



UNIVERZITET U NIŠU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET



Dragana Z. Marković

**SINTEZA KATJONSKIH LIGNO-CELULOZNIH
SORBENATA I PRIMENA ZA UKLANJANJE
ANJONSKIH POLUTANATA IZ VODE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Niš, 2018.



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS



Dragana Z. Marković

**SYNTHESIS OF CATIONIC
LIGNOCELLULOSIC SORBENTS AND
APPLICATION FOR THE REMOVAL OF
ANIONIC POLLUTANTS FROM WATER**

DOCTORAL DISSERTATION

Niš, 2018.

Mentor

dr Aleksandar Bojić, redovni profesor,
Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju

Članovi komisije

Ime:

Institucija:

Ime:

Institucija:

Ime:

Institucija:

Ime:

Institucija:

Datum odbrane ____ . ____ . ____ . god.

Zahvalnica

Deo istraživanja u ovoj disertaciji realizovan je u okviru projekata tehnološkog razvoja TR-34008 (Razvoj i karakterizacija novog biosorbenta za prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda) i TR-34012 (Biljni i sintetički bioaktivni proizvodi novije generacije), koji su finansirani od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Zahvaljujem se svom mentoru dr Aleksandru Bojiću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu, na ukazanom poverenju i neprocenjivoj naučno-stručnoj pomoći tokom definisanja teme i izrade ove disertacije.

Eksperimentalni deo ove doktorske disertacije urađen je na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu Univerziteta u Nišu (Laboratorija za ekologiju, Laboratorija za tehnologiju bioaktivnih prirodnih sirovina i proizvoda, Laboratorija za spektroskopiju, Laboratorija za fizičko-hemijska ispitivanja), uz nesebičnu podršku i pomoć stručnih saradnika i profesora kojima dugujem iskrenu zahvalnost.

Zahvaljujem se dr Olgi Cvetković, naučnom savetniku Centra za hemiju, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM), Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu, za stručnu pomoć tokom realizacije elementne CHNS/O analize uzoraka u okviru ove studije.

Zahvaljujem se dr Nadi Štrbac i dr Ljubiši Balanoviću, profesorima Tehničkog fakulteta u Boru Univerziteta u Beogradu, za stručnu pomoć tokom realizacije SEM-EDS analize uzoraka u okviru ove studije.

Veliku zahvalnost dugujem svim članovima Komisije, koji su svojim savetima, diskusijama i korisnim sugestijama dali doprinos sistematizovanju širokog spektra naučnih rezultata, njihovom tumačenju, kao i boljem kvalitetu ove disertacije.

Od sveg srca zahvaljujem mom Goranu na neprocenjivoj pomoći i bezrezervnom davanju sebe. Posebno se zahvaljujem mojoj sestri i roditeljima na podršci i razumevanju, kojima posvećujem ovu doktorsku disertaciju.

Подаци о докторској дисертацији

Ментор:	др Александар Бојић, редовни професор, Универзитет у Нишу, Природно-математички факултет, Департман за хемију
Наслов:	Синтеза катјонских лигно-целулозних сорбената и примена за уклањање ањонских полутаната из воде
Резиме:	<p>Циљ ове дисертације био је развој нових катјонских сорбената, на бази модификованог лигно-целулозног прекурсора (коре <i>L. vulgaris</i> као јефтиног и лако доступног биљног материјала), намењених за уклањање ањонских загађујућих материја из воде, пре свега фосфата и нитрата као узрочника еутрофикације. Развијеним поступцима хемијске синтезе и калемљења тензида добијена су и окарактерисана (FTIR, SEM-EDS, CHNS/O, pH_{PZC}) два оригинална катјонска сорбента (KALV и LVAT-CTAC). Тестови сорпције су показали да се оба сорбента могу применити за уклањање фосфата и нитрата из водених раствора. LVAT-CTAC сорбентом (на бази тензида) постигнута је максимална ефикасност уклањања фосфата од 46%, односно нитрата од 22%. KALV сорбент (на бази амонијум реагенса) показао је већу ефикасност уклањања испитиваних ањона (88% за фосфате, односно 79% за нитрате). При оптималним условима, максимални сорпциони капацитет KALV сорбента за фосфате је 17,85 мг/г, односно 16,53 мг/г за нитрате. Процес сорпције ањона је сложене природе (јонска измена и физисорпција), а одвија се у мешовитом реакционо-дифузионом режиму. Кинетика сорпције испитиваних ањона на KALV сорбенту подлеже законитостима нелинеарног модела псеудо-првог реда. Равнотежу сорпције фосфата најбоље описују Фројндлихова и Сипсова изотерма, док равнотежу сорпције нитрата боље описују Ленгмирова и Сипсова изотерма. Термодинамичке студије сорпције фосфата и нитрата указале су на спонтаност и егзотермност процеса у опсегу температуре 20-40 °C. При вишим температурама фаворизован је процес десорпције ањона са површине сорбента. Утицај коегзистирајућих ањона у раствору на сорпциони капацитет KALV сорбента опада у низу: $H_2PO_4^- > NO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$. Могућност регенерације и поновљене примене KALV сорбента потврђена је кроз пет узастопних циклуса процеса сорпција/десорпција. Након потпуног искоришћења, сорбент са акумулираним фосфатима и нитратима може се искористити као ђубриво за побољшање плодности земљишта.</p>
Кључне речи:	<i>Lagenaria vulgaris</i> ; катјонски сорбенти; тензиди; сорпција фосфата; сорпција нитрата; кинетика; равнотежа; термодинамика
Научна област:	Хемија
Научна дисциплина:	Примењена и индустријска хемија
UDK:	547.458.84 : [546.175 + 628.193] 547.458.84 : [549.755 + 628.193]
CERIF класификација:	P 305 Хемија животне средине
Тип лиценце Креативне заједнице:	CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor:	dr Aleksandar Bojić, full professor, University of Niš, Faculty of Sciences and Mathematics, Department of Chemistry
Title:	Synthesis of cationic lignocellulosic sorbents and application for the removal of anionic pollutants from water
Abstract:	<p>The aim of this dissertation was the development of new cationic sorbents, based on a modified lignocellulosic precursor (shell of <i>L. vulgaris</i> as a cheap and easily available plant material), intended for the removal of anionic pollutants from water, primarily phosphate and nitrate as the causative agents of eutrophication. Two original cationic sorbents (KALV and LVAT-CTAC), obtained by the developed procedures (chemical synthesis and surfactant grafting, respectively), were characterized using different methods (CHNS/O, pH_{PZC}, FTIR, SEM-EDS). Sorption tests have shown that both sorbents can be used to remove phosphate and nitrate from the aqueous solutions. Sorbent LVAT-CTAC (based on surfactant) resulted in a maximum removal efficiency of 46% for phosphate, and 22% for nitrate. Sorbent KALV (based on ammonium agent) showed greater removal efficiency of investigated anions (88% for phosphate, and 79% for nitrate). Under optimal conditions, the maximum sorption capacity of KALV for phosphate was 17.85 mg/g, and 16.53 mg/g for the sorption of nitrate. The sorption process is complex in nature (ionic exchange and physical sorption), and takes place in a mixed reaction-diffusion regime. The kinetics of the anions sorption indicates that the results are the best fitted with the non-linear pseudo first-order model. The equilibrium study shows that the phosphate sorption can be best described by Freundlich and Sips isotherms, while the nitrate sorption is better described by Langmuir and Sips models. Thermodynamic parameters confirm that the anions sorption is exothermic and spontaneous in the temperature range of 20-40 °C. At higher temperatures, desorption of the anions from the sorbent surface is favored. The effect of coexisting anions in the solution on the sorption capacity of KALV decreases in the order of: $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. The possibility of regeneration and reuse of KALV sorbent was confirmed through five consecutive cycles of the sorption/desorption process. The exhausted sorbent with accumulated phosphates and nitrates can be used as a fertilizer to improve soil fertility.</p>
Key Words:	<i>Lagenaria vulgaris</i> ; cationic sorbents; surfactants; phosphate sorption; nitrate sorption; kinetics; equilibrium; thermodynamics.
Scientific Field:	Chemistry
Scientific Discipline:	Applied and industrial chemistry
UDC:	547.458.84 : [546.175 + 628.193] 547.458.84 : [549.755 + 628.193]
CERIF Classification:	P 305 Environmental chemistry
Creative Commons License Type:	CC BY-NC-ND

LISTA SIMBOLA, SKRAĆENICA I IZRAZA

AOAC	standardne procedure analize (Association of Official Analytical Chemists)
APHA	standardne metode ispitivanja voda (American Public Health Association)
BAT	najdostupnije tehnologije za tretman kontaminiranih voda
CEDEF	centralno-evropski forum za razvoj u oblasti zaštite životne sredine
CHMAC	N-(3-hlor-2-hidroksipropil)trimetil amonijum hlorid
CMC	kritična micelarna koncentracija
CP	koncentracija fosfora u efluentu (otpadnoj vodi)
CPB	cetilpiridinijum bromid (C16 tenzid)
CPC	cetilpiridinijum hlorid (C16 tenzid)
CTAB	cetiltrimetil amonijum bromid (C16 tenzid)
CTAC	cetiltrimetil amonijum hlorid (C16 tenzid)
DETA	dietilentriamin
DMA	dimetilamin
DMF	dimetilformamid
DPC	dodecilpiridinijum hlorid (C12 tenzid)
DS	stepen supstitucije
ECH	epihlorhidrin
EDA	etilendiamin
EDS	energetski-disperzivna spektroskopija
EFOR	napredni softverski simulacioni paket za modelovanje procesa
EU	efikasnost uklanjanja anjona
FTIR	infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
GTMAC	glicidil-trimetilamonijum hlorid

ICP-OES	optička emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom
KALV	kvaternerni amonijum <i>Lagenaria vulgaris</i> sorbent
KS	kapacitet sorpcije
LV	<i>Lagenaria vulgaris</i>
LVAT	alkalno tretirana kora ploda <i>Lagenaria vulgaris</i>
LVK	kora ploda <i>Lagenaria vulgaris</i>
OTAB	oktadeciltrimetil amonijum bromid (C18)
PIR	piridin
PKP	početna koncentracija fosfora
PZC	tačka nultog naelektrisanja (point of zero charge)
RE	efikasnost reakcije
RO	relativno odstupanje
RV	ravnotežno vreme
SAE	zbir apsolutnih grešaka (the sum of the absolute errors)
SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija
SSE	zbir kvadrata grešaka (the sum of the squares of the errors)
TEA	trietilamin
TMA	trimetilamin
TTAB	tetradeciltrimetil amonijum bromid (C14 tenzid)
US EPA	agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Država
UV-VIS	ultraljubičasta-vidljiva spektrofotometrija
WHO	Svetska Zdravstvena Organizacija

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	6
2.1 Otpadne vode i životna sredina	7
2.1.1 Izvori i posledice zagađenja fosfatima	9
2.1.2 Izvori i posledice zagađenja nitratima	10
2.2 Prečišćavanje otpadnih voda	11
2.2.1 Tehnologije uklanjanja fosfata	12
2.2.2 Sorpcija fosfata poljoprivrednim nus-proizvodima	15
2.2.3 Tehnologije uklanjanja nitrata	16
2.2.4 Sorpcija nitrata poljoprivrednim nus-proizvodima	17
2.3 Sorbenti na bazi kore <i>Lagenaria vulgaris</i>	19
2.3.1 Fizičko-hemijska svojstva kore <i>L. vulgaris</i>	20
2.3.2 Sorpcione karakteristike kore <i>L. vulgaris</i>	21
2.4 Svojstva i predtretman ligno-celulozne biomase	22
2.4.1 Strukturna svojstva biomase	22
2.4.2 Značaj predtretmana ligno-celulozne biomase	25
2.5 Modifikacija biomase	28
2.5.1 Modifikacija biomase amino reagensima	28
2.5.2 Modifikacija biomase katjonskim tenzidima	30
2.6 Sorpcioni procesi	34
2.6.1 Kinetika sorpcionih procesa	35
2.6.2 Ravnoteža sorpcionih procesa	39
2.6.3 Termodinamika sorpcije	41
3. EKSPERIMENTALNI DEO	43
3.1 Reagensi i materijali	44
3.2 Metode sinteze sorbenta	46
3.2.1 Alkalni predtretman biomase	46
3.2.2 Sinteza sorbenta	46
3.3 Sorpciono/desorpcioni eksperimenti	49
3.3.1 Sorpcija anjonske vrste iz rastvora	49
3.3.2 Sorpcija anjona iz smeše	50
3.3.3 Testovi desorpcije i regenerisanja sorbenta	50
3.4 Metode karakterizacije sorbenta	51
3.4.1 Elementna (CHNS/O) analiza	51
3.4.2 Određivanje tačke nultog naelektrisanja	51
3.4.3 Određivanje koncentracije fosfata ICP-OES metodom	52
3.4.4 Određivanje koncentracije nitrata UV-VIS metodom	52
3.4.5 Spektroskopska FTIR analiza	53
3.4.6 Morfološka SEM-EDS analiza	54

4. REZULTATI I DISKUSIJA	55
4.1 Karakterizacija prekursora za sintezu sorbenta	57
4.1.1 Analiza hemijskog sastava LVK biomase	57
4.1.2 Efekat alkalnog predtretmana biomase	58
4.1.3 Spektroskopska analiza biomase	61
4.2 Poređenje sintetisanih katjonskih sorbenata	66
4.2.1 Elementna analiza i reakciona efikasnost	66
4.2.2 Efikasnost sorpcije anjona	73
4.3 Optimizacija sinteze KALV sorbenta	77
4.3.1 Uticaj koncentracije NaOH	77
4.3.2 Uticaj zapreminskog odnosa NaOH/CHMAC	78
4.3.3 Uticaj reakcionog vremena i temperature	79
4.4 Karakterizacija KALV sorbenta	81
4.4.1 Jonoizmenjivački kapacitet sorbenta	81
4.4.2 Analiza tačke nultog naelektrisanja	82
4.4.3 Spektroskopska FTIR analiza KALV sorbenta	83
4.4.4 Morfološka SEM-EDS karakterizacija sorbenta	87
4.5 Primena KALV sorbenta za uklanjanje fosfata	94
4.5.1 Uticaj početne koncentracije fosfata i vremena sorpcije	94
4.5.2 Uticaj pH vrednosti rastvora	96
4.5.3 Uticaj temperature	101
4.5.4 Uticaj doze sorbenta	102
4.5.5 Uticaj brzine mešanja	103
4.6 Kinetičke studije procesa sorpcije fosfata	105
4.6.1 Reakcioni kinetički modeli	105
4.6.2 Difuzioni kinetički modeli	111
4.7 Ravnotežne studije procesa sorpcije fosfata	119
4.7.1 Izoterme sorpcije fosfata na KALV sorbentu	119
4.7.2 Uporedna analiza izotermskih modela	126
4.8 Termodinamika procesa sorpcije fosfata	128
4.9 Primena KALV sorbenta za uklanjanje nitrata	131
4.9.1 Uticaj početne koncentracije nitrata i vremena sorpcije	131
4.9.2 Uticaj pH vrednosti rastvora	132
4.9.3 Uticaj temperature	133
4.9.4 Uticaj doze sorbenta	133
4.9.5 Uticaj brzine mešanja	135
4.10 Kinetičke studije procesa sorpcije nitrata	136
4.10.1 Reakcioni kinetički modeli	136
4.10.2 Difuzioni kinetički modeli	140
4.11 Ravnotežne studije procesa sorpcije nitrata	144
4.11.1 Izoterme sorpcije nitrata na KALV sorbentu	144

4.12 Termodinamika procesa sorpcije nitrata	148
4.13 Uticaj smeše anjona na sorpcioni kapacitet	150
4.14 Studije desorpcije i regenerisanja KALV sorbenta	153
4.15 Poređenje sorpcionih svojstava različitih sorbenata	156
5. ZAKLJUČAK	160
6. LITEARTURA	165
7. BIOGRAFIJA	180
8. BIBLIOGRAFIJA	182
9. IZJAVE AUTORA	186

1. UVOD

Produkcija otpadnih voda velikih razmera neizbežna je posledica današnjeg modernog društva. Jedan od razloga ovog ekološkog problema je brzi rast ljudske populacije, koji ima značajan uticaj na zagađenje prirodnih voda komunalnim otpadom. Progresivni razvoj industrije, sa druge strane, doveo je do povećane produkcije industrijskih otpadnih voda i njihovog ispuštanja u prirodne vodotokove. Generisanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda, zagađenih organskim i neorganskim polutantima, postaje sve veći problem za ljudsko zdravlje i životnu sredinu (CEDEF, 2015).

Za tretman otpadnih voda koriste se različite konvencionalne metode (hemijska precipitacija, oksido-redukcija, koagulacija i flokulacija, sedimentacija), a razvijeni su i efikasniji, ali i skuplji postupci, poput: jonske izmene, reverzne osmoze, elektrodijalize, ultrafiltracije, membranske separacije i adsorpcije aktivnim ugljem (Gaćeša i Klašnja, 1994). Zbog svojih prednosti, kao što su jednostavnost upotrebe i efikasnost uklanjanja raznih polutanata, adsorpcija aktivnim ugljem je postala jedan od najčešće primenjivanih tretmana otpadnih voda (Khani i Mirzaei, 2008). Međutim, zbog visokih troškova dobijanja i složenosti procesa regeneracije, kojim nastaju sekundarna zagađenja, primena aktivnog uglja je danas ograničena. Da bi se prevazišli nedostaci ovog adsorbenta, brojna istraživanja su pokazala da se alternativno u ove svrhe mogu iskoristiti razne agro-industrijske otpadne biomase (Orlando i sar., 2002a; Wartelle i Marshall, 2006). Poznati su primeri sorbenta na bazi: kore drveta, kore ploda (banane, pomorandže, limuna, grejpfruta), drvenaste ljuske (oraha, kikirikija, badema), koštice (šljive, višnje, breskve), ljuske semena (pirinča, pšenice, tikve, suncokreta), slame, algi i drugo. Od posebnog značaja je predtretman biomase, za koji su razvijene brojne tehnologije zasnovane na fizičkim, hemijskim i biološkim metodama (Alvira i sar., 2010).

Osim native biomase, jeftinih prirodnih ligno-celuloznih polimera, od značajnog interesa za ove svrhe su sorbenti koji se mogu dobiti kroz niz jednostavnih fizičkih i hemijskih modifikacija otpadnih biomasa (Biswas i sar., 2008; Krishnan i Haridas, 2008; Xu i sar., 2009; Kumar i sar., 2010; Yue i sar., 2010; Benyoucef i Amrani, 2011b; Xu i sar., 2011). Modifikacija biomasa je danas sve više predmet naučnih istraživanja zbog unapređenih karakteristika i njihove potencijalne primene u brojnim oblastima. Modifikovani sorbenti na bazi ligno-celuloznog materijala imaju prednost u poređenju sa sintetičkim polimerima, s obzirom da su znatno jeftiniji, obnovljivi i manje toksični (Huang i sar., 2015). Pored toga, predstavljaju funkcionalni ekološki materijal zbog jedinstvenih osobina, kao što su: hidrofilitnost, adsorptivnost, biokompatibilnost i biodegradabilnost (Ebarhardt i Min, 2008).

Modifikacija ligno-celuloznog materijala, uvođenjem specifičnih funkcionalnih grupa, od interesa je za dobijanje sorbenata unapređenih karakteristika. Tako na primer, katjonske funkcionalne grupe (iz kvaternernih amonijum soli) povećavaju sorpcioni kapacitet za anjone, pre svega jonski izmenjivački kapacitet (Xu i sar., 2010b; Nikolić i sar., 2015a). Sorbenti sa katjonskim aktivnim centrima su od posebnog značaja za tretman otpadnih voda koje sadrže velike količine raznih anjonskih polutanata (nitrate, fosfate, sulfate, cijanide itd.).

Karakteristično je da komunalne i agro-industrijske otpadne vode sve češće sadrže prekomerne koncentracije fosfata i nitrata. Ove anjonske vrste predstavljaju ozbiljan problem ugrožavanja životne sredine (direktno su odgovorne za pojavu eutrofikacije), a mogu dovesti i do ozbiljnih zdravstvenih problema (Everglades hub, 2013). Imajući u vidu da su ove anjonske vrste u vodi prisutne u obliku rastvornih soli, konvencionalni postupci za tretman voda (koagulacija, sedimentacija) nisu se pokazali efikasnim za njihovo uklanjanje (Strom, 2006). Razvijene fizičko-hemijske (reverzna osmoza, elektro-dijaliza) i metode biološke denitrifikacije (Haugen i sar., 2002; Tanyi, 2010), kao i primena komercijalnih jonoizmenjivačkih smola za uklanjanje nitrata i fosfata iz otpadnih voda (Samatya i sar., 2006), nisu održive sa aspekta ekonomičnosti. Zato su dalja istraživanja bila fokusirana na procese sorpcije, korišćenjem jeftinog poljoprivrednog otpada kao ekološkog sorpcionog materijala. Različite studije su istraživale katjonsku modifikaciju biomasa putem kvaternizacije ligno-celuloznog materijala amino (Orlando i sar., 2002a; Wartelle i Marshall, 2006) ili amonijum jedinjenjima (Xu i sar., 2010a), kao i tenzidima (Alila i sar., 2005). U tom smislu, ispitivani su razni poljoprivredni nus-proizvodi: pšenična slama, šećerna trska, ljuska pirinča, zrno kukuruza, piljevina itd. (Wang i sar., 2010; Nguyen i sar., 2012; Keranen i sar., 2013; Delforno i sar., 2014; Kaboorani i Riedl, 2015). Međutim, u dostupnoj literaturi nema podataka o korišćenju kore *Lagenaria vulgaris* kao sorbenta anjonskih polutanata iz vode.

Imajući u vidu navedene činjenice i aktuelne ekološke probleme, razvoj novih katjonskih sorbenata pobudio je veliku pažnju, što je i predmet ove doktorske disertacije. Zato su ova istraživanja zasnovana na unapređenju sorpcionih karakteristika i selektivnosti sorbenata prirodnog porekla. Posebna pažnja usmerena je na razvoj novih katjonskih sorbenata putem hemijske modifikacije ligno-celulozne biomase kore ploda *Lagenaria vulgaris*, biljnog materijala koji do sada nije korišćen u ove svrhe. Zbog hranljivih i lekovitih svojstava, *Lagenaria vulgaris* se sve više gaji u mnogim zemljama sveta, što je dobar preduslov pojave značajne količine kore ploda ove biljke kao potencijalno dragocenog agro-otpada (Rahman, 2003; Prajapati i sar., 2010; Mohan i sar., 2012). Koru ploda *Lagenaria*

vulgaris karakteriše ligno-celulozni sastav, ekstremno kompaktna i čvrsta građa u mehaničkom smislu, kao i porozna struktura, uz nizak sadržaj pepela i veliku zapreminsku masu. Ispitivanja su pokazala da biomasa na bazi *Lagenaria vulgaris*, kao i njeni modifikovani proizvodi, ne bubre u vodi i lako se odvajaju od vodene faze nakon tretmana (Mitic-Stojanovic i sar., 2011). Ovo su veoma važne osobine jednog prekursora za sintezu sorbenata, koje se ne sreću kod većine drugih biomasa ligno-celuloznog sastava. *Lagenaria vulgaris* je uglavnom ispitivana kao sorbent za uklanjanje teških metala iz vode, u nativnom stanju (Mitic-Stojanovic i sar., 2011), ili u vidu nekih hemijski modifikovanih sorbenata (ksantovanih, sulfonovanih i metilsulfonovanih) (Ljupković i sar., 2011; Stanković i sar., 2013; Kostić i sar., 2014; Bojić, 2016a). Novija istraživanja su bila usmerena na uklanjanje drugih polutanata iz vodenih rastvora kao što su boje (Bojic i sar., 2013), herbicidi (Marković i sar., 2016) i farmaceutske supstance (Bojić, 2016b).

Biomasa na bazi kore ploda *Lagenaria vulgaris* je karakteristična po svom hemijskom sastavu, s obzirom da kao glavne funkcionalne grupe sadrži hidroksilne grupe na glukopiranoznim jedinicama celuloze, koje su lako podložne raznim hemijskim reakcijama. U cilju sinteze katjonskih sorbenata, istraživanja hemijske modifikacije biomase na bazi kore *Lagenaria vulgaris* usmerena su na amonolizu alkalno tretirane ili eterifikovane celuloze, kao i na kalemljenje katjanskog tenzida na ligno-celulozni skelet biomase. Od dobijenih katjanski modifikovanih proizvoda očekuje se, na prvom mestu, svojstvo visokog sorpcionog kapaciteta za različite anjonske vrste. U tom smislu, od posebnog značaja su optimizacija parametara procesa sinteze i definisanje sorpcione sposobnosti proizvoda prema nitratima i fosfatima iz vodenog rastvora. Povratne informacije o uticaju parametara procesa na formiranje, količinu i tip aktivnih centara sorpcije važni su za unapređenje efikasnosti i selektivnosti procesa sorpcije anjonskih vrsta. Ispitivanja sorpcije nitrata i fosfata u smeši sa drugim anjonskim vrstama mogu biti od pomoći kod primene ovih katjonskih sorbenata u realnim uslovima prečišćavanja otpadnih komunalnih ili industrijskih voda.

S obzirom na razvoj novih sorbentnih materijala, pored očekivanog naučnog doprinosa disertacije, predložena istraživanja imaju veliki praktični značaj kako sa tehnološkog, tako i sa ekološkog aspekta. Zbog izmena u strukturi i hemijskom sastavu polazne sirovine, kao i predviđenom mehanizmu jonske izmene, od dobijenih sorbenata se očekuje mogućnost višestruke regeneracije i ponovne upotrebe. Sa druge strane, rešava se problem odlaganja anjonima zasićene biomase, koja se može kompostirati i iskoristiti za đubrenje poljoprivrednog zemljišta obnovljivim nutrijentima (fosfatima i nitratima).

U skladu sa predmetom rada, a na osnovu plana istraživanja u okviru ove disertacije, postavljeni su sledeći naučni ciljevi:

- razvoj postupaka sinteze sorbenata katjionskog tipa hemijskom modifikacijom ligno-celulozne biomase kore ploda *Lagenaria vulgaris*, tretmanom različitim reagensima (amino i amonijum tipa) u optimalnim uslovima (molarni odnos reagenasa, kontaktno vreme, temperatura, pH sredine);
- karakterizacija dobijenih sorbenata ispitivanjem teksturalnih i morfoloških osobina površine materijala, analizom elementnog i strukturnog sastava, analizom vrste i udela funkcionalnih grupa, u funkciji poboljšanja sorpcionog afiniteta za anjonske polutante;
- optimizacija parametara sorpcionog procesa: kontaktno vreme, početna koncentracija, pH sredine, doza sorbenta, temperatura, hidrodinamički uslovi, u cilju postizanja što efikasnije primene sorbenata;
- definisanje prirode sorpcije na sintetisanim sorbentima, mehanizama sorpcionog procesa na primeru ispitivanih anjonskih polutanata, kao i kinetičko, izotermsko i termodinamičko matematičko modelovanje parametara sorpcionih procesa.

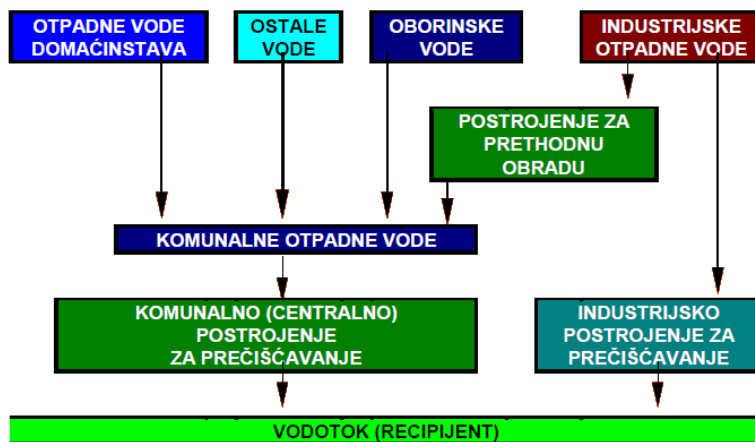
Za postizanje navedenih ciljeva rada, tokom izrade doktorske disertacije, korišćene su sledeće metode i tehnike:

- hemijska modifikacija ligno-celulozne biomase putem reakcija eterifikacije, amonolize i kalemljenja tenzida na ligno-celulozni skelet u optimalnim uslovima;
- skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) za definisanje morfologije polazne biomase i dobijenih sorbenata, identifikaciju konstitutivnih promena tokom procesa modifikacije, analizu teksturalnih osobina (specifične površine sorbenata i raspodele pora), kao i analizu stanja površine čvrste faze nakon sorpcije anjonskih vrsta;
- spektroskopska EDS metoda za utvrđivanje elementnog sastava površine sorbenata, kao i promene sastava pre i nakon sorpcije ispitivanih polutanata;
- infracrvena spektroskopija (FTIR) za kvalitativnu analizu funkcionalnih grupa prisutnih na površini biomase, promene sastava alkalno modifikovanog materijala, procenu efikasnosti sinteze sorbenta nakon uvođenja katjionskih amonijum grupa, kao i potvrdu sorpcije predmetnih anjonskih polutanata;
- spektrofotometrijska UV-VIS i ICP-OES metoda za određivanje rezidualne koncentracije ispitivanih anjonskih vrsta u vodenim rastvorima tokom sorpcionih tretmana, kao i procenu sorpcionog kapaciteta sorbenata pri određenim uslovima.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 OTPADNE VODE I ŽIVOTNA SREDINA

Voda je jedan od najvažnijih i najosetljivijih prirodnih resursa o čijem se kvalitetu veoma dugo nije vodilo računa, kako u svetu, tako ni u Srbiji. Svaka promena životne sredine za koju su ljudi odgovorni odražava se direktno ili indirektno na vodene resurse (CEDEF, 2015). Danas, očuvanje i kontrola kvaliteta vode dobija sve veći značaj, s obzirom na kontinuirano smanjenje količine raspoložive pitke vode u svetu. Rezerve pitke vode se nalaze u površinskim i podzemnim tokovima, pa bi njihovo dalje zagađivanje vremenom svakako dovelo do još većeg smanjenja raspoloživih zalih, za koje se do nedavno smatralo da su neiscrpne. Jedan od ključnih faktora zagađivanja prirodnih voda je sve intenzivnije generisanje otpadnih voda ljudskim aktivnostima na polju savremenih tehnoloških dostignuća. Bez obzira na stepen zagađenja, otpadnu vodu predstavlja svaka voda koja je prošla kroz upotrebnii proces. Za nauku, otpadna voda je smeša hemijski čiste vode i niza primesa koje su dostigle neprihvatljive vrednosti (CEDEF, 2015). Prema poreklu treba razlikovati industrijske i komunalne otpadne vode (Slika 1), koje predstavljaju jedan od najvećih savremenih izazova u oblasti zaštite životne sredine.



Slika 1. Poreklo otpadnih voda i sistemi za prečišćavanje pre ispuštanja u vodotokove

Na osnovu stručne procene, u Srbiji se svake sekunde upotrebi oko 40 m³ vode, tako da se isto toliko i stvori otpadne vode (CEDEF, 2015). Prema zvaničnim podacima (Zavod za statistiku RS), ukupna emisija azota je 111,4 t/dan, a ukupna emisija fosfora 36,8 t/dan (Tabela 1). Procenjuje se da iz deponija u Srbiji nastane 890000 m³ procednih voda, koje sadrže oko 41590 t organskih i neorganskih zagađujućih materija, odnosno 389 t azota i 426 t fosfora, kao i teških metala (Cu, Zn, Ni i Cr).

Na zadovoljavajući i efikasan način prečisti se samo 1,5% od ukupne količine proizvedenih otpadnih voda. Industrijske vode sadrže uglavnom teške metale i brojna organska jedinjenja. Neadekvatni tretman ovih otpadnih voda vremenom je doveo do značajnog zagađenja prirodnih vodotokova, s obzirom da više od 65% industrijskih postrojenja ne prečišćava otpadne vode. Poseban ekološki problem predstavljaju i komunalne otpadne vode, zbog neadekvatne kanalizacije i neodgovarajućeg tretmana. Za komunalne vode je karakteristično da sigurno sadrže deterdžente, masnoće, kao i razna jedinjenja azota i fosfora. Uopšteno, otpadne vode sadrže sve vrste mikroorganizama koji nastanjuju zemljište i živi svet (biljni i životinjski), bakterije, plesni, protozoe, viruse i mikroskopske biljke.

Tabela 1. Ukupna emisija zagađujućih materija po vrstama otpadnih voda u Republici Srbiji
(Vodoprivredna osnova Republike Srbije, 2002.)

Vrste otpadnih voda	Ispuštanje otpadnih voda (10 ³ m ³ /dan)	Suspend. materije (t/dan)	Populacioni ekvivalent (10 ⁶ PE)	Ukupni azot (t/dan)	Ukupni fosfor (t/dan)
Komunalne vode	1016	269,2	4,9	48,7	14,7
Industrijske vode (preovlađuju biorazgrad. materije)	997	802,8	6,8	16,9	5,4
Industrijske vode (preovlađuju neorganske materije)	1096	477,4	0,6	45,8	16,8
UKUPNO	3110	1549,5	12,3	111,4	36,8

Ispuštanje upotrebljene, neprečišćene ili nedovoljno tretirane otpadne vode u vodotokove menja fizičke i hemijske osobine prirodne vode. Uzrokovano smanjenje koncentracije rastvorenog kiseonika pogoduje stvaranju novih bakterija, pojavi plivajućih materija na površini ili taloga na dnu vodotokova. Zato se, u cilju očuvanja životne sredine, bez obzira na poreklo, otpadne vode moraju preraditi do odgovarajućeg kvaliteta pre ispuštanja u vodotokove.

2.1.1 Izvori i posledice zagađenja fosfatima

Za izbor i primenu adekvatne tehnologije tretmana otpadne vode od presudnog značaja je razumevanje oblika postojanja rastvornog fosfora (Neethling, 2011). U vodenom rastvoru najčešće su zastupljena dva oblika fosfora: organski fosfati i ortofosfati. Druge vrste (rastvorni neorganski polifosfati) prisutne su obično u manjim količinama. Velika količina fosfora u vodenim sistemima može dospeti iz različitih prirodnih izvora (npr. padavine, opadanje lišća, razgradnja organskih materija, erozija zemljišta) ili veštačkih izvora (npr. upotreba đubriva, deterdženata, ljudskog i životinjskog otpada) (Biswas, 2008). Fosfor je glavna komponenta u mnogim industrijskim proizvodima, kao što su: đubriva, deterdženti, boje, korozioni inhibitori, pića i farmaceutski proizvodi. Pritom treba imati u vidu i činjenicu da svaka osoba pojedinačno unosi 2-3 g fosfora u otpadne vode preko ekskreta svakog dana (Wentzel i sar., 2008). Osim toga, fosforni zagađivači se mogu klasifikovati preko difuznih izvora (npr. oticanje iz poljoprivrednih oblasti) i tačkastih izvora (npr. lokacije za tretman otpadnih voda). Procenjuje se da je količina fosfora uneta u vodeni medijum kroz veštačke aktivnosti tri puta veća nego putem prirodnih procesa (Everglades hub, 2013).

Prisustvo fosfora u prirodnim vodama, pored drugih esencijalnih nutrijenata, neophodno je za rast biljaka. Međutim, fosfor u prekomernim količinama odgovoran je za pojavu eutrofikacije. Dva najčešća simptoma eutrofikacije su cvetanje algi i potrošnja kiseonika (Everglades hub, 2013). Fosfor u obliku ortofosfata (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} i H_2PO_4^-) značajno ubrzava razvoj fitoplanktona, algi i makro-vodenih biljaka u vodenim sistemima. Nakon njihovog izumiranja, troši se velika količina kiseonika za njihovo razlaganje, kroz oksidaciju organskog ugljenika do CO_2 i oksidaciju azota do NO_2 . Shodno tome, prirodna voda postaje osiromašena rastvorenim kiseonikom, što ugrožava život vodenih biljaka i životinja (Benyoucef i Amrani, 2011a). Tu su i mnogi drugi neželjeni efekti (npr. ugrožavanje podvodnih biljaka, formiranje mrtvih zona itd.), koji dovode ceo ekosistem u opasnost od nestanka. Tako, otpadne vode ne utiču samo na estetske i ekološke vrednosti ekosistema, već mogu da izazovu i ozbiljnu ekonomsku štetu. Takođe, konzumiranje otrovnih riba i školjki u eutrofikacionim regionima može imati jako negativan uticaj po zdravlje ljudi (iritacija kože, gastrointestinalne bolesti, neurološka oštećenja i smrt). Zbog značajnog uticaja eutrofikacije na životnu sredinu i ljude, US EPA je preporučila da prihvatljiv nivo ukupnog fosfora u prirodnim vodama mora biti ispod $0,05 \text{ mg P dm}^{-3}$ (Mullins, 2009). U cilju postizanja ovog kvaliteta vode usledio je opravdani razvoj isplativih tehnologija prečišćavanja.

2.1.2 Izvori i posledice zagađenja nitratima

Azotne materije se u vodi nalaze u obliku organskog azota, amonijaka, nitrita i nitrata. Prirodni izvori iz kojih dospevaju azotne materije su atmosfera, leguminozne biljke, biljni otpad, životinjski ostaci (Burow i sar., 2010). Nitratni jon (NO_3^-) se prirodno javlja u azotovom ciklusu kao stabilna forma N i može se redukovati u nitritni jon (NO_2^-). Zahvaljujući hemijskim i biološkim procesima, nitritni jon se može dalje redukovati do različitih jedinjenja, ili ponovo oksidovati do nitratnog anjona.

Zbog visoke rastvorljivosti u vodi i izražene mobilnosti, nitrati su jedan od najrasprostranjenijih polutanata podzemnih voda u svetu (Thomson, 2001). Prisustvo povišenih koncentracija nitrata u površinskim i podzemnim vodama postalo je ozbiljan globalni ekološki problem tokom poslednjih decenija (Burow i sar., 2010). Od ukupno 13 podunavskih zemalja, Srbija je na trećem mestu po količini nitrata, odnosno na drugom mestu po količini fosfata koje ispušta u Dunav (CEDEF, 2015). Povećanje nivoa nitrata u podzemnim i površinskim vodama može se povezati sa nekoliko ljudskih aktivnosti. Od posebnog značaja su: intenzivna upotreba đubriva u poljoprivredi, poljoprivredno i urbano oticanje, odlaganje netretiranog sanitarnog i industrijskog otpada na nebezbedan način, curenje iz septičkih sistema, deponije procednih voda, životinjska đubriva, vazdušni NO_x otpad iz uređaja za kontrolu zagađenja vazduha i drugi (Rao i Puttanna, 2000).

Visoke koncentracije nitrata u podzemnim i površinskim vodama mogu da dovedu do akutnog trovanja životinja (Romano i Zeng, 2009), dok kod ljudi uzrokuju indukciju methemoglobinemije (sindrom plavog deteta), nastajanje potencijalno kancerogenih nitrozamina (Majumdar i Gupta, 2000), dijabetes (EFSA, 2008) i različite vrste raka (Chiu i sar., 2007). U skladu sa činjenicama da su ozbiljni zdravstveni problemi povezani sa povećanim koncentracijama nitrata u vodi za piće, Svetska Zdravstvena Organizacija (WHO) i regulatorne agencije u raznim zemljama odredile su maksimalno dozvoljenu koncentraciju nitrata. Maksimalna koncentracija nitrata u vodi za piće koju preporučuje WHO i Evropska unija je $50 \text{ mg NO}_3 \text{ dm}^{-3}$ (WHO, 2011), dok je maksimalna preporučena koncentracija od strane agencije za zaštitu životne sredine SAD $44 \text{ mg NO}_3 \text{ dm}^{-3}$ (US EPA, 2009). Dozvoljena koncentracija nitrata u Južnoj Africi je mnogo manja i iznosi $20 \text{ mg NO}_3 \text{ dm}^{-3}$ (Masukume i sar., 2011). Zbog toga, nitratom kontaminirane vode moraju biti pravilno tretirane kako bi zadovoljile važeće propise.

U poslednjih nekoliko godina, povećane industrijske i poljoprivredne aktivnosti dovele su do stvaranja velikih količina toksičnih zagađujućih materija kao što su: neorganski anjoni, metalni joni i sintetička organska jedinjenja. Od posebnog značaja u ovom radu su neorganski anjoni. Prisustvo toksičnih neorganskih anjona na nivou tragova, uobičajeno, ne dovodi do organoleptičkih promena pitke vode. Zbog toga je moguće da neki od njih ostanu neotkriveni, čime se povećava zdravstveni rizik (Velizarov i sar., 2004). Brojni neorganski anjoni sa potencijalno štetnim koncentracijama pronađeni su u mnogim izvorima pitke vode. Od ovih, nitrati (NO_3^-) i fosfati (PO_4^{3-}) su od primarnog značaja na globalnom nivou (DeZuane, 1997). U pogledu sadržaja fosfata i nitrata, karakteristike otpadnih voda naselja i zahtevani kvalitet prečišćenih otpadnih voda u slučaju direktnog ispuštanja u vodoprijemnike prikazani su u Tabeli 2.

Tabela 2. Karakteristike otpadne vode naselja i zahtevi kvaliteta prečišćenih otpadnih voda u slučaju direktnog ispuštanja u vodoprijemnike (Gaćeša i Klašnja, 1994)

<i>Karakteristike otpadne vode</i>		
Parametar	Koncentracija (mg dm^{-3})	
	Opseg	Tipično
Ukupni azot (kao N)	15-90	40
Ukupni fosfor (kao P)	5-20	12
<i>Zahtevi kvaliteta prečišćenih otpadnih voda</i>		
Parametar	Koncentracija	Najmanji % smanjenja
Ukupni fosfor	2 mg P dm^{-3} (1.000 – 100.000 ES)	80
	1 mg P dm^{-3} (više od 100.000 ES)	
Ukupni azot	15 mg N dm^{-3} (10.000 – 100.000 ES)	70-80
	10 mg N dm^{-3} (više od 100.000 ES)	
ES – ekvivalent stanovnika		

2.2.1 Tehnologije uklanjanja fosfata

Uklanjanje fosfata (tj. fosfora) iz zagađenih voda prvi put je primenjeno 1950. godine (Biswas, 2008). Danas je na raspolaganju širok spektar tehnologija za uklanjanje fosfata koje mogu ispuniti strožije propise. Prema tipu tretmana, tehnologije uklanjanja fosfata se mogu grupisati (Strom, 2006) u:

- *fizički tretman* (filtriranje fosfatnih čestica, membranske tehnologije, magnetna separacija);
- *hemijski tretman* (precipitacija, kristalizacija, jonska izmena, adsorpcija);
- *biološki tretman* (asimilacija, poboljšano biološko uklanjanje fosfora - EBPR, izgradnja močvara).

Za sve ove metode postoji opšti princip. Fosfatni joni se inicijalno prevode u nerastvorna jedinjenja, ili u formu precipitovanih soli. Fosfor može biti ugrađen i u mikroorganizme (aktivirani mulj) ili biljke (veštačke močvare). Ova nerastvorna jedinjenja se zatim odvajaju od otpadnih voda (Rybicki, 1998). Međutim, ove metode nisu održive iz razloga što se fosfor obično uklanja istovremeno sa drugim zagađujućim materijama, uključujući i otrovne materije, zbog čega se kasnije ne može reciklirati (De Bashan i Bashan, 2004).

Uporedne studije sprovedene korišćenjem EFOR softvera (Tanyi, 2010) pokazale su da je hemijski tretman bio bolji od biološkog tretmana, sa aspekta postignute koncentracije ukupnog fosfora u otpadnim vodama (0,28 u poređenju sa 0,40 mg P dm⁻³), uštede prostora (4,1 m³), kao i uštede energije (500 kg O₂ h⁻¹). Međutim, značajna ograničenja hemijske metode su 25% veća proizvodnja mulja i povećani troškovi hemikalija (Tabela 3).

Tabela 3. Poređenje različitih metoda tretmana za uklanjanje fosfora iz otpadnih voda

Proces	Karakteristike vode	Prednosti	Ograničenja
Membranski bioreaktor	CP = 0,04 mg P/dm ³	-	hemijski mulj; biološki mulj; biomasa
Tercijarna membranska filtracija	CP = 0,04 mg P/dm ³	-	-
Reversna osmoza	CP = 0,008 mg P/dm ³	-	koncentrovan rastvor soli
Elektrodijaliza	CP < 0,005 mg P/dm ³	-	koncentrovan rastvor soli
Magnetna separacija	CP = 0,1 – 0,5 mg P/dm ³	Visoke performanse, kompaktni proces, niska ulazna snaga	-
Hemijska precipitacija	CP = 0,005 – 0,04 mg P/dm ³ ; EU = 99 % - Fe ₂ O ₃ /CaO; EU = 99 % - Al ₂ O ₃ ; EU = 97 % - Mg(OH) ₂	Bolji kvalitet vode, manje prostora, manje opreme	Visoki troškovi za hemikalije; hemijski mulj; neutralizacija otpadnih voda; bez recikliranja fosfora

Kristalizacija	CP = 0,3 – 1,0 mg P/dm ³ ;	Krajnji proizvod se može koristiti kao đubrivo bez dalje prerade	Kompleksan proces; povećan salinitet
Anjonski izmenjivač	-	Operativna jednostavnost, prilagodljivost kompozicije vodenog rastvora i protoka	Mala selektivnost; visoki troškovi
Konvencionalni adsorbenti	CP = 0,005 – 0,01 mg P/dm ³ ; EU > 80 %		Visoki troškovi
Sorbenti na bazi poljoprivrednih nus-proizvoda	CP = 0,02 mg P/dm ³	Obilna dostupnost; ekonomičnost; minimalno štetno dejstvo na životnu sredinu	Koncentrovan rastvor soli
Biološko uklanjanje P	CP = 0,1 – 0,3 mg P/dm ³ ; EU < 30 %	Manje mulja; niži troškovi hemikalija; mogućnost obnavljanja fosfora	Biološki mulj; potrebna je biorasplošivost P min ~ 0,02 P/dm ³
Poboljšano biološko uklanjanje P	CP = 0,02 – 0,1 mg P/dm ³ , u zavisnosti od trajanja; EU = 100 %	Može ukloniti P do veoma niskog nivoa; umerena cena; minimalna proizvodnja mulja	Veća potrošnja energije; više prostora
Veštačke močvare	CP = 0,02 mg P/dm ³ ; EU = 39 – 99 %, zavisno od tipa postrojenja	Mali troškovi; jednostavna tehnologija	Sedimenti; depoziti
Imobilisane bakterije	eksperimentalno, P ispod detekcije 5 ppb		nepoznato skaliranje; nepoznat mulj
CP – koncentracija fosfora u efluentu (otpadnoj vodi); EU – efikasnost uklanjanja			

Detaljnijom analizom performansi različitih tehnologija može se zaključiti da upotreba poljoprivrednih nus-proizvoda kao sorbenata fosfata ima mnoge značajne prednosti: dostupnost biomaterijala, ekonomičnost, minimalno štetno dejstvo na životnu sredinu, uporedivu sorpcionu sposobnost, mogućnost regeneracije i višestruke upotrebe, sa minimalnom količinom mulja, bez odlaganja novog otpada i iskorišćenje kao poljoprivrednog đubriva (de Lima i sar., 2012; Ismail, 2012).

2.2.2 Sorpcija fosfata poljoprivrednim nus-proizvodima

Uklanjanje fosfata sorpcijom pomoću poljoprivrednih nus-proizvoda je relativno nov proces. Kao sorbenti za uklanjanje fosfata iz vodenih rastvora testirani su razni poljoprivredni nus-proizvodi, u prirodnoj ili modifikovanoj formi, uključujući: piljevinu bora (Benyoucef i Amrani, 2011a), koru narandže impregniranu metalnim jonima (La, Ce, Fe, Zr) (Biswas i sar., 2007; Biswas i sar., 2008), kokosovo jezgro (Krishnan i Haridas, 2008), aktivni ugalj ljuske kokosa (Kumar i sar., 2010), smešu gvožđe hidroksida i ljuske jajeta (Mezener i Bensmaili, 2009), pšeničnu slamu (Xu i sar., 2009), umreženo stablo pamuka (Xu i sar., 2011), džinovsku trsku (Yue i sar., 2010) itd. Performanse sorpcije fosfata pomoću raznih nus-proizvoda, u prirodnoj ili modifikovanoj formi, predstavljene su u Tabeli 4.

Tabela 4. Svojstva sorpcije fosfata pomoću poljoprivrednih nus-proizvoda

Sorbent	KS (mg/g)	EU (%)	pH	DS (g)	PKP (mg/dm ³)	T (°C)	RV (min)
Piljevina bora (prirodna)	47,64	-	7,5	0,5	300	25	80
Piljevina bora (modif.)	116,25	-	7,5	0,5	300	25	40
Kora narandže impregnirana	13,94	-	7,0	-	-	-	15
Gel otpada narandže	57	> 85	3,0	-	-	30	6 h
Palmina vlakna (prirodna)	8,5	85	7,5	5	50	25	-
Ljuska kokosa (modif.)	200	-	-	0,1	20-1000	25	4 h
Aktivni ugalj ljuske kokosa	7,74	-	6-10	4	40	35-60	3 h
Kokosovo jezgro (prirodno)	4,35	17,4	3	0,1	50	30	12 h
Kokosovo jezgro (modif.)	22,05	88,2	3	0,1	50	30	12 h
Ljuska jajeta sa FeOOH	14,49	95-65	-	10	2,8-110	20-45	-
Pšenični ostatak (modif.)	67,1	-	-	2	50	20	15
Pšenična slama (modif.)	60,61	81,4	4-9	0,1	50	20	15
Stablo pamuka (modif.)	51,54	80,3	4-9	0,1	50	20	15
Džinovska trska (modif.)	19,89	96,89	4-9	0,8	50	20	25

KS - kapacitet sorpcije; EU - efikasnost uklanjanja; DS - doza sorbenta;
PKP - početna koncentracija fosfora; RV - ravnotežno vreme

Poljoprivredni nus-proizvodi u prirodnoj formi pokazuju znatno niži sorpcioni kapacitet za fosfate (Krishnan i Haridas, 2008; Ismail, 2012). Dok se uklanjanje teških metala odvija nativnom biomasom (putem funkcionalnih grupa ćelijskog zida), uklanjanje fosfata zahteva odgovarajuće hemijske modifikacije biomase (Eberhardt i Min, 2008). Zato je većina poljoprivrednih proizvoda, modifikovana hemijskim agensima (tercijarnim ili kvaternim amonijum jedinjenjima), pokazala bolju sorpcionu sposobnost za fosfate u poređenju sa nekim konvencionalnim sorbentima (Tabela 4). Međutim, kao što se može zaključiti iz tabelarno prikazanih podataka, ovaj princip se nije mogao primeniti u svim slučajevima (Benyoucef i Amrani, 2011b; Eberhardt i Min, 2008; Han i sar., 2003). To je ukazalo na značaj daljeg razvoja odgovarajuće metode modifikacije potencijalnih poljoprivrednih nus-proizvoda za eliminaciju fosfata iz vodenih rastvora.

2.2.3 Tehnologije uklanjanja nitrata

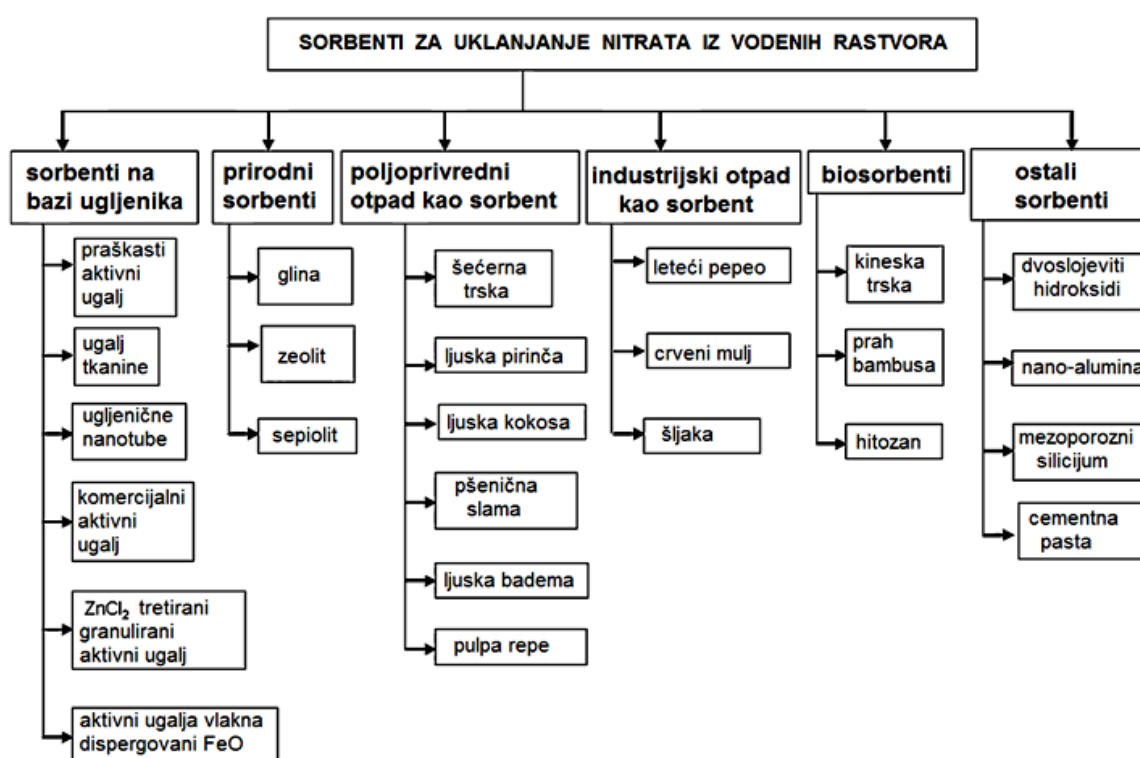
Zbog visoke rastvorljivosti i stabilnosti, nitrati se otežano precipituju i adsorbuju, te ih je teško ukloniti iz vode korišćenjem konvencionalnih metoda za prečišćavanje (Islam i sar., 2010). Neke od fizičko-hemijskih i bioloških metoda koje su ispitivane za uklanjanje nitrata iz vode su:

- hemijska denitrifikacija, pomoću gvožđa (Fe^0) (Ahn i sar., 2008) ili magnezijuma (Mg^0) (Kumar i Chakraborty, 2006);
- jonska izmena (Samatya i sar., 2006),
- reverzna osmoza (Schoeman i Steyn, 2003),
- elektrodijaliza (Hell i sar., 1998),
- katalitička denitrifikacija (Pintar i sar., 2001) i
- biološka denitrifikacija (Soares, 2000).

Svetska zdravstvena organizacija (WHO) predlaže biološku denitrifikaciju i jonsku izmenu kao metode za uklanjanje nitrata, dok su jonska izmena, reverzna osmoza i elektrodijaliza odobrene od strane US EPA kao najdostupnije tehnologije (BAT) za tretman voda kontaminiranih nitratima (Haugen i sar., 2002). Međutim, pored svojih prednosti, trenutno dostupne tehnologije za uklanjanje nitrata imaju izvesna ograničenja. Pokazalo se da su ove tehnologije veoma skupe, manje efikasne i dodatno generišu nus-proizvode. Ipak, ove tradicionalne tehnologije ne rešavaju problem povećanog sadržaja nitrata u životnoj sredini. Zauzvrat, one generišu tokove otpada koncentrovane nitratima, koji predstavljaju problem

odlaganja zbog visokog sadržaja soli (Soares, 2000). Pored toga što su relativno skupe (Hell i sar., 1998), BAT tehnologije uzrokuju složenost procesa koji se koristi u *in situ* aplikacijama za direktnu dekontaminaciju podzemnih voda (Hunter, 2001).

Od primenljivih tehnologija za tretman otpadnih voda, u cilju uklanjanja nitrata, najšire je istražen proces sorpcije, kao i primena većeg broja različitih sorbenata (Slika 3). Sorpcioni proces se generalno smatra pogodnom metodom u tretmanu vode zbog jednostavne primene i dizajna, zbog čega ima široku praktičnu primenu u kontroli zagađenja voda (Aksu, 2005). Pored nitrata, ovim procesom se može ukloniti ili minimizirati više različitih tipova organskih i neorganskih zagađujućih materija iz vode ili otpadnih voda.



Slika 3. Testirani sorbenti za uklanjanje nitrata iz vodenih rastvora (Aksu, 2005)

2.2.4 Sorpcija nitrata poljoprivrednim nus-proizvodima

Upotreba poljoprivrednog otpada je atraktivna opcija s obzirom da kombinuje ponovno korišćenje otpada u sanaciji (remedijaciji) voda i otpadnih voda. Za uklanjanje nitrata iz vodenih rastvora ispitivani su različiti poljoprivredni otpadi na bazi ligno-celulozne biomase kao što su: šećerna trska, ljuska pirinča, čista celuloza i lignin (Orlando i sar., 2002b), pšenična slama (Wang i sar., 2007a, Wang i sar., 2007b), pulpa šećerne repe (Hassan

i sar., 2010), ostatak repe (Karimi i sar., 2010) i kineska trska (*Miscanthus sinensis*) (Namasivayam i Höll, 2005). Maksimalni sorpcioni kapaciteti i načini modifikacije poljoprivrednog otpada prikazani su u Tabeli 5.

Tabela 5. Kapaciteti sorpcije poljoprivrednog otpada za uklanjanje nitrata

Sorbent	Modifikacija	KS pre modifikacije	KS posle modifikacije
Čista celuloza	ECH, DMA, DMF, piridin	-	1,34 mmol g ⁻¹
Čist lignin	ECH, DMA, DMF, piridin	-	1,8 mmol g ⁻¹
Šećerna trska	ECH, DMA, DMF, piridin	-	1,41 mmol g ⁻¹
Ljuska pirinča	ECH, DMA, DMF, piridin	-	1,32 mmol g ⁻¹
Pšenična slama	ECH, DMA	-	2,08 mmol g ⁻¹
Pšenični ostatak	ECH, piridin	0,2 mmol g ⁻¹	2,08 mmol g ⁻¹
Pulpa šećerne repe	Zr(IV)	-	63 mg g ⁻¹
Biomasa repe	ECH i piridin	-	86,16 mg g ⁻¹
Kineska trska	CHMAC, ECH	-	7,55 mg g ⁻¹
KS – kapacitet sorpcije; ECH – epihlorhidrin; DMA – dimetilamin; DMF – dimetilformamid; CHMAC – (3-hlor-2-hidroksipropil)trimetil amonijum hlorid			

Izbor i optimizacija pogodnog sorbenta za efikasno uklanjanje nitrata (kao i drugih anjona) iz vodenih rastvora veoma je složen zadatak, s obzirom da generalno zavisi od više faktora, kao što su: opseg početne koncentracije anjona u vodi; prisustvo drugih konkurentnih jona i njihova koncentracija u vodi; optimizacija doze sorbenta; podešavanje pH vode; pravilan rad i održavanje. Posebno je važno imati u vidu da sorbent koji pokazuje veću sorpciju anjona u laboratoriji neće biti tako efikasan u realnim uslovima sredine. Zato je bitno, da se pored ovih pitanja, prilikom optimizacije procesa razmatraju i drugi problemi, kao što su:

- procena efikasnosti sorbenta za uklanjanje anjona iz multi-komponentnih sistema;
- modelovanje mehanizma sorpcije;
- primena ovih materijala na realnim (industrijskim) otpadnim vodama;
- studija primene u kontinuiranom sistemu;
- više istraživanja u oblasti regeneracije sorbenta;
- mogućnost ponovne upotrebe sorbenta u više ciklusa sorpcija/desorpcija;
- akumuliranje i iskorišćenje sorbovanih anjona;
- ekološki neškodljivo odlaganje iskorišćenog sorbenta.

2.3 SORBENTI NA BAZI KORE *Lagenaria vulgaris*

Tikva sudovnjača *Lagenaria siceraria* (sinonim *Lagenaria vulgaris* Ser.) je najpoznatija vrsta nadzemne jednogodišnje biljke puzavice iz carstva *Plantae* (divizija *Magnoliophyta*), porodice *Cucurbitaceae*, roda *Lagenaria* (*Cucurbita lagenaria* L.) (NRCS, 2017). Jedna je od prvih gajenih biljaka na svetu, uglavnom zbog svog ploda. S obzirom na to da zahteva puno svetlosti i toplote, potiče iz Afrike ili Azije (morfološki različite). Raste na peščanim zemljištima i crvenoj ilovači, na ravnim površinama i umerenim padinama (Rahman, 2003). Mladi plodovi imaju svetlo-zelenu glatku koru i sušterastu pulpu bele boje, u koju su raspoređene semenke. Sazrevanjem i sušenjem kora dobija žutu ili svetlo-branu boju (Slika 4). Pulpa sadrži 85-95% vode i niske je kalorijske vrednosti (20 kcal/100 g). Pored vode sadrži i nešto ugljenih hidrata, belančevina, vitamine A, B i C, kao i minerale (kalcijum i gvožđe). Zreo plod u obliku boce dostiže veličinu oko 50 x 20 cm, a težinu i do 1,2 kg. Kora ploda je tvrda i lignozna, a po ukusu veoma gorka. Nakon sazrevanja dolazi do potpunog sušenja ploda prirodnim putem, pa u plodu ostaje samo seme (Mitic-Stojanovic i sar., 2011).



Slika 4. *Lagenaria vulgaris* (cvet, zeleni plod, pulpa i osušena kora ploda)

L. vulgaris (LV) se uzgaja ne samo zbog lekovitih svojstava već i zbog praktične upotrebe ploda. Nakon sazrevanja i sušenja, plod LV se koristi za razne namene, kao što su posude za vodu (tzv. lejka), pribor ili lule (Slika 4). Ova biljka je od ekonomske važnosti, s obzirom da pulpa ima lekovita svojstva. U tradicionalnoj medicini, pulpa je poznata kao lek za tretman kožnih bolesti. Osim toga, fitohemijske i farmakološke studije su ukazale na potencijalno lečenje srčane insuficijencije, hipertenzije, žučnih tegoba (žutice), dijabetesa, čireva, hemoroida itd. (Prajapati i sar., 2010). Pulpa se može koristiti kao sedativ i emetični purgativ, diuretik, kao i kod pektoralnih tegoba. Za ekstrakte ove biljke je dokazana antioksidativna i antibiotska aktivnost (Mohan i sar., 2012).

2.3.1 Fizičko-hemijska svojstva kore *L. vulgaris*

Konstitucionalna analiza strukturnih komponenata kore *L. vulgaris* (LVK) pokazala je da se ovaj materijal pretežno sastoji od celuloze i lignina (Mitić-Stojanović, 2012). Ovo su tipični strukturni sastojci drvenastih biljaka i kore mnogih drugih sličnih plodova (bundeva, klip kukuruza, kesten, lešnik, kikiriki i drugi) (Wartelle i Marshall, 2006). Kora ne zadržava veliku količinu vode u svojoj strukturi (sadržaj vlage 3,8%), zbog čega se usitnjeni materijal može čuvati na vazduhu a da ne dođe do slepljivanja čestica ili promene granulacije. Mineralne materije kore predstavljaju uglavnom zemnoalkalni metali (Ca i Mg), koje biljka akumulira tokom svog rasta. Ova neorganska frakcija je uglavnom inkorporirana u jako razvijenu poroznu strukturu biomase i nalazi se u sprezi sa površinskim funkcionalnim grupama (Mitic-Stojanovic i sar., 2011). Koru *L. vulgaris* karakterišu relativno male vrednosti gustine i nasipne težine, što je od značaja za primenu kao sorbenta. Na osnovu Boehm-ove metode određivanja udela funkcionalnih grupa, kod nativnog oblika kore *L. vulgaris* određena je koncentracija jako kiselih grupa od 0,138 mmol g⁻¹, veoma slabo kiselih grupa od 0,104 mmol g⁻¹, dok je koncentracija slabo kiselih grupa nešto veća i iznosi 0,218 mmol g⁻¹ (Bojić i sar., 2013).

Specifična površina i poroznost kore *L. vulgaris* analizirani su pomoću izoterme procesa sorpcije/desorpcije azota (Mitić-Stojanović, 2012). Analiza je pokazala da se zasićenje azotom postiže pri relativno niskim vrednostima pritiska gasa. Mala vrednost zapremine sorbovanog gasa u momentu ravnoteže (0,28 cm³ g⁻¹) ukazala je na malu specifičnu površinu materijala, bez izražene poroznosti. BET metodom je određena ukupna specifična površina od 1,075 m² g⁻¹, pri čemu spoljašnja površina kore (0,226 m² g⁻¹) ima relativno mali udeo u ukupnoj površini. Površinu kore karakterišu pretežno mikropore (1,048 m² g⁻¹) male zapremine (4,96·10⁻⁴ cm³ g⁻¹), dok je preostala specifična površina predstavljena makroporama i elementima površine znatno većih dimenzija od standardnih pora (šupljine i kanali).

