9892
Sintetički matriks sa dodatkom L-serina, L-leucina i rezorcinola	Novembar 2021.	0,1-2,0	4,9545	4,6330	1,4761	-0,4240	-0,7172	-0,1819	0,9411	0,9124	0,9319
			3,8573	3,4048	1,1222	+0,3695	+0,3709	+0,1888	0,9433	0,9800	0,9400
Sintetički matriks sa dodatkom HA	Novembar 2021.	0,1-2,0	47,526	49,256	2,1993	+2,6955	+3,4647	-0,1009	0,9691	0,9643	0,9741
			56,417	56,814	1,6629	+2,6061	+5,9102	+0,1340	0,9556	0,9832	0,9910
Sintetički matriks sa dodatkom HA i L-serina, L-leucina i rezorcinola	Novembar 2021.	0,1-2,0	62,621	61,260	1,5133	+5,7237	+0,8956	-0,1693	0,9235	0,8956	0,9054
Sintetički matriks bez surogata DOC	Jul 2022.	0,1-2,0	3,0476	1,7136	1,2281	-0,0662	-0,0545	-0,086	0,9716	0,9666	0,9433
Sintetički matriks sa dodatkom HA	Jul 2022.	0,1-2,0	2,1695	1,7112	0,8590	+0,0211	-0,0545	-0,0860	0,9976	0,9494	0,9854

4.2. Efikasnost neoksidativnih inovativnih hibridnih procesa za uklanjanje ibuprofena, kofeina i diklofenaka i odabranih neorganskih mikropolutanata

4.2.1. Hibridni membranski procesi

Za ispitivanje efikasnosti hibridnih membranskih procesa za uklanjanje ibuprofena, kofeina, diklofenaka i odabranih neorganskih mikropolutanata, iz efluenta postrojenja za tretman otpadnih voda JKP „Vodokanal“, Sombor korišćeno je laboratorijsko pilot postrojenje za ultrafiltraciju sa mogućnošću in-line dodatka aktivnog uglja u prahu i koagulantu (detalji vezani za laboratorijsko pilot postrojenje objašnjeni su u poglavlju 3.3.1. na strani 53).

Primenjeni su sledeći procesi:

1. Hibridni proces adsorpcija/ultrafiltracija (PAC/UF),
2. Hibridni proces adsorpcija/koagulacija/ultrafiltracija primenom gvožđe (III)-hlorida (PAC/FeCl₃/UF) i prirodnog koagulantu (PAC/COA/UF) koji je izolovan iz semena pasulja sorte Gradištanac (*lat. Phaseolus vulgaris*).

Pre ispitivanja hibridnih procesa, ispitana je sorpcija odabranih supstanci na samoj ultrafiltracionoj membrani.

Pored sadržaja organskih i neorganskih mikropolutanata, određena je efikasnost uklanjanja nutrijenata, odnosno organske materije (sadržaj je meren kao hemijska potrošnja kiseonika (HPK)), ukupnog fosfora i ukupnog azota po Kjeldalu.

4.2.1.1. Uklanjanje organskih mikropolutanata primenom hibridnih membranskih procesa

Na osnovu rezultata datih u tabeli 24 i na slici 5, utvrđeno je da za sva četiri ispitivana procesa UF, PAC/UF, PAC/FeCl₃/UF i PAC/COA/UF, uklanjanje OMP fluktuirala od toga da se uopšte ne dešava do 68%, 87%, 87% i 50%, redom. Eksperimenti su izvedeni pri početnim koncentracijama 2,2 µg/L za IB, 2,2 µg/L za CF i 3,1 µg/L za DCF, a prilikom računanja efikasnosti procesa uzeto je u obzir razblaženje usled dodatka suspenzije aktivnog uglja u prahu i suspenzija koagulanata. pH vrednost netretiranog efluenta komunalne otpadne vode i efluenta nakon primenjenih hibridnih membranskih procesa iznosila je 8,00.

U 30% slučajeva (11 od ukupno 36 merenja) dobijene koncentracije nakon procesa su bile više od početne koncentracije u većoj meri nego što je sistematska greška analitičkog određivanja, te su takvi rezultati odbačeni. U jednom slučaju analiza sa standardnim dodatkom nije uspela. Koncentracija u uzorku u koji je dodat standardni dodatak je bila manja nego u uzorku bez standardnog dodatka. Može se zaključiti da je broj ukupno neprihvatljivih rezultata od prvog do trećeg procesnog seta eksperimenata uglavnom bio 2 slučaja od ukupno 9 (osim kod UF kada su bila 3 takva slučaja) i to uglavnom u drugom ciklusu filtracije, što može ukazivati na potencijalnu desorpciju OMP koji su uklonjeni tokom prvog ciklusa. Kod četvrtog tipa eksperimenata sa prirodnim koagulantom čak pet puta se pojavila takva situacija i to u I i/ili III ciklusu, što takođe može ukazivati na uticaj prirodne organske materije koja je uneta koagulantom na eventualnu desorpciju OMP usled mogućnosti vodoničnog vezivanja za rastvorne komponente koagulanta ili kompleksne mehanizme desorpcije. Od ukupno 12 pojedinačnih merenja za svaku supstancu to se desilo 4 puta za IB (u PAC/UF, PAC/FeCl₃/UF i PAC/COA/UF procesima), 2 puta za CF (u UF i PAC/COA/UF procesima) i 5 puta DCF (u UF, PAC/UF, PAC/FeCl₃/UF i PAC/COA/UF procesima). Pored desorpcije, smetnje mogu poticati od koeluirajućih supstanci (potencijalno prisutni isti target joni), ali takve smetnje nisu bile uočene u testovima bez membranske filtracije u kojima su isti procesni materijali bili korišćeni. U literaturi su poznati nalazi viših koncentracija supstanci nakon procesa što se može objasniti prisustvom jedinjenja u obliku konjugata u

efluentima, koji se mogu razložiti i dati povećanu koncentraciju supstance nakon procesa. Ovakvi potencijalni efekti nisu dalje ispitani u doktorskoj disertaciji. Zbog visokih vrednosti praktičnog limita kvantitacije (PQL) uklanjanje >87% u slučaju CF i >83% u slučaju DCF nije moglo biti tačnije određeno.

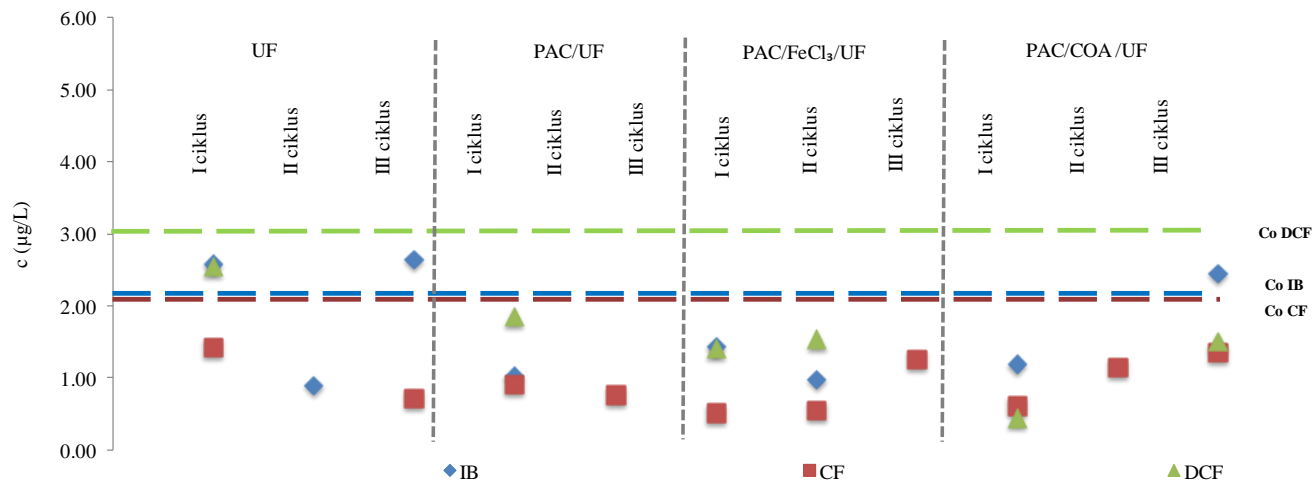
Na osnovu rezultata predstavljenih u tabeli 24 i na slici 5, u slučaju IB u I ciklusu nije došlo do njegove sorpcije na UF membrani, dok se u toku II filtracionog ciklusa sorbovalo 59%. U III filtracionom ciklusu je došlo do desorpcije IB sa UF membrane (-21%, rezultat reda veličine kao i sistematska greška analitičkog određivanja koja iznosi 24%). Sorbovana količina kofeina na UF membrani bila je 34% i 68% (I i III filtracioni ciklus), dok je u II ciklusu uočena njegova povišena koncentracija u permeatu. DCF je u I ciklusu uklonjen 17%, u II ciklusu nije uspela analiza sa standardnim dodatkom (komentar na strani 85), a u III ciklusu je detektovana povišena koncentracija u odnosu na početnu koncentraciju.

Poznato je da se u toku procesa ultrafiltracije formira barijera organskih i neorganskih sastojaka efluenta na membrani. Barijera je hidrofobna i negativno naelektrisanja (Garcia-Ivars i sar., 2017). Takav sloj bi generalno omogućio stvaranje kompleksa između EfOM i OMP usled vodoničnih veza i elektrostatičkog privlačenja polarnih grupa OMP sa fenolnim i karboksilnim grupama organskih materija efluenta. Kofein je hidrofilan molekul (log D na pH 7,4 je 0,28, tabela 17), ali za razliku od ibuprofena (log D na pH 7,4 je 0,45) i diklofenaka (log D na pH 7,4 je 1,37) nema naelektrisanje, što verovatno pomaže interakcije sa EfOM koje nose uglavnom negativno naelektrisanje. Neutralan molekul se bolje i adsorbuje. Prisustvo organske materije efluenta može da ima negativan uticaj na sorpciju OMP u toku procesa UF, tako što POM difunduje u pore membranskog materijala, te se na taj način popunjavaju mesta na membrani i smanjuje kapacitet sorpcije OMP (Semiao i Schaefer, 2010).

Tabela 24. Rezultati ispitivanja hibridnih membranskih procesa

Supstanca	IB			CF			DCF										
	C_0 ($\mu\text{g/L}$)	Sist. greška %	PQL [#] ($\mu\text{g/L}$)	E (%) ⁺	C_0 ($\mu\text{g/L}$)	Sist. greška %	PQL [#] ($\mu\text{g/L}$)	E (%) ⁺	C_0 ($\mu\text{g/L}$)	Sist. greška %	PQL [#] ($\mu\text{g/L}$)	E (%) ⁺					
Ciklus	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III					
	$\mu\text{g/L}$	%	$\mu\text{g/L}$	%	$\mu\text{g/L}$	%	$\mu\text{g/L}$	%	$\mu\text{g/L}$	%	$\mu\text{g/L}$	%					
UF	2,59	-18	0,90	59	2,65	-21	1,43	34	-*	0,71	68	2,55	17	Neuspela analiza	-*		
PAC/UF doza 5 mg/L PAC	1,03	52	-*		1,44	34	0,91	58	0,76	65	0,51 ¹	87	1,85	39	-*	1,41	54
PAC/FeCl₃/UF doza 5 mg/L PAC, 4 mg Fe(III)/L	0,98	55	-*		1,19	45	0,55 ¹	87	1,25	42	0,61 ¹	87	1,53	49	-*	0,45 ¹	83
PAC/COA/UF^c doza 5 mg/L PAC, 33 μL /L COA	-*		2,45	-13	-*		1,14	47	1,35	37	-*		-*		1,50	50	-*

*Rezultat odbačen, jer je vrednost koncentracija nakon tretmana značajno viša nego ulazna koncentracija, u većoj meri nego što je sistematska greška analitičkog određivanja; [#]Praktični limit kvantitacije; ⁺ Efikasnost ekstrakcije; ¹Koncentracija supstanci nakon primenjenog procesa manja od PQL metode, za račun efikasnosti uzeta vrednost PQL/2, kao koncentracija nakon procesa; ^c Procesi u kojima je primenjen prirodni koagulant izolovan iz semena pasulja;



Slika 5. Koncentracije ibuprofena, kofeina i diklofenaka pre ($c_0(\text{IB})=2,2 \mu\text{g/L}$, $c_0(\text{CF})=2,2 \mu\text{g/L}$ i $c_0(\text{DCF})=3,1 \mu\text{g/L}$) i nakon hibridnih membranskih procesa

Napomena: PAC/COA/UF-proces kojima je primenjen prirodni koagulant izolovan iz semena pasulja; Eksperimentalni uslovi su prikazani u Prilogu I; Dobijene koncentracije nakon tretmana koje su više u odnosu na početnu koncentraciju OMP, a van opsega sistematske greške analitičkog određivanja nisu prikazane na grafiku;

U literaturi je potvrđeno različito ponašanje IB, CF i DCF u toku ultrafiltracije efluenta komunalne otpadne vode. Tako npr. u radu Bogunović i sar. (2021) je dokazana visoka i ujednačena sorpcija kofeina (99,9%) i diklofenaka (>75%) (tri ultrafiltraciona ciklusa), ali pri znatno nižim početnim koncentracijama (348 ng/L i 410 ng/L za CF i DCF, redom) u odnosu na koncentracije pri kojima je urađen ovaj eksperiment. Sa druge strane, niska sorpcija kofeina i diklofenaka na poliviniliden fluoridnoj ultrafiltracionoj membrani je dokazana u radu Chon i sar. (2013), takođe pri niskim početnim koncentracijama OMP (126,5 ng/L i 54,1 ng/L) i iznosila je redom 20% i 45% za CF i DCF. Sheng i sar. (2016) su u svom istraživanju uočili da nije došlo do sorpcije ibuprofena i kofeina na ultrafiltracionoj membrani, dok je sorpcija diklofenaka bila 36% (tabela 8). Može se zaključiti da na sorpciju pored kvaliteta matriksa, utiče i početna koncentracija supstanci.

Kod hibridnih membranskih procesa, u slučaju ibuprofena i diklofenaka je utvrđena najbolja efikasnost uklanjanja primenom PAC/UF i PAC/FeCl₃/UF procesa u toku I i III filtracionog ciklusa (34-52% za IB i 39-54% za DCF primenom PAC/UF procesa, odnosno 45-55% za IB i 49-83% DCF primenom PAC/FeCl₃/UF procesa). Kofein se u toku sva tri ciklusa primenom PAC/UF i PAC/FeCl₃/UF procesa efikasno uklanjao (42-87%). Na osnovu predstavljenih rezultata ne može se zaključiti da je uticaj koagulanta na bazi gvožđa značajno uticao na uklanjanje OMP.

U prethodnim istraživanjima koja su sprovedena na istom pilot postrojenju, Bogunović i sar. (2021) su u hibridnom membranskom procesu PAC/UF (trajanje ciklusa 30 minuta, fluks 80 L/(m²h)/in-line doziranje PAC) postigli veće uklanjanje za CF (>99,9% u dva filtraciona ciklusa) i DCF (>87,8%, I filtracioni ciklus i >99,9% II filtracioni ciklus), ali pri višim koncentracijama uglja (oko 20 mg/L) i nižoj početnoj koncentraciji OMP (126,5 ng/L i 54,1 ng/L za CF i DCF) iz efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode (tabela 9). Löwenberg i sar. (2014) su testirali in/out i out/in PAC/UF proces za uklanjanje lekova iz otpadnih voda u kombinaciji sa koagulacijom (4 mg Fe(III)/L). Pri dozi PAC od 20 mg/L efikasnost oba procesa bila je u opsegu 60-95% u zavisnosti od supstance, među kojima je bio i diklofenak, koji se uklanjao više od 70%.

PAC/COA/UF proces u kom je primenjen prirodni koagulant izolovan iz semena pasulja je inovativni hibridni proces koji do sada na ovaj način nije testiran. Ovaj proces se pokazao efikasnim u dva od tri ciklusa za kofein (47% i 37%) i u jednom ciklusu za diklofenak (50%). Ibuprofen se nije ni u jednom ciklusu efikasno uklanjao primenom PAC/COA/UF procesa.

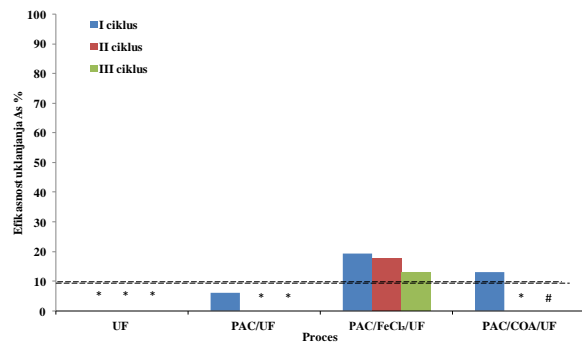
Eksperimentima je potvrđena efikasnost hibridnih membranskih procesa za uklanjanje OMP, među kojima se najbolje uklanjao kofein i to u procesu kada se adsorpcija na aktivnom uglju kombinuje sa koagulantom na bazi gvožđa. Kod ibuprofena je takođe uočeno uklanjanje od 34-55%, dok je kod diklofenaka uklonjeno 39-83%, ali kod oba jedinjenja je primećen i porast koncentracije u efluentu u II ciklusu merenja. Prirodni koagulant je u hibridnom membranskom procesu pokazao uglavnom loš učinak.

4.2.1.2. Uklanjanje neorganskih mikropolutanata primenom hibridnih membranskih procesa

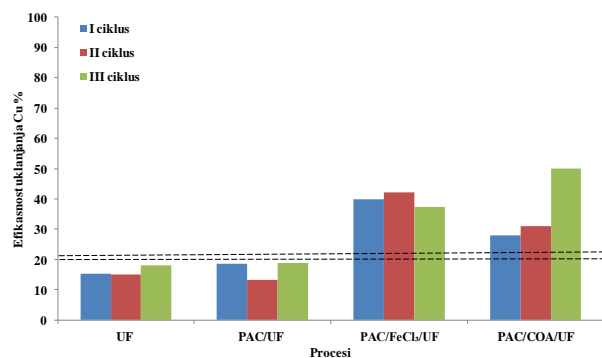
Tokom ispitivanja hibridnih membranskih procesa za uklanjanje organskih mikropolutanata iz efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode istovremeno je praćen i njihov uticaj na koncentraciju As i odabranih metala (Cr, Cu i Zn). Nakon utvrđivanja koncentracije As i metala u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode (14 µg/L, 30 µg/L, 3,0 µg/L i 24 µg/L za As, Cr, Cu i Zn, redom) urađeno je obogaćivanje u koncentraciji od 100 µg/L kako bi se efikasnost ispitivanih procesa jasnije utvrdila, tako da su početne koncentracije iznosile 116 µg/L, 123 µg/L, 99,0 µg/L i 128 µg/L, za As, Cr, Cu i Zn, redom. Prilikom računanja efikasnosti procesa uzeto je u obzir razblaženje usled dodatka suspenzije aktivnog uglja u prahu i suspenzija koagulanata. Rezultati ovog seta eksperimenata prikazani su na slici 6.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 6 može se zaključiti da su ispitivani hibridni membranski procesi najefikasniji za uklanjanje hroma (33-87%) i cinka (44-87%), a najmanje efikasni za uklanjanje arsena (od toga da procesi nisu efikasni do maksimalne efikasnosti od 19%). Kada je reč o sorpciji metala na ultrafiltracionoj membrani ona je jedino primećena u slučaju Cr (28-49%) i Zn (29-42%).

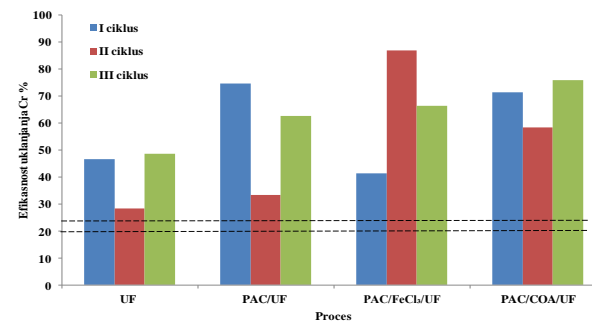
Na osnovu softvera Visual MINTEK-verzija 3.1 identifikovane su vrste jona As i pomenutih metala na pH 8 (Prilog V). U slučaju arsena dominantni oblik je HAsO_4^{2-} , u slučaju hroma $\text{Cr}(\text{OH})$, u slučaju bakra CuOH^+ i u slučaju cinka dominantni oblik je Zn^{2+} . U tabeli 25 prikazane su postignute efikasnosti primenjenih hibridnih membranskih procesa u sva tri filtraciona ciklusa, a detaljni rezultati po ciklusima su predstavljeni u Prilogu VI).



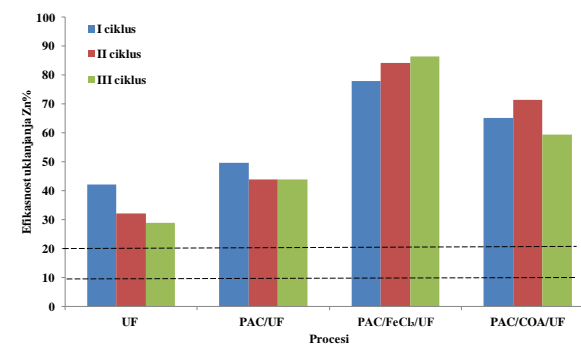
a)



c)



b)



d)

Slika 6. Efikasnost uklanjanja a) As, b) Cr, c) Cu i d) Zn hibridnim membranskim procesima

Napomena: $c_0(\text{As})=116 \mu\text{g/L}$, $c_0(\text{Cr})=123 \mu\text{g/L}$, $c_0(\text{Cu})=99,0 \mu\text{g/L}$ i $c_0(\text{Zn})=128 \mu\text{g/L}$; Doza PAC~5 mg/L; Doza Fe(III) 4 mg/L; Doza prirodnog koagulant 33 $\mu\text{l/L}$ (tabela 1-P u Prilogu); Sistematska greška analitičkog određivanja je označena isprekidanim linijama na graficima; *Nije postignuta efikasnost uklanjanja; # Nije postignuta efikasnost uklanjanja, a rezultat ukazuje na veću koncentraciju nakon tretmana, jer je devijacija (-22) veća od sistematske greške analitičkog određivanja (do 10%);

Tabela 25. Postignute efikasnosti uklanjanja As i odabranih metala u primenjenim membranskim procesima

Neorganski mikropolutanti	Sistematska greška %	Dominatni oblik na pH 8	Postignuta efikasnost u tri filtraciona ciklusa (%)			
			UF	PAC/UF	PAC/FeCL ₃ /UF	PAC/COA/UF
As	9-10	HAsO ₄ ²⁻	Nije postignuto uklanjanje	Nije postignuto uklanjanje	13-19	Nije postignuto uklanjanje
Cr	20-24	Cr(OH) ₃	28-49	33-75	41- 87	58-76
Cu	20-22	CuOH ⁺	Nije postignuto uklanjanje	Nije postignuto uklanjanje	37-42	28-50
Zn	9-20	Zn ²⁺	29-42	44-50	78-87	59-71

Najbolja efikasnost uklanjanja jona As je postignuta primenom PAC/FeCl₃/UF procesa (13-19%). Drugi rezultati nakon primenjenih procesa nisu relevantni uzimajući u obzir sistematsku grešku analitičkog određivanja (9-10%). Dodatak FeCl₃ koji je poboljšao efikasnost uklanjanja jona As u odnosu na PAC/UF proces i PAC/COA/UF proces može biti posledica neutralizacije naelektrisanja, kao jednog od glavnih mehanizama koagulacije pri kojoj se formiraju flokule. Veličina flokula je bila dovoljna da se one dalje uklone procesom ultrafiltracije. S obzirom da je dominantni oblik As(V) na pH 8,0, HAsO₄²⁻ (Prilog V, slika 4-P a) bilo je očekivano da će PAC/UF proces efikasno uklanjati As(V), jer je izoelektrična tačka primenjenog PAC 9,8 (Kovalova i sar., 2013), što znači da je pri pH 8,0 pozitivno naelektrisan. Može se pretpostaviti da negativno naelektrisani centri rastvorene organske materije efluenta kompeticijom mogu sprečiti uklanjanje As(V) u PAC/UF procesu bilo da se radi o deponovanom uglju na površini membrane ili o uglju koji je u suspenziji. Dodatak prirodnog koagulant u PAC/UF procesu se nije pokazao efikasnim za uklanjanje As (slika 6) što nije u skladu sa rezultatima koji su objavljeni u radu Marjanović i sar. (2022) gde je koagulaciona aktivnost prirodnog koagulant u pogledu uklanjanja As bila od 32-39%. Rezultati rada Marjanović i sar. (2022) su u celosti objavljeni u okviru ove doktorske disertacije u poglavlju 4.2.2. Iako je većina makromolekula u sirovom ekstraktu pasulja negativno naelektrisana na pH 8 (izoelektrična tačka (pI) sirovog ekstrakta pasulja 3,61, (Prodanović, 2015)) u proteinima koagulant zbog prisustva amino grupe može biti prisutno i parcijalno pozitivno naelektrisanje, što potencijalno pomaže uklanjanju H₂AsO₄⁻, što je i pokazano u šaržnim eksperimentima sa koagulantom u navedenom radu. Međutim, u dinamičkim uslovima membranske filtracije, ova interakcija očito nije favorizovana, vrlo verovatno zbog mogućih interakcija prirodnog koagulant i površine membrane, što ne vodi formiranju flokula sa arsenom.

Joni Cr su se sorbovali na UF membrani (28-49%), što može biti posledica interakcija Cr(OH)₃ i organske materije iz efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode, a zatim njegove sorpcije na membranskom materijalu. U slučaju Cr kod primenjenih hibridnih membranskih procesa efikasnosti su iznad sistematske greške analitičkog određivanja (20-24%) i smatraju se relevantnim. Pošto je Cr(III) dodat u

uzorke otpadne vode, pretpostavljeno je da je dominantni oblik pri pH 8,0 neutralna forma hroma, odnosno $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Prilog V, slika 4-P b) i da $\text{Cr}(\text{VI})$ nije bio prisutan. Uočena je dobra efikasnost uklanjanja hroma u PAC/UF procesu (33%-75%) kojoj verovatno doprinose interakcije sa EfOM (Hao i sar., 2022). Dodatak koagulanta FeCl_3 doprineo je poboljšanju efikasnosti uklanjanja hroma (efikasnost je bila od 41%-87%, u sva tri ciklusa). Podjednaka efikasnost postignuta je i dodatkom prirodnog koagulanta. Efikasnost primenjenog procesa je bila od 58% do 76% za sva tri ciklusa sa prirodnim koagulantom (Prilog VI).

U slučaju jona Cu ultrafiltracijom se postiže efikasnost 15%-18%, a za PAC/UF proces 13%-19% (slika 6). To se ne može smatrati relevantnim imajući u vidu sistematsku grešku analitičkog određivanja (tabela 20) koja se kreće od 20-22%. Efikasnost uklanjanja jona Cu (dominantan oblik CuOH^+ , Prilog V, slika 4-P c) dodatkom FeCl_3 je bila od 37%-42%, u sva tri ciklusa, što je relevantno imajući u vidu sistematsku grešku analitičkog određivanja, a moguć mehanizam je stvaranje kompleksa jona Cu sa EfOM, zatim formiranje flokula usled dodatka FeCl_3 i uklanjanje ultrafiltracijom. Elektrostatičke interakcije jona Cu sa prirodnim koagulantom su još više poboljšale efikasnost uklanjanja jona Cu u odnosu na ultrafiltraciju i PAC/UF proces (28-50%, u ciklusa sa prirodnim koagulantom (Prilog VI)).

Kada je reč o jonima Zn, sve dobijene vrednosti nakon hibridnih membranskih procesa se mogu smatrati relevantnim imajući u vidu sistematsku grešku analitičkog određivanja (9-20%, tabela 20). Pozitivno naelektrisani Zn^{2+} , Prilog V, slika 4-P d) se efikasno sorbovao na ultrafiltracionom materijalu (efikasnost je bila u opsegu do 29-42%). Efikasnost PAC/UF procesa u sva tri ciklusa bila je 44-50% (nije poboljšana u odnosu na samu ultrafiltraciju), a dodatak FeCl_3 je poboljšao proces (78-87%, za tri filtraciona ciklusa). Prirodni koagulant, koji je parcijalno negativno naelektrisan je takođe poboljšao efikasnost uklanjanja pozitivnog oblika Zn, a moguć mehanizam su elektrostatičke interakcije (59-71% za tri filtraciona ciklusa).

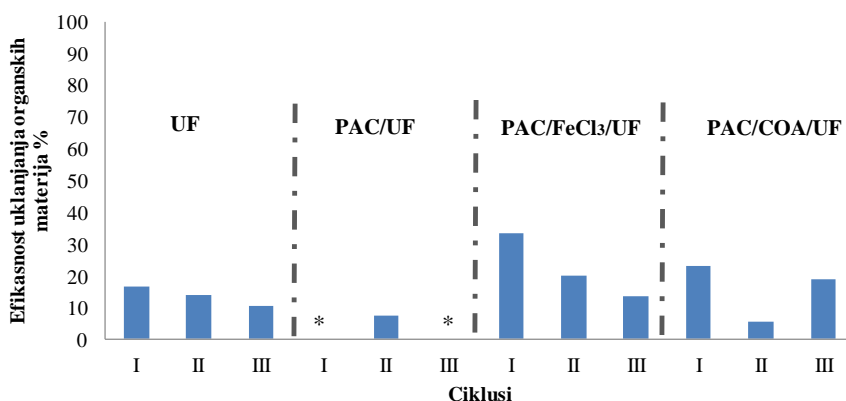
Hibridni membranski procesi su se pokazali kao najefikasniji za uklanjanje jona Zn (44-50% za PAC/UF proces, 78-87% za PAC/ FeCl_3 /UF proces i 59-

71% za PAC/COA/UF proces) i jona Cr (33-75% za PAC/UF proces, 41-87% za PAC/FeCl₃/UF proces i 58-76% za PAC/COA/UF proces). Efikasnost uklanjanja jona As je bila neznatna primenom PAC/FeCl₃/UF (13-19%). Primenom PAC/UF joni Cu nisu bili uklonjeni, ali u prisustvu koagulanata su efekti bili bolji (u slučaju FeCl₃ 37-42%, a u slučaju dodatka prirodnog koagulanata od 28-50%).

4.2.1.3. Uklanjanje organske materije efluenta i nutrijenata primenom hibridnih membranskih procesa

Prilikom procene efikasnosti uklanjanja organske materije efluenta i nutrijenata primenom hibridnih membranskih procesa uzeto je u obzir razblaženje usled dodatka suspenzija aktivnog uglja u prahu i suspenzije koagulanata.

Na slici 7 je prikazana efikasnost hibridnih membranskih procesa za uklanjanje organske materije u efluentu (EfOM) koja je merena praćenjem promene hemijske potrošnje kiseonika (HPK) tokom procesa (uslovi prikazani u Prilogu I).



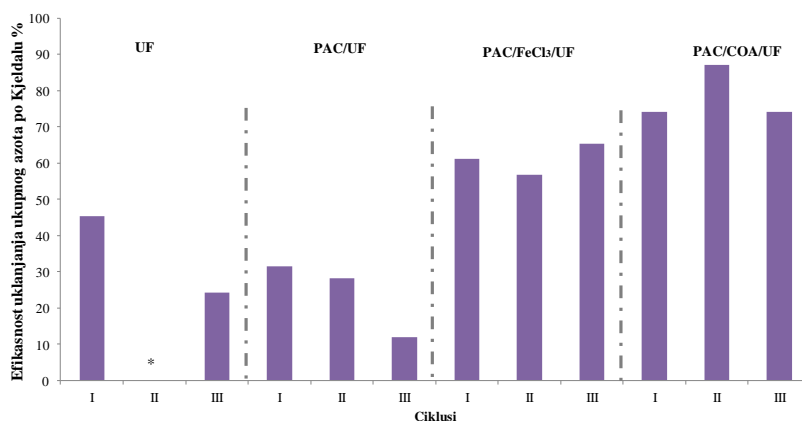
Slika 7. Efikasnost uklanjanja organske materije u efluentu (merena praćenjem promene HPK) primenom hibridnih membranskih procesa

Napomena: *nije postignuto uklanjanje;

Tokom ultrafiltracije moguće je bilo ukloniti 11-16% organske materije efluenta merenjem HPK, što je u skladu sa nalazima Chon i sar. (2013) koji su ultrafiltracijom uklonili 10% EfOM iz efluenta postrojenja za

prečišćavanje komunalne otpadne vode. Dodatak uglja nije poboljšao uklanjanje organske materije u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode, dok je dodatak koagulanata pozitivno uticao na zadržavanje organske materije, što je posebno izraženo u I filtracionom ciklusu. To je primećeno kod oba primenjena koagulanata. Efikasnost postignuta primenom PAC/FeCl₃/UF iznosila je 13-33%, dok je sa prirodnim koagulantom iznosila od 5-23% tokom tri filtraciona ciklusa.

Na slici 8 prikazani su rezultati hibridnih membranskih procesa za uklanjanje ukupnog azota po Kjeldalu (TKN).

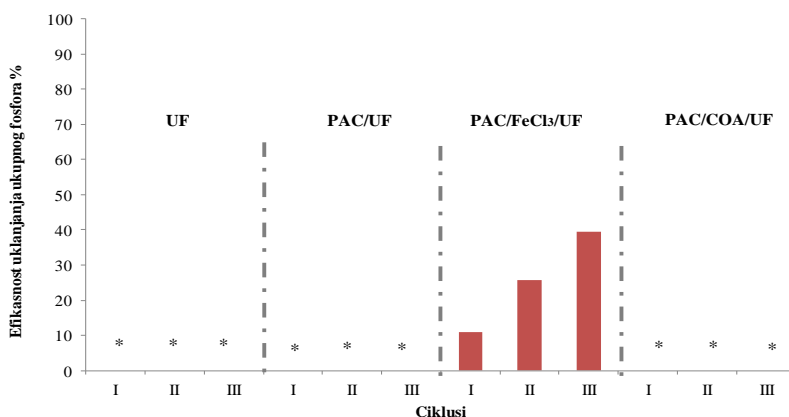


Slika 8. Efikasnost uklanjanja ukupnog azota po Kjeldalu (TKN) primenom hibridnih membranskih procesa

*Napomena: *nije postignuto uklanjanje;*

Na osnovu rezultata predstavljenih na slici 8 može se zaključiti da primenom ultrafiltracije efikasnost uklanjanja TKN u različitim ciklusima varira od toga da nije uočeno do 45%. U radu Chon i sar. (2013) primenom ultrafiltracije za uklanjanje azotnih jedinjenja, ukupan azot i nitrati su uklonjeni manje od 10%. U PAC/UF procesu je primećen pad sa 32% na 12% tokom tri ciklusa. Vrlo visoku efikasnost pokazuju hibridni procesi u kojima se koristi koagulant (57-87%) i to posebno prirodni koagulant (74-87%).

Na slici 9 prikazana je efikasnost primenjenih hibridnih membranskih procesa za uklanjanje ukupnog fosfora.



Slika 9. Efikasnost uklanjanja ukupnog fosfora primenom hibridnih membranskih procesa

Napomena: *nije postignuto uklanjanje;

Od svih testiranih procesa jedino je proces u kome se primenjuje koagulant zajedno sa ugljem i ultrafiltracijom (PAC/FeCl₃/UF) pokazao efikasnost od 11-39% za uklanjanje fosfornih jedinjenja. Uočen je takođe i trend porasta uklanjanja tokom niza ciklusa, potencijalno usled stvaranja kolača organske materije iz efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode na membranskom materijalu tokom procesa koji zadržava adsorbovana fosforna jedinjenja na PAC. U radu Chon i sar. (2013) ultrafiltracijom je uklonjeno između 30-40% fosfornih jedinjenja iz efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode što je suprotno rezultatima ovog rada.

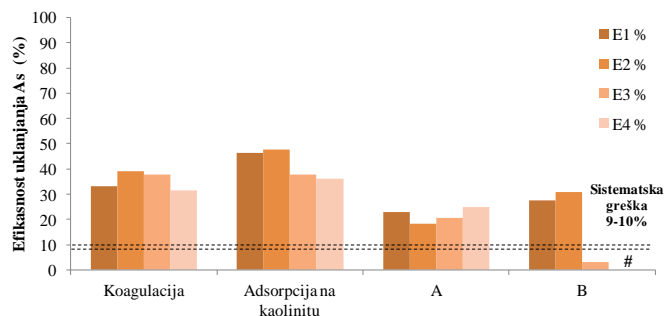
U pogledu fizičko-hemijskih karakteristika efluenta, rezultati na laboratorijskom pilot postrojenju su pokazali da primenjeni hibridni membranski procesi mogu biti potencijalno efikasni za uklanjanje nutrijenata (azotnih i fosfornih jedinjenja) i organske materije efluenta, te bi dalja istraživanja trebalo usmeriti na istraživanja ove vrste procesa na većoj skali, ali i na mogućnost primene mulja nastalog u procesima, posebno u procesu sa prirodnim koagulantom koji se pokazao efikasnim za uklanjanje azotnih jedinjenja, a u slučaju kog nastaje manje toksičan i biorazgradiv mulj.

4.2.2. Hibridni procesi sa prirodnim koagulantom i kaolinitom

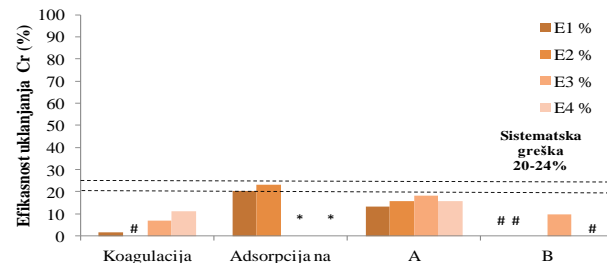
Cilj ovog seta eksperimenata je bio da se ispita efikasnost prirodnog koagulanta (doza 37,5 $\mu\text{l/L}$), kaolinita (doza 100 mg/L), kao i kombinacije ova dva materijala za uklanjanje As i metala (Cr, Cu i Zn, inicijalne koncentracije oko 100 $\mu\text{g/L}$ svakog pojedinačno) iz efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode. Rezultati su prikazani na slici 10. Rezultati eksperimenta su u celosti objavljeni u radu Marjanović i sar. (2022).[§]

Svi eksperimenti su urađeni u duplikatu, pa je pri testiranju hibridnih procesa sa kaolinitom i prirodnim koagulantom bilo moguće izračunati četiri efikasnosti uklanjanja. Pojedinačne početne koncentracije duplikata uzoraka su upoređene sa svakom pojedinačnom vrednošću dobijenom za duplikate nakon tretmana. Kada je sistematska greška analitičkog određivanja za izmerenu početnu koncentraciju bila iznad $\pm 36\%$ zbira dobijene koncentracije i nativne koncentracije pronađene u uzorku, vrednosti nisu uzete u obzir, a efikasnost uklanjanja nije izračunata (to se desilo u slučaju dva merenja za Zn primenom adsorpcije na kaolinitu i jednog merenja za Cr primenom adsorpcije na kaolinitu i hibridnog procesa B) (slika 10). Koagulaciona aktivnost prirodnog koagulanta za uklanjanje As bila je u opsegu od 32% do 39% (slika 10 a) što je relevantan rezultat imajući u vidu vrednost sistematske greške analitičkog određivanja koja je 9-10% (tabela 20). Kada je u pitanju mogući mehanizam uklanjanja, važno je napomenuti da je Prodanović (2015) dokazala da je izoelektrična tačka (pI) sirovog ekstrakta pasulja 3,61. To znači da će većina makromolekula u sirovom ekstraktu pasulja biti negativno naelektrisana na pH 6,0 kao i dominantni oblik As (V) na pH 6,0, H_2AsO_4^- (Prilogu V, slika 4-P a). Međutim, elektrostatičke interakcije između dominantnog oblika As (H_2AsO_4^-) i proteina iz koagulanta, takođe mogu biti prisutne zbog parcijalno pozitivnog naelektrisanja peptidnih veza (Milner-White, 1997) i verovatnog formiranja vodonične veze. Pošto se koagulacioni test radi na pH 6, može se pretpostaviti da se molekuli koagulanta protonuju, što pomaže adsorpciji H_2AsO_4^- .

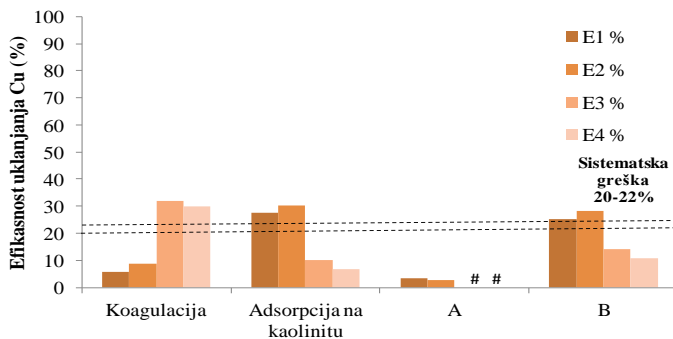
[§] Reprodotovano i adaptirano uz dozvolu Springer Nature;



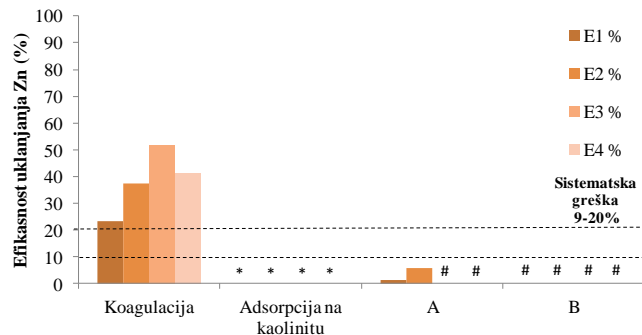
a)



b)



c)



d)

Slika 10. Koagulaciona aktivnost prirodnog koagulanta, kaolinita i kombinacije ova dva materijala (sekvenca A-simultano doziranje koagulanta i kaolinita, sekvenca B-uzastopno doziranje prvo koagulanta, a potom kaolinita) za uklanjanje a) As b) Cr c) Cu i d) Zn iz efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode; Napomena: Uklanjanje arsena i metala (E1%, E2%, E3% i E4%) je izračunato na osnovu duplikata merenja pre i posle svakog pojedinačnog procesa u skladu sa jednačinom 8; *Sistematska greška početne koncentracije bila je veća od opsega $\pm 36\%$; # nije primećeno uklanjanje;

Efikasnost adsorpcije na kaolinitu je takođe relevantna i kreće se od 36% do 48% (slika 10a). Izoelektrična tačka kaolinita je 3,90 (određena prema proceduri Shah i sar., 2015) (Prilog II) što znači da je negativno naelektrisan pri pH 6,0 i da bi interakcije koje nisu elektrostatičke mogle biti odgovorne za uklanjanje As. Saada i sar. (2003) su istakli značaj odnosa N/C za uklanjanje As kaolinitom obloženim HA kompleksima. Oni su pretpostavili ključnu ulogu parcijalno pozitivno naelektrisanih HA-amino grupa u adsorpciji As na huminskoj kiselini koja se dešava pre interakcije sa kaolinitom. Ovo bi takođe mogao biti mogući mehanizam uklanjanja u slučaju ovog istraživanja, jer je poznato da efluent postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode sadrži HA.