Prisustvo makropora i većih šupljina može da omogući bolje kretanje vodene faze kroz strukturu materijala i pospeši unutrašnju difuziju (Bojić, 2017). Osim toga, materijal tokom fizičko-hemijskog tretmana zadržava čvrstu prirodu strukture, izgrađenu od celuloze i lignina, koja se odlikuje mehaničkom otpornošću i kompaktnošću kao važnim karakteristikama za primenu kore *L. vulgaris* u svojstvu sorbenta (Sud i sar., 2008).

2.3.2 Sorpcione karakteristike kore *L. vulgaris*

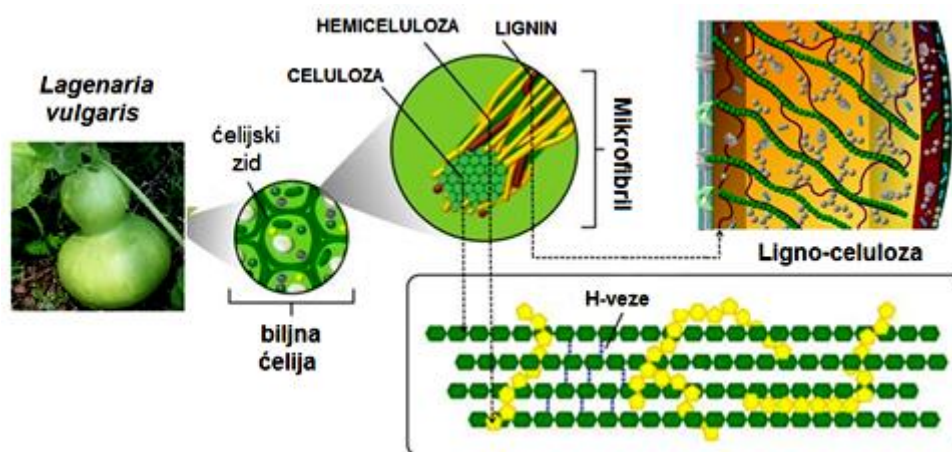
Na bazi kore ploda *L. vulgaris*, brojnim metodama hemijske modifikacije, kao što su acido-bazna aktivacija (Mitić-Stojanović i sar., 2011), sulfonovanje (Ljupković i sar., 2011; Bojic i sar., 2013), metil-sulfonovanje (Stanković i sar., 2013), ksantovanje (Kostić i sar., 2014), razvijeno je više postupaka dobijanja novih, efikasnijih i ekonomičnih sorbenata za uklanjanje različitih katjonskih vrsta iz vode u šaržnom režimu. Dobijeni materijali su detaljno okarakterisani raznim fizičko-hemijskim metodama i primenjeni kao sorbenti za uklanjanje, pre svega teških metala [Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II)] (Mitic-Stojanovic i sar., 2011; Velinov, 2013; Bojić, 2016a), a potom i drugih polutanata iz vodenih rastvora kao što su boje (Bojic i sar., 2013), herbicidi i farmaceutske supstance (Bojić, 2016b). Rezultati više naučnih studija su potvrdili da se sorbenti na bazi kore ploda *L. vulgaris* mogu koristiti za efikasno uklanjanje teških metala (Kostić i sar., 2013) i drugih katjonskih polutanata (Bojić, 2017) iz prirodnih ili otpadnih voda. Ovi sorbenti predstavljaju alternativu skupljim komercijalnim sorbentima na bazi aktivnih ugljeva, kao i drugim sofisticiranim tehnologijama (Marković-Nikolić i sar., 2017e).

Navedena istraživanja su pokazala da se jednostavnim i pristupačnim postupcima hemijsko-termičke modifikacije jeftinog i dostupnog agro-otpadnog materijala mogu dobiti sorbenti u formi aktivnog uglja, sa značajno unapređenim sorpcionim karakteristikama (Bojić, 2017). Dobijeni materijali imaju veliki potencijal za uklanjanje, pre svega, toksičnih metala, kao i drugih katjonskih polutanata iz vode (organskih nepolarnih i slabo polarnih jedinjenja), u širokom rasponu početne koncentracije, pH sredine i temperature. Visoki sorpcioni kapaciteti dobijenih eko-sorbenata, brzo postizanje sorpcione ravnoteže i jednostavni i jeftini postupci sinteze, ukazuju da sorbent i aktivni ugalj mogu biti konkurentni na tržištu materijala za primenu u postupcima prečišćavanja vode.

Međutim, u naučnoj literaturi nisu poznate metode modifikacija kore ploda *L. vulgaris* u cilju dobijanja sorbenta za uklanjanje anjonskih vrsta iz vodenih rastvora, što otvara novo polje istraživanja i šire mogućnosti primene ovog ekonomičnog i ekološki prihvatljivog agro-otpadnog materijala (Marković-Nikolić i sar., 2017e).

2.4 SVOJSTVA I PREDTRETMAN LIGNO-CELULOZNE BIOMASE

Zbog svojih strukturnih karakteristika, ligno-celulozna biomasa je postala važan alternativni izvor materijala za industrijsku primenu. Glavna komponenta većine biomasa, kao i kore *L. vulgaris*, jeste ćelijski zid koji prirodno štiti biljnu ćeliju od dejstva spoljašnjih faktora i erozije (Slika 5). Različiti slojevi ćelijskog zida imaju drugačije uloge i obavljaju posebne fiziološke funkcije (Giddingsi sar., 1980). Tako, primarni zid dozvoljava ekspanziju ćelije, dok sekundarni zid obezbeđuje barijeru protiv potencijalnih patogena (Zugenmaier, 2001). Glavni elementi zida biljne ćelije su holoceluloza (celuloza i hemiceluloza) i lignin. Celuloza i hemiceluloza se generalno svrstavaju u grupu polisaharida, dok je lignin kompleksni fenolni (aromatični) polimer. Pored toga, u zidu sirove biljne ćelije mogu se naći (zavisno od biljne vrste) i manje količine pektina, neorganskih jedinjenja, proteina i ekstraktivnih materija poput voskova i masti (Ribeiro i sar., 2016). Tačan sastav ligno-celulozne mase zavisi od biljne vrste, biljnog tkiva i uslova rasta.

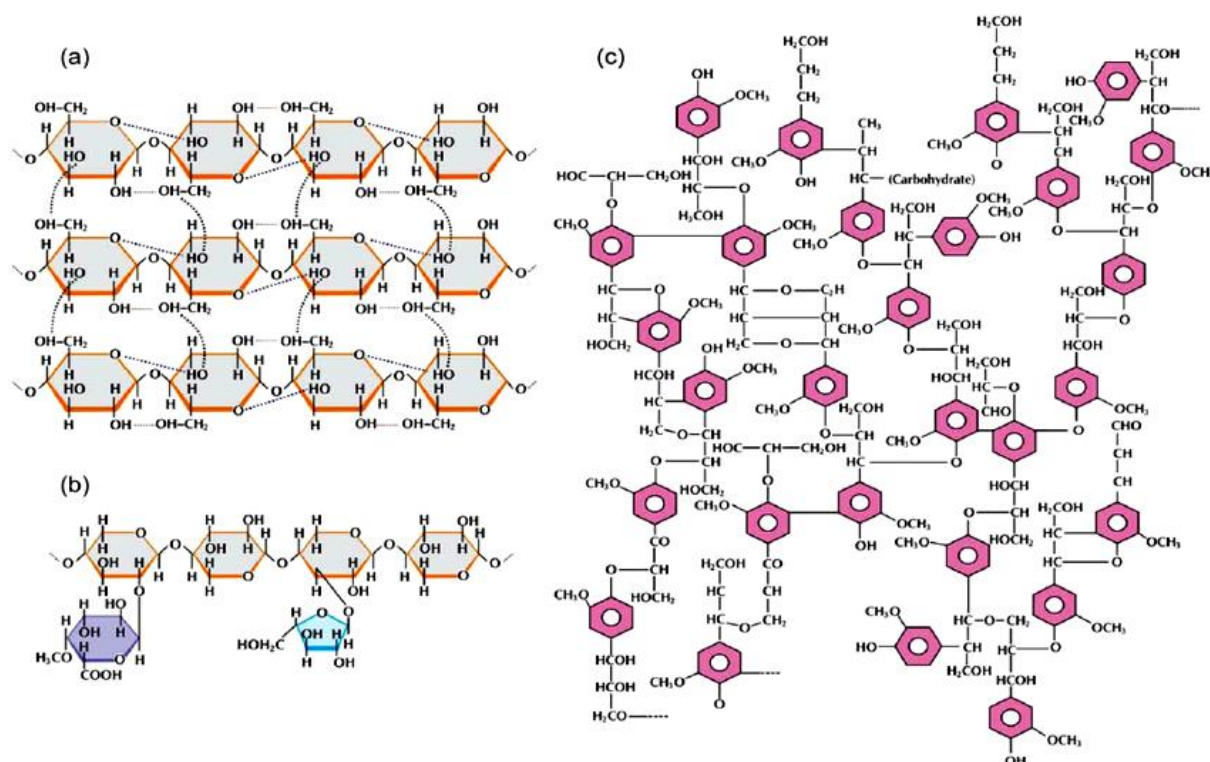


Slika 5. Model ćelijskog zida ligno-celulozne biomase sa osnovnim strukturnim elementima (celuloza, hemiceluloza i lignin) (Ribeiro i sar., 2016)

2.4.1 Strukturna svojstva biomase

Osnovni gradivni elementi biljnog ćelijskog zida ligno-celulozne biomase, kao i kore *L. vulgaris*, su polisaharidi (celuloza i hemiceluloza) i fenolni polimeri (lignin). Celuloza $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ je jedan od najvažnijih i najzastupljenijih polisaharida (35-50%) u zidu biljne ćelije. Ne rastvara se u vodi, niti u razblaženim kiselinama i bazama. Ima dobro uređenu (kristalnu) i nasumično sređenu (amorfnu) strukturu. Ovo svojstvo je od posebnog značaja, jer čini celulozni materijal hemijski i mehanički stabilnim i otpornim na vodene rastvore.

Celulozni lanac se sastoji od molekula D-glukoze (5000-10000), koji su linearno povezani β -1,4-glukozidnom vezom (Slika 6a). Glukanski lanci su međusobno povezani vodoničnim vezama, formirajući mikrofibrile u ćelijskom zidu. Postoje 4 različite vrste celuloze: I, II, III i IV. Celulozna vrsta I se smatra nativnom celulozom, gde egzistiraju dva tipa (Ia i Ib) u zidu biljne ćelije, u različitim proporcijama zavisno od biljne vrste (Zugenmaier, 2001).



Slika 6. Hemijska struktura celuloze (a), hemiceluloze (b) i lignina (c)

Hemiceluloza je polisaharid amorfne prirode (zbog grananja) i čini oko 25% biomase. Ima manju molekulsku masu od celuloze (stepen polimerizacije 100-200). Zahvaljujući nekristalnoj prirodi, hemiceluloza je osetljivija na kiseline i baze u vodenom rastvoru pa je podložnija depolimerizaciji od celuloze (Somerville i sar., 2004). Hemiceluloza obično ima složeniju strukturu i veze nego celuloza (Brandt i sar., 2013). Prirodno, hemiceluloza je povezana sa celuloznim mikrofibrilima pomoću nekovalentnih veza u amorfni matriks, tako da drži kruta celulozna vlakna na mestu (Somerville i sar., 2004). Generalno, hemiceluloza se sastoji od više tipova monosaharidnih jedinica, uključujući pentoze (ksiloza i arabinosa) i heksoze (glukoza, manozna i galaktoza), koje su povezane u različitom odnosu zavisno od vrste biljnog materijala (Slika 6b).

Lignin pripada grupi makromolekularnih jedinjenja izgrađenih od fenilpropanskih jedinica izvedenih iz *p*-kumaril, koniferil i sinapil alkohola kao monomera (Boerjan i sar., 2003). U sastav molekula ulaze metoksil, acetil i formil grupe. Kao amorfnu poliaromatičnu materiju, pored osnovnih fenilpropanoidnih jedinica, lignin sadrži i alifatične konstituente koji utiču na povećanje udela hidrofobnosti. Karakteristično je da se lignini različitih biljnih vrsta međusobno znatno razlikuju po strukturi. Istraživanjem strukture lignina utvrđeno je da postoji 11 vrsta međumolekulskih veza unutar njegovog molekula (Whetten i sar., 1998), od kojih je najzastupljenija β -O-4 etarska veza (40-60%), koja dovodi do linearnog istezanja polimera (Slika 6c).

Kao prostorni prirodni polimer, lignin je stabilan u kontaktu sa vodom, kao i na dejstvo slabih baza i kiselina. Međutim, podleže hemijskim promenama pod uticajem povišene temperature. Trodimenzionalna struktura lignina, isprepletenu molekulima celuloze i hemiceluloze, daje biomasi izrazitu tvrdoću i mehaničku stabilnost (Boerjan i sar., 2003). Zbog jake međusobne interakcije fenilpropanoidnih jedinica sa drugim ligninskim molekulima i polisaharidima nastaju teškoće u izolaciji lignina iz biomase, tako da se za primenu bilo koje metode delignifikacije ili promenu njegove strukture mora uzeti u obzir neminovno raskidanje jakih kovalentnih veza.

Ovakva strukturna svojstva ligno-celulozne biomase su od presudnog značaja za direktnu primenu kore *L. vulgaris* kao sorbenta raznih polutanata, pre svega teških metala ili drugih katjonskih vrsta iz otpadnih ili kontaminiranih prirodnih voda (Bojić i sar., 2016b). S obzirom na strukturne karakteristike, kora u kontaktu sa vodom ne bubri i ne menja svoj makroskopski, kao ni mikroskopski oblik. Takođe, nakon odvajanja od vodene faze, kora se veoma lako ispira, cedi i suši, što je važno za njenu regeneraciju i ponovnu upotrebu. Obe strukturne komponente (celuloza i lignin) u svom sastavu sadrže veliki broj različitih kiseoničnih funkcionalnih grupa, koje su odgovorne za vezivanje katjonskih polutanata (Mitić-Stojanović i sar., 2011). Međutim, velika mehanička stabilnost biomase, koja potiče od umrežene strukture lignina, ne pogoduje procesu dalje modifikacije u cilju razvoja novih ili unapređenja postojećih sorbenata za uklanjanje polutanata anjonskog tipa iz kontaminiranih voda. U tom smislu, poželjna je destrukcija biomase i delimična delignifikacija postupkom predtretmana, pre procesa ciljane sinteze adekvatnog sorbenta katjonskog tipa. Imajući u vidu da je lignin jako stabilan u kontaktu sa vodom, slabim bazama i kiselinama, kao i činjenicu da podleže hemijskim promenama pod uticajem povišene temperature, ova svojstva se moraju uzeti u obzir kod izbora odgovarajućeg načina i dizajna postupka predtretmana biomase.

2.4.2 Značaj predtretmana ligno-celulozne biomase

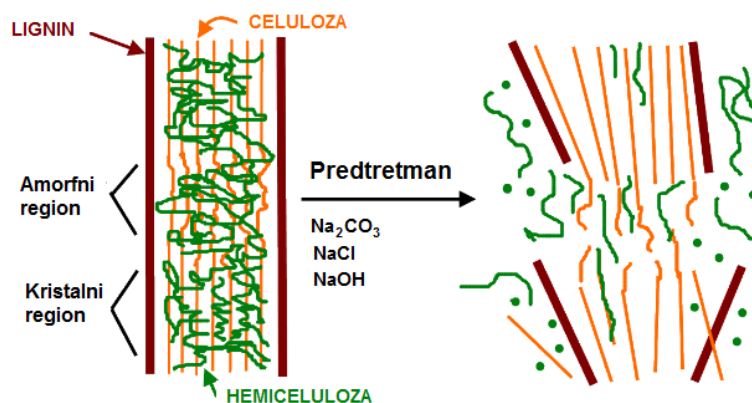
S obzirom da lignin predstavlja strukturnu barijeru vitalnih delova biomase, efikasnost bilo koje hemijske modifikacije (strukturne promene) biće umanjena u zavisnosti od njegove prirode i sadržaja u ligno-celuloznoj biomasi. Zato, u cilju efikasnije sinteze katjonskog sorbenta, postizanja boljeg prinosa proizvoda i njegovih sorpcionih svojstava, treba najpre izvršiti hemijsko modifikovanje polazne ligno-celulozne biomase do odgovarajućeg prekursora sinteze. Modifikacija podrazumeva hemijski predtretman biomase odgovarajućim agensom, koji može dovesti do promena, kako u hemijskom sastavu, tako i u strukturi ligno-celuloznog materijala (Marković-Nikolić i sar., 2017e).

Predtretman. Postupak predtretmana obuhvata delimičnu delignifikaciju, a potom i moguću depolimerizaciju hemiceluloze, primenom odgovarajućeg agensa i optimalnih uslova predtretmana (Ocreto, 2013). Delignifikacijom i depolimerizacijom hemiceluloze povećava se poroznost biomase, čime se omogućuje bolja pristupačnost agenasa unutar ćelijskog zida za efikasniju konverziju celuloze do željenog proizvoda. Istovremeno, postupkom predtretmana se omogućuje i smanjenje potrebne količine modifikacionih agenasa, što predstavlja bitan ekonomski i ekološki učinak. Predtretman uključuje i odvajanje celuloznih mikrofibrila od drugih komponenti biomase (lignin, hemiceluloza, pektin). Time se znatno povećava reakciona površina, odnosno broj reakcionih mesta (pre svega na celulozi) za sintezu ciljanog sorbenta. Pritom treba imati u vidu da varijabilnost hemijskog sastava i struktura ligno-celuloznog materijala zahtevaju odgovarajući dizajn predtretmana (Ocreto, 2013). U tom smislu, treba najpre dobro razmotriti ključne karakteristike koje se odnose na hemijski sastav korišćene biomase, a zatim analizirati uslove i tip predtretmana.

Dizajn postupka predtretmana. Za predtretman biomase razvijene su brojne tehnologije zasnovane na fizičkim, hemijskim i biološkim metodama (Alvira i sar., 2010). Primena ovih metoda može da promeni (tj. naruši) strukturu ligno-celulozne materije, usled delimične delignifikacije i uklanjanja ekstraktivnih materija iz biomase (Slika 7). Osim toga, efikasan predtretman treba da omogući dekrystalizaciju celuloze (čime postaje dostupnija za modifikacione agense) uz očuvanje njenog sadržaja, zatim depolimerizaciju hemijski osetljive hemiceluloze, kao i da ograniči formiranje pojedinih inhibitora hidrolize oligosaharida (Agbor i sar., 2011).

Od razvijenih tehnologija, u praktičnoj primeni su predtretman biomase: pod blagim alkalnim uslovima (za delimičnu delignifikaciju uz očuvanje celuloze), u kiseloj sredini

(poželjno kod potpune depolimerizacije polisaharida do monosaharida), raznim organskim rastvaračima, oksidativnom delignifikacijom (vodonik peroksidom, ozonolizom), biološkim metodama (mikrobima) i mikrotalasnim zračenjem (Chaturvedi i Verma, 2013).



Slika 7. Šematski prikaz efekta predtretmana ligno-celulozne biomase (Mosier i sar., 2005)

Alkalni predtretman dovodi do hidrolize estarskih veza pridruženih hemiceluloznom ksilanu i ligninu (Sun i Cheng, 2002). Glavna prednost ovog procesa je blaga destrukcija lignoznog dela biomase. Blagi reakcioni uslovi sprečavaju kondenzaciju oslobođenih fragmenata lignina, što utiče na veću rastvorljivost i njihovo bolje uklanjanje iz biomase. Oslobođena hemiceluloza se rastvara u vodi i pod dejstvom alkalija podleže hidrolizi, što dovodi do konverzije u vodorastvorne monomere (Mosier i sar., 2005). Brojna istraživanja su pokazala da se ovim procesom uklanjaju uronske (uronska kiselina) i acetil grupe (sirćetna kiselina) prisutne u hemicelulozi, pa se na taj način povećava dostupnost raznih hemijskih agenasa ili enzima celuloznom lancu (Chang i Holtzaple, 2000).

U zavisnosti od upotrebene vrste alkalnog reagensa, postoji više načina predtretmana biomase: hidroksidima (NaOH, Ca(OH)₂, KOH), karbonatima (Na₂CO₃) i amonijakom (NH₃, NH₄OH), pri normalnoj temperaturi i pritisku (Kim i Li, 2005). Predtretman biomase krečom pri blagim uslovima dovodi do minimalne degradacije šećera, čime se izbegava stvaranje furfurala i hidrosimetil furfurala u hidrolizatima (Sharma i sar., 2012). Ovaj proces je uglavnom primenljiv kod predtretmana biomase smanjenog sadržaja lignina (npr. mekog drveta i nekih trava). Predtretman pomoću NaOH dovodi do blagog uklanjanja lignina iz biomase, dok je za KOH karakteristično da selektivno uklanja ksilan (Zhao i sar., 2008). Tokom alkalnog predtretmana biomase istovremeno se odvija i strukturna promena celuloze, koja postaje znatno dostupnijom daljim agensima modifikacije.

Veliko interesovanje u novije vreme izazvala je upotreba tzv. zelenih tečnosti (rastvora Na_2CO_3 ili Na_2S) za predtretman pulpe ili konverziju ligno-celulozne biomase (Yang i sar., 2012). Primena zelenih tečnosti kao slabo alkalnih reagenasa rezultuje blagom degradacijom ligno-celuloze, uz više zadržavanje polisaharida i povećanu delignifikacionu selektivnost. Kod praktične primene, Na_2CO_3 ima prednost s obzirom na to da Na_2S dovodi do kontaminacije životne sredine. Najvažniji reakcioni parametri predtretmana zelenim tečnostima su koncentracija alkalnog agensa, pH vrednost i temperatura (Chang i Holtzaple, 2000). Koncentracija primenjenog agensa utiče na prinos čvrste faze biomase. Tokom predtretmana postiže se pH vrednost sredine oko 9-10, što je znatno niže nego kod tradicionalnog procesa tretmana alkalnim kuvanjem biomase (pH 12-13). Niža pH vrednost može efikasno smanjiti alkalnu degradaciju i sekundarne reakcije polisaharida tokom predtretmana. Istovremeno se postiže i određeni stepen bubrenja celuloznih vlakana, što može biti od koristi za dalju modifikaciju biomase. Sa druge strane, temperatura ima veliki uticaj na formiranje degradacionih proizvoda. Viša temperatura doprinosi alkalnoj degradaciji sirovine, usled raskidanja estarskih veza između lignina, hemiceluloze i celuloze. Supstituisane uronske i acetil grupe na hemicelulozi mogu biti hidrolizovane do forme uronske kiseline i sirćetne kiseline uz intenzivniju alkalnu degradaciju, što rezultira nastajanjem većeg udela kiselih funkcionalnih grupa (Chang i Holtzaple, 2000).

Pored navedenih efekata, alkalni predtretman menja makroskopska i mikroskopska svojstva ligno-celulozne biomase, uključujući veličinu, strukturu i hemijski sastav čestica. Efikasnost ovog postupka zavisi, pre svega, od sadržaja lignina u biomasi (Kim i Holtzaple, 2005). Ključni parametri postupka predtretmana su: veličina čestica biomase, vreme, temperatura, vrsta i koncentracija alkalije, kao i količina vode. Za postupak je optimalna veličina čestica < 10 mm (poželjno oko 1 mm). Temperatura za oksidativni postupak (u prisustvu vazduha ili kiseonika) obično se kreće od 20 do 50 °C, a vreme od nekoliko sati do nekoliko dana, u zavisnosti od vrste biomase (Kim i Holtzaple, 2005). Veća temperatura skraćuje vreme predtretmana, ali utiče i na povećanu potrošnju alkalija. Za razliku od neoksidativne metode, oksidativni postupak je efikasniji u cilju degradacije lignina (Kim i Holtzaple, 2005). Za alkalni predtretman biomase najčešće se preporučuju ambijentalni uslovi (niža temperatura i atmosferski pritisak), što je prednost postupka. Za razliku od brzog kiselog tretmana (koji se koristi uglavnom za degradaciju šećera), alkalni proces zahteva duže vreme (nekoliko sati). Iskorišćene alkalije i oslobođene mineralne materije iz ćelijskog zida se konvertuju tokom procesa u neobnovljive soli, pa ih je potrebno ukloniti iz rastvora.

2.5 MODIFIKACIJA BIOMASE

Poljoprivredni nus-proizvodi, kao i industrijske otpadne biomase, postali su veoma interesantan materijal u oblasti prečišćavanja prirodnih i otpadnih voda. Veći interes za prirodnim, obnovljivim i biorazgradivim materijalima čini ligno-celulozne biomase važnim sirovinama za pripremu sorbenata (Huang i sar., 2015). Biomase su uglavnom hidrofilne prirode, što je slučaj i sa celulozom kao glavnim konstituentom. Prisustvo hidroksilnih i karboksilnih grupa poboljšava stabilnost biomasa u vodenim rastvorima, što je prednost ovih materijala.

Biomase, kao relativno porozne materijale, karakteriše visok odnos površina/zapremina, što znači da imaju visoko reaktivnu površinu koja se lako može funkcionalizovati (Bojić i sar., 2013). Primarna reaktivna mesta za površinsku modifikaciju predstavljaju uglavnom dostupne hidroksilne i karboksilne grupe. Za funkcionalizaciju čestica biomase, kao i poboljšanje njihove disperzibilnosti u hidrofobnim sredinama, razvijeni su različiti nekovalentni i kovalentni modifikacioni pristupi, kao što su radikalske polimerizacije i tzv. graft reakcije (kalemljenje) (Peng i sar., 2011). Alternativno, površinska modifikacija ligno-celulozne biomase može se postići i sorpcijom odgovarajućeg tipa tenzida (katjonskim ili anjonskim), što se smatra nekovalentnom površinskom modifikacijom (Alila i sar., 2005).

2.5.1 Modifikacija biomase amino reagensima

Za hemijsku modifikaciju ligno-celuloznih struktura istraživane su brojne metode katjonizacije sekundarnim i tercijarnim amino reagensima (Orlando i sar., 2002a; Wang i sar., 2010), kao i kvaternernim amonijum reagensima (Xu i sar., 2010a; Keranen i sar., 2013). Prema literaturnim podacima, najčešće primenjivana metoda katjonizacije biomase uključuje umrežavanje epihlorhidrina (ECH) sa odgovarajućim amino reagensima, kao što su: etilendiamin (EDA), dimetilamin (DMA), dietilentriamin (DETA), trietilamin (TEA), trimetilamin (TMA) i drugi (Wartelle i Marshall, 2006; Nguyen i sar., 2012).

Reakcija između ECH i celuloze se podstiče prethodnim aktiviranjem primarnih i sekundarnih –OH grupa molekula celuloze pomoću alkalnog reagensa (NaOH), pri čemu nastaje alkali-celuloza sa reaktivnijim –ONa grupama. Dobijeni hidroksi-celulozni etar se zatim ciklizuje u alkalnoj sredini pomoću piridina kao katalizatora. Epoksi-celulozni etar se dalje koristi kao intermedijer u reakciji amonolize. Pretpostavlja se da reakcija amonolize sa

TMA nastupa nakon otvaranja prstena epoksidne grupe, putem kondenzacije preko epoksidne hlorometil grupe u višku ECH (Xu i sar. 2009). ECH vezan za celulozni skelet predstavlja aktivnu lokaciju napada amino reagensa.

Veća efikasnost reakcije i viši prinos katjonskog proizvoda postižu se u prisustvu N,N-dimetilformamida (DMF) kao medijuma i piridina (PIR) kao katalizatora. U svojstvu polarnog (hidrofilnog) rastvarača sa visokom tačkom ključanja (152 °C), DMF omogućava izvođenje reakcije koje prate polarne mehanizme. Sa druge strane, kao aprotični rastvarač (ne gradi vodonične veze, slabije solvativuje jone), ubrzava S_N2 reakcije, s obzirom da nukleofili nisu snažno solvativovani. Iako reakcioni uslovi (temperatura i pritisak) nisu tako drastični, u slučaju interakcije sa alkalijom (NaOH) može doći do konvertovanja jednog dela DMF u dimetilamin, što povećava uticaj amino reagensa na sintezu katjonskog sorbenta. Piridin kao baza poseduje hemijske osobine slične tercijernim aminima, pa se koristi u svojstvu katalizatora organske reakcije. Osim što svojim prisustvom u rastvoru ubrzava stepen vlaženja i izaziva bubrenje ligno-celulozne biomase, piridin se vrlo lako protonizuje dostupnim H⁺ jonima, formirajući piridinium katjon. Upotreba DMF medijuma i piridina kao katalizatora povećava osetljivost epoksidnog prstena za reakciju sa –OH grupama glukopiranozne jedinice celuloze. Za ovu svrhu, Lewis-ova kiselina dovodi do pojave snižavanja energije aktivacije za otvaranje prstena i omogućuje naknadno vezivanje epihlorhidrina na celulozni skelet, kao ciljanog molekula za otpočinjanje reakcije (Mc Cormick i Dawsey, 1990).

Iako je metoda sinteze katjonskog sorbenta ECH i TMA reagensima jedna od najefikasnijih, sa visokim prinosom željenog proizvoda u svojstvu anjonskog izmenjivača, treba imati u vidu da su prethodno navedeni reagensi (ECH, TMA i PIR) vrlo toksični i štetni, što je od posebnog interesa sa bezbedonosnog i ekološkog aspekta (Xu i sar., 2013). Zbog toga se, kao alternativa, u poslednje vreme preporučuju manje opasne reakcije za modifikaciju ligno-celulozne biomase (Xu i sar., 2010b; Kaur i sar., 2016).

Po sličnoj proceduri za izradu katjonskih sorbenata, mogu se koristiti manje toksični reagensi, kao što su N-(3-hlor-2-hidroksipropil)-trimetilamonijum hlorid (CHMAC) i glicidil-trimetilamonijum hlorid (GTMAC) (Marković-Nikolić i sar., 2017a). Primena katjonizujućih kvaternernih reagensa smatra se bezbednijom i boljom opcijom u smislu sigurnijeg rukovanja i zaštite životne sredine (Keranen i sar., 2013; Chintakunta i sar., 2016). Osim toga, sam postupak sinteze sorbenta je sveobuhvatniji i jednostavniji u poređenju sa prethodnom metodom (Marković-Nikolić i sar., 2017e).

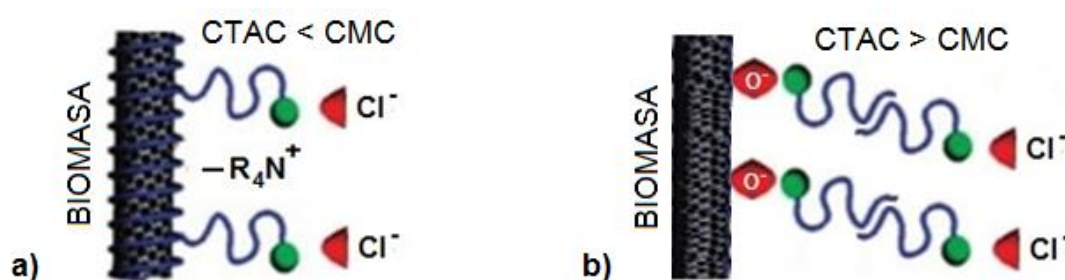
2.5.2 Modifikacija biomase katjonskim tenzidima

Tenzidi su definisani kao površinski aktivne materije koje u velikoj meri smanjuju površinski napon vode kada se koriste u veoma niskim koncentracijama (Eichhorn, 2010). Tenzidom modifikovane ligno-celulozne biomase privukle su veliku pažnju kao sorbenti različitih polutanata, s obzirom da ih karakterišu dobre performanse, kao što su: niska cena, biodegradabilnost, pogodne reološke osobine, asocijativna svojstva u vodi i površinski aktivna svojstva koja omogućavaju sorpciju različitih jonskih zagađujućih materija (Delforno i sar., 2014; Kaboorani i Riedl, 2015). Međutim, jedan od nedostataka upotrebe tenzida za površinsku modifikaciju porozne čvrste faze jeste to što je potrebna velika količina tenzida zbog visoke specifične površine materijala. U tom pogledu, razvijene su neke metode koje se baziraju na korišćenju smanjene količine katjonskog tenzida (Karmel, 2007).

Za površinsku modifikaciju ligno-celuloznih biomasa uglavnom su korišćeni sledeći katjonski tenzidi: oktadeciltrimetilamonijum bromid (C18, OTAB), cetiltrimetilamonijum bromid (C16, CTAB) ili hlorid (C16, CTAC), cetilpiridinijum bromid (C16, CPB) ili hlorid (C16, CPC), tetradeciltrimetilamonijum bromid (C14, TTAB) i dodecilpiridinijum hlorid (C12, DPC) (Alila i sar., 2005). Za potrebe izrade sorbenata vršene su modifikacije brojnih biomasa ili drugih supstrata, i to: celuloznih vlakana sa CTAB (Syverud i sar., 2011) i celuloznih nanokristala (Salajkova i sar. 2012), otpada čaja sa CTAB i CPB za uklanjanje anjonske kongo-crvene boje (Foroughi-dahr i sar., 2015), pšenične slame sa CPB za uklanjanje anjonskih boja (Su i sar., 2013), biomase skeleta svilene bube sa CTAB za uklanjanje anjonske metil-oranž boje (Chen i sar., 2011), biomase kvasca i lišajeva sa CTAB za uklanjanje hromata (Bingol i sar., 2009), slame ječma sa CPC za uklanjanje prehrambenih i mineralnih ulja (Ibrahim i sar., 2009), kokosovog jezgra sa CTAB za uklanjanje hromata, sulfata i tiocijanata (Namasivayam i Sureshkumar, 2007; Namasivayam i Sureshkumar, 2008), zeolita sa CTAB za uklanjanje fosfata (Bansiwal i sar., 2006), membrane acetat-celuloze sa TTAB, CTAB, CTAC i CPC za uklanjanje nitrata (Morel i sar., 1997).

Mehanizmi samoorganizovanja tenzida. Skelet celuloznog polimera biomase uglavnom čine dugački hidrofilni lanci sastavljeni od glukopiranoznih jedinica. Međutim, celuloza prirodno poseduje i mali broj hidrofobnih bočnih lanaca (tj. terminalne grupe sa više C-atoma). Hidrofobnost je naročito izražena kod aromatičnih i alifatičnih ugljovodoničnih lanaca lignina. Upravo ovi hidrofobni fragmenti predstavljaju oblasti visokog afiniteta za interakciju (tj. hidrofobnu asocijaciju) biomase sa tenzidima (Kastner i sar., 1996).

Za nastajanje kompleksnih agregata na površini biomase, u zavisnosti od primenjene koncentracije CTAC tenzida ($< \text{CMC}$ ili $> \text{CMC}$), predložena su dva moguća mehanizma (Slika 8). Prema jednom tumačenju (Li i Bowman, 1997), nepolarni alkilni deo CTAC tenzida (dugačak ugljovodonični lanac, tzv. rep) interaguje sa površinom ligno-celulozne biomase (hidrofobnim fragmentima ligninskog skeleta i celuloznih mikrofibrila) kroz hidrofobno vezivanje (karakteristično za tenzide). Pritom je polarni deo tenzida (pozitivna hemijska grupa, tj. glava) usmeren ka rastvoru. Vezani na ovaj način, tenzidi čine površinu biomase pozitivnom i predstavljaju aktivne centre za sorpciju (tj. jonsku izmenu) negativno naelektrisanih anjonskih vrsta iz rastvora (Slika 8a).



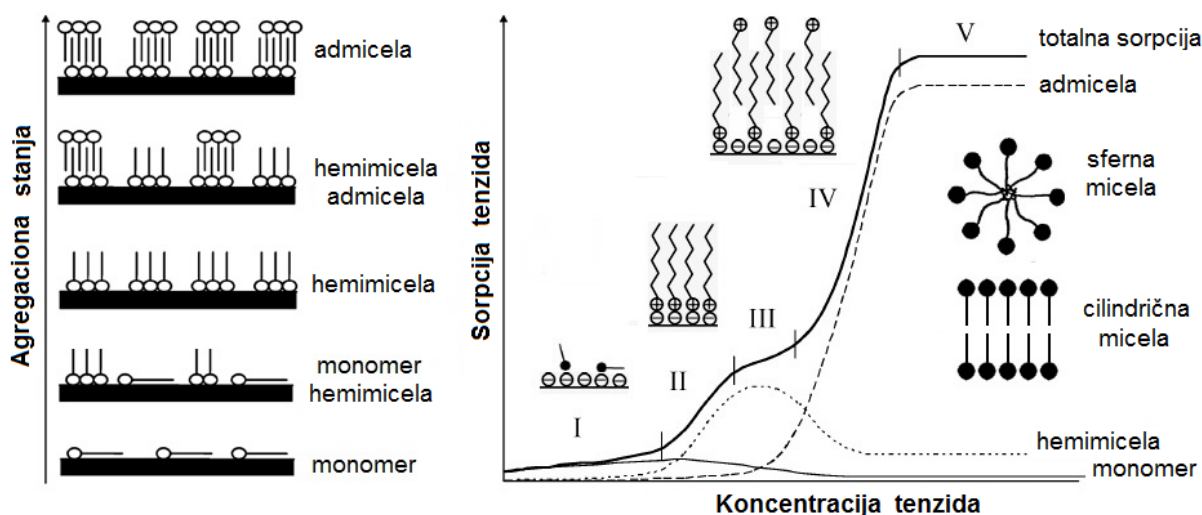
Slika 8. Mehanizam stvaranja monoslojnih (a) i dvoslojnih (b) kompleksnih agregata CTAC tenzida na površini ligno-celulozne biomase (Marković-Nikolić i sar., 2017b)

Prema drugom tumačenju (Chen i sar., 2001), interakcija tenzida sa površinom biomase može biti kontrolisana površinskim naelektrisanjem na dva načina. Naime, na površini biomase dominiraju $-\text{OH}$ grupe sa delimično negativnim naelektrisanjem. Neke od ovih funkcionalnih grupa (npr. u alkalnoj sredini) gube vodonikove jone, formirajući $-\text{ONa}$ grupe (npr. alkali-celuloza). U skladu sa tim, mogući mehanizam je elektrostatičko privlačenje između pozitivne glave katjenskog tenzida i delimično negativne $-\text{OH}$ grupe glukopiranozne jedinice, ili katjenska izmena tenzida sa površinskim $-\text{ONa}$ grupama, kada dolazi do formiranja monosloja katjenskog tenzida na površini biomase (Slika 8b). Kada je koncentracija tenzida iznad CMC dolazi do povećane sorpcije tenzida na graničnoj površini, uz stvaranje dvosloja kompleksnih agregata, zahvaljujući hidrofobno-hidrofobnim privlačnim interakcijama ugljovodoničnih lanaca molekula tenzida iz rastvora sa već sorbovanim monomerima na površini biomase (Li i sar., 2003). Bez obzira na pretpostavljeni mehanizam, činjenica je da površinu modifikovane biomase u oba slučaja karakteriše pozitivni potencijal, koji pogoduje procesu uklanjanja negativno naelektrisanih anjonskih vrsta iz rastvora.

Prema literaturnim podacima, kompleksirajući fenomen na površini biomase zavisi od više faktora, kao što su: svojstvo površine čvrste faze, struktura tenzida i vrste kontrajona, jonska jačina u rastvoru i pH vrednost sredine (Alila i sar., 2005). Što se tiče reakcionih uslova, utvrđeno je da vreme reakcije i temperatura nemaju značajnu ulogu na količinu uvedenih katjonskih grupa u strukturi biomase (Kaboarani i Riedl, 2015). U zavisnosti od navedenih faktora, pre svega od koncentracije, molekuli tenzida mogu biti samoorganizovani na površini biomase kroz više oblika, i to: kao monoslojni (tzv. hemimicele), dvoslojni (tzv. admicele), sferni i cilindrični agregati (Slika 9). Ove samoorganizovane strukture mogu biti kontinuirano raspoređene duž površine ili predstavljati pojedinačne agregirane oblasti.

Sorpcione izoterme. Važne informacije o fenomenu samoorganizovanja tenzida pružaju sorpcione izoterme (Slika 9). Prema teorijskim modelima vezivanja tenzida na negativno naelektrisanj površini biomase totalnu sorpcionu izotermu karakterišu pet regiona (Alila i sar., 2005). U regionu I, koji predstavlja oblast niske koncentracije (Slika 9), tenzidi se uglavnom sorbuju individualno na lokalizovanim centrima suprotnog naelektrisanja, kroz mehanizam jonske izmene, bez međusobne interakcije sorbovanih monomera.

U oblasti kritične koncentracije tenzida, koja odgovara prelazu regiona II u III, sorbovani monomeri počinju da se udružuju preko lateralnih (bočnih) interakcija, inducirajući formiranje monoslojnih (hemimicele) i dvoslojnih (admicelle) agregata. Ova koncentracija (tzv. koncentracija hemimicele) je znatno ispod CMC tenzida. Stvaranje agregata povećava sorpciju monomera, što objašnjava nagli porast izoterme u obliku slova S. Dalji porast koncentracije tenzida dovodi do zasićenja površinske sorpcije u blizini CMC. Pokretačka sila agregacije tenzida je prenos alkil lanaca tenzida iz vodenog u ugljovodonični medijum (jezgra hemimicele i admicelle) tokom procesa asocijacije (samoudruživanja). Ova interakcija je kontraproduktivna, usled elektrostatičkog odbijanja naelektrisanih glava tenzida unutar agregata. Nivo zasićenja se postiže kada dođe do uravnoteženja sila kondenzovanja i elektrostatičkog odbijanja (regioni III i IV). Poslednji region karakteriše koncentracija tenzida iznad CMC, gde pored formiranog dvosloja dominiraju sferne micelle u rastvoru. Ispitivanja ovog složenog fenomena su pokazala da tenzidi sa kraćim lancima (npr. C12) uglavnom formiraju monoslojne agregate (hemimicelle). Tenzidi sa dužim lancima (npr. C16) generišu dvoslojne agregate (admicelle), usled hidrofobne interakcije, kao i zanemarljivog elektrostatičkog odbijanja između istoimeno naelektrisanih polarnih glava (Alila i sar., 2005). Osim toga, duži ugljovodonični lanci imaju značajan uticaj i na smanjenje početne koncentracije tenzida (ispod CMC), kako ne bi došlo do formiranja sfernih micela u rastvoru.



Slika 9. Moguća agregaciona stanja i odgovarajuće oblasti sorpcionih izoterma katjonских tenzida na suprotno naelektrisanom čvrstom površini (Alila i sar., 2005)

Sa druge strane, veoma bitnu ulogu u samoorganizovanju monomera na čvrstoj površini biomase imaju tenzidni kontrajon. Vrste kontrajona i njihov efekat imaju važan doprinos u razumevanju mehanizma i poboljšanju efikasnosti sorpcije ciljanih anjonskih vrsta iz rastvora (Bansiwal i sar., 2006). Naime, sorpcija neorganskih anjona na površini tenzidima modifikovane biomase odvija se po principu jonske izmene sa tenzidnim kontrajonima, usled njihovog manjeg afiniteta prema aktivnim centrima (Li i Bowman, 1997). Pozitivno naelektrisane glave tenzida su izbalansirane pomoću negativnih kontrajona, pa sorpcija drugih anjonskih vrsta podrazumeva izmenu sa slabije održivim kontrajonima. Zbog toga je važno izabrati optimalni tip kontrajona u cilju postizanja maksimalne sorpcije ciljanih anjonskih vrsta. U tom pogledu, može se iskoristiti dobro poznata činjenica da uticaj kontrajona na stabilizaciju formirane micela u rastvoru prati liotropnu seriju anjona (citrati > tartarati > sulfati > acetati > hloridi > bromidi > nitrati > hlorati > jodidi > tiocijanati), odnosno katjona (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+). Pored toga, istraživanja fenomena samoorganizacije tenzida u funkciji kontrajona ukazala su da u slučaju primene Cl^- jona kao kontrajona, u poređenju sa Br^- (ili I^-) jonima, nastaje veći monosloj tenzida na površini (Morel i sar., 1997). Ovo zapažanje je u skladu sa jačom interakcijom između tenzida i Br^- (ili I^-) kontrajona u odnosu na Cl^- jone. Takođe, kada Cl^- joni imaju ulogu kontrajona dolazi do pojave minimiziranja dvoslojne formacije. Na ovaj način kontrajoni značajno utiču na količinu vezanih tenzida, koji mogu formirati stabilan dvosloj ili neravnomeran sloj agregata na površini sorbenta (Alila i sar., 2005).

2.6 SORPCIONI PROCESI

Sorpcija predstavlja proces akumuliranja supstance na graničnoj površini, pri čemu dolazi do interakcije (vezivanja slabim ili jačim silama) između čestica (jona ili molekula) tečne (ili gasovite) faze i površine čvrste faze. Koristi se kao opšti termin kada je retencioni mehanizam na površini nepoznat. U zavisnosti od tipa interakcije, sorpcija može biti ograničena samo na fizički kontakt (adsorpcija na graničnoj površini ili apsorpcija u zapremini čvrste faze) ili povezana sa hemijskom reakcijom sorbent/sorbata (hemisorpcija). Fizička sorpcija se odvija pod dejstvom slabih međumolekulskih sila (van der Valsove sile ili jonska izmena - elektrostatički kompleksi sa spoljašnjom sferom), dok hemisorpciju karakterišu jače hemijske veze (kovalentno vezivanje, vodonično vezivanje, kompleksiranje sa unutrašnjom sferom - mehanizam izmene liganda). Obrnuti proces sorpciji poznat je kao desorpcija. U slučaju fizisorpcije često se javlja više sorpcionih slojeva na graničnoj površini, pri čemu čestice sorbata zadržavaju svoju početnu hemijsku strukturu, tako da se desorpcijom mogu vratiti u svoje originalno stanje (reverzibilan proces). Hemisorbovane čestice su monoslojno vezane za aktivne centre na površini, a usled hemijske promene obično gube svoj hemijski identitet i ne mogu uvek da se vrte u rastvor desorpcijom. U energetskom smislu, jonska izmena se nalazi između ova dva mehanizma i bazirana je na elektrostatičkom privlačenju (između 20 i 80 kJ mol⁻¹), koje je jače od međumolekulskih sila (do 20 kJ mol⁻¹) a slabije od hemijskih veza (80 do 400 kJ mol⁻¹). Reverzibilnost procesa je važna karakteristika jonske izmene kao mehanizma sorpcije.

Pod biosorpcijom se podrazumeva proces u heterogenom sistemu tečno-čvrsto, gde čvrstu fazu predstavlja materijal organskog porekla (nativna ili hemijski modifikovana biomasa) a tečnu fazu vodeni rastvor koji sadrži rastvorene jone, organske molekule i druge polutante. Akumuliranje sorbata na površinu biosorbenta može se odvijati efikasno u slučaju visokih početnih koncentracija sorbata u rastvoru i pri optimalnom pH, koji utiče na stanje površinskog naelektrisanja biosorbenta. Kojim mehanizmom će se odvijati proces sorpcije zavisi od svojstva sorbata i biosorbenta (strukture ćelijskog zida), kao i od svojstva rastvora (pH vrednost, temperatura, početna koncentracija sorbata u rastvoru, itd.). Do elektrostatičke interakcije može doći ako su joni i aktivni centri biosorbenta suprotno naelektrisani. Za razumevanje mehanizma interakcije između jona i biomase u ispitivanom sorpcionom sistemu neophodne su osnovne informacije o procesu sorpcije koje se dobijaju iz sorpcionih izoterma, dok brzinu odvijanja procesa definišu kinetički modeli.

2.6.1 Kinetika sorpcionih procesa

U sistemima čvrsto-tečno uglavnom se odvijaju sorpcioni procesi heterogenog karaktera, kroz više difuzionih (u rastvoru, kroz granični sloj, unutar čestica sorbenta) i reakcionih stadijuma na površinskim aktivnim centrima sorbenta. Brzinu sorpcije određuje najsporiji stadijum procesa. Pored osobina sorbenta i sorbata, kinetika sorpcije u znatnoj meri zavisi i od primenjenih eksperimentalnih uslova: pH sredine, temperature, koncentracije sorbata, doze sorbenta i hidrodinamičkih uslova. Za određivanje reda reakcije i konstante brzine procesa sorpcije primenjuju se različiti kinetički modeli: Lagergrenov (Lagergren) model pseudo-prvog reda, Hoov (Ho) model pseudo-drugog reda, Veber-Morisov (Weber-Morris) model difuzije unutar čestica i Krastilov (Chrastil) difuzioni model. Ovi kinetički modeli sorpcije daju uvid u brzinu procesa, mehanizam sorpcije, prenos mase (difuzija) i reakciju na površini sorbenta.

Kinetički parametri procesa sorpcije se procenjuju linearnom i/ili nelinearnom regresionom analizom, primenom odgovarajućeg softverskog paketa (Excel, Origin). Za potvrdu najboljeg slaganja kinetičkog modela može se koristiti nekoliko metoda analize greške, kao što su koeficijent determinacije (R^2), zbir kvadrata grešaka (SSE - *the sum of the squares of the errors*), zbir apsolutnih grešaka (SAE - *the sum of the absolute errors*) i Hi-kvadrat raspodela (χ^2 - *Chi-square*) (Vrtoch i Augustin, 2009).

Lagergrenov kinetički model. Model pseudo-prvog reda je jedan od najkorišćenijih modela za opisivanje kinetike sorpcionog procesa. Po ovom modelu jedna vrsta sorbenta reaguje sa jednim aktivnim centrom formirajući sorpcioni kompleks (Lagergren, 1898). Linearni model pseudo-prvog reda najbolje opisuje početnu fazu sorpcionog procesa. Za veća opterećenja površine sorbenta linearni model se pokazao neprimenjivim. Za sorpcioni sistem čvrsto-tečno Lagergren je predložio nelinearnu jednačinu:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

gde su: Q_t i Q_e (mg g⁻¹) - količine sorbovane supstance u vremenu t (min) i stanju ravnoteže; k_1 (min⁻¹) - konstanta brzine pseudo-prvog reda.

Hoov kinetički model. Ukoliko kinetika sorpcionog procesa istovremeno zavisi od broja slobodnih aktivnih centara na površini sorbenta i koncentracije sorbata u rastvoru, onda se proces sorpcije može opisati modelom pseudo-drugog reda (Ho i McKay, 1998), koji koristi razvijenu jednačinu u nelinearnom obliku:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 t Q_e} \quad (2)$$

gde su: Q_t i Q_e (mg g^{-1}) - količine sorbovane supstance u vremenu t (min) i stanju ravnoteže; k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) - konstanta brzine pseudo-drugog reda.

Kinetički model n -tog reda. Ako se pretpostavi da su početne koncentracije reaktanata međusobno jednake onda će brzina sorpcije biti proporcionalna proizvodu koncentracija n reaktanata, odnosno n -tom stepenu koncentracije reaktanata (Ozer, 2007). U tom slučaju se radi o reakciji n -tog reda. U cilju procene reda reakcije procesa sorpcije eksperimentalno dobijeni rezultati se mogu podvrgnuti nelinearnoj regresiji primenom modela pseudo n -tog reda, koji koristi razvijenu jednačinu u nelinearnom obliku:

$$Q_t = Q_e - [Q_e^{1-n} - (1-n)k_n t]^{1/(1-n)} \quad (3)$$

gde su: Q_t i Q_e (mg g^{-1}) - količine sorbovane supstance u vremenu t (min) i stanju ravnoteže; k_n ($\text{g}^{n-1} \text{mg}^{1-n} \text{min}^{-1}$) - konstanta brzine pseudo n -tog reda.

Veber-Morisov difuzioni model. Model difuzije unutar čestica (Weber i Morris, 1963) opisuje sorpciju na poroznim materijalima i podrazumeva postojanje četiri konsektivne faze:

- transport sorbata iz rastvora do graničnog sloja sorbenta (difuzija u masi);
- prenos mase između tečne faze i površine sorbenta (difuzija kroz granični sloj);
- difuziju unutar čestice sorbenta (površinska difuzija ili difuzija u porama);
- sorpciju sorbata na aktivnim centrima u unutrašnjoj površini sorbenta.

U slučaju sorpcije u šaržnim sistemima, gde se sorpcija obično odigrava uz konstantno mešanje, ovaj model zanemaruje uticaj brzine eksternog transporta mase iz rastvora, a razmatra difuziju unutar čestica sorbenta. Model difuzije unutar čestica, kao uprošćen model, posmatra čestice sorbenta kao amorfne i homogene sfere, dok prenos mase modeluje kao

difuziju sorbata kroz ove čvrste sfere. U zavisnosti od prirode sorbenta postoji nekoliko tipova difuzija: u makro-porama, mezo-porama i mikro-porama. Proces vezivanja sorbata na sorbent podrazumeva postojanje otpora masovnoj difuziji u rastvoru, zatim otpor spoljašnjem prenosu mase kroz granični sloj i na kraju otpor prenosu mase unutar čestica. Prva faza se smatra brzim procesom, dok difuzija kroz granični sloj ili pore sorbenta, kao i njihova kombinacija, najčešće određuje ukupnu brzinu sorpcije.

Veber-Morisov model difuzije unutar čestica se zasniva na drugom Fikovom (Fick) zakonu, uz pretpostavku da je koeficijent difuzije kroz sfernu česticu u svim tačkama čestice konstantan. Model se može izraziti pomoću linearne zavisnosti:

$$Q_t = k_{id}t^{0.5} + C_{id} \quad (4)$$

gde je: Q_t (mg g^{-1}) - količina sorbovane supstance u vremenu t (min); k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) - konstanta brzine difuzije unutar čestica; C_{id} - konstanta srazmerna debljini graničnog sloja.

Model predstavlja linearnu zavisnost $Q_t = f(t^{0.5})$, a konstanta brzine difuzije unutar čestica dobija se iz nagiba ove linearne zavisnosti. Ispitivani sorpcioni proces se pokorava modelu difuzije unutar čestica ukoliko ova zavisnost daje pravu liniju koja prolazi kroz koordinatni početak. Ukoliko prava ne prolazi kroz koordinatni početak difuzija unutar čestica nije jedini proces koji određuje brzinu, već je od značaja i difuzija kroz granični sloj ili sorpcija na površini. Odsečak linearne zavisnosti (C_i konstanta) daje uvid u debljinu graničnog sloja. Što je konstanta C_i veća time je veći i efekat graničnog sloja, odnosno veći je uticaj površinske sorpcije u kontrolisanju ukupne brzine procesa. Obrnuto, ako je debljina graničnog sloja zanemarljiva, onda brzinu sorpcije kontroliše difuzija unutar čestice.

Krastilov difuzioni model. Za opisivanje kinetike sorpcionih procesa kod sistema koji se nalazi pod difuzionom kontrolom koristi se Krastilov difuzioni model (Chrastil, 1990). Ovaj model se može izraziti pomoću nelinearne zavisnosti:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_c A_0 t})^n \quad (5)$$

gde su: Q_t i Q_e (mg g^{-1}) - količine sorbovane supstance u vremenu t (min) i stanju ravnoteže; k_c - konstanta brzine; A_0 (g dm^{-3}) - doza sorbenta; n - konstanta difuzionog otpora (red reakcije).

Iz nelinearne regresije eksperimentalnih rezultata $Q_t = f(t)$ dobijaju se vrednosti parametara k_C i n . Konstanta brzine k_C zavisi od koeficijenta difuzije i sorpcionog kapaciteta sorbenta. Konstanta difuzionog otpora n ima karakteristike reda reakcije i zavisi od prirode površine sorbenta (kreće se u opsegu od 0 do 1), a ne zavisi od doze sorbenta, temperature i sorpcione ravnoteže. U sistemima sa malim otporom difuzije parametar n je približan jedinici, dok vrednost $n < 0,5$ ukazuje da je sistem pod difuzionom kontrolom.

2.6.2 Ravnoteža sorpcionih procesa

Kod sorpcionih procesa u sistemu čvrsto-tečno sorbat iz rastvora difunduje ka površini čvrste faze, gde se odgovarajućim mehanizmom odvija njegova sorpcija na aktivnim centrima sorbenta. Tokom procesa dolazi do porasta količine sorbata na površini čvrste faze, a nakon zasićenja aktivnih mesta na površini čvrste faze dolazi do pojave desorpcije primarnog sorbata. Kada se izjednače brzine sorpcije i desorpcije postiže se termodinamička ravnoteža. Na uspostavljanje ravnoteže sorpcije utiču različiti faktori, kao što su: priroda rastvarača, priroda sorbata i sorbenta (poroznost, razvijenost površine), njihove koncentracije, kao i uslovi pod kojima se odvija sorpcija (vreme, pH vrednost, temperatura, pritisak).

Ravnoteža sorpcionih procesa se, pri konstantnoj temperaturi sistema, opisuje sorpcionim izotermama. Opis stanja sistema tokom sorpcije daje značajne informacije o sorbentu, sorbatu, kao i samom mehanizmu procesa. U skladu sa tim, treba definisati specifičnu površinu sorpcionog materijala, zapremine pora i njihovu raspodelu, entalpiju sorpcije, kao i relativnu moć sorpcije datog sorbata na posmatranom sorbentu. Za sorpciono-desorpcionu analizu se uobičajeno koriste: Lengmirova (Langmuir), Frojndlihovala (Freundlich), Temkinova (Temkin), Dubinin-Raduškevičeva (Dubinin-Radushkevich), Sipsova (Sips), Brunauer-Emet-Telerovala (Brunauer Emmet Teller, BET), Dubininova (Dubinin) i druge izoterme. U interpretaciji fizičke i hemijske sorpcije najčešće se koriste prvih pet izoterma, dok se BET i Dubinin-ova izoterma uglavnom koriste pri opisivanju sorpcije gasova i para na poroznim ugljeničnim materijalima.

Lengmirova izoterma. Lengmirov model se odnosi na sorpciju koja se odvija na energetski uniformnoj površini, bez trans-migracije sorbata po površini sorbenta i interakcije među sorbovanim česticama (Langmuir, 1918). Model se bazira na nekoliko osnovnih pretpostavki:

- da se na površini sorbenta nalazi veliki broj energetski indentičnih aktivnih centara;
- da svaki sorpcioni centar može da veže samo jednu česticu pa se sorpcija završava formiranjem monosloja sorbata;
- da na vezivanje sorbata za aktivno mesto na sorbentu ne utiču već sorbovane čestice;
- da sorbent ima konačan kapacitet za sorbat (proces sorpcije je završen kada se postigne ravnoteža).

Lengmirov model izoterme se koristi za procenu maksimalnog sorpcionog kapaciteta, koji odgovara kompletnom monosloju na površini sorbenta. Lengmirova sorpciona izoterma se može predstaviti jednačinom:

$$Q_e = Q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

gde je: Q_e (mg g^{-1}) – kapacitet sorpcije, tj. ravnotežna koncentracija sorbovanih jona na sorbentu; Q_{max} (mg g^{-1}) – maksimalni sorpcioni kapacitet sorbenta pri kompletnom monosloju sorbata; C_e (mg dm^{-3}) – ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru; K_L ($\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$) – Lengmirova sorpciona ravnotežna konstanta, koja se odnosi na energiju sorpcije.

Frojdlihova izoterma. Frojdlihov model se koristi za sorpciju na energetski nehomogenim površinama, sa interakcijom između sorbovanih molekula (Freundlich, 1906). Od stepena pokrivenosti površine sorbenta sorbatom zavisi toplota sorpcije. Primena Frojdlihove jednačine ukazuje na činjenicu da se pri zasićenju sorpcionih centara sorbenta smanjuje sorpciona energija. Sorpciona izoterma se može predstaviti jednačinom:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

gde je: K_F ($\text{mg g}^{-1})(\text{mg dm}^{-3})^{1/n}$ – Frojdlihova konstanta koja se odnosi na kapacitet sorpcije; n_F – Frojdlihova konstanta koja se odnosi na intenzitet sorpcije; ove specifične konstante zavise od ispitivanog sistema; $1/n_F$ – Frojdlihov eksponent koji je srazmeran intenzitetu sorpcije i varira sa heterogenošću površine.

Temkinova izoterma. Za razliku od Lengmirovog modela, gde se polazi od pretpostavke da je energija kojom se čestica sorbuje na površini u svakoj tački jednaka, prema Temkinovom modelu se pretpostavlja da toplota sorpcije svih molekula na površini sorbenta

opada linearno sa pokrivenošću površine (Temkin i Pyzhev,1940). Temkinova sorpciona izoterma se može predstaviti jednačinom:

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (8)$$

gde je: R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) – univerzalna gasna konstanta; T (K) – termodinamička temperatura; a , b_T i K_T – Temkinove konstante.

Dubin-Raduškevičeva izoterma. Ovom sorpcionom izotermom se na poroznim sorbentima mogu predvideti mehanizam i priroda sorpcionog procesa (Dubinin i Radushkevich, 1947). Izoterma se može predstaviti jednačinom:

$$Q_e = Q_{\text{DR}} e^{-K_{\text{DR}} \varepsilon^2} \quad (9)$$

gde je: Q_{DR} (mg g^{-1}) – teorijski monoslojni sorpcioni kapacitet; K_{DR} ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) – koeficijent aktivnosti koji je u vezi sa srednjom slobodnom energijom sorpcije E (J mol^{-1}) = $1/(2 K_{\text{DR}})^{1/2}$; ε - Polanijev potencijal ($\varepsilon = RT \ln(1+1/C_e)$).

Sipsova izoterma. Sipsova izoterma je dobijena kombinacijom Lengmirove i Frojndlihove izoterme (Sips,1948). Ova izoterma opisuje ravnotežne sorpcione pojave kod energetski heterogenih sistema, pri čemu prevazilazi ograničenja Frojndlihovog modela pri visokim koncentracijama sorbata. Sipsova izoterma se može predstaviti jednačinom:

$$Q_e = \frac{K_S C_e^{\beta_S}}{1 + \alpha_S C_e^{\beta_S}} \quad (10)$$

gde je: K_S ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$) – Sipsova ravnotežna konstanta; α_S ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) – konstanta koja je srazmerna energiji sorpcije; β_S – eksponencijalni faktor, čija se vrednost kreće između 0 i 1.

Sipsova izoterma se svodi na Frojndlihov model pri niskim koncentracijama sorbata. Pri visokim koncentracijama, odnosno kada β_S teži jedinici, Sipsova izoterma predviđa monoslojnu sorpciju karakterističnu za Lengmirovu izotermu. Po pravilu, parametri Sipsove jednačine su uglavnom pod uticajem operativnih uslova sorpcionog tretmana, kao što su pH sredine, temperatura i koncentracija sorbata.

2.6.3 Termodinamika sorpcije

Termodinamika sorpcije definiše verovatnoću i prirodu odvijanja sorpcionog procesa. Na osnovu vrednosti termodinamičkih parametara i uticaja temperature, može se predvideti spontanost, odnosno pravac odvijanja sorpcionog procesa, kao i vrsta reakcije između sorbata i sorbenta (Liu i Liu, 2008). Osnovne termodinamičke veličine su: promena Gibsove slobodne energije (ΔG), promena entalpije (ΔH) i promena entropije (ΔS) procesa. Termodinamički parametri se mogu odrediti na osnovu sledećih jednačina:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (12)$$

gde je: ΔG – promena Gibsove slobodne energije; R (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) – univerzalna gasna konstanta; T (K) – termodinamička temperatura, K_e – ravnotežna konstanta izračunata iz sorpcione izoterme na različitim temperaturama.

Konstanta K_e se može izračunati i na osnovu ravnotežnih vrednosti koncentracije sorbata na površini sorbenta i u rastvoru (C_{ads}/C_e). Promena Gibsove slobodne energije (ΔG) se može izračunati preko ravnotežne konstante (K_e), pomoću sledeće jednačine:

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad (13)$$

Promena entalpije procesa (ΔH) se određuje iz nagiba prave sa grafika linearne zavisnosti $\ln K_e$ u funkciji $1/T$, a promena entropije (ΔS) iz odsečka ove funkcionalne zavisnosti. Promena Gibsove slobodne energije ukazuje na verovatnoću, odnosno spontanost odvijanja procesa. Kada je vrednost ΔG negativna sorpcija se odvija spontano; što je njena vrednost niža odvijanje procesa je povoljnije. Smanjenje ΔG vrednosti sa povećanjem temperature ukazuje da je sorpcioni proces favorizovan na višim temperaturama. Ovo se najčešće dešava kod sorpcionih procesa u kojima učestvuju glomazni organski molekuli čija je difuzija efikasnija sa povećanjem temperature, ili u slučaju kada se sa temperaturom dešavaju strukturne promene na površini koje uzrokuju povećanje afiniteta sorbenta. Nasuprot tome, kod nekih sorpcionih procesa povećanje temperature dovodi do povećanja ΔG , zbog čega je sorpcioni proces povoljnije vršiti pri nižim temperaturama (Bojić, 2017).

Negativna vrednost promene entalpije (ΔH) ukazuje da je sorpcioni proces egzoterman, dok je u slučaju pozitivne vrednosti sorpcija endotermna. Vezivanje sorbata za površinu sorbenta praćeno je desorpcijom molekula vode sa površine sorbenta. U slučaju da vezivanje sorbata zahteva uklanjanje više od jednog molekula vode sa površine, posebno kada površina ima hidrofilni karakter, sorpcioni proces zahteva utrošak energije, odnosno ima endotermnu prirodu. Kod egzotermne sorpcije, ukupna promena energije pri vezivanju sorbata je pozitivna, što rezultuje oslobađanjem viška energije u vidu toplote ($\Delta H < 0$). U endotermnim sorpcionim procesima povećanje temperature utiče na povećanje konstante ravnoteže K_e . Suprotno tome, kada ΔH ima negativnu vrednost, povećanje temperature dovodi do smanjenja vrednosti K_e , čime se favorizuje suprotni proces, tj. desorpcija (Liu i Liu, 2008).

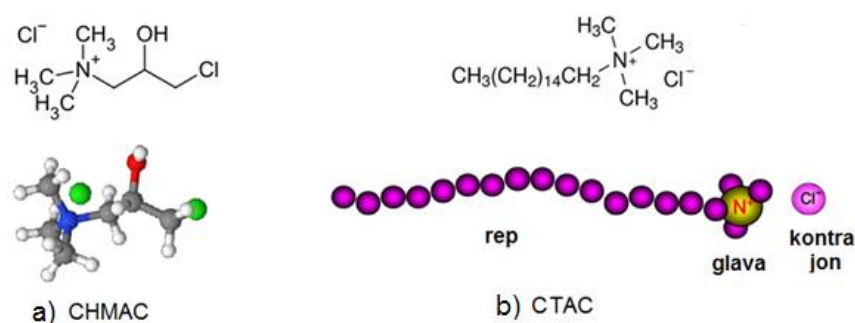
Takođe, veličina ΔH može ukazati i na prirodu veze između sorbenta i sorbata. Ako je vrednost promene entalpije sorpcije u opsegu 2 – 20 kJ mol⁻¹, u pitanju je fizička sorpcija koja nastaje kao rezultat delovanja van der Valsovih međumolekulskih privlačnih sila između aktivnih centara na površini sorbenta i sorbata. U slučaju da je vrednost ΔH veća od 80 kJ mol⁻¹, radi se o hemisorpciji, koja uključuje transfer sorbata iz rastvora na površinu sorbenta i razmenu elektrona uz formiranje hemijske veze. Između ovih vrednosti toplote sorpcije, mehanizam vezivanja sorbata je pretežno baziran na jonskoj izmeni (Liu i Liu, 2008).

Pozitivna vrednost promene entropije (ΔS) sorpcionog procesa ukazuje na povećanje neuređenosti sistema na granici dodira faza čvrsto/tečno. Ovo je posledica činjenice da molekuli rastvarača, koji se desorbuju sa površine, dobijaju veću translacionu energiju od one koju gube molekuli sorbata pri vezivanju za aktivne centre sorbenta. Takođe, pozitivna vrednost ΔS ukazuje na postojanja afiniteta sorbenta prema ispitivanom sorbatu (Liu i Liu, 2008). Negativna vrednost promene entropije podrazumeva smanjenje neuređenosti sistema na granici faza čvrsto/tečno. Ovo je karakteristično za sorbente koji nemaju izražen afinitet prema određenom sorbatu. Efikasna sorpcija u ovakvim sistemima odvija se zahvaljujući značajnoj promeni entalpije, koja postaje značajniji faktor od ΔS .

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 REAGENSI I MATERIJALI

Reagensi. Svi neorganski reagensi (HCl, NaOH, KCl, K₂SO₄, KNO₃ i KH₂PO₄), upotrebljeni u eksperimentima za pripremu radnih rastvora ili podešavanje pH vrednosti i jonske jačine, bili su analitičke čistoće (Merck, Germany). Organski reagensi korišćeni za modifikaciju LVK biomase, kao što su piridin (PIR), N,N-dimetilformamid (DMF), epihlorhidrin (ECH, ≥ 99%) i trimetilamin (TMA, 40 mas.% vodeni rastvor), nabavljeni su od Sigma-Aldrich Chemie GmbH. Za sintezu katjonskih sorbenata, korišćeni su manje toksični reagensi, kao što su N-(3-hlor-2-hidroksipropil)-trimetilamonijum hlorid (CHMAC, 65 mas.% vodeni rastvor, gustine 1,154 g cm⁻³) i cetiltrimetilamonijum hlorid (CTAC, 25 mas.% rastvor 0,968 g cm⁻³). Oba kvaternerna reagensa (Sigma-Aldrich Chemie GmbH) su odabrana kao bolja i bezbednija opcija u smislu sigurnijeg rukovanja i zaštite životne sredine (Slika 10).



Slika 10. Molekulska struktura i modeli: a) N-(3-hlor-2-hidroksipropil)-trimetilamonijum hlorid (CHMAC); b) kvaternerni tenzid cetiltrimetilamonijum hlorid (CTAC)

Svi rastvori su pripremani dejonizovanom vodom (18 MΩ), koja je korišćena i za ispiranje dobijenih proizvoda (Milić i Marković, 2016). Osnovni rastvor fosfata (1000 μg P cm⁻³) dobijen je rastvaranjem 4,3934 g čistog KH₂PO₄ (osušen u sušnici na 105 °C tokom 24 h) u 1 dm³ dejonizovane vode. Standardni radni rastvori fosfata (5 - 140 mg P dm⁻³) za sorpcione eksperimente pripremani su neposredno pre upotrebe, odgovarajućim razblaženjem osnovnog rastvora. Koncentracija fosfata u rastvoru (izražena kao P) određivana je pomoću ICP-OES metode (Marković i Petković, 2016a). Osnovni rastvor nitrata (100 μg N cm⁻³) dobijen je rastvaranjem 0,7218 g čistog KNO₃ (osušen u sušnici na 105 °C tokom 24 h) u 1 dm³ dejonizovane vode, a potom stabilizovan sa 2 cm³ hloroforma. Standardni rastvori za izradu kalibracionog dijagrama (< 10 mg N dm⁻³), kao i radni rastvori za sorpcione

eksperimente ($2 - 100 \text{ mg N dm}^{-3}$), pripremani su razblaživanjem osnovnog rastvora do željene koncentracije. Koncentracija nitrata u rastvoru (izražena kao N) određivana je pomoću UV-VIS metode (Marković i Petković, 2016b). Svi standardni rastvori su čuvani u frižideru (na $+4 \text{ }^{\circ}\text{C}$) do upotrebe.

Materijal. Kao osnovna sirovina za dobijanje katjonskog sorbenta korišćena je prirodno osušena kora tikve sudovnjače *L. vulgaris*. Zreli plodovi *L. vulgaris* su prikupljeni u jugoistočnom delu Srbije (okolina Leskovca), gde su rasli u prirodnim uslovima na nadmorskoj visini od 250 - 280 m, bez navodnjavanja i primene agrrotehničkih mera. Ubrani plodovi su mehanički očišćeni od unutrašnjeg sadržaja i prirodno sušeni 12 meseci. Osušena kora je usitnjena na komade veličine 1 do 2 cm, koji su ispirani više puta dejonizovanom vodom radi uklanjanja prašine i grubih površinskih nečistoća. Nakon sušenja u sušnici (24 h na $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$), usitnjena kora je samlevena čeličnim laboratorijskim blenderom (Waring 8010 ES, Germany), a potom prosejavana kroz standardna čelična sita (Endecotts, Engleska) radi dobijanja frakcije čestica ujednačenih veličina u opsegu 400 - 800 μm . Pripremljeni LVK materijal je čuvan u zatvorenim polietilenskim posudama, zaštićen od vlage.

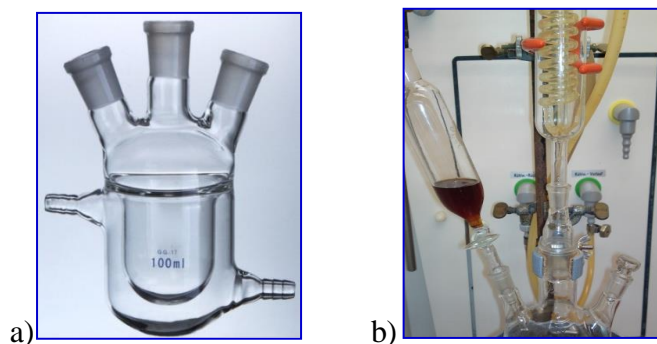
3.2 METODE SINTEZE SORBENTA

3.2.1 Alkalni predtretman biomase

Alkalni predtretman kore *L. vulgaris* je primenjen u cilju delimične destrukcije ligno-celulozne biomase. Usitnjena i osušena LVK biomasa (5 g) tretirana je sa 100 cm³ slabo alkalnog rastvora (smeša 1% Na₂CO₃ i 1% NaCl), tokom 2 h na temperaturi 23 ± 0,2 °C i atmosferskom pritisku, uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici (150 o min⁻¹). Nakon filtriranja, višestrukog ispiranja dejonizovanom vodom i sušenja (60 °C), dobijena alkalno tretirana *L. vulgaris* biomasa (LVAT) je okarakterisana fizičko-hemijskim metodama, spektroskopskom FTIR i SEM-EDS analizom, a nakon toga korišćena kao prekursor za sintezu katjonskog sorbenta.

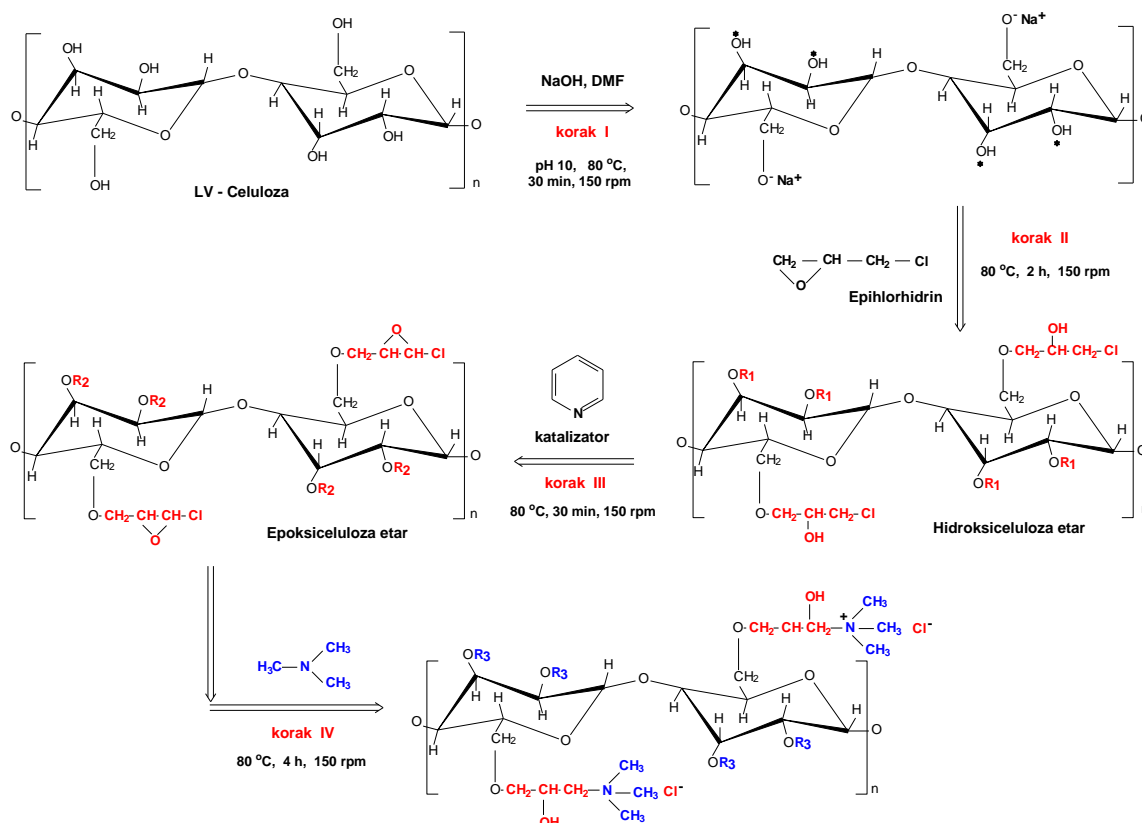
3.2.2 Sinteza sorbenta

Sinteza katjonskog sorbenta na bazi LVK kao prekursora vršena je na više načina, u skladu sa literaturnim procedurama navedenim za modifikaciju ligno-celuloznih biomasa (Nguyen i sar., 2012; Kaboorani i Riedl, 2015). U svakom od tri postupka katjonske modifikacije polazne LVK, kao i LVAT, korišćen je drugačiji N-reagens (TMA kao tercijarno amino jedinjenje, a CHMAC i CTAC kao kvaternerna amonijum jedinjenja), sa ciljem utvrđivanja efekata strukture i udela hidrofobnosti na ishod sinteze, a pre svega na sorpciona svojstva rezultujućeg sorbenta. Uslovi sinteze su optimizovani prema prethodno utvrđenim karakteristikama i sastavnim komponentama polazne biomase. Radi sprečavanja gubitka isparljivih reagenasa, kao i pojave povećanja pritiska usled razvijanja agresivnih para neprijatnog mirisa (na temperaturi od 80 ± 0,2 °C), reakcija sinteze je izvođena u specifičnom trogrolu sa duplim zidom (uz reflux), namenjenom za ove svrhe (Slika 11).



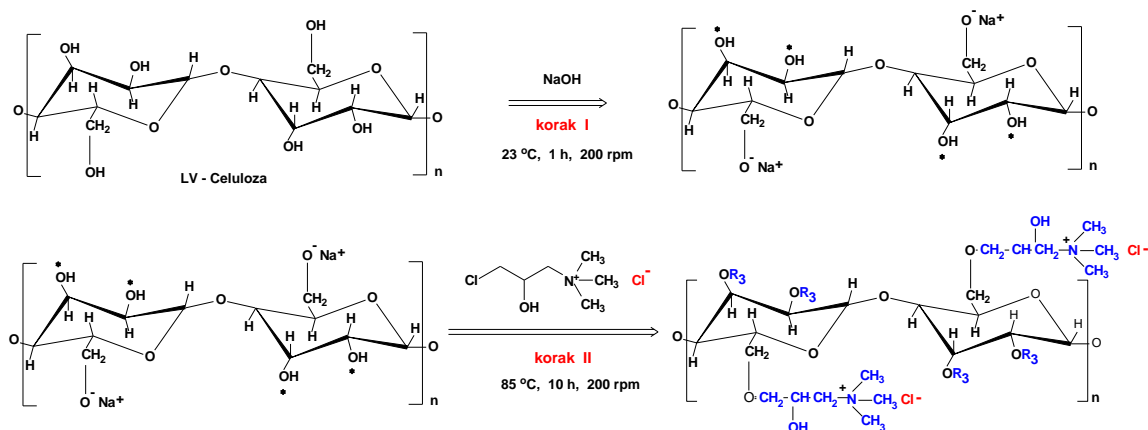
Slika 11. Stakleni trogrli reaktor sa duplim zidom (a) i kompletna aparatura (b)

I Postupak. U prvom postupku sinteze katjonskog sorbenta korišćen je tercijarni TMA kao reagens (Slika 12). Pripremljeni prekursor (10 g) suspendovan je u DMF (60 cm³) na temperaturi 23 ± 0,2 °C. Posle podešavanja pH vrednosti (pH 10) korišćenjem rastvora NaOH (5M), smeša je prebačena u stakleni trogrli reaktor (250 cm³) i mešana 30 minuta na 80 ± 0,2 °C. Zatim je u reakcionu sud dodavan ECH (50 cm³) u kapima, koji dovodi do sinteze hidroksiceluloznog etra na 80 ± 0,2 °C tokom 2 h. Konverzija hidroksiceluloznog do epoksiceluloznog etra postiže se u prisustvu PIR (20 cm³) kao katalizatora, na 80 ± 0,2 °C tokom narednih 30 minuta. Jako reaktivni epoksidovani međuproizvod je kvaternizovan postepenim uvođenjem TMA (50 cm³) u reakcionu sud. Sintaza katjonskog sorbenta vršena je na temperaturi od 80 ± 0,2 °C tokom 4 h. Dobijeni proizvod je filtriran i ispiran najpre 50% vodenim rastvorom etanola na 40 °C, a potom rastvorima NaOH (0,1M) i HCl (0,1M) radi uklanjanja viška hemikalija i nepoželjnih nus-proizvoda. Konačno, finalni proizvod je ispiran dejonizovanom vodom na 40 °C i sušen u vakuum sušnici na 40 °C tokom 2 h. Pripremljeni katjonski sorbenti (LVK-TMA i LVAT-TMA) su korišćeni u daljim eksperimentima.



Slika 12. Tok uzastopnih hemijskih reakcija sinteze katjonskog sorbenta sa TMA reagensom: aktivacija celuloze (I), interakcija alkali-celuloze i ECH (II), prevođenje hidroksiceluloznog u epoksicelulozni etar (III), reakcija epoksiceluloznog etra sa TMA do katjonskog proizvoda (IV)

II Postupak. Drugi postupak sinteze katjonskog sorbenta podrazumevao je korišćenje kvaternernog amonijum jedinjenja (CHMAC) kao reagensa (Slika 13). U tom smislu, 3 g prekursora (LVAT) je najpre tretirano alkalijom (20 mmol NaOH/g biomase) pri temperaturi $23 \pm 0,2$ °C, radi aktiviranja primarnih i sekundarnih –OH grupa glukopiranozne jedinice i prevođenja celuloze u reaktivniju alkali-celulozu sa karakterističnim –ONa grupama. Nakon 60 minuta, u reakcionu smešu je lagano u kapima dodavan originalni 65 mas.% vodeni rastvor CHMAC (20 mmol/g biomase), uz blago povećanje temperature do oko 80 °C. Reakciona smeša je dalje tretirana na $85 \pm 0,2$ °C tokom narednih 10 h, uz konstantno mešanje (200 o min⁻¹). Dobijeni katjonski proizvod (LVAT-CHMAC) je, nakon filtriranja i ispiranja dejonizovanom vodom, sušen 12 h na 60 °C (do sadržaja vlage manje od 3%), a potom podvrgnut karakterizaciji i daljim eksperimentima u svojstvu sorbenta.



Slika 13. Reakcioni put sinteze katjonskog sorbenta sa CHMAC reagensom: aktivacija LV-celuloznog monomera (I), reakcija alkali-celuloze sa CHMAC (II)

III Postupak. Kod trećeg postupka sinteze katjonskog sorbenta korišćen je katjonski tenzid cetiltrimetilamonijum hlorid (C16, CTAC) kao kvaternerni amonijum reagens (Marković-Nikolić i sar., 2017b). LVAT prekursor (1 g) suspendovan je u 500 cm³ vodenog rastvora CTAC zadate koncentracije. Prema CMC ovog tenzida (1,28 mmol dm⁻³), korišćene su 2 različite koncentracije rastvora: ispod CMC (0,9 x CMC) i u višku (2 x CMC), odnosno 1,15 i 2,56 mmol dm⁻³. Suspenzija je potom mešana na magnetnoj mešalici (150 o min⁻¹) tokom 8 h, pri temperaturi $23 \pm 0,2$ °C. Čvrsta faza je filtrirana i ispirana više puta dejonizovanom vodom, do neutralne reakcije na Cl⁻ jone (detektovano 0,1M rastvorom AgNO₃). Uzorak je sušen na 80 °C tokom 4 h. Pripremljeni sorbenti LVAT-CTAC1 (niže koncentracije, za 0,58 mmol g⁻¹ biomase) i LVAT-CTAC2 (više koncentracije, za 1,28 mmol g⁻¹ biomase) su, nakon karakterizacije, korišćeni za ispitivanje efikasnosti sorpcije anjona.

3.3 SORPCIONO/DESORPCIONI EKSPERIMENTI

3.3.1 Sorpcija anjonske vrste iz rastvora

Sorpcioni procesi su izvođeni na modelnim rastvorima fosfata i nitrata određene koncentracije, u šaržnom režimu, radi utvrđivanja sorpcione efikasnosti sintetisanih katjonskih proizvoda. Radni rastvor odgovarajuće zapremine (najčešće 50 cm³) i željene koncentracije (2 - 140 mg dm⁻³) ispitivane anjonske vrste (fosfata ili nitrata) najpre je mešan pomoću magnetne mešalice tokom 5 min (u opsegu 5 - 500 o min⁻¹, najčešće 150-200 o min⁻¹), radi postizanja optimalne brzine mešanja, bez efekta turbulencije (vortex efekat). Temperatura rastvora je održavana konstantnom (u opsegu 20 - 60 °C, najčešće na 20 ± 0,2 °C) korišćenjem vodenog kupatila sa automatskom regulacijom i kontrolom temperature. Početni pH rastvora je podešavan do željene vrednosti (u opsegu 2 - 12, najčešće na 6,0 ± 0,1) sa HCl (0,1M) ili NaOH (0,1M), uz kontrolu pH-metrom (SensIon3, Hach, USA). Nakon uzorkovanja nulte probe za analizu početne koncentracije, u radni rastvor je dodavana određena količina ispitivanog sorbenta (u opsegu 0,5 - 5,0 g dm⁻³, optimalno 2,0 g dm⁻³). U predviđenim vremenskim intervalima (od 1 do 120 min) uzimani su alikvoti rastvora (po 3 cm³) i filtrirani kroz membranski filter od regenerisane celuloze (0,45 µm). Filtrati su propisno obeleženi, po potrebi konzervirani azotnom kiselinom (za fosfate) ili hloroformom (za nitrata), i čuvani u frižideru (na +4 °C) do kvantitativne analize odgovarajućom metodom. Na kraju sorpcionog procesa, čvrsta faza je odvajana od rastvora filtriranjem, sušena i čuvana za dalje eksperimente.

Sadržaj sorbovanih anjona na čvrstoj fazi (tj. sorpcioni kapacitet sorbenta, Q_t) u određenom vremenskom intervalu (t) sorpcionog procesa (kao i u ravnoteži, Q_e) izračunavan je na osnovu razlike početne i trenutne (ili konačne ravnotežne) koncentracije anjona u rastvoru, pomoću izraza:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (14)$$

gde je: Q_t (mg g⁻¹) – količina sorbovanog P ili N po gramu sorbenta u vremenu t ; C_0 i C_t (mg dm⁻³) – koncentracije P ili N u početnom rastvoru i rastvoru nakon vremena t , respektivno; V (dm³) – zapremina rastvora, a m (g) – masa suvog sorbenta.

3.3.2 Sorpcija anjona iz smeše

Za utvrđivanje sorpcione efikasnosti sorbenta u slučaju simuliranog uzorka otpadne vode kontaminirane različitim anjonskim vrstama, sprovedeni su testovi sorpcije iz binarne smeše KH_2PO_4 sa pojedinačnim solima KNO_3 , K_2SO_4 ili KCl . Smeše su pripremljene tako da vodeni rastvor (50 cm^3) sadrži iste početne koncentracije testiranih anjonskih vrsta. Kao u prethodnom slučaju, sorpcija fosfata je testirana pri optimalno utvrđenim uslovima (temperatura $20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, brzina mešanja 150 o min^{-1} , vreme kontakta 60 min, doza sorbenta 2 g dm^{-3} i $\text{pH } 6 \pm 0,1$).

3.3.3 Testovi desorpcije i regenerisanja sorbenta

Sposobnost desorpcije anjona sa iskorišćenog sorbenta analizirana je kroz pet uzastopnih ciklusa sorpcija/desorpcija, duplom serijom eksperimenata u funkciji početne koncentracije fosfata ($5 - 100 \text{ mg dm}^{-3}$), pri optimalnim uslovima sorpcije (60 min, $20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6 \pm 0,1$, doza sorbenta 2 g dm^{-3} , brzina mešanja 150 o min^{-1}). Za procenu stepena desorpcije fosfata sa iskorišćenog uzorka primenjen je sledeći postupak. Celokupna količina upotrebljenog sorbenta (osušenog čvrstog ostatka nakon procesa sorpcije) tretirana je sa 50 cm^3 rastvora NaOH ($0,1 \text{ M}$), tokom 60 minuta, uz konstantno mešanje (150 o min^{-1}) na magnetnoj mešalici. Nakon centrifugiranja ove suspenzije (6000 o min^{-1} , 5 min), čvrsta faza je ispirana dejonizovanom vodom i podvrgnuta procesu regeneracije. Iz dobijenog rastvora određivan je sadržaj desorbovanih fosfatnih anjona (izražen kao P) pomoću ICP-OES metode.

Stepen desorpcije fosfata (u %) određivan je iz odnosa $(Q_D / Q_S) \times 100$ (Riahi i sar., 2009), gde je Q_D kapacitet desorpcije anjona (mg P g^{-1}) a Q_S kapacitet sorpcije anjona (mg P g^{-1}). Sorbent je regenerisan u kiselom vodenom rastvoru ($0,1\text{M HCl}$, $\text{pH } 2$) tokom 60 min, ispiran do neutralne reakcije na hloride dejonizovanom vodom i ponovo korišćen u sledećem ciklusu sorpcije.

3.4 METODE KARAKTERIZACIJE SORBENTA

Karakterizacija polazne ligno-celulozne biomase vršena je tipičnim fizičko-hemijskim metodama, prema standardnim AOAC (Association of Official Analytical Chemists) procedurama (AOAC, 2016). Fizičko-hemijska analiza je obuhvatala utvrđivanje neposrednih (vlaga, isparljive materije, pepeo), strukturnih (celuloza, hemiceluloza, lignin, proteini) i fizičkih osobina (gustina i nasipna težina), u skladu sa AOAC postupcima. Ostale metode karakterizacije sorbenta su sprovedene po sledećim procedurama.

3.4.1 Elementna (CHNS/O) analiza

Elementna (CHNS/O) analiza korišćenog prekursora sinteze i rezultujućeg sorbenta vršena je radi procene dodatih funkcionalnih grupa u sorbentu i utvrđivanja reakcione efikasnosti. Analiza uzoraka je izvođena pomoću uređaja Elemental Analyzer (Vario EL III CHNS/O sisteme, GmbH). Postupak je sproveden u skladu sa uputstvom proizvođača, tako što je tačno odmerena količina potpuno suvog uzorka ($\pm 0,01$ mg) spaljivana na visokoj temperaturi ($1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) u struji kiseonika, pri čemu se ugljenik konvertuje u CO_2 , vodonik u vodenu paru, sumpor u SO_2 , a organski azot redukuje do gasovitog N_2 . Elementnom analizom je direktno određen procentualni sadržaj hemijskih elemenata ugljenika, vodonika, azota i sumpora u strukturi uzorka, dok je sadržaj kiseonika dobijen oduzimanjem zbira ovih vrednosti od 100%.

3.4.2 Određivanje tačke nultog naelektrisanja

Tačka nultog naelektrisanja (point of zero charge – PZC), kao karakteristika stanja površine materijala, predstavlja pH vrednost pri kojoj je suma negativnog naelektrisanja jednaka sumi pozitivnog naelektrisanja površine. Za određivanje ove veličine primenjena je modifikovana drift metoda (Yang i sar., 2004), koja podrazumeva promenu pH vrednosti rastvora odgovarajućeg elektrolita pod uticajem sorbenta. Kao osnovni elektrolit korišćen je 0,1M rastvor NaNO_3 .

Za potrebe analize, u polietilenskim bočicama sa zatvaračem pripremljena je serija rastvora ovog elektrolita različite početne pH_p vrednosti (pH u opsegu $3,0 - 11,0 \pm 0,1$), koja je podešavana razblaženim rastvorima HNO_3 ili NaOH (0,01/0,1M), uz kontrolu pH-metrom

(SensIon3, Hach, USA). U svaki rastvor elektrolita (50 cm^3) je dodato po 0,2 g sorbenta. Suspenzije su uravnotežavane tokom 24 h na sobnoj temperaturi, uz povremeno mućkanje. Za svaki uzorak je izmerena ravnotežna pH vrednost i zabeležena kao finalna pH_f vrednost. Na osnovu registrovanih promena pH vrednosti uzoraka konstruisan je dijagram $\text{pH}_f = f(\text{pH}_p)$. Tačku nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) predstavlja pH koji se nije promenio nakon 24 h.

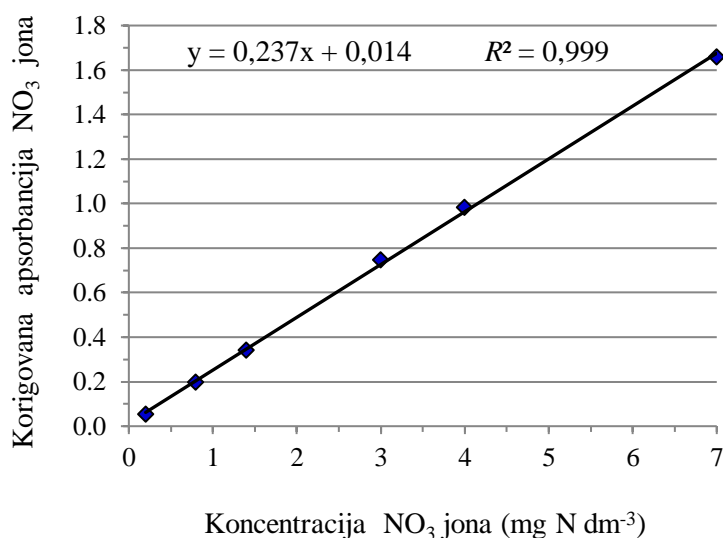
3.4.3 Određivanje koncentracije fosfata ICP-OES metodom

Koncentracija fosfata (izražena kao P) u polaznim rastvorima, kao i preostala koncentracija u rastvorima nakon sorpcionog procesa (tj. filtratima), određivana je pomoću ICP-OES metode (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry), na uređaju ARCOS FHE12 (Spectro, Germany). Prema uputstvu proizvođača, za analizu fosfora su primenjeni sledeći radni uslovi: snaga plazme 1500 W, aksijalni protok gasa $0,80 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, protok rashladne tečnosti $13 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, protok raspršivača (ukrštenog tipa) $0,95 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, brzina pumpe 30, vreme stabilizacije 0 s, broj proba za svako merenje 3. Noseći gas je argon 5,0 (99,999% čistoće). Priprema radnih rastvora za izradu kalibracionog dijagrama u opsegu očekivanih koncentracija vršena je razblaživanjem osnovnog standardnog rastvora fosfora koncentracije 1000 ppm (Reagecon, Ireland). Kvantitativna analiza fosfora u ispitivanim uzorcima je vršena pri sledećim kalibracionim parametrima: talasna dužina detekcije 214,914 nm, opseg linearnosti $3,5 \times 10^{-3}$ do $240,00 \text{ mg dm}^{-3}$, korelacioni R^2 koeficijent 0,9999, limit detekcije $3,5 \mu\text{g dm}^{-3}$.

3.4.4 Određivanje koncentracije nitrata UV-VIS metodom

Koncentracija nitrata (izražena kao N-NO_3) u polaznim rastvorima, kao i preostala koncentracija u rastvorima nakon sorpcionog procesa (tj. filtratima), određivana je pomoću UV-VIS spektrofotometra (Cary-100 Conc., Varian), sa kvarcnim kivetama ($1 \times 1 \text{ cm}$), po standardnoj 4500- NO_3 metodi, postupak B (APHA, 2000). Ova metoda omogućava brzo određivanje nitrata merenjem apsorbcije na 220 nm, a pogodna je za skrining nezagađene vode, tj. sa niskim sadržajem nepoželjnih organskih materija. Imajući u vidu da neke rastvorne organske supstance (npr. tenzidi) pokazuju apsorbciju na 220 i 275 nm i da tako mogu uticati na vrednost apsorbcije nitrata (koji ne apsorbuju na 275 nm), merenja su izvođena na dve talasne dužine (220 i 275 nm) radi korigovanja vrednosti sadržaja nitrata.

Kalibraciona kriva za nitrate sledi Berov zakon do maksimalno 10 mg N dm^{-3} (Narayana i sar., 2009). Iz tog razloga, priprema radnih rastvora nitrata za izradu kalibracionog dijagrama (R^2 0,999), vršena je u opsegu koncentracija $0 - 7 \text{ mg N dm}^{-3}$, razblaživanjem standardnog rastvora ($100 \text{ } \mu\text{g N cm}^{-3}$). Kalibracioni dijagram za direktno očitavanje koncentracije nitrata u analiziranim uzorcima prikazan je na Slici 14. Korigovana apsorbancija je izračunavana oduzimanjem dvostruke apsorbancije na 275 nm od apsorbancije na 220 nm . Metoda nije primenljiva ukoliko su korekcione vrednosti veće od 10% od očitavanja na 220 nm , što ovde nije bio slučaj. Svi analizirani uzorci, uključujući i standardne rastvore, pre analize zakišeljivani su sa 1 M HCl (1 cm^3) radi sprečavanja smetnji od strane hidroksida ili karbonata. Hloridi nemaju uticaj na određivanje nitrata, ali mogu konvertovati eventualno prisutne nitrite do nitrata, što dovodi do povećanja zbirnog rezultata.



Slika 14. Kalibracioni dijagram za direktno određivanje koncentracije nitrata (izražene kao N-NO_3) u analiziranim uzorcima

3.4.5 Spektroskopska FTIR analiza

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) je zahvalna metoda za kvalitativnu analizu funkcionalnih grupa i strukturnu karakterizaciju materijala (Nikolić i sar. 2107a). FTIR spektri uzoraka polazne LVK biomase, alkalno modifikovane LVAT biomase, kao i sintetisanih sorbenata pre i posle sorpcionog procesa, dobijeni su pomoću FTIR spektroskopa (BOMEM MB-100, Hartmann & Braun, Canada). FTIR spektri su snimani u opsegu $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, pri rezoluciji 2 cm^{-1} , sa 16 skeniranja u cilju eliminisanja

šumova. Uzorci za analizu su pripremani KBr tehnikom. Nakon sušenja na 80 °C tokom 6 h, uzorci su usitnjeni u ahatnom avanu, prosejani kroz standardno sito sa otvorima 20 µm (Endecotts, Engleska) i homogenizovani sa KBr (1 mg uzorka i 150 mg KBr), koji je korišćen kao referentni uzorak. Transparentne pastile (prečnika 13 mm) su dobijene presovanjem pod pritiskom od 200 MPa. Dobijeni FTIR spektri su analizirani pomoću originalnog Win-Bomem Easy softvera (Hartmann & Braun, Canada).

3.4.6 Morfološka SEM-EDS analiza

U cilju praćenja morfoloških promena tokom modifikacije biomase i analize površinske strukture sorbenata tokom sorpcionih procesa korišćena je skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) u kombinaciji sa energetski-disperzivnom spektroskopijom (EDS). Snimanje uzoraka je vršeno na elektronskom mikroskopu (SEM, Jeol JSM-6610LV, Japan), kuplovanim sa energetsko-disperzivnim spektrometrom (EDS detektor, X-Max LAASD, Oxford, UK). EDS detektor je povezan sa INCAEnergy 350 Microanalysis System (Oxford Instruments, UK), što je od značaja za elementnu analizu površine ispitivanog materijala. Pored EDS detektora, mikroskop je opremljen detektorom za sekundarne (SE) i povratno-rasute elektrone (BSE), kao i detektorom za katodo-luminescenciju (CL), čime je omogućena detekcija elemenata $z > 5$, sa granicom detekcije ~ 0,1 mas.% i rezolucijom od 126 eV. Kao izvor elektrona (katode napona 0,3 - 30 kV) koristi volframsko (W) vlakno ili kristal LaB₆. Može da radi u uslovima niskog (10-270 Pa) i visokog vakuuma. Komora za uzorke je opremljena sistemom za pomeranje uzorka duž 5-osa (X, Y, Z, T-nagib, R-rotacija). SEM mikroskop postiže vrlo visoku rezoluciju (reda veličine 1 nm), uz uvećanja od 5 do 300000x.

Pre SEM-EDS analize svi uzorci su sušeni 6 h na 80 °C, a zatim nanošeni na bakarni nosač (prečnika 10 mm) pomoću dvostrano lepljive bakarne trake (provodni materijal). Uzorci su naparavani tankim (15-25 nm) elektroprovodnim slojem hroma, pri jačini struje od 30 mA, na rastojanju od 50 mm tokom 3 min, pomoću naparivača (Leica SCD005, Leica Microsystems, Germany). Primenjeni radni napon akceleracije elektrona od 20 keV obezbeđivao je snop primarnih elektrona prečnika 10 nm, na radnom rastojanju od 10 mm. Elektronski snopovi su fokusirani prema površini uzorka elektromagnetnim sočivima i pomerani su od tačke do tačke. Stepenn uvećanja je diktirao prečnik tačaka u opsegu 25 do 40 nm. Za analizu su korišćene dve brzine snimanja: brzina 3 i super-fina brzina 4. Ispitivani uzorci su snimani pri različitim uvećanjima, koja su navedena na samim mikrografima.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Glavni cilj istraživanja ove doktorske disertacije bio je razvoj originalnog katjonskog sorbenta na bazi ligno-celuloznog biljnog materijala, sa svojstvom efikasne sorpcije anjona iz vodenih rastvora, pre svega fosfata i nitrata. U tom smislu, kao prekursor za sintezu novog sorbenta ispitivana je biomasa kore *L. vulgaris* koja do sada nije korišćena u ove svrhe, a predstavlja potencijalno dragoceni agro-otpad.

U cilju pripreme odgovarajućeg prekursora ligno-celulozna biomasa je dvojako tretirana. U jednom slučaju, biomasa je najpre podvrgnuta predtretmanu u slabo alkalnim uslovima (zeleni 1% karbonatni rastvor), radi delimične delignifikacije i ekstrakcije depolimerizovane hemiceluloze. Na ovaj način se postiže veća poroznost materijala i aktiviranje dostupnijih celuloznih mikrofibrila, što je od značaja za efikasniju sintezu sorbenta većeg afiniteta i sorpcionog kapaciteta za anjonske vrste. U drugom slučaju, biomasa je aktivirana kraćim tretmanom na povišenoj temperaturi, u jako alkalnim uslovima (5M NaOH). Aktiviranje podrazumeva prevođenje raspoloživih –OH funkcionalnih grupa do –ONa forme (alkali-celuloze), uz održanje polazne konstitucije biomase. Aktivirani prekursor je pogodniji za uspešnije izvođenje reakcije eterifikacije organskim halogenidom (epihlorhidrinom), a potom katjonizovanja odgovarajućim N-reagensima (tercijarni TMA ili kvaternerni CHMAC).

Sa ciljem utvrđivanja uticaja prirode sorbenta na efikasnost sorpcije ispitivanih anjona, pre svega hidrofobnosti površinskih reaktivnih grupa i sternih faktora, u ovom istraživanju je analiziran ishod sinteze primenom dva reagensa istog kvaternernog amonijum tipa, a različite dužine ugljovodoničnog (hidrofobnog) lanca. U tom smislu, sinteza katjonskog sorbenta je vršena na dva načina: hemijskom amonolizom eterifikovane celuloze pomoću CHMAC i kalemljenjem katjonskog tenzida CTAC na ligno-celulozni skelet. Modifikacija biomase znatno utiče na povećanje pozitivnog površinskog naelektrisanja, što je preduslov efikasnog uklanjanja negativnih anjonskih vrsta iz rastvora. U svim slučajevima, vršena je optimizacija reakcionih uslova, kao što su: koncentracija reagenasa, molarni odnosi biomasa/reagens, temperatura, pH sredine i kontaktno vreme.

Različite hemijske modifikacije prekursora pružaju naučni doprinos boljem razumevanju samog mehanizma procesa sorpcije anjona na površini sorbenta. Praktični doprinos je u poboljšanju sorpcionih karakteristika proizvoda, sa aspekta njihove dalje primene u procesu prečišćavanja anjonima kontaminirane vode, kao i alternative konvencionalnim tehnikama prevencije eutrofikacije.

4.1 KARAKTERIZACIJA PREKURSORA ZA SINTEZU SORBENTA

Složena trodimenzionalno umrežena struktura ligno-celuloznog materijala, gde je lignin isprepleten molekulima celuloze i hemiceluloze (Slika 5), omogućuje da LVK biomasa poseduje izrazitu tvrdoću i hemijsku stabilnost (Brandt i sar., 2013). Ova svojstva biomase ne pogoduju procesu dalje modifikacije u cilju razvoja novih ili unapređenja postojećih katjonskih sorbenata. U tom smislu, poželjna je destrukcija biomase i delimična delignifikacija postupkom predtretmana, pre procesa ciljane sinteze adekvatnog sorbenta. Imajući u vidu da efikasnost primenjenog postupka predtretmana često zavisi od same prirode polaznog materijala, najpre je izvršena fizičko-hemijska karakterizacija ligno-celulozne LVK biomase. Rezultati ove analize su ukazali na izbor adekvatne metode modifikacije biomase (sa ili bez hemijskog predtretmana), kao i na optimizaciju procesnih parametara sinteze sorbenta tipične morfologije, putem pogodne funkcionalizacije površine prekursora.

4.1.1 Analiza hemijskog sastava LVK biomase

Sirova LVK biomasa je podvrgnuta ispitivanju fizičko-hemijskih osobina u skladu sa standardnim AOAC procedurama (AOAC, 2016). Opšti opis ligno-celuloznog LVK materijala, u poređenju sa drugim poljoprivrednim nus-proizvodima koji su korišćeni za uklanjanje anjona iz rastvora, dat je u Tabeli 6.

Tabela 6. Fizičko-hemijska svojstva sirove ligno-celulozne LVK biomase i drugih agro-otpadnih biomasa (Wartelle i Marshall, 2006)

Parametar	LVK biomasa	Ljuska oraha	Ljuska kikirikija	Ljuska badema	Ljuska pirinča	Klip kukuruza
Celuloza (%)	39,58	33,2	45,3	40,5	34,8	38,4
Hemiceluloza (%)	18,22	9,6	8,1	19,7	6,0	40,7
Lignin (%)	41,90	48,3	32,8	27,2	17,2	9,1
Proteini (%)	< 0,1	1,4	4,9	1,9	3,2	1,8
Pepeo (%)	0,28	3,5	2,3	2,9	21,9	1,3
Gustina (g cm ⁻³)	0,46	0,64	0,43	0,22	0,27	0,23
Vlaga (%)	3,80	<i>nije dostupno</i>				
Nasipna težina (g dm ⁻³)	103,0					

Najzastupljenija komponenta u sirovoj LVK biomasi je lignin ($41,90 \pm 0,51\%$). Veliki sadržaj holoceluloze ($57,80 \pm 0,63\%$) u sirovom materijalu ukazuje na znatnu zastupljenost OH grupa, kao aktivnih centara za reakcije epoksidovanja tokom sinteze sorbenta. Holocelulozu čine celuloza ($39,58 \pm 0,42\%$) i hemiceluloza ($18,22 \pm 0,14\%$). Sadržaj proteina je ekstremno nizak ($< 0,1\%$), dok isparljive materije nisu detektovane s obzirom na to da je kora ploda *L. vulgaris* već prirodno osušena, što je jedna od prednosti primene ovog materijala. Takođe, ovaj biljni materijal karakteriše nizak sadržaj pepela ($0,28 \pm 0,04\%$), koji se uglavnom sastoji od bio-akumuliranih metala tokom rasta biljke, kao što su Zn (11,5 ppm), Cu (5,5 ppm), Mn (1,1 ppm) i drugi (Mitic-Stojanović i sar., 2011). Biomasu karakteriše sadržaj vlage od $3,80 \pm 0,14\%$, gustina od $0,46 \pm 0,07 \text{ g cm}^{-3}$ i nasipna težina od $103,03 \pm 0,87 \text{ kg m}^{-3}$. Ovi podaci su u skladu sa karakteristikama drugih biljnih materijala iz roda *Lagenaria* (Singh i sar, 2010; Mitic-Stojanović i sar., 2011).

Komparativna analiza hemijskog sastava različitih poljoprivrednih nus-proizvoda (Tabela 6) pokazuje da je LVK biomasa po svojoj prirodi vrlo slična ljuskama badema, oraha i kikirikija, uzimajući u obzir sadržaj lignina i holoceluloze. Međutim, treba imati u vidu da isti biljni materijal, ali različitog porekla (staništa), može imati veoma različit sastav, što će sigurno uticati na njegovu modifikaciju, različit prinos i efikasnost katjonskog proizvoda (Hena i sar., 2015).

4.1.2 Efekat alkalnog predtretmana biomase

Primena odgovarajuće tehnike predtretmana LVK biomase za delimičnu destrukciju lignina, uz zahtev očuvanja strukturnih i nestabilnih polisaharida (celuloze i hemiceluloze) bitnih za kasniji proces sinteze sorbenta, bila je jedna od osnovnih izazova na ovom polju istraživanja. Imajući u vidu literaturne činjenice (Laszlo, 1996) i cilj predtretmana, kao i utvrđen hemijski sastav LVK biomase, od brojnih metoda korišćenih u praksi činilo se da će u ovom konkretnom slučaju alkalni predtretman biti najpogodniji. S obzirom da jako alkalni reagensi mogu dovesti do značajnog gubitka važnih polisaharida, odabrane su zelene tečnosti kao slabo alkalni reagensi, koji dovode do blage degradacije ligno-celulozne biomase, uz povećanu delignifikacionu selektivnost (Kaur i sar., 2016).

Iz razloga očuvanja važnih strukturnih konstituenata LVK biomase, kao i zbog ekološkog značaja, za postupak predtretmana odabran je Na_2CO_3 kao optimalan reagens. Svrha ovog istraživanja bila je utvrđivanje uticaja zelenog postupka predtretmana (1% rastvor

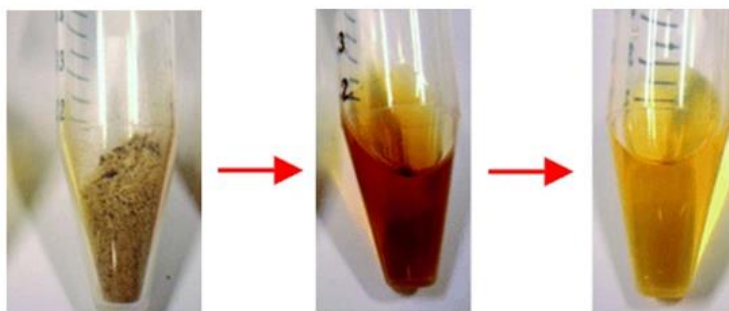
Na₂CO₃) na hemijski sastav i strukturne promene ligno-celulozne LVK biomase, pri normalnim reakcionim uslovima (sobna temperatura i atmosferski pritisak). Uporedni rezultati fizičko-hemijske analize sirove LVK i alkalno tretirane kore *L. vulgaris* (LVAT) prikazani su u Tabeli 7. Sve vrednosti su izražene u procentima (na osnovu mase suve supstance) i predstavljaju srednje vrednosti tri ponovljena merenja.

Tabela 7. Fizičko-hemijska svojstva sirove i alkalno tretirane kore *L. vulgaris* (1% Na₂CO₃ i 1% NaCl, 2 h, 150 o min⁻¹)

Parametar	Sirova LVK	Gubitak	LVAT	Ispirana LVAT
Masa	5,00 ± 0,01 g	- 15,2%	4,24 ± 0,01 g	4,22 ± 0,02 g
Celuloza	39,58 ± 0,42 %	0%	47,01 ± 0,33%	47,12 ± 0,26%
Hemiceluloza	18,22 ± 0,14 %	-71,4%	6,14 ± 0,08%	6,01 ± 0,13%
Lignin	41,90 ± 0,51 %	- 5,2%	46,84 ± 0,27%	46,87 ± 0,34%
Boja rastvora	bezbojna	braon-crvena	tamno-žuta	bezbojna
pH rastvora	6,7 (filtrat)	10,1 (filtrat)	8,6 (filtrat)	6,8 (filtrat)

Fizičko-hemijska svojstva. Kao što su pokazali rezultati fizičko-hemijske analize uzoraka pre i nakon predtretmana pri normalnim uslovima (Tabela 7), efikasnost postupka je potvrđena pojavom gubitka mase uzorka, promenama boje rastvora i pH vrednosti filtrata. Promena mase sirove LVK tokom alkalnog predtretmana od 5,0 g do 4,24 g (15,2%) ukazala je na promenu hemijskog sastava. Tako je u tretiranom LVAT proizvodu registrovano znatno smanjenje sadržaja hemiceluloze (od 71,4%) i delimično lignina (od 5,2%), što je direktno uticalo na obogaćivanje biomase celulozom. Nakon ispiranja alkalno tretiranog uzorka dejonizovanom vodom uočeno je povećanje sadržaja celuloze od početnih 39,6% do konačnih 47,12%. Ovi rezultati su u saglasnosti sa literaturnim podacima, gde je samo auto-hidrolizom biomase pirinčane slame (bez alkalija) na 120 °C postignuto uklanjanje ukupnog lignina od 7,1%, dok je predtretmanom blagim alkalnim rastvorom (4% Na₂CO₃) pri 120 °C uklonjeno 11,9% ukupnog lignin (Taniguchi i sar., 2005). U slučaju primene drastičnijih uslova predtretmana Na₂CO₃ (npr. pri povišenoj temperaturi do 150 °C i koncentraciji alkalija do 20%) može se postići i veći udeo uklonjenih polisaharida (> 30%) iz biomase (Xu i sar., 2013; Kaur i sar., 2016).

Osim toga, karakteristično je da tokom alkalnog predtretmana sirove LVK biomase dolazi do intenzivnog obojenja rastvora (iz bezbojne u braon-crvenu boju), a da tokom višestrukog ispiranja tretirane LVAT biomase dejonizovanom vodom boja filtrata prelazi iz tamno-žute u bezbojni filtrat (Slika 15). Karakteristična braon-crvena boja reakcionog rastvora tokom alkalnog predtretmana biomase verovatno potiče od oslobođenih pigmenata i nastalih degradacionih proizvoda iz zida biljne ćelije (organskih smolnih jedinjenja, pektina, oksidovanih fenola i nekih organskih kiselina). Tokom predtretmana biomase, zahvaljujući hemijskim reakcijama u vodenoj sredini, dolazi do oslobađanja pektina (heterosaharida) iz ćelijskog zida (Cosgrove, 2005), pri čemu se može odvojiti samo onaj deo pektinske mreže gde je došlo do prethodnog raskidanja glukozidne veze. Usled depolimerizacije pektina (polimera poligalakturonske kiseline) i hemiceluloze dolazi do oslobađanja sastavnih komponenti, kao što su cinaminska, glukuronska i galakturonska kiselina. Tom prilikom uklanjaju se i Ca(II) joni koji su održavali pektinsku strukturu stabilnijom (Cosgrove, 2005).



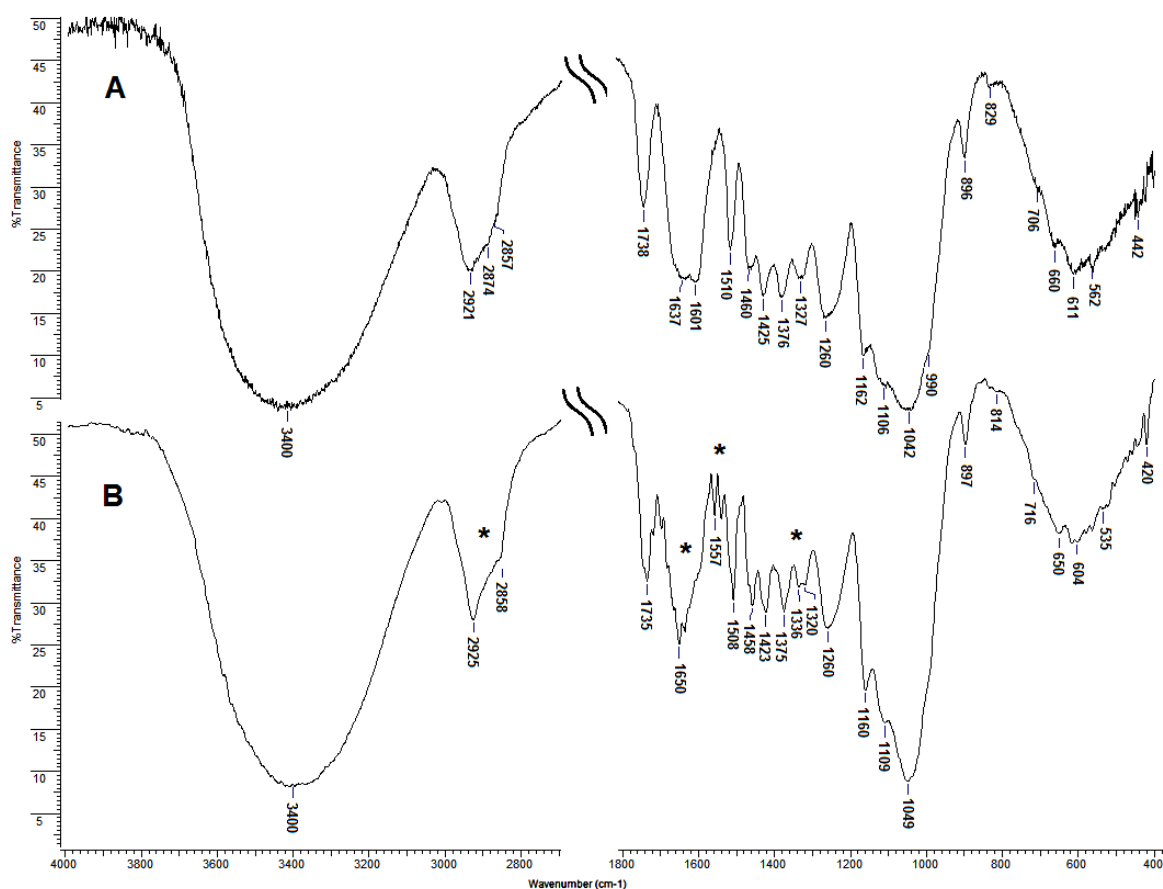
Slika 15. Izgled sirove LVK biomase, rastvora nakon alkalnog predtretmana (braon-crvene boje) i filtrata tokom ispiranja tretirane biomase (tamno-žute boje)

Važan indeks za procenu efikasnosti predtretmana predstavlja i promena pH vrednosti rastvora (Tabela 7). Visoka pH vrednost polaznog rastvora (od 10,1) tokom predtretmana biomase dovodi do raskidanja estarskih veza između lignina, hemiceluloze i celuloze, kao i sekundarnih reakcija polisaharida (uglavnom oslobođene hemiceluloze, koja je znatno osetljivija na hidrolizu). Takođe, supstituisane uronske i acetil grupe na hemicelulozi mogu biti hidrolizovane do forme uronske kiseline i sirćetne kiseline, što rezultira nastajanjem više kiselijih supstanci (Chang i Holtzaple, 2000). Upravo ove organske kiseline dovode do opadanja pH vrednosti od 10,1 do 8,6 tokom alkalnog predtretmana (Tabela 7). Radi uklanjanja nepoželjnih agenasa (neobnovljivih alkalnih soli) i oslobođenih oligosaharidnih ili monomernih konstituenata, biomasa je filtrirana i naknadno ispirana dejonizovanom vodom do obezbojenja tamno-žutog filtrata, pri čemu je registrovana pH vrednost od 6,8.

Rezultati fizičko-hemijskih ispitivanja su potvrdili da alkalni predtretman dovodi do delimičnog oslobađanja pojedinih konstituenata iz ligno-celulozne matrice i uklanjanja njihovih hidrolizovanih fragmenata iz sistema. Ipak, nakon primenjenog postupka predtretmana, utvrđeno je da se u tretiranoj LVAT biomasi zadržava oko 78% ukupnih polisaharida, koji su od značaja za dalju primenu dobijenog prekursora.

4.1.3 Spektroskopska analiza biomase

Uporedni FTIR spektri sirove LVK i alkalno tretirane LVAT biomase prikazani su na Slici 16. S obzirom na visoki stepen uzajamne korelacije karakterističnih funkcionalnih grupa i vibracija hemijskih veza, identifikovane promene apsorpcionih IR traka ligno-celulozne biomase tokom predtretmana bile su u uskoj vezi sa prirodom analiziranog materijala i primenjenim uslovima. Karakteristične vibracije hemijskih veza i asignacija IR traka odgovarajućih funkcionalnih grupa zastupljenih u LVK biomasi sumirane su u Tabeli 8.



Slika 16. FTIR spektri sirove LVK (A) i LVAT biomase (B)
(karakteristične promene spektralnog regiona su naglašene zvezdicom)

Tabela 8. Asignacija apsorpcionih IR traka ligno-celulozne biomase *L. vulgaris*
(karakteristične promene su naglašene zvezdicom)

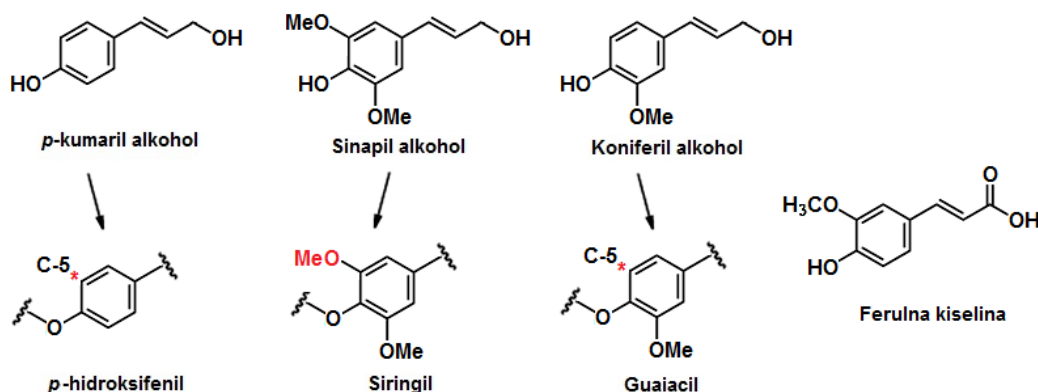
Položaj trake (cm ⁻¹)	Funkcionalna grupa	Vibracija	Asignacija polimera (Xu i sar., 2013)		
			celuloza	hemiceluloza	lignin
3400	O-H	valentna	●	Δ	■
2925	C-H	valentna	●	Δ	■
2874*	C-H	valentna			■
2858	C-H	valentna	●	Δ	■
1738*	C=O	valentna		Δ*	
1650*	C=O + C=C	valentna nekonjug.			■
1637	H-O-H	deformaciona	●		
1600*	C=C aromat.	valentna			■
1557	C=C aromat.	skeletna			■
1510	C=C aromat.	skeletna			■
1460	C-H	deformaciona	●	Δ	■
1425	O-H	deformaciona	●	Δ	■
1380	C-H alifat.	deformaciona	●	Δ	■
1335	C-H + O-H	deformaciona	●	Δ	■
1327*	prsten + C-O	deformaciona			■ (siringil)
1310	CH ₂	deformaciona	●	Δ	
1280	C-H	deformaciona	● (kristalna)		
1270	prsten + C-O	deformaciona			■ (guaiacil)
1215	C-C + C-OH	valentna primar.			■
1200	O-H	deformaciona	●	Δ	
1160	C-O-C	asim. valentna	●	Δ	
1109	C-OH	valentna sekund.	●	Δ	
1086	C-OH	deformaciona sek.	●	Δ	■
1049	C-O + C-C-O	valentna	●	Δ	■
990	C-O	valentna	●		
960	H-C=C-H	deformaciona			■
897	C-H	β-glukoz. C-O-CH	●	Δ	
830	C-H + C=C	deformaciona		Δ	■
< 830	C-H + O-H	deformacione	●	Δ	■

FTIR spektri oba analizirana uzorka (Slika 16) u oblasti 4000-2000 cm^{-1} su tipični za ligno-celuloznu biomasu i prisustvo vodoničnih veza. S obzirom na složenu prirodu biomase, u ovom regionu nisu uočene značajnije promene nakon alkalnog predtretmana. Široka traka u oblasti 3600-3000 cm^{-1} karakteristična je za valentne vibracije O-H grupa različitog tipa, kao i očekivane elektrostatičke interakcije (intra- i inter-vodonične veze) između konstituenata unutar strukture ćelijskog zida. Dominirajuće trake na 2925 cm^{-1} i 2858 cm^{-1} karakteristične su za C-H valentne vibracije alifatičnih $-\text{CH}_2$ i $-\text{CH}$ grupa glukopiranoznih monomera, koje su pretežno u korelaciji sa prisutnom holocelulozom u uzorku. Karakteristična traka C-H valentne vibracije na 2874 cm^{-1} u IR spektru sirove LVK biomase (Slika 16A) je u korelaciji sa prisutnim ligninom, tako da se preliminarno može koristiti za analizu ponašanja tokom alkalnog predtretmana. Smanjenje intenziteta ove trake kod LVAT uzorka (Slika 16B), koja se kasnije ne uočava usled preklapanja, ukazuje na moguću degradaciju i delimičan gubitak lignina iz uzorka tokom alkalnog predtretmana.

Traka na 1738 cm^{-1} potiče od zasićenih estarskih C=O veza i u korelaciji je sa prisutnom hemicelulozom u uzorku. Smanjenje intenziteta ove trake kod LVAT uzorka ukazuje da tokom alkalnog predtretmana dolazi do hidrolize glukozidnih C-O-C veza, depolimerizacije oslobođene hemiceluloze i njenog delimičnog uklanjanja iz biomase. U spektralnoj oblasti 1700-1560 cm^{-1} kod uzorka sirove LVK (Slika 16A) postoji složena IR traka, sa centroidima na oko 1640 cm^{-1} i 1600 cm^{-1} . Ova široka traka ukazuje na preklapanje O-H vibracija molekula vode (kristalohidrata celuloze), kao i prisutnih fenolnih i karboksilnih grupa sa skeletnim vibracijama ligninskih prstenova. Izgled trake u ovom regionu je drugačiji nakon alkalnog tretmana (Slika 16B). Izraženiji centroid je pomeren na 1650 cm^{-1} , dok se smanjuje intenzitet trake na 1600 cm^{-1} , karakterističan za ligninske konjugovane prstenove.

Traka na 1510 cm^{-1} potiče od skeletne vibracije aromatičnog prstena lignina i približno je istog intenziteta kod oba analizirana uzorka. Međutim, pojavljuje se dublet na oko 1557 cm^{-1} od različitih tipova aromatične C=C skeletne vibracije lignina, što ukazuje na prisustvo fragmenata lignina različite prirode u analiziranim uzorcima (Xu i sar., 2013). Naime, pojedini lignina, koje su inkorporirane u polimer, mogu se identifikovati po karakterističnoj strukturi aromatičnih prstenova, od kojih su najznačajnije: guaiacil (najzastupljeniji kod mekog drveta), siringil (kod tvrdog drveta) i *p*-hidroksifenil (u manjim količinama kod trava) (Slika 17). U sastav molekula ulaze metoksil, acetil i formil grupe. Ova razlika u sastavu ima veliki uticaj na delignifikaciju, kao i na destrukciju biomase. Tipično je da se guaiacil jedinice češće umrežavaju na C-5 položaju aromatičnog prstena, tako da ove

unakrsne C-C veze (formirane tokom lignifikacije) otežavaju delignifikaciju biomase, s obzirom da se ne mogu hidrolizovati ni kiselinom ni bazom. Nasuprot tome, kod siringil jedinica je ova C-5 pozicija supstituisana, pa ne učestvuje u reakcijama dalje supstitucije.



Slika 17. Monolignoli i njihove C-3 i C-5 supstituisane podjedinice (Brandt i sar., 2013)

Intenzivna traka u FTIR spektru tretiranog LVAT uzorka (Slika 16B) na oko 1650 cm^{-1} predstavlja C=C valentne vibracije u monomernom bočnom lancu unutar ligninskog polimera, dok traka slabog intenziteta na 1327 cm^{-1} predstavlja vibracije kondenzovanog siringil G-prstena, tj. koniferil alkohola supstituisanog u poziciji C-5 (Slika 17). Spektralna analiza potvrđuje povećanje količine C=C grupa bočnih lanaca (pomeranje trake na 1650 cm^{-1} , uz povećanje intenziteta), uz istovremeno smanjenje količine kondenzovanih struktura (opadanje intenziteta trake na oko 1600 cm^{-1} i udvajanje trake na oko 1327 cm^{-1}), koje su karakteristične za polimere nastale mešanjem koniferil alkohola sa ferulnom kiselinom (hidroksicinaminska kiselina).

Da je u ispitivanom LVAT uzorku (nakon predtretmana) prisutan i ligninski polimer od čistog koniferil alkohola ukazuje udvajanje IR trake (1327 cm^{-1}) na dva pika: 1336 i 1320 cm^{-1} , što je manje izraženo kod sirove LVK. Mali porast intenziteta trake na 1260 cm^{-1} u FTIR spektru LVAT uzorka može se objasniti porastom broja C-O veza, usled prisustva ferulne kiseline u ligninskom polimeru. Različiti odnosi aktivnih traka na oko 1423 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} i prevoja na 956 cm^{-1} kod tretiranog LVAT uzorka, u poređenju sa složenom trakom na oko 1630 cm^{-1} kod LVK biomase, ukazuju da se ovi ligninski polimeri razlikuju po sadržaju ferulne kiseline i imaju međusobno jasne strukturne razlike. Ove činjenice, takođe, potvrđuju efekat alkalnog predtretmana na strukturne promene ligninskog konstituenta polazne biomase.