U slučaju simultanog doziranja koagulanta i kaolinita (sekvenca A, objašnjeno u poglavlju 3.3.2 na strani 56) efikasnost procesa je smanjena na 18%-25% u odnosu na koagulaciju i adsorpciju zasebno, što pokazuje da dodatak kaolinita negativno utiče na koagulaciju i obrnuto, da koagulacija može sprečiti adsorpciju zagađujuće supstance. Mogući razlog za ovaj negativan uticaj može biti međusobna interakcija između koagulanta i kaolinita, koja sprečava vezivanje As za koagulant i/ili kaolinit. Kada je u pitanju hibridni proces u kome je prvo dodat koagulant, a zatim kaolinit (sekvenca B, objašnjeno u u poglavlju 3.2.2. na strani 55) samo dve (28% i 31%) od četiri izračunate vrednosti mogu se smatrati relevantnim u poređenju sa sistematskom greškom analitičkog određivanja. Ovo pokazuje potrebu za daljim testiranjem kako bi se poboljšala ponovljivost eksperimenta. Efikasnost je bila veća nego kod istovremenog doziranja, ali još uvek ne iznad efikasnosti koja je postignuta u odvojenom procesu koagulacije i/ili adsorpcije. Dodavanje prirodnog koagulanta koji sadrži azot, u ovom istraživanju je poboljšalo već uočeno uklanjanje primenom kaolinita u otpadnoj vodi koja sadrži HA. Stoga bi dalja istraživanja trebalo da budu usmerena na složene adsorpciono-desorpcione interakcije koagulanta, kaolinita i As.

Prilikom određivanja efikasnosti uklanjanja jona hroma sve dobijene efikasnosti uklanjanja bile su ispod sistematske greške analitičkog određivanja (20-24%; tabela 20; slika 10 b). Pošto je Cr(III) dodat u uzorke otpadne vode, pretpostavljeno je da je dominantni oblik pri pH 6,0 pozitivno naelektrisan $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (Prilog V, slika 4-P b) i da Cr(VI) nije bio prisutan.

Očekivane su elektrostatičke interakcije dominantnog oblika Cr sa negativno naelektrisanim mestima koagulanta i kaolinita, ali efekti koji su primećeni pri tako niskim početnim koncentracijama bili su veoma mali da bi se smatrali relevantnim.

Kada je u pitanju uklanjanje jona bakra, može se primetiti da su svi duplikati eksperimenata imali nisku reproduktivnost. Samo dve (30% i 32%) od četiri izračunate vrednosti za koagulacionu aktivnost mogu se smatrati relevantnim u poređenju sa sistematskom greškom analitičkog određivanja (20-22%, tabela 20, slika 10 c). Dobijene efikasnosti su niže od efikasnosti koje su primećene za drugi prirodni koagulant primenjen pri mnogo višoj početnoj koncentraciji Cu (98%, tabela 10) (Shan i sar., 2017). Dominantni oblik pri pH 6,0 je pozitivni Cu (II) (Prilog V, slika 4-P c) i slično kao kod Cr, mogu se očekivati elektrostatičke interakcije i sa koagulantom i kaolinitom. U slučaju adsorpcije na kaolinitu uklanjanje Cu je bilo oko 30%, što je bolje od rezultata koje su postigli Myasnikov i sar. (2016), ali u odnosu na istraživanje koje je sproveo Wang i sar. (2006) dobijena efikasnost je niža. Pomenuta istraživanja su rađena sa mnogo višim početnim koncentracijama metala i većim dozama kaolinita (tabela 10).

U slučaju cinka, koagulant je bio efikasan od 23% do 52% (slika 10 d) što je relevantno u poređenju sa sistematskom greškom analitičkog određivanja (od 9% do 20%). Mogući razlog su elektrostatičke interakcije pozitivno naelektrisanog Zn (II) jona (Prilog V, slika 4-P d) i negativnih mesta na površini koagulanta. Efikasnost adsorpcije na kaolinitu nije izračunata pošto je sistematska greška analitičkog određivanja za obe početne koncentracije bio 40%. Hibridni procesi koagulacije/adsorpcije (simultano doziranje koagulanta i kaolinita i istovremeno doziranje koagulanta i kaolinita) nisu pokazali nikakvu relevantnu efikasnost uklanjanja.

Koagulaciona aktivnost prirodnog koagulanta izolovanog iz semena pasulja potvrđena je za uklanjanje pozitivno naelektrisanog Zn(II) i negativno naelektrisanog As(V) pri početnoj koncentraciji (~100 µg/L) u realnom efluentu PPOV. Naime, efikasnost uklanjanja As iznosila je 32–39%, a Zn 23–52%. Drugi jeftini procesni materijal, kaolinit, bio je efikasan samo u slučaju As (efikasnost uklanjanja 36–48%). Hibridni proces

koagulacije/adsorpcije nije pokazao nikakav efekat u poređenju sa zasebnim procesima. Sukcesivno doziranje najpre koagulanta, zatim kaolinita pokazalo je blagu prednost za uklanjanje As u poređenju sa simultanim doziranjem. Sličan efekat je primećen u slučaju Cu gde je uklanjanje bilo na nivou sistematske greške analitičkog određivanja i sa niskom eksperimentalnom ponovljivošću. Sličan trend je primećen i kod Cr.

4.2.3. Hibridni proces adsorpcije na aktivnom uglju u prahu u prisustvu prirodnog koagulanta

Efikasnost hibridnog procesa adsorpcije na aktivnom uglju u prahu u prisustvu prirodnog koagulanta testirana je simultanim doziranjem PAC (doza 5 mg/L) i prirodnog koagulanta izolovanog iz semena pasulja (doza 37,5 µL/L) za uklanjanje ibuprofena, kofeina i diklofenaka. Eksperimenti su izvedeni u pet vodenih matriksa sa ciljem dobijanja novog znanja o uticaju različitih vrsta DOC surogata na efikasnost procesa:

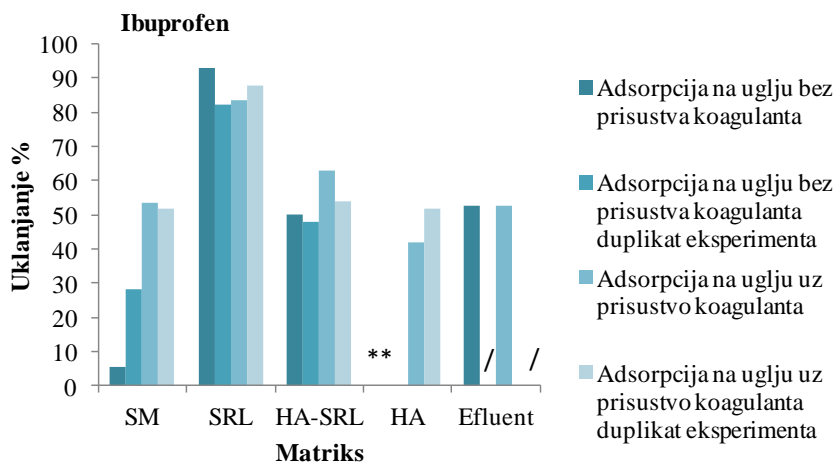
- U sintetičkom matriksu bez dodatka surogata DOC,
- U sintetičkom matriksu sa dodatkom surogata DOC malih molekulskih masa (smeše L-serina, L-leucina i rezorcinola),
- U sintetičkom matriksu sa dodatkom surogata DOC velike molekulske mase (huminska kiselina),
- U sintetičkom matriksu sa dodatkom pomenute smeše malih molekula DOC i huminske kiseline i
- U efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode.

Testirano je jedno kontaktno vreme od 30 minuta, nakon obogaćivanja vodenog matriksa sa oko 2 µg/L svake testirane supstance. Početne koncentracije su u svakom testiranom matriksu određene kalibracijom koja je urađena za svaki matriks posebno. Uočeno je da je dodatak HA pokazao jak uticaj matriksa na analitičko određivanje IB i CF (objašnjeno u poglavlju 3.4., strana 64), ali to nije uticalo na rezultat izračunavanja efikasnosti procesa pošto su kompletne serije eksperimenata urađene svaka istovremeno sa analitičkim merenjima i na osnovu pretpostavke da je za sve uzorke dobijene u okviru jedne serije za isti matriks, uticaj matriksa na određivanje bio isti, iako nije kvantitativno određen (objašnjenje dato u poglavlju 3.6. na strani 77).

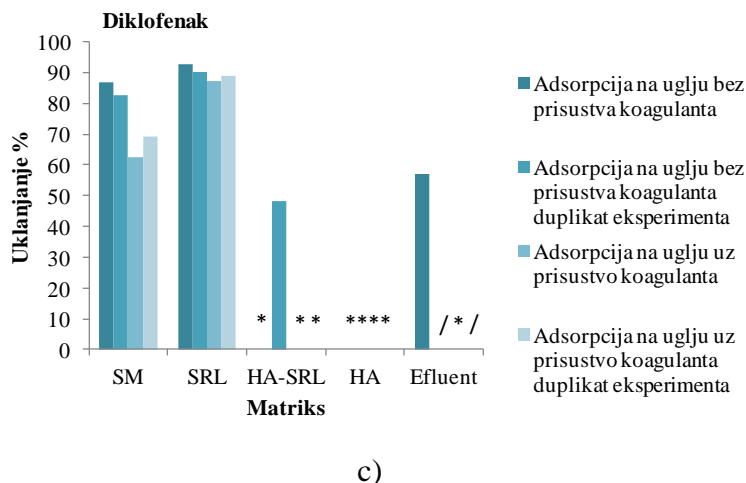
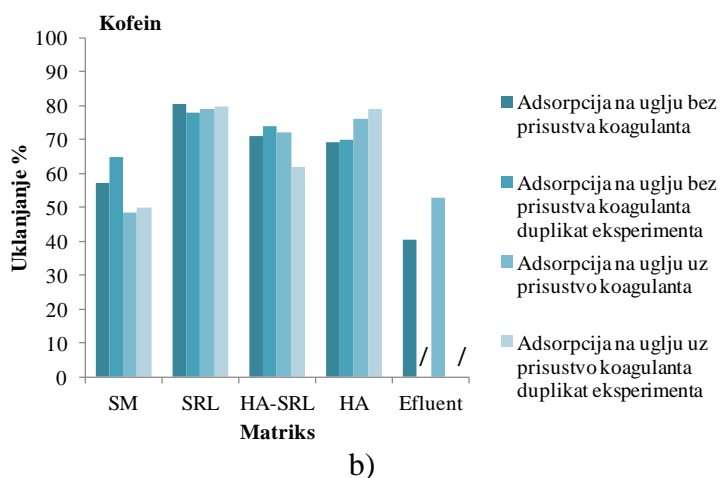
Dodatno su izvedeni zasebni šaržni kinetički i ravnotežni adsorpcioni testovi na PAC. Kinetički testovi su izvedeni u svih pet pomenutih matriksa sa različitim surogatima DOC uključujući i efluent postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode, dok su ravnotežni testovi urađeni u sintetičkom matriksu bez dodatka surogata DOC i u sintetičkom matriksu sa dodatkom HA.

4.2.3.1. Efikasnost adsorpcije organskih mikropolutanata na uglju u prahu u različitim vodenim matriksima

Na slici 11 prikazana je efikasnost hibridnog procesa adsorpcije na PAC (doza PAC 5 mg/L, vreme kontakta 30 minuta) u kombinaciji sa prirodnim koagulantom (37,5 µl/L) za uklanjanje OMP početne koncentracije 2-3 µg/L. Doziranje uglja i koagulanta bilo je simultano. Istovremeno je prikazana i efikasnost same adsorpcije na PAC pri istim uslovima. Svi eksperimenti osim eksperimenata urađenih u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode su izvedeni u duplikatu. Efikasnost primenjenog procesa je računata na osnovu jednačine 8.



a)



Slika 11. Efikasnost hibridnog procesa adsorpcije na PAC (doza 5 mg/L, vreme kontakta 30 minuta) u kombinaciji sa prirodnim koagulantom (doza 37,5 μ l/L) za uklanjanje a) ibuprofena, b) kofeina i c) diklofenaka, $c_0=2-3\mu\text{g/L}$;

Napomena: SM-sintetički matriks bez surogata organske materije (DOC), SRL-sintetički matriks sa dodatkom surogata DOC malih molekulskih masa (smeša L-serina, L-leucina i rezorcinola), HA-SRL-sintetički matriks sa dodatkom pomenute smeše malih molekula DOC i huminske kiseline, HA-sintetičkom matriksu sa dodatkom surogata DOC velike molekulske mase (huminska kiselina) Efluent-efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode; /-nije urađen duplikat eksperimenta; *Nije postignuta efikasnost uklanjanja, a rezultat ukazuje na veću koncentraciju nakon tretmana, jer je dobijena devijacija veća od sistematske greške analitičkog određivanja u zavisnosti od tipa matriksa (Sistematske greške su prikazane u tabeli 22);

U slučaju ibuprofena primenom adsorpcije na aktivnom uglju bez prisustva koagulanta, pri kontaktnom vremenu od 30 minuta (slika 11 a), uočena je loša reproduktivnost između dva duplikata eksperimenta u sintetičkom matriksu (SM) (postignuta efikasnost uklanjanja iznosila je 6,0% i 28%). Dodatak prirodnog koagulanta uticao je pozitivno i na reproduktivnost i efikasnost uklanjanja koja je iznosila 54% i 52%, što je relevantno poboljšanje imajući u vidu sistematsku grešku analitičkog određivanja koja na nižem koncentracionom nivou (0,2 µg/L) iznosi 14%, a na višem (2,0 µg/L) 4,6%. U ostalim matriksima nije uočeno tako značajno poboljšanje usled primene koagulanta osim u slučaju kada je sama HA bila dodata u SM (efikasnost od 42% i 51% u odnosu na adsorpciju na PAC pri kojoj nije utvrđeno uklanjanje (tabela 26)). Treba napomenuti da je uočena zadovoljavajuća reproduktivnost između duplikata eksperimenata (odstupanje manje od 25%).

U slučaju kofeina (slika 11b) uočena je zadovoljavajuća reproduktivnost između duplikata eksperimenata. Dodatak prirodnog koagulanta je uglavnom neznatno uticao na adsorpciju kofeina u svim matriksima. Registrovano je poboljšanje od 7-10% za SM u koji je dodata HA, što je tek nešto više od sistematske greške analitičkog određivanja koja u pomenutom matriksu za kofein iznosi 4,2% na nižem koncentracionom nivou (0,2 µg/L), poboljšanje od 12% u slučaju efluenta PPOV (sistematska greška 3,5% na koncentracionom nivou od 0,2 µg/L), kao i smanjenje efikasnosti uglja za 10-15% u sintetičkom matriksu (sva poređenja su rađena u odnosu na proces bez dodatka prirodnog koagulanta). Moguć razlog za nižu uočenu efikasnost uklanjanja CF pri dodavanju prirodnog koagulanta je kompeticija koagulanta i CF za adsorpciona mesta na PAC.

U slučaju diklofenaka (slika 11 c) u svim ispitivanim matriksima dodatak prirodnog koagulanta je imao negativan efekat na njegovu adsorpciju na PAC. Razlog uočene niže efikasnosti uklanjanja DCF nakon dodatka prirodnog koagulanta može biti kompeticija, kao i kod CF.

U radu Bogunović i sar. (2021) testirano je simultano doziranje 5 mg PAC i 4 mg Fe (III)/L, odnosno 20 mg PAC i 4 mg Fe (III)/L i 20 mg/L PAC i 37,5 µl/L prirodnog koagulanta na bazi pasulja za uklanjanje OMP iz efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode, primenom šaržnih eksperimenata. Kombinacija PAC i prirodnog koagulanta se pokazala kao

veoma efikasna za uklanjanje OMP dok je dodatak koagulanta na bazi gvožđa u nekim slučajevima ometao adsorpciju. Dobra efikasnost uklanjanja IB (>99,9%, $c_0=2,86 \mu\text{g/L}$) i DCF (>99,9%, $c_0>3,00 \mu\text{g/L}$) primenom PAC/prirodni koagulant procesa može se pripisati većoj dozi PAC (20 mg) u odnosu na dozu primenjenu u ovoj doktorskoj disertaciji (5 mg/L), ali i dužem kontaktnom vremenu u šaržnom eksperimentu (kontakno vreme u radu bilo 131 minuta-simultano doziranje PAC i prirodnog koagulanta, a u ovoj doktorskoj disertaciji 30 minuta-simultano doziranje PAC i prirodnog koagulanta).

Aktivni uglj u prahu je u roku od 30 minuta uklanjao IB do 93%, CF od 48% do 80% i DCF do 90% DCF, u zavisnosti od sadržaja organske materije u matriksu. Pozitivni efekti na adsorpciju su primećeni u matriksu koji sadrži surogate DOC malih molekulskih masa u odnosu na sintetički matriks kod ibuprofena i kofeina. Matriksi koji su u sebi sadržavali HA umanjili su efikasnost uglja i efluenta u slučaju ibuprofena i diklofenaka.

Pozitivan uticaj prirodnog koagulanta (doza 37,5 $\mu\text{L/L}$) na adsorpciju na aktivnom uglju u prahu (PAC doza 5 mg/L) uočen je u slučaju:

- *Ibuprofena u sintetičkom matriksu bez dodatka surogata organske materije 25-45% i oko 10% u sintetičkom matriksu sa dodatkom huminske kiseline,*
- *Kofeina u matriksu sa dodatkom huminske kiseline 10-15% i efluentu PPOV 12%.*

Negativan uticaj prirodnog koagulanta uočen je kod diklofenaka ($\log D=1,37$) koji je manje hidrofilan u odnosu na ibuprofen ($\log D=0,45$) i kofein ($\log D=0,28$) iako nosi negativno naelektrisanje slično ibuprofenu.

4.2.3.2. Kinetički i ravnotežni testovi na aktivnom uglju u prahu u različitim vodenim matriksima

Adsorpciona kinetika

Na slici 12 i u tabeli 26 prikazani su rezultati testova adsorpcione kinetike na aktivnom uglju u prahu za ibuprofen, kofein i diklofenak u sintetičkom matriksu sa i bez dodatka surogata rastvornog organskog ugljenika (DOC) i u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode za period kontakta 15 minuta, 30 minuta, 1 h, 2 h, 24 h i 48 h uglja (doza 5 mg/L). Na osnovu dobijenih rezultata za efikasnost uklanjanja OMP može se zaključiti da je dobro slaganje rezultata između eksperimenata urađenih u duplikatu, osim u matriksima sa dodatkom huminske kiseline, gde je uočena lošija reproduktivnost između duplikata eksperimenata (tabela 26).

Testovi adsorpcione kinetike su pokazali da se za ibuprofen, kofein i diklofenak u sintetičkom matriksu bez dodatka surogata rastvorenog organskog ugljenika (DOC) adsorpciona ravnoteža uspostavlja nakon 2 h (tabela 26).

U sintetičkom matriksu sa dodatkom smeše L-serina, L-leucina i rezorcinola adsorpciona ravnoteža za ibuprofen i kofein se uspostavlja takođe nakon 2 h, dok u slučaju diklofenaka to nije moguće sa sigurnošću reći, jer već nakon 1 h u jednom od dva uzorka eksperimenata koji su urađeni u duplikatu dobijena koncentracija je ispod praktičnog limita kvantitacije i ovaj trend je uočen i nakon 2 h, 24 h i 48 h (slika 12 b, tabela 26). U ovom i drugim slučajevima ovog tipa, kada je dobijena koncentracija nakon adsorpcionog testa bila ispod praktičnog limita kvantitacije, za račun i grafičko predstavljanje upotrebljena je vrednost $PQL/2$. Na osnovu rezultata za efikasnost procesa predstavljenih u tabeli 26 može se zaključiti da dodatak surogata DOC malih molekulskih masa ne utiče značajno na efikasnost uklanjanja ibuprofena, kofeina i diklofenaka imajući u vidu sistematsku grešku analitičkog određivanja, ali i razlike u rezultatima duplikata eksperimenata.

U sintetičkom matriksu sa dodatkom huminske kiseline adsorpciona ravnoteža se u slučaju sve tri supstance uspostavlja kasnije nego u SM i SM

sa dodatkom surogata DOC malih molekulskih masa, tek nakon 24h ili u slučaju ibuprofena i kasnije (tabela 26). Prisustvo HA u matriksu je povećalo efikasnost procesa za uklanjanje kofeina, dok su razlike u slučaju diklofenaka i ibuprofena reda veličine sistematske greške određivanja.