Pored toga, kod LVAT uzorka (Slika 16B), uočljivo je udvajanje trake na oko 1460 cm^{-1} , koja potiče od C-H deformacionih vibracija (u ravni) prisutnih konstituenata biomase. Ova činjenica ukazuje na efekat alkalnog predtretmana u pogledu raskidanja inter- i intramolekulskih vodoničnih veza u matriksu, a time i na bolje odvajanje konstituenata biomase i njihovo jasnije uočavanje u IR spektru. IR trake na 1375 cm^{-1} (C-H vibracije) i 1327 cm^{-1} (C-O vibracije) mogu biti u korelaciji sa prisustvom ksiloglukana (hemicelulozni polisaharid). IR trake na 1423 cm^{-1} (deformacione O-H vibracije) i 1260 cm^{-1} (vibracije estarske grupe celuloze) su u korelaciji sa kristaliničnom strukturom celuloze (Silverstein i sar., 2005). Evidentno male promene intenziteta ovih IR traka ukazuju na delimični prelaz kristalne do amorfne forme celuloze u tretiranom LVAT uzorku, što pogoduje efikasnijoj sintezi sorbenta na bazi ovakvog prekursora. Široka IR traka u oblasti $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ pokazuje znatno preklapanje C-OH i C-C-O vibracija kod sirove LVK (sa prevojem na 990 cm^{-1}). Njena finija struktura uočava se u IR spektru LVAT uzorka, pri čemu je maksimum pomeren sa 1040 cm^{-1} na 1050 cm^{-1} . U FTIR spektru sirove LVK (Slika 16A) postoji traka na 830 cm^{-1} karakteristična za anomerne α -glukozidne veze hemiceluloze. Kod tretiranog LVAT uzorka, intenzitet ove trake je znatno smanjen usled destrukcije hemiceluloze, tako da dolazi do izražaja traka na 815 cm^{-1} koja potiče od deformacionih C=C vibracija ligninskih fragmenata. Trake na 896 cm^{-1} i 990 cm^{-1} od deformacionih C-H vibracija, karakterističnih za anomerne β -glukozidne (C-O-CH) veze celuloze, ostaju nepromenjene tokom predtretmana, što ukazuje na strukturnu stabilnost celuloznog lanca pri primenjenim reakcionim uslovima.

Na osnovu FTIR spektralne analize ispitivanih uzoraka može se zaključiti da alkalni predtretman ligno-celulozne biomase pomoću karbonatnog rastvora, pri blagim uslovima, dovodi do destrukcije ligninskog matriksa (hidroliza estarskih veza molekula poput ferulne i sirćetne kiseline), do narušavanja međusobne interakcije ligno-celuloznih komponenata (raskidanje inter- i intra-vodoničnih veza) i oslobađanja molekula hemiceluloze (usled hidrolize estarskih veza između hemiceluloznog ksilana i celuloze). Sledi degradacija i rastvaranje osetljive hemiceluloze (usled nižeg stepena polimerizacije, razgranate strukture i amorfne prirode). Uklanjanje hemiceluloznog ksilana je znatno veće od glukana kristalinične celuloze. Od posebnog značaja je rastvaranje i uklanjanje pepela i mineralnih materija, kao i nastalih nus-proizvoda (fenolnog i kiselinskog tipa), koji bi imali negativni efekat na kasniju modifikaciju biomase do ciljanog sorbenta. Ove konstatacije su u skladu sa diskusijom drugih autora, u slučaju alkalnog predtretmana ligno-celuloznih biomasa slične konstitucije (Sun i sar., 2000; Yang i sar., 2012; Brandt i sar., 2013; Xu i sar., 2013; Kaur i sar., 2016).

4.2 POREĐENJE SINTETISANIH KATJONSKIH SORBENATA

Karakterizacija sorbenata dobijenih različitim postupcima sinteze vršena je u cilju potvrde uvođenja kvaternernih katjonskih grupa u strukturu LVK biomase, odnosno LVAT prekursora. Uopredno, efikasnost sintetisanih katjonskih sorbenata procenjivana je pomoću sorpcionog kapaciteta za ispitivane anjonske vrste.

4.2.1 Elementna analiza i reakciona efikasnost

Elementna analiza (CHNS/O) je primenjena za procenu dodatih funkcionalnih grupa u sintetisanim sorbentima tokom procesa modifikacije biomase. Promene u sadržaju i vrsti elemenata polazne biomase i dobijenih sorbenata, u poređenju sa rezultatima nekih katjonizovanih poljoprivrednih nus-proizvoda (testiranih za uklanjanje fosfata) prikazane su u Tabeli 9. Prisustvo sumpora nije identifikovano u ispitivanim uzorcima. U funkciji sadržaja azota (N) određeni su i drugi karakteristični parametri, kao što su: efikasnost reakcije (RE), stepen supstitucije (DS), količina dodatih katjonskih grupa (N_{dd}) i prinos proizvoda (P_{pr}):

$$N_{dd} \text{ (mmol N g}^{-1}\text{)} = (N_{sorb} - N_{biomas}) \cdot 0,714 \quad (15)$$

$$DS = 162 \cdot N_{sorb} / (14 \cdot 100 - M \cdot N_{sorb}) \quad (16)$$

$$RE \text{ (\%)} = (N_{dd} / Q) \cdot 100 \quad (17)$$

$$P_{pr} \text{ (\%)} = (m_{sorb} / m_{biomas}) \cdot 100 \quad (18)$$

gde su: N_{sorb} i N_{biomas} - sadržaji azota (%) u sorbentu i biomasi procenjeni iz elementne analize; 0,714 - faktor konverzije (%N u mmol N g⁻¹); Q - količina (mmol) katjonskog reagensa (npr. TMA ili CHMAC) dodatog u reakcionu smešu po gramu biomase; M - molekulska masa katjonskog reagensa (g mol⁻¹); m_{sorb} i m_{biomas} - mase (g) suvih uzoraka sorbenta i biomase; 162 - molekulska masa anhidrovane glukozne jedinice; 14 - atomska masa azota.

Na osnovu dobijenih rezultata elementne analize (Tabela 9) utvrđeno je da su vrednosti CHO sadržaja u LVK biomasi (H/C odnos 0,13) veoma slični rezultatima drugih istraživanja (42-59% C, 3-7% H i 32-50% O) (Wartelle i Marshall, 2006; Mitić-Stojanović i

sar., 2011). Sadržaj ovih elemenata u LVK biomasi nije se značajno promenio nakon postupka alkalnog predtretmana. Značajne promene u sadržaju azota uočene su kod svih uzoraka sintetisanih sorbenata, što potvrđuje efikasnost reakcije katjonizovanja prekursora.

Tabela 9. Elementna analiza i reakciona efikasnost sintetisanih sorbenata, katjonskih biomasa i komercijalnih jonoizmenjivačkih smola

Uzorak	Elementi (%)				N _{dd} (mmol N g ⁻¹)	RE (%)	DS	Prinos (%)
	C	H	O	N				
LVK biomasa	45,46	5,98	48,55	0,01	-	-	-	-
LVAT biomasa	45,51	5,84	48,65	0,01	-	-	-	84,4
LVK-TMA	46,81	6,53	45,08	1,58	1,12	4,39	0,20	91,3
LVAT-TMA	47,67	6,34	44,25	1,74	1,24	4,86	0,22	94,6
LVAT-CHMAC	47,22	6,12	44,71	1,95	1,39	6,95	0,31	98,8
LVAT-CTAC1	52,33	6,67	40,20	0,79	0,56	97,39	0,11	97,4
LVAT-CTAC2	60,09	6,95	31,52	1,43	1,01	78,91	0,25	97,9
* ljuska oraha	-			0,76	0,34	1,70	-	93,4
* ljuska kikirikija				1,25	0,65	3,27		98,1
* ljuska badema				2,22	1,43	4,10		95,5
* ljuska pirinča				2,40	1,45	7,26		88,2
* zrno kukuruza				2,78	1,38	6,90		70,8
* ljuska soje				2,61	0,72	3,61		65,0
* QA52 smola				-	1,07	-		-
* (Wartelle i Marshall, 2006); QA52 – kvaternerna amonijum celuloza - anjonizmenjivačka smola (Whatman Int.Ltd, England).								

Sorbenti na bazi N-reagenasa. Sinteza sorbenta po TMA metodi pokazuje da predtretman ima značajan doprinos uvođenju katjonskih N-grupa u strukturu biomase. Tako, posle ECH-TMA modifikacije sirove LVK biomase, primećeno je povećanje sadržaja N od 1,74% u finalnom proizvodu. Pomoću jednačine (15) izračunato je da je na površini biomase vezano 17,36 mg N g⁻¹ u obliku katjonske -N⁺R₃ grupe, što ukazuje na teorijsku vrednost jonoizmenjivačkog kapaciteta LVAT-TMA sorbenta od 1,24 mEq g⁻¹. Slična zapažanja su uočena i u slučaju sinteze LVAT-CHMAC sorbenta, s tim što kvaternerni amonijum CHMAC reagens doprinosi većem jonoizmenjivačkom kapacitetu sorbenta od 1,39 mEq g⁻¹. Ovaj

rezultat sugerirše da je postupak sa CHMAC reagensom značajno efikasniji u poređenju sa TMA metodom za sintezu katjonskog sorbenta (Nikolić i sar. 2015b).

Međutim, uzimajući u obzir rezultate reakcione efikasnosti (RE 4,39 - 6,95%) i stepena supstitucije (DS 0,20 - 0,31), može se reći da reakcija između LVK biomase i amino/amonijum reagensa nije bila naročito efikasna. Ovo može biti veoma važno kod poluindustrijskih (scale-up) procesa, jer je to jedan od faktora koji određuje troškove proizvoda (Wartelle i Marshall, 2006). S obzirom da je sinteza sorbenata vršena u višku amino/amonijum reagenasa ($25,5/20,0 \text{ mmol g}^{-1}$ prema $3,4 \text{ mmol g}^{-1}$ glukopiranoznih jedinica prekursora), što predstavlja teorijski zahtevan odnos za maksimalno vezivanje 3 molekula reagensa na jednu primarnu i dve sekundarne –OH grupe glukopiranozne jedinice i istovetan broj molekula reagensa za fenolne –OH grupe ligninskih monomera, može se pretpostaviti da količina primenjenih reagenasa nije ograničavajući faktor ishoda sinteze. Sa druge strane, na osnovu izračunatih vrednosti DS stiče se utisak da se supstitucija odvija na svakoj petoj jedinici glukopiranoze u celuloznom lancu u slučaju TMA reagensa, odnosno na svakoj trećoj jedinici u slučaju CHMAC reagensa. Ako se pođe od pretpostavke da je efikasnost reakcije svojstvo biomase a ne količine reagensa, problem se može prevazići jednostavnim smanjenjem polazne koncentracije katjonskog reagensa (Nikolić i sar. 2015b).

Ove pretpostavke se mogu objasniti činjenicom da je dostupnost reaktivnih lokacija ligno-celulozne biomase najverovatnije limitirajući faktor efikasnosti reakcije. U tom smislu, barijere reakcije mogu predstavljati gustina biomase (kao funkcija sastava materijala) i količina lignina u materijalu. Zapreminska gustina može biti rezultat stepena lignifikacije u ovom slučaju, s obzirom da zapreminska gustina biomase pokazuje inverznu linearnu korespondenciju sa količinom dodatih katjonskih grupa (Wartelle i Marshall, 2006). Shodno tome, veruje se da mogu postojati difuziona ograničenja reakcije između katjonskog reagensa i reaktivne celuloze, kao rezultat zapreminske gustine ($0,46 \text{ g cm}^{-3}$ u slučaju LVK biomase).

Slično prethodnoj konstataciji, male vrednosti reakcionih efikasnosti su utvrđene i kod drugih kvaternizovanih poljoprivrednih nus-proizvoda testiranih za uklanjanje fosfata (Tabela 9), koje variraju od 1,70% za ljusku oraha veće gustine ($0,64 \text{ g cm}^{-3}$) do 7,26% za ljusku pirinča manje gustine ($0,27 \text{ g cm}^{-3}$). Iz istog razloga, visoko lignifikovana LVK biomasa (41,90%) ne reaguje tako dobro sa TMA (odnosno CHMAC) zbog njihovog ograničenog pristupa celulozi, koja predstavlja primarnu komponentu ćelijskog zida. Takođe, mnogi autori su potvrdili da delignifikacija ligno-celuloznih materijala može povećati efikasnost reakcije kvaternizacije (Laszlo, 1996; Orlando i sar., 2002a; Xu i sar., 2011; Li i sar., 2012).

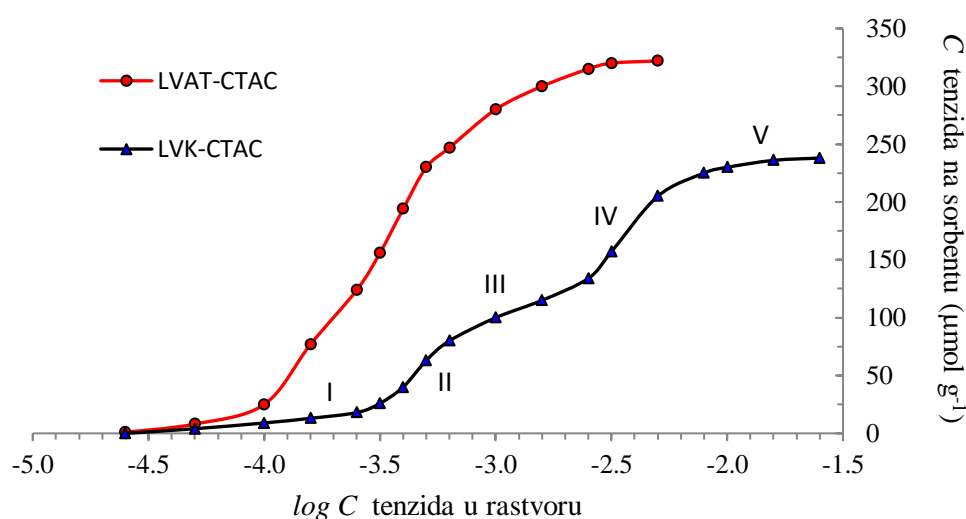
Primetno variranje CHO sadržaja i vrednosti prinosa niže od 100% u svim posmatranim slučajevima mogu biti posledica vezivanja epoksidnih grupa i N-reagensa na površinu biomase sa jedne strane, kao i destrukcije biomase (tj. ekstrakcije hemiceluloze) sa druge strane, što je potvrdila i spektroskopska FTIR analiza. Naime, niži prinos proizvoda se zasniva na značajnijem gubitku mase proizvoda usled alkalnog tretmana (NaOH, pH > 10) u poređenju sa doprinosom mase od uključivanja dodatnih katjonskih $-R_3N^+$ grupa. Sličan trend manjeg prinosa je zabeležen i kod drugih biomasa bogatijih hemicelulozom (Wartelle i Marshall, 2006).

Generalno, rezultati elementne analize sugerišu da je ipak značajna količina katjonskih tercijarnih ili kvaternernih reagenasa uključena u strukturu celuloznih lanaca tokom sinteze, što je dovelo do povećanja sadržaja azota u sintetisanim sorbentima. Sa druge strane, dobijeni rezultati validuju superiornost LVK biomase, odnosno LVAT prekursora, za katjonsku modifikaciju u poređenju sa brojnim poljoprivrednim nus-proizvodima, kao i komercijalnim anjonskim izmenjivačkim smolama (npr. QA52 – kvaternerna amonijum celuloza), testiranim za uklanjanje anjonskih vrsta (pre svega fosfata) iz vodenih rastvora (Nikolić i sar. 2017b).

Sorbenti na bazi tenzida. Za razliku od prethodno analiziranih sorbenata, elementna analiza uzoraka LVAT-CTAC1 i LVAT-CTAC2 (Tabela 9), dobijenih modifikacijom LVAT biomase katjonskim CTAC tenzidom različitih koncentracija, ukazala je na manji sadržaj N u proizvodima (0,79 i 1,43%, respektivno). Povećanje sadržaja N bilo je proporcionalno koncentracijama korišćenih rastvora. Tako je skoro dvostruko veći sadržaj N registrovan kod LVAT-CTAC2 uzorka, kao rezultat primene koncentrovanijeg rastvora CTAC reagensa (> CMC tenzida). Ova činjenica ukazuje na mogući mehanizam dvoslojne agregacije tenzida na površini biomase (Namasivayam i Sureshkumar, 2008). Na osnovu količine dodatih katjonskih grupa u biomasi nakon modifikacije, izračunat je teorijski jonoizmenjivački kapacitet LVAT-CTAC2 sorbenta od 1,01 mmol N g⁻¹.

Visoke vrednosti reakcione efikasnosti (RE 78,91 - 97,39%) i prinosa proizvoda (97,4 - 97,9%) ukazuju na maksimalno iskorišćenje količine upotrebljenog reagensa. Međutim, mali stepen supstitucije i predviđeni dvoslojni mehanizam sugerišu da dobijeni podaci ne mogu biti relevantni za procenu efikasnosti sorpcije anjonskih vrsta iz rastvora (Marković-Nikolić i sar., 2017d). To se može objasniti činjenicom da je od celokupne količine vezanih tenzida bar polovina zauzeta interakcijom sa aktivnim centrima biomase, dok je ostatak raspoloživ za proces sorpcije anjonskih kontaminanata (Slika 8). U skladu sa tim, za LVAT-CTAC2 treba očekivati izmenjivački kapacitet koji je upola manji od teorijski izračunatog.

Sorpcione izoterme tenzida. Za predviđanje modela samoorganizovanja tenzida na površini čvrste faze, pri određenim reakcionim uslovima, veoma važne informacije pružaju sorpcione izoterme (Alila i sar., 2005). U tom smislu, vršena je serija eksperimenata sorpcije katjenskog CTAC tenzida pomoću LVAT biomase, uobičajenom metodom iscrpljivanja tenzida iz rastvora različitih koncentracija. Radi poređenja i utvrđivanja uticaja alkalnog predtretmana biomase, u eksperiment je uključena i sirova LVK biomasa. Koncentracije tenzida u opsegu od 0,01 do 2,60 mmol dm⁻³ podešavane su dodavanjem odgovarajuće zapremine koncentrovanog polaznog CTAC rastvora (25 mas.% vodeni rastvor) u 1% vodenu suspenziju LVAT biomase. S obzirom da reakcioni uslovi (pH, temperatura i vreme) nemaju značajan uticaj na proces sorpcije tenzida (Kaboarani i Riedl, 2015), sorpcioni eksperimenti su izvođeni pri konstantnoj pH vrednosti od 6,8 (pH vodene suspenzije biomase), pri sobnoj temperaturi ($23 \pm 0,2$ °C) uz mešanje na magnetnoj mešalici (150 o min^{-1}). Nakon postizanja sorpcione ravnoteže (tokom 10 h), disperzije su centrifugirane na 1500 obrtaja (10 min). Količina slobodnih tenzida u supernatantu određivana je UV apsorpcijom na 260 nm pomoću UV-VIS spektrofotometra. Odgovarajuće sorpcione izoterme su prikazane na Slici 18.



Slika 18. Izoterme sorpcije katjenskog CTAC tenzida na LVAT i LVK biomasama prema linearno-log skali koncentracija na pH 6,8 i temperaturi $23 \pm 0,2$ °C

U slučaju izoterme sorpcije CTAC tenzida na sirovoj LVK biomasama jasno se mogu uočiti pet regiona. Za region I (oblast niske koncentracije rastvora) karakteristična je mala količina sorbovanih monomera tenzida, koja ne prelazi $20 \mu\text{mol g}^{-1}$. Ovako mala sorpcija, uprkos prisustvu relativno velike količine dostupnih negativnih lokacija na LVK površini,

ukazuje da ugljovodonični repovi tenzida verovatno leže na supstratu, kako bi se minimizirao njihov kontakt sa molekulima vode. Na taj način se smanjuje mogućnost sorpcije drugih monomera, s obzirom da je dostupna površina biomase već zauzeta sorbovanom vrstom. U ovom regionu, sorpcija monomera se odigrava elektrostatičkom interakcijom između pozitivnih grupa (glava) tenzida i negativnih centara na LVK površini (Marković-Nikolić i sar., 2017d). Monomeri se pritom sorbuju individualno na lokalizovanim centrima biomase, bez međusobne interakcije, što delom uključuje i mogućnost hidrofobnog vezivanja tenzida sa nepolarnim frakcijama ligno-celuloznog skeleta, uz formiranje monosloja (Slika 8a).

Kada koncentracija slobodnog tenzida u rastvoru dostigne kritičan nivo (daleko ispod CMC) primećuje se značajno povećanje sorpcije monomera, tipično za početak regiona II (Slika 18). Nagli porast nagiba sorpcione izoterme u regionu II je rezultat promene konformacije sorbovanih monomera tenzida (iz ravne u normalnu orijentaciju), pri čemu alkil lanci formiraju dobro upakovane agregate, što minimizira njihovu kontaktnu površinu sa molekulima vode. Usled toga dolazi do povećanja entropije sistema. U ovom regionu je još uvek prisutna elektrostatička interakcija između pozitivnih grupa (glava) tenzida i negativnih centara na površini, jer sorbovana količina monomera nije dovoljna da neutrališe površinsko naelektrisanje biomase. Sorbovani monomeri tenzida su svojim glavama okrenuti ka površini biomase, a njihovo samoudruživanje preko lateralnih (bočnih) interakcija repova dovodi do formiranja monoslojnih agregata (tzv. hemimicelle). Region III sorpcione izoterme pojavljuje se kada sorbovana količina monomera (oko 100 $\mu\text{mol g}^{-1}$) zauzme više od 50% ukupnih negativnih centara na površini biomase. Smanjenje nagiba izoterme ukazuje na delimično usporenu sorpciju tenzida, što se može pripisati progresivnoj neutralizaciji površine biomase, kao i naknadnoj redukciji elektrostatičkog privlačenja između glava tenzida i aktivnih centara supstrata. Istovremeno, do izražaja dolazi i međusobna interakcija monomera, pri čemu proces sorpcije usporava povećana odbojnosti između pozitivnih grupa (glava) tenzida.

Pri većim koncentracijama rastvora tenzida, ali još uvek ispod CMC (region IV, Slika 18), dolazi do intenzivnog porasta količine sorbovanih monomera. Površina biomase je skoro neutralna, s obzirom da je ekvivalent pozitivnog naelektrisanja približan gustini negativnih aktivnih centara supstrata. Dalja sorpcija monomera je moguća usled stvaranja složenijih tenzidnih agregata, što potvrđuje nagli porast izoterme (u obliku slova S). Sorpciju monomera sada karakteriše dvoslojna konformacija (tzv. admicelle), pri čemu su pozitivno naelektrisane glave tenzida usmerene ka rastvoru. Aktivnost rastvora je još uvek dovoljna da prevaziđe elektrostatičko odbijanje između pozitivnih glava tenzida i da nastavi rast dvoslojnih agregata.

Dalji porast koncentracije rastvora tenzida dovodi do zasićenja površinske sorpcije u blizini CMC, što je karakteristično za region V (Slika 18). U ovom slučaju opada pokretačka sila agregacije tenzida, koja se odnosi na prenos alkil lanaca tenzida iz vodenog u ugljovodonični medijum (jezgra admicele) tokom procesa asocijacije (samoudruživanja). Međusobna interakcija monomera je kontraproduktivna usled elektrostatičkog odbijanja naelektrisanih grupa (glava) tenzida unutar agregata, pa se postiže nivo zasićenja uravnotežavanjem sila kondenzovanja i elektrostatičkog odbijanja. Stabilizacija sorpcije u regionu V se može pripisati zasićenju dvosloja na površini biomase. Uspostavljanje sorpcione ravnoteže karakteriše plato pri $240 \mu\text{mol g}^{-1}$. Ovaj poslednji region karakteriše koncentracija tenzida koja je jednaka ili iznad CMC, gde pored formiranog dvosloja na površini LVK biomase počinju da dominiraju sferne micide u rastvoru (Marković-Nikolić i sar., 2017d).

Sa druge strane, ispitivani uzorak LVAT biomase pokazao je sorpcionu izotermu sa tri karakteristična regiona (Slika 18). Količina sorbovanih monomera tenzida se postepeno povećava u regionu I do $25 \mu\text{mol g}^{-1}$, slično kao u slučaju LVK biomase. Međutim, u području veće koncentracije rastvora tenzida (region II) može se uočiti nagli porast nagiba izoterme sorpcije monomera na površini LVAT biomase. Ovu površinu sada karakteriše znatno veća količina negativnih lokacija (dostupnih aktivnih centara), nastalih alkalnim predtretmanom LVK biomase. Dalji porast sorpcije ukazuje na to da su jake hidrofobne interakcije između alkil lanaca sorbovanih CTAC monomera nadjačale sile elektrostatičkog odbijanja pozitivnih grupa (glava), što dovodi do kontinualnog prelaza regiona I u region IV (Alila i sar., 2005). U skladu sa tim, oblik izoterme se generalno može interpretirati kao generisanje nepotpune dvoslojne konformacije, tj. pretežno monoslojne strukture tenzida na površini biomase. Ovakav trostepeni trend sorpcije je u saglasnosti sa hipotezom samoudruživanja (asocijacije) tenzida uz formiranje neravnomernog sloja kompleksnih agregata duž cele površine biomase (Marković-Nikolić i sar., 2017d).

Hipoteza o mehanizmu samoudruživanja CTAC tenzida na površini LVAT biomase bazirana je na različitim fenomenima interakcije katjonskih tenzida sa ligno-celuloznom površinom (Slika 8), kao što je već opisano u teorijskom delu (Foroughi-dahr i sar., 2015). Plato regiona V u blizini CMC pokazuje maksimalni kapacitet sorpcije od $320 \mu\text{mol g}^{-1}$, kada se postiže zasićenje kompleksne strukture agregata (hemimicide i admicide) na površini LVAT biomase. Dodatni argument koji podržava definisanje mogućeg modela jeste korišćenje Cl^- jona kao tenzidnih kontraiona, koji dovode do pojave minimiziranja dvoslojne formacije, kao što je već opisano u teorijskom delu.

4.2.2 Efikasnost sorpcije anjona

Efikasnost sintetisanih katjonskih sorbenata procenjavana je pomoću sorpcionog kapaciteta za ispitivane anjonske vrste (fosfate i nitrata). U tom smislu, vršena je serija eksperimenata uklanjanja fosfata i nitrata iz rastvora istih početnih koncentracija (10 mg dm^{-3}) sa dozom sorbenta od 2 g dm^{-3} , u šaržnom sistemu. Ove početne koncentracije su odabrane prema normama kvaliteta efluenata u regionima osetljivim na eutrofikaciju (Council Directive 91/271/EEC). Radi poređenja, reakcioni uslovi procesa sorpcije (brzina mešanja 150 o min^{-1} , kontaktno vreme 60 min, temperatura $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 6,8) odabrani su u skladu sa literaturnim podacima, koji su se pokazali optimalnim za ove svrhe (Nguyen i sar., 2012; Loganathan i sar, 2013). Uporedni rezultati ispitivanja efikasnosti sintetisanih katjonskih sorbenata, u odnosu na polaznu LVK biomasu i LVAT prekursor, prezentovani su u Tabeli 10.

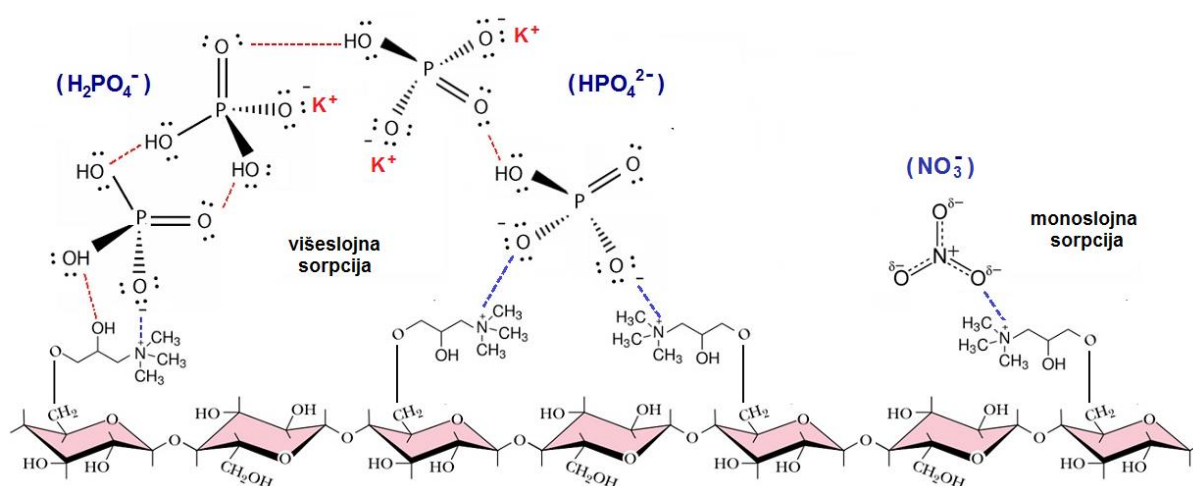
Tabela 10. Efikasnost sorpcije fosfata i nitrata pomoću katjonskih sorbenata na bazi modifikovane kore *L. vulgaris* (ravnotežni sorpcioni kapacitet Q_e predstavlja srednju vrednost tri uzastopna određivanja)

Sorbent	Fosfati (10 mg P dm^{-3})		Nitrati (10 mg N dm^{-3})	
	Q_e (mg g^{-1})	%	Q_e (mg g^{-1})	%
LVK biomasa	$0,04 \pm 0,02$	0,8	$0,03 \pm 0,01$	0,6
LVAT biomasa	$0,05 \pm 0,03$	1,0	$0,04 \pm 0,02$	0,8
LVK-TMA	$3,27 \pm 0,11$	65,4	$2,77 \pm 0,06$	55,4
LVAT-TMA	$3,94 \pm 0,09$	78,8	$3,43 \pm 0,14$	68,6
LVAT-CHMAC	$4,41 \pm 0,13$	88,2	$3,95 \pm 0,10$	79,0
LVAT-CTAC1	$2,03 \pm 0,08$	40,6	$1,11 \pm 0,12$	22,2
LVAT-CTAC2	$1,95 \pm 0,07$	39,2	$1,08 \pm 0,06$	21,6

Rezultati ispitivanja efikasnosti katjonskih sorbenata, sintetisanih različitim postupcima, tokom procesa sorpcije anjona iz vodenih rastvora iste početne koncentracije, pri istim reakcionim uslovima, potvrdili su uspešnost hemijske modifikacije polazne biomase. Poređenjem dobijenih rezultata utvrđeno je da sirova LVK biomasa ne pokazuje sorpciona svojstva za ispitivane anjone ($< 1\%$). Takođe, ni alkalni predtretman LVK biomase nije imao uticaj na uklanjanje ispitivanih anjonskih vrsta iz rastvora.

Međutim, priprema LVAT prekursora imala je značajan doprinos povećanju ravnotežnog sorpcionog kapaciteta sorbenta. Tako, u slučaju primene LVAT-TMA sorbenta registrovano je povećanje efikasnosti sorpcije fosfata za 13,4%, odnosno nitrata za 13,2%, u poređenju sa LVK-TMA sorbentom. Najveću efikasnost uklanjanja anjona iz rastvora (oko 88% za fosfate, odnosno 79% za nitrata) pokazao je sorbent dobijen sintezom pomoću CHMAC reagensa.

Bolja reakciona efikasnost i veći stepen supstitucije kvaternernog CHMAC reagensa (Tabela 9) verovatno su doprineli stvaranju većeg broja aktivnih ($-R_4N^+$) centara sorpcije na LVAT prekursoru u odnosu na višestepenu sintezu tercijarnim TMA reagensom. Strukturni model LVAT-CHMAC sorbenta nakon procesa sorpcije dominantnih fosfatnih ($H_2PO_4^-$ i HPO_4^{2-}), odnosno nitratnih (NO_3^-) anjona iz rastvora predložen je na Slici 19.



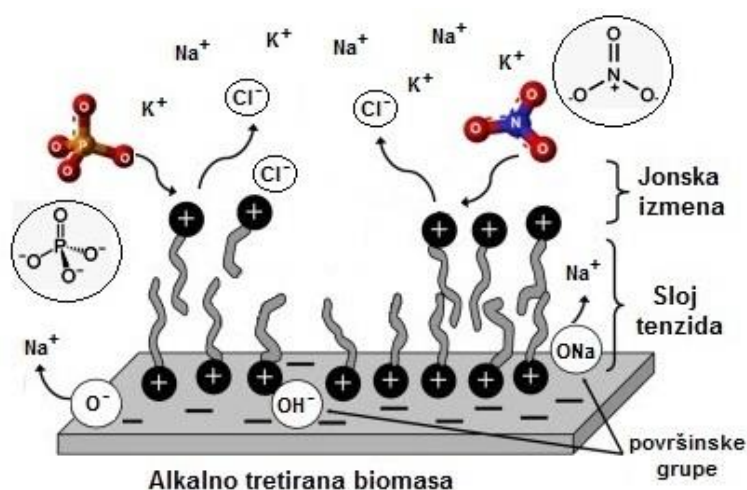
Slika 19. Strukturni model sorbenta nakon procesa sorpcije fosfatnih i nitratnih anjona (Nikolić i sar. 2017c)

Sorbenti dobijeni modifikacijom biomase CTAC tenzidom pokazali su znatno manji stepen sorpcije anjona (oko 40% za fosfate, odnosno 22% za nitrata) u poređenju sa ostalim testiranim sorbentima (Tabela 10). Prema očekivanju, registrovan je skoro identičan ravnotežni sorpcioni kapacitet u oba posmatrana slučaja, nezavisno od primenjene koncentracije tenzida (CTAC1 ispod CMC i CTAC2 iznad CMC). Ovo može biti razumljivo ako se pri razmatranju uzme u obzir model dvoslojnih kompleksnih agregata tenzida na površini biomase (Slika 20). Formiranje dvoslojnih kompleksnih agregata povećava broj katjonskih dodatih grupa, ali ne i broj dostupnih aktivnih centara za interakciju sa prisutnim

anjonima u rastvoru (Foroughi-dahr i sar., 2015). Manja efikasnost sorpcije anjona pomoću LVAT-CTAC sorbenata se može objasniti manjom količinom vezanih molekula tenzida i mehanizmom njihovog vezivanja za površinu biomase, kao i uticajem sternog faktora CTAC tenzida u odnosu na CHMAC ili TMA reagens (Li i Bowman, 1997).

Sa jedne strane, tokom sorpcije anjonskih vrsta (fosfata i nitrata) pomoću LVAT-CTAC sorbenata dolazi do izražaja sterna efekta molekula tenzida. Sloj dugih ugljovodoničnih lanaca ograničava pristup anjona manje dostupnijim aktivnim grupama, raspoređenim u makroporoznoj strukturi biomase. To se direktno odražava na manji broj iskorišćenih aktivnih centara u odnosu na sorbent dobijen metodom kvaternizovanja biomase CHMAC reagensom.

U drugom slučaju, prisutni fosfatni i nitratni anjoni verovatno utiču na slabljenje elektrostatičke interakcije između pozitivnih grupa (glava) tenzida i negativnih površinskih grupa biomase, kao konkurentniji joni u kiselj sredini ($\text{pH} < 7$). Usled toga može doći do narušavanja površinske strukture sorbenta i formiranja micela u rastvoru (naročito pri većim koncentracijama tenzida), čime se smanjuje broj aktivnih centara sorbenta za vezivanje anjona, a time i efikasnost sorpcije. U prilog manjoj efikasnosti sorpcije idu i reološka svojstva rastvora, s obzirom da sa povećanjem koncentracije tenzida dolazi do porasta viskoziteta rastvora, koji direktno utiče na otežanu difuziju anjona kroz rastvor tokom sorpcije, a time i na manji stepen uklanjanja anjona (Tanaka i sar., 1992).



Slika 20. Model sorpcije anjonskih vrsta iz vodenog rastvora na LVAT biomasi modifikovanoj CTAC tenzidom (Marković-Nikolić i sar., 2017d)

Imajući u vidu da je u ovom istraživanju obezbeđena količina CTAC tenzida veća od katjenskog izmenjivačkog kapaciteta biomase, može se pretpostaviti formiranje dvosloja tenzida na površini LVAT biomase. Da bi došlo do sorpcije anjona modifikovana površina biomase mora biti obogaćena pozitivno naelektrisanim grupama, odnosno jonoizmenjivačkim aktivnim centrima. Ove aktivne centre, ustvari, predstavljaju pozitivno naelektrisane ($-NR_4^+$) grupe CTAC tenzida, koje su stabilizovane Cl^- kontrajonima. Pritom su pozitivno naelektrisane glave tenzida usmerene ka rastvoru, što čini površinu LVAT biomase pogodnom za proces sorpcije neorganskih anjona (Slika 20).

Sorpcija negativnih anjonskih vrsta (fosfatnih i nitratnih u ovom slučaju) na modifikovanoj LVAT biomasi može se pripisati formiranju kompleksa tenzid-anjon (Li i Bowman, 1997). Na taj način, mehanizam sorpcije anjona podrazumeva jonsku izmenu slabo održivih Cl^- kontrajona sa jonima većeg afiniteta ($H_2PO_4^-$ ili NO_3^-) prema aktivnim ($-NR_4^+$) centrima. Ovde treba uzeti u obzir i činjenicu da količina vezanog tenzida na površini sorbenta, zajedno sa hemijskom prirodom tenzida (dužina ugljovodoničnog lanca i vrsta kontrajona), itekako utiče na reološka svojstva rastvora (tj. viskozitet). To će se realno odraziti na difuziju anjona kroz rastvor tokom procesa sorpcije, a time i na stepen uklanjanja anjona (Tanaka i sar., 1992).

Na sličan model površinske modifikacije ligno-celuloznih biomasa drugačije prirode i porekla sa odgovarajućim katjenskim tenzidima, kao i mehanizam uklanjanja nekih anjona (fosfata, nitrata, sulfata, hromata) ili anjonskih boja iz kontaminiranih vodenih rastvora, ukazali su i drugi autori u svojim istraživanjima (Chen i sar., 2011; Nguyen i sar., 2012; Foroughi-dahr i sar., 2015).

4.3 OPTIMIZACIJA SINTEZE KALV SORBENTA

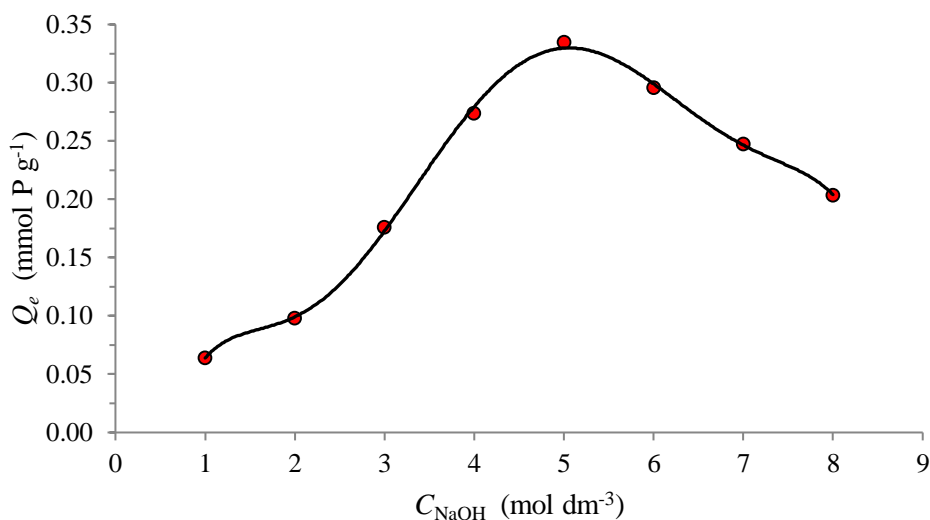
Rezultati karakterizacije sintetisanih sorbenata (Tabela 9) i preliminarna testiranja efikasnosti sorpcije ispitivanih anjona (Tabela 10) ukazali su da katjonski sorbent na bazi CHMAC reagensa poseduje najbolja svojstva. Sa ciljem postizanja većeg stepena katjonizacije sorbenta, vršena je optimizacija reakcionih uslova hemijske modifikacije LVAT prekursora do efikasnijeg kvaternernog amonijum sorbenta (KALV). Optimizacija je praćena u funkciji sorpcionog kapaciteta KALV sorbenta za fosfate.

Problematikom definisanja optimalnih uslova sinteze katjenskog sorbenta pomoću CHMAC reagensa bavile su se mnoge studije, naizmeničnom promenom jednog od bitnih parametara, kao što su temperatura (60-100 °C), vreme (2-24 h), medijum (benzen, etanol, voda, DMF) i količinski odnos NaOH/CHMAC (0,5-2,0) (Nguyen i sar., 2012; Keranen i sar., 2013). Ove studije su pokazale veoma različite rezultate, sugerišući da su reakcioni uslovi sinteze ipak svojstveni prirodi polazne biomase. U prilog tome idu i različiti kvaliteti korišćenih reagenasa, kao i koncentracije njihovih komercijalno dostupnih rastvora. U tom smislu, ova istraživanja su uključila analizu sledećih parametara: koncentraciju NaOH rastvora, zapreminski odnos NaOH/CHMAC rastvora, temperaturu i vreme reakcije modifikacije alkalno tretirane LVAT biomase.

4.3.1 Uticaj koncentracije NaOH

Uticaj koncentracije alkalije na ishod sinteze i sorpcionu efikasnost kvaternernog KALV sorbenta analiziran je variranjem koncentracije rastvora NaOH u opsegu od 1,0 do 8,0 mol dm⁻³, uz održanje konstantnih vrednosti ostalih reakcionih uslova. Uspešnost sinteze KALV sorbenta je praćena u funkciji sorpcije fosfatnih anjona iz vodenog rastvora (Slika 21).

Maksimalni kapacitet sorpcije fosfata od 0,335 mmol P g⁻¹ (69,19%) postignut je sa KALV sorbentom koji je dobijen u prisustvu rastvora NaOH koncentracije 5,0 mol dm⁻³ (tj. 25 mmol NaOH/g biomase). Pri manjim ili većim koncentracijama primenjenog NaOH rastvora tokom sinteze može se uočiti značajno smanjenje sadržaja sorbovanog P na dobijenom KALV sorbentu (Slika 21). Iz razloga postizanja maksimalnog sorpcionog kapaciteta, kao optimalna vrednost za efikasnu sintezu sorbenta odabran je 5M rastvor NaOH, odnosno količina od 25 mmol NaOH po gramu LVAT prekursora.



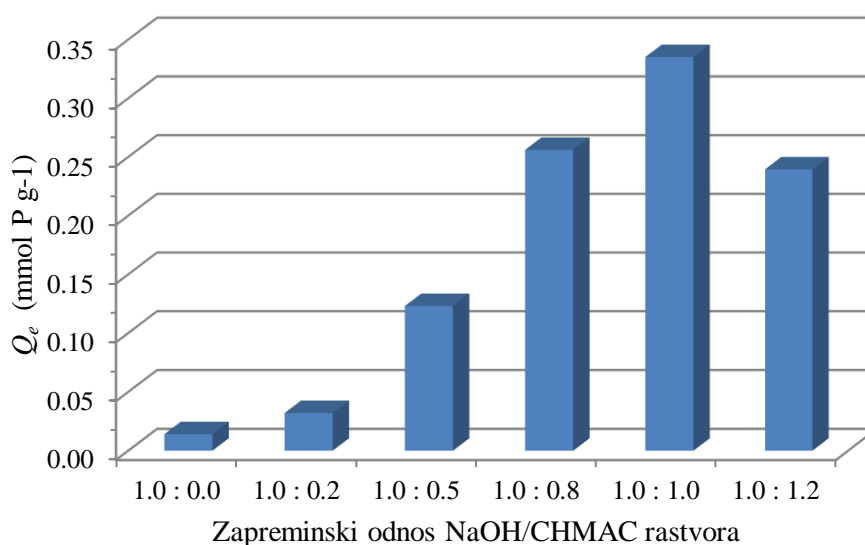
Slika 21. Uticaj koncentracije NaOH rastvora na kapacitet sorpcije fosfata
($C_0 = 30 \text{ mg P dm}^{-3}$; $m_S = 2 \text{ g dm}^{-3}$; pH $6,0 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$)

4.3.2 Uticaj zapreminskog odnosa NaOH/CHMAC

U cilju optimizacije količine CHMAC reagensa potrebnog za sintezu KALV sorbenta, pri određenoj optimalnoj koncentraciji alkalije (5M NaOH), praćen je uticaj variranja zapremine CHMAC rastvora, uz održanje konstantnih vrednosti ostalih reakcionih uslova (kao u prethodnom slučaju). U tom smislu, izvedena je serija eksperimenata sinteze sorbenta pri različitim zapreminskim odnosima rastvora 5M NaOH (15 cm³) i originalnog 65 mas.% rastvora CHMAC (u opsegu od 1,0 : 0,0 do 1,0 : 1,2). Efikasnost dobijenih KALV sorbenata, praćena u funkciji sorpcije fosfatnih anjona, prikazana je na Slici 22.

Eksperimenti variranja zapremine rastvora CHMAC reagensa tokom modifikacije biomase pokazali su da je zapreminski odnos NaOH/CHMAC od 1 : 1 (odnosno 15 cm³ 5M rastvora NaOH prema 15 cm³ CHMAC rastvora) bio optimalan za dobijanje KALV sorbenta sa najvećom efikasnošću sorpcije fosfata (0,335 mmol P g⁻¹). U odsustvu CHMAC reagensa, LVAT biomasa (tretirana samo rastvorom NaOH) pokazuje veoma malu tendenciju sorpcije fosfata (0,014 mmol P g⁻¹) iz vodenog rastvora početne koncentracije 30 mg P dm⁻³. Pritom treba imati u vidu da biomasu, pri zadatoj pH vrednosti sorpcije, karakteriše pozitivno površinsko naelektrisanje ($\text{pH}_{\text{PZC}} > 6$), što utiče na delimičnu sorpciju fosfata, kao što je i očekivano. Međutim, dodatak CHMAC tokom modifikacije biomase, pri zapreminskom odnosu NaOH/CHMAC od 1,0 : 0,5 pokazuje značajniji efekat sorpcije fosfata (25,4%) od strane KALV sorbenta. Dalje dodavanje reagensa do odnosa 1,0 : 1,0 u smeši (25 mmol

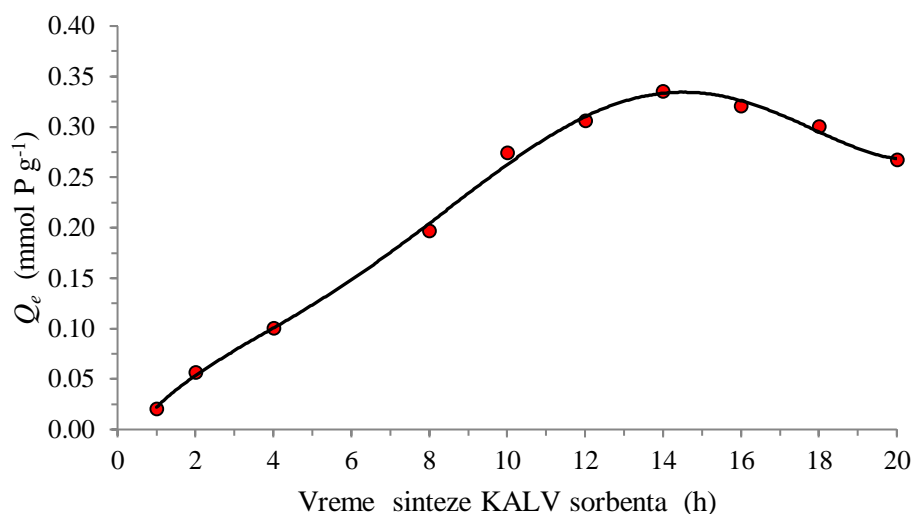
NaOH g⁻¹ : 20 mmol CHMAC g⁻¹) poboljšava sorpciju fosfata, gde je i uočena maksimalna vrednost. Međutim, karakteristično je da se efikasnost reakcije kvaternizovanja biomase smanjuje pri većim količinama CHMAC reagensa, a time i efikasnost sorpcije fosfata (0,239 mmol P g⁻¹, odnosno 49,5%). Odatle se može konstatovati da svaka količina CHMAC u reakcionoj smeši izvan količine od 20 mmol g⁻¹ rezultuje nastajanjem KALV proizvoda sa nižim stepenom sorpcije fosfata. Stoga je, kao optimalna vrednost alkalije i kvaternizovanog reagensa za modifikaciju LVAT biomase, odabran odnos 1,0 : 1,0 u reakcionoj smeši, odnosno količina od 20 mmol CHMAC po gramu polazne biomase.



Slika 22. Uticaj zapreminskog odnosa NaOH/CHMAC na kapacitet sorpcije fosfata
($C_0 = 30 \text{ mg P dm}^{-3}$; $m_s = 2 \text{ g dm}^{-3}$; pH $6,0 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$)

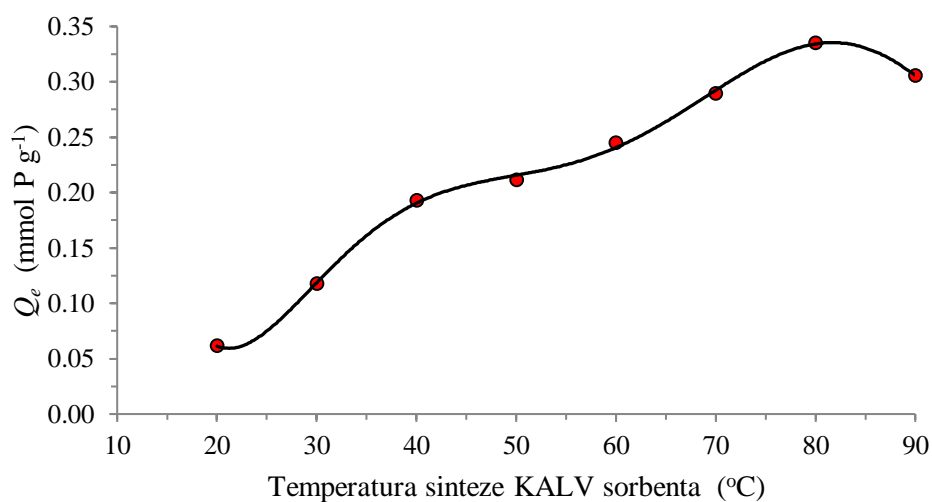
4.3.3 Uticaj reakcionog vremena i temperature

Pored koncentracije alkalije i upotrebljenog kvaternernog reagensa, na efikasnost KALV sorbenta u znatnoj meri utiču reakciono vreme i temperatura. U tom smislu sprovedena je serija eksperimenata modifikacije LVAT biomase variranjem reakcionog vremena i temperature, pri prethodno utvrđenim optimalnim uslovima. Efikasnost dobijenih sorbenta je testirana najpre u funkciji vremena sinteze (1 - 20 h) pri konstantnoj temperaturi od 80 °C. Eksperimenti su pokazali da se maksimalna sorpcija fosfata (0,335 mmol P g⁻¹) postiže pomoću KALV sorbenta dobijenog nakon 14 h sinteze (Slika 23). Sorpcija fosfata naglo raste kod onih uzoraka koji se dobijaju pri vremenu sinteze 4 do 14 h. Međutim, duže vreme od 14 h uticalo je na smanjenje efikasnosti sorpcije fosfata od strane KALV sorbenta.



Slika 23. Uticaj vremena sinteze KALV sorbenata na kapacitet sorpcije fosfata
 ($C_0 = 30 \text{ mg P dm}^{-3}$; $m_S = 2 \text{ g dm}^{-3}$; pH $6,0 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$)

Optimalna vrednost temperature sinteze KALV sorbenta određena je izvođenjem reakcije u prisustvu vazduha, pri ranije definisanim optimalnim uslovima, variranjem parametra temperature u opsegu 20 do 90 °C (Slika 24). Ova serija eksperimenata je pokazala da se maksimalni stepen sorpcije fosfata ($0,335 \text{ mmol P g}^{-1}$) postiže pomoću KALV sorbenta koji je dobijen pri temperaturi sinteze od 80 °C, pa je ova vrednost odabrana kao optimalna.



Slika 24. Uticaj temperature sinteze KALV sorbenta na kapacitet sorpcije fosfata
 ($C_0 = 30 \text{ mg P dm}^{-3}$; $m_S = 2 \text{ g dm}^{-3}$; pH $6,0 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$)

4.4 KARAKTERIZACIJA KALV SORBENTA

4.4.1 Jonoizmenjivački kapacitet sorbenta

Efikasnost reakcije modifikacije polazne LVAT biomase do LVAT-CHMAC i KALV sorbenata, pri različitim reakcionim uslovima (Tabela 11), okarakterisana je putem elementne analize. Pored mogućnosti određivanja stepen supstitucije (DS), u skladu sa ranije diskutovanim jednačinama 15-17, ova analiza uključuje i količinu dodatih katjonskih grupa (N_{dd}) biomasi tokom reakcije kvaternizacije pomoću CHMAC reagensa, koja je ekvivalentna jonoizmenjivačkom kapacitetu sorbenta. Uporedni rezultati analize su prikazani u Tabeli 11.

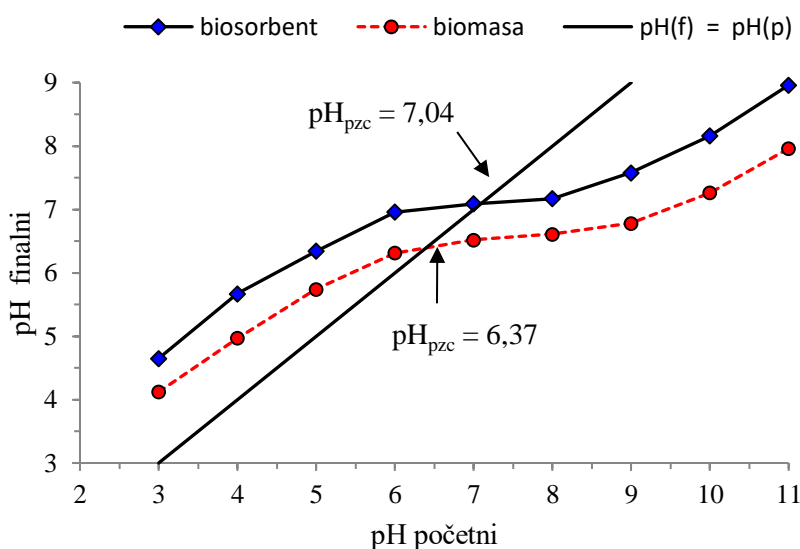
Tabela 11. Poređenje elementne analize, reakcione efikasnosti i jonoizmenjivačkog kapaciteta katjonskih sorbenta sintetisanih pri različitim reakcionim uslovima

Sorbent / Uslovi	Elementi (%)				N_{dd} (mmol $N\ g^{-1}$)	RE (%)	DS	Prinos (%)
	C	H	O	N				
<i>I postupak: LVAT-CHMAC</i> 20 mmol NaOH / g biomase 20 mmol CHMAC / g biomase 85 °C, 10 h, 200 o \min^{-1}	47,22	6,12	44,71	1,95	1,39	6,95	0,31	98,8
<i>II postupak: KALV</i> 25 mmol NaOH / g biomase 20 mmol CHMAC / g biomase 80 °C, 14 h, 150 o \min^{-1}	46,93	5,87	45,01	2,18	1,55	7,75	0,36	97,9

Značajne promene analiziranih parametara (Tabela 11), naročito sadržaja azota, uočene su kod uzorka KALV dobijenog po II postupku sinteze, što potvrđuje efikasniju reakciju kvaternizovanja LVAT prekursora. Optimizacija uslova reakcije sinteze sorbenta dala je doprinos uvođenju većeg broja katjonskih N-grupa u strukturu biomase. Povećanje sadržaja N od 0,23% ukazuje da je na površini biomase vezano 21,7 mg $N\ g^{-1}$ u obliku katjonske $-R_3N^+$ grupe, što predstavlja teorijsku vrednost jonoizmenjivačkog kapaciteta KALV sorbenta od 1,55 mEq g^{-1} . U tom smislu, treba očekivati maksimalni sorpcioni kapacitet za fosfate od 48 mg $P\ g^{-1}$, odnosno za nitrate 21,7 mg $N\ g^{-1}$.

4.4.2 Analiza tačke nultog naelektrisanja

Rezultati ispitivanja promene površinskog naelektrisanja čvrste faze KALV sorbenta i LVK biomase u funkciji pH vrednosti (od 3 do 11) prikazani su na Slici 25. Ispitivanja su pokazala da je pH_{PZC} sirove LVK biomase (6,37) niži od pH_{PZC} sorbenta (7,04). Veća vrednost pH_{PZC} sorbenta ukazuje na to da su katjonske ($-R_3N^+$) funkcionalne grupe inkorporirane na površini biomase, što dovodi do povećanja površinskog potencijala ovog uzorka u odnosu na nemodifikovanu biomasu. Pored toga, karakteristično je da se potencijal sirove LVK biomase smanjuje sa povećanjem pH od 3 do 11, a sličan trend promene potencijala je uočen i kod KALV sorbenta (Slika 25). Smanjenje potencijala se može pripisati uticaju pH-zavisnih funkcionalnih grupa biomase, kao što su OH i OCH_3 grupe u celuloznom lancu i ligninskom skeletu sa negativnim zeta potencijalom (Li i sar., 2012). Ove grupe pokazuju veće negativno naelektrisanje sa porastom pH, što rezultira smanjenjem pozitivnog naelektrisanja ispitivanih uzoraka (Wang i sar., 2004).



Slika 25. Uticaj pH vrednosti rastvora na površinsko naelektrisanje LVK biomase i KALV sorbenta

Analiza dobijenih rezultata je potvrdila efikasnost hemijske modifikacije biomase, uvođenjem kvaternernih amonijum grupa koje doprinose pozitivnijem potencijalu sorbenta. Ovaj rezultat je u saglasnosti sa rezultatima istraživanja koja se odnose na druge poljoprivredne nus-proizvode testirane za uklanjanje anjonskih vrsta iz vodenih rastvora (Xu i sar., 2011; Li i sar., 2012).

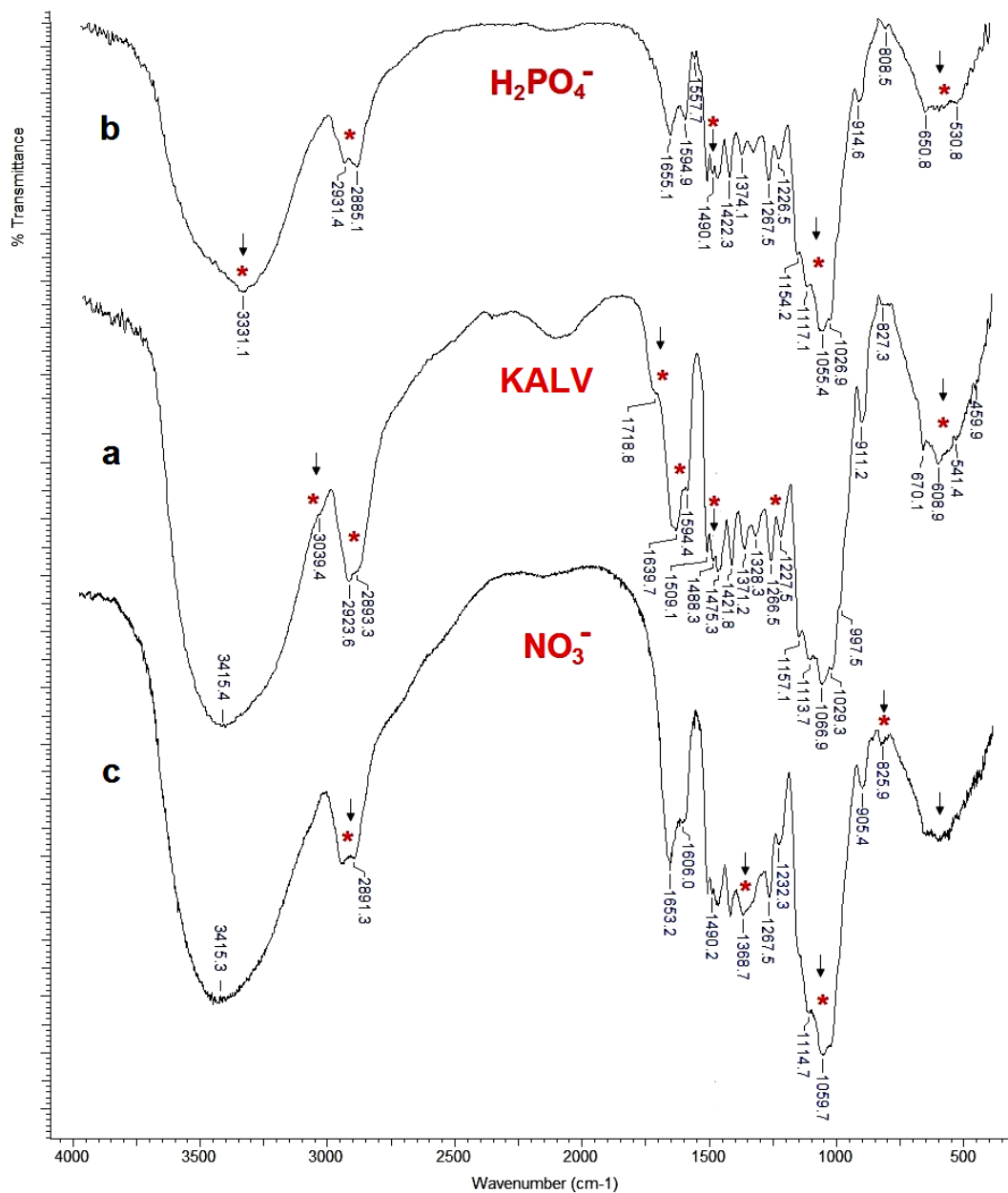
4.4.3 Spektroskopska FTIR analiza KALV sorbenta

FTIR spektri uzoraka KALV sorbenta pre i nakon sorpcije anjona (fosfata i nitrata) prikazani su na Slici 26. FTIR spektar KALV sorbenta pre sorpcije anjona (Slika 26a) pokazuje široku traku na oko 3415 cm^{-1} , što se može pripisati valentnim vibracijama O-H grupe u fenolnim (od lignina) i glukopiranoznim (od celuloze) strukturama. Ova asimetrična traka, po svom položaju i obliku, ukazuje na izraženo prisustvo vodoničnih veza u strukturi biomase (Anirudhan i sar., 2006; Stanković i sar., 2013). Trake na 2923 i 2893 cm^{-1} odgovaraju asimetričnim i simetričnim C-H valentnim vibracijama alifatičnih metilenskih grupa bočnih lanaca celuloze, kao i aromatičnih metoksi grupa lignina (Silverstein, 2005). Traka srednjeg intenziteta na oko 1720 cm^{-1} potiče od C=O grupe hemiceluloze (Krishnan i Haridas, 2008). Centroid široke trake na 1640 cm^{-1} je tipičan za deformacionu O-H vibraciju kristalohidrata, tj. molekula vode u ligno-celuloznoj strukturi. Trake na 1594 i 1509 cm^{-1} pripadaju aromatičnim C=C skeletnim vibracijama, što potvrđuje prisustvo fenolnog prstena lignina. Apsorpcija na 1475 cm^{-1} je karakteristična za deformacione vibracije ligninskih metoksi ($-\text{OCH}_3$) i celuloznih metilenskih ($-\text{CH}_2$) grupa (Khan i sar., 2004). Traka na 1421 cm^{-1} se pripisuje deformacionim O-H vibracijama glukopiranoznog prstena celuloze, kao i fenolnim C-O valentnim vibracijama karakterističnih za lignin (Krishnan i Haridas, 2008).

Apsorpcija na 1371 cm^{-1} potiče od deformacionih C-H vibracija. Traka od deformacione O-H vibracije na 1328 cm^{-1} je karakteristična za siringil prsten kod nedrvenastih lignina (Stanković i sar., 2013). Trake na 1266 i 1030 cm^{-1} su posledica deformacionih O-H i valentnih C-O vibracija koje se ističu kod primarnih alkohola, dok traka na 1113 cm^{-1} potiče od valentne C-O vibracije sekundarnih alkohola. Slaba traka na 911 cm^{-1} karakteristična je za deformacione C-H vibracije (Silverstein, 2005). Apsorpciona traka slabog intenziteta na 830 cm^{-1} se asignira kao ligninska C=C deformaciona vibracija. Spektralna oblast ispod 800 cm^{-1} odgovara deformacionim vibracijama C-H i O-H partnera.

Na osnovu asigniranih IR traka jasno je da KALV sorbent sadrži funkcionalne grupe koje su karakteristične za celulozu ($900\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$), hemicelulozu i lignin ($1200\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$). IR trake identifikovane na 1030 , 1066 , 1113 i 1157 cm^{-1} su tipične za O-H, C-OH, C-O i C-H vibracije $-\text{OH}$ i $-\text{CH}_2$ grupa glukopiranoznih jedinica celuloze (Silverstein, 2005). Glavni pikovi na višim talasnim brojevima (1266 , 1328 , 1371 , 1422 , 1475 , 1509 , 1594 , kao i 1718 cm^{-1}) odgovaraju vibracijama funkcionalnih grupa $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CO}$ tipičnih za lignin, odnosno C=O vibraciji kod hemiceluloze, respektivno. Identifikovane apsorpcione trake su

korišćene za detekciju strukturnih promena tokom hemijskog tretmana polazne biomase, kao i KALV sorbenta nakon sorpcije anjona (fosfata ili nitrata) iz vodenih rastvora.



Slika 26. FTIR spektri KALV sorbenta pre (a) i posle sorpcije fosfata (b) i nitrata (c)

Uporedna FTIR karakterizacija sirove LVK i alkalno modifikovane LVAT biomase imala je za cilj identifikovanje strukturnih promena tokom pripreme prekursora sinteze alkalnim predtretmanom (Slika 16). FTIR analiza KALV sorbenta vršena je radi potvrde uspešnosti hemijske modifikacije biomase procesom kvaternizacije čvrste površine, kao i procene efikasnosti sintetisanog sorbenta u procesu sorpcije anjona.

Na osnovu izgleda FTIR spektra KALV sorbenta (Slika 26a) može se primetiti da je hemijska modifikacija polazne biomase, korišćenjem kvaternernog amonijum reagensa (CHMAC), indukovala neke značajne promene u broju, položaju i intenzitetu IR traka u odnosu na one kod biomase (Slika 16). Tako na primer, očigledno je smanjenje intenziteta IR traka koje potiču od vibracija svih tipova –OH grupa (na 3415, 1266, 1030 i 608 cm^{-1}), zatim IR trake na 1718 cm^{-1} koja potiče C=O grupe hemiceluloze, kao i trake na 911 cm^{-1} od –CH grupa glukozidne veze. Nasuprot tome, znatno su izraženiji pikovi na oko 3330 i 2890 cm^{-1} koji potiču od –OH i –CH₂ grupa respektivno. U uodnosu na polaznu biomasu, kod sorbenta je tipično i pomeranje položaja IR traka karakterističnih za celulozu (od 1260 na 1266 cm^{-1} , od 1040 na 1066 cm^{-1} i od 897 na 911 cm^{-1}) i hemicelulozu (od 1738 na 1718 cm^{-1}). Ove promene jasno ukazuju da tokom hemijske modifikacije polazne biomase dolazi do delimičnog narušavanja lingo-celulozne strukture i značajnije destrukcije glukozidne strukture hemiceluloze. Smanjenje intenziteta trake na oko 1600 cm^{-1} (od C=C), uz istovremeno pomeranje na 1594 cm^{-1} , kao i promena položaja trake od 1462 na 1475 cm^{-1} koja potiče od ligninskih –OCH₃ grupa, potvrđuju delimično narušavanje ligninske strukture tokom modifikacije (Khan i sar., 2004). Sužavanje i promena intenziteta trake na oko 3415 cm^{-1} ukazuje na raskidanje intermolekulskih vodoničnih veza i smanjenje sadržaja –OH grupa, što potvrđuje da su upravo ove celulozne grupe uključene u reakciju sa kvaternernim amonijum reagensom (Anirudhan i sar., 2006).

Sa druge strane, karakteristično je da u IR oblasti na oko 1260 cm^{-1} (traka od C-OH grupe) dolazi do udvajanja ove i nastajanja dve nove trake (na 1266 i 1227 cm^{-1}). Ova činjenica ukazuje na pojavu funkcionalnih –OH grupa različitog porekla, verovatno jedna iz glukopiranozne jedinice celuloze i druga iz vezanog trimetilamonijum-hidroksipropil ostatka. Sličan fenomen je primećen i u oblasti valentnih C-O vibracija, gde se traka na oko 1040 cm^{-1} udvostručuje na dve trake (1066 i 1029 cm^{-1}), što potvrđuje prethodnu pretpostavku. Najvažniji dokaz uspešne sinteze sorbenta je pojava nove trake slabijeg intenziteta (usled preklapanja) na oko 1490 cm^{-1} (Slika 26a), koja odgovara asimetričnim C-H vibracijama uvedene kvaternerne –N⁺-(CH₃)₃ funkcionalne grupe (Landim i sar., 2013). Partner ove trake od asimetrične C-N veze se nalazi na oko 980 cm^{-1} , sugerišući prisustvo novih –CH₃ grupa. Ova zapažanja jasno ukazuju na inkorporaciju katjonske –N⁺R₃ grupe na površini sorbenta tokom reakcije modifikacije biomase (Anirudhan i sar., 2006; Krishnan i Haridas, 2008; Xu i sar., 2009).

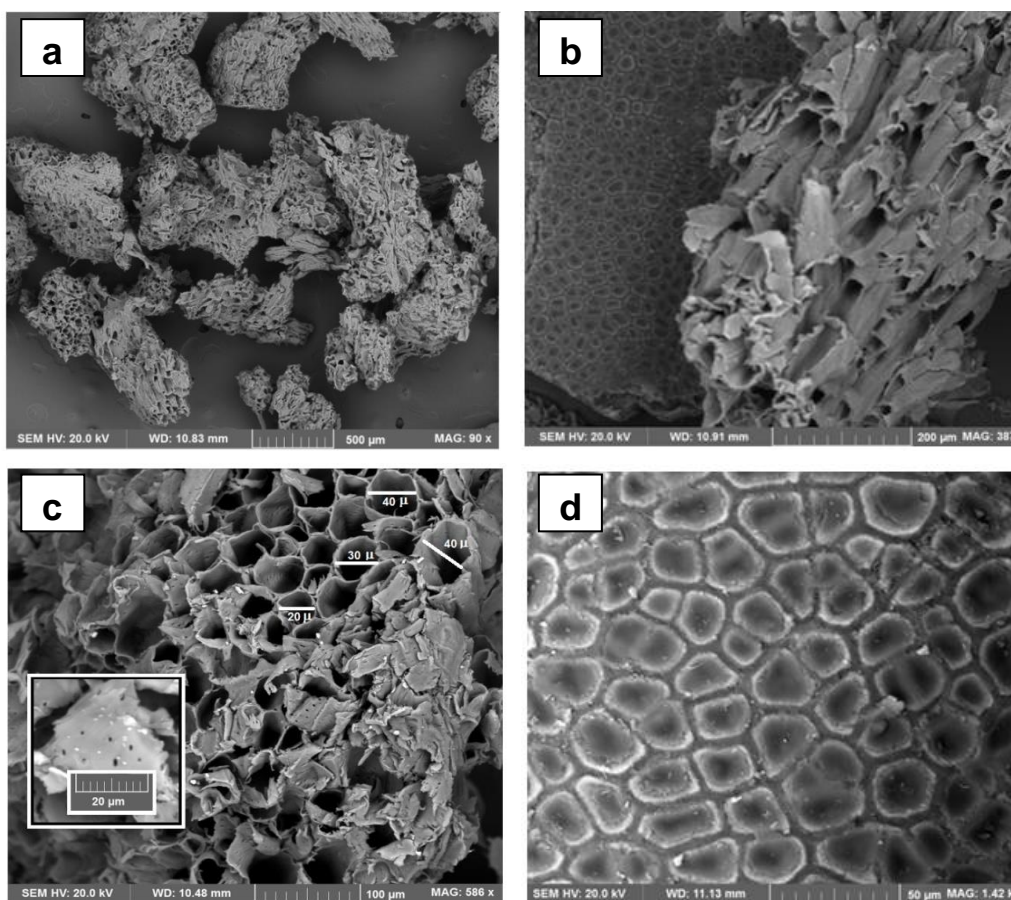
FTIR analiza sorbenta nakon sorpcije fosfata pokazala je male, ali važne razlike od značaja za procenu ishoda procesa sorpcije (Slika 26b). Asimetrična intenzivna traka sa tipičnom centroidom na 3331 cm^{-1} predstavlja zbir valentnih vibracija svih vodonično vezanih –OH grupa, kako od preostalih neizreagovanih grupa glukopiranoznih jedinica celuloze, tako i od fosfatnih –OH grupa (iz H_2PO_4^-) prisutnih u KALV sorbentu. Traka od estarske C=O grupe, koja se ranije javljala na 1738 cm^{-1} (kod LVK), odnosno na 1718 cm^{-1} sa smanjenim intenzitetom (kod KALV), sada nije bila uočena u FTIR spektru (Slika 26b). Dalje, karakteristično je da se nakon sorpcije fosfata menja intenzitet traka od deformacionih vibracija C-H i O-H grupa celuloze (na oko 608 i 540 cm^{-1}), dok se pojavljuje nova traka na oko 530 cm^{-1} od fosfatnih P-OH grupa. Naime, pri razmatranju treba uzeti u obzir činjenicu da je centroid trake na oko 1030 cm^{-1} (koji je u ovom slučaju preklopljen) karakterističan za valentni P-O vibracioni mod fosfata (PO_4^{3-} grupe), dok trake na 603 cm^{-1} i 564 cm^{-1} odgovaraju deformacionom O-P-O modu fosfatnih anjona (Silverstein, 2005). Takođe, traka od P=O vibracije, koja se obično javlja na 1140 cm^{-1} , ne može se jasno primetiti u spektru zbog preklapanja sa intenzivnom kompleksnom trakom od C-O-H vibracija u opsegu 1200 - 1100 cm^{-1} . Verovatno su, umesto ortofosfatne PO_4^{3-} grupe (dominantne u alkalnoj sredini), kod sorbenta prisutne druge fosfatne vrste (H_2PO_4^- i HPO_4^{2-}), što je u saglasnosti sa stabilnošću različitih oblika fosfatnih anjona u kiselim vodenim rastvorima, iz kojih se vrši njihovo uklanjanje (Anirudhan i sar., 2006). Ove činjenice, uz jasno pomeranje nekih traka (na 1331 , 2885 , 1655 , 1055 i 808 cm^{-1}) koje odgovaraju vibracijama OH i alifatičnih CH grupa, imaju važnu ulogu u tumačenju sorpcije fosfata na KALV (Riahi i sar., 2009). Dodatni prevoji traka veoma slabog intenziteta na 1557 cm^{-1} (vibracija O=P-OH) i na 914 cm^{-1} (vibracija P-OH), koji ukazuju na prisustvo fosfata, potvrđuju efikasnu sorpciju fosfata iz rastvora na površini sorbenta (Silverstein, 2005). Uzimajući u obzir da nije dokazano postojanje hemijske veze između fosfatnih anjona i lingo-celulozne strukture biomase (tipično za hemisorpciju), može se pretpostaviti mehanizam jonske izmene (Cl^- jona iz $(\text{CH}_3)\text{N}^+\text{Cl}^-$ grupa sa H_2PO_4^- jonima iz rastvora) uz delimično učešće fizisorpcije.

FTIR spektri KALV sorbenta pre i nakon sorpcije nitrata (Slika 26c) su vrlo slični, s obzirom da inkorporirani nitratni anjoni u modifikovanoj biomasi ne grade hemijske veze, već elektrostatički interaguju sa aktivnim $-\text{N}^+\text{R}_3$ centrima u monosloju. Na prisustvo sorbovanih NO_3^- jona ukazuju apsorpcione IR trake na oko 1370 cm^{-1} i 825 cm^{-1} karakteristične za N-O vibracije nitratnih anjona (Loganathan i sar, 2013). Assignacija ostalih traka je već diskutovana kod sorbenta pre procesa sorpcije anjona.

4.4.4 Morfološka SEM-EDS karakterizacija sorbenta

Morfologija površine čvrstih faza je vrlo važna karakteristika sorbenata (Mitic-Stojanovic i sar., 2011). Za morfološku analizu površine biomase tokom modifikacije, kao i registrovanje morfoloških karakteristika tokom procesa sorpcije anjona od strane KALV sorbenta, primenjena je metoda skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) u kombinaciji sa energetske-disperzivnom spektroskopijom (EDS). SEM-EDS mikroskopija predstavlja dragocenu metodu ne samo za dobijanje informacija o morfologiji, već i o sastavu i drugim svojstvima površine ispitivanih uzoraka. Odgovarajući SEM mikrografi površine uzoraka, usled korišćenja vrlo uskog elektronskog snopa, pokazuju veoma veliku dubinu u polju što daje karakterističan trodimenzionalni prikaz koristan za razumevanje same strukture površine.

Morfološka SEM analiza. Metodom SEM mikroskopije vršena je uporedna analiza morfologije površine native i modifikovane biomase, kao i sorbenta pre i posle sorpcionog procesa. Osim toga, okarakterisane su dimenzije pora i zidova (filamenata) u analiziranim uzorcima. Odgovarajući SEM mikrografi polazne LVK biomase su prikazani na Slici 27.



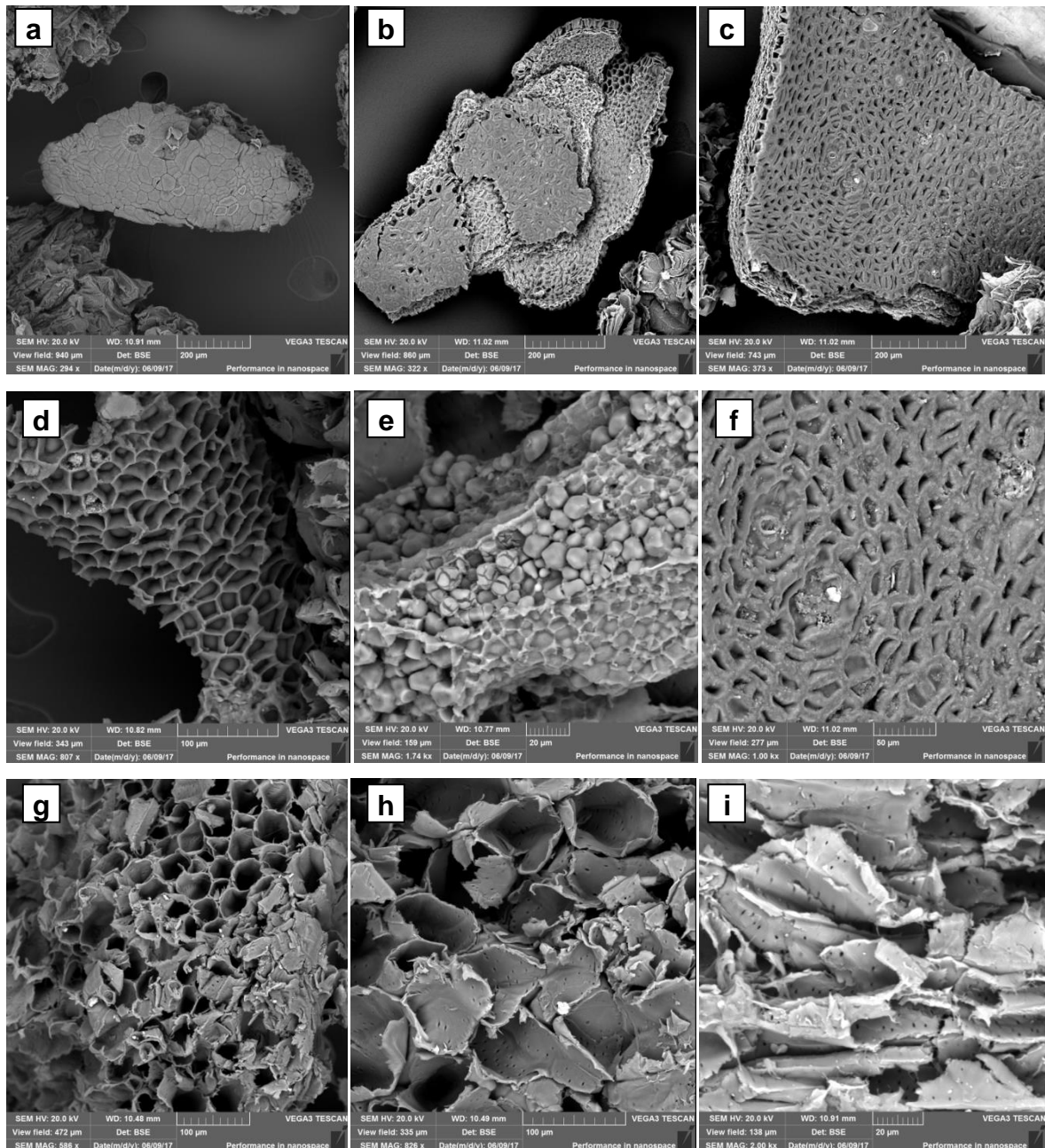
Slika 27. SEM mikrografi LVK biomase pri različitim uvećanjima (a-d)

SEM mikrografi biomase pokazuju prisustvo velikih čestica nepravilnog oblika (oko 500-600 μm), znatno porozne strukture, sa porama više ili manje različitih oblika i veličina (Slika 27a-b). LVK biomasa je uglavnom sastavljena od sitnih, neorganizovanih biljnih ćelija različitih dimenzija (20-40 μm) i različite morfologije (Slika 27c-d). SEM mikrografi ukazuju na postojanje kanala horizontalne ili vertikalne orijentacije, kao i raznovrsnih šupljina na spoljašnjoj površini (Slika 27b-c). Osim toga, mogu se uočiti i makropore neuniformne veličine (0,5-1 μm), koje doprinose relativno većoj specifičnoj površini LVK biomase (Slika 27c). Međutim, bez obzira na ovako izraženu morfologiju površine, nemodifikovana LVK biomasa ne pokazuje sposobnost sorpcije fosfata. Slična morfologija pora je već viđena kod drugih ligno-celuloznih materijala i njihovih aktivnih ugljeva (Bojić, 2016b).

Kao što je ranije pomenuto, alkalni predtretman ligno-celulozne LVK biomase može da promeni makroskopska i mikroskopska svojstva materijala, uključujući veličinu čestica, strukturu i hemijski sastav biomase, što je od izuzetnog značaja za ciljani proces modifikacije. Morfološke karakteristike LVAT uzorka, nakon predtretmana sirove kore *L. vulgaris* slabo alkalnim rastvorom (smeša Na_2CO_3 i NaCl), prikazane su na Slici 28.

Na osnovu rezultata fizičko-hemijske karakterizacije ispitivanih uzoraka, poznato je da predtretman biomase alkalijama dovodi do: destrukcije lignina i bubrenja konstituenata biomase, narušavanja veza između lignina i drugih konstituenata, hidrolize hemiceluloze, kao i smanjenje kristaliničnosti celuloze (Kim i Holtzaple, 2005). U skladu sa tim, SEM mikrografi LVAT uzorka pokazuju da se primenjenim alkalnim postupkom može znatno povećati specifična površina biomase, usled pojave delimične delignifikacije i posledične depolimerizacije jako osetljive i sada nezaštićene hemiceluloze (Slika 28a-f). Površinskom delignifikacijom i ekstrakcijom degradirane hemiceluloze iz ligno-celulozne strukture povećava se poroznost biomase, što može omogućiti bolju pristupačnost modifikacionog agensa unutar ćelijskog zida za efikasnu konverziju dostupne celuloze do željenog katjonskog proizvoda (Slika 28g-i).

Takođe, predtretman uključuje i odvajanje celulozne biomase od drugih komponenti, kao što su lignin, hemiceluloza i pektin, što može bitno uticati na povećani prinos modifikovanog proizvoda (Ocreto, 2013). Na taj način, postupak predtretmana ostvaruje preduslov uspešne sinteze, s obzirom da povećava broj dostupnih reakcionih mesta (pre svega –OH grupa na celuloznim mikrofibrilima) za modifikaciju biomase kvaternernim amonijum reagensom.

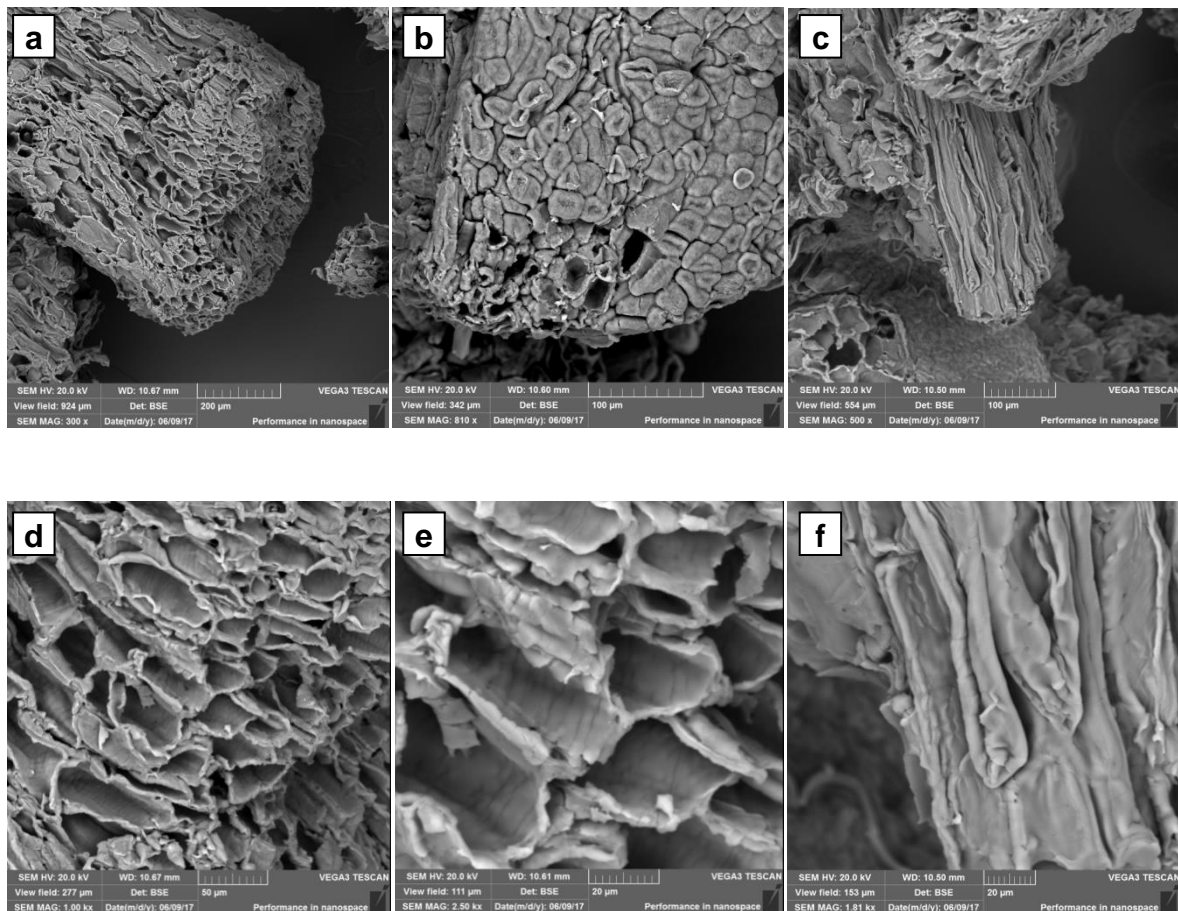


Slika 28. SEM mikrografi LVAT uzorka (nakon alkalnog predtretmana biomase) pri različitim uvećanjima

Morfologija površine KALV sorbenta prikazana je na Slici 29. Morfološki aspekti različitih čestica ukazuju da je sorbent tokom sinteze zadržao konfokalni cevasti oblik biljne ćelije (Slika 29a-c). Jasno je da je ova formacija ćelije izvedena iz originalne strukture biomase kao prekursora sinteze sorbenata, pri čemu se dezintegracija čestica tokom sinteze odrazila na pojavu znatno narušene površine spoljašnjih zidova i ljušpastih krajeva celuloznih mikrofibrila nepravilnog oblika i neuniformne veličine (Slika 29d).

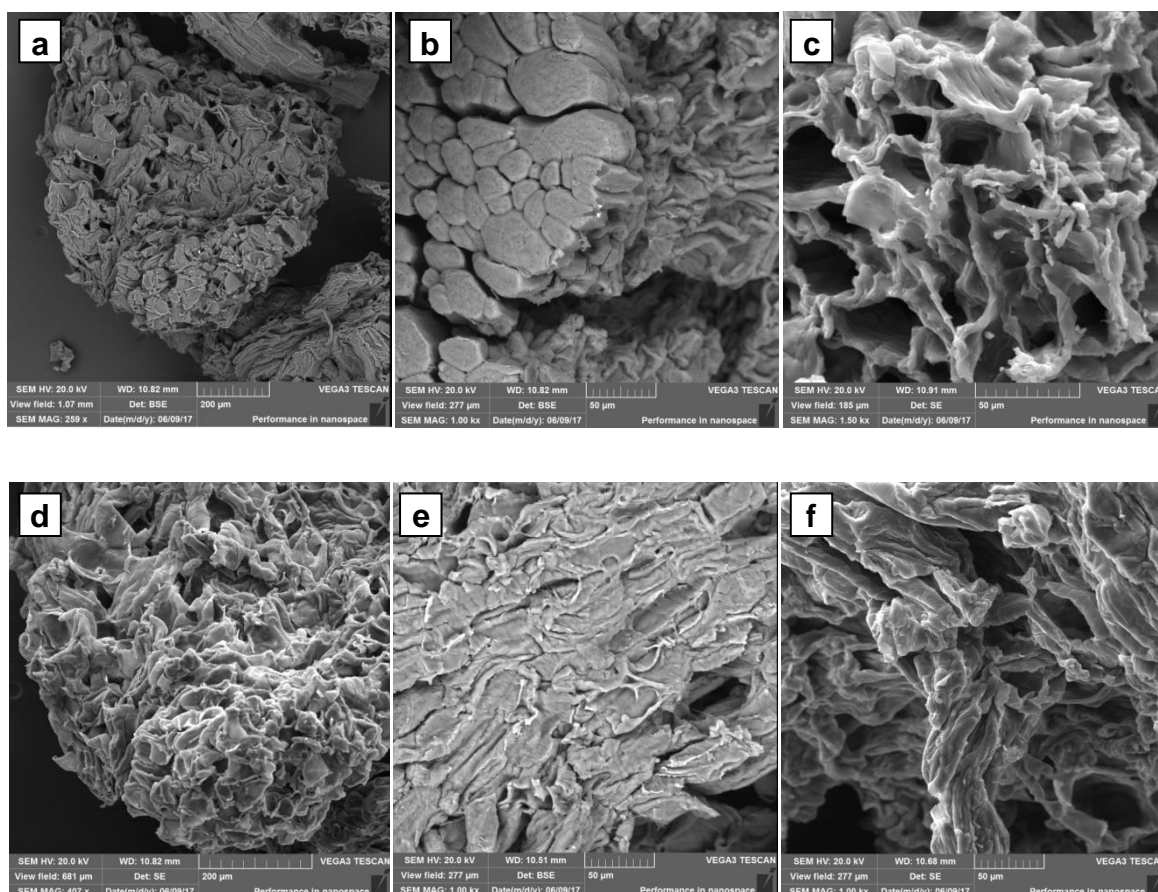
Naime, ova pojava se može objasniti činjenicom da hemijski tretman jako reaktivnim agensima tokom sinteze delimično degradira površinsku strukturu biljnih sudova i preraspoređuje dostupne mikrofibrile (de Lima i sar., 2012), što doprinosi uočenim morfološkim promenama. Takođe, hemijski tretman dovodi do stvaranja širih pora, čime je omogućeno dublje inkorporiranje kvaternernog amonijuma reagensa u masi. Osim toga, SEM mikrografi neregularnih čestica KALV sorbenta jako porozne površine (Slika 29d-e) prikazuju manje oštrije ivice zidova biljne ćelije u poređenju sa alkalno tretiranom LVAT biomasom, kao što je predstavljeno na Slici 28g-i.

Ova činjenica, kao i slabije vidljive makropore od 1 μm na površini zidova biljne ćelije (čak i pri uvećanju od oko 2000 puta, Slika 29e-f), ukazuju na delimičnu pokrivenost dostupnih površina verovatno usled vezivanja kvaternernog amonijum reagensa (CHMAC) tokom sinteze. Međutim, još uvek dovoljno velike pore od posebnog su značaja za proces sorpcije sa aspekta dublje difuzije anjona kroz strukturu čvrste materije (Bojić, 2016b).



Slika 29. SEM mikrografi sintetisanog KALV sorbenta pri različitim uvećanjima

Određene morfološke razlike od interesa za procenu efikasnosti sorpcije anjonskih vrsta primećene su upoređivanjem SEM mikrografa površine KALV sorbenta pre (Slika 29) i posle sorpcije anjona (Slika 30). Sa jedne strane, oblik i raspored pora je bio uporediv kod oba posmatrana uzorka, što ukazuje na to da proces sorpcije anjona iz vodenog rastvora ne utiče na uniformnost strukture sorbenta. Međutim, efekat vezivanja anjona na površinu sorbenta ipak je prouzrokovao neke vidljive promene u morfologiji same površine (Slika 30a i 30d). Pre svega, ivice svake mikrostrukture su znatno deblje, makropore od 1 μm na površini zidova biljne ćelije su skoro neprimetne, a dimenzije kanalnih pora relativno manje u poređenju sa onim kod sorbenta pre sorpcije. Očigledno je da sorpcija anjona na površini KALV sorbenta dovodi do sužavanja kanalnih pora (Slika 30c i 30f), kao i pokrivanja spoljašnje i unutrašnje okvirne površine zidova biljne ćelije (Slika 30b i 30e).



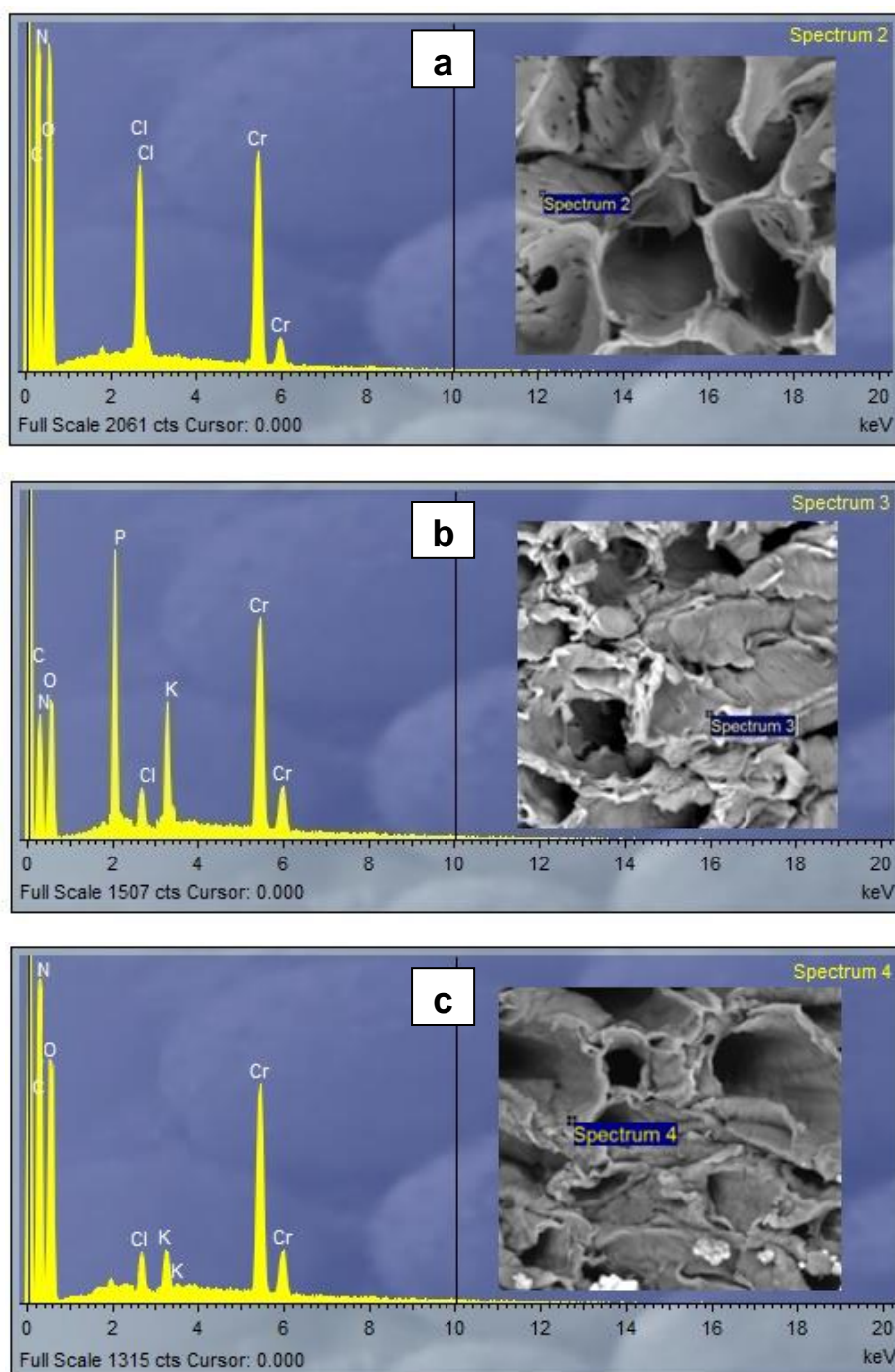
Slika 30. SEM mikrografi KALV sorbenta posle sorpcije fosfatnih (a-c) i nitratnih (d-f) anjona iz vodenog rastvora

Takođe, stiče se utisak da anjoni lako prodiru u unutrašnjost sorbenta kroz široke kanalne pore, te na taj način mogu uticati na povećanje sorpcionog kapaciteta sorbenta. Ova činjenica sugerise na pretpostavku da je sorpcija anjona usko povezana sa postojanjem reprezentativnih hemijskih grupa (katjonski hidroksipropil-trimetil amonijum) na površini čvrste faze. Pretpostavku dodatno potvrđuju rezultati FTIR i elementne analize, kao što je već ranije opisano. Dobijeni rezultati SEM morfološke analize KALV sorbenta u skladu su sa zapažanjima brojnih autora koji su identifikovali slične morfološke promene površina različitih sorbenata pre i nakon opterećenja anjonskim vrstama (Anirudhan i sar., 2006; Riahi i sar., 2009; Hena i sar., 2015; Mor i sar., 2016; Yaghoobi-Rahni i sar., 2017).

EDS analiza sorbenta. Energetska disperzivna spektroskopska metoda (EDS) služi za ispitivanje kvalitativnog i semi-kvantitativnog elementnog sastava površine čvrstih uzoraka. Ova tehnika, osim elementnog sastava, može dati podatke i o tome gde se dati elementi nalaze na analiziranoj površini. Dobijeni signal je proporcionalan energiji karakterističnih x-zraka određenog elementa. EDS spektri sa odgovarajućim SEM mikrografima ispitivanih oblasti KALV sorbenta pre sorpcije, kao i posle sorpcije fosfata i nitrata, prikazani su na Slici 31.

EDS analiza ispitivanih uzoraka je potvrdila efikasnost sorpcije anjona na površini KALV sorbenta (Slika 31). Analizom su detektovani novi P i intenzivniji N signali nakon sorpcije fosfatnih i nitratnih anjona, respektivno. EDS analiza sorbenta (Slika 31a) pokazuje da su C i O, pored vodonika koji se ne može meriti, glavni elementi sorbenta, što je u saglasnosti sa hemijskim sastavom polazne ligno-celulozne biomase. Registrovani Cr signal potiče od neparavajućeg sloja (prevlake refleksije) iz postupka pripreme uzorka. Prisustvo signala od N i Cl u spektru sorbenta (Slika 31a), zajedno sa rezultatima FTIR analize, potvrđuje inkorporiranje kvaternerne amonijum grupe ($-NR_4^+ Cl^-$) na površini sorbenta, u odnosu na polaznu biomasu.

EDS spektar KALV sorbenta pre sorpcije anjona nije pokazao karakteristične P (od fosfata) i N (od nitrata) signale. Fosfatima opterećen sorbent (Slika 31b) jasno daje P i K signale (verovatno iz $K^+ H_2PO_4^-$). Slično tome, intenzivniji N signal od dodatih nitratnih anjona, kao i K signal, potvrđuju inkorporiranje $K^+ NO_3^-$ na površini sorbenta (Slika 31c). Na taj način, EDS analiza pruža direktne dokaze uspešnosti sorpcije fosfata, odnosno nitrata pomoću KALV. Pored toga, karakteristično je da se sadržaj hloridnih jona (Cl^-), koji poseduju sposobnost jonske izmene sa fosfatnim (ili nitratnim) jonima, znatno opada nakon sorpcije, što ukazuje na mogući mehanizam jonske izmene u ovom procesu.



Slika 31. EDS spektar (levo) i odgovarajući SEM mikrograf (desno) KALV sorbenta pre sorpcije (a), posle sorpcije fosfata (b) i nakon sorpcije nitrata (c)

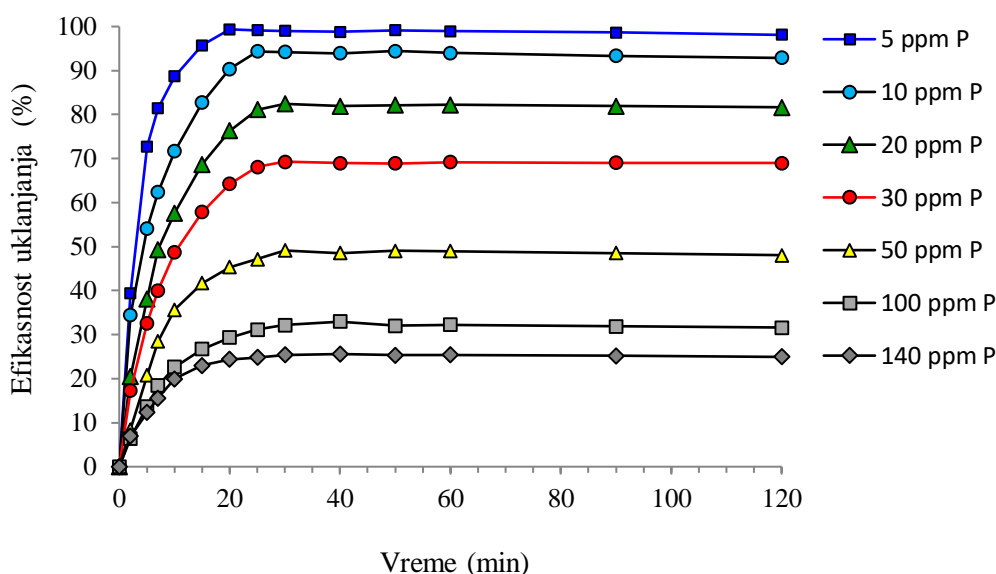
SEM-EDS analiza KALV sorbenta nakon sorpcije potvrdila je hipotezu da kvaternerne amonijum grupe na površini sorbenta dominiraju u procesu sorpcije anjona iz vodenog rastvora. Takođe, u nekim ranijim studijama procesa sorpcije ovih anjonskih vrsta na poljoprivrednim otpadnim materijalima, mehanizam jonske izmene je ustanovljen kao dominantan (Anirudhan i sar., 2006; Nguyen i sar., 2012).

4.5 PRIMENA KALV SORBENTA ZA UKLANJANJE FOSFATA

Efikasnost sintetisanog KALV sorbenta je najpre testirana na primeru uklanjanja fosfatnih anjona iz vodenih rastvora, koji se sve češće pojavljuju u prirodnim i naročito u otpadnim vodama. U cilju efikasnije sorpcije fosfatnih anjona izvršena je optimizacija parametara koji mogu imati značajan uticaj na sorpcioni kapacitet, kao što su: doza sorbenta, početna koncentracija fosfata u rastvoru, vreme kontakta sorbent/sorbat, pH sredine, temperatura i brzina mešanja. Analizom uticaja navedenih parametara može se definisati opseg maksimalnog uklanjanja anjona u šaržnom sistemu.

4.5.1 Uticaj početne koncentracije fosfata i vremena sorpcije

U cilju definisanja uticaja početne koncentracije fosfata na efikasnost sorpcije pomoću KALV sorbenta vršena je serija eksperimenata sorpcije iz vodenih rastvora različitih početnih koncentracija (5,0 - 140,0 mg P dm⁻³). Eksperimenti su izvođeni na temperaturi od 20 ± 0,2 °C, sa dozom sorbenta od 2,0 g dm⁻³, uz konstantno mešanje od 200 o min⁻¹, pri pH 6,0 ± 0,1 tokom 120 minuta. Rezultati sorpcije fosfata iz rastvora različitih početnih koncentracija prezentovani su na Slici 32.



Slika 32. Uticaj vremena kontakta na efikasnost uklanjanja fosfata pomoću KALV sorbenta ($C_0 = 5 - 140 \text{ mg dm}^{-3}$; $m_s = 2 \text{ g dm}^{-3}$; pH 6 ± 0,1; $T = 20 \pm 0,2 \text{ °C}$; $t = 0-120 \text{ min}$; $v_m = 200 \text{ o min}^{-1}$)

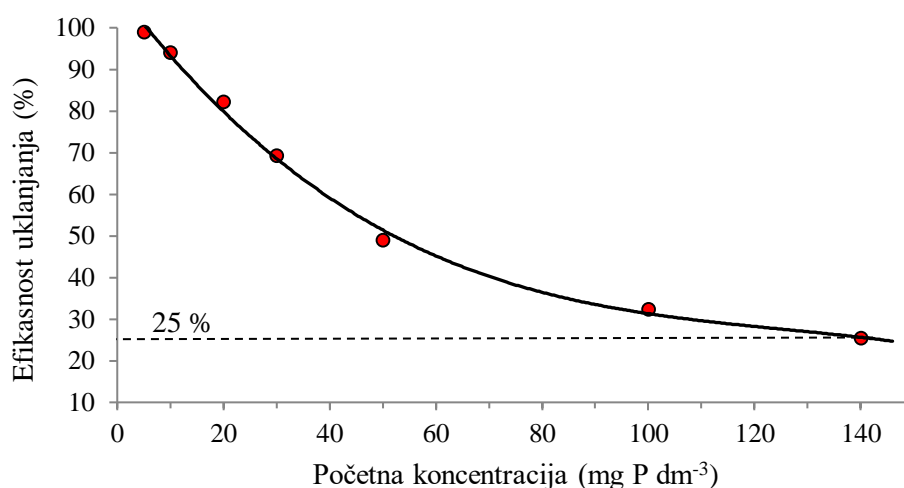
Dobijeni rezultati sorpcije fosfata (Slika 32) pokazuju da sve krive zavisnosti imaju isti oblik, a da proces sorpcije zavisi od kontaktnog vremena sorbent-sorbat. Može se uočiti da se sa porastom početne koncentracije fosfata (od 5 do 140 mg P dm⁻³) smanjuje procenat uklanjanja fosfata (od 99% do 25%), a produžava vreme (od 20 do 40 min) potrebno za postizanje maksimalnog kapaciteta sorpcije. Na primer, sorpcija fosfata se pri najmanjoj početnoj koncentraciji (5,0 mg P dm⁻³) odvija veoma brzo, pretežno u toku prvih 20 min sa 99,36% sorpcije (tj. kapacitetom sorpcije od 2,48 mg P g⁻¹). Za samo 10 min duže, pri početnoj koncentraciji fosfata od 30,0 mg P dm⁻³ postiže se 69,30% uklanjanja fosfata (kapacitet sorpcije 10,39 mg P g⁻¹). Pri početnim koncentracijama fosfata većim od 50,0 mg P dm⁻³ stepen uklanjanja fosfata opada ispod 50%. U slučaju najveće ispitivane koncentracije fosfata (140 mg P dm⁻³) maksimalni stepen sorpcije od 25,59% (tj. kapacitet sorpcije od 17,92 mg P g⁻¹) se postiže za 40 min, nakon čega slede blage promene sorpcije do uspostavljanja ravnoteže procesa na 60 min. Ova činjenica ukazuje na veći kapacitet sorpcije primenjenog KALV sa porastom početne koncentracije sorbata, ali i na manju brzinu samog procesa pri većim polaznim koncentracijama fosfata u rastvoru.

Imajući u vidu da je u svim analiziranim slučajevima primenjena ista doza sorbenta (2 g dm⁻³), tako da broj aktivnih centara sorbenta za vezivanje fosfatnih jona ostaje nepromenjen, ovakav efekat se može objasniti povećanjem sadržaja vezanog sorbata, usled većeg kontakta sorbenta sa sorbatom, pri višim koncentracijama. Sa druge strane, karakteristična je manja brzina procesa sorpcije pri višim koncentracijama fosfata, verovatno zbog zasićenja aktivnih centara fosfatnim anjonima, a time i otežane difuzije anjona do preostalih aktivnih centara sorpcije usled međusobnog odbijanja.

S obzirom da u svim posmatranim slučajevima sorpcija fosfata postiže ravnotežu na 60 min, za dalje eksperimente je ova vrednost odabrana kao optimalno vreme sorpcije (tj. ravnotežno vreme). Promene stepena sorpcije, kao i količine sorbovanih anjona u ravnoteži, u funkciji početnih koncentracija fosfata, pri optimalnim uslovima, prezentovane su na Slici 33. Kao što se može uočiti, sa porastom početne koncentracije fosfata (od 5 do 140 mg P dm⁻³) dolazi do opadanja ravnotežne koncentracije sorbovanih anjona. Pri najvećoj početnoj koncentraciji od 140 mg P dm⁻³, u stanju ravnoteže zabeležen je minimalni stepen sorpcije od 25,38%, pri čemu se postiže maksimalna količina sorbovanih anjona od 17,77 mg P g⁻¹.

Poređenjem ovih rezultata sa literaturnim podacima sorpcije fosfata iz vodenih rastvora različitim sorbentima (Riahi i sar., 2009; Yue i sar., 2010; Xu i sar., 2011; Nguyen i sar., 2012), pri sličnim eksperimentalnim uslovima, može se zaključiti da je KALV veoma

efikasan sorbent za uklanjanje fosfatnih anjona. Efikasnost KALV sorbenta je uporediva ne samo sa modifikovanim biomasama, već i sa materijalima drugačijeg tipa namenjenim za ove svrhe, kao što su: pepeli ili aktivni ugljevi biljnih vlakana, prirodni ili sintetički minerali, kao i neke (odgovarajuće po tipu aktivnih grupa) komercijalne jonoizmenjivačke smole (Yao i sar., 2011; Su i sar., 2013; Mor i sar., 2016; Xiong i sar., 2017).

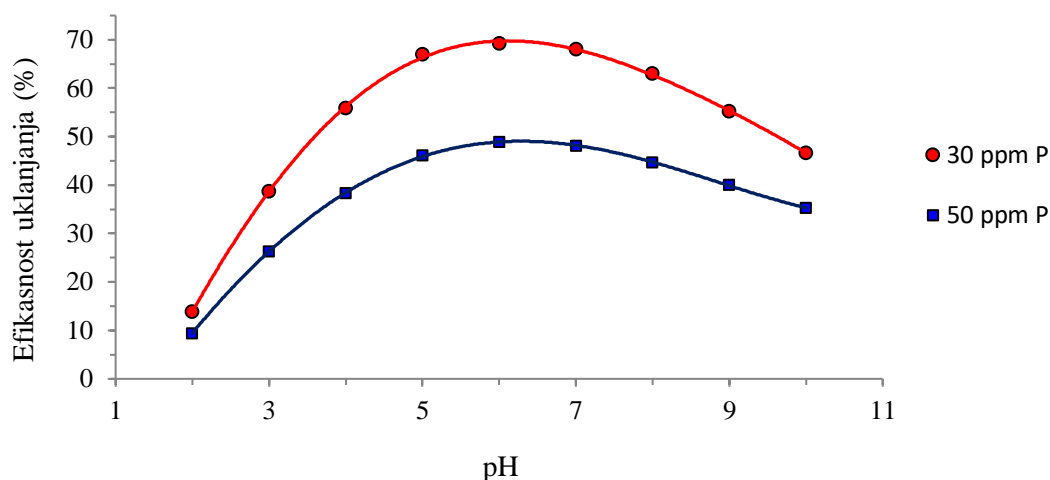


Slika 33. Uticaj početne koncentracije rastvora na efikasnost uklanjanja fosfata pomoću KALV sorbenta ($m_s = 2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{pH } 6 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 60 \text{ min}$; $v_m = 200 \text{ o min}^{-1}$)

4.5.2 Uticaj pH vrednosti rastvora

Vrednost pH vodenog rastvora je važan parametar jonizacije hemijski aktivnih centara na sorbentu, kao i sorpcije fosfatnih jona (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} i PO_4^{3-}) na graničnoj čvrsto-tečno međupovršini (Xu i sar., 2011; Xiong i sar., 2017). Ova promenljiva kod fosfatnih rastvora ima važnu ulogu na kompletan proces sorpcije sa aspekta pojave različitih vrsta fosfata, a posebno na kapacitet sorpcije sorbenta. Uticaj pH vrednosti rastvora na proces sorpcije fosfata pomoću KALV sorbenta (doze 2 g dm^{-3}) analiziran je serijom eksperimenata, iz različitih početnih koncentracija rastvora fosfata (30 i 50 mg P dm^{-3}), pri različitim pH u opsegu $2 - 10$. Eksperimenti izvan ovih granica pH nisu rađeni, s obzirom da je u rastvoru na $\text{pH} < 2$ pretežno zastupljena fosforna kiselina ($\text{pK}_a 2,2$), koja nema svojstvo sorpcije na površini čvrstog sorbenta. Osim toga, u rastvoru dominiraju viševalentni PO_4^{3-} i HPO_4^{2-} joni, za koje se očekuje manji stepen sorpcije na kvaternernim $-\text{NR}_4^+$ aktivnim lokacijama sorbenta u poređenju sa H_2PO_4^- jonima. Takođe, u jako baznoj sredini ($\text{pH} > 10$) u rastvoru dominiraju

konkurentniji OH^- joni, koji doprinose efektu elektrostatskog odbijanja sorbata. Rezultati analize uticaja pH na sorpciju fosfata ilustrovani su na Slici 34.



Slika 34. Uticaj pH vrednosti rastvora na efikasnost uklanjanja fosfata pomoću KALV sorbenta ($C_0 = 30$ i 50 mg P dm^{-3} ; $m_S = 2 \text{ g dm}^{-3}$, $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 60 \text{ min}$; $v_m = 200 \text{ o min}^{-1}$)

Dobijeni rezultati analize uticaja pH vrednosti rastvora u posmatranom opsegu (pH 2 - 10) na sorpciju fosfata iz rastvora početne koncentracije 30 mg P dm^{-3} , u ravnotežnom vremenu (60 min) pri istoj dozi sorbenta (2 g dm^{-3}), pokazuju da stepen uklanjanja fosfata pomoću KALV raste (od 14 - 70%) u kiselj sredini (pH 2 do 6), a opada (od 62 do 46%) u baznoj sredini (pH 8 do 10). Na osnovu toga, može se konstatovati da je sorpcija fosfatnih vrsta u slabo baznoj sredini procentualno veća nego u slabo-kiselj sredini, iako je u kiselj sredini površina sorbenta pozitivno naelektrisana. Ovakav efekat nije iznenađujući s obzirom na zastupljenost različitih fosfatnih vrsta u rastvoru (Slika 35). Pogotovo, treba imati u vidu da se smanjenjem pH vrednosti u rastvoru pojavljuju konkurentniji Cl^- joni (iz HCl), kao i sve dominantnija fosforna kiselina, koja nema afinitet prema sorbentu. Maksimalna količina sorbovanih fosfata od $10,4 \text{ mg P g}^{-1}$ ($\approx 70\%$) postiže se na pH 6, uz blaga odstupanja u širem opsegu pH 5 - 7. Slična situacija je uočena i kod analize rastvora početne koncentracije 50 mg P dm^{-3} , s tim što je u istoj oblasti pH postignut maksimalni kapacitet sorpcije fosfata od $12,23 \text{ mg P g}^{-1}$ ($\approx 49\%$). Zbog toga je, kao optimalna vrednost, za dalje eksperimente odabrana vrednost pH 6.

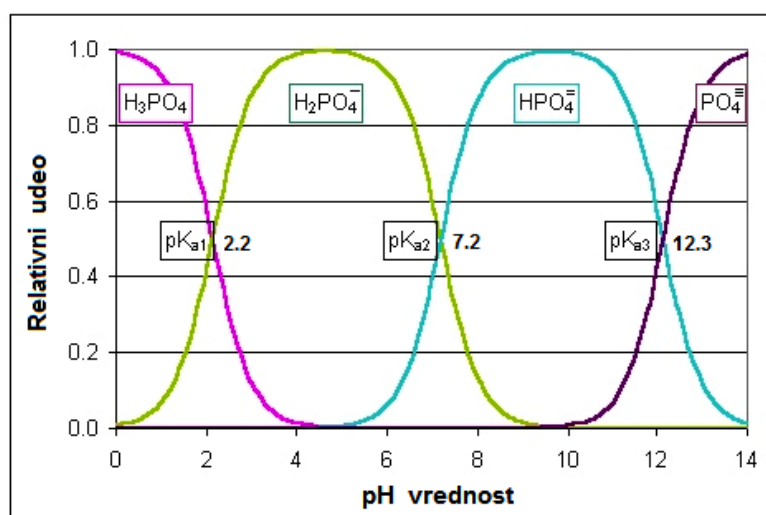
Za tumačenje efekta pH vrednosti na sorpciju fosfata treba imati u vidu ključne faktore: vrednost pH_{PZC} , vrste fosfata u rastvoru, afinitet anjona prema aktivnim centrima sorbenta, hemiju međufaza, kao i hemiju površine sorbenta. U tom smislu, efekat pH vrednosti rastvora na sorpciju fosfata može se objasniti sa dva bitna aspekta, kako prema

površinskom naelektrisanju sorbenta (pH_{PZC}), tako i prema različitim oblicima fosfatnih jona u vodenom rastvoru (Anirudhan i sar., 2006). Prema prvom tumačenju, jasno je da pri pH ispod pH_{PZC} površinu sorbenta karakteriše pozitivno naelektrisanje, a iznad ove vrednosti negativno naelektrisanje. Za sorbent KALV je utvrđena vrednost pH_{PZC} od 7,04 (u odnosu na LVK biomasu čiji je pH_{PZC} 6,37), tako da je ispod ove pH vrednosti površinsko naelektrisanje sorbenta pozitivno, pa se očekuje efikasna sorpcija negativno naelektrisanih fosfatnih vrsta u rastvoru. Nasuprot tome, pri $pH > 7$ površinu sorbenta pretežno karakteriše negativno naelektrisanje sa jedne strane, kao i prisustvo dominantnijih OH^- jona, koji zauzimaju površinu sorbenta u alkalnoj sredini. To bi trebalo značajno da utiče na odbijanje negativno naelektrisanih fosfatnih vrsta u rastvoru, a time i na manji kapacitet sorpcije fosfata. Međutim, u ovom slučaju je konstatovano da stepen sorpcije (a time i količina sorbovanih jona) znatno brže opada u kiseloj (od 66,9 do 13,81%) nego u alkalnoj sredini (od 62,98 do 46,63%).

Smanjenje kapaciteta sorpcije fosfata (od 10,21 do 6,99 mg P g⁻¹) pri višim pH vrednostima (od 7 do 10) može se objasniti kao rezultat povećanog elektrostatičkog odbijanja negativno naelektrisanih viševalentnih HPO_4^{2-} i PO_4^{3-} jona (koji dominiraju u alkalnoj sredini) sa negativno naelektrisanim OH^- jonima, koji kao konkurentni joni lakše zauzimaju površinske aktivne centre, čineći površinu sorbenta negativnom. Osim toga, veće naelektrisanje ovih fosfatnih vrsta ide u prilog rezultatu smanjenja stepena sorpcije u odnosu na vrednost dobijenu pri pH 6, gde dominiraju $H_2PO_4^-$ joni. Shodno tome, u slabo kiselj sredini (pH 7 do 5), kada je površina pozitivno naelektrisana, eksperimentom je potvrđeno maksimalno uklanjanje fosfata iz rastvora (10,38 mg P g⁻¹, odnosno 69,2%). Međutim, sa daljim povećanjem kiselosti rastvora (pH od 4 do 2) uočeno je naglo opadanje kapaciteta sorpcije fosfata (od 8,38 do 2,07 mg P g⁻¹). Pored efekta konkurentnijih Cl^- jona (iz HCl) u jako kiselj sredini, to se može bolje objasniti činjenicom da u kiselim vodenim rastvorima postoje različiti oblici fosfatnih vrsta.

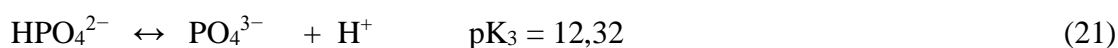
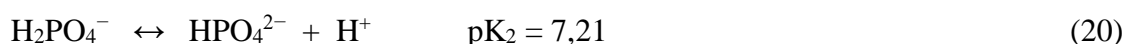
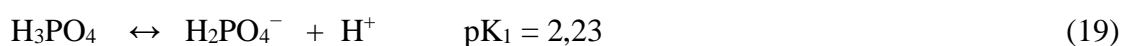
Naime, korišćena so KH_2PO_4 za pripremu test rastvora je dobro rastvorna u vodi, s obzirom da su hidrogen i dihidrogen fosfati rastvorniji od odgovarajućeg fosfata. U razblaženim vodenim rastvorima, fosfati se javljaju u četiri oblika zavisno od pH sredine (Slika 35). Tako, u jako baznoj sredini (pH 12-14) dominira fosfatna vrsta PO_4^{3-} , pored HPO_4^{2-} jona, čiji se udeo naglo smanjuje. U slabije baznim uslovima (pH 8-11) pretežno je zastupljen HPO_4^{2-} jon, pored PO_4^{3-} i $H_2PO_4^-$ jona sa znatno manjim udelom. Nasuprot tome, u slabo kiselim uslovima (pH 6-3) najzastupljeniji je $H_2PO_4^-$ jon, pored HPO_4^{2-} jona i fosforne kiseline sa proporcionalno manjim udelom. To znači da se sa povećanjem kiselosti

(pH od 6 do 3) u rastvoru znatno smanjuje udeo dihidrogen fosfata a povećava sadržaj fosforne kiseline, što će rezultirati smanjenjem stepena sorpcije. U jako kiseloj sredini (pH < 3), glavna forma je fosforna kiselina (H_3PO_4), pored H_2PO_4^- jona vrlo malog udela. Usled povećanja koncentracije fosforne kiseline, koja ne može da se sorbuje na čvrstoj površini sorbenta, dolazi do naglog smanjenja stepena sorpcije ukupnih fosfata na sorbentu.



Slika 35. Specifična raspodela fosfatnih vrsta u funkciji pH vrednosti rastvora

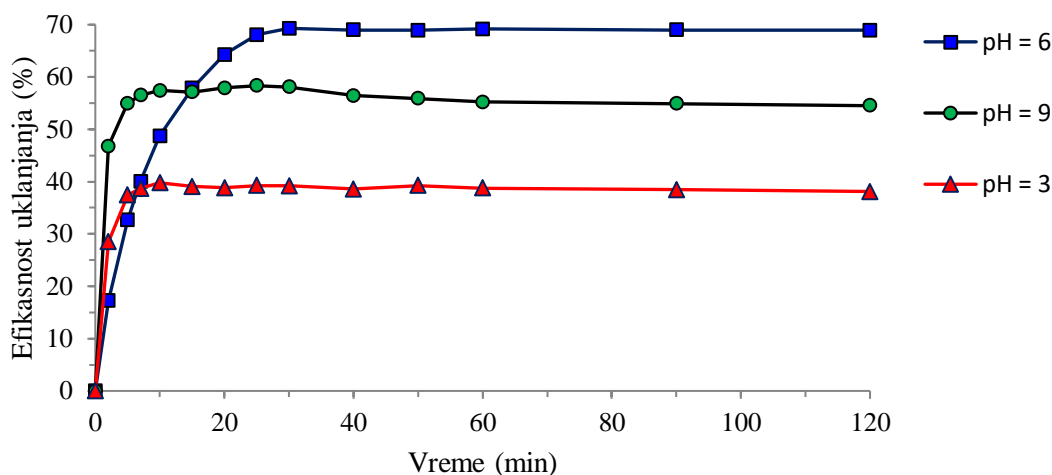
U tom smislu, mehanizam sorpcije fosfata se može protumačiti ako se uzme u obzir i disocijacija fosforne kiseline do odgovarajućih fosfatnih jona:



Imajući u vidu ove činjenice, jasno je da je u kiselom vodenom rastvoru (pri pH u opsegu 7 - 3), pored delimično zastupljenog HPO_4^{2-} jona, glavna vrsta ustvari H_2PO_4^- jon koji je odgovoran za sorpcioni proces. Sa druge strane, svojom pozitivnom površinom (pH < pH_{PZC}), sorbent KALV pokazuje veliki afinitet prema ovim jonima, tako da se pri pH 6 postiže maksimalni kapacitet sorpcije. Mogući mehanizam sorpcije je u stvari jonska izmena površinskih Cl^- jona sa ovim fosfatnim vrstama. Prema ovoj konstataciji, sorpcija fosfata na KALV se može opisati na sledeći način:



Sa ciljem analize uticaja pH vrednosti rastvora na brzinu sorpcije fosfata pomoću KALV sorbenta, izvođena je serija eksperimenata gde je korišćena ista početna koncentracija fosfata (30 mg P dm^{-3}) pri karakterističnim pH vrednostima za kiselu (pH 3), slabo kiselu (pH 6) i baznu (pH 9) sredinu, gde dominiraju različiti oblici fosfatnih jona. Rezultati analize uticaja pH na brzinu sorpcije fosfata ilustrovani su na Slici 36.



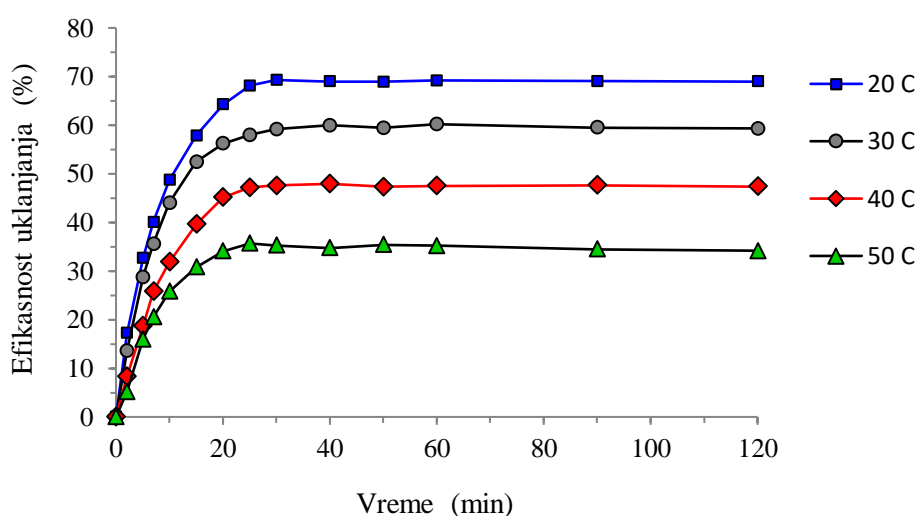
Slika 36. Uticaj pH vrednosti rastvora na efikasnost uklonjanja fosfata pomoću KALV sorbenta ($C_0 = 30 \text{ mg P dm}^{-3}$; $m_s = 2 \text{ g dm}^{-3}$, $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 0 - 120 \text{ min}$; $v_m = 200 \text{ o min}^{-1}$)

Dobijeni rezultati analize uticaja pH vrednosti rastvora u posmatranom opsegu (pH 3 - 9) pokazuju da se maksimalni stepen uklonjanja fosfata pomoću KALV ($\approx 70\%$, odnosno $10,4 \text{ mg P g}^{-1}$) postiže pri pH 6 za 30 min, nakon čega dolazi do uspostavljanja ravnoteže procesa sorpcije. Sorpcija fosfata u baznoj sredini se odvija znatno brže, tako da se za samo 10 min postiže maksimalni kapacitet sorpcije ($8,61 \text{ mg P g}^{-1}$, odnosno $57,4\%$). Smanjenje stepena sorpcije u baznoj sredini (pH 9) se može pripisati stanju površine sorbenta sa pretežno negativnim naelektrisanjem ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$), što značajno utiče na odbijanje površinskih molekula i negativno naelektrisanih vrsta u rastvoru, kao i efektu sve većeg udela viševalentnih jona (HPO_4^{2-} i PO_4^{3-}) koji su odgovorni za sorpciju fosfata na površini KALV sorbenta u baznoj sredini.

Sorbent je pokazao slično ponašanje i u kiseljoj sredini (pH 3), s obzirom na veću brzinu sorpcije, tako da se maksimalni kapacitet sorpcije ($5,97 \text{ mg P g}^{-1}$, odnosno 39,8%) postiže za 10 min. Međutim, i pored očekivanja boljeg uklanjanje fosfata iz rastvora, usled pozitivnog površinskog naelektrisanja sorbenta ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$), evidentno opadanje kapaciteta sorpcije se može objasniti povećanim udelom fosforne kiseline, koja ne interaguje sa površinskim molekulima sorbenta, kao i smanjenjem udela H_2PO_4^- jona odgovornih za sorpciju fosfata u kiseljoj sredini. Slična zapažanja su uočena i kod primene drugih sorbenata za uklanjanje fosfata iz vodenih rastvora (Xu i sar., 2011; Nguyen i sar., 2012).