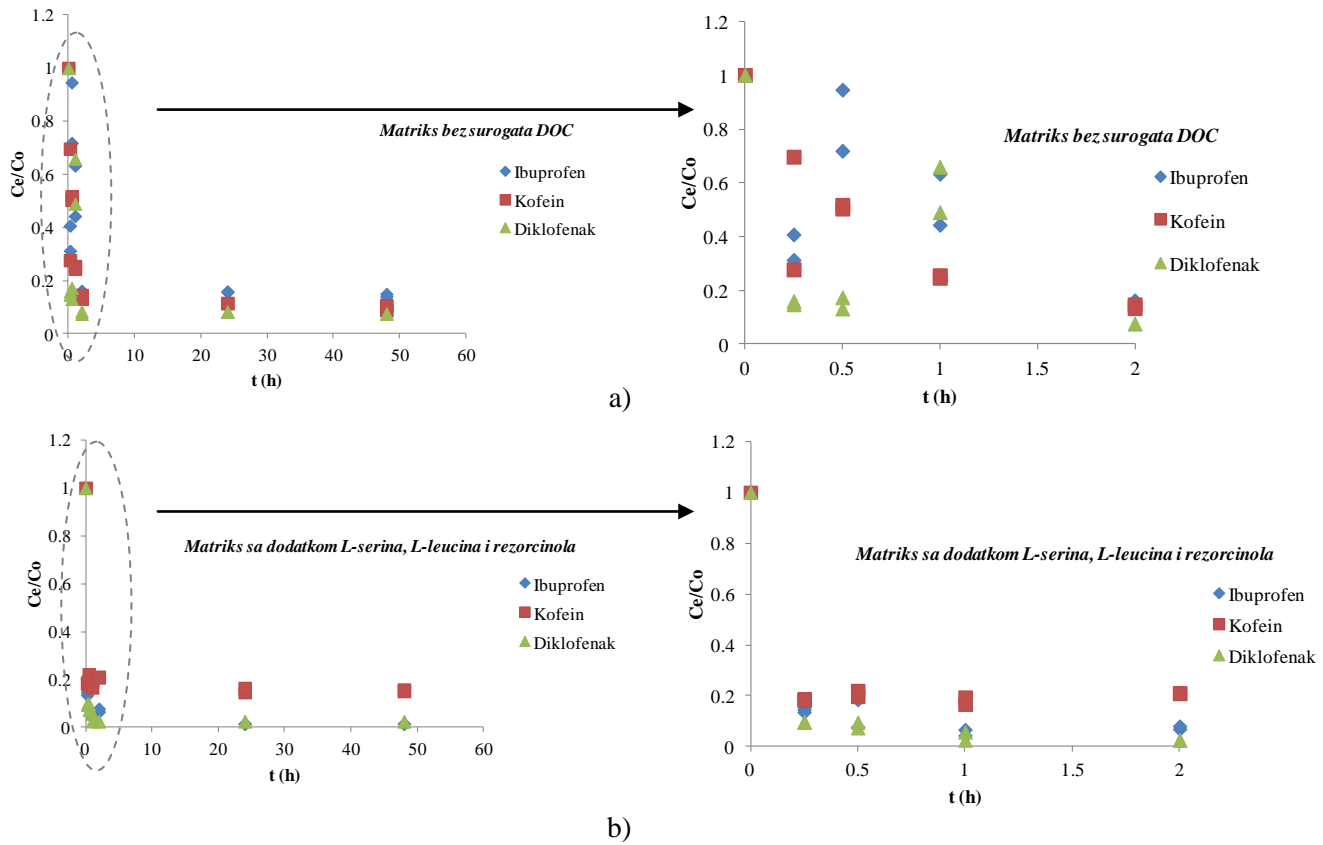
U sintetičkom matriksu sa dodatkom huminske kiseline i smeše L-serina, L-leucina i rezorcinola je nakon 2 h kontakta uglja i ispitivanog matriksa koncentracija ibuprofena (jednog od dva duplikata eksperimenta) i kofeina (oba duplikata eksperimenta) ispod praktičnog limita kvantitacije metode, dok se u slučaju diklofenaka adsorpciona ravnoteža uspostavlja nakon 24 h (tabela 26).

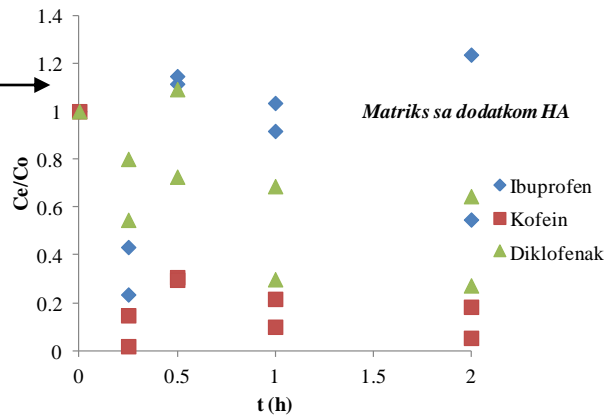
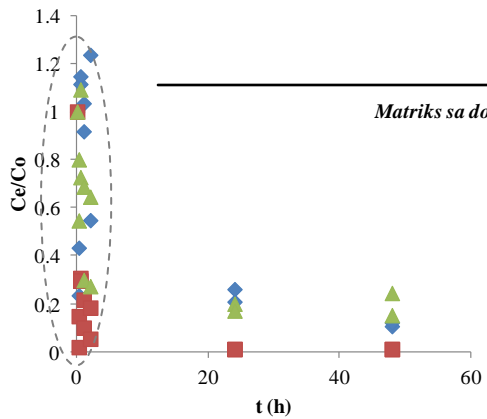
U efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode, adsorpciona ravnoteža za ibuprofen i kofein se uspostavila nakon 24 h (tabela 26). Za ibuprofen i za kofein postignute su visoke efikasnosti uklanjanja u efluentu (97% i 87% redom), dok je efikasnost uklanjanja diklofenaka bila mnogo manja nego za sintetičke matrikse (oko 30%).

Nakon 24 h i 48 h kontakta u efluentu je uočena desorpcija diklofenaka (efikasnost je opala sa oko 60% na 28% i 34%, mada zbog visoke sistematske greške analitičkog određivanja u efluentu ove rezultate treba uzeti sa rezervom).

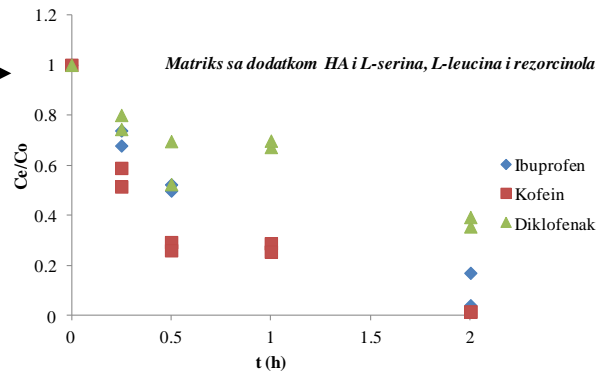
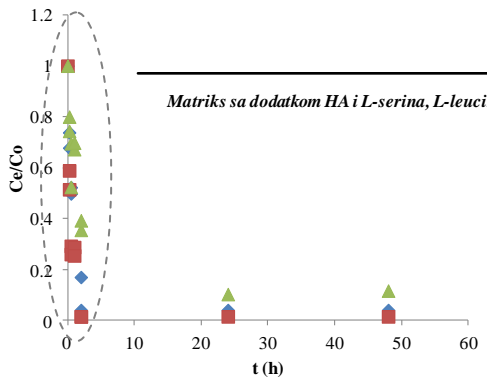
Desorpcija OMP je utvrđena i u ostalim matriksima, nakon inicijalne adsorpcije koja je završena u periodu od 30 min do 1 h. Najizraženija je u sintetičkom matriksu sa dodatkom huminske kiseline (u 7 od 36 slučajeva).

U drugom sintetičkom matriksu sa dodatkom L-serina, L-leucina i rezorcinola i huminske kiseline, desorpcija nije toliko izražena, samo u 2 od 36 slučajeva, i to kod ibuprofena.

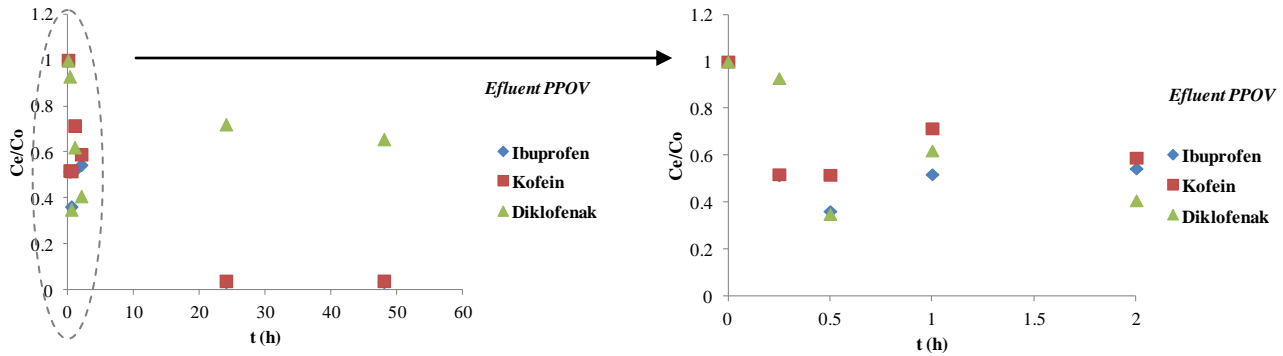




c)



d)



e)

Slika 12. Adsorpciona kinetika kofeina, ibuprofena i diklofenaka u različitim sintetičkim matriksima sa i bez dodatka surogata organske materije i u efluentu PPOV

Tabela 26. Efikasnost uklanjanja ibuprofena, kofeina i diklofenaka u kinetičkim eksperimentima pri dozi PAC 5 mg/L

Sistematska greška %, konc. Nivo	Ibuprofen					Kofein					Diklofenak				
	14%, 0,2µg/L		7,2%, 0,2µg/L		4,8%, 0,2µg/L	20%, 0,2µg/L		4,2%, 0,2µg/L		3,5%, 0,2µg/L	21%, 0,2µg/L		40%, 0,2µg/L		26%, 0,2µg/L
	4,6%, 2,0 µg/L		10%, 1,5 µg/L			4,5%, 2,0µg/L		1,9%, 1,5 µg/L			1,1%, 2,0µg/L		7,0%, 1,5 µg/L		
DOC (mg/L)	0,17	2,47	3,46	2,53	57,2	0,17	2,47	3,46	2,53	57,2	0,17	2,47	3,46	2,53	57,2
Matriks	SM	SRL	HA	SRL -HA	Efluent	SM	SRL	HA	SRL -HA	Efluent	SM	SRL	HA	SRL -HA	Efluent
15min	59	86	77	26	48	30	81	98	41	48	84	90	45	26	7,0
15min D*	69	87	57	32	-	72	82	85	49	-	85	90	20	20	-
30 min	5,0	93	-11	50	64	48	80	69	71	48	87	93	-9,0	30	65
30 min D*	28	82	-15	48	-	50	78	70	74	-	83	90	27	48	-
1h	56	94	-3,0	/	48	75	81	78	71	28	34	94	31	33	38
1h D*	37	96	8,0	/	-	75	83	90	74	-	51	97 ^a	70	30	-
2h	84	94	-24	83	46	85	79	82	98 ^a	41	93	97 ^a	35	64	59
2h D*	84	93	45	96 ^a	-	87	79	95	98 ^a	-	92	97 ^a	73	61	-
24h	84	99 ^a	79	96 ^a	97	88	85	99 ^a	98 ^a	87 ^a	92	97 ^a	80	90	28
24h D*	84	99 ^a	74	-	-	89	84	99 ^a	-	-	92	97 ^a	83	-	-
48h	86	99 ^a	89	96 ^a	96	91	84	99 ^a	98 ^a	87 ^a	92	97 ^a	76	88	34
48h D*	85	99 ^a	88	-	-	89	85	99 ^a	-	-	92	97 ^a	85	-	-

*Duplikat eksperimenta; / Analiza nije uspeła; -Nije rađen duplikat eksperimenta; SM-sintetički matriks bez DOC, SRL-sintetički matriks sa dodatkom surogata DOC malih molekularnih masa (smeša L-serina, L-leucina i rezorcinola), HA-SRL-sintetički matriks sa dodatkom pomenute smeše malih molekula DOC i huminske kiseline, HA-sintetičkom matriksu sa dodatkom surogata DOC velike molekularne mase (huminska kiselina) Efluent-efluent postrojenja za prešćavanje komunalne otpadne vode; ^aKoncentracije ispod PQL efikasnost računata na osnovu PQL/2;

Na osnovu šaržnih kinetičkih eksperimenata, u sintetičkim matriksima sa i bez dodatka surogata DOC, izračunat je proizvod ukupne specifične površine adsorbenta dostupne u reaktoru (a_m , (m^2/g)) i koeficijenta transfera mase kroz film (k_F (m/min)) (jednačina broj 1, detalji objašnjeni u poglavlju 2.5. na strani 40) iz nagiba početnog linearnog dela krive koja predstavlja zavisnost $\ln(c_e/c_0)$ (odnos koncentracije supstanci nakon adsorpcije I početne koncentracije supstanci) za vreme kontakta uglja i ispitivanog matriksa koje iznosi 0 minuta, 15 minuta i 30 minuta (detalji o vremenu kontakta korišćenom u računu su prikazani uz koeficijente u tabeli 27). Neophodno je napomenuti da su ova vremena relativno duga imajući u vidu neophodnost da se dobiju rezultati u što kraćem vremenu u slučaju primene ovog modela. Međutim, manipulacija većom količinom uzorka koja je neophodna u radu na odabranom koncentracionom nivou je bila ograničavajući faktor. U sintetičkom matriksu sa i bez dodatka surogata DOC eksperimenti su urađeni u duplikatu, te su dobijene vrednosti koncentracije i za uzorak i za duplikat eksperimenta uzete u obzir. Jedino za matriks sa dodatkom huminske kiseline, zbog loše reproduktivnosti duplikata merenja u računu je upotrebljena srednja vrednost koncentracije. U efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode urađeno je samo jedno merenje. Uz pretpostavku da je ukupna specifična površina adsorbenta dostupna u reaktoru (a_m (m^2/g)) u svim eksperimentima ista jer su testovi rađeni u identičnim uslovima ($V=500$ mL, doza PAC 5 mg/L), poređenjem dobijenog proizvoda ukupne specifične površine adsorbenta dostupne u reaktoru (a_m (m^2/g)) i koeficijenta transporta mase kroz granični sloj (k_F (m/min)) za različite matrikse moguće je relativno uporediti koeficijente transporta u različitim matriksima.

Tabela 27. Transfer mase ibuprofena, kofeina i diklofenaka kroz film

Matriks	Ibuprofen		Kofein		Diklofenak	
	t (min)	r^2	t (min)	r^2	t (min)	r^2
Sintetički matriks bez dodatka surogata DOC k_F (m/min) · a_m (m^2/g)	0; 15;	0,9530	0; 15; 30;	0,9969	0; 15;	0,9986
	0,014		0,004		0,025	
Sintetički matriks sa dodatkom L-serina, L-leucina i rezorcinaola k_F (m/min) · a_m (m^2/g)	0; 15;	0,9988	0; 15;	0,9998	0; 15;	0,9999
	0,027		0,022		0,031	

Tabela 27 (nastavak). Transfer mase ibuprofena, kofeina i diklofenaka kroz film

Matriks	Ibuprofen		Kofein		Diklofenak	
	t (min)	r ²	t (min)	r ²	t (min)	r ²
Sintetički matriks sa dodatkom huminske kiseline k _F (m/min) · a _m (m ² /g)	0; 15;	1,0000	0; 30;	1,0000	0; 15;	1,0000
	0,006		0,008		0,005	
Sintetički matriks sa dodatkom huminske kiseline i L-serina, L-leucina i rezorcinola k _F (m/min) · a _m (m ² /g)	0; 15; 30;	0,9845	0; 15; 30;	0,9839	0; 15; 30;	0,8051
	0,005		0,008		0,003	
Efluent k _F (m/min) · a _m (m ² /g)	0; 15; 30;	0,9633	0; 15;	1,0000	0; 15;30;	0,9759
	0,007		0,009		0,007	

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 27 može se zaključiti da OMP u prisustvu malih molekula DOC (smeša L-serina, L-leucina i rezorcinola) imaju 1,2-5 puta veći koeficijent transfera mase kroz film, nego što je to u slučaju sintetičkog matriksa. To je posebno izraženo kod ibuprofena i kofeina koji imaju hidrofilijski karakter i manje molekulske mase u odnosu na diklofenak (tabela 17). Ibuprofen i diklofenak (ove dve supstance se u vodi nalaze u obliku negativno naelektrisanih jona) mogu da stupe u elektrostatičke interakcije već i sa samim ugljenom, dok se transport kofeina ubrzava i do pet puta verovatno usled različitih interakcija tipa DOC-ugalj i DOC-koferin.

Dodatak huminske kiseline 2-5 puta usporava transport ibuprofena i diklofenaka u odnosu na sintetički matriks, dok se transport kofeina 2 puta ubrzava u odnosu na isti. Slični efekti su utvrđeni i u slučaju dodatka malih molekula DOC, L-serina, L-leucina i rezorcinola matriksu sa huminskom kiselinom.

Brzina transporta ispitivanih OMP u efluentu PPOV je slična brzini u matriksu koji sadrži HA. U efluentu je uočeno poboljšanje transporta kofeina u odnosu na sintetički matriks oko 2 puta i isto toliko smanjenje brzine transporta ibuprofena, dok je kod diklofenaka to smanjenje bilo veće od 3 puta.

Međusobne razlike između različitih OMP su u efluentu vrlo male, verovatno zanemarljive. One su najizraženije u sintetičkom matriksu, mada su prisutne i u prisustvu surogata DOC malih molekulskih masa.

Na osnovu testova adsorpcione kinetike utvrđeno je da se ravnoteža najbrže uspostavlja u sintetičkom matriksu sa i bez dodatka surogata DOC malih molekulskih masa za sve tri ispitivane supstance (posle 2 h).

Dodatak huminske kiseline produžava vreme neophodno za uspostavljanje ravnoteže u slučaju sve tri ispitivane supstance na 24-48 h. U kompleksnom matriksu sa dodatkom huminske kiseline i smeše L-serina, L-leucina i rezorcinola ravnoteža se uspostavlja u roku od 2-24 h, dok je u efluentu PPOV ona postignuta za 24 h. Tokom eksperimenata primećena je desorpcija, uglavnom u matriksima sa HA i u efluentu, mada ovu pojavu kod diklofenaka treba uzeti sa rezervom zbog visoke sistematske greške metode analize, te su u tom smislu neophodna dalja istraživanja.

Aproksimacija brzine transporta OMP kroz film ukazuje da mali molekuli DOC, odnosno L-serin, L-leucin i rezorcinol, ubrzavaju transport ibuprofena, kofeina i diklofenaka u odnosu na sintetički matriks bez dodatka surogata DOC. Ovaj efekat je najizraženiji u slučaju kofeina. U prisustvu HA i u efluentu obe negativno naelektrisane supstance imaju niži koeficijent transfera mase kroz film, dok su kod kofeina prisutni umanjeni, ali ipak pozitivni efekti u odnosu na sintetički matriks.

Adsorpciona ravnoteža

Adsorpciona ravnoteža ibuprofena, kofeina i diklofenaka je ispitana u sintetičkom matriksu sa i bez dodatka huminske kiseline. Eksperiment je izveden pri dozi PAC od 1,5 mg/L, 3,0 mg/L, 5,0 mg/L, 6,5 mg/L i 8,0 mg/L i kontaktnom vremenu od 48h. Matriksi su obogaćeni sa oko 2,00 µg/L vodenog rastvora supstanci. U sintetičkom matriksu su dobijene koncentracije nakon primenjenog procesa bile ispod praktičnog limita kvantitacije metode (PQL), te nije bilo moguće primeniti Freundlich-ov model za dobijanje adsorpcionih parametara. Takvi rezultati su u skladu sa prethodno predstavljenim rezultatima (tabela 26) za kontaktno vreme uglja i vode od 48h koji pokazuju veoma visoku efikasnost uglja od 86-92% za dozu

od 5 mg/L). Pri primenjenoj početnoj koncentraciji OMP nije bilo moguće odrediti razlike korišćenjem manjih doza uglja.

U slučaju matriksa koji sadrži HA za obradu podataka korišćen je Freundlich-ov model izoterme koji je objašnjen u poglavlju 2.6. na strani 43. Rezultati eksperimenata su prikazani u tabeli 28, a slike izoterme su predstavljene u Prilogu VII.

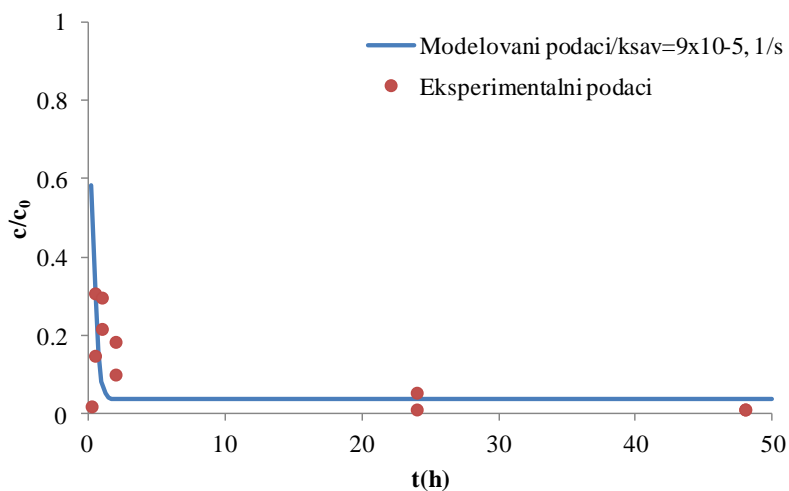
Tabela 28. Ravnotežni parametri adsorpcije

Sup.	Sintetički matriks sa dodatkom huminske kiseline (3,06 mg C/L)			
	C ₀ μg/L	K _F ((mg/g)/(mg/l) ⁿ)	N	r ^{2*}
IB	0,73	0,065	-0,011	0,0033
CF	0,88	58,162	0,5647	0,8776
DCF	1,05	1,9201	0,2592	0,8516

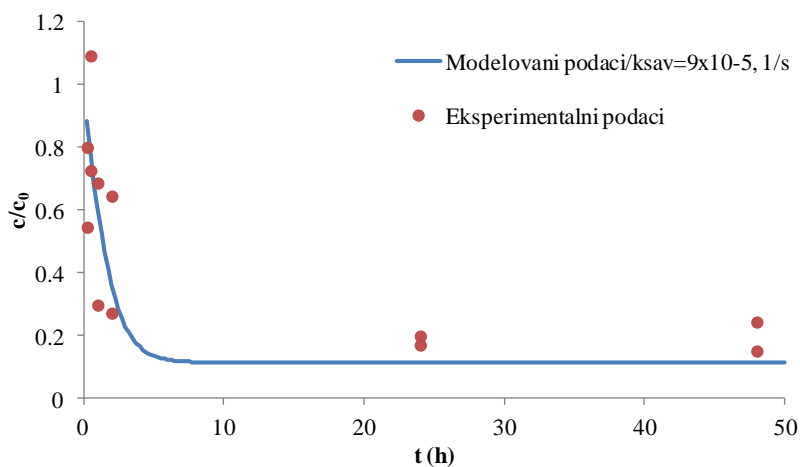
*Koeffcijent korelacije; ^aIbuprofen; ^bKofein; ^cDiklofenak;

Adsorpciju IB nije bilo moguće adekvatno predstaviti ovim modelom ($r^2=0,0033$) pošto je postignuti kapacitet uglja za ibuprofen u datim eksperimentalnim uslovima bio isti za sve ravnotežne koncentracije. U slučaju kofeina i diklofenaka adsorpcioni parametri su se mogli izračunati na adekvatan način i njihove vrednosti ukazuju da je kapacitet adsorbenta veći za kofein, a adsorpcija favorizovana i u slučaju kofeina i u slučaju diklofenaka.

Na osnovu ovako dobijenih vrednosti ravnotežnih adsorpcionih parametara, K_F ((mg/g)/(mg/l)ⁿ) i n, i optičkim modelovanjem eksperimentalno dobijenih vrednosti iz kinetičkih eksperimenata primenom programa KIN (*verzija 3,0; Worch, 2005*, a uz pretpostavku da je difuzija kroz film zanemarljiva, što implicira upotreba ovog modela, procenjen je zapreminski koeficijent prenosa mase (1/s) za unutarčestičnu difuziju k_{sav} (1/s) kofeina i diklofenaka u sintetičkom matriksu sa dodatkom huminske kiseline. Na slici 13 su predstavljeni rezultati simulacije kinetičkog testa pomoću programa KIN (*verzija 3,0; Worch, 2005*). Dobijene vrednosti za obe supstance su iste i iznose $9,0 \cdot 10^{-5}$ 1/s (slika 13 a za kofein i slika 13 b za diklofenak), te potencijalno ukazuju da fizičko-hemijske osobine supstanci u matriksu sa HA ne prave razliku u unutarčestičnom transportu do adsorpcionih mesta.



a)



b)

Slika 13. Rezultati simulacije kinetičkog testa pomoću programa KIN za adsorpciju za a) kofeina ($c_0 = 0,88 \mu\text{g/L}$, doza uglja $5,0 \text{ mg/L}$, $K_F = 58,162 \text{ (mg/g)/(mg/l)^n}$, $n = 0,5647$,) i b) diklofenaka ($c_0 = 1,05 \mu\text{g/L}$ doza uglja $5,0 \text{ mg/L}$, $K_F = 1,9201 \text{ (mg/g)/(mg/l)^n}$, $n = 0,2592$) u sintetičkom matriksu sa dodatkom huminske kiseline, vreme uravnotežavanja 48 h

5. ZAKLJUČAK

Ciljevi istraživanja doktorske disertacije obuhvatili su:

- Određivanje efikasnosti inovativnih neoksidativnih hibridnih procesa za uklanjanje ibuprofena, kofeina, diklofenaka i odabranih neorganskih mikropolutanata jona arsena, hroma, bakra i cinka iz realnog matriksa otpadne vode.
- Dobijanje novog znanja o uticaju različite strukture rastvorene organske materije (DOC) na adsorpcionu kinetiku i efikasnost uklanjanja organskih mikropolutanata (OMP) primenom aktivnog uglja u prahu (PAC) zasebno i u kombinaciji sa prirodnim koagulantom.
- Dobijanje novog znanja o uticaju fizičko-hemijskih osobina OMP na adsorpcionu kinetiku i efikasnost uklanjanja OMP primenom PAC, zasebno i u kombinaciji sa prirodnim koagulantom.

U tu svrhu primenjeni su različiti inovativni neoksidativni hibridni procesi za uklanjanje ibuprofena, kofeina i diklofenaka (početna koncentracija 2-3 $\mu\text{g/L}$) i neorganskih mikropolutanata (jona arsena, hroma, bakra i cinka, početna koncentracija oko 100 $\mu\text{g/L}$):

- Hibridni membranski procesi-membranski procesi u kombinaciji sa aktivnim ugljem u prahu (PAC doza 5 mg/L) zasebno, i sa gvožđe(III)-hloridom (doza 4 mg Fe (III)/L) ili prirodnim koagulantom (doza 33 $\mu\text{l/L}$). Svaki proces je testiran u tri filtraciona ciklusa (30 minuta, fluks 80 l/h/m^3) na laboratorijskom pilot postrojenju kapaciteta 30 L/h . Korišćen je modul za membransku filtraciju tipa dizzer® Lab Multibore® 1.5, inge GmbH (površina membrane 0,2 m^2). Rađeno je in-line jednokratno doziranje uglja i kontinualno doziranje koagulanata. Pre testiranja hibridnih membranskih procesa, procenjena je sorpcija odabranih polutanata na UF membrani.
- Hibridni procesi u kojima se koristi prirodni koagulant i kaolinit za uklanjanje arsena i odabranih metala iz efluenta PPOV, pri čemu je određena aktivnost prirodnog koagulanta (doza 37,5 $\mu\text{l/L}$) i zasebno i u kombinaciji sa kaolinitom (doza 100 mg/L).

- Hibridni procesi adsorpcije na aktivnom uglju (vreme kontakta PAC 30 minuta, doza 5 mg/L) i koagulacije prirodnim koagulantom (doza 37,5 µl/L za uklanjanje odabranih OMP pri početnoj koncentraciji 2-3 µg/L).

Pored toga urađeni su i klasični ravnotežni (vreme kontakta 48 h minuta) i kinetički šaržni testovi (vreme kontakta 15 minuta, 30 minuta, 1 h, 2 h, 24 h i 48 h) na aktivnom uglju u prahu za odabrane OMP.

U primenjenim membranskim i hibridnim membranskim procesima efikasnost uklanjanja ibuprofena, kofeina i diklofenaka fluktuirala od toga da se uopšte ne dešava do 68%, 87%, 87% i 50%, redom za UF, PAC/UF, PAC/FeCl₃/UF i PAC/COA/UF procese. Najbolje se uklanjao kofein i to u procesu kada se adsorpcija na aktivnom uglju kombinuje sa koagulantom na bazi gvožđa (postignuta efikasnost uklanjanja 42-87%). Prirodni koagulant u hibridnom procesu je pokazao uglavnom loš učinak. Pokazao se efikasnim u dva od tri ciklusa za kofein (postignuta efikasnost uklanjanja 47% i 37%) i u jednom ciklusu za diklofenak (postignuta efikasnost uklanjanja 50%), a ibuprofen se nije ni u jednom ciklusu efikasno uklanjao.

U pogledu neorganskih mikropolutanata hibridni membranski procesi su se pokazali kao najefikasniji za uklanjanje jona cinka (postignuta efikasnost uklanjanja 44-50% za PAC/UF proces, 78-87% za PAC/FeCl₃/UF proces i 59-71% za PAC/COA/UF proces) i jona hroma (postignuta efikasnost uklanjanja 33-75% za PAC/UF proces, 41-87% za PAC/FeCl₃/UF proces i 58-76% za PAC/COA/UF proces). Efikasnost uklanjanja jona arsena je bila neznatna primenom PAC/FeCl₃/UF (postignuta efikasnost uklanjanja 13-19%). Primenom PAC/UF procesa joni bakra nisu bili uklonjeni, ali u prisustvu koagulanata su efekti bili bolji (u slučaju FeCl₃ postignuta efikasnost uklanjanja 37-42%, a u slučaju dodatka prirodnog koagulanta 28-50%). Poređenjem dobijenih rezultata za PAC/UF i PAC/FeCl₃/UF procese sa literaturom može se zaključiti da su u literaturi dobijene bolje efikasnosti uklanjanja OMP, među kojima su i ibuprofen, kofein i diklofenak, ali pri višoj dozi PAC (uglavnom 10 mg/L i 20 mg/L) i nižim početnim koncentracijama supstanci. Podaci o efikasnosti hibridnih membranskih procesa za uklanjanje odabranih neorganskih mikropolutanata u najnovijoj literaturi nisu pronađeni.

Pored ispitivanih efikasnosti za uklanjanje organskih i neorganskih mikropolutanata utvrđeno je i da primenjeni hibridni membranski procesi mogu biti potencijalno efikasni za uklanjanje nutrijenata, odnosno organske materije efluenta, azotnih i fosfornih jedinjenja. Efikasnost uklanjanja organske materije efluenta pomoću PAC/FeCl₃/UF iznosila je 13-33%, dok je sa prirodnim koagulantom iznosila 5-23% tokom tri filtraciona ciklusa), dok zasebni PAC/UF proces nije pokazao dobar učinak (postignuta efikasnost uklanjanja <10%). Ultrafiltracijom se moglo ukloniti od neznatne do čak 45% ukupnog azota po Kjeldalu (TKN). U PAC/UF procesu je primećen pad efikasnosti uklanjanja za TKN sa 32% na 12% tokom tri ciklusa, a vrlo visoku efikasnost pokazali su hibridni membranski procesi sa koagulantima (57-87%), posebno prirodni koagulant (74-87%). Jedino je PAC/FeCl₃/UF bio delimično efikasan za uklanjanje ukupnog fosfora (11-39%).

Pri zasebnim ispitivanjima hibridnog procesa koagulacije prirodnim koagulantom (doza 37,5 µl/L) i adsorpcije na kaolinitu (doza 100 mg/L) za uklanjanje arsena i odabranih metala, potvrđena je koagulaciona aktivnost prirodnog koagulanta izolovanog iz semena pasulja (*Phaseolus vulgaris L.*) za uklanjanje jona cinka i arsena pri veoma niskoj početnoj koncentraciji (~100 µg/L) u realnom efluentu PPOV. Efikasnost uklanjanja jona arsena iznosila je 32–39%, a jona cinka 23–52%. Drugi jeftini procesni materijal, kaolinit, bio je efikasan samo u slučaju jona arsena (efikasnost uklanjanja 36–48%). Hibridni proces koagulacija prirodnim koagulantom/adsorpcija na kaolinitu nije pokazao značajan efekat u poređenju sa zasebnim procesima. Sukcesivno doziranje najpre koagulanta, zatim kaolinita u odnosu na simultano je pokazalo blagu prednost za uklanjanje jona arsena. Sličan efekat je primećen u slučaju jona bakra gde je uklanjanje bilo na nivou sistematske greške analitičkog određivanja i sa niskom eksperimentalnom ponovljivošću. Taj trend je primećen i kod jona hroma.

U hibridnim procesima adsorpcije na aktivnom uglju (vreme kontakta PAC 30 minuta, doza 5 mg/L) i koagulacije prirodnim koagulantom, uticaj različite strukture rastvorene organske materije na adsorpciju ispitan je u pet vodenih matriksa:

-Sintetičkom matriksu bez dodatka surogata DOC (DOC=0,17 mg/L),

- Sintetičkom matriksu sa dodatkom surogata DOC malih molekulskih masa (smeše L-serina, L-leucina i rezorcinola) (DOC=2,47 mg/L),
- Sintetičkom matriksu sa dodatkom surogata DOC velike molekulske mase (huminska kiselina) (DOC=3,46 mg/L),
- Sintetičkom matriksu sa dodatkom pomenute smeše malih molekula DOC i huminske kiseline (DOC=2,53 mg/L), i
- Efluentu PPOV (DOC=57,2 mg/L).

Aktivni uglj u prahu je u roku od 30 minuta, u zavisnosti od sadržaja organske materije u matriksu uklanjao IB od toga da nije uočena efikasnost do 93%, CF od 48% do 80% i DCF od toga da nije uočena efikasnost do 90% DCF. Pozitivni efekti surogata DOC na adsorpciju su primećeni u matriksu koji sadrži surogate malih molekulskih masa u odnosu na sintetički matriks bez surogata DOC kod ibuprofena i kofeina (postignuta efikasnost uklanjanja ibuprofena u sintetičkom matriksu sa dodatkom surogata DOC malih molekulskih masa iznosila je za dva duplikata eksperimenta 82% i 93%, u odnosu na sintetički matriks bez surogata DOC gde je iznosila 5% i 28%, a za kofein 78% i 80%, u odnosu na efikasnost postignutu u matriksu bez surogata DOC gde je iznosila 48% i 50%). Matriksi koji su u sebi sadržali HA umanjili su efikasnost uglja u slučaju ibuprofena i diklofenaka (efikasnosti nisu uočene ili su bile u nivou sistematske greške analitičkog određivanja).

Dodatak prirodnog koagulanta (doza 37,5 µl/L) uticao je pozitivno na adsorpciju na aktivnom uglju u prahu (PAC doza 5 mg/L, vreme kontakta 30 minuta) u slučaju:

- Ibuprofena u sintetičkom matriksu bez dodatka surogata organske materije 25-45% i oko 10% u sintetičkom matriksu sa dodatkom huminske kiseline,
- Kofeina u matriksu sa dodatkom huminske kiseline 10-15% i efluentu PPOV 12%.

Negativan uticaj prirodnog koagulanta za kratko vreme kontakta od 30 minuta, uočen je kod diklofenaka ($\log D=1,37$) koji je manje hidrofilan u odnosu na ibuprofen ($\log D=0,45$) i kofein ($\log D=0,28$) iako nosi negativno naelektrisanje slično ibuprofenu.

U ostalim navedenim matriksima nije bilo uticaja dodatka prirodnog koagulanta PAC-u na efikasnost uklanjanja pomenutih OMP.

Na osnovu testova adsorpcione kinetike utvrđeno je da se ravnoteža najbrže uspostavlja u sintetičkom matriksu bez surogata DOC i sa dodatkom surogata DOC malih molekulskih masa za sve tri ispitivane supstance (posle 2 h). Dodatak huminske kiseline produžava vreme neophodno za uspostavljanje ravnoteže u slučaju sve tri ispitivane supstance na 24-48 h. U kompleksnom matriksu sa dodatkom huminske kiseline i smeše L-serina, L-leucina i rezorcinola ravnoteža se uspostavlja u roku od 2-24 h, dok je u efluentu PPOV ona postignuta za 24 h. Tokom eksperimenata primećena je desorpcija uglavnom u matriksima sa HA i u efluentu, mada ovu pojavu kod diklofenaka treba uzeti sa rezervom zbog visoke sistematske greške metode analize, te su u tom smislu neophodna dalja istraživanja.

Utvrđeno je da različita struktura rastvorene organske materije utiče na adsorpcionu kinetiku OMP, ali se ipak postigne zadovoljavajuća efikasnost uklanjanja u svim matriksima u ravnotežnim uslovima (postignute efikasnosti uklanjanja sve tri supstance bile su u svim matriksima >80%, osim u slučaju diklofenaka u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode kod kog je nakon 24 h i 48 h postignuta efikasnost svega 28% i 34%).

Aproksimacija brzine transporta OMP kroz film ukazuje da mali molekuli DOC, odnosno L-serin, L-leucin i rezorcinol, ubrzavaju transport ibuprofena, kofeina i diklofenaka 1,2-5 puta u odnosu na sintetički matriks bez dodatka surogata DOC. To je najizraženije kod kofeina.

Dodatak huminske kiseline 2-5 puta usporava transport ibuprofena i diklofenaka u odnosu na sintetički matriks, dok se transport kofeina 2 puta ubrzava u odnosu na isti. Slični efekti su utvrđeni i u slučaju dodatka malih molekula DOC, L-serina, L-leucina i rezorcinola matriksu sa huminskom kiselinom i u efluentu PPOV.

Adsorpciona ravnoteža ibuprofena, kofeina i diklofenaka je ispitana u sintetičkom matriksu sa i bez dodatka huminske kiseline, pri dozama PAC 1,5-8,0 mg/L i kontaktnom vremenu od 48 h). Matriksi su obogaćeni sa oko 2,00 µg/L vodenog rastvora supstanci. U sintetičkom matriksu bez surogata DOC su koncentracije nakon primenjenog procesa bile ispod praktičnog limita kvantitacije metode (PQL), te nije bilo moguće primeniti Freundlich-

ov model za dobijanje adsorpcionih parametara, što je u skladu sa rezultatima koji se odnose na adsorpcionu kinetiku, za kontaktno vreme uglja i vode od 48h, kada je postignuta veoma visoka efikasnost uglja za uklanjanje OMP od 86-92% za dozu od 5 mg/L). U matriksu sa dodatkom huminske kiseline za kofein i diklofenak izračunati su ravnotežni adsorpcioni parametri. Za kofein Freundlichov koeficijent $K_F=8,162 \text{ (mg/g)/(mg/l)}^n$, Freundlich-ov eksponent, $n=0,5647$, a za diklofenak vrednosti su bile $K_F=1,9201 \text{ (mg/g)/(mg/l)}^n$, $n=0,2592$. Adsorpciju IB u sintetičkom matriksu sa dodatkom huminske kiseline nije bilo moguće adekvatno predstaviti Freundlich-ovim modelom ($r^2=0,0033$). Aproksimacija unutarčestičnog zapreminskog koeficijenta za prenos mase pokazala je da je on za ova dva molekula isti.

Zbog sve većih zahteva u pogledu kvaliteta efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode, očekuje se da će testirani procesi dobiti veliki značaj u budućnosti, kao zasebni ili nadogradnja postojećim, ali kako bi se mogli dalje implementirati u realnoj skali potreban je još veći broj testiranja. Zbog potrebe za istraživanjem prirodnih i jeftinih materijala i u hibridnim procesima, dobijeni rezultati su od koristi, međutim potrebna je dalja optimizacija samih procesa sa prirodnim materijalima, uz pronalaženje rešenja za bezbednim odlaganjem i korišćenjem mulja koji nastaje nakon njihove primene. Ispitivani uticaj EfOM na efikasnost uklanjanja OMP različitih karakteristika u tretmanu vode je važan korak ka razumevanju faktora koji utiču na primenjene tretmane i dalju optimizaciju procesa. Iz pomenutog razloga dalja istraživanja treba usmeriti na još detaljnije ispitivanje uticaja različitih surogata rastvorene organske materije u efluentu postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode.

6. LITERATURA

Acero, J.L., Benitez, F.J., Teva, F., Leal, A. (2010) Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration. *Chem Eng J*, **163**, 264–272, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.060>.

Acero, J.L., Benitez, F.T., Real, F.J., Teva, F. (2012) Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent. *Chem. Eng. J.* **210**, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.043>.

Altmann, J., Massa, L., Sperlich, A., Gnirss, R., Jekel, M. (2016) UV₂₅₄ absorbance as realtime monitoring and control parameter for micropollutant removal in advanced wastewater treatment with powdered activated carbon, *Water Res.* **94**, 240–245, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.001>.

Altmann, J., Ruhl, A.S., Sauter, D., Pohl, J., Jekel, M. (2015) How to dose powdered activated carbon in deep bed filtration for efficient micropollutant removal. *Water Res.* **78**, 9–17, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.03.031>.

Altmann, J., Ruhl, S., Zietzschmann, F., Jekel, M. (2014) Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Res.* **55**, 185–193, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.025>.

Antov, M., Šćiban, M., Prodanović, J., Kukić, D., Vasić, V., Đorđević, T., Milošević, M. (2018) Common oak (*Quercus robur*) acorn as a source of natural coagulants for water turbidity removal. *Ind Crops Prod*, **117**, 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.03.022>.