4.5.3 Uticaj temperature

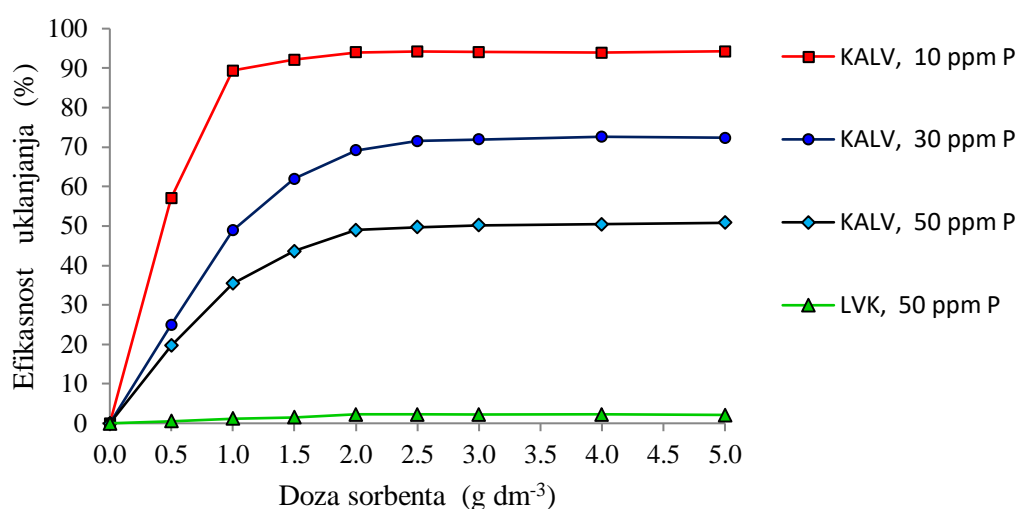
Uticaj temperature na proces sorpcije fosfata pomoću KALV sorbenta, iz rastvora početne koncentracije 30 mg P dm^{-3} , pri optimalnim uslovima, prikazan je na Slici 37. Rezultati ispitivanja uticaj temperature u opsegu od 20 do $50 \text{ }^\circ\text{C}$ pokazali su da se u toku prvih 15 - 20 min odvija veoma brzo uklanjanje fosfata iz rastvora. Nakon toga, karakteristično je usporavanje procesa sorpcije do postizanja ravnoteže na 60 min. Takođe, uočeno je da sa porastom temperature (od 20 - $50 \text{ }^\circ\text{C}$) dolazi do opadanja ravnotežnog stepena sorpcije (od 69,2 do 35,1%). Smanjenje ravnotežnog sorpcionog kapaciteta sorbenta (od $10,4$ do $5,3 \text{ mg P g}^{-1}$) ukazuje na konstataciju da povećanje temperature ima negativni efekat na sorpciju fosfata. Ovakav efekat se može objasniti tendencijom povećane desorpcije fosfatnih jona sa čvrste faze usled povećanja temperature (Xu i sar., 2009).



Slika 37. Uticaj temperature na efikasnost uklanjanja fosfata pomoću KALV sorbenta ($C_0 = 30 \text{ mg P dm}^{-3}$; $m_s = 2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{pH } 6 \pm 0,1$; $t = 0 - 120 \text{ min}$; $v_m = 200 \text{ o min}^{-1}$)

4.5.4 Uticaj doze sorbenta

Sa ciljem optimizacije doze i određivanja sorpcionog kapaciteta KALV sorbenta za fosfatne jone, sprovedena je serija eksperimenata uz variranje KALV doze u opsegu od 0,5 do 5,0 g dm⁻³, pri različitim početnim koncentracijama fosfata (10 - 50 mg P dm⁻³), na konstantnoj temperaturi od 20 ± 0,2 °C, uz konstantno mešanje od 200 o min⁻¹, pri pH 6,0 ± 0,1 tokom 60 minuta (ravnotežno vreme). Rezultati sorpcije fosfata iz rastvora različitih početnih koncentracija u funkciji doze sorbenta, u poređenju sa sirovom LVK biomasom, prezentovani su na Slici 38.



Slika 38. Uticaj doze KALV sorbenta i netretirane LVK biomase na efikasnost uklanjanja fosfata iz vodenog rastvora ($C_0 = 10 - 50 \text{ mg P dm}^{-3}$; pH 6 ± 0,1; $T = 20 \pm 0,2 \text{ °C}$; $t = 60 \text{ min}$; $v_m = 200 \text{ o min}^{-1}$)

Analiza uticaja doze sorbenta na sorpciju fosfatnih anjona pokazala je da se sa porastom doze sorbenta (od 0,5 - 2 g dm⁻³) povećava i procenat vezivanja sorbata do određene granice, zavisno od početne koncentracije fosfata u rastvoru. Utvrđeno je da je doza KALV sorbenta od 2 g dm⁻³ bila dovoljna za maksimalno uklanjanje fosfata, pod primenjenim eksperimentalnim uslovima. Pri istim uslovima sorpcije i istoj dozi, sirova LVK biomasa pokazuje veoma mali potencijal za uklanjanje fosfata iz rastvora (2,23% ili 0,56 mg P g⁻¹), što ukazuje na značaj i uspešnost hemijske modifikacije kore *L. vulgaris* sa ciljem primene kao efikasnog sorbenta za uklanjanje fosfata iz vodenih rastvora. Eksperimenti su pokazali da se maksimalni stepen uklanjanja fosfata (≈ 94 %) pomoću KALV sorbenta (doze 2 g dm⁻³) postiže iz rastvora početne koncentracije 10 mg P dm⁻³. Pri istoj dozi sorbenta, sa porastom

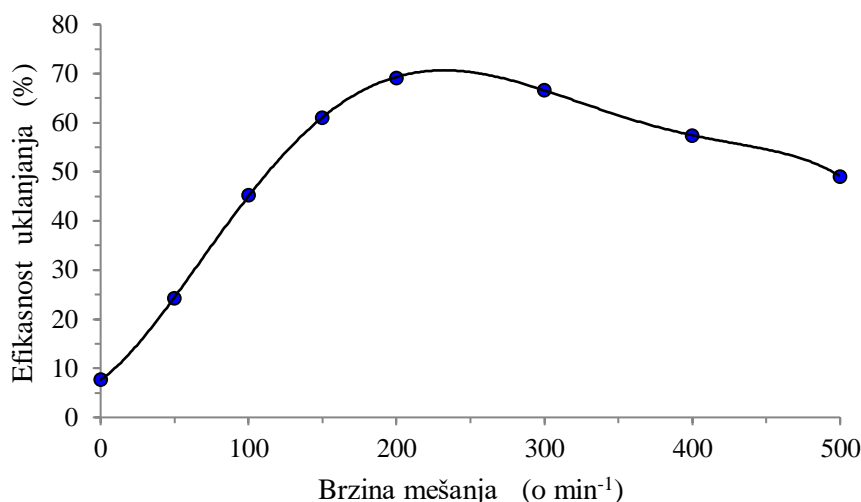
početne koncentracije rastvora od 10 do 50 mg P dm⁻³ dolazi do opadanja stepena sorpcije fosfata (od 94% do 49%). Sa daljim povećanjem doze sorbenta u rastvoru (> 2 g dm⁻³), u svim posmatranim slučajevima, najpre dolazi do neznatnog povećanja stepena sorpcije (za 1-3% zavisno od početne koncentracije rastvora) i uspostavljanja ravnotežnog procesa. Nakon zasićenja površinski aktivnih centara dolazi do blagog pada stepena sorpcije usled efekta zgušnjavanja čestica sorbenta (agregacije/slepljivanja), kao i efekta odbijanja sorbata sa već sorbovanim anjonima na površini čestica. Ovi efekti ometaju difuziju anjona do unutrašnje strukture biomase, čime je otežan kontakt sorbent-sorbat.

U sprovedenim istraživanjima, maksimalni kapacitet sorpcije od 12,24 mg P g⁻¹ postignut je sa dozom KALV sorbenta od 2 g dm⁻³ iz rastvora početne koncentracije 50 mg P dm⁻³, što predstavlja stepen uklanjanja fosfata od ≈ 49%. Iz praktičnih razloga, kod fosfatnih rastvora preporučuje se primena doze sorbenta od 2 g dm⁻³, koja je odabrana kao optimalna vrednost za efikasno uklanjanje fosfata u daljim eksperimentima. Slična zapažanja efekta doze sorbenta na efikasnost uklanjanja fosfata iz vodenog rastvora uočena su i kod istraživanja drugih sorbentnih materijala (Riahi i sar., 2009; Yue i sar., 2010; Xu i sar., 2011; Nguyen i sar., 2012; Yao i sar., 2011; Su i sar., 2013; Mor i sar., 2016; Xiong i sar., 2017).

4.5.5 Uticaj brzine mešanja

Uticaj brzine mešanja na efikasnost uklanjanja fosfata iz vodenog rastvora pomoću KALV sorbenta je ispitivan u opsegu brzine obrtaja magnetne mešalice od 50 do 500 o min⁻¹, pri početnoj koncentraciji fosfata 30 mg P dm⁻³, dozi sorbenta 2 g dm⁻³, pH 6 ± 0,1, kontaktnom vremenu 60 min i temperaturi 20,0 ± 0,2 °C. Dobijeni rezultati ispitivanja uticaja brzine mešanja prikazani su na Slici 39.

Pri zadatim uslovima, nakon 60 min, u sistemu bez mešanja je utvrđena veoma niska efikasnost uklanjanja fosfata (oko 7,7%). Sa povećanjem brzine mešanja od 50 do 200 o min⁻¹ sorpcija fosfata iz vodenog rastvora se naglo povećava do 69,2%, kada postiže maksimum. Dalji porast brzine mešanja do 300 o min⁻¹ ne utiče značajno na promenu efikasnosti sorpcije, ali je evidentno da se efikasnost smanjuje ukoliko se proces nastavi uz još brže mešanje. Slična zapažanja su opisana i na drugim primerima sorpcije fosfata (Riahi i sar., 2009; Xu i sar., 2011; Nguyen i sar., 2012; Mor i sar., 2016; Xiong i sar., 2017).



Slika 39. Uticaj brzine mešanja na efikasnost uklanjanja fosfata pomoću KALV sorbenta
($C_0 = 30 \text{ mg P dm}^{-3}$; $m_s = 2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{pH } 6 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 60 \text{ min}$)

Naime, ovakav efekat brzine mešanja kod procesa sorpcije u šaržnom sistemu se može objasniti sledećom činjenicom. Ukoliko se proces sorpcije odvija bez mešanja (ili je brzina mešanja veoma mala), u vodenoj sredini dolazi do sleganja čestica sorbenta (ili grupisanja u agregate), tako da sorbent nije ravnomerno suspendovan po čitavoj zapremini. Osim toga, tokom eksperimenta je uočeno da se jedan deo čestica izdvaja (flotira) na površini rastvora, dok veći deo krupnijih čestica pada na dno sistema, verovatno zbog razlike u specifičnoj gustini samih čestica. Navedene pojave onemogućuju ravnomeran kontakt sorbenta sa sorbatom, što je neophodan uslov procesa sorpcije. Kao posledica smanjene pristupačnosti sorbata ukupno raspoloživoj površini sorbenta, sorpcija će se odvijati samo na delu površine sorbenta koja je orijentisana prema rastvoru, što značajno utiče na efikasnost uklanjanja.

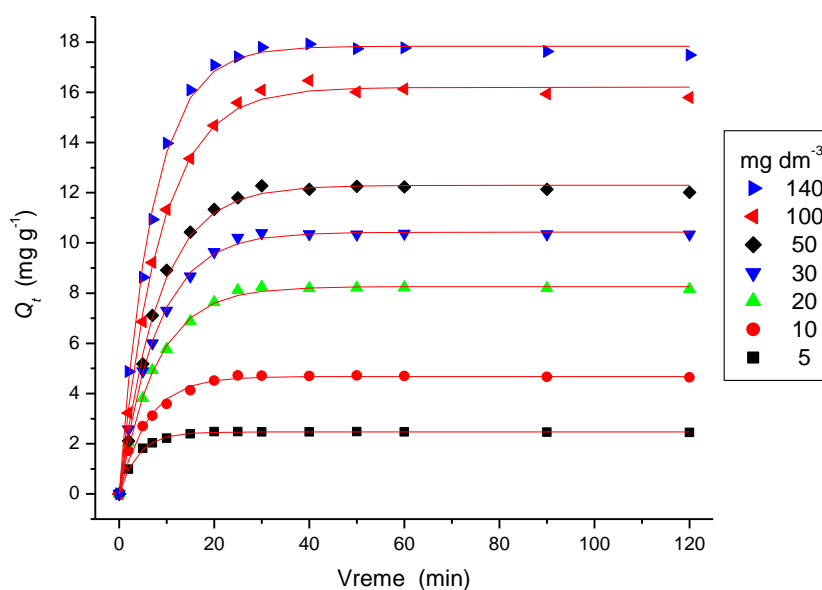
Sa druge strane, optimalna brzina mešanja (oko 200 o min^{-1}), pri kojoj se postiže maksimalna efikasnost uklanjanja (Slika 39), obezbeđuje ravnomerno suspendovanje svih prisutnih čestica i potpuni kontakt sorbenta sa sorbatom, što direktno utiče na smanjenje debljine difuzionog sloja na površini sorbenta. Ovakav efekat povećava prenos mase, a time i efikasnost uklanjanja fosfata iz rastvora. Karakteristično je da mešanje pri većim brzinama ($> 300 \text{ o min}^{-1}$) dovodi do pojave vrtloga, odnosno do tzv. vorteks efekta, usled čega određeni broj čestica sorbenta gubi kontakt sa rastvorom, što se direktno odražava na efektivnu površinu sorbenta i smanjenje efikasnosti procesa sorpcije. Iz navedenih razloga, brzina mešanja od 200 o min^{-1} je odabrana kao optimalna vrednost za efikasno uklanjanje fosfata u daljim eksperimentima.

4.6 KINETIČKE STUDIJE PROCESA SORPCIJE FOSFATA

U cilju definisanja mehanizma sorpcije fosfata, kao i stadijuma procesa koji kontroliše brzinu sorpcije, mogu se primeniti različiti kinetički modeli. Kinetika sorpcije anjonskih polutanata se najčešće ispituje pomoću Lagergrenovog modela pseudo-prvog reda, Hoovog modela pseudo-drugog reda, Veber-Morisovog modela unutar čestične difuzije, kao i Krastilovog difuzionog modela. Izabrani modeli su tipični za definisanje kinetike sorpcije u sistemu tečno-čvrsto i korišćeni su u najvećem broju studija koje se bave ovom problematikom (Riahi i sar., 2009; Yue i sar., 2010; Xu i sar., 2011; Nguyen i sar., 2012; Yao i sar., 2011; Su i sar., 2013; Mor i sar., 2016; Xiong i sar., 2017).

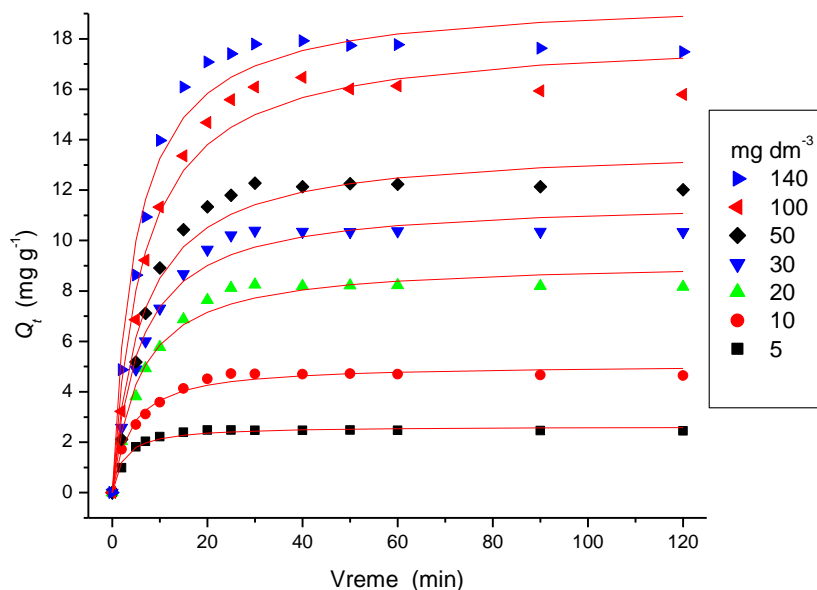
4.6.1 Reakcioni kinetički modeli

Odgovarajući grafički prikazi slaganja eksperimentalnih podataka procesa sorpcije fosfata na KALV sorbentu prema pseudo-prvom redu (primenom nelinearne Lagergrenove jednačine) i pseudo-drugom redu (primenom nelinearne Hoove jednačine), za ispitivani opseg početnih koncentracija fosfata ($5 - 140 \text{ mg P dm}^{-3}$), predstavljeni su na Slikama 40 i 41, respektivno. Karakteristični kinetički parametri, određeni nelinearnom regresionom analizom, prikazani su u Tabeli 12.



Slika 40. Kinetika pseudo-prvog reda za sorpciju fosfata na KALV sorbentu

($C_0 = 5 - 140 \text{ mg dm}^{-3}$; $m_s = 2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{pH } 6,0 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 120 \text{ min}$; $v_m = 200 \text{ o min}^{-1}$)



Slika 41. Kinetika pseudo-drugog reda za sorpciju fosfata na KALV sorbentu
 ($C_0 = 5 - 140 \text{ mg dm}^{-3}$; $m_s = 2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{pH } 6,0 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 120 \text{ min}$; $v_m = 200 \text{ o min}^{-1}$)

Tabela 12. Kinetički parametri nelinearne regresije modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za sorpciju fosfata pomoću KALV sorbenta

Model	Parametar	Početna koncentracija rastvora fosfata (mg P dm^{-3})						
		5	10	20	30	50	100	140
	$Q_e \text{ eksp. (mg P g}^{-1}\text{)}$	2,48	4,72	8,21	10,35	12,24	16,13	17,77
pseudo I red	$Q_e \text{ izrač. (mg P g}^{-1}\text{)}$	2,47	4,68	8,26	10,43	12,29	16,20	17,83
	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,254	0,166	0,127	0,125	0,121	0,118	0,144
	R^2	0,9989	0,9901	0,9980	0,9983	0,9964	0,9978	0,9974
	χ^2	0,0006	0,0219	0,0155	0,0213	0,0652	0,0669	0,0937
	SSR	0,0074	0,2633	0,1862	0,2559	0,7820	0,8028	1,1249
	RO (%)	0,40	0,84	0,61	0,77	0,41	0,43	0,34
pseudo II red	$Q_e \text{ izrač. (mg P g}^{-1}\text{)}$	2,64	5,09	9,18	11,60	13,77	18,14	19,65
	$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	0,160	0,051	0,019	0,015	0,012	0,009	0,0105
	R^2	0,9812	0,9847	0,9791	0,9798	0,9683	0,9729	0,9725
	χ^2	0,0108	0,0338	0,1623	0,2501	0,5835	0,8475	0,9751
	SSR	0,1302	0,4059	1,9478	3,0010	7,0030	10,170	11,700
	RO (%)	6,45	7,84	11,81	12,07	12,50	12,46	10,58

Kinetički model pseudo-prvog reda. Funkcionalne zavisnosti količine sorbovanog fosfata sa vremenom, za ispitivani opseg početnih koncentracija fosfata ($5 - 140 \text{ mg P dm}^{-3}$), dobijene primenom nelinearne Lagergrenove jednačine, predstavljene su na Slici 40. Dobijene vrednosti odgovarajućih kinetičkih parametara (k_1 i Q_e izrač.) date su u Tabeli 12. Analizom dobijenih rezultata može se konstatovati da primenjeni Lagergrenov kinetički model veoma dobro fituje eksperimentalne vrednosti sorpcije fosfata na KALV sorbentu u celokupnom periodu procesa ($0 - 120 \text{ min}$), kod svih ispitivanih početnih koncentracija fosfata ($5 - 140 \text{ mg P dm}^{-3}$). Na dobro slaganje izračunatih vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta (Q_e) sa eksperimentalnim rezultatima ukazuju, pre svega, visoke vrednosti koeficijenta determinacije (R^2 u opsegu $0,990 - 0,999$), kao i drugi statistički parametri ($\chi^2 = 0,0006 - 0,0937$; $SSR = 0,0074 - 1,1249$). Karakteristično je da su izračunate vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta bile uvek nešto više od eksperimentalnih, uz malo relativno odstupanje u opsegu $0,34 - 0,84\%$.

Konstanta brzine k_1 ima najveću vrednost ($0,254 \text{ min}^{-1}$) u slučaju rastvora fosfata najmanje početne koncentracije (5 mg P dm^{-3}), dok sa daljim povećanjem početne koncentracije (do 20 mg P dm^{-3}) brzina sorpcije naglo opada, verovatno zbog približavanja sorpcionog kapaciteta maksimalnoj vrednosti. Kod koncentrovanih rastvora (30 do 140 mg P dm^{-3}) ukupna brzina sorpcije je znatno manja i prilično uravnotežena ($0,127 - 0,118 \text{ min}^{-1}$), usled izražene preopterećenosti površine sorbenta fosfatima ili otežane difuzije anjona unutar pora čestica sorbenta kao dodatnog procesa. U tom smislu, može se pretpostaviti da je ovo najsporiji stadijum koji znatno utiče na smanjenje ukupne brzine procesa sorpcije fosfata u svim slučajevima viših početnih koncentracija (Marković-Nikolić i sar., 2018).

Ovakav rezultat fitovanja eksperimentalnih podataka ($R^2 > 0,99$) nelinearnom regresijom najverovatnije je posledica prirode modela pseudo-prvog reda, prema kome je kinetika sorpcije funkcija samo mesta vezivanja na površini sorbenta, pri čemu se ne uzima u obzir koncentracija sorbata. Na taj način, odlučujuću ulogu u kinetici sorpcionog procesa fosfata ima broj slobodnih aktivnih centara na površini KALV sorbenta, kao i mala konkurencija između fosfatnih anjona za ova mesta vezivanja, što je u skladu sa teorijskim principima Lagergrenovog kinetičkog modela. Međutim, prema ovom modelu, treba imati u vidu činjenicu da, u svakom konkretnom slučaju posmatranih početnih koncentracija fosfata, rani početni period karakteriše veoma brz proces sorpcije. Tako je ovaj proces pri nižim koncentracijama fosfata, u početnom periodu ($10 - 15 \text{ min}$), favorizovan velikim brojem dostupnih i slobodnih aktivnih centara sorbenta, pri čemu je koncentracija fosfata

zanemarljiva s obzirom da je manja od sorpcionog kapaciteta sorbenta. Nasuprot tome, pri višim koncentracijama fosfata, uspostavljanje ravnoteže započinje nakon 30 min (zavisno od početne koncentracije), površina sorbenta postaje opterećenija sorbovanim fosfatima usled velike pokretačke sile procesa, broj slobodnih mesta vezivanja na površini sorbenta je sve manji, te dolazi do izražaja proces unutar čestične difuzije fosfata na poroznom sorbentu. Otuda, otežana difuzija fosfata na graničnoj površini zasićenog sorbenta, kao i eventualna difuzija u mikropore za osvajanje novih dostupnih mesta vezivanja, kao najsporiji stadijumi procesa, imaju direktan uticaj na smanjenje ukupne brzine procesa sorpcije, što potvrđuju određeni kinetički parametri (Q_e i k_1) i dobijeni statistički podaci (χ^2 , SSR).

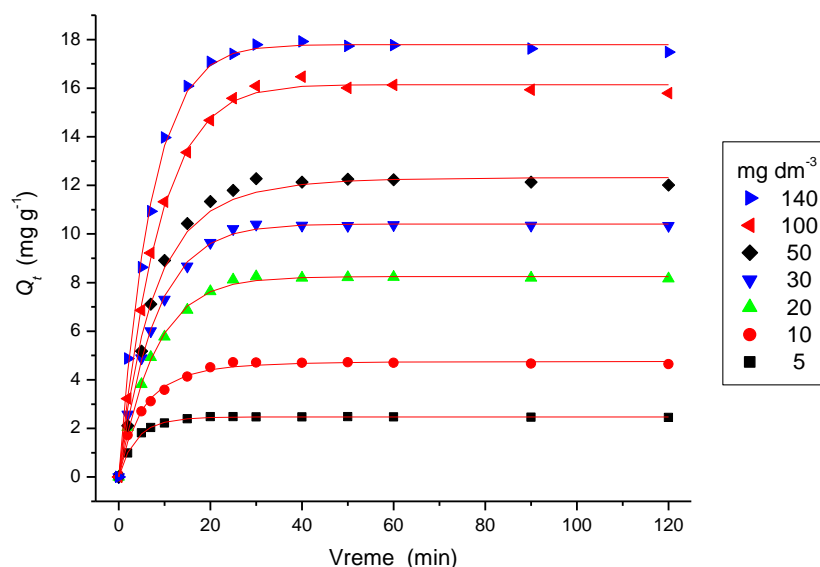
U svakom slučaju, prema određenim kinetičkim parametrima, kao i značajnim vrednostima statističkih podataka (u intervalu poverenja $> 95\%$), može se zaključiti da primenjena nelinearna Lagergrenova jednačina dobro opisuje sve faze sorpcionog procesa u celokupnom posmatranom periodu (0 – 120 min), kako kod nižih početnih koncentracija fosfata (5 – 20 mg P dm⁻³), tako i u slučaju većih opterećenja sorbenta fosfatima (30 – 140 mg P dm⁻³). To opravdava praktičnu primenu ovog modela kod analize procesa sorpcije fosfata pomoću KALV sorbenta (Marković-Nikolić i sar., 2018).

Kinetički model pseudo-drugog reda. Funkcionalne zavisnosti količine sorbovanog fosfata sa vremenom, za ispitivani opseg početnih koncentracija fosfata (5 – 140 mg P dm⁻³), dobijene primenom nelinearne Hoove jednačine, predstavljene su na Slici 41. Vrednosti odgovarajućih kinetičkih (k_2 i Q_e izrač.) i pratećih statističkih parametara predstavljene su u Tabeli 12. Analizom dobijenih rezultata može se konstatovati da primenjeni kinetički model ne fituje dobro eksperimentalne vrednosti sorpcije fosfata na KALV sorbentu, s obzirom na relativno manje vrednosti determinacionog koeficijenta (R^2), a značajno velike vrednosti ostalih statističkih parametara.

Naime, u svim posmatranim slučajevima, sa povećanjem početne koncentracije fosfata (od 5 do 140 mg P dm⁻³), odstupanje nelinearnog modela pseudo-drugog reda od eksperimentalnih rezultata značajno raste. Na ovu činjenicu ukazuje opadanje vrednosti R^2 (u opsegu 0,985 – 0,968), kao i porast vrednosti statističkih parametara χ^2 (od 0,011 do 0,975) i SSR (od 0,130 do čak 11,700). Velika relativna odstupanja (RO = 6,5 – 12,5%) potvrđuju neslaganje izračunatih vrednosti sorpcionog kapaciteta sa eksperimentalnim rezultatima. U poređenju sa nelinearnim modelom pseudo-prvog reda, karakteristično je da ovaj primenjeni model ukazuje na znatno sporije odvijanje procesa sorpcije fosfata (2 do 13 puta, zavisno od početne koncentracije fosfata), pri čemu konstanta brzine opada od 0,160 do čak 0,009 g mg⁻¹

min^{-1} sa povećanjem početne koncentracije fosfata. Jasno je da su pri nižim početnim koncentracijama fosfata sva dostupna mesta vezivanja na sorbentu slobodna, što rezultuje višim k_2 vrednostima, dok pri višim koncentracijama fosfata dolazi do zasićenja sorpcionih mesta usled čega vrednost k_2 opada. Otuda, opadanje brzine procesa je verovatno posledica značajnog povećanja međusobne konkurencije fosfata za konstantan broj aktivnih centara vezivanja pri višim početnim koncentracijama. Sva ova zapažanja upućuju na konstataciju da primenjena nelinearna Hoova jednačina ne opisuje dobro sorpcioni proces, te se ovaj model pseudo-drugog reda ne može pouzdano primeniti kod analize procesa sorpcije fosfata na KALV sorbentu (Marković-Nikolić i sar., 2018).

Kinetički model pseudo n -tog reda. U cilju procene reda reakcije procesa sorpcije fosfata na KALV sorbentu, eksperimentalno dobijeni rezultati su podvrgnuti nelinearnoj regresiji primenom modela pseudo n -tog reda. Odgovarajuće funkcionalne zavisnosti količine sorbovanog fosfata sa vremenom, za ispitivani opseg početnih koncentracija fosfata (5 – 140 mg P dm^{-3}), dobijene primenom navedenog modela, predstavljene su na Slici 42.



Slika 42. Kinetika pseudo n -tog reda za sorpciju fosfata na KALV sorbentu

($C_0 = 5 - 140 \text{ mg dm}^{-3}$; $m_s = 2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{pH } 6,0 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 120 \text{ min}$; $v_m = 200 \text{ o min}^{-1}$)

Vrednosti karakterističnih kinetičkih (n , k_n i Q_e) i pratećih statističkih (R^2 , χ^2 , SSR) parametara pseudo n -tog reda, određenih nelinearnom regresionom analizom, predstavljene su u Tabeli 13.

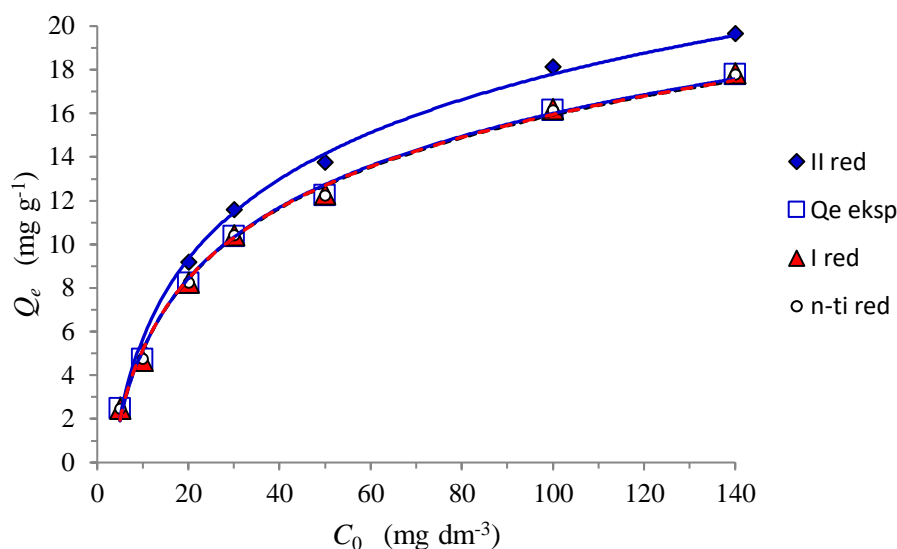
Tabela 13. Kinetički i statistički parametri nelinearne regresije modela pseudo n -tog reda za sorpciju fosfata pomoću KALV sorbenta

Model	Parametar	Početna koncentracija rastvora fosfata (mg P dm ⁻³)						
		5	10	20	30	50	100	140
	Q_e eksp. (mg P g ⁻¹)	2,48	4,72	8,21	10,35	12,24	16,13	17,77
pseudo n -ti red	Q_e izrač. (mg P g ⁻¹)	2,48	4,75	8,24	10,41	12,25	16,13	17,78
	k_n (g ^{$n-1$} mg ^{$1-n$} min ⁻¹)	0,248	0,126	0,132	0,132	0,139	0,139	0,166
	n	1,07	1,27	0,97	0,97	0,93	0,93	0,94
	R^2	0,9991	0,9928	0,9980	0,9983	0,9975	0,9984	0,9979
	χ^2	0,0005	0,0173	0,0165	0,0227	0,0503	0,0522	0,0827
	SSR	0,0058	0,1906	0,1824	0,2498	0,5538	0,5744	0,9096
	RO (%)	0,01	0,64	0,36	0,58	0,08	0,01	0,05

Nelinearna regresija eksperimentalnih rezultata, veoma slično modelu pseudo-prvog reda, pokazala je da primenjeni kinetički model pseudo n -tog reda veoma dobro fituje eksperimentalne vrednosti, s obzirom da model karakterišu visoke vrednosti koeficijenta determinacije (0,993 – 0,999), koje su bliske jedinici u čitavom opsegu početnih koncentracija (5 – 140 mg P dm⁻³). Dobro slaganje izračunatih vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta (Q_e) sa eksperimentalnim rezultatima potvrđuju i drugi statistički parametri ($\chi^2 = 0,0005 - 0,0827$; SSR = 0,0058 – 0,9096), koji su relativno bolji od parametara dobijenih u slučaju primene modela pseudo-prvog reda ($R^2 = 0,990 - 0,999$; $\chi^2 = 0,0006 - 0,0937$; SSR = 0,0074 – 1,1249). I u ovom slučaju je bilo karakteristično da su izračunate vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta bile skoro identične ili neznatno više od eksperimentalnih, uz veoma malo relativno odstupanje u opsegu 0,01 – 0,64%.

Statistički značajne vrednosti kinetičkog parametra n su vrlo bliske jedinici (u opsegu 0,97 – 1,27 za rastvore manjih početnih koncentracija fosfata, odnosno 0,93 – 0,97 za koncentrovanije rastvore), što ukazuje na činjenicu da je sorpcija fosfata u ovom slučaju verovatno proces pseudo-prvog reda. Konstante brzina k_n (u opsegu 0,248 – 0,126 g ^{$n-1$} mg ^{$1-n$} min⁻¹) su veoma približne konstantama k_1 i pokazuju slično ponašanje. Brzina sorpcije je najveća u slučaju rastvora fosfata najmanje početne koncentracije (5 mg P dm⁻³), naglo opada sa povećanjem početne koncentracije do 20 mg P dm⁻³, a vrlo ujednačena kada je izražena preopterećenost površine sorbenta fosfatima (0,132 – 0,139 g ^{$n-1$} mg ^{$1-n$} min⁻¹).

Ovakvo ponašanje je rezultat prirode modela pseudo-prvog reda (Marković-Nikolić i sar., 2018), čiji je mehanizam ranije opisan kod primene nelinearne Lagergrenove jednačine.



Slika 43. Grafički prikaz slaganja eksperimentalno dobijenih podataka sorpcionog kapaciteta (Q_e) sa vrednostima izračunatim nelinearnom regresijom po modelima pseudo-prvog, pseudo-drugog i pseudo n -tog reda za sorpciju fosfata iz rastvora koncentracije 5 - 140 mg P dm⁻³

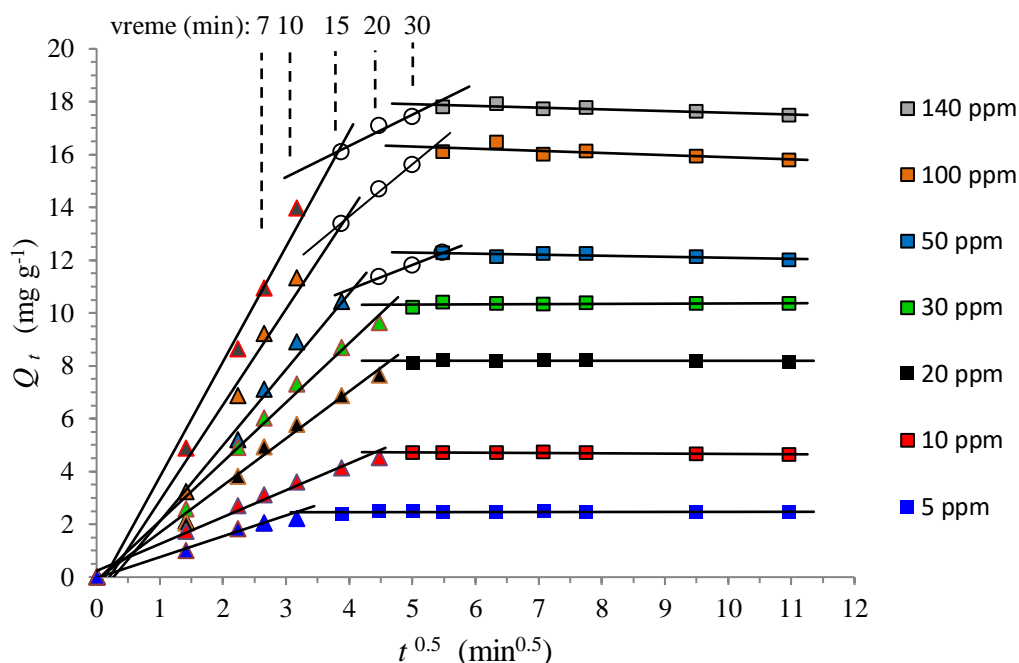
Međusobnim poređenjem podataka nelinearne regresije sva tri ispitivana modela sa eksperimentalnim rezultatima (Slika 43), može se uočiti da se veoma dobro slaganje podataka postiže modelima pseudo-prvog i pseudo n -tog reda, za razliku od modela pseudo-drugog reda koji karakteriše veliko relativno odstupanje (6,5 – 12,5%) i niža vrednost R^2 (0,985 – 0,968) u ispitivanom opsegu početnih koncentracija fosfata (5 - 140 mg P dm⁻³).

4.6.2 Difuzioni kinetički modeli

Činjenica je da se sorpcioni procesi na poroznim sorbentima uglavnom odvijaju kroz četiri stadijuma: difuzije u rastvoru, spoljašnje difuzije (kroz granični sloj), difuzije unutar čestica sorbenta i vezivanja sorbata za površinu sorbenta (Ofomaja, 2008). Razlikuju se dva tipa difuzije unutar čestica sorbenta: difuzija kroz pore i površinska difuzija. Imajući u vidu da je KALV sorbent porozna materija (sa karakterističnim udelom makropora i mikropora), tokom procesa sorpcije fosfatnih anjona se, pored eksterne difuzije, očekuje i odvijanje difuzije unutar čestica sorbenta. Pritom treba imati u vidu da su, zahvaljujući efikasnom mešanju (200 o min⁻¹) u šaržnom sistemu, stadijumi difuzije u rastvoru i vezivanja čestica na

aktivnim centrima brzi procesi i ne predstavljaju ograničavajuće stadijume (Ofomaja, 2008; Volesky, 2000). Limitirajuće stadijume u procesu sorpcije mogu predstavljati difuzija kroz granični sloj i difuzija unutar čestica sorbenta (Marković-Nikolić i sar., 2018). Stoga su, za opisivanje kinetike procesa sorpcije fosfata na KALV sorbentu, razmatrana dva modela: Veber-Morisov linearni model unutar čestične difuzije i nelinearni Krastilov difuzioni model.

Veber-Morisov model. Za ispitivanje kinetike i mehanizma sorpcije fosfata na KALV sorbentu iz rastvora početnih koncentracija 5 - 140 mg dm⁻³, pri optimalnim vrednostima parametara procesa, korišćen je Veber-Morisov model unutar čestične difuzije. S obzirom da se sorpcija fosfata odigrava u sistemima sa konstantnim mešanjem (200 o min⁻¹), ovaj model zanemaruje uticaj brzine eksternog transporta mase iz vodenog rastvora. Grafički prikaz slaganja eksperimentalnih podataka sa modelom unutar čestične difuzije za opseg ispitivanih koncentracija fosfata prikazan je na Slici 44.



Slika 44. Model unutar čestične difuzije za sorpciju fosfata na KALV sorbentu
($C_0 = 5 - 140$ mg dm⁻³; $m_s = 2$ g dm⁻³; pH 6,0 ± 0,1; $T = 20 ± 0,2$ °C; $t = 120$ min; $v_m = 200$ o min⁻¹)

Vrednosti karakterističnih kinetičkih (k_{id} i C_{id}) i pratećih statističkih (R^2 , χ^2 , SSR) parametara modela unutar čestične difuzije za opseg ispitivanih koncentracija fosfata, određenih linearnom regresionom analizom, predstavljene su u Tabeli 14.

Tabela 14. Kinetički i statistički parametri modela unutar čestične difuzije za sorpciju fosfata pomoću KALV sorbenta

Parametri		Vrednosti						
C_0 (mg P dm ⁻³)		5	10	20	30	50	100	140
Q_e eksp. (mg g ⁻¹)		2,48	4,72	8,21	10,35	12,24	16,13	17,77
Q_e izrač. (mg g ⁻¹)		2,49	4,78	8,29	10,27	12,48	16,70	18,23
SRO (%)		0,81	1,23	0,96	0,76	2,00	3,53	2,60
red. χ^2		0,0002	0,0007	0,0008	0,0006	0,0048	0,0195	0,0117
Stadijum	Parametar	Vrednosti						
I do 10 min	k_{id}	0,789	1,018	1,782	2,247	2,876	3,627	4,360
	C_{id}	-0,03	0,24	-0,09	-0,13	-0,76	-0,74	-0,57
	R^2	0,993	0,984	0,991	0,993	0,967	0,968	0,985
II 15 – 30 min	k_{id}	-				0,933	1,979	1,181
	C_{id}					7,15	5,73	11,59
	R^2					0,997	0,994	0,938
III preko 30 min	k_{id}	-0,003	-0,011	-0,011	0,008	-0,039	-0,080	-0,065
	C_{id}	2,49	4,78	8,29	10,27	12,48	16,70	18,23
	R^2	0,813	0,808	0,673	0,097	0,636	0,520	0,814

Veber-Morisov model difuzije unutar čestica, prikazan na Slici 44 za ispitivani opseg početnih koncentracija fosfata (5 - 140 mg P dm⁻³), pokazuje karakterističnu multilinearost. Multilinearost je izraženija u slučaju većih početnih koncentracija fosfata (preko 30 mg P dm⁻³), pri čemu se sorpcija fosfata na KALV sorbentu odvija u tri karakteristična stadijuma (do prvih 10 min, od 15 – 30 min i nakon 30 min). Pri manjim početnim koncentracijama (5 - 30 mg P dm⁻³) sorpcija fosfata se odvija kroz dva stadijuma. Svaki stadijum karakterišu linearne zavisnosti različitih nagiba, što ukazuje na različite brzine odvijanja procesa sorpcije sa vremenom, pri čemu je prvi stadijum do 10 min najbrži u svim posmatranim slučajevima početnih koncentracija fosfata (Tabela 14), dok je brzina najmanja kod trećeg stadijuma. Brzina sorpcije svakog stadijuma proporcionalno raste sa povećanjem početne koncentracije fosfata, usled veće pokretačke sile procesa, koja opada tokom vremena (Marković-Nikolić i sar., 2018).

Prvi stadijum (0 do 10 min) predstavlja masovnu difuziju sorbata u rastvoru (što se smatra veoma brzim procesom usled izazvanog mešanja) i transport anjona kroz granični difuzioni sloj do spoljašnje površine sorbenta, na kojoj se odvija primarni sorpcioni proces. Ovaj transport, kao ograničavajući faktor, određuje brzinu sorpcije u početnom stadijumu procesa, i to kada je koncentracija sorbata visoka i dok postoji srazmerno veliki broj slobodnih aktivnih centara na spoljašnjoj površini čestica sorbenta. Izračunate konstante brzine k_{id} , koje karakterišu ovaj stadijum, rastu (od 0,789 do 4,360 mg g⁻¹ min^{-0,5}) sa povećanjem početne koncentracije fosfata (od 5 - 140 mg P dm⁻³). Porast brzine sa koncentracijom je posledica povećanja efikasnosti difuzije, s obzirom na veće pokretačke sile procesa. Determinacioni koeficijenti difuzije (R^2) kroz granični sloj u prvom stadijumu imaju vrednosti približne jedinici (u opsegu 0,967 - 0,993), u čitavom ispitivanom opsegu početnih koncentracija fosfata. To ukazuje na činjenicu da se ispitivani sorpcioni proces ne pokorava samo modelu unutar čestične difuzije, što je u saglasnosti sa već ranije utvrđenim najboljim slaganjem po nelinearnom modelu pseudo-prvog reda (Marković-Nikolić i sar., 2018).

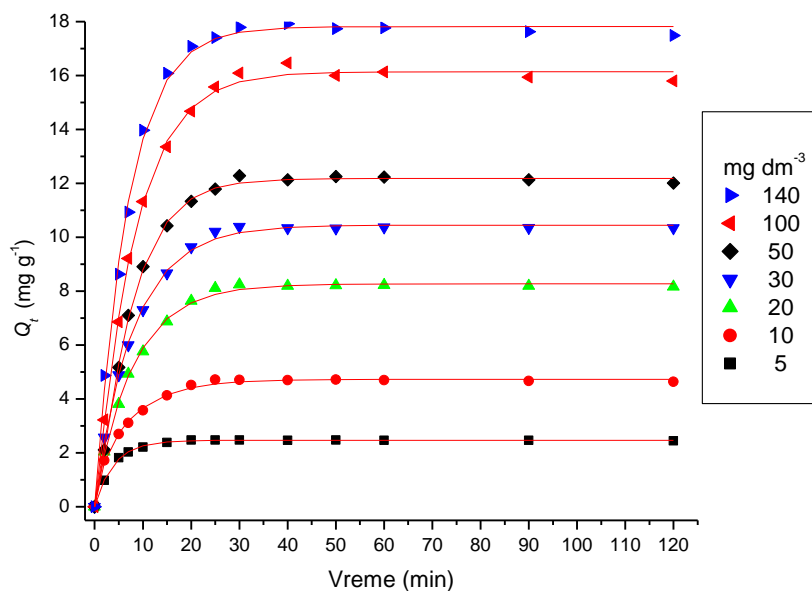
S obzirom da linearna zavisnost daje pravu koja ne prolazi kroz koordinatni početak (ali je vrlo blizu nule, tj. u opsegu -0,03 do +0,24) može se pretpostaviti da difuzija unutar čestica nije jedini proces koji određuje brzinu, već su za razmatranje mehanizma od značaja difuzija kroz granični sloj i sorpcija na površini. Uvid u debljinu graničnog sloja daje C_{id} konstanta (tj. odsečak linearne zavisnosti). Prema dobijenim vrednostima C_{id} konstante (-0,03 do +0,24 mg g⁻¹ za ispitivani opseg koncentracija), koje su inače najmanje u početnom periodu, može se konstatovati da difuzija kroz granični sloj ima mali uticaj na ukupnu brzinu sorpcije. S obzirom na zanemarljivu debljinu graničnog sloja, prema teoriji ovog modela, može se reći da tokom početnog perioda sorpcije (prvi stadijum) površinska sorpcija ima odlučujući uticaj u kontrolisanju brzine procesa kod rastvora nižih koncentracija fosfata (< 20 mg P dm⁻³), dok difuzija unutar čestice kontroliše brzinu sorpcije kod koncentrovanih rastvora fosfata (> 30 mg P dm⁻³).

Drugi stadijum multilinearne procesa (od 15 do 30 min) je tipičan za rastvore fosfata početnih koncentracija > 30 mg P dm⁻³ (Slika 44). Ovaj stadijum predstavlja difuziju unutar čestica, pri čemu odgovarajuće prave linearne zavisnosti imaju relativno manji nagib. Niže vrednosti konstanti brzina difuzije unutar čestica (k_{id}), koje se nalaze u opsegu od 0,933 do 1,979 mg g⁻¹ min^{-0,5} sa promenom početnih koncentracija, ukazuju na manju brzinu procesa sorpcije ovog stadijuma u poređenju sa početnim periodom, što je verovatno posledica poroznosti samog sorbenta. Determinacioni koeficijenti modelovanja drugog stadijuma imaju

vrednosti od 0,938 do 0,997 za ispitivani opseg početnih koncentracija sorbata, što je nešto nepovoljnije u odnosu na prvi stadijum difuzije kroz granični sloj. Konstanta C_{id} , koja je proporcionalna debljini graničnog sloja, menja se u opsegu od 5,73 do 11,59 mg g⁻¹ zavisno od početne koncentracije fosfata. Ova činjenica ukazuje na veći efekat graničnog sloja nego kod prvog stadijuma, odnosno da se mora uzeti u obzir veći uticaj površinske sorpcije u kontrolisanju ukupne brzine procesa pri višim početnim koncentracijama fosfata.

Multilinearni proces sorpcije fosfata karakteriše i treći stadijum (nakon perioda od 30 min), koji predstavlja završnu sorpciju (iscrpljivanje anjona iz rastvora) i stanje ravnoteže (zasićenje aktivnih centara na sorbentu). Za ovaj stadijum su karakteristične veoma male konstante brzina, sa veoma širokim opsegom nepovoljnijih koeficijenata determinacije (0,520 – 0,813), uz dominantan efekat graničnog sloja (2,49 do 18,23 mg g⁻¹) u limitiranju brzine.

Krastilov model. Ukoliko se ispitivani sistem nalazi pod difuzionom kontrolom, za opisivanje kinetike sorpcionog procesa može se koristiti Krastilov difuzioni model. Grafički prikaz nelinearne regresione analize eksperimentalnih podataka sorpcije fosfata na KALV sorbentu, prema Krastilov difuzionom modelu [$Q_t = f(t)$], za početne koncentracije fosfata od 5 do 140 mg dm⁻³, predstavljen je na Slici 45.



Slika 45. Krastilov difuzioni model za sorpciju fosfata na KALV sorbentu

($C_0 = 5 - 140$ mg dm⁻³; $m_s = 2$ g dm⁻³; pH $6,0 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2$ °C; $t = 120$ min; $v_m = 200$ o min⁻¹)

Vrednosti karakterističnih kinetičkih (n , k_c i Q_e) i pratećih statističkih (R^2 , χ^2 , SSR, RO) parametara Krastilovog difuzionog modela za opseg ispitivanih koncentracija fosfata, određenih nelinearnom regresionom analizom, predstavljene su u Tabeli 15.

Tabela 15. Kinetički i statistički parametri Krastilovog difuzionog modela za sorpciju fosfata pomoću KALV sorbenta

Parametar	Početna koncentracija rastvora fosfata (mg P dm ⁻³)						
	5	10	20	30	50	100	140
Q_e eksp. (mg P g ⁻¹)	2,48	4,72	8,21	10,35	12,24	16,13	17,77
Q_e izrač. (mg P g ⁻¹)	2,47	4,73	8,27	10,45	12,18	16,14	17,81
k_c (dm ³ g ⁻¹ min ⁻¹)	0,120	0,058	0,060	0,059	0,076	0,065	0,075
n	0,936	0,674	0,944	0,938	1,315	1,111	1,043
R^2	0,999	0,997	0,998	0,998	0,999	0,998	0,997
χ^2	0,0006	0,0069	0,0157	0,0207	0,0168	0,0569	0,0997
SSR	0,0066	0,0769	0,1722	0,2282	0,1848	0,6267	1,0963
RO (%)	0,40	0,21	0,73	0,96	0,49	0,06	0,23

Visoke vrednosti koeficijenta determinacije (0,997 – 0,999), bliske jedinici u čitavom opsegu početnih koncentracija fosfata (5 – 140 mg P dm⁻³), ukazuju na dobro slaganje Krastilovog difuzionog modela sa eksperimentalnim podacima. Nelinearna regresija eksperimentalnih vrednosti, sa relativnim odstupanjem u opsegu 0,06 – 0,96, dala je veoma bliske vrednosti izračunatog ravnotežnog sorpcionog kapaciteta KALV sorbenta za sorpciju fosfata sa eksperimentalno dobijenim rezultatima. Veoma dobro fitovanje podataka (Slika 45) i značajni statistički parametri ($\chi^2 = 0,0006 – 0,0997$; SSR = 0,0066 – 1,0963), potvrdili su da se Krastilov model može primeniti za predviđanje difuzionih karakteristika ispitivanog sistema u bilo kom vremenskom trenutku sorpcionog procesa (u opsegu 0 – 120 min), pri različitim početnim koncentracijama fosfata (u opsegu 5 – 140 mg P dm⁻³).

Prema primenjenom Krastilovom difuzionom modelu evidentno je da su vrednosti konstante $n \approx 1$ (Tabela 15), što implicira da se proces odvija prema kinetici pseudo-prvog reda. Imajući u vidu da ova konstanta predstavlja i heterogeni strukturni difuzioni otpor, može se pretpostaviti da rastvori fosfata nižih koncentracija (5 – 30 mg dm⁻³) predstavljaju sorpcione sisteme sa malim difuzionim otporom (vrednosti n su u opsegu 0,67 – 0,94). Kada

bi konstanta difuzionog otpora imala nisku vrednost ($n < 0,5$) onda bi proces bio pod značajnim uticajem difuzionih ograničenja (Chrastil, 1990), što ovde nije slučaj. Slična situacija je i kod rastvora fosfata viših početnih koncentracija ($50 - 140 \text{ mg P dm}^{-3}$), gde su zabeležene veće vrednosti konstante n (u opsegu $1,04 - 1,32$). Povećanje vrednosti n sa porastom početne koncentracije fosfata ukazuje na smanjenje difuzionog ograničenja u sistemu, odnosno na povećanje efikasnosti difuzije fosfatnih anjona, usled veće pokretačke sile procesa kao jednog od važnijih faktora brzine procesa. Konstanta brzine k_c , koja zavisi od difuzionog koeficijenta i sorpcionog kapaciteta (Chrastil, 1990), ima relativno niske vrednosti (u opsegu $0,06 - 0,07 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), koje se neznatno menjaju sa promenom početne koncentracije fosfata.

Poređenje kinetičkih modela. Za upoređivanje svih primenjenih kinetičkih modela korišćeni su podaci slaganja eksperimentalnih rezultata sa izračunatim vrednostima, koje su transformisane do sorpcionog kapaciteta sorbenta. Poređenje je pokazalo da model pseudo-prvog reda ima najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima ($R^2 > 0,99$ i $RO = 0,3 - 0,8\%$) u celokupnom periodu procesa ($0 - 120 \text{ min}$). Model pseudo-drugog reda je pokazao veliko relativno odstupanje ($6 - 10\%$).

Oba primenjena difuziona kinetička modela (Veber-Morisov multilinearni model unutar čestične difuzije i nelinearni Krastilov difuzioni model), pokazala su dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima. Analizom pojedinih stadijuma modela difuzije unutar čestica kod vodenih rastvora fosfata nižih koncentracija ($< 30 \text{ mg dm}^{-3}$) utvrđeno je da prvi stadijum (do 10 min) određuje brzinu procesa, jer se odnosi na brzu masovnu difuziju fosfata u rastvoru do spoljašnje površine sorbenta, gde se odvija primarni sorpcioni proces. U ovom slučaju, uticaj graničnog difuzionog sloja bio je zanemarljiv, kao i transport anjona do površine, s obzirom da je sistem pod konstantnim uticajem mešanja.

Uočeni porast brzine procesa sa povećanjem koncentracije fosfata je posledica povećanja efikasnosti difuzije, usled veće pokretačke sile procesa. U tom smislu, limitirajući faktor brzine prvog stadijuma je bio samo proces vezivanja sorbata (površinska sorpcija), što je naročito bilo izraženo kod rastvora nižih koncentracija fosfata ($< 30 \text{ mg P dm}^{-3}$). Međutim, kod koncentrovanih rastvora fosfata ($> 30 \text{ mg P dm}^{-3}$) je pokazano da odlučujući uticaj u kontrolisanju brzine procesa ima difuzija unutar čestica sorbenta, što je tipično za sporiji drugi stadijum procesa (od 15 do 30 min). U ovom slučaju, znatno izraženija debljina graničnog sloja ukazuje da u kontrolisanju ukupne brzine procesa veći efekat ima difuzija kroz granični

sloj. U razmatranju mehanizma procesa, pri višim početnim koncentracijama fosfata, mora se uzeti u obzir i veći uticaj površinske sorpcije, karakterističan za treći stadijum (nakon 30 min). Za ovaj najsporiji stadijum, kada dolazi do iscrpljivanja anjona iz rastvora (pri nižim početnim koncentracijama) i zasićenje aktivnih centara na sorbentu (u svim slučajevima), što predstavlja uspostavljanje ravnotežnog stanja sorpcije, karakterističan je dominirajući efekat graničnog sloja u limitiranju brzine procesa (Marković-Nikolić i sar., 2018).

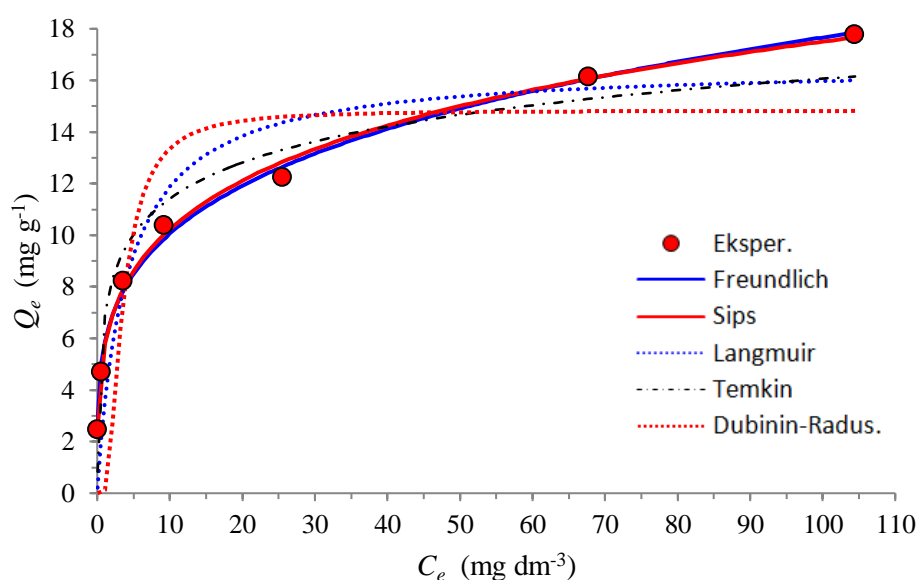
Generalno, sprovedena kinetička ispitivanja su pokazala da se sorpcija fosfatnih anjona na KALV sorbentu odvija u mešovitom reakciono-difuzionom režimu, naročito pri višim koncentracijama fosfata. Ispitivani sorpcioni proces se ne pokorava samo modelu unutar čestične difuzije, već obuhvata istovremeno dva značajna ograničavajuća faktora: reakciju na površini (sorpciju) i transport mase kroz granični sloj (difuzija). Konstatacije da se kinetika procesa sorpcije fosfata na ispitivanom sorbentu može najbolje opisati modelom pseudo-prvog reda i da se sistem nalazi pod difuzionom kontrolom potvrdili su nelinearna regresija pseudo n -tog reda i Krastilov difuzioni model.

4.7 RAVNOTEŽNE STUDIJE PROCESA SORPCIJE FOSFATA

Kada je sorpcioni sistem u ravnotežnom stanju, tipične sorpcione izoterme ukazuju na raspodelu sorbata između sorbenta i vodenog rastvora. Osim toga, sorpcione izoterme daju informacije o stanju površine sorbenta, sorpcionom kapacitetu, prirodi sorpcionog procesa, vezi između sorbenta i sorbata, kao i druge podatke od značaja za optimalnu primenu sorbenta. Za modelovanje eksperimentalno dobijenih rezultata u ravnoteži sorpcije fosfata na KALV sorbentu korišćeni su modeli sorpcionih izotermi tipični za definisanje ravnoteže sorpcije u sistemu tečno-čvrsto (Lengmirova, Frojndlihovala, Temkinova, Dubinin-Raduškevičeva i Sipsova izoterma). Svi izotermiski parametri navedenih modela dobijeni su primenom nelinearne regresije (Ho, 2006; Kumar, 2006), pomoću softvera Origin Pro 9.0.

4.7.1 Izoterme sorpcije fosfata na KALV sorbentu

Grafički prikazi slaganja ravnotežnih eksperimentalnih podataka dobijenih za sorpciju fosfata na KALV sorbentu sa sorpcionim izotermama (Lengmirovala, Frojndlihovala, Temkinova, Dubinin-Raduškevičeva i Sipsova) predstavljeni su na Slici 46. Vrednosti karakterističnih parametara sorpcionih izotermi, zajedno sa odgovarajućim koeficijentima nelinearne regresije ravnotežnih rezultata, dati su u Tabelama 16 i 17.



Slika 46. Izoterme sorpcije fosfata na KALV sorbentu u ravnoteži

($C_0 = 5 - 140$ mg dm⁻³; $m_s = 2$ g dm⁻³; pH $6,0 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2$ °C; $t = 120$ min; $v_m = 200$ o min⁻¹)

Tabela 16. Parametri modela sorpcionih izoterma za sorpciju fosfata na KALV sorbentu

Izoterma	Konstante		
Lengmir	Q_{max}	16,608	(mg g ⁻¹)
	K_L	0,249	(dm ³ mg ⁻¹)
Frojndlih	K_F	5,728	(mg g ⁻¹) (mg dm ⁻³) ^{1/n}
	1/n	0,244	
	n_F	4,090	
Dubinin-Raduškevič	Q_{DR}	14,834	(mg g ⁻¹)
	K_{DR}	$1,9 \cdot 10^{-6}$	(mol ² kJ ⁻²)
	E	514,73	(J mol ⁻¹)
Temkin	K_T	28,594	
	b_T	1228,09	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)
	1/ b_T	$8,1 \cdot 10^{-4}$	
Sips	K_S	6,152	(dm ³ g ⁻¹)
	β_S	0,289	
	α_S	0,087	(dm ³ mg ⁻¹)

Tabela 17. Koeficijenti nelinearne regresije sorpcionih izoterma i odgovarajući statistički podaci

Izoterma	Statistički parametri					
	R^2	χ^2	r	SSR	RO (%)	C_0 (mg dm ⁻³)
Lengmir	0,8899	4,1923	0,9433	20,9616	50-90 3-17	5-10 20-110
Frojndlih	0,9955	0,1693	0,9977	0,8468	7-13 0,5-5,0	5-10 20-100
Dubinin-Raduškevič	0,7237	10,5235	0,8507	52,6179	100 8-27	5-10 20-100
Temkin	0,9462	2,0501	0,9727	10,2506	13-66 5-9	5-20 30-100
Sips	0,9965	0,1674	0,9982	0,6698	3-5 0,4-5,0	5-10 20-100

Analizirajući statističke parametre od značaja za procenu primenljivosti modela (Tabela 17), može se uočiti da se ravnotežni eksperimentalni podaci dobijeni sorpcijom fosfata na KALV sorbentu najbolje slažu sa Frojndlihovom i Sipsovom sorpcionom izotermom. Imajući u vidu da Sipsov model predstavlja kombinaciju Lengmirove i Frojndlihove izoterme sa izvesnim ograničenjima, može se konstatovati da Frojndlihova izoterma predstavlja najpovoljniji model za opisivanje ravnoteže sorpcije fosfata na KALV sorbentu u ispitivanom opsegu početnih koncentracija ($5 - 140 \text{ mg P dm}^{-3}$).

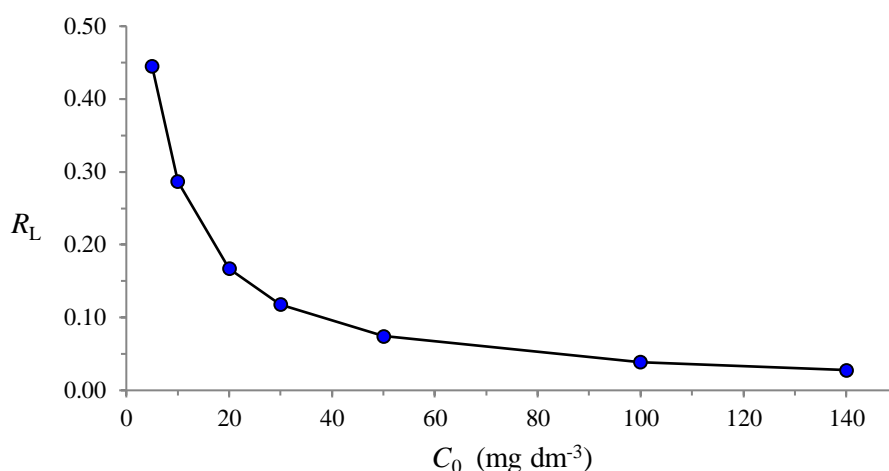
Lengmirova izoterma. Rezultati maksimalnog sorpcionog kapaciteta (Q_{max}) i Lengmirove konstante (K_L), za sorpciju fosfata na KALV sorbentu, dobijeni nelinearnom regresijom ravnotežnih podataka (Slika 46), predstavljeni su u Tabeli 16, a odgovarajući statistički podaci u Tabeli 17. Koeficijent determinacije Lengmirovog modela ($R^2 = 0,8899$), kao i drugi statistički podaci, ukazuju da nije postignuto dobro slaganje ove izoterme sa eksperimentalnim rezultatima. Maksimalni sorpcioni monoslojni kapacitet KALV sorbenta (Q_{max}) izračunat pomoću Lengmirovog modela iznosi $16,61 \text{ mg P g}^{-1}$, što je manje od eksperimentalno dobijene vrednosti koja iznosi $17,77 \text{ mg P g}^{-1}$ (relativno odstupanje 6,5%). Karakteristično je da su relativna odstupanja znatno veća (50-90%) za niže početne koncentracije fosfata ($< 20 \text{ mg P dm}^{-3}$). Lengmirova sorpciona ravnotežna konstanta (K_L), koja se odnosi na energiju sorpcije, iznosi $0,249 \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1}$. Na osnovu relativno niske vrednosti energije sorpcije može se pretpostaviti visok afinitet KALV sorbenta za fosfate, što je verovatno posledica relativno visoke površinske koncentracije aktivnih mesta (kvaternernog azota, tj. $-NR_3^+$ grupa na površini sorbenta), koja su odgovorna za vezivanje fosfatnih anjona, uključujući pritom različite mehanizme vezivanja, poput fizisorpcije i jonske izmene (Marković-Nikolić i sar., 2018).

U prilog spontanog odvijanja sorpcionog procesa govore i podaci izračunatih vrednosti Lengmirovog bezdimenzionog faktora razdvajanja (R_L) u ispitivanom opsegu početnih koncentracija fosfata. Naime, Lengmirova izoterma se može izraziti i preko bezdimenzione konstante, odnosno faktora separacije ili ravnotežnog faktora (R_L), koji je definisan jednačinom:

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (24)$$

pri čemu vrednosti faktora separacije ukazuju na to da li je sorpcija ireverzibilna ($R_L = 0$), povoljna ($0 < R_L < 1$), linearna ($R_L = 1$) ili nepovoljna ($R_L > 1$).

U skladu sa tim, konstruisanjem grafika $R_L = f(C_0)$ dobijen je oblik izoterme (Slika 47) koji ukazuje na spontanost sorpcije fosfata u posmatranom opsegu početnih koncentracija 5 - 140 mg P dm⁻³. S obzirom da se vrednosti faktora separacije kreću u opsegu $0,03 < R_L < 0,45$, ovako male vrednosti ($R_L \ll 1$) ukazuju na spontano odvijanje sorpcionog procesa, pri čemu se spontanost povećava sa porastom početne koncentracije fosfata. Iako se sorpcioni proces efikasno odvija u čitavom ispitivanom opsegu koncentracija fosfata, rezultati pokazuju da je proces ipak povoljniji pri višim koncentracijama nego pri nižim (Slika 47).



Slika 47. Lengmirov bezdimenzioni faktor razdvajanja u funkciji početne koncentracije fosfata tokom sorpcije na KALV sorbentu

Međutim, bez obzira na utvrđenu spontanost odvijanja sorpcionog procesa ($R_L \ll 1$) i visok afinitet KALV sorbenta za fosfate (mala vrednost energije sorpcije), prema značajnom relativnom odstupanju pojedinih tačaka ovog modela od eksperimentalnih rezultata (kao i drugih statističkih parametara), može se zaključiti da se ovaj model može samo ograničeno primeniti za opisivanje sorpcionog procesa. Naime, kako se Lengmirov model odnosi na sorpciju u monomolekulskom sloju (koja se odvija na energetski uniformnoj površini sa konačnim brojem aktivnih mesta vezivanja), bez trans-migracije sorbata po površini sorbenta i bez interakcije među sorbovanim česticama (Langmuir, 1918), a da primenjeni model nije pokazao dobro slaganje sa eksperimentalnim vrednostima, u daljoj diskusiji je pažnja posvećena Frojndlihovom modelu.

Frojndlihova izoterma. Frojndlihov model, koji se koristi za sorpciju na energetski veoma heterogenoj površini sorbenta, uz podrazumevanu interakciju između sorbovanih molekula (Freundlich, 1906), prema konstruisanoj izotermi (Slika 46) i dobijenim

parametrizacijom nelinearne regresije ravnotežnih podataka (Tabele 16 i 17) pokazao se znatno pogodnijim za opisivanje procesa sorpcije fosfata na KALV sorbentu u poređenju sa primenjenim modelima. Relativno velike vrednosti korelacionog ($r = 0,9977$) i determinacionog koeficijenta ($R^2 = 0,9955$), kao i male vrednosti χ^2 (0,169), SSR (0,847) i RO (0,46%), sugerišu da Frojndlihov model ima najbolje slaganje sa ravnotežnim podacima u poređenju sa primenjenim modelima, što potvrđuje i izgled sorpcione izoterme (Slika 46).

Dobijena vrednost Frojndlihove konstante K_F ($5,728 \text{ (mg g}^{-1}\text{)(mg dm}^{-3}\text{)}^{1/n}$), koja ukazuje na sorpcioni kapacitet KALV sorbenta ($17,85 \text{ mg g}^{-1}$), u poređenju sa eksperimentalno dobijenom vrednošću ($17,77 \text{ mg g}^{-1}$) daje prihvatljivo relativno odstupanje od 0,46%. Sa druge strane, na osnovu Frojndlihove konstante n_F (kao mere odstupanja od linearnosti) može se proceniti povoljnost odvijanja sorpcije, uzimajući u obzir kriterijum da je sorpcija nepovoljna ako je $n_F < 1$, favorizovana ako je $n_F > 1$, odnosno da sorpcija prati linearnu funkciju kada je vrednost parametra $n_F = 1$. Imajući u vidu da je nelinearnom regresijom ravnotežnih podataka pomoću Frojndlihovog modela dobijen $n_F = 4,09$ ($n_F > 1$), može se konstatovati da se u ovom slučaju radi o favorizovanoj sorpciji fosfata na KALV sorbentu, pri čemu je sorpcija znatno povoljnija na višim koncentracijama. Ova vrednost Frojndlihove konstante, koja se odnosi na intenzitet sorpcije i specifična je za ispitivani sistem, ukazuje na spontano odvijanja sorpcije usled velikog afiniteta sorbenta za fosfatne anjone, kao i same prirode sorbata (u ovom slučaju uticaja različitih oblika fosfatnih anjona).

Frojndlihov model pretpostavlja da se u procesu sorpcije prvo zasićuju mesta vezivanja većeg afiniteta. Od stepena pokrivenosti površine sorbenta sorbatom zavisi i toplota sorpcije, tako da sa povećanjem stepena pokrivenosti površine dolazi do opadanja energije vezivanja, što favorizuje proces sorpcije fosfata, naročito pri višim koncentracijama. Na osnovu iznetih činjenica, može se zaključiti da Frojndlihov model odgovara sorpciji na energetski heterogenoj površini KALV sorbenta, na kojoj su sorbovani fosfatni anjoni u međusobnoj interakciji. Navedene činjenice ukazuju na tip fizičke sorpcije, koja se zasniva na Van der Valsovim silama (Londonove ili dipol-dipol sile), usled čega može nastati višemolekulski sloj sorbata po površini sorbenta (Đorđević i Dražić, 1989). U slučaju višeslojne sorpcije (fizisorpcije) količina sorbovane supstance uglavnom zavisi od osobina sorbata, dok su manje izražena svojstva sorbenta.

Sipsova izoterma. Ravnotežne sorpcione pojave kod energetski heterogenih sistema se mogu opisati i Sipsovom izotermom, koja u stvari predstavlja kombinaciju Lengmirove i Frojndlihove izoterme (Sips, 1948). Karakteristične vrednosti parametara Sipsove izoterme i

odgovarajući statistički podaci za nelinearnu regresiju ravnotežnih podataka prikazani su u Tabelama 16 i 17. Treba imati u vidu da su navedeni parametri Sipsove jednačine uglavnom pod uticajem primenjenih operativnih uslova sorpcionog tretmana: pH 6, temperatura 20 °C, brzina mešanja 200 o min⁻¹, doza sorbenta 2 g dm⁻³, koncentracija fosfata u opsegu 5 – 140 mg P dm⁻³. U poređenju sa svim primenjenim modelima, prema grafičkom prikazu sorpcionih izoterma (Slika 46), kao i dobijenim parametrima nelinearne regresije ravnotežnih podataka, pored Frojndlihovog modela, za opisivanje procesa sorpcije fosfata na KALV sorbentu pokazao se pogodnim i Sipsov model. Velike vrednosti korelacionog ($r = 0,9982$) i determinacionog koeficijenta ($R^2 = 0,9965$), kao i male vrednosti statističkih koeficijenata χ^2 (0,167), SSR (0,6698) i RO (0,48%), potvrđuju da Sipsov model ima dobro slaganje sa ravnotežnim podacima. Na osnovu vrednosti Sipsove ravnotežne konstante ($K_S = 6,152 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1}$), konstante srazmerne energiji sorpcije ($\alpha_S = 0,087 \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1}$) i eksponencijalnog faktora ($\beta_S = 0,289$), zamenom u Sipsovoj jednačini izračunat je ravnotežni sorpcioni kapacitet KALV sorbenta za fosfate. Dobijena vrednost od 17,68 mg P g⁻¹, u poređenju sa eksperimentalno dobijenom vrednošću (17,77 mg P g⁻¹), uz relativno odstupanje od 0,48%, ukazuje na dobro slaganje Sipsovog modela. Međutim, maksimalni sorpcioni kapacitet KALV sorbenta od 70,21 mg P g⁻¹, izračunat na osnovu Sipsove izoterme ($Q_{\max} = K_S/\alpha_S$), ima veoma visoku vrednost, što dodatno ukazuje na ograničenu primenu Sipsovog modela, ali daje jasniji mehanizam procesa sorpcije fosfata.

Naime, poznato je da kombinovana Sipsova izoterma pri nižim koncentracijama sorbata ima karakteristike Frojndlihovog modela, u skladu sa energetsom nehomogenošću površine sorbenta, koja je u stvari posledica postojanja funkcionalnih grupa različite prirode i različitog udela. Pritom, treba uzeti u obzir i prirodu sorbata, s obzirom da su u rastvoru prisutni različiti oblici fosfatnih anjona (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} i H_2PO_4^-), tako da će njihov afinitet ka sorbentu svakako imati uticaja na mehanizam odvijanja procesa sorpcije. Sa druge strane, pri visokim koncentracijama sorbata (kada eksponencijalni faktor β_S teži jedinici), Sipsova izoterma prevazilazi ograničenja Frojndlihovog modela, koja se odnose na promenljivo energetska stanje aktivnih centara na površini sorbenta.

Tako, pri višim koncentracijama sorbata, Sipsov model predviđa monoslojnu sorpciju sorbata, karakterističnu za Lengmirovu izotermu. U skladu sa tim, sa porastom koncentracije sorbata najpre će doći do zasićenja grupa većeg afiniteta (energije), da bi nakon toga ulogu aktivnih centara vezivanja preuzele preostale grupe niže energije. Sorpcioni proces se, verovatno, dalje odvija na preostalim grupama kao na energetske homogenoj površini. Imajući

u vidu raniju konstataciju da primenjeni Lengmirov model nije pokazao dobro slaganje sa eksperimentalnim vrednostima (što isključuje mogućnost monoslojne sorpcije), veliki maksimalni sorpcioni kapacitet (Sipsov parametar) usled poroznosti i karakteristične specifične površine KALV sorbenta, kao i utvrđenu prirodu veze (fizisorpcija), može se zaključiti da mehanizam sorpcije fosfata najbolje tumači ranije opisan Frojndlihov model višeslojne sorpcije.

Dubinin-Raduškevičeva izoterma. Za predviđanje mehanizma i prirode sorpcionog procesa kod poroznih sorbenata od velike koristi je Dubinin-Raduškevičeva sorpciona izoterma. Kao empirijski model, ova izoterma opisuje sorpciju uglavnom u mikroporama čvrstih sorbenata, gde se proces sorpcije odvija mehanizmom popunjavanja pora, na energetski heterogenoj površini (Dubinin i Radushkevich, 1947). Sorpciona izoterma karakteristična za sorpciju fosfata na KALV sorbentu prikazana je na Slici 46. Odgovarajuće vrednosti parametara Dubinin-Raduškevičevog izoternskog modela (Q_{DR} , K_{DR} i E), kao i vrednosti statičkih podataka (R^2 , χ^2 , SSR i RO) dobijene nelinearnom regresijom ravnotežnih eksperimentalnih rezultata, date su u Tabelama 16 i 17.

Činjenica je da se na osnovu dobijene vrednosti srednje slobodne energija sorpcije (E) prvenstveno može izvesti zaključak o prirodi mehanizma sorpcionog procesa, s obzirom da ove vrednosti u opsegu 1 - 8 kJ mol⁻¹ ukazuju na fizisorpciju, dok vrednosti u opsegu 9 - 16 kJ mol⁻¹ odgovaraju hemisorpciji. Prema primenjenom Dubinin-Raduškevičevom modelu, na osnovu određene vrednosti srednje slobodne energije sorpcije ($E = 0,515$ kJ mol⁻¹) može se zaključiti da fizisorpcija predstavlja značajan udeo u mehanizmu vezivanja fosfata za aktivne centre KALV sorbenta. Međutim, teorijski monoslojni sorpcioni kapacitet (Q_{DR}) iznosi 14,83 mg P g⁻¹, što je znatno ispod ravnotežnog sorpcionog kapaciteta sorbenta (17,77 mg P g⁻¹), sa relativnim odstupanjem od 16,60 %. Ova činjenica, kao i srazmerno male vrednosti statističkih koeficijenata ($R^2 = 0,724$, $\chi^2 = 10,524$ i SSR = 52,62%), uz veliko relativno odstupanje (8,27 – 26,35%) za posmatrani opseg koncentracija fosfata, ukazuju da Dubinin-Raduškevičev model nije najpogodniji za tumačenje ravnoteže sorpcije fosfata na KALV sorbentu, što očigledno pokazuje i grafički prikaz odgovarajuće sorpcione izoterme (Slika 46).

Temkinova izoterma. Nasuprot Lengmirovom modelu, po kome je energija sorpcije čestica na površini sorbenta jednaka u svakoj tački, Temkinov model polazi od pretpostavke da toplota sorpcije svih molekula u sloju na površini sorbenta opada linearno sa pokrivenošću površine (Temkin i Pyzhev, 1940). Na taj način, sorpcija je okarakterisana uniformnom raspodelom energija vezivanja, do neke maksimalne energije sorpcije. Upravo po linearnoj

funkciji promene toplote sorpcije, Temkinov model se razlikuje i od Frojndlihovog modela, kod koga je ova zavisnost logaritamska. Prema Temkinovom modelu nema interakcije između sorbovanih čestica, ali slobodna energija aktivnih centara varira sa pokrivenošću površine sorbenta. Temkinova sorpciona izoterma karakteristična za sorpciju fosfata na KALV sorbentu prikazana je na Slici 46.

Odgovarajuće Temkinove konstante (b_T i K_T), kao i vrednosti statističkih podataka (R^2 , χ^2 , SSR i RO) dobijene nelinearnom regresijom ravnotežnih rezultata, date su u Tabelama 16 i 17. Vrednost parametra b_T ($1,228 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ukazuje na izraženu jonsku interakciju između fosfatnih anjona i kvaternernih $-N-R_3^+$ grupa sorbenta, odnosno na dominantnost jonske izmene kao mehanizma vezivanja (Temkin i Pyzhev, 1940; Ho i McKay, 1998). Međutim, u poređenju sa drugim primenjenim modelima, relativno niža vrednost koeficijenta determinacije ($R^2 = 0,979$) i nepovoljne vrednosti ostalih statističkih podataka ($\chi^2 = 2,05$ i SSR = 10,25%), ukazuju na veće odstupanje izračunatog od eksperimentalnog sorpcionog kapaciteta (relativno odstupanje 9,09%), zbog čega se postulati ovog izotermnog modela ne mogu najpouzdanije prihvatiti za opisivanje procesa sorpcije.

4.7.2 Uporedna analiza izotermkih modela

Odgovarajuće slaganje eksperimentalnih podataka sa modelima sorpcionih izoterma je postignuto primenom jednačina nelinearne regresije. Međusobno poređenje primenjenih sorpcionih izoterma je pokazalo da stepen slaganja modela sa eksperimentalnim rezultatima (Tabela 17) prati sledeći redosled: Frojndlih \approx Sips > Temkin > Lengmir > Dubinin-Raduškevič.

Na osnovu statističkih parametara (pre svega R^2 i χ^2), kao i relativnog odstupanja modela (tj. slaganja eksperimentalno dobijenih i izračunatih vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta), evidentno je da Frojndlihova izoterma predstavlja model koji najpribližnije opisuje ravnotežne pojave sorpcije fosfata na KALV sorbentu. Činjenica da Sipsov sorpcioni model predstavlja kombinaciju Lengmirovog i Frojndlihovog modela, uz izvesna ograničenja za različite opsege početnih koncentracija sorbata, a da Frojndlihov model daje dobro slaganje sa ravnotežnim eksperimentalnim rezultatima, ukazuje da je sorpcija fosfata na KALV sorbentu u stvari složen, kombinovani proces. U tom smislu, najverovatnije se sorpcija fosfata u većoj meri odvija jonskom izmenom ($-NR_3^+ Cl^- \leftrightarrow -NR_3^+ H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$) uz izvesni udeo fizičke interakcije kao pratećeg mehanizma. Na

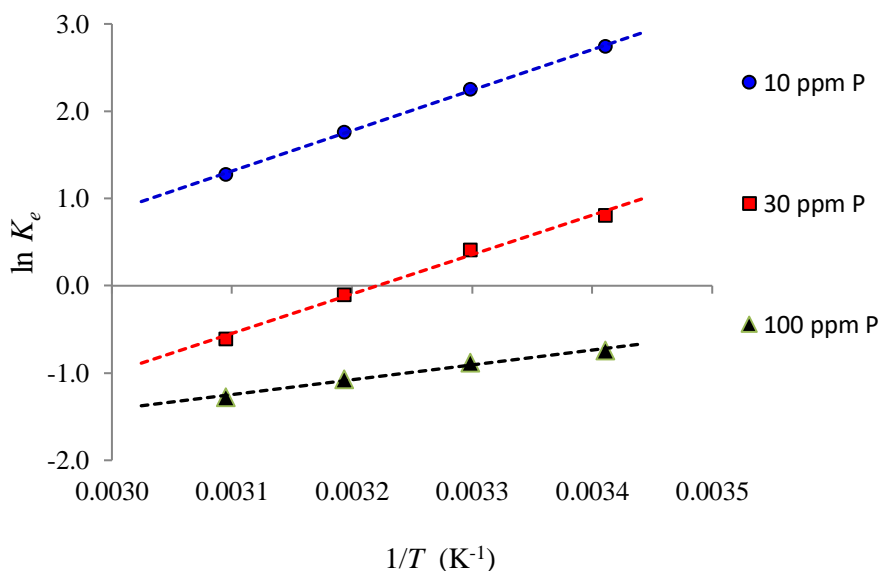
izraženu jonsku interakciju između fosfatnih anjona i kvaternernih $-N-R_3^+$ grupa sorbenta (kao snažnih jonoizmenjivačkih centara), odnosno na dominantnost jonske izmene kao mehanizma vezivanja, ukazuje i vrednost Temkinove konstante (b_T). Osim toga, karakteristična je i višeslojna sorpcija fosfata, usled međusobne interakcije jona, na koju ukazuje Frojndlihov model (tip IV sorpcione izoterme) (Đorđević i Dražić, 1989).

U prilog spontanog odvijanja sorpcionog procesa govore vrednosti Lengmirovog bezdimenzionog faktora razdvajanja (R_L), pri čemu se spontanost povećava sa porastom početne koncentracije fosfata. Takođe, i vrednost Frojndlihove konstante (n_F), koja se odnosi na intenzitet sorpcije, potvrđuje da se radi o favorizovanoj sorpciji fosfata na KALV sorbentu, pri čemu je sorpcija znatno povoljnija na višim koncentracijama.

Spontanost procesa sorpcije potiče od velikog afiniteta pozitivno naelektrisane površine sorbenta za negativne fosfatne anjone, kao i od same prirode sorbata (u ovom slučaju uticaja različitih oblika fosfatnih anjona). Prema Frojndlihovom modelu, proces sorpcije fosfata, naročito pri višim koncentracijama, favorizovan je i opadanjem energije vezivanja usled povećanja stepena pokrivenosti površine. Ovakav mehanizam sorpcije fosfata karakterističan je za energetski heterogenu površinu sorbenta. Na ovu činjenicu delimično ukazuje i Temkinov model, koji ne predviđa interakciju između sorbovanih čestica, ali ukazuje da slobodna energija aktivnih centara varira sa pokrivenošću površine sorbenta. U procesu sorpcije fosfata na poroznom KALV sorbentu najpre se zasićuju mesta vezivanja većeg afiniteta, a potom se zasićenje nastavlja na centrima manjeg afiniteta. Pritom, nakon zasićenja dostupnih mesta na spoljašnjoj površini sorbenta, verovatno započinje i odvijanje sorpcionog procesa na teže dostupnim mestima unutrašnje površine (tj. u porama), što zahteva veću energiju (Marković-Nikolić i sar., 2018).

4.8 TERMODINAMIKA PROCESA SORPCIJE FOSFATA

Detaljnije informacije o verovatnoći i prirodi odvijanja procesa sorpcije fosfata na KALV sorbentu mogu se dobiti na osnovu termodinamičkih studija procesa sorpcije. Informacije o energetskim i drugim promenama tokom procesa daju vrednosti karakterističnih termodinamičkih parametara: promena Gibsove slobodne energije (ΔG), promena entalpije (ΔH) i promena entropije (ΔS) procesa. Za proces sorpcije fosfata na KALV sorbentu, vrednosti ovih parametara određene su na osnovu ravnotežne konstante (K_e) koja se dobija iz ravnotežnih vrednosti koncentracije sorbata na površini sorbenta i u rastvoru (C_{ads}/C_e) pri različitim temperaturama. U ove svrhe, eksperimenti sorpcije fosfata na KALV sorbentu su izvođeni na različitim temperaturama (20, 30, 40 i 50 °C) i različitim koncentracijama fosfata (10, 30 i 100 mg P dm⁻³), pri ranije utvrđenim optimalnim uslovima (doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 6,0 ± 0,1, kontaktno vreme 60 min, brzina mešanja 200 o min⁻¹). Izbor početnih koncentracija fosfata, tipičnih za oblast manjih (10 mg P dm⁻³), srednjih (30 mg P dm⁻³) i većih (100 mg P dm⁻³) koncentracija, vršen je u skladu sa ranije utvrđenim konstatacijama o mehanizmu procesa sorpcije prema ravnotežnim i kinetičkim studijama. Odgovarajući dijagram funkcionalne zavisnosti $\ln K_e$ od $1/T$ za različite početne koncentracije fosfata predstavljen je na Slici 48.



Slika 48. Dijagram funkcionalne zavisnosti $\ln K_e$ od $1/T$ za proces sorpcije fosfata na KALV sorbentu

Vrednosti karakterističnih termodinamičkih parametara (K_e , ΔG , ΔH , ΔS) i odgovarajućeg koeficijenta determinacije (R^2), za proces sorpcije fosfata na KALV sorbentu pri različitim temperaturama (20, 30, 40 i 50 °C) i različitim početnim koncentracijama fosfata (10, 30 i 100 mg P dm⁻³), pri utvrđenim optimalnim uslovima (doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 6,0 ± 0,1, kontaktno vreme 60 min, brzina mešanja 200 o min⁻¹), predstavljene su u Tabeli 18. Visoke vrednosti koeficijenta determinacije ($R^2 \geq 0,99$) linearnog fitovanja funkcionalne zavisnosti $\ln K_e$ od $1/T$ za različite početne koncentracije fosfata (10, 30 i 100 mg dm⁻³) ukazuju na visoku pouzdanost izračunatih vrednosti termodinamičkih parametara za proces sorpcije fosfata na KALV sorbentu pri optimalnim uslovima procesa.

Tabela 18. Termodinamički parametri za proces sorpcije fosfata na KALV sorbentu pri različitim temperaturama i različitim početnim koncentracijama fosfata

C_0 (P)	Parametri	Temperatura (°C)			
		20	30	40	50
10 mg dm ⁻³	K_e	15,50	9,52	5,81	3,57
	ΔG (kJ mol ⁻¹)	-6,68	-5,68	-4,58	-3,42
	ΔH (kJ mol ⁻¹)	-38,54			
	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-108,49			
	R^2	0,999			
30 mg dm ⁻³	K_e	2,25	1,51	0,90	0,54
	ΔG (kJ mol ⁻¹)	-1,97	-1,04	0,26	1,64
	ΔH (kJ mol ⁻¹)	-37,52			
	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-120,8			
	R^2	0,992			
100 mg dm ⁻³	K_e	0,48	0,41	0,34	0,28
	ΔG (kJ mol ⁻¹)	1,81	2,23	2,78	3,44
	ΔH (kJ mol ⁻¹)	-14,13			
	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-54,17			
	R^2	0,986			

Na osnovu negativne ΔG vrednosti, na svim ispitivanim temperaturama kod rastvora fosfata nižih koncentracija (< 20 mg dm⁻³), može se zaključiti da se proces sorpcije u ovim slučajevima odvija spontano. Najmanja vrednost ΔG na 20 °C ukazuje da je sorpcioni proces povoljnije vršiti pri nižim temperaturama. Međutim, kod rastvora fosfata početne koncentracije 30 mg dm⁻³ uočena je promena negativne do pozitivne vrednosti ΔG pri temperaturama većim od 40 °C, što je u saglasnosti sa ranije predviđenim pojavama i

mehanizmom procesa. Slična situacija je i kod koncentrovanijih rastvora (100 mg dm^{-3}), gde sa povećanjem temperature dolazi do porasta ΔG vrednosti. Ovakve promene ukazuju na činjenicu da proces sorpcije fosfata pri ovim uslovima nije spontan, zbog čega se može prihvatiti konstatacija o jako favorizovanom procesu kod rastvora nižih koncentracija.

Negativne ΔH vrednosti u svim posmatranim slučajevima, koje opadaju sa porastom koncentracije fosfata (od $-38,54$ do $-14,13 \text{ kJ mol}^{-1}$), ukazuju na egzoterman karakter procesa sorpcije fosfata. Ukupna promena energije sorpcije fosfata je pozitivna, što rezultuje oslobađanjem viška energije u vidu toplote ($\Delta H < 0$). S obzirom da povećanje temperature dovodi do smanjenja vrednosti ravnotežne konstante K_e , čime se favorizuje suprotan proces (Liu i Liu, 2008), može se reći da je vezivanje fosfata praćeno i desorpcijom sa površine sorbenta pri višim temperaturama, za šta se ne zahteva utrošak energije. Sa druge strane, poznato je da ΔH može ukazati i na prirodu veze između sorbenta i sorbata (Liu i Liu, 2008). Naime, ako su ΔH vrednosti sorpcije u opsegu $2 - 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ u pitanju je fizička sorpcija (kao rezultat delovanja međumolekulskih privlačnih sila između aktivnih centara sorbenta i sorbata), kada je $\Delta H > 80 \text{ kJ mol}^{-1}$ radi se o hemisorpciji, dok vrednosti toplote sorpcije između 20 i 80 kJ mol^{-1} ukazuju na mehanizam jonske izmene. Imajući u vidu određene ΔH vrednosti za proces sorpcije fosfata na KALV sorbentu (Tabela 18), može se zaključiti da se sorpcija iz rastvora početnih koncentracija $< 30 \text{ mg dm}^{-3}$ odvija po mehanizmu jonske izmene, dok je za koncentrovanije rastvore karakterističan proces fizičke sorpcije (Marković-Nikolić i sar., 2018).

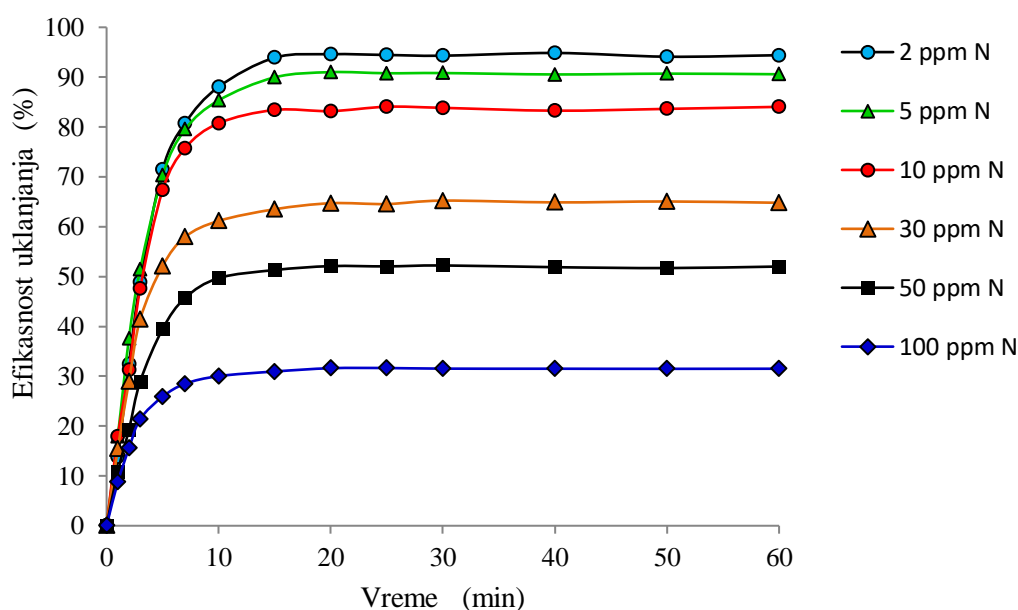
Negativne vrednosti promene entropije u svim posmatranim slučajevima, koje se menjaju sa porastom koncentracije fosfata (od $-108,49$ do $-54,17 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), ukazuju na smanjenje neuređenosti sistema, odnosno smanjenje stepena slobode sistema na granici faza sorbent/rastvor tokom sorpcionog procesa, što je u skladu sa jonskom izmenom kao mehanizmom sorpcije (Marković-Nikolić i sar., 2018). Ovakva konstatacija je u saglasnosti i sa rezultatima morfoloških promena tokom procesa sorpcije, utvrđenih SEM metodom. Navedena činjenica je karakteristična za sorbente koji nemaju izražen afinitet prema određenom sorbatu, pa se može očekivati sorpcija i drugih anjona iz rastvora. U ovakvim sistemima, efikasna sorpcija se odvija zahvaljujući značajnoj promeni entalpije (značajniji faktor od ΔS).

4.9 PRIMENA KALV SORBENTA ZA UKLANJANJE NITRATA

U cilju testiranja efikasnosti KALV sorbenta za uklanjanje anjonskih vrsta iz vodenih rastvora koji su direktno odgovorni za pojavu eutrofikacije, istraživanja su dalje bila usmerena na proces sorpcije nitrata. U tom smislu, vršena je optimizacija parametara sorpcionog procesa koji mogu imati značajan uticaj na sorpcioni kapacitet sorbenta.

4.9.1 Uticaj početne koncentracije nitrata i vremena sorpcije

Uticaj početne koncentracije nitrata na sorpcioni kapacitet KALV sorbenta praćen je u opsegu koncentracija 2 - 100 mg N dm⁻³, pri pH 6,5 ± 0,1, dozi sorbenta od 2 g dm⁻³, brzini obrtaja 150 o min⁻¹, temperaturi 20 ± 0,2 °C, tokom 60 minuta (Slika 49).

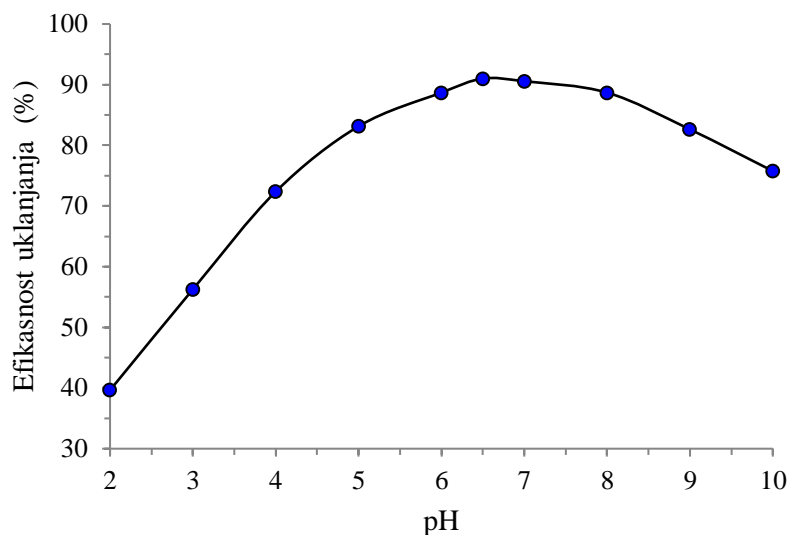


Slika 49. Uticaj vremena kontakta na efikasnost uklanjanja nitrata pomoću KALV sorbenta ($C_0 = 2\text{-}100 \text{ mg N dm}^{-3}$; $m_s = 2 \text{ g dm}^{-3}$; pH 6,5 ± 0,1; $T = 20 \pm 0,2 \text{ °C}$; $t = 60 \text{ min}$; $v_m = 150 \text{ o min}^{-1}$)

Sa grafika se može uočiti da sve krive zavisnosti imaju isti oblik. Sa porastom početne koncentracije rastvora raste sorbovana količina nitrata po jedinici mase sorbenta, što se može objasniti većom pokretačkom silom prenosa mase. Uklanjanje nitrata iz rastvora odvija se veoma brzo u toku prvih 10 min, a zatim sve sporije do 30 min, kada sistem ulazi u stanje ravnoteže. Sporija faza uklanjanja nitrata uslovljena je padom pokretačke sile prenosa mase tokom vremena (Bhatnagar i sar., 2011; Marković-Nikolić i Nikolić, 2017).

4.9.2 Uticaj pH vrednosti rastvora

Važan parametar koji kontroliše sorpciju nitrata je pH vrednost rastvora (Loganathan i sar., 2013). Uticaj pH vrednosti na sorpciju nitrata pomoću KALV sorbenta praćen je u opsegu od 2,0 do 10,0. Efikasnost uklanjanja nitrata pri različitim pH vrednostima prikazana je na Slici 50.



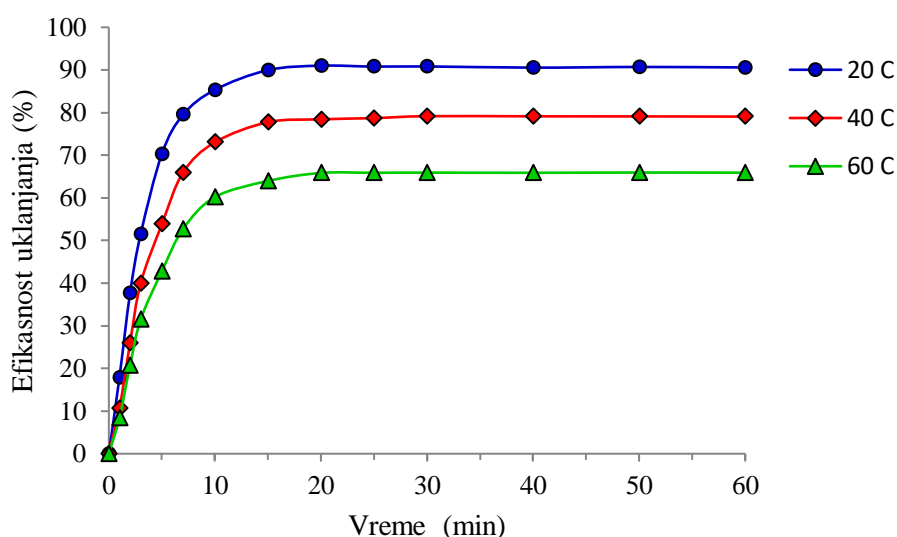
Slika 50. Uticaj pH vrednosti rastvora na efikasnost uklanjanja nitrata pomoću KALV sorbenta

($C_0 = 5 \text{ mg N dm}^{-3}$; $m_S = 2 \text{ g dm}^{-3}$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 30 \text{ min}$; $v_m = 150 \text{ o min}^{-1}$)

Kao što se može videti (Slika 50), sa povećanjem pH od 2 do 4 postiže se skoro dvostruko veća efikasnost uklanjanja nitrata (od 39,65% do 72,37%). Sa daljim povećanjem pH vrednosti efikasnost uklanjanja raste i dostiže svoj maksimum od 91% pri pH 6,5. Suprotno očekivanju, s obzirom da je površina sorbenta pri $\text{pH} < 5$ pozitivno naelektrisan, manja efikasnost uklanjanja nitrata može se objasniti prisustvom konkurentnih jona. Sa druge strane, pri $\text{pH} > 8$ broj negativno naelektrisanih mesta na površini sorbenta se povećava. To dovodi do elektrostatičkog odbijanja, usled čega je efikasnost uklanjanja nitrata manja. Takođe, sa povećanjem pH značajno se povećava i broj konkurentnih OH^- jona koji ometaju sorpciju nitrata (Marković-Nikolić i Nikolić, 2017). Imajući u vidu da se efikasnost uklanjanja nitrata ne menja značajno kada je pH rastvora između 6 i 7, ovaj opseg pH se može prihvatiti kao optimalan za sorpciju nitrata na KALV sorbentu.

4.9.3 Uticaj temperature

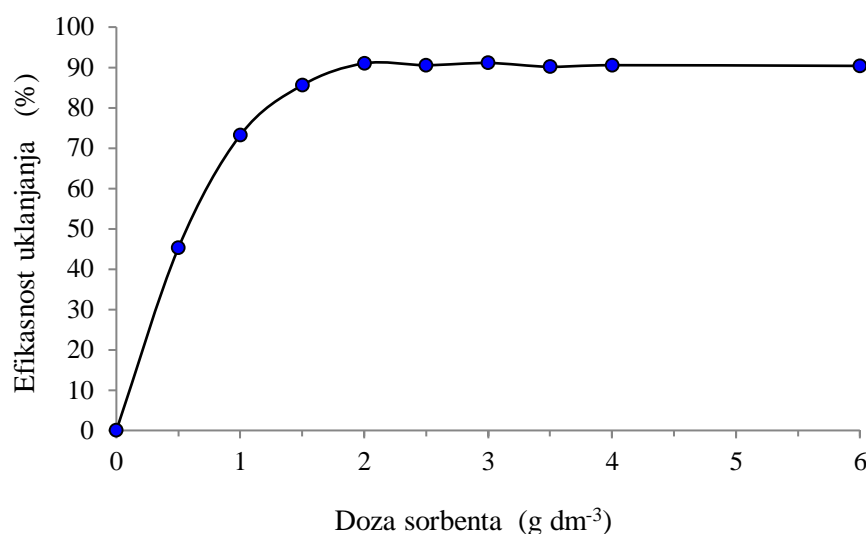
Sorpcija nitrata pomoću KALV sorbenta praćena je na tri temperature (20, 40 i 60 °C), pri pH $6,5 \pm 0,1$, za dozu sorbenta od 2 g dm^{-3} i početnu koncentraciju nitrata od 5 mg N dm^{-3} . Uticaj temperature na efikasnost uklanjanja nitrata prikazan je na Slici 51. Sa grafika se može uočiti da u toku prvih 10-15 minuta, pri svim temperaturama, dolazi do brzog uklanjanja nitrata iz rastvora. Nakon ovog perioda, proces sorpcije se usporava sve do postizanja stanja ravnoteže. Sa povećanjem temperature od 20 na 40 °C efikasnost uklanjanja nitrata iz rastvora opada sa 90,82% ($2,27 \text{ mg N g}^{-1}$) na 79,16% ($1,98 \text{ mg N g}^{-1}$). Sa daljim povećanjem temperature do 60 °C efikasnost uklanjanja opada na 65,92% ($1,65 \text{ mg N g}^{-1}$). Negativni efekat povećanja temperature na efikasnost uklanjanja nitrata može se objasniti pojavom forsirane desorpcije anjona sa površine sorbenta (Loganathan i sar., 2013).



Slika 51. Uticaj temperature na efikasnost uklanjanja nitrata pomoću KALV sorbenta ($C_0 = 5 \text{ mg N dm}^{-3}$; $m_S = 2 \text{ g dm}^{-3}$; pH $6,5 \pm 0,1$; $t = 60 \text{ min}$; $v_m = 150 \text{ o min}^{-1}$)

4.9.4 Uticaj doze sorbenta

Doza sorbenta je važan parametar jer određuje kapacitet sorbenta kao anjonskog izmenjivača, za datu početnu koncentraciju nitrata, pod primenjenim uslovima. Uticaj doze sorbenta na sorpciju nitrata ispitivan je u opsegu od 0,5 do $6,0 \text{ g dm}^{-3}$, za početnu koncentraciju jona od 5 mg N dm^{-3} , pri pH $6,5 \pm 0,1$, temperaturi od $20 \pm 0,2 \text{ °C}$ i brzini mešanja od 150 o min^{-1} . Dobijeni rezultati prezentovani su na Slici 52.



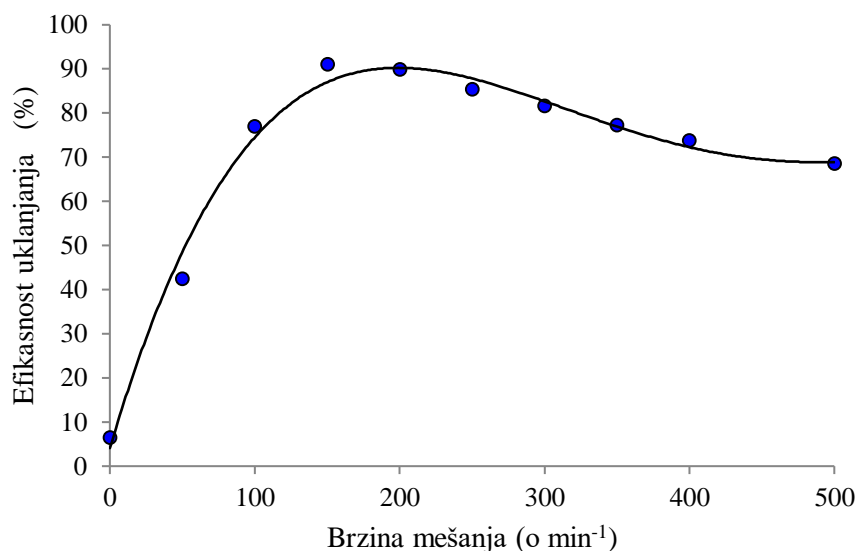
Slika 52. Uticaj doze KALV sorbenta na efikasnost uklanjanja nitrata iz vodenog rastvora ($C_0 = 5 \text{ mg N dm}^{-3}$; $\text{pH } 6,5 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 30 \text{ min}$; $v_m = 150 \text{ o min}^{-1}$)

Za minimalnu dozu sorbenta ($0,5 \text{ g dm}^{-3}$) efikasnost uklanjanja nitrata bila je 45,20% ($1,13 \text{ mg N g}^{-1}$). Sa povećanjem doze sorbenta do 2 g dm^{-3} efikasnost uklanjanja postigne maksimum od 91% ($2,28 \text{ mg N g}^{-1}$). Očigledno je da veća doza sorbenta omogućuje veću ukupnu dostupnu površinu, kao i pozitivno naelektrisanje, pa je veća i elektrostatička interakcija sorbenta sa nitratima (Marković-Nikolić i sar., 2017c).

Međutim, sa daljim povećanjem doze sorbenta iznad 2 g dm^{-3} ne postoji tendencija porasta efikasnosti uklanjanja. Ovaj fenomen se može objasniti efektom početnog koncentracionog gradijenta između čvrste faze i rastvora. Za datu zapreminu i količinu sorbenta, početni koncentracioni gradijent raste sa porastom koncentracije rastvora. Smanjenje količine dodatog sorbenta utiče na koncentracioni gradijent, analogno povećanju koncentracije rastvora (Kumara i sar., 2007). Takođe, sa porastom količine sorbenta u istoj zapremini rastvora može doći do aglomeracije čestica, a time i do smanjenja površine sorbenta, tj. smanjenja broja aktivnih centara za vezivanje nitrata (Marković-Nikolić i sar., 2017c). Tako, povećanje doze KALV sorbenta dovodi do rasipanja koncentracionog gradijenta između sorbenta i rastvora, što direktno utiče na smanjenje količine sorbovanih jona po jedinici mase sorbenta. Na osnovu dobijenih rezultata, doza od 2 g dm^{-3} sorbenta odabrana je kao optimalna za dalje eksperimente procesa sorpcije.

4.9.5 Uticaj brzine mešanja

Uticaj brzine mešanja na efikasnost uklanjanja nitrata iz vodenog rastvora pomoću KALV sorbenta ispitivan je u opsegu brzine obrtaja magnetne mešalice od 50 do 500 o min^{-1} , pri početnoj koncentraciji nitrata od 5 mg N dm^{-3} , dozi sorbenta 2 g dm^{-3} , pH vrednosti $6,5 \pm 0,1$, kontaktnom vremenu 30 min i temperaturi od $20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Dobijeni rezultati ispitivanja uticaja brzine mešanja prikazani su na Slici 53.



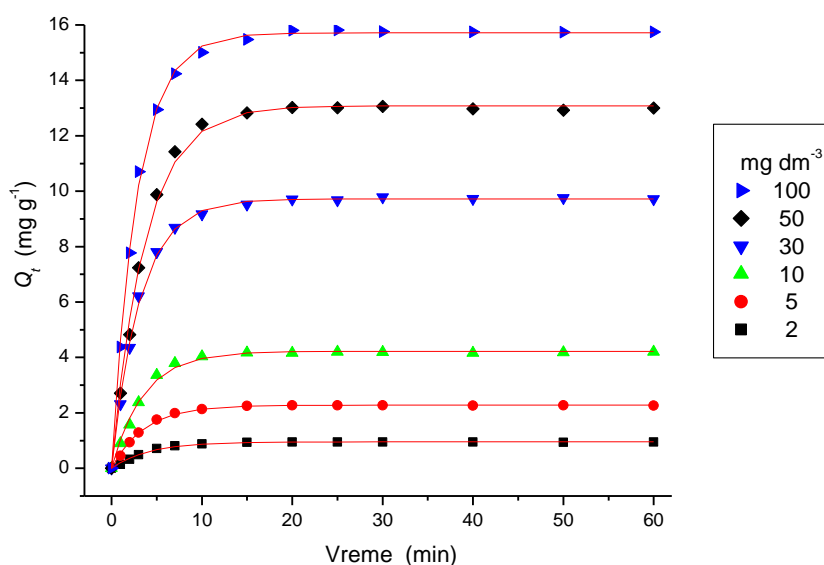
Slika 53. Uticaj brzine mešanja na efikasnost uklanjanja nitrata pomoću KALV sorbenta ($C_0 = 5 \text{ mg N dm}^{-3}$; $m_s = 2 \text{ g dm}^{-3}$; pH $6,5 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 30 \text{ min}$)

U sistemu bez mešanja, efikasnost uklanjanja nitrata je veoma niska (6,3%) jer dolazi do precipitacije i grupisanja čestica sorbenta, čime se smanjuje njegova raspoloživa površina. Takođe, dolazi do izdvajanja jednog dela čestica na površini rastvora, što uzrokuje neravnomeran kontakt sorbenta sa sorbatom. Samim tim, efikasnost uklanjanja nitrata je manja. Međutim, sa povećanjem brzine mešanja (do 150 o min^{-1}), obezbeđuje se ravnomerno suspendovanje svih prisutnih čestica, bez vorteks efekta što dovodi do naglog povećanja sorpcije nitrata i postiže se maksimalna efikasnost sorpcije od 90,95%. Sa daljim povećanjem brzine mešanja (iznad 200 o min^{-1}) dolazi do pojave vrtloga, usled čega određeni broj čestica sorbenta gubi kontakt sa rastvorom, što direktno utiče na postepeno smanjenje efikasnosti uklanjanja nitrata iz vodenog rastvora. S obzirom da se brzina mešanja od 150 o min^{-1} pokazala kao optimalna, korišćena je u svim narednim eksperimentima.

4.10 KINETIČKE STUDIJE PROCESA SORPCIJE NITRATA

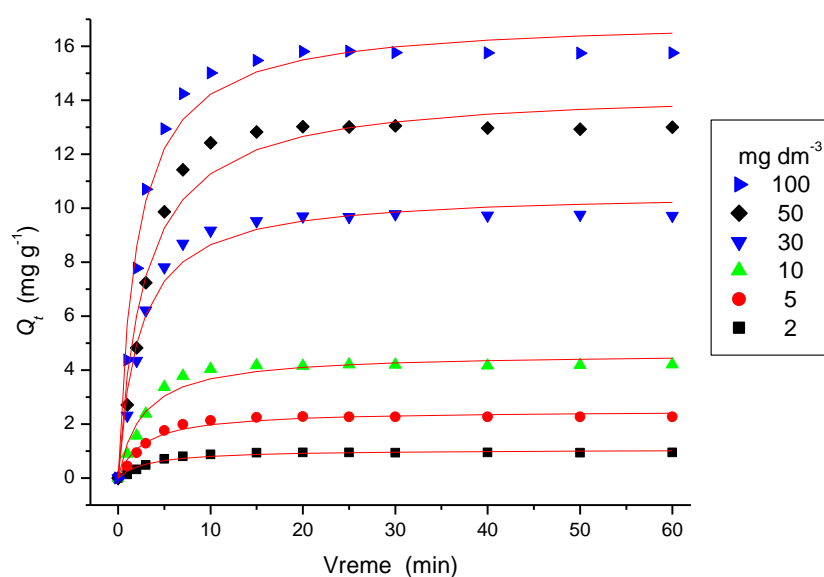
4.10.1 Reakcioni kinetički modeli

Za opisivanje procesa sorpcije nitrata na KALV sorbentu korišćeni su kinetički modeli pseudo-prvog, pseudo-drugog i n -tog reda. Grafički prikazi slaganja eksperimentalnih podataka sa navedenim modelima prikazani su na Slikama 54 i 55, respektivno.



Slika 54. Kinetika pseudo-prvog reda za sorpciju nitrata na KALV sorbentu

($C_0 = 2\text{-}100 \text{ mg N dm}^{-3}$; $m_s = 2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{pH } 6,5 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 60 \text{ min}$; $v_m = 150 \text{ o min}^{-1}$)



Slika 55. Kinetika pseudo-drugog reda za sorpciju nitrata na KALV sorbentu

($C_0 = 2\text{-}100 \text{ mg N dm}^{-3}$; $m_s = 2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{pH } 6,5 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 60 \text{ min}$; $v_m = 150 \text{ o min}^{-1}$)

Karakteristični kinetički parametri, određeni nelinearnom regresionom analizom, prikazani su u Tabeli 19.

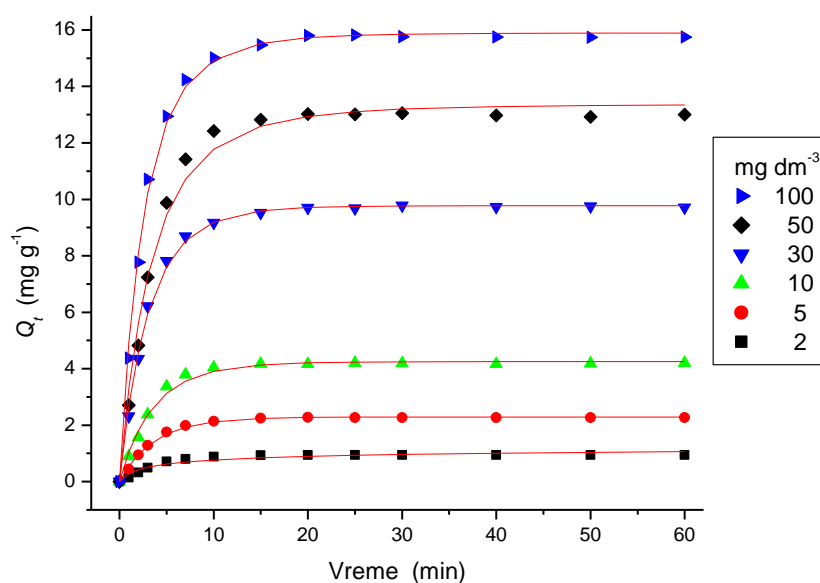
Tabela 19. Kinetički i statistički parametri nelinearne regresije modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za proces sorpcije nitrata pomoću KALV sorbenta

Model	Parametar	Početna koncentracija nitrata (mg dm ⁻³)					
		2	5	10	30	50	100
pseudo I red	Q_e eksp. (mg g ⁻¹)	0,94	2,27	4,19	9,78	13,06	15,76
	Q_e izrač. (mg g ⁻¹)	0,95	2,28	4,22	9,72	13,08	15,71
	RO (%)	1,06	0,31	0,67	0,67	0,19	0,29
	k_1 (min ⁻¹)	0,244	0,277	0,281	0,314	0,266	0,349
	χ^2	0,0008	0,0013	0,0126	0,0212	0,0639	0,0379
	R^2	0,9931	0,9979	0,9943	0,9980	0,9970	0,9986
pseudo II red	Q_e izrač. (mg g ⁻¹)	1,06	2,50	4,64	10,60	14,42	17,02
	RO (%)	12,301	10,259	10,591	8,381	10,417	8,020
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,317	0,377	0,383	0,442	0,360	0,508
	χ^2	0,0043	0,0168	0,0801	0,2426	0,6358	0,5191
	R^2	0,9646	0,9738	0,9640	0,9781	0,9704	0,9812
	r	0,9821	0,9868	0,9818	0,9889	0,9851	0,9812
	SSR	0,0514	0,2016	0,961	2,9108	7,6291	6,2293

Kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Analizom dobijenih podataka (Tabela 19) može se uočiti da koeficijenti determinacije, za kinetički model pseudo-prvog reda, imaju visoke vrednosti (0,993 do 0,998) u celokupnom opsegu ispitivane početne koncentracije nitrata. Izračunate vrednosti sorpcionog kapaciteta za kinetički model pseudo-prvog reda relativno su bliske dobijenim eksperimentalnim vrednostima, sa prihvatljivim relativnim odstupanjem u opsegu od 0,19 do 1,06%. Međutim, koeficijenti determinacije za nelinearni kinetički model pseudo-drugog reda bili su znatno nepovoljniji (0,964 do 0,981) u odnosu na model pseudo-prvog reda. U skladu sa tim, izračunate vrednosti sorpcionog kapaciteta bile su nešto veće od eksperimentalno dobijenih vrednosti i to u celom opsegu početne koncentracije nitrata, sa značajnim relativnim odstupanjem od 8,02% do 12,30%. Na osnovu ovih činjenica može se zaključiti da kinetiku sorpcije nitrata na KALV sorbentu bolje

opisuje nelinearni model pseudo-prvog reda, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (Wang i sar. 2007c). U prilog tome ide i činjenica da Lagergrenov model kod realnih sistema odgovara uglavnom fizisorpciji iz rastvora manjih koncentracija sorbata, dok je Hoov model zasnovan na pretpostavci da proces prati mehanizam hemisorpcije (Wang i sar. 2007c).

Kinetički model pseudo n -tog reda. Pored navedenih kinetičkih modela, za opisivanje procesa sorpcije nitrata na KALV sorbentu korišćen je i model pseudo n -tog reda. Grafički prikaz slaganja eksperimentalnih podataka predstavljen je na Slici 56.



Slika 56. Kinetika pseudo n -tog reda za sorpciju nitrata na KALV sorbentu

($C_0 = 2-100 \text{ mg N dm}^{-3}$; $m_s = 2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{pH } 6,5 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 60 \text{ min}$; $v_m = 150 \text{ o min}^{-1}$)

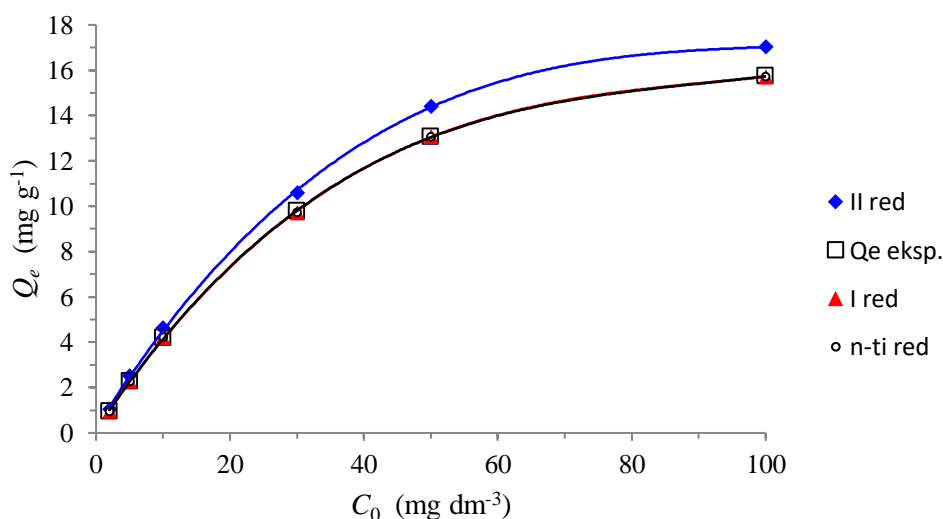
Vrednosti karakterističnih kinetičkih (n , k_n i Q_e) i statističkih (R^2 , χ^2 , SSR) parametara za nelinearni kinetički model pseudo n -tog reda date su u Tabeli 20. Na osnovu visokih vrednosti koeficijena korelacije (0,996 - 0,999) i koeficijena determinacije (0,993 - 0,998), u čitavom opsegu ispitivanih početnih koncentracija nitrata (2 – 100 mg N dm⁻³), može se zaključiti da se primenjeni kinetički model n -tog reda veoma dobro slaže sa eksperimentalnim podacima. To potvrđuju i drugi statistički parametri. Vrednosti Hi-kvadrat raspodele se, u celom ispitivanom opsegu početne koncentracije nitrata, kreću u opsegu 0,0008 - 0,06. Veoma male vrednosti SSR parametra (0,009 do 0,6) su u korelaciji sa relativnim odstupanjem izračunatih od eksperimentalno dobijenih vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta (0,10 - 0,78%). Vrednosti kinetičkog parametra n su vrlo bliske jedinici (0,966 - 1,065) što ukazuje na činjenicu da se sorpcija nitrata najverovatnije ponaša po modelu pseudo-prvog reda. Konstante brzina k_n (u opsegu 0,247 - 0,309 gⁿ⁻¹ mg¹⁻ⁿ min⁻¹) su veoma

približne konstantama k_1 (0,243 - 0,349 min^{-1}), za razliku od konstanti k_2 (0,317 - 0,508 $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) koje pokazuju značajnije odstupanje.

Tabela 20. Kinetički i statistički parametri nelinearne regresije modela pseudo n -tog reda za proces sorpcije nitrata pomoću KALV sorbenta

Model	Parametar	Početna koncentracija nitrata (mg dm^{-3})					
		2	5	10	30	50	100
n -ti red	Q_e eksp. (mg g^{-1})	0,94	2,27	4,19	9,78	13,06	15,76
	Q_e izrač. (mg g^{-1})	0,95	2,27	4,23	9,74	13,07	15,73
	RO (%)	0,32	0,26	0,79	0,466	0,11	0,16
	n	0,97	0,97	0,98	1,06	0,96	1,04
	k_n ($\text{g}^{n-1} \text{mg}^{1-n} \text{min}^{-1}$)	0,247	0,272	0,276	0,266	0,285	0,309
	χ^2	0,0008	0,0016	0,0137	0,0381	0,0567	0,0468
	R^2	0,9930	0,9976	0,9943	0,9968	0,9976	0,9984
	r	0,9960	0,9988	0,9972	0,9984	0,9988	0,9992
	SSR	0,0093	0,0184	0,1514	0,4186	0,6239	0,5154

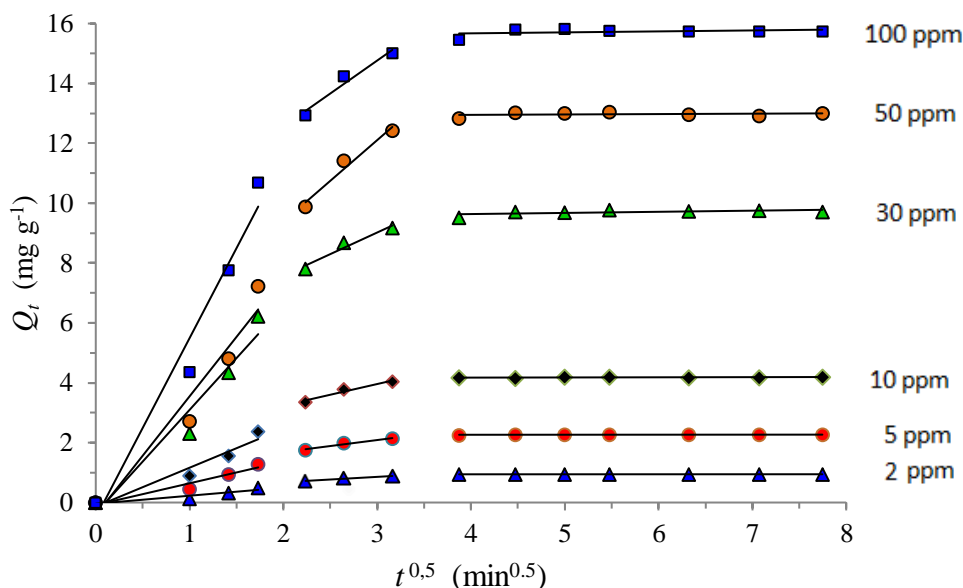
Poređenjem podataka dobijenih nelinearnom regresijom za sva tri ispitivana modela sa eksperimentalnim rezultatima (Slika 57), primećuje se veoma dobro slaganje podataka za pseudo-prvi i pseudo n -ti red (Marković-Nikolić i Nikolić, 2017).



Slika 57. Grafički prikaz slaganja eksperimentalno dobijenih podataka sorpcionih kapaciteta (Q_e) sa vrednostima izračunatim nelinearnom regresijom po modelima pseudo-prvog, pseudo-drugog i pseudo n -tog reda za sorpciju nitrata iz rastvora koncentracije 2 - 100 mg dm^{-3}

4.10.2 Difuzioni kinetički modeli

Veber-Morisov model. Za ispitivanje kinetike i mehanizma sorpcije nitrata na KALV sorbentu iz rastvora početnih koncentracija 2 - 100 mg N dm⁻³, pri optimalnim vrednostima parametara procesa, korišćen je Veber-Morisov model unutar čestične difuzije. Grafički prikaz slaganja eksperimentalnih podataka sa modelom unutar čestične difuzije za dati opseg ispitivanih koncentracija nitrata predstavljen je na Slici 58. Vrednosti karakterističnih kinetičkih (k_{id} i C_{id}) i pratećih statističkih parametara modela unutar čestične difuzije, određeni linearnom regresionom analizom za opseg ispitivanih koncentracija nitrata, predstavljene su u Tabeli 21.



Slika 58. Model unutar čestične difuzije za sorpciju nitrata na KALV sorbentu ($C_0 = 2-100$ mg N dm⁻³; $m_s = 2$ g dm⁻³; pH 6,5 ± 0,1; $T = 20 \pm 0,2$ °C; $t = 60$ min; $v_m = 150$ o min⁻¹)

Veber-Morisov model difuzije pokazuje karakterističnu multilinearost, s obzirom da se sorpcija nitrata odvija u tri stadijuma. Svaki stadijum karakterišu zavisnosti različitih nagiba, što ukazuje na različite brzine odvijanja procesa sorpcije sa vremenom. Brzina sorpcije svakog stadijuma proporcionalno raste sa povećanjem početne koncentracije nitrata, usled veće pokretačke sile procesa. U celom opsegu ispitivanih početnih koncentracija, prvi period sorpcije je veoma brz i završava se nakon 5 min. Za ovu fazu karakterističan je transport anjona kroz zanemarljiv granični difuzioni sloj (s obzirom na mešanje 150 o min⁻¹) do spoljašanje površine sorbenta, na kojoj se odvija primarni sorpcioni proces.

Drugi stadijum procesa (od 5 do 15 min) predstavlja difuziju unutar čestica, pri čemu odgovarajuće prave linearne zavisnosti imaju manji nagib (niže vrednosti k_{id}), sugerišući smanjenje ukupne brzine procesa. Sa porastom početne koncentracije nitrata vrednosti k_{id} rastu i kreću se u opsegu od 0,177 do 2,718 mg g⁻¹ min^{-0,5}. Koeficijenti determinacije drugog stadijuma su povoljniji u odnosu na prvi stadijum. Proces sorpcije karakteriše i treći najsporiji stadijum, nakon perioda od 15 min, koji predstavlja iscrpljivanje anjona iz rastvora i stanje ravnoteže (zasićenje aktivnih centara na sorbentu). Za ovaj stadijum su karakteristične veoma male konstante brzina, sa veoma širokim opsegom nepovoljnijih koeficijenata determinacije (0,039 – 0,390), uz dominantan efekat graničnog sloja (0,941 do 15,540 mg g⁻¹) u limitiranju brzine procesa (Marković-Nikolić i Nikolić, 2017).