APHA, (2012) Standard methods for the examination of water and wastewater, 22nd edn. American Public Health Association, Washington DC, ISBN 978-087553-013-0.

Banduka, N., (2022) Koagulaciona aktivnost prirodnog koagulantu u odabranim otpadnim vodama, diplomski rad.

Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S. (2006) Adsorption of Chromium (VI) from Water by Clays. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 7232–7240, <https://doi.org/10.1021/ie060586j>.

Boehler, M., Zwicklenpflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A., Siegrist, H. (2012) Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. *Water Sci. Technol.* **66**, 10, 2115–2121, <https://doi.org/10.2166/wst.2012.353>.

Bogunović, M., Ivančev-Tumbas, I., Česen, M., Đaković Sekulić, T., Prodanović, J., Tubić, A., Heath, D., Heath, E. (2021) Removal of selected emerging micropollutants from wastewater treatment plant effluent by advanced non-oxidative treatment A lab-scale case study from Serbia, *Sci. Total Environ.*, **765**, 142764, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142764>.

Boulaadjoul, S., Zemmouri, H., Bendjama, Z., Drouiche, N., (2018) A novel use of Moringa oleifera seed powder in enhancing the primary treatment of paper mill effluent. *Chemosphere*, **206**, 142–149. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.04.123>.

Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., Gunten, von U., Siegrist, H., McArdell, S. (2018) Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Res*, **129**, 486, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>.

Campinas, M., Rosa, M.J. (2010) Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems. *Water Res*, **44**, 1636–1644, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.11.012>.

Carletti, G., Fatone, F., Bolzonella, D., Cecchi, F. (2008) Occurrence and fate of heavy metals in large wastewater treatment plants treating municipal and industrial wastewaters. *Water Sci Technol*, **9**, 1329– 1336, <https://doi.org/10.2166/wst.2008.230>.

Česen, M., Ahel, M., Terzić, S., Heath, D., Heath, E. (2019) The occurrence of contaminants of emerging concern in Slovenian and Croatian wastewaters and receiving Sava river. *Sci. Total Environ.* **650**, 2446–2453, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.238>.

Choi, S., Yoom, H., Son, H., Seo, C., Kim, K., Lee, Y., Kim, Y. M. (2022) Removal efficiency of organic micropollutants in successive wastewater treatment steps in a full-scale wastewater treatment plant: Bench-scale application of tertiary treatment processes to improve removal of organic

micropollutants persisting after secondary treatment. *Chemosphere*, **288**, 132629, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132629>.

Chon, K., Cho, J., Shon, H. K. (2013) A pilot-scale hybrid municipal wastewater reclamation system using combined coagulation and disk filtration, ultrafiltration, and reverse osmosis: Removal of nutrients and micropollutants, and characterization of membrane foulants. *Bioresour. Technol.*, **141**, 109–116, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.198>.

COMMISSION IMPLEMENTING DECISION (EU) 2018/840, OJ, L 141, 9-12.

COMMISSION IMPLEMENTING DECISION (EU) 2020/1161, OJ, L 257, 32-35.

COUNCIL DIRECTIVE 91/271/EEC, OJ, L 135, 40-52.

Crini, G., Badot, P.M. (2010) Sorption processes and pollution, Universitaires de Franche-Comte, ISBN:978-2-84867-304-2, 216-232.

Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G. (2012). *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. 3rd edition. John Wiley and Sons, ISBN 978-0-470-40539-0.

Cuderman, P., Heath, E. (2006) Determination of UV filters and antimicrobial agents in environmental water samples. *Anal. Bioanal. Chem.*, **387**, 1343–1350, DOI 10.1007/s00216-006-0927-y.

DIN (2005) Products used for treatment of water intended for human consumption. Inorganic supporting and filtering materials. Method of test; German version EN 12902:2004 Berlin: DIN Deutsches institut for Normung e.V.

DIRECTIVE 2000/60/EC , OJ, L 327, 1-72.

Directive 2008/105/EC, L78, 66, 40–42.

DIRECTIVE 2013/39/EU, OJ, L 226, 1-17.

Dittmar, S., Zietzschmann, F., Mai, M., Worch, E., Jekel, M., Ruhl, A.S (2018) Simulating Effluent Organic Matter Competition in Micropollutant

Adsorption onto Activated Carbon Using a Surrogate Competitor. *Environ Sci Technol*, **52**, 7859-7866, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01503>.

Dixon, M.B., Richard, Y., Ho, L., Chow, C.W.K., O'Neill, B.K., G. Newcombe, G. (2011) A coagulation-powered activated carbon-ultrafiltration –multiple barrier approach for removing toxins from two Australian cyanobacterial blooms, *J. Hazard. Mater.* **186**, 1553–1559, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.049.

Drozdova, J., Raclavska, H., Raclavsky, K., Skrobankova, H. (2019) Heavy metals in domestic wastewater with respect to urban population in Ostrava, Czech Republic. *Water Environ J*, **33**, 77-75 <https://doi.org/10.1111/wej.12371>.

EPA Method 351.3 - Nitrogen, Kjeldahl, Total (Colorimetric, Titrimetric, Potentiometric).

Fan, L., Nguyen, T., Roddick, F.A., Harris, J.L. (2008) Low-pressure membrane filtration of secondary effluent in water reuse: pretreatment for fouling reduction. *J. Membr. Sci.* **320**, 135–142, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.058>.

Folkard, G., Sutherland, J. (2002) Development of a naturally derived coagulant for water and wastewater treatment. *Water Supply*, **2**, 89–94, <https://doi.org/10.2166/ws.2002.0155>.

Formicoli, T.K., Freitas, S., Almeida, A., Domingos Manholer, D., Cesar, H., Geraldino, L., Ferreira De Souza, M.T., Garcia, J.C., Freitas, T.K.F.S., Almeida, C.A. (2018) Review of Utilization Plant-Based Coagulants as Alternatives to Textile Wastewater Treatment. *Detox Fashion; Springer: Singapore*, 27–79, DOI: 10.1007/978-981-10-4780-0_2.

Garcia-Ivars, J., Durá-María, J., Moscardó-Carreño, C., Carbonell-Alcaina, C., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, M.I. (2017) Rejection of trace pharmaceutically active compounds present in municipal wastewaters using ceramic fine ultrafiltration membranes: Effect of feed solution pH and fouling phenomena. *Sep. Purif. Technol.* **175**, 58–71, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.027>.

Guadie, A., Yesigat, A., Gatew, S., Worku, A., Liu, W., Ajibade, F., Wang, A. (2021) Evaluating the health risks of heavy metals from vegetables grown on

soil irrigated with untreated and treated wastewater in Arba Minch, Ethiopia. *Sci Total Environ*, **761**, 43302, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143302>.

Guillossou, R., Le Roux, J., Brosillon, S., Mailler, R., Vulliet, E., Morlay, C., Nauleau, F., Rocher, V., Gasperi, J. (2020a) Benefits of ozonation before activated carbon adsorption for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents. *Chemosphere* **245**, 125530, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125530>.

Guillossou, R., Roux, J., Mailler, R., Pereira-Derome, C.S., Varrault, G., Bressy, A., Vulliet, E., Morlay, C., Nauleau, F., Rocher, V., Gasperi, J. (2020b) Influence of dissolved organic matter on the removal of 12 organic micropollutants from wastewater effluent by powdered activated carbon adsorption, *Water Res.* **172**, 115487, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115487>.

Hao, Z., Ma, H., Wang, Q., Zhu, C., He, A. (2022) Complexation behaviour and removal of organic-Cr(III) complexes from the environment: A review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **240**, 113676, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113676>.

Hoffmann, G., Rathinam, K., Martschin, M., Ivančev-Tumbas, I., Panglisch, S., (2021) Influence of Carbon Agglomerate Formation on Micropollutants Removal in Combined PAC-Membran Filtration Processes for Advanced Wastewater Treatment. *Water*, **13**, 3578, <https://doi.org/10.3390/w13243578>.

Hossain, N., Bhuiyan, MA., Pramanik, BK., Nizamuddin, S., Griffin, G. (2020) Waste materials for wastewater treatment and waste adsorbents for biofuel and cement supplement applications: a critical review. *J. Clean. Prod.*, **255**, 120261, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120261>.

Huber, S.A., Balz, A., Abert, M., Pronk, W. (2011) Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography–organic carbon detection–organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Res.*, **45**, 879-885, DOI:10.1016/j.watres.2010.09.023.

Ivančev-Tumbas, I. (2014) The fate and importance of organics in drinking water treatment: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **21**, 11749-11810, [doi:10.1007/s11356-014-2894-8](https://doi.org/10.1007/s11356-014-2894-8).

Ivančev-Tumbas, I., Bogunović, M., Česen M., Tubić A., Heath E. (2019) Influence of water matrix on benzophenone degradation by UV-irradiation. *J. Serb. Chem. Soc.*, **83**, 1-10, <https://doi.org/10.2298/JSC181102112I>.

Ivančev-Tumbas, I., Bogunović, M., Vasić, V., Šćiban, M., Tubić, A., Leovac Maćerak, A., Prodanović, J. (2022b) 'Green' coagulant application with activated carbon: dosing sequence and removal of selected micropollutants and effluent organic matter from municipal wastewater. *Environ Technol*, **43**, 1163-1169, doi:10.1080/09593330.2020.1821788.

Ivančev-Tumbas, I., Hobby, R., Kuchle, B., Panglisch, S., Gimbel, R. (2008) p-Nitrophenol removal by combination of powdered activated carbon adsorption and ultrafiltration—comparison of different operational modes. *Water Res.*, **42**, 4117–4124, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.009>.

Ivančev-Tumbas, I., Hoffmann, G., Hobby, R., Kerkez, Đ., Tubić, A., Babić-Nanić, S., Panglisch S. (2017) Removal of Diclofenac from Water by In/Out PAC/UF Hybrid Process. *Environ. Techn.*, **39**, 2315-2320, DOI: 10.1080/09593330.2017.1354077.

Ivančev-Tumbas, I., Marjanović, T., Bogunović, M. (2022a) Organski mikropolutanti u otpadnoj vodi-odgovor nauke na društveni izazov, strana 3, Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Subotica, Srbija, 14-16. Jun 2022, ISBN-978-86-81618-13-4.

Kapelewska, J., Kotowska, U., Karpińska, J., Kowalczyk, D., Arciszewska, A., Świryo, A. (2018) Occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of emerging organic contaminants in leachates, groundwaters and wastewaters. *Microchem. J.* **137**, 292, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.11.008>.

Karelid, V., Larsson, G., Bjorlenius, B. (2017) Pilot-scale removal of pharmaceuticals in municipal wastewater: Comparison of granular and powdered activated carbon treatment at three wastewater treatment plants, *J. Environ. Manage.* **193**, 491-502, <https://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.042>.

Karvelas, M., Katsoyiannis, A., Samara, C. (2003) Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. *Chemosphere*, **53**, 1201-1210, doi:10.1016/S0045-6535(03)00591-5.

Katsoyiannis, A., Samara, C., (2007) The fate of dissolved organic carbon (DOC) in the wastewater treatment process and its importance in the removal of wastewater contaminants. *Environ Sci Pollut Res* **14**, 284–292, <https://doi.org/10.1065/espr2006.05.302>.

Katsoyiannis, A., Samara, C. (2007) The fate of dissolved organic carbon (DOC) in the wastewater treatment process and its importance in the removal of wastewater contaminants, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **14**, 5, 284-92, doi: 10.1065/espr2006.05.302.

Kim, H., Moon, Y., Yoon, H., Yim, K., Cho, W. (2005) Role of coagulation in membrane filtration of wastewater for reuse. *Desalination* **173**, 301–307, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.08.036>.

Klašnja, M. (2009): Osnovni tehnološki postupci pripreme vode za piće, U: Savremen metode u pripremi vode za piće (Urednici: Dalmacija, B., Agbaba, J., Klašnja, M.), PMF, Departman za hemiju, Novi Sad, str. 219-266.

Kovalova, L., Knappe, D.R.U., Lehnberg, K. (2013) Removal of highly polar micropollutants from wastewater by powdered activated carbon. *Environ Sci Pollut Res.*, **20**, 3607–3615, DOI: 10.1007/s11356-012-1432-9.

Kumar, I., Quaff, A.R (2019) Comparative study on the effectiveness of natural coagulant aids and commercial coagulant: Removal of arsenic from water. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **16**, 5989–5994. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1980-8>.

Li, Q., Snoeyink, V.L., Marinas, B.J., Campos, C. (2003a) Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight. *Water Res.*, **37**, 20, 4863–4872 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.018>.

Li, Q.L., Snoeyink, V.L., Campos, C., Marinas, B.J. (2002) Displacement effect of NOM on atrazine adsorption by PACs with different pore size distributions. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1510-1515, <https://doi.org/10.1021/es010870w>.

Li, Q.L., Snoeyink, V.L., Mariaas, B.J., Campos, C. (2003) Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds. *Water Res.*, **37**, 773-784, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00390-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00390-1).

Liška I, Wagner, Sengl M, Deutsch K, Slobodník J (2015) Joint Danube Survey 3 - A Comprehensive Analysis of Danube Water Quality, Final Scientific Report, International Commission for the Protection of the Danube River, Vienna, Austria 223, ISBN: 978-3-200-03795-3.

Loos, R., Marinov, D., Sanseverino, I., Napierska, D., Lettieri, T., (2018) EUR 29173 EN, ISBN 978-92-79-81839-4, Publications Office of the European Union.

Löwenberg, J., Zenker, A., Baggenstos, M., Koch, G., Kazner, C., Wintgens, T. (2014) Comparison of two PAC/UF processes for the removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent: process performance and removal efficiency. *Water Res.*, **56**, 26–36, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.038>.

Lugo, L., Martín, A., Diaz, J., Perez-Florez, A., Celis, C. (2020) Implementation of modified acacia tannin by mannich reaction for removal of heavy metals (Cu, Cr and Hg). *Water*, **12**, 352-363. <https://doi.org/10.3390/w12020352>.

Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Oliv, C., Cartiser, N., Eudes, N., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G., Rocher, V. (2015) Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Res.*, **72**, 315, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.047>.

Mana, S.C.A., Hanafiah, M.M., Chowdhury, A.J.K, (2017) Environmental characteristics of clay and clay-based minerals. *Geology, ecology and landscapes*, **1**, 155-161, <https://doi.org/10.1080/24749508.2017.1361128>.

Margot, C., Kienle, Magnet A., Weil M., Rossi L., de Alencastro L., Abegglen C., Thonney D., Chèvre N., Schärer M., Barry D.A. (2013) Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon. *Environ. Sci. Technol.*, **461-462**, 480-498, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034>.

Marjanović, T., Bogunović, M., Prodanović, J., Banduka, N., Maletić, S., Zrnić Tenodi, K., Ivančev-Tumbas I. (2022) Lab-scale testing of green coagulant activity for metals and As removal from municipal wastewater treatment plant effluent. *Chem. Pap.*, **76**, 6851–6860, <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02379-7>.

Matsui, Y., Murase, R., Sanogawa, T., Aoki, N., Mima, S., Inoue, T., Matsushita, T. (2005) Rapid adsorption pretreatment with submicrometre powdered activated carbon particles before microfiltration. *Water Sci. Technol.*, **51**, 249–256, <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0644>.

Matsui, Y., Yoshida, T., Nakao, S., Knappe, D.R.U., Matsushita, T. (2012) Characteristics of competitive adsorption between 2-methylisoborneol and natural organic matter on superfine and conventionally sized powdered activated carbons. *Water Res.*, **46**, 4741–4749, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.002>.

Michael, I., Michael, C., Duan, X., He, X., Dionysiou, D.D., Mills, M.A., Fatta-Kassinos, D. (2015) Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications. *Water Res.*, **77**, 213–248, doi: 10.1016/j.watres.2015.03.011.

Milner-White, E.J. (1997) The partial charge of the nitrogen atom in peptide bonds. *Protein Sci.*, **6**, 2477–2482, doi: 10.1002/pro.5560061125.

Mustapha, S., Ndamitso, M.M., Abdulkareem, A.S., Tijani, J.O., Mohammed, A.K., Shuaib, D.T. (2019) Potential of using kaolin as a natural adsorbent for the removal of pollutants from tannery wastewater. *Heliyon*, **5**, e02923. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02923>.

Myasnikov, S.K., Tikhonov, A.Y., Chipryakova, A.P., Kulov, N.N. (2016) Removal of Heavy Metal Ions from Water by an Combined Sorption–Crystallization Process Using Activated Clays. *Theor. Found. Chem. Eng.*, **50**, 3366–382, DOI: 10.1134/S0040579516040436.

Nonfodji, O.M., Fatombi, J.K., Ahoyo, T.A., Osseni, S.A., Aminou, T. (2020) Performance of Moringa oleifera seeds protein and Moringa oleifera seeds protein-polyaluminum chloride composite coagulant in removing organic matter and antibiotic resistant bacteria from hospital wastewater. *J. Water Process Eng.*, **33**, 101103, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101103>.

NORMAN and Water Europe, Contaminants of emerging concern in Urban Wastewater, Joint position paper (2019).

NORMAN NETWORK, <https://www.norman-network.com/nds/susdat/>, poslednji pristup 19.12.2022.

Oladoja, N., (2015) Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations. *J Water Process Eng*, **6**, 174-192. doi:10.1016/j.jwpe.2015.04.004.

Papageorgiou, M., Kosma, C., Lambropoulou, D. (2016) Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece, *Sci. Total Environ.*, **543**, 547-569, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.047>.

Pelekani, C., Snoeyink, V., (2000) Competitive Adsorption between Atrazine and Methylene Blue on Activated Carbon: The Importance of Pore Size Distribution. *Carbon*, **38**, 1423–1436, DOI:10.1016/S0008-6223(99)00261-4.

Pelekani, C., Snoeyink, V.L., 2001. A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, **39**, 25-37, [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00078-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00078-6).

Petrović, M., Škrbić, B., Živančev, J., Ferrando-Climent, L., Barcelo, D. (2014) Determination of 81 pharmaceutical drugs by high-performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with hybrid triple quadrupole–linear ion trap in different types of water in Serbia. *Sci. Total Environ.*, **468–469**, 415–428. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.079>.

Prodanović, J. (2015) Natural coagulants from common bean (*Phaseolus vulgaris*) in water treatment. Dissertation, University of Novi Sad.

PubChem. Available online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> poslednji pristup: 19.7.2022.

Rahman, M., Worch, E. (2005) Nonequilibrium sorption of phenols onto geosorbents: The impact of pH on intraparticle mass transfer. *Chemosphere*, **6**, 1419–1426, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.085>.

Righetto, I., Al-Juboori, RA., Kaljunen, JU., Mikola, A. (2021) Multipurpose treatment of landfill leachate using natural coagulants-Pretreatment for nutrient recovery and removal of heavy metals and micropollutants. *J. Environ. Chem. Eng.*, **9**, 105213. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105213>.

Rizzo, L., Malato, S., Antakyali, D., Beretsou, G., Đolić, B., Gernjak, W., Heath, E., Ivančev-Tumbas, I., Karaolia, P., Ribeiro, L., Mascolo, G., McArdell, S., Schaar, H., Silva, T., Fatta-Kassinos, D. (2019) Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Sci. Total Environ.*, **655**, 986-1008, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>.

Rueda-Márquez, J., Moreno-Andrés, J., Rey, A., Corada-Fernánde, C., Mikola, A., Manzano, A., Levchuk, I. (2021) Post-treatment of real municipal wastewater effluents by means of granular activated carbon (GAC) based catalytic processes: A focus on abatement of pharmaceutically active compounds, *Water Res.*, **192**, 116833, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.116833>.

Saada, A., Breeze, D., Crouzet, C., Cornu, S., Baranger, P. (2003) Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite–humic acid complexes: Role of humic acid nitrogen groups. *Chemosphere*, **51**, 757-763, doi:10.1016/S0045-6535(03)00219-4.

Saharudin, NFA., Nithyanandam, R. (2014) Wastewater Treatment by using Natural Coagulant. <https://university2.taylors.edu.my/EURECA/DEC2014/downloads/2CE19.pdf>
Saleem, M., Bachmann, R.T. (2019) A contemporary review on plant-based coagulants for applications in water treatment. *J. Ind. Eng. Chem.* **72**, 281–297. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.12.029>.

Saravia, F., Frimmel, F.H. (2008) Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals, *Desalination*, **224**, 168-171, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.089>.

Saritha, V., Karnena, M.K., Dwarapureddi, B.K. (2019) “Exploring natural coagulants as impending alternatives towards sustainable water clarification”- A comparative studies of natural coagulants with alum. *J. Water Process Eng.*, **32**, 100982. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100982>.

Schwaller, C., Hoffmann, G., Hiller, C.X., Helmreich B., Drewes J.E. (2021) Inline dosing of powdered activated carbon and coagulant prior to ultrafiltration at pilot-scale – Effects on trace organic chemical removal and operational stability. *Chem. Eng. J.*, **414**, 128801, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128801>.

Šćiban, M., Klačnja, M., Antov., M. Škrbić. B. (2009) Removal of water turbidity by natural coagulants obtained from chestnut and acorn. *Bioresour. Technol.*, **100**, 6639–6643. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.06.047>.

Šćiban, M., Vasić, M., Prodanović, J., Antov, M., Klačnja, M. (2010) The investigation of coagulation activity of natural coagulants extracted from different strains of common bean. *APTEFF* **41**, 141-147. [doi:10.2298/APT1041141S](https://doi.org/10.2298/APT1041141S).

Semiao, A.J.C., i Schaefer, A.I., (2010) 'Xenobiotics Removal by Membrane Technology: an Overview', in Fatta-Kassinos, D., Bester, K. and Kummerer, K. (ed.) *Xenobiotics in the Urban Water Cycle*, 1st edition, New York, Springer.

Shah, I., Adnan, R., Ngah, W.S.W., Mohamed, N. (2015) Iron Impregnated Activated Carbon as an Efficient Adsorbent for the Removal of Methylene Blue. Regeneration and Kinetics Studies. *Plos One*, **10**, 0122603, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0122603>.

Shan, T.C., Al Matar, M., Makky, E.A., Ali, E.N. (2017) The use of *Moringa oleifera* seed as a natural coagulant for wastewater treatment and heavy metals removal. *Water Sci*, **7**, 1369–1376 [doi:10.1007/s13201-016-0499-8](https://doi.org/10.1007/s13201-016-0499-8).

Sheng, C., Nnanna, A.G.A., Liu, Y., Vargo J.D. (2016) Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system. *Sci. Total Environ.*, **550**, 1075-1083, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.179>.

Shimabuku, K.K., Paige, J.M., Luna-Aguero, M., Summers, R.S., (2017) Simplified Modeling of Organic Contaminant Adsorption by Activated Carbon and Biochar in the Presence of Dissolved Organic Matter and Other Competing Adsorbates. *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 10031–10040, <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00758>.

Službeni glasnik Republike Srbije br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016 Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje. Beograd, JP Službeni glasnik.

Službeni glasnik Republike Srbije, br. 30/2010, 93/2012, 101/2016 i 95/2018 Zakon o vodama. Beograd, JP Službeni glasnik.

Snyder, A., Adham, S., Redding, M., Cannon, S., Decarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, C., Yoon, Y. (2007) Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and PhACs. *Desalination*, **202**, 156–181, DOI:10.1016/J.DESAL.2005.12.052.

SRPS EN ISO 6878:2008 Kvalitet vode-Određivanje fosfora-Spektrometrijska metoda sa amonijum-molibdatom.

SRPS H.Z.1.111:1987 Čiste hemikalije - Amonijum-acetat - Merenje pH-vrednosti - Potenciometrijska metoda.

Streicher, J., Ruhl, A.S., Gnirss, R., Jekel, M. (2016) Where to dose powdered activated carbon in a wastewater treatment plant for organic micro-pollutant removal. *Chemosphere* **156**, 88–94, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.04.123.

Szabová, P., Hencelová, K., Sameliaková, Z., Marcová, T., Staňová, A. V., Grabicová, K., Bodík, I. (2020) Ozonation: effective way for removal of pharmaceuticals from wastewater. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly* **151**, 685, <https://doi.org/10.1007/s00706-020-02600-x>.

Tiruneh, A.T., Debessai, T.Y., Bwembya, G.C., Nkambule, S.J. (2018) Combined Clay Adsorption-Coagulation Process for the Removal of some Heavy Metals from Water and Wastewater. *J Environ Sci*, **8**, 25-35. doi: 10.5923/j.ajee.20180802.02.

US EPA Method 7000b (2007) Flame atomic absorption spectrophotometry .

US EPA Method 7010 (2007) Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry.

Uyguner, C.S., Miray, Bekbolet M., Swietlik J. (2006) Natural organic matter: definitions and characterization, Control of Disinfection By-Products in

Drinking Water, (Author: Nikolau A., Rizzo L., Selcuk H.), Nova Science Publishers, New York, Chapter 5.1, ISBN 1-60021-322-7.

Wang, Q., Mitchell, R.L., Hofman, R, Yu, J., Yang, M., Rietveld, L.C., Zietzschmann, F. (2021) How properties of low molecular weight model competitors impact organic micropollutant adsorption onto activated carbon at realistically asymmetric concentrations. *Water Res.* **202**, 117443, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117443>.

Wang, X.S., Wang, J., Sun, C. (2006) Removal of Copper(II) Ions from Aqueous Solutions Using Natural Kaolinite. *Adsorp Sci Technol*, **24**, 517-530, doi:10.1260/026361706780154392.

Watson, M. A., Tubić, A., Agbaba, J., Nikić, J., Maletić, S., Molnar Jazić, J., Dalmacija, B. (2016) Response surface methodology investigation into the interactions between arsenic and humic acid in water during the coagulation process. *J. Hazard. Mater.*, **312**, 150-158, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.002>.

Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., Wert, E. (2005) Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 6649-6663, <https://doi.org/10.1021/es0484799>.

Worch, E. (2005) Program KIN (Version 3.0) Program Documentation.

Worch, E. (2012) Adsorption technology in water treatment– fundamentals, processes and modeling, DE Gruyter, ISBN 978-3-11-024022-1.

Wuo, W.S., Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Chapman, H. (2004) Experimental investigation of adsorption–flocculation–microfiltration hybrid system in wastewater reuse, *J. Membr. Sci.* **242**, 27–35, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.06.006>.

Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S.A., Wert, E.C (2006) Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *J. Membr., Sci*, **270**, 88–100, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.045>.

Zhang J., Nguyen M.N., Li Y., Yang C, Schäfer A.I. (2020b) Steroid hormone micropollutant removal from water with activated carbon fiber-

ultrafiltration composite membranes. *J. Hazard. Mater.* **391**, 122020, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122020>.

Zhang, J.J., Zhai, J., Zheng, H., Li, X., Wang, Y., Li, X., Xing, B., (2020a) Adsorption, desorption and coadsorption behaviors of sulfamerazine, Pb(II) and benzoic acid on carbon nanotubes and nano-silica. *Sci. Total Environ.* **738**, 139685, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139685>.

Zhang, M., Li, C., Benjamin, M.M., Chang, Y. (2003) Fouling and Natural Organic Matter Removal in Adsorbent/Membrane Systems for Drinking Water Treatment, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 1663-1669, doi: 10.1021/es0260418.

Zietzschman, F., Worch, E., Altmann, J., Sebastian, R.A., Alexander Sperlich, A., Meinel, F., Jekel, M. (2014b) Impact of EfOM size on competition in activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. *Water Res.*, **65**, 297–306, doi: 10.1016/j.watres.2014.07.043.

Zietzschmann, F., Altmann, J., Ruhl, A. S., Dunnbier, U., Dommisch, I., Sperlich, A., Meinel, F. Jekel, M., (2014a) Estimating organic micro-pollutant removal potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics. *Water Res.*, **56**, 48-55, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.044>.

Prilog I

Tabela 1-P. Prikaz uslova rada i srednjih vrednosti procesnih parametara za sve cikluse u hibridnim membranskim procesima

Proces i ciklus	PAC doza (mg/L)	Koagulant doza (mg/L ^a ili µl/L ^b)	Vreme adsorpcije/koagulacije (s)	Protok (L/min)	Flux (l/h/m ²)
UF I	-	-	-	0,271	82
UF II	-	-	-	0,267	80
UF III	-	-	-	0,273	82
 					
PAC/UF I	5,0	-	12/-	0,271	81
PAC/UF II	5,0	-	12/-	0,276	83
PAC/UF III	5,1	-	12/-	0,265	80
 					
PAC/FeCl ₃ /UF I	5,0	4,2	12/7	0,268	81
PAC/FeCl ₃ /UF II	5,0		12/7	0,273	82
PAC/FeCl ₃ /UF III	5,1		12/7	0,279	84
 					
PAC/COA/UF I	5,2	33	12/7	0,260	78
PAC/COA/UFII	5,4		12/7	0,261	79
PAC/COA/UF III	5,1		12/7	0,266	80

^aJedinica za koagulant FeCl₃; ^bJedinica za prirodni koagulant;

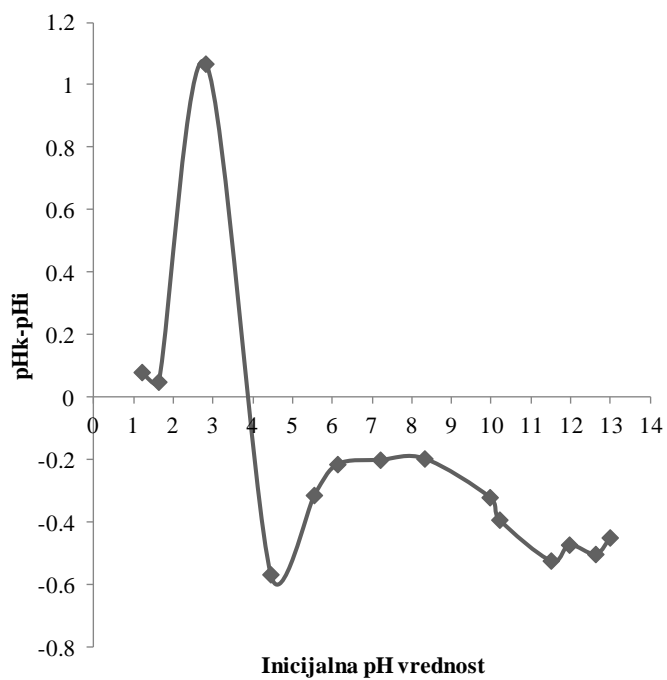
Prilog II

Izoelektrična tačka kaolinita određena je prema proceduri Shah i sar. (2015), tako što je napravljena serija suspenzija mešanjem 40 mL 0,1 M rastvora NaNO_3 i 0,1g kaolinita uz prethodno podešavanje pH svake suspenzije. Suspenzije su mešane brzinom 250 o/min 24h na sobnoj temperaturi (pH vrednosti suspenzija pre i nakon mešanja prikazane su u tabeli 2-P).

Tabela 2-P. Izmerene pH vrednosti serije suspenzija pripremljenih u svrhu određivanja izoelektrične tačke kaolinita

pH početna	pH krajnja
1,200	1,280
1,619	1,668
2,803	3,871
4,439	3,871
5,533	5,219
6,123	5,908
7,199	6,998
8,314	8,117
9,956	9,635
10,20	9,807
11,49	10,97
11,95	11,48
12,61	12,11
12,98	12,53

Grafik zavisnosti promene pH vrednosti ($\text{pH}_{\text{krajnja}} - \text{pH}_{\text{inicijna}}$) za 24 h i inicijalne pH vrednosti uzorka na osnovu kog je određena izoelektrična tačka inicijalna pH vrednost pri kojoj je ΔpH jednako 0, prikazana je na slici 1-P.



Slika 1-P. Grafik zavisnosti promene pH vrednosti ($pH_{krajnja} - pH_{inicijna}$) za 24h i inicijalne pH vrednosti uzorka na osnovu kog je određena izoelektrična tačka kaolinita

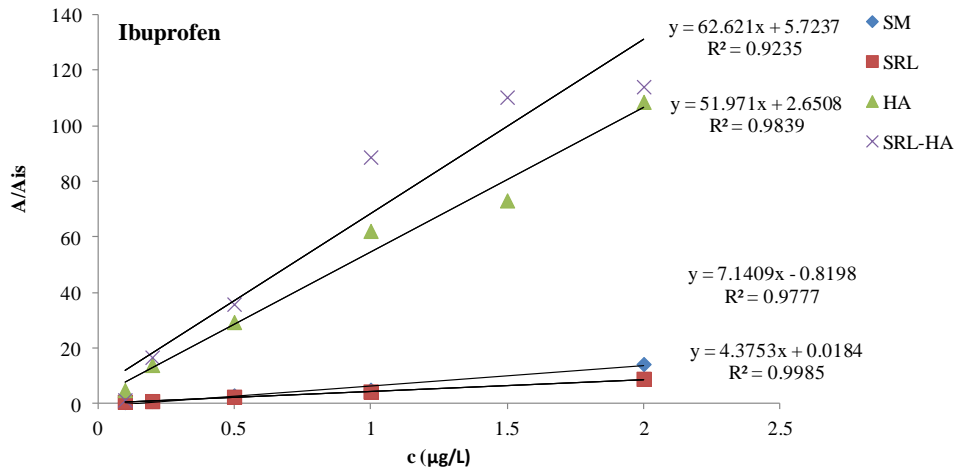
Prilog III

Tabela 3-P. Početne koncentracije osnovnog vodenog rastvora organskih mikropolutanata i u eksperimentima

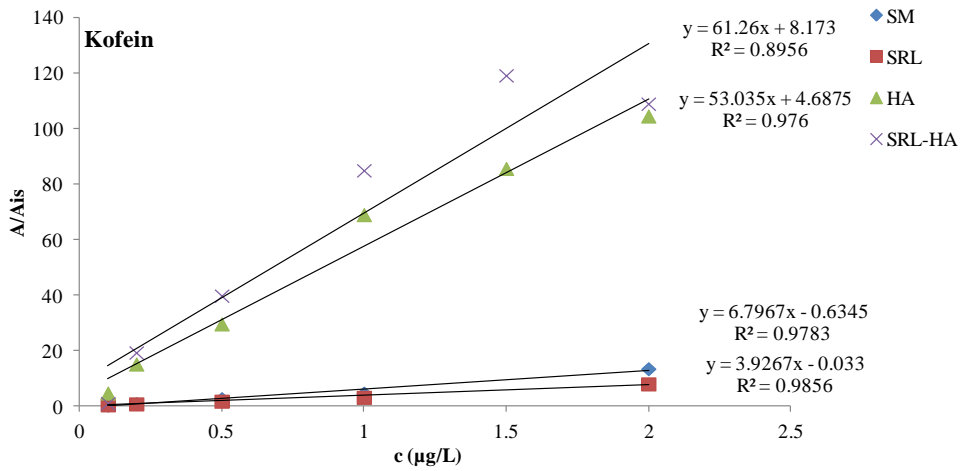
Matriks u kom je određivana početna koncentracija supstanci	Datum pripreme	Napomena	Teorijska početna koncentracija supstanci koja bi trebala biti izmjerena u rastvoru (µg/L)			Početne koncentracije nakon analize koju se izračunava na osnovu kalibracije urađene u istom matriksu kao i uzorci u kojima su određene početne koncentracije (µg/L)			Gubici prouzrokovani pripremom osnovnog vodenog rastvora supstanci i/ili filtracijom (%)		
			IB ^e	CF ^f	DCF ^g	IB ^e	CF ^f	DCF ^g	IB ^e	CF ^f	DCF ^g
Matriks* bez surogata DOC ^a	Nov. 2021.	Uzorak filtriran pre određivanja početne koncentracije	2,16	2,42	2,10	1,24	1,88	1,77	43	22	16
Matriks* sa dodatkom SRL ^b	Nov. 2021.		2,66	2,56	2,12	2,06	1,96	1,71	22	23	19
Matriks* sa dodatkom HA ^c	Nov.2021.		2,16	2,00	2,00	0,29	0,28	1,42	86	86	29
Matriks* sa dodatkom HA-SRL ^d	Nov.2021.		2,06	2,08	2,42	0,38	0,41	1,90	82	80	22
Matriks* bez surogata DOC ^a	Jul 2022.	Uzorak nije filtriran pre određivanja početne koncentracije	2,06	2,08	2,10	1,51	1,53	1,58	27	26	25
Matriks* sa dodatkom HA ^c	Jul 2022.		2,36	2,10	2,12	1,99	1,48	1,96	16	29	7,0
Matriks* sa dodatkom HA ^c	Jul 2022.		2,12	2,16	2,02	1,85	1,77	1,58	13	18	22
Matriks* sa dodatkom HA ^c	Jul 2022.	Uzorak filtriran pre određivanja početne koncentracije	2,12	2,16	2,02	0,73	0,88	1,05	65	59	48

* Sintetički matriks; ^aRastvoreni organski ugljenik; ^bSintetički matriks sa dodatkom L-serina, L-leucina i rezorcinola; ^cSintetički matriks sa dodatkom huminske kiseline; ^dSintetički matriks sa dodatkom huminske kiseline i L-serina, L-leucina i rezorcinola; ^eIbuprofen; ^fKofein; ^hDiklofenak;

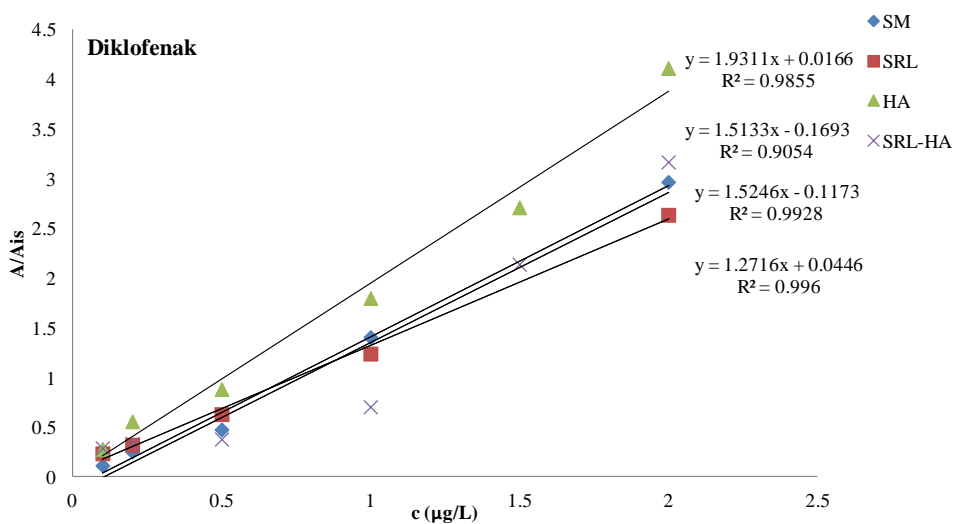
Prilog IV



a)



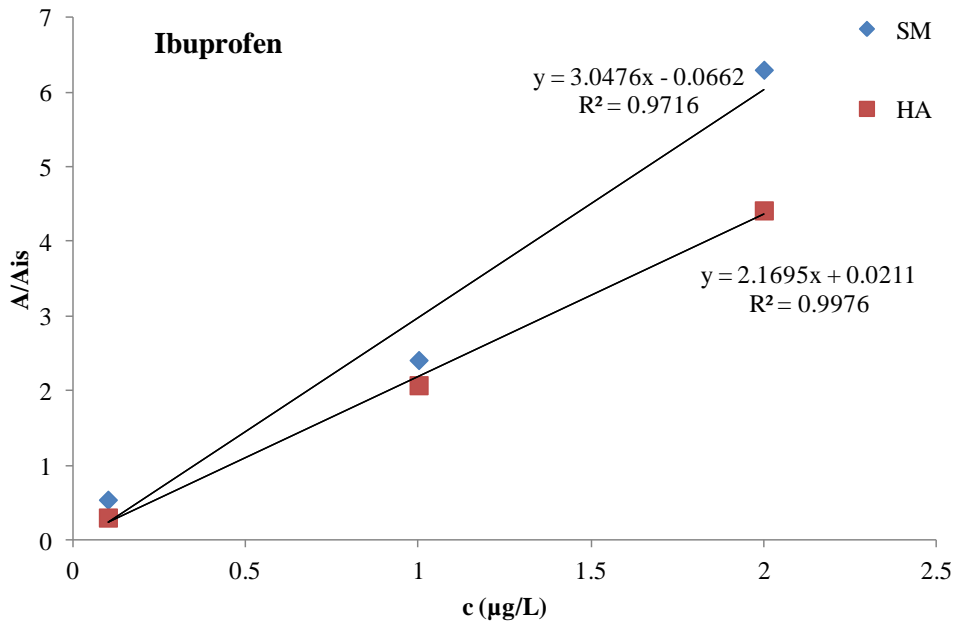
b)



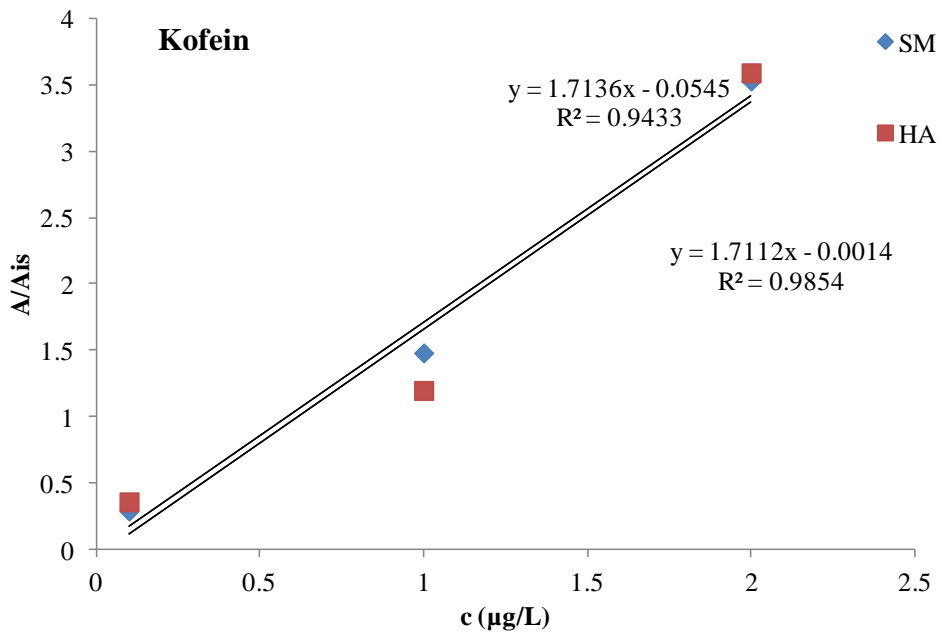
c)

Slika 2-P. Srednja kalibracija za a) ibuprofen, b) kofein i c) diklofenak u različitim matriksima urađene u novembru 2021.godine

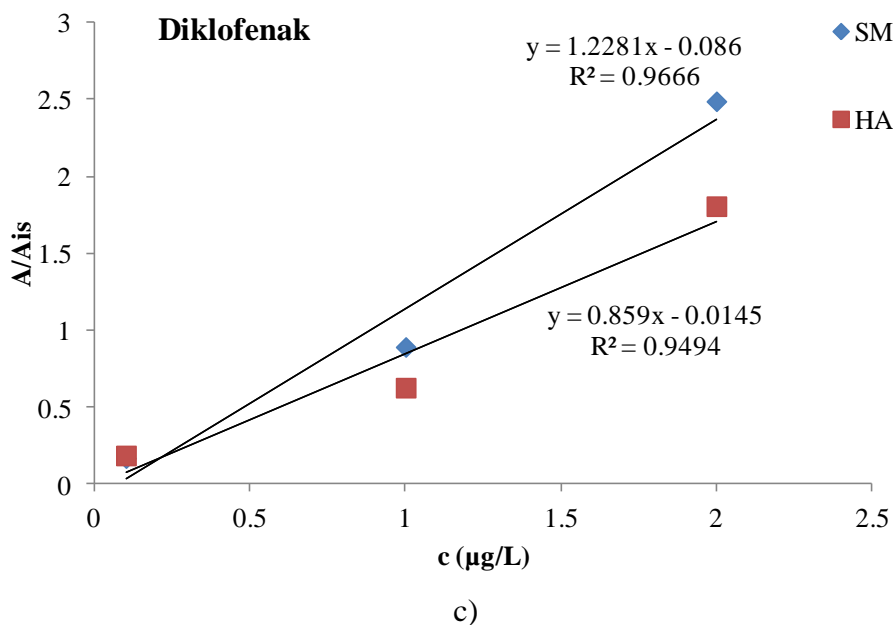
Napomena: SM-sintetički matriks bez surogata organske materije, SRL-sintetički matriks sa dodatkom L-serina, L-leucina i rezorcinola, HA-sintetički matriks sa dodatkom huminske kiseline, SRL-HA- sintetički matriks sa dodatkom huminske kiseline i L-serina, L-leucina i rezorcinola;



a)



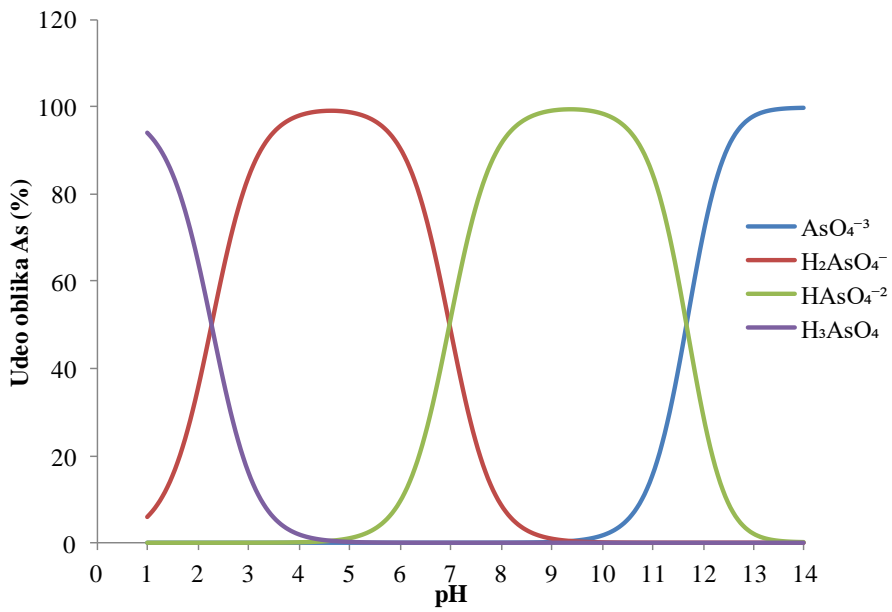
b)



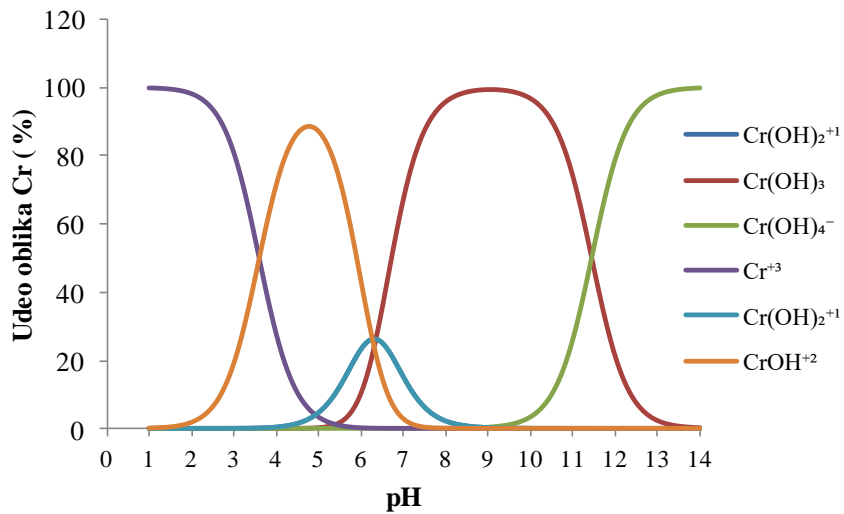
Slika 3-P. Srednja kalibracija za a) ibuprofen, b) kofein i c) diklofenak u različitim matriksima urađene u julu 2022.godine;

Napomena: SM-sintetički matriks bez surogata organske materije, HA-sintetički matriks sa dodatkom huminske kiseline;

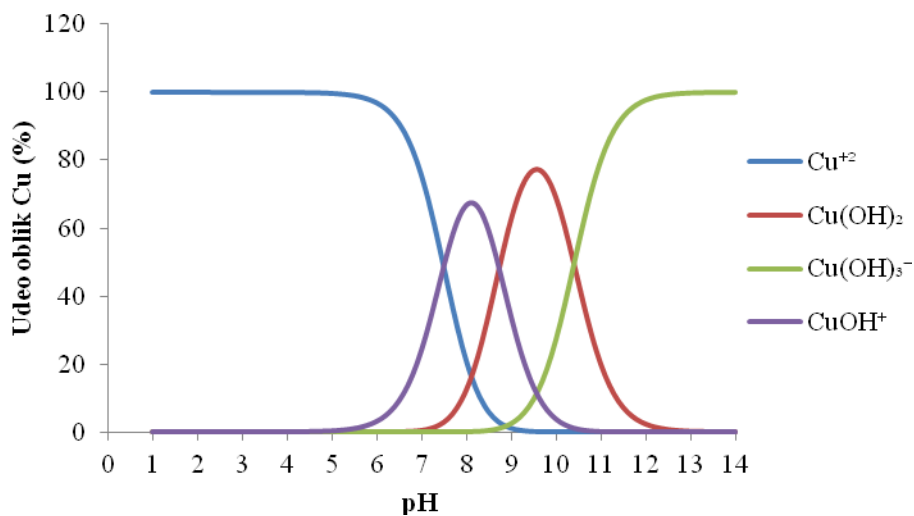
Prilog V



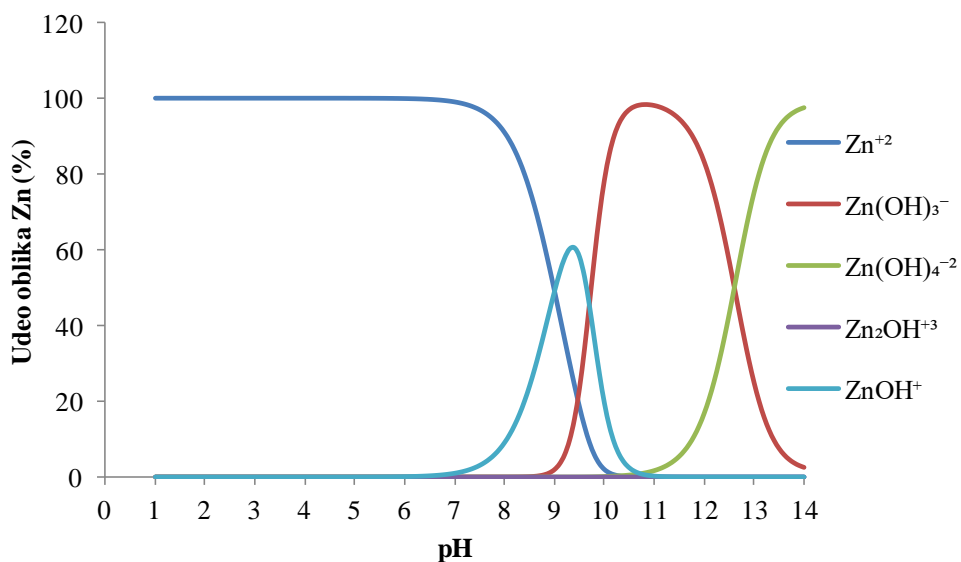
a)



b)



c)



d)

Slika 4-P. Zavisnost oblika a) As, b) Cr, c) Cu i d) Zn od pH; (specijacija je urađena primenom softvera Visual MINTEK-verzija 3.1, na 25°C, i pri koncentraciji As i metala od 100 µg/L)

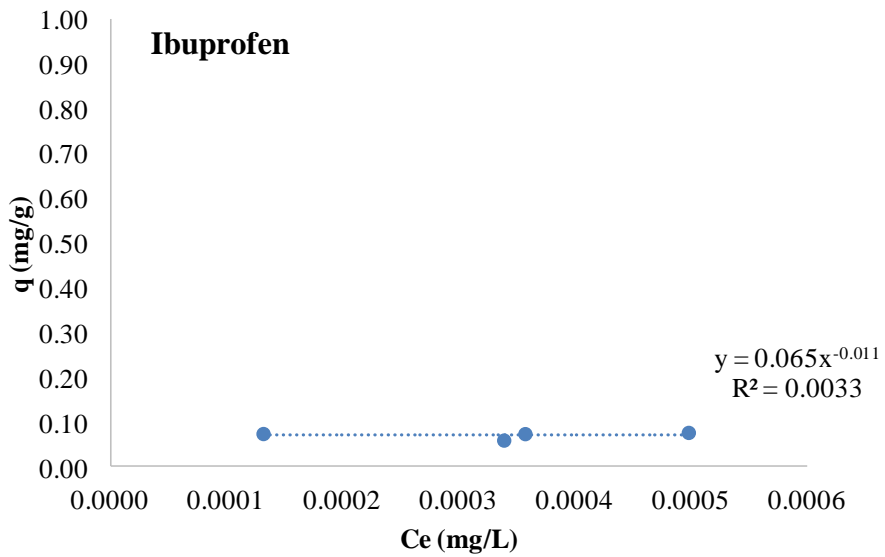
Prilog VI

Tabela 4-P. Efikasnost uklanjanja As i odabranih metala hibridnim membranskim procesima

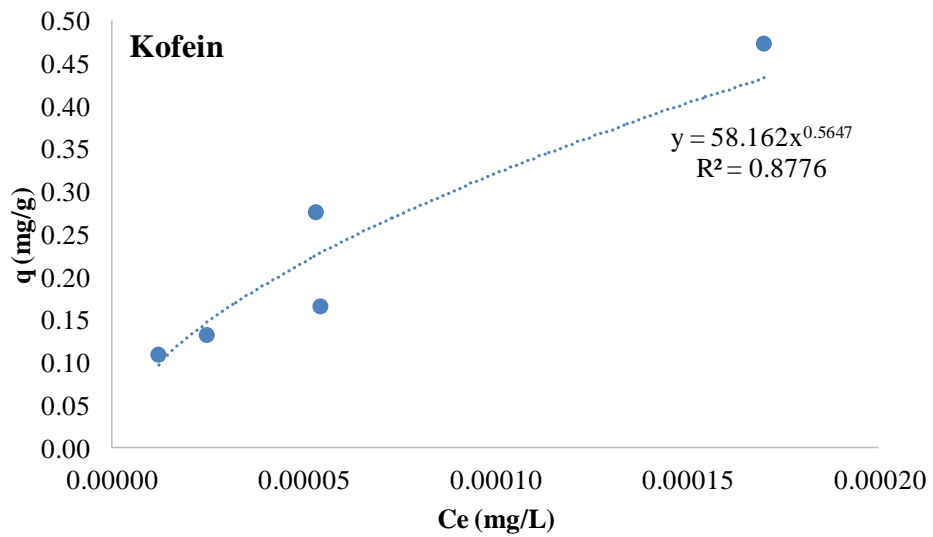
Proces	Neorganski mikropolutant	Sistematska greška analize %	Efikasnost uklanjanja %		
			I ciklus	II ciklus	III ciklus
UF	Zn	9-20	42	32	29
	Cr	20-24	47	28	49
	Cu	20-22	15	15	18
	As	9-10	-3,0	-4,0	0,0
PAC/UF	Zn	9-20	50	44	44
	Cr	20-24	75	33	63
	Cu	20-22	19	13	19
	As	9-10	6,0	-1,0	-4,0
PAC/FeCl ₃ /UF	Zn	9-20	78	84	87
	Cr	20-24	41	87	66
	Cu	20-22	40	42	37
	As	9-10	19	18	13
PAC/COA/UF	Zn	9-20	65	71	59
	Cr	20-24	71	58	76
	Cu	20-22	28	31	50
	As	9-10	0,0	-4,0	-22

PAC/COA/UF-Proces u kom je primenjen prirodni koagulant; Osenčena vrednosti u tabeli-Nije postignuta efikasnost uklanjanja, a rezultat ukazuje na veću koncentraciju nakon tretmana, jer je devijacija (-22) veća od sistematske greške analitičkog određivanja (do 10%);

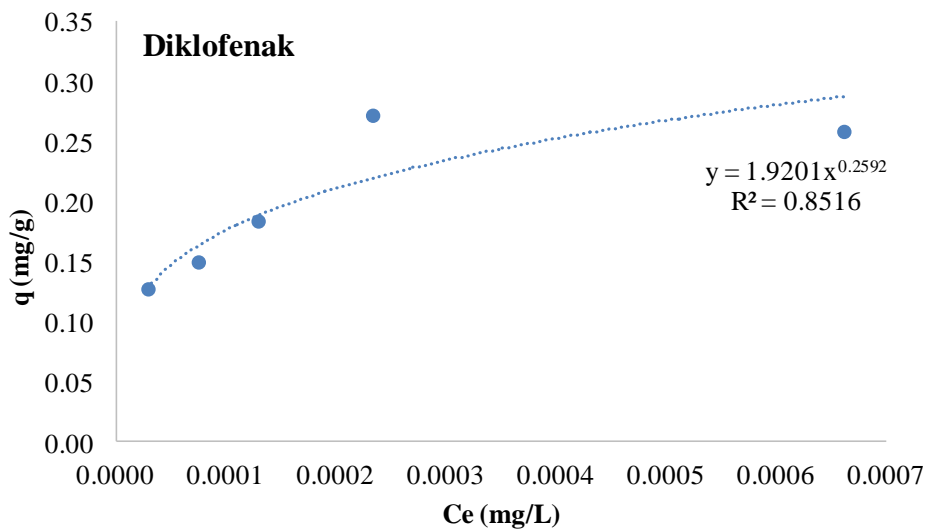
Prilog VII



a)



b)



c)

Slika 5-P. Adsorpcione izoterme a) ibuprofena ($c_0 = 0,73 \mu\text{g/L}$), b) kofeina ($c_0 = 0,88 \mu\text{g/L}$) i c) diklofenaka ($c_0 = 1,05 \mu\text{g/L}$) u sintetičkom matriksu sa dodatkom huminske kiseline, vreme kontakta 48h, doza uglja 1,5 mg/L, 3,0 mg/L, 5,0 mg/L, 6,5 mg/L i 8,0 mg/L

BIOGRAFIJA



Tijana Marjanović je rođena 06. 03. 1993. godine u Doboju. Osnovnu školu „Svetozar Marković-Toza“ i gimnaziju „Isidora Sekulić“ završila je u Novom Sadu. Nakon toga, 2012. godine upisala je osnovne akademske studije Hemije, smer Kontrola kvaliteta i upravljanje životnom sredinom na Prirodno-matematičkom fakultetu, Univerziteta u Novom Sadu i diplomirala 2016. Iste godine upisala je master akademske studije Hemije, smer Master hemičar-kontrola kvaliteta i upravljanje životnom sredinom i završila ih 2017. godine, kada je upisala doktorske akademske studije Zaštite životne sredine na Prirodno-matematičkom fakultetu, Univerziteta u Novom Sadu. Tijana 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. U periodu od 2020-2023. godine bila je u zvanju istraživač-pripravnik, a od 2023. godine je u zvanju istraživač-saradnik. Član je Srpskog hemijskog društva-Hemijskog društva Vojvodine i nevladine organizacije EDEN. Kao stipendista bila je angažovana na projektu koji je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, Republike Srbije pod nazivom “Uticaj vodenog matriksa i fizičko-hemijskih osobina relevantnih organskih ksenobiotika na ekotoksičnost i ponašanje u odabranim procesima prečišćavanja voda”. Bavi se naučno-istraživačkim radom iz oblasti zaštite životne sredine, sa akcentom na tretmanu voda i uklanjanju organskih mikropolutanata iz različitih tipova vodenog matriksa sa fokusom na otpadnim vodama. Autor je rada u istaknutom međunarodnom časopisu kategorije M23, zatim koautor rada u istaknutom međunarodnom časopisu kategorije M22, kao i autor ili koautor pet saopštenja sa međunarodnog skupa koja su štampana u izvodu, kategorije M34 i dva saopštenja sa skupa nacionalnog značaja koja su štampana u celini, kategorije M63. Angažovana je u nastavi, u realizaciji laboratorijskih vežbi iz premeta Kontrola kvaliteta životne sredine, Tehnologija zaštite životne sredine za ekološke i Savremene tehnike i procesi u preradi vode.

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 жуметничког пројекта.

План третмана података

Назив пројекта/истраживања
<i>Допринос испитивању ефикасности неоксидативних иновативних хибридних процеса за уклањање ибупрофена, кофеина, диклофенака и одабраних неорганских микрополутаната из воде</i>
Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање
<i>Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет</i>
Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање
<i>Истраживања у оквиру дисертације су реализована од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја кроз стипендију додељену за докторске академске студије (број уговора 2338), пројекат “Утицај воденог матрикса и физичко-хемијских особина релевантних органских ксенобиотика на екотоксичност и понашање у одабраним процесима пречишћавања вода” под руководством проф. др Иване Иванчев-Тумбас и Програм научноистраживачког рада Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (451-03-68/2020-14/200125, 451-03-9/2021-14/200125, 451-03-68/2022-14/200125).</i>
1. Опис података
1.1. Врста студије
Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају <u>Експериментална студија чији подаци су целости садржани и оквиру докторске дисертације.</u>
1.2 Врсте података
а) <u>квантитативни</u>
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 _____
ж) мапа, навести врсту _____
з) остало: описати Лабораторијски експерименти

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

- а) Excel фајл, датотека
- б) SPSS фајл, датотека
- в) PDF фајл, датотека pdf.
- г) Текст фајл, датотека
- д) JPG фајл, датотека
- е) Остало, датотека

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

- а) број варијабли
- б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.)

1.3.3. Поновљена мерења

- а) да
- б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

- а) временски размак између поновљених мера је:
- б) варијабле које се више пута мере односе се на:
- в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као:

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

-За прикупљање података о ефикасности неоксидативних иновативних хибридни

процеса за уклањање одабраних органских и неорганских микрополутаната из воде коришћено је лабораторијско постројење.

-За прикупљање података о ефикасности хибридних процеса са природним коагулантом и каолинитом за уклањање неорганских микрополутаната су шаржни тестови који су изведени на JAP апаратури (FC6S VELP scientific).

-За прикупљање података о кинетичким параметрима адсорпције одабраних органских микрополутаната на угљу у различитим матриксама коришћени су шаржни тестови који су се изводили на хоризонталној мућкалицу.

б) корелационо истраживање, навести тип

ц) анализа текста, навести тип

д) остало, навести шта

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

-Приликом карактеризације воденог матрикса примењен је ТОЦ анализатор liquiTOCII, Elementar, Germany) и мерена је УВ апсорбација применом УВ спектрофотометра (UV-1800, Shimadzu, Japan). За раздвајање, детекцију и идентификацију једињења коришћена је гасна хроматографија са масеном спектрометријом (GC Agilent 7890A/MSD 5977B). За анализу неорганских микрополутаната примењена је атомска апсорпциона спектрофотометрија (ААС) метода графитне пећи и пламена техника, на апарату Perkin Elmer AnalystTM.

25.2 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

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

3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани

Докторска дисертација садржи све податке, а она ће се чувати на заједничком портау свих докторских дисертација и извештаја о њиховој оцени на Универзитетима у Србији (NaRDUS) и у репозиторијум докторских дисертација Универзитета у Новом Саду (CRIS).

3.1.2. URL адреса

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? Неограничено

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

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

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

Образложити

4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

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

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

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

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

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

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

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да Не
Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

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

5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

- а) јавно доступни
- б) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области
- ц) затворени

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

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

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

Тијана Марјановић, e-mail: tijanam.@dh.uns.ac.rs

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

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