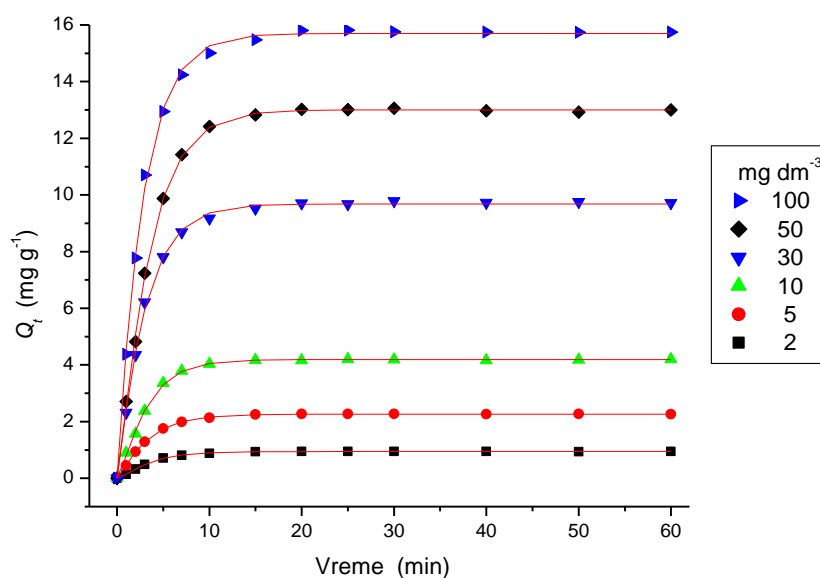
Tabela 21. Kinetički i statistički parametri modela unutar čestične difuzije za sorpciju nitrata pomoću KALV sorbenta

Parametar		Vrednosti					
C_0 (mg dm ⁻³)		2	5	10	30	50	100
Q_e eksp. (mg g ⁻¹)		0,943	2,271	4,192	9,784	13,055	15,759
Q_e izrač. (mg g ⁻¹)		0,941	2,258	4,152	9,485	12,890	15,540
RO (%)		0,212	0,572	0,954	3,056	1,263	1,389
Stadijum	Parametar	Vrednosti					
I do 5 min	k_{id}	0,268	0,724	1,300	3,455	3,968	6,003
	C_{id}	-0,040	-0,082	-0,137	-0,360	-0,421	-0,511
	R^2	0,896	0,939	0,941	0,948	0,942	0,964
II do 15 min	k_{id}	0,177	0,400	0,715	1,443	2,718	2,201
	C_{id}	0,326	0,885	1,810	4,690	3,950	8,158
	R^2	0,982	0,962	0,955	0,947	0,963	0,955
III nakon 15 min	k_{id}	0,000	0,001	0,005	0,037	0,012	0,032
	C_{id}	0,941	2,258	4,152	9,485	12,890	15,540
	R^2	0,039	0,040	0,157	0,390	0,056	0,151

Uzimajući u obzir činjenicu da se fitovanje podataka po Veber-Morisovom modelu ne može predstaviti linearnom pravom koja prolazili kroz koordinatni početak, može se zaključiti da unutar čestična difuzija nije jedini mehanizam koji kontroliše brzinu procesa (Marković-

Nikolić i Nikolić, 2017). Verovatno je proces sorpcije nitrata na KALV sorbentu složene prirode i zasnovan je kako na površinskoj sorpciji, tako i na difuziji unutar čestica sorbenta (Nethaji i sar., 2010; Nethaji i Rahman, 2011).

Krastilov model. Odgovarajući grafički prikaz slaganja eksperimentalnih podataka prema Krastilovom difuzionom modelu, za ispitivani opseg početnih koncentracija nitrata (2 - 100 mg N dm⁻³) u periodu od 60 minuta, prikazan je na Slici 59.



Slika 59. Krastilov difuzioni model za sorpciju nitrata na KALV sorbentu

($C_0 = 2-100$ mg N dm⁻³; $m_s = 2$ g dm⁻³; pH $6,5 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2$ °C; $t = 60$ min; $v_m = 150$ o min⁻¹)

Karakteristični kinetički parametri Krastilovog modela, određeni nelinearnom regresionom analizom, prikazani su u Tabeli 22. Visoke vrednosti koeficijenta determinacije (0,998 do 0,999) i male vrednosti relativnog odstupanja (0,12 do 1,03%) ukazuju na veoma dobro slaganje eksperimentalnih sa izračunatim vrednostima sorpcionog kapaciteta po Krastilovom difuzionom modelu. Vrednosti konstante difuzionog otpora (parametar n) su relativno visoke i kreću se u opsegu od 1,048 do 1,532. Pritom treba imati u vidu da parametar n pokazuje i karakteristiku reda reakcije. Tako, kada je otpor difuzije mali, vrednost n će težiti 1 i reakcija je tada prvog reda. Obrnuto, ako je otpor difuzije veći, n će biti u opsegu od 0,5 do 0,6. U slučaju kada je $n > 1$ može se očekivati konsektivna reakcija (Carrillo i sar., 2005). Uzimajući u obzir da su u ovim ispitivanjima sve dobijene vrednosti n bile > 1 za celokupni opseg koncentracija, može se pretpostaviti konsektivna reakcija sorpcije nitrata na KALV sorbentu (Marković-Nikolić i Nikolić, 2017).

Tabela 22. Kinetički i statistički parametri Krastilovog difuzionog modela za sorpciju nitrata pomoću KALV sorbenta

Model	Parametar	Početna koncentracija nitrata (mg dm ⁻³)					
		2	5	10	30	50	100
Krastil	Q_e eksp. (mg g ⁻¹)	0,94	2,27	4,19	9,78	13,06	15,76
	Q_e izrač. (mg g ⁻¹)	0,94	2,27	4,19	9,68	13,00	15,70
	K_c (dm ³ g ⁻¹ min ⁻¹)	0,174	0,167	0,189	0,179	0,165	0,182
	n	1,532	1,249	1,442	1,161	1,295	1,048
	RO (%)	0	0,26	0,12	1,03	0,42	0,40
	χ^2	0,0001	0,0002	0,0027	0,0144	0,0119	0,0393
	R^2	0,9995	0,9997	0,9989	0,9988	0,9995	0,9987
	r	0,9997	0,9999	0,9994	0,9994	0,9997	0,9994
	SSR	0,0007	0,0023	0,0299	0,1584	0,1319	0,4323

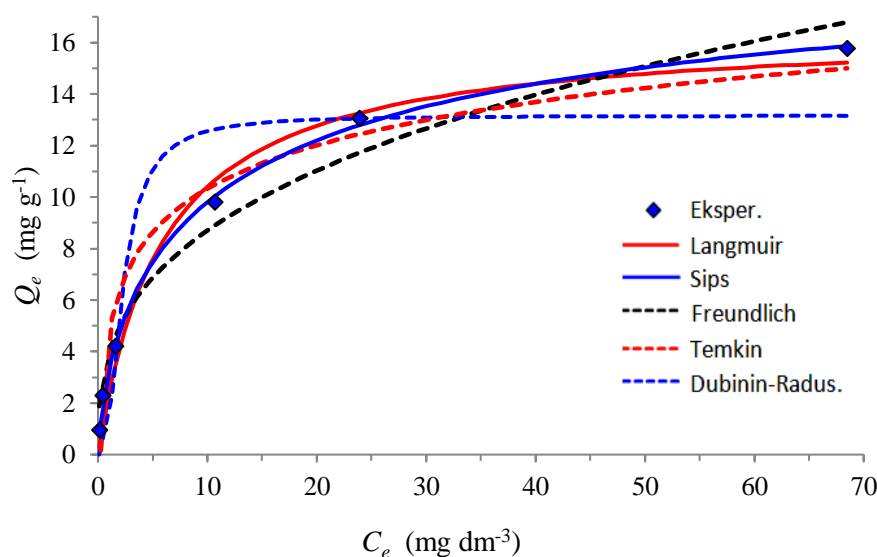
Poređenje kinetičkih modela. Poređenjem karakterističnih kinetičkih i statističkih parametara svih primenjenih kinetičkih modela, može se zaključiti da je nelinearni model pseudo-prvog reda pokazao najbolje fitovanje podataka za ceo opseg ispitivane početne koncentracije nitrata (2 – 100 mg dm⁻³) u celokupnom periodu procesa (0 – 60 min). Najbolje slaganje sa kinetičkim modelom pseudo-prvog reda potvrdila je i nelinearna regresija pseudo n -tog reda, tj. parametar n u opsegu od 0,96 do 1,06.

4.11 RAVNOTEŽNE STUDIJE PROCESA SORPCIJE NITRATA

Za opisivanje ravnoteže sorpcije u sistemu tečno-čvrsto, eksperimentalno dobijeni ravnotežni podaci sorpcije nitrata pomoću KALV sorbenta fitovani su tipičnim modelima sorpcionih izotermi (Lengmirova, Frojndlihovala, Temkinova, Dubinin-Raduškevičeva i Sipsova izoterma) kao i u slučaju sorpcije fosfata. Svi izotermski parametri navedenih modela su dobijeni primenom nelinearne regresije, pomoću softvera Origin Pro 9.0.

4.11.1 Izoterme sorpcije nitrata na KALV sorbentu

U cilju analize sorpcione ravnoteže, određivanja maksimalnog sorpcionog kapaciteta KALV sorbenta i drugih parametara odgovarajućih sorpcionih izotermi, eksperimentalno dobijene ravnotežne vrednosti koncentracija nitrata analizirane su nelinearnom regresijom. Grafički prikazi slaganja ravnotežnih eksperimentalnih podataka dobijenih za sorpciju nitrata na KALV sorbentu sa sorpcionim izotermama prikazani su na Slici 60.



Slika 60. Izoterme sorpcije nitrata na KALV sorbentu dobijene nelinearnom regresijom ($C_0 = 2-100 \text{ mg N dm}^{-3}$; $m_s = 2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{pH } 6,5 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 60 \text{ min}$; $v_m = 150 \text{ o min}^{-1}$)

Vrednosti karakterističnih parametara svih pet modela sorpcionih izotermi, zajedno sa odgovarajućim koeficijentima nelinearne regresije, za proces sorpcije nitrata u opsegu početnih koncentracija rastvora $2 - 100 \text{ mg dm}^{-3}$, dati su u Tabelama 23 i 24.

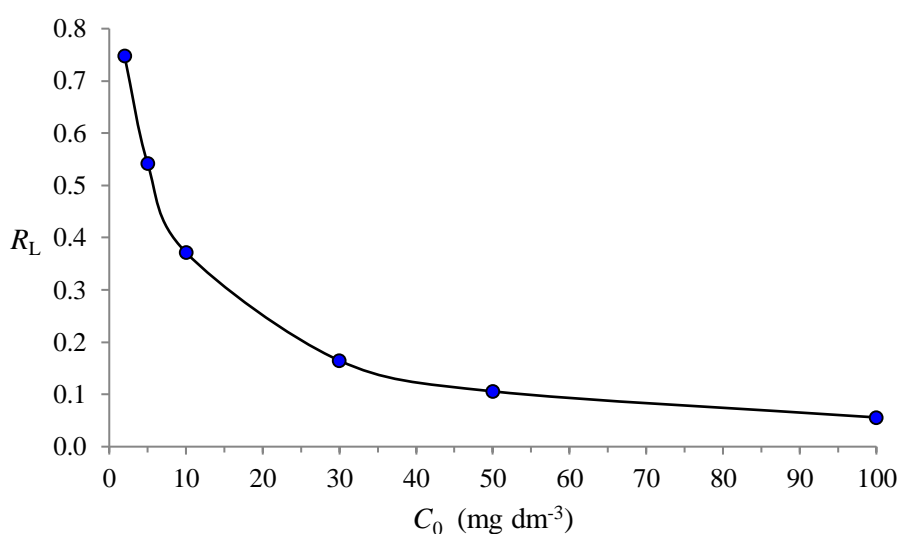
Tabela 23. Parametri modela sorpcionih izoterma za sorpciju nitrata na KALV sorbentu

Izoterma	Konstante		
Lengmir	Q_{max}	16,532	(mg g ⁻¹)
	K_L	0,169	(dm ³ mg ⁻¹)
Frojdlih	K_F	3,957	(mg g ⁻¹) (mg dm ⁻³) ^{1/n}
	$1/n$	0,341	
	n_F	2,932	
Dubinin-Raduškevič	Q_{DR}	13,165	(mg g ⁻¹)
	K_{DR}	$8,5 \cdot 10^{-7}$	(mol ² kJ ⁻²)
	E	769,23	(J mol ⁻¹)
Temkin	K_T	6,950	
	b_T	1018,84	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)
	$1/b_T$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	
Sips	K_S	3,958	(dm ³ g ⁻¹)
	β_S	0,672	
	α_S	0,191	(dm ³ mg ⁻¹)

Tabela 24. Koeficijenti nelinearne regresije sorpcionih izoterma i odgovarajući statistički podaci

Izoterma	Statistički parametri					
	R^2	χ^2	r	SSR	RO (%)	Opseg C_0 (mg dm ⁻³)
Lengmir	0,983	0,764	0,991	3,056	47-67 1-15,5 3,4	2-5 10-50 100
Frojdlih	0,971	1,332	0,985	5,330	33,5-100 10-11 6,1	2-5 10-50 100
Dubinin-Raduškevič	0,887	5,201	0,942	20,807	99-100 0,01-28,9 16,5	2-5 10-50 100
Temkin	0,963	1,702	0,981	6,811	159 22-38 4,7-6,4	2 5-10 30-100
Sips	0,999	0,053	0,999	0,159	6,6-7,2 1,6-3,1 0,7	2-5 10-50 100

Lengmirova izoterma. Na osnovu nelinearne regresije ravnotežnih podataka (Slika 60), dobijenih vrednosti parametara maksimalnog sorpcionog kapaciteta i Lengmirove konstante (K_L) (Tabela 23), kao i odgovarajućih statističkih podataka (Tabela 24), može se konstatovati da je Lengmirov model pogodan za opisivanje sorpcije nitrata na KALV sorbentu u poređenju sa drugim primenjenim modelima. Relativno velike vrednosti korelacionog i determinacionog koeficijenta, kao i male vrednosti χ^2 , SSR i RO, potvrđuju da Lengmirov model ima dobro slaganje sa ravnotežnim podacima. Maksimalni sorpcioni kapacitet KALV sorbenta izračunat pomoću Lengmirovog modela ($Q_{\max} = 16,53 \text{ mg N g}^{-1}$) pokazuje relativno odstupanje od 4,9% u odnosu na eksperimentalno dobijenu vrednost ($15,76 \text{ mg N g}^{-1}$). Karakteristično je da su relativna odstupanja veća za niže početne koncentracije nitrata ($< 10 \text{ mg N dm}^{-3}$). Vrednost Lengmirove sorpcione ravnotežne konstante ($K_L = 0,169 \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1}$) ukazuje na visok afinitet nitratnih jona prema KALV sorbentu. Kostruisanjem grafika $R_L = f(C_0)$ dobija se oblik izoterme koji potvrđuje spontanost procesa sorpcije nitrata (Slika 61). Izračunate vrednosti Lengmirovog bezdimenzionog faktora razdvajanja u opsegu $0 < R_L < 1$ potvrđuju spontano odvijanje procesa sorpcije, pri čemu se spontanost povećava sa porastom početne koncentracije nitrata u ispitivanom opsegu ($2 - 100 \text{ mg N dm}^{-3}$). Na osnovu Lengmirovog modela može se zaključiti da se sorpcija nitrata odvija u monomolekulskom sloju, na energetski uniformnoj površini KALV sorbenta sa konačnim brojem aktivnih centara vezivanja, bez međusobne interakcije i trans-migracije jona po površini sorbenta (Marković-Nikolić i Nikolić, 2017).



Slika 61. Lengmirov bezdimenzioni faktor razdvajanja u funkciji početne koncentracije nitrata tokom sorpcije na KALV sorbentu

Sipsova izoterma. Na osnovu grafičkog prikaza sorpcionih izoterma (Slika 60) i karakterističnih parametara dobijenih nelinearnom regresijom ravnotežnih podataka (Tabele 23-24), može se uočiti da je Sipsov model najpogodniji za opisivanje procesa sorpcije nitrata na KALV sorbentu. Dobro slaganje sa ravnotežnim podacima potvrđuju vrednosti determinacionog koeficijenta ($R^2 = 0,999$), kao i male vrednosti statističkih parametara χ^2 (0,053) i SSR (0,159). Na osnovu vrednosti ravnotežne konstante ($K_s = 3,958 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1}$), konstante srazmerne energiji sorpcije ($\alpha_s = 0,191 \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1}$) i eksponencijalnog faktora ($\beta_s = 0,672$), izračunat je ravnotežni sorpcioni kapacitet sorbenta za nitrata od $15,869 \text{ mg g}^{-1}$, uz zadovoljavajuće relativno odstupanje od 0,7%.

Frojnđlihova izoterma. Statističkih parametri Frojnđlihovog modela dobijeni nelinearnom regresijom ravnotežnih podataka (Tabele 23-24) ukazuju da slaganje primenjene izoterme sa eksperimentalnim rezultatima nije zadovoljavajuće. S obzirom da je vrednost Frojnđlihovog parametra n_F veća od 1 može se samo pretpostaviti da se radi o favorizovanoj sorpciji nitrata na KALV sorbentu.

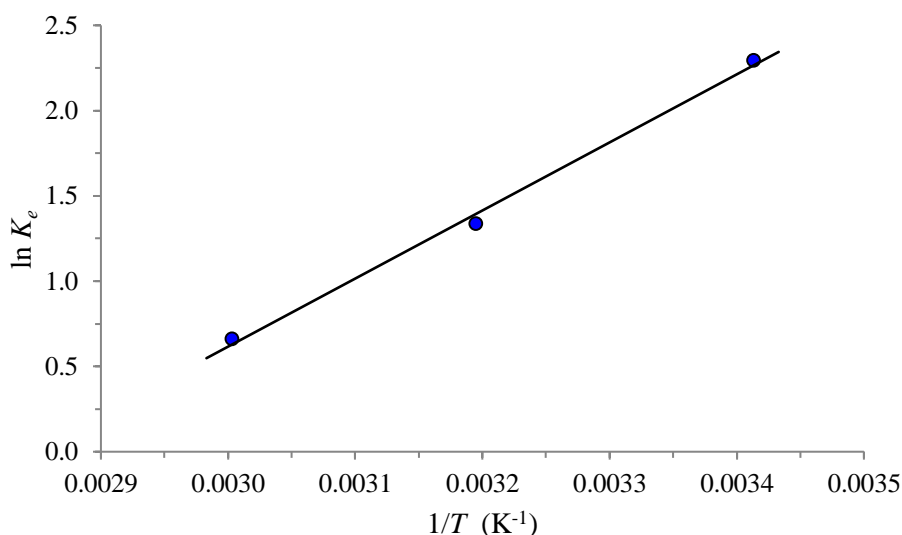
Dubinin-Raduškevičeva izoterma. Na osnovu vrednosti srednje slobodne energije sorpcije prema ovom modelu ($E = 0,769 \text{ kJ mol}^{-1}$) može se pretpostaviti da veliki udeo u mehanizmu vezivanja nitrata ima fizisorpcija. Međutim, teorijski monoslojni sorpcioni kapacitet ($Q_{DR} = 13,165 \text{ mg g}^{-1}$) je znatno ispod ravnotežnog sorpcionog kapaciteta sorbenta ($15,759 \text{ mg g}^{-1}$), sa relativnim odstupanjem od 16,5%. Ova činjenica, relativno niska vrednost R^2 koeficijenta, kao i visoke vrednosti statističkih parametara, ukazuju da Dubinin-Raduškevičev model nije pogodan za opisivanje ravnoteže sorpcije nitrata na sorbentu.

Temkinova izoterma. Vrednost Temkinove konstante b_T ($1,018 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ukazuje na izraženu jonsku interakciju između nitrata i kvaternernih $-R_3N^+$ grupa sorbenta, odnosno na dominantnost jonske izmene kao mehanizma vezivanja. Međutim, relativno niža vrednost koeficijenta determinacije ($R^2 = 0,963$), nepovoljne vrednosti statističkih podataka ($\chi^2 = 1,7$ i SSR = 6,8%), kao i veliko relativno odstupanje (naročito pri malim početnim koncentracijama nitrata), ukazuju na neslaganje izračunatog i eksperimentalno dobijenog sorpcionog kapaciteta (relativno odstupanje 6,4%), zbog čega se ovaj model ne može u potpunosti prihvatiti.

Uporedna analiza izotermkih modela. Poređenjem parametara korišćenih modela sorpcionih izoterma za opisivanje procesa sorpcije nitrata na KALV sorbentu (Tabela 24) utvrđen je redosled slaganja modela sa eksperimentalnim rezultatima u sledećem nizu: Sips \approx Lengmir > Frojnđlih > Temkin > Dubinin-Raduškevič.

4.12 TERMODINAMIKA PROCESA SORPCIJE NITRATA

U cilju određivanja termodinamičkih parametara (ΔG , ΔH i ΔS), eksperimenti sorpcije nitrata na KALV sorbentu su izvođeni na različitim temperaturama (20, 40, 60 °C), pri ranije utvrđenim optimalnim uslovima: početna koncentracija nitrata 5 mg N dm⁻³, doza sorbenta 2,0 g dm⁻³, pH 6,5 ± 0,1, kontaktno vreme 60 min i brzina mešanja 150 o min⁻¹. Vrednosti karakterističnih termodinamičkih parametara za proces sorpcije nitrata pomoću KALV sorbenta određivane su iz grafičke zavisnosti $\ln K_e = f(1/T)$ (Slika 62). Ravnotežne K_e konstante na određenim temperaturama izračunavane su na osnovu ravnotežnih vrednosti koncentracija nitrata na površini sorbenta i u rastvoru (C_{ads}/C_e). Vrednosti karakterističnih termodinamičkih parametara (K_e , ΔG , ΔH , ΔS), kao i odgovarajući koeficijenti determinacije (R^2), predstavljeni su u Tabeli 25.



Slika 62. Dijagram funkcionalne zavisnosti $\ln K_e$ od $1/T$ za proces sorpcije nitrata na KALV sorbentu

Pri svim ispitivanim temperaturama, na osnovu negativnih ΔG vrednosti koje se kreću u opsegu od -20 do 0 kJ mol⁻¹ (Tabela 25), može se zaključiti da se proces sorpcije nitrata pri pomenutim uslovima odvija spontano. Međutim, činjenica je da sa povećanjem temperature vrednosti ΔG rastu, što ukazuje da spontanost reakcije opada. Negativna vrednost promene entalpije, koja se odnosi na uspostavljanje različitih interakcija između sorbenta i sorbata, ukazuje da je proces sorpcije nitrata na KALV sorbentu egzotermne prirode.

Tabela 25. Termodinamički parametri za proces sorpcije nitrata na KALV sorbentu pri različitim temperaturama i različitim početnim koncentracijama nitrata

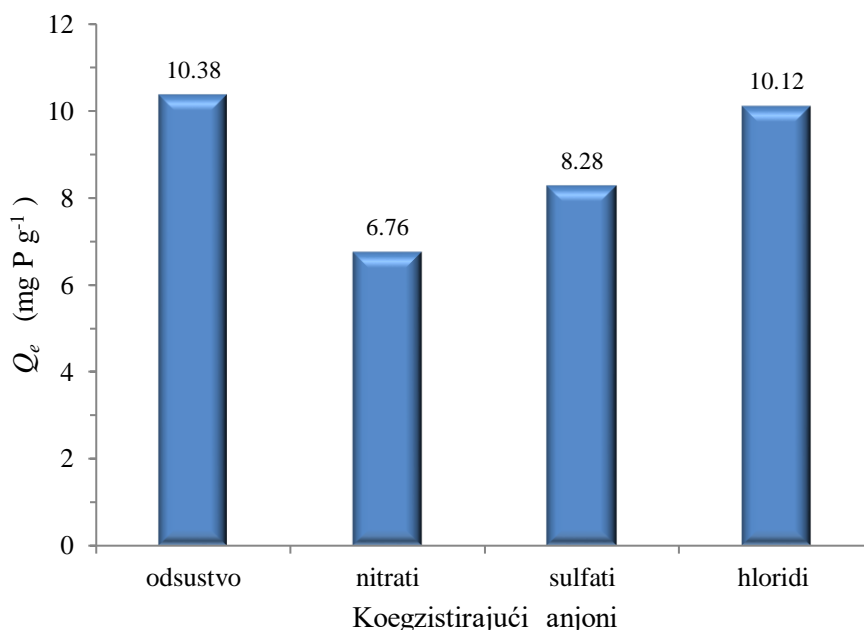
Temperatura, K	K_e	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R^2
293	9,893	-5,583	-33,173	-94,364	0,996
313	3,798	-3,251			
333	1,934	-1,607			

S obzirom na to da vrednost ΔH ukazuje i na prirodu veze između sorbenta i sorbata, na osnovu promene entalpije od -33,173 kJ mol⁻¹ može se zaključiti da se sorpcija nitrata na KALV sorbentu odvija po mehanizmu jonske izmene, za koji je karakteristična vrednost ΔH u opsegu 20 – 80 kJ mol⁻¹ (Marković-Nikolić i Nikolić, 2017). Karakteristično je da sa povećanjem temperature od 20 do 60 °C vrednost ravnotežne konstante K_e opada (u opsegu 9,893 – 1,934), što sugeriše da je vezivanje nitrata istovremeno praćeno i pojavom desorpcije sa površine sorbenta pri višim temperaturama. Negativna vrednost promene entropije (-94,364 J mol⁻¹ K⁻¹) ukazuje da, usled gubitka translacionih stepena slobode na površini sorbenta, dolazi do smanjenja neuređenosti na dodirnoj površini faza, što je u skladu sa mehanizmom jonske izmene (Marković-Nikolić i sar., 2017c).

4.13 UTICAJ SMEŠE ANJONA NA SORPCIONI KAPACITET

Otpadne vode, kao i prirodne vode, obično sadrže mnoge anjonske vrste koje su međusobno konkurentne prema aktivnim centrima na površini sorbenta u procesu sorpcije (Xiong i sar., 2017). Zbog eventualne primene procesa u realnim sistemima bilo je neophodno utvrditi potencijalne smetnje koegzistirajućih anjona u rastvoru na sorpcioni kapacitet KALV sorbenta. Imajući u vidu da je razvijen sorbent optimizovan u pravcu sprečavanja pojave eutrofikacije, u ovom istraživanju je kao model korišćen rastvor fosfata.

Afinitet koegzistirajućih anjona. Sa ciljem utvrđivanja konkurentnosti različitih anjona za aktivne centre na površini sorbenta, kao i potencijalnih smetnji iste količine koegzistirajućih anjona na proces sorpcije fosfata pomoću KALV sorbenta, u ovim istraživanjima su sprovedeni testovi sorpcije iz smeše rastvora KH_2PO_4 sa pojedinačnim solima KNO_3 , K_2SO_4 i KCl . Smeša je pripremljena tako da sadrži iste početne koncentracije testiranih anjona (30 mg dm^{-3}). Kao u prethodnom slučaju, sorpcija fosfata je testirana pri optimalnim uslovima a dobijeni rezultati su prezentovani na Slici 63.

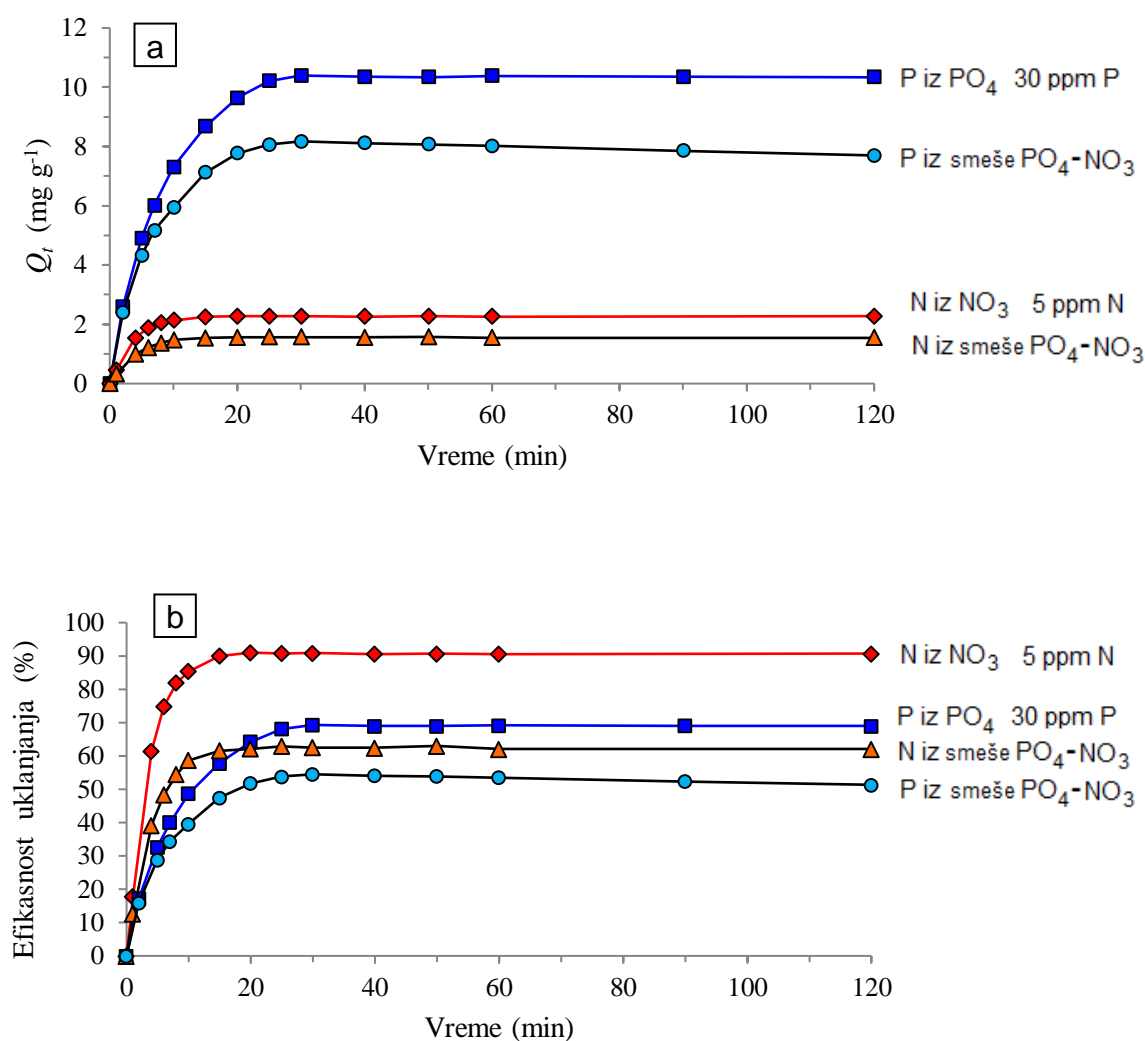


Slika 63. Efekat konkurentnosti koegzistirajućih anjona na sorpciju fosfata ($m_s = 2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{pH } 6 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 60 \text{ min}$; $v_m = 150 \text{ o min}^{-1}$)

Prisustvo koegzistirajućih anjona imalo je različite efekte na uklanjanje fosfata iz vodenog rastvora pomoću KALV sorbenta (Slika 63). Tako, u prisustvu nitratnih ili sulfatnih anjona dolazi do smanjenja kapaciteta sorpcije KALV prema fosfatima, dok hloridi nisu pokazali značajan uticaj na sorpciju fosfata. Interferencija sorpcije fosfata prati sledeći redosled: $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. Sigurno je da nitrati imaju najveći uticaj na sorpciju fosfata, pri čemu se sorpcioni kapacitet KALV smanjuje sa 10,38 na 6,76 mg P g⁻¹ (za oko 35%). Pretpostavlja se da nitrati zauzimaju aktivne centre bolje od sulfata zbog svoje monovalentne prirode i potencijalne selektivnosti ka sorbentu. Jasno je da pritom KALV interaguje sa ovim anjonima uglavnom kroz izmenu hloridnih jona na $-\text{NR}_4^+\text{Cl}^-$ aktivnim lokacijama. Efekat ovih anjona na sorpciju fosfata nastaje zbog njihovog afiniteta i konkurentnosti prema sorbentu (Marshall i Wartelle, 2004; Anirudhan i sar., 2006; Marković-Nikolić i sar., 2018).

Model prevencije eutrofikacije. Imajući u vidu da na pojavu eutrofikacije najveći uticaj imaju nitrati i fosfati, u cilju procene efikasnosti prečišćavanja kontaminiranih voda analiziran je efekat uklanjanja fosfata iz rastvora u prisustvu nitrata pomoću KALV sorbenta. Za ova ispitivanja su korišćeni modelni rastvori zagađenih prirodnih voda, sa koncentracijama fosfata od 30 mg P dm⁻³ i nitrata od 5 mg N dm⁻³. Prethodna ispitivanja su pokazala da hloridni joni nemaju efekat na sorpciju fosfata pod testiranim uslovima (pH 6, 20 °C, 150 o min⁻¹, 60 min, sa dozom sorbenta od 2 g dm⁻³), pa iz tog razloga nisu uključeni u ovom eksperimentu (Marković-Nikolić i sar., 2018).

Efikasnost sorpcije fosfatnih i nitratnih anjona iz binarne smeše prikazana je u funkciji količine izdvojenog anjona na ispitivanom KALV sorbentu (Slika 64a) i procentualnog stepena uklanjanja (Slika 64b) tokom vremena sorpcije. Na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata može se konstatovati da su fosfatni anjoni bili konkurentniji od nitrata u procesu sorpcije iz binarne smeše. Do uravnoteženja procesa sorpcije, u slučaju početne koncentracije fosfata od 30 mg P dm⁻³, dolazi posle 30 min. Vreme potrebno za dostizanje ravnoteže skraćuje se na 20 min za početnu koncentraciju nitrata od 5 mg N dm⁻³. Pri zadatim početnim koncentracijama, maksimalni stepen sorpcije fosfata opada od 69,2% (10,38 mg P g⁻¹) iz rastvora fosfata do 53,5% (8,02 mg P g⁻¹) iz smeše rastvora fosfata i nitrata, što potvrđuje njihov uticaj na sorpciju fosfata. Sa druge strane, znatno veća promena stepena sorpcije nitrata, od 90,7% (2,27 mg N g⁻¹) iz rastvora nitrata do 63,0% (1,58 mg N g⁻¹) iz smeše rastvora nitrata i fosfata, razumljiva je s obzirom na znatno manju početnu koncentraciju nitrata (Marković-Nikolić i sar., 2018).



Slika 64. Sorpcioni kapacitet (a) i efikasnost uklanjanja (b) anjona iz binarne smeše modelnog rastvora pomoću KALV sorbenta ($C_0 = 30 \text{ mg P dm}^{-3}$ i 5 mg N dm^{-3} , $m_s = 2 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{pH } 6 \pm 0,1$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 120 \text{ min}$; $v_m = 150 \text{ o min}^{-1}$)

Na osnovu navedenih podataka, može se konstatovati da je za potpunu dekontaminaciju ovakvih modelnih prirodnih voda potrebna doza KALV sorbenta od 4-5 g dm^{-3} u cilju prevencije pojave eutrofikacije. Imajući u vidu da sorbent interaguje sa fosfatnim i nitratnim anjonima uglavnom kroz mehanizam izmene sa hloridnim jonima na aktivnim centrima $-\text{NR}_4^+ \text{ Cl}^-$, može se očekivati višestruka upotreba regenerisanog sorbenta.

4.14 STUDIJE DESORPCIJE I REGENERISANJA KALV SORBENTA

Regeneracija i ponovna upotreba sorbenta (kao jonoizmenjivača) veoma je važna sa aspekta praktične primene, kako kod tretmana prirodnih voda, tako i kod prečišćavanja industrijskih otpadnih voda (Anirudhan i sar., 2006; Hena i sar., 2015). Imajući u vidu činjenicu da KALV sorbent pokazuje veći afinitet za fosfate u odnosu na druge anjone iz smeše, studije desorpcije su vršene na primeru fosfatnih rastvora različitih početnih koncentracija. Testovi desorpcije fosfatnih anjona sa iskorišćenog sorbenta su sprovedeni kroz pet uzastopnih ciklusa sorpcija/desorpcija, duplom serijom eksperimenata u funkciji početne koncentracije fosfata ($5 - 100 \text{ mg P dm}^{-3}$), pri optimalnim uslovima prethodne sorpcije (60 min, $20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6 \pm 0,1$, doza sorbenta 2 g dm^{-3} , brzina mešanja 150 o min^{-1}).

Za procenu stepena desorpcije fosfata iz analiziranih uzoraka primenjeni su optimalni uslovi u skladu sa literaturom (Xiong i sar., 2017). U tom smislu, celokupna količina upotrebljenog sorbenta (filtriran i ispran ostatak nakon procesa sorpcije) tretirana je sa 50 cm^3 rastvora NaOH ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), tokom 60 min, uz konstantno mešanje (150 o min^{-1}) na magnetnoj mešalici. Nakon centrifugiranja ove suspenzije (6000 o min^{-1} , 5 min) i ispiranja dejonizovanom vodom, sorbent je regenerisan u kiselom rastvoru ($0,1 \text{ M HCl}$, $\text{pH } 2$) tokom 60 min, ispiran do neutralne reakcije na hloride dejonizovanom vodom i ponovo korišćen u sledećem ciklusu sorpcije. Iz dobijenog desorpcionog filtrata određivan je sadržaj oslobođenih fosfatnih anjona (izražen kao P) pomoću ICP-OES metode. Stepens desorpcije fosfata (u %) određivan je iz odnosa $(Q_D / Q_S) \times 100$ (Riahi i sar., 2009), gde je Q_D kapacitet desorpcije anjona (mg P g^{-1}) a Q_S kapacitet sorpcije anjona (mg P g^{-1}).

Rezultati testova desorpcije fosfata sa KALV sorbenta (Tabela 26) pokazuju da se u prvom ciklusu postiže stepen desorpcije fosfata od 99% do 95% u zavisnosti od početne koncentracije fosfatnog rastvora. To ukazuje na skoro reverzibilan proces (pri manjim početnim koncentracijama), kao i činjenicu da ne postoji jaka interakcija između čestica sorbenta i sorbovanih fosfatnih anjona. Prilikom desorpcije fosfata, aktivne centre na sorbentu zauzimaju konkurentniji OH^- joni u jako alkalnom rastvoru (NaOH, $\text{pH } 12$). Karakteristično je da se stepen desorpcije fosfata sa regenerisanog sorbenta smanjuje sa ponavljanjem ciklusa sorpcija-desorpcija, ali se efikasnost sorbenta zadržava i u petom ciklusu kada se postiže stepen desorpcije od oko 50%. Smanjenje efikasnosti sorpcije, a time i desorpcije sa regenerisanog sorbenta, kroz više ciklusa ponavljanja procesa verovatno nastaje zbog narušavanja polazne strukture ligno-celulozne biomase usled tretiranja jako alkalnim i kiselim

rastvorima (de Lima i sar., 2012), smanjenjem broja aktivnih centara sorpcije na sorbentu (Marković-Nikolić i sar., 2018), kao i akumuliranjem fosfatnih i drugih prisutnih jona (ili njihovih nus-proizvoda i soli) u masi sorbenta (Xu i sar., 2011).

Tabela 26. Desorpcija fosfata sa KALV sorbenta u pet ponovljenih ciklusa sorpcija-desorpcija

Početna koncentracija (mg P dm ⁻³)	Sorpcija Q_s (mg P g ⁻¹)	Desorpcija I Q_D (mg P g ⁻¹)	Stepen desorpcije P (%) po ciklusima				
			I	II	III	IV	V
5	2,49 ± 0,02	2,47 ± 0,04	99,2	92,6	85,3	69,4	51,6
10	4,72 ± 0,05	4,65 ± 0,11	98,4	91,3	83,8	65,3	50,2
30	10,40 ± 0,12	10,15 ± 0,14	97,6	89,8	78,6	60,1	47,8
50	12,28 ± 0,15	11,89 ± 0,19	96,8	90,5	79,4	58,2	48,7
100	16,47 ± 0,11	15,73 ± 0,13	95,5	87,4	73,7	55,3	49,1

Iako je sorpcioni kapacitet smanjen nakon petog ciklusa, rezultati su potvrdili da se KALV sorbent može više puta koristiti u iste svrhe, slično drugim sorbentima na bazi poljoprivrednih ostataka ili agro-industrijskih otpadnih nus-proizvoda (Anirudhan i sar., 2006; Xiong i sar., 2017). Sa druge strane, treba napomenuti da postoje i slučajevi gde anjonske vrste (usled hemisorpcije) mogu biti jače vezane za sorbentni materijal (npr. biomasa palme), pri čemu se postiže desorpcija od samo 10% (Ismail, 2012). Uzimajući u obzir ovu činjenicu, očigledne prednosti KALV sorbenta mogu biti: izražena reverzibilnost procesa sorpcije anjona, mogućnost regeneracije i višestruke primene, ekonomičnost proizvodnje i ekološko iskorišćenje na kraju procesa. Naime, nakon potpunog iskorišćenja, sorbent sa akumuliranim fosfatima i nitratima može se primeniti kao đubrivo za kiselu zemljišta u sušnim klimatskim područjima (Xiong i sar., 2017).

U skladu sa tehnološkim, ekonomskim i ekološkim zahtevima praktične primene prečišćavanja prirodnih voda kontaminiranih fosfatima, kao optimalni parametri za efikasno uklanjanje anjona iz vodenih rastvora pomoću KALV sorbenta mogu se predložiti:

- normalni uslovi: atmosferski pritisak i temperatura $\approx 20 \pm 0,2$ °C);
- neutralni ili slabo kiseli rastvor (pH 5 - 7);

- početna koncentracija rastvora od 10 mg P dm⁻³ (za stepen uklanjanja > 99%), odnosno 30 - 50 mg P dm⁻³ (za stepen uklanjanja 60 - 90%);
- doza sorbenta od 1 - 2 g dm⁻³ za razblaženije rastvore fosfata (10 mg P dm⁻³ ili manje), odnosno 4 - 5 g dm⁻³ za kontaminiranije rastvore (>30 mg P dm⁻³);
- kontaktno vreme od 30 do 40 minuta.

U slučaju prečišćavanja zagađenijih vodenih rastvora, samo fosfatima ($\approx 50,0$ mg P dm⁻³) ili smešom različitih anjonskih vrsta (fosfati, sulfati, nitrati), preporučuje se primena višestrukog procesa sorpcija-desorpcija u cilju potpunog uklanjanja fosfatnih anjona. Sa druge strane, ovakav višestruki proces omogućuje akumuliranje fosfata u rastvoru nakon desorpcije, koji se zajedno sa iskorišćenim sorbentom može upotrebiti za izradu veštačkih đubriva ili komposta, čime se rešava i ekološki problem odlaganja upotrebljenog sorbenta ili uklonjenog sorbata (Marković-Nikolić i sar., 2018).

4.15 POREĐENJE SORPCIONIH SVOJSTAVA RAZLIČITIH SORBENATA

Primena brojnih materijala za tretman otpadnih voda, naročito jeftinih i lako dostupnih biomasa, veoma je široko istraživana tokom poslednje decenije. U tom smislu, od posebnog interesa u ovom radu je analiza efekata sorpcije fosfata i nitrata na različitim modifikovanim biomasama, prirodnim (minerali, aktivni ugljevi, biljna vlakna, aktivirani pepeli) ili sintetičkim materijalima (anjonske izmenjivačke smole), u cilju njihovog upoređivanja sa sorbentom na bazi modifikovane kore *Lagenaria vulgaris*.

Međutim, pri ovoj analizi treba imati u vidu da razlike u vrednostima sorpcionog kapaciteta ovih materijala zavise pre svega od njihove prirode i porekla, količine sastavnih komponenti (npr. prisutne celuloze i lignina u polaznoj biomasi), zatim od primenjenog reagensa za modifikaciju, kao i od primenjenih uslova sorpcije (temperature, pH sredine, brzine mešanja, doze sorbenta i početne koncentracije fosfata). Karakteristično je da čak i biomase istog biljnog materijala pokazuju različita sorpciona svojstva u zavisnosti od svoje prirode i porekla.

Uklanjanje fosfata. Sorpcioni kapaciteti različitih materijala, korišćenih za uklanjanje fosfata iz vodenih rastvora, prikazani su u Tabeli 27. Analiza ove studije je pokazala da je maksimalni sorpcioni kapacitet KALV sorbenta ($0,58 \text{ mmol P g}^{-1}$, odnosno $17,85 \text{ mg P g}^{-1}$) realno uporediv sa rezultatima većine drugih katjonskih sorbenata testiranih za uklanjanje fosfata u šaržnom sistemu, pod sličnim reakcionim uslovima.

Sposobnost uklanjanja fosfata pomoću modifikovane biomase kore ploda *Lagenaria vulgaris* bila je veoma slična kao u slučaju primene ljuske pirinča, pirinčane slame, ovsene ljuske ili klipa kukuruza (Wartelle i Marshall, 2006). Sličnost je dokazana i u odnosu na tipičnu kvaternernu amonijum celulozu (QA52) kao komercijalnu anjonski izmenjivačku smolu (Wartelle i Marshall, 2006), ili čak u slučaju nekih komercijalnih smola ($0,45 - 0,71 \text{ mmol g}^{-1}$) drugačijeg tipa (Xu i sar., 2010a).

Viši sorpcioni kapacitet KALV sorbenta utvrđen je u odnosu na modifikovanu ljusku oraha, ljusku badema, ljusku kikirikija, sojina vlakna, ljusku semena pamuka i hrastovog ivera (Wartelle i Marshall, 2006), kao i prema koštici ili vlaknima palme (Ismail, 2012, Riahi i sar., 2009) ili pšeničnoj slami (Sud i sar., 2008). Analizom publikovanih rezultata može se uočiti da su temperatura i pH vodenog rastvora, pored prirode i porekla materijala, veoma važni parametri od kojih u znatnoj meri zavisi sorpcija i anjona i katjona na međupovršini čvrsto-tečno, kao i sam kapacitet sorpcije primenjenog materijala (Riahi i sar., 2009).

Tabela 27. Sorpcioni kapaciteti (Q_{\max}) različitih katjonski modifikovanih biomasa i nekih sintetičkih materijala za fosfatne anjone u poređenju sa KALV sorbentom

Tip	Materijal	Q_{\max} (mmol P g ⁻¹)	Material	Q_{\max} (mmol P g ⁻¹)
	Niži od KALV (0,58 mmol P g ⁻¹)		Viši od KALV (0,58 mmol P g ⁻¹)	
Biomasa	Ljuska oraha	0,06	Ovsena vlakna	0,59
	Ljuska badema	0,24	Zrno kukuruza	0,66
	Palmina vlakna	0,27	Kokosova vlakna	0,89
	Palmine koštice	0,28	Šećerna trska	1,05
	Ljuska kikirikija	0,34	Borova kora	1,06
	Sojina vlakna	0,41	Ljuska pirinča	1,20
	Pamučna vlakna	0,42	Pamučna stabljika	1,66
	Hrastov iver	0,44	Pšenična slama	1,96
	Pirinčana slama	0,54	Ljuska kokosa	6,45
Mineral, pepeo, aktivni ugalj	Palogorskit	0,34	Lepidokrokrit	0,57
	Leteći pepeo	0,43	Fe/Zr nanovlakna	0,85
	La/FeO aktivni ugalj	0,47	Slojeviti hidroksidi	1,37
	Kalcinirani mulj	0,53	Akagenit	1,92
Smola	QA52 ili komercijalne	0,46	Polymerni PP-g-AA-Am	1,64

U poređenju sa nekim mineralnim i organskim materijalima, činjenica je da se fosfati efikasnije uklanjaju pomoću KALV sorbenta (Tabela 27). Shodno tome, kapacitet KALV sorbenta bio je viši nego kod većine minerala, pepela ili aktivnih ugljeva, poput: kalcita (Karageorgiou i sar., 2007), alkalno-aktiviranog i lantanom-impregniranog zeolita (He i sar., 2016), palogorskita kao Mg/Al-filosilikata glinenog zemljišta (Li i sar., 2016), aktivnog uglja vlakana opterećenih lantanom i oksidom gvožđa (Zhang i sar., 2016), pepela pirinčanih vlakana (Mor i sar., 2016), kiselo-modifikovanog letećeg pepela (Li i sar., 2016), kalcinisanog metal-hidroksidnog mulja (Golder i sar., 2006), nanosorbenta na bazi Fe/Al binarnog oksida (Tofik i sar., 2016), sintetičkog lepidokrokita (Wang i sar., 2016) i aktivnog uglja nanovlakana modifikovanih sa Fe/Zr (Xiong i sar., 2017).

Nasuprot tome, bolji sorpcioni kapacitet u poređenju sa KALV sorbentom pokazali su neki modifikovani poljoprivredni proizvodi, kao što su: zrno kukuruza (Wartelle i Marshall, 2006), kokosova vlakna (Orlando i sar. 2002a), šećerna trska (Hena i sar., 2015), borova kora

i pirinčana vlakna (Xu i sar., 2010a), amino-umrežena stabljika pamuka ili slama pšenice (Xu i sar., 2011) i kokosova ljuska (de Lima i sar., 2012).

Uklanjanje nitrata. Sorpcioni kapaciteti različitih materijala testiranih za uklanjanje nitrata iz vodenih rastvora prikazani su u Tabeli 28. Analiza ovih podataka je pokazala da je maksimalni sorpcioni kapacitet KALV za nitrate ($1,18 \text{ mmol N g}^{-1}$, odnosno $16,53 \text{ mg N g}^{-1}$) uporediv sa rezultatima drugih katjonskih sorbenata testiranih za uklanjanje nitrata pri sličnim stacionarnim uslovima.

Tabela 28. Sorpcioni kapaciteti različitih katjonski modificiranih biomasa i nekih sintetičkih materijala za nitratne anjone u poređenju sa KALV sorbentom

Tip	Materijal	Q_{\max} (mmol N g^{-1})	Material	Q_{\max} (mmol N g^{-1})
	Niži od QALVB ($1,18 \text{ mmol N g}^{-1}$)		Viši od QALVB ($1,18 \text{ mmol N g}^{-1}$)	
Biomasa	Pšenična slama	0,07	Ljuska pirinča	1,32
	Kokos vlakna	0,12	Treset	1,73
	Piljevina <i>Lauan</i>	0,77	Kora breze	1,86
	Ljuska kokosa	0,89	Kora bora	1,89
	Šećerna trska	1,02	Kora jele	1,89
	Kora bora	1,06	Pšenična biomasa	2,08
	Piljevina bora	1,09	Kokosova biomasa	2,41
	Pirinčana slama	1,18	Citozan	7,43
Mineral i aktivni ugalj (AC)	Šećerna trska AC/ ZnCl_2	0,65	Lignit AC	1,97
	Kokos ljuska AC/ ZnCl_2	0,73	Šećerna repa Zr	4,50
	Badem ljuska AC	1,20	Bambus prah AC	10,0
	Halozit	0,04	Kalcinirani hidrotalcit	10,50
	Bentonit	1,07	Dvoslojeviti hidroksidi	2,50

Sposobnost uklanjanja nitrata pomoću modificirane biomase kore ploda *Lagenaria vulgaris* bila je veoma slična kao u slučaju modificirane pirinčane biomase (Orlando i sar., 2002b) ili čak aktivnog uglja ljuske badema aktivirane sa ZnCl_2 (Rezaee i sar., 2008).

Viši sorpcioni kapacitet KALV sorbenta utvrđen je u odnosu na katjonski modificirane biomase, kao što su: pšenična (Xu i sar., 2013) ili pirinčana slama (Orlando i

sar., 2002a), kokosova vlakna (Bhatnagar, 2008), ljuska kokosa (Orlando i sar., 2002b), šećerna trska (Orlando i sar., 2002a) i razne piljevine (Keränen, 2015).

Suprotno tome, bolji sorpcioni kapacitet u poređenju sa KALV sorbentom pokazali su: ljuska pirinča ((Orlando i sar., 2002b), treset i kore drveta breze, bora i jele (Keränen, 2013), pšenična (Wang i sar., 2007b) i kokosova biomasa (de Lima, 2012), kao i katjonski modifikovani citozan (de Lima, 2012).

Sorpcioni kapacitet KALV sorbenta prema nitratima bio je dominantan u odnosu na neke aktivne ugljeve biljnih materijala, poput šećerne trske (Demiral i sar., 2010) i kokosove ljuske (Bhatnagar, 2008), ili mineralnih glina kao što su halojzit i bentonit (Xi i sar., 2010). Sa druge strane, aktivni ugljevi lignita (Cho i sar., 2011), šećerne repe (Hassan i sar., 2010) i bambusa (Khani i Mirzaei, 2008), kao i mineralni dvoslojni hidroksidi (Hosni i Srasra, 2008) ili hidrotalciti (Islam i Patel, 2010), pokazali su znatno bolja sorpciona svojstva prema nitratnim anjonima.

Na osnovu ovih činjenica, slično kao u slučaju uklanjanja fosfata, može se zaključiti da su sorpciona svojstva materijala veoma složene prirode. U svakom slučaju, ova svojstva su tipična širokom spektru faktora koji mogu imati uticaj na međupovršinsku čvrsto-tečno interakciju, kao što su: priroda i poreklo materijala (udeo konstituenata), način i uslovi modifikacije, anjonske vrste i njihove koncentracije i sam mehanizam sorpcije. Osim toga, vrednost maksimalnog sorpcionog kapaciteta sorbenta, koja je teorijskog karaktera, u znatnoj meri može zavisiti i od odgovarajućeg modela primenjenog za njegovo izračunavanje.

Ipak, iako je direktno upoređivanje sorbenata otežano zbog navedenih faktora, može se zaključiti da proučavani KALV sorbent u ovoj disertaciji pokazuje relativno dobru sposobnost za uklanjanje fosfata i nitrata iz vodenih rastvora, a verovatno i drugih anjonskih zagađujućih materija koje će biti predmet daljih istraživanja. U prilog tome idu i teorijski rezultati maksimalnog sorpcionog kapaciteta (saglasno Lengmirovom i Sipsovom modelu), kao i ukupni izmenjivački kapacitet prema rezultatima elementne analize. Ova studija pruža dokaz da se sintetisani katjonski KALV sorbent, baziran na mehanizmu jonske izmene, može smatrati relativno efikasnim i jeftinim alternativnim materijalom za sprečavanje fenomena eutrofikacije.

5. ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji je potvrđen postavljeni cilj da se iz jeftinog i lako dostupnog biljnog materijala, kore ploda *L. vulgaris*, mogu dobiti katjonski sorbenti sposobni da uklanjaju širi spektar anjonskih polutanata iz vode, pre svega fosfata i nitrata u cilju rešavanja problema fenomena eutrofikacije.

Na bazi LVAT prekursora, dobijenog alkalnim predtretmanom sirove ligno-celulozne LVK biomase sa zelenim karbonatnim rastvorom (smeša 1% Na₂CO₃ i 1% NaCl), razvijenim postupcima hemijske sinteze dobijena su i okarakterisana dva originalna katjonska sorbenta KALV i LVAT-CTAC sa jonoizmenjivačkim karakteristikama.

KALV sorbent, dobijen hemijskim tretmanom LVAT prekursora sa biodegradabilnim CHMAC reagensom pri optimalnim uslovima (25 mmol NaOH/g biomase, 20 mmol CHMAC/g biomase, tokom 14 h na temperaturi 80 °C), pogodan je za efikasnu sorpciju anjona iz vodenih rastvora.

LVAT-CTAC sorbent, dobijen kalemljenjem katjanskog tenzida na ligno-celulozni skelet biomase pri optimalnim uslovima (1,28 mmol CTAC/g biomase, tokom 8 h na temperaturi 23 °C), može se primeniti za uklanjanje anjonskih polutanata iz nepolarnih ili mešovutih efluenata, s obzirom na izraženiji stepen hidrofobnosti površine.

Elementna (CHNS/O) analiza, primenjena za procenu dodatih funkcionalnih grupa u sintetisanim sorbentima, pokazala je značajne promene u sadržaju azota, što potvrđuje efikasnost reakcije katjonizovanja prekursora. Veći sadržaj azota registrovan je kod KALV sorbenta (2,18% u obliku katjanske R₄N⁺ grupe), na osnovu čega je procenjena teorijska vrednost jonoizmenjivačkog kapaciteta od 1,55 mEq g⁻¹.

FTIR analiza, u kombinaciji sa elementnom i konstitucionom analizom, omogućila je potpuni uvid u mehanizam alkalnog predtretmana sirove ligno-celulozne biomase. Spektralnom analizom je utvrđena destrukcija ligninskog matriksa (hidroliza estarskih veza molekula ferulne i sirćetne kiseline), hidroliza estarskih veza između hemiceluloznog ksilana i celuloze, kao i degradacija hemiceluloze.

FTIR analiza je potvrdila uspešnost funkcionalizacije biomase tokom sinteze katjanskih sorbenata, identifikovanjem kvaternernih amonijum (R₄N⁺) funkcionalnih grupa koje predstavljaju aktivne centre odgovorne za sorpciju anjona iz rastvora.

SEM analiza je potvrdila da alkalni predtretman biomase dovodi do stvaranja novih kapilarnih prostora između elementarnih biljnih vlakana, kao i povećanja stepena poroznosti celokupnog ćelijskog zida. Veća specifična površina biomase, manja gustina interfibrilarnih

oblasti u strukturi, kao i amorfnost ligno-celuloznih vlakana, bitan su preduslov efikasnosti sorbenta za uklanjanje anjonskih vrsta iz rastvora.

Morfološke promene od interesa za procenu efikasnosti sorpcije anjonskih vrsta primećene su upoređivanjem SEM mikrografa površine KALV sorbenta pre i posle sorpcije ispitivanih anjona. Efekat sorpcija anjona potvrđen je sužavanjem kanalnih pora, kao i pokrivanjem spoljašnje i unutrašnje površine zidova biljnih ćelija (skoro neprimetne makropore od 1 μm , deblje i manje oštrije ivice kanalnih pora).

EDS analiza ispitivanih uzoraka je pružila direktne dokaze inkorporiranja kvaternernih amonijum grupa (NR_4^+Cl^-) na površini sorbenta nakon hemijske modifikacije biomase, detektovanjem novih N signala. Efikasnost sorpcije fosfatnih i nitratnih anjona na površini KALV sorbenta potvrđena je detektovanjem novih P i K signala (iz $\text{K}^+\text{H}_2\text{PO}_4^-$), kao i intenzivnijih N signala (iz K^+NO_3^-), respektivno. Karakteristične promene Cl signala u spektru sorbenta, čiji intenzitet znatno opada nakon sorpcije, ukazale su na mogući mehanizam jonske izmene hloridnih (Cl^-) jona sa fosfatnim ili nitratnim jonima u ovom procesu.

Analiza površinskog naelektrisanja čvrste faze u funkciji pH vrednosti pokazala je da KALV sorbent ima višu vrednost pH_{PZC} (7,04) u odnosu na sirovu LVK biomasu (6,37), što potvrđuje inkorporiranje pozitivnih katjonskih (R_4N^+) funkcionalnih grupa na površini biomase, koje dovode do povećanja površinskog potencijala uzorka kao preduslov efikasnije sorpcije anjonskih vrsta iz rastvora.

Model samoorganizovanja tenzida na površini čvrste faze LVAT-CTAC sorbenta, predviđen je analizom sorpcionih izoterma. Oblik izoterma ukazao je na postojanje nepotpune dvoslojne konformacije kompleksnih agregata tenzida (hemimicela i admicela), koja se neravnomerno proteže duž cele površine biomase. Pozitivne glave tenzida (R_4N^+) predstavljaju aktivne centre za uklanjanje anjonskih vrsta iz rastvora.

Efikasnost sintetisanih katjonskih sorbenata u poređenju sa nemodifikovanom biomasom procenjivana je pomoću sorpcionog kapaciteta za ispitivane anjonske vrste (fosfate i nitrate) u šaržnom sistemu, pri istim uslovima i početnim koncentracijama. Sirova LVK biomasa, kao i LVAT prekursor, ne pokazuju sorpciona svojstva za ispitivane anjone ($< 1\%$). Efikasnije uklanjanje anjona iz rastvora pokazao je KALV sorbent (88% fosfata, odnosno 79% nitrata) u poređenju sa LVAT-CTAC sorbentom (46% fosfata, odnosno 22% nitrata).

Testovi uklanjanja fosfatnih anjona iz vodenih rastvora pokazali su da se sorpcioni kapacitet KALV sorbenta od $17,77 \text{ mg P g}^{-1}$ postiže pri optimalnim uslovima: početna koncentracija rastvora 140 mg P dm^{-3} , doza sorbenta 2 g dm^{-3} , vreme kontakta sorbent/sorbat od 60 minuta, pH sredine $6,0 \pm 0,1$, temperatura $20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ i brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Maksimalni stepen uklanjanja fosfata od 99,4% pomoću KALV sorbenta (doze 2 g dm^{-3}) postiže se iz rastvora početne koncentracije 5 mg P dm^{-3} , u toku 20 min.

Testovi uklanjanja nitratnih anjona iz vodenih rastvora pokazali su da se sorpcioni kapacitet KALV sorbenta od $15,76 \text{ mg N g}^{-1}$ postiže pri optimalnim uslovima: početna koncentracija rastvora 100 mg N dm^{-3} , doza sorbenta 2 g dm^{-3} , vreme kontakta sorbent/sorbat od 30 minuta, pH sredine $6,5 \pm 0,1$, temperatura $20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ i brzina mešanja 150 o min^{-1} .

Maksimalni stepen uklanjanja nitrata od 90,9% pomoću KALV sorbenta (doze 2 g dm^{-3}) postiže se iz rastvora početne koncentracije 5 mg N dm^{-3} , u toku 20 min.

Kinetika sorpcije fosfata na KALV sorbentu podleže zakonitostima nelinearnog modela pseudo-prvog reda (R^2 u opsegu 0,990 - 0,999). Veber-Morisov model (R^2 u opsegu 0,997 - 0,999) je ukazao na dominantan efekat graničnog sloja (2,49 do $18,23 \text{ mg g}^{-1}$), koji ima direktan uticaj u limitiranju ukupne brzine procesa sorpcije.

Sorpcija nitrata na KALV sorbentu odvija se, takođe, po nelinearnom modelu pseudo-prvog reda (R^2 u opsegu 0,993 - 0,998). Proces sorpcije nitrata je složene prirode i zasnovan je kako na površinskoj sorpciji, tako i na difuziji unutar čestica sorbenta, što je potvrdio Veber-Morisov model.

Ravnoteža sorpcije fosfata na KALV sorbentu podleže zakonitostima Frojndlihove i Sipsove izoterme, što ukazuje na složenu prirodu procesa sorpcije (fizička sorpcija i jonska izmena). Međusobna interakcija sorbovanih anjona predstavlja prateći mehanizam, koji dovodi do nastajanja višemolekulskog sloja fosfata po površini sorbenta. Prema Frojndlihovom modelu određen je maksimalni sorpcioni kapacitet KALV sorbenta od $17,85 \text{ mg P g}^{-1}$.

Ravnoteža sorpcije nitrata na KALV sorbentu podleže zakonitostima Sipsove i Lengmirove izoterme. Prema Lengmirovom modelu određen je maksimalni sorpcioni kapacitet KALV sorbenta od $16,53 \text{ mg N g}^{-1}$. Sorpcija nitrata se odvija u monomolekulskom sloju, na energetski uniformnoj površini sorbenta sa konačnim brojem aktivnih centara vezivanja, bez međusobne interakcije i trans-migracije jona po površini sorbenta.

Termodinamičke studije sorpcije ispitivanih anjona (fosfata i nitrata) na KALV sorbentu pokazale su negativne ΔG i ΔH vrednosti, što potvrđuje spontanost i egzotermnost procesa u ispitivanom opsegu temperature (20 - 40 °C). Pri višim temperaturama favorizuje se proces desorpcije anjona sa površine sorbenta. Ova činjenica, kao i blago smanjenje neuređenosti sistema na granici sorbent/rastvor ukazuju na jonsku izmenu kao najverovatniji mehanizam sorpcije.

Istraživanja potencijalnih smetnji koegzistirajućih anjona u rastvoru na sorpcioni kapacitet KALV sorbenta pokazala su da prisustvo nitrata i sulfata dovodi do smanjenja kapaciteta sorpcije KALV prema fosfatima za oko 35%, dok hloridi nisu pokazali značajan uticaj. Interferencija sorpcije fosfata prati redosled: $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. U procesu sorpcije iz binarne smeše, fosfati su bili konkurentniji od nitrata.

Mogućnost regeneracije KALV sorbenta praćena je kroz pet uzastopnih ciklusa procesa sorpcija/desorpcija, u funkciji početne koncentracije fosfata (5 - 100 mg P dm⁻³). U prvom ciklusu postignut je stepen desorpcije fosfata od 99% do 95% (u zavisnosti od koncentracije fosfata), što ukazuje na reverzibilan proces, kao i činjenicu da ne postoji jaka interakcija između čestica sorbenta i sorbovanih fosfatnih anjona. Efikasnost sorbenta je potvrđena i u petom ciklusu, kada se postiže stepen desorpcije od oko 50%.

Pored utvrđenih svojstava (ekonomičnost proizvodnje, efikasna sorpcija anjonskih vrsta, izražena reverzibilnost procesa, mogućnost regeneracije i višestruke primene), značajna prednost upotrebe KALV sorbenta je i ekološko iskorišćenje na kraju procesa. Nakon potpunog iskorišćenja, sorbent sa akumuliranim fosfatima i nitratima može se iskoristiti kao đubrivo za kiselu zemljišta u sušnim klimatskim područjima.

6. LITERATURA

- Agbor V.B., Cicek N., Sparling R., Berlin A., Levin D.B., Biomass pretreatment: fundamentals toward application, *Biotechnol. Adv.* 29(6) (2011) 675-685.
- Ahn S.C., Oh S.Y., Cha D.K., Enhanced reduction of nitrate by zero-valent iron at elevated temperatures, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 17-22.
- Aksu Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochem.* 40 (2005) 997-1026.
- Alila S., Boufi S., Belgacem M.N., Beneventi D., Adsorption of a cationic surfactant onto cellulosic fibers: Surface charge effects, *Langmuir* 21 (2005) 8106-8113.
- Alvira P., Tomas-Pejo E., Ballesteros M., Negro M.J., Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review, *Bioresour. Technol.* 101(13) (2010) 4851-4861.
- Anirudhan T.S., Noeline F., Manohar D.M., Phosphate removal from wastewaters using a weak anion exchanger prepared from a lignocellulosic residue, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 2740-2745.
- AOAC, Official Methods of Analysis, AOAC International, 20th Edition, 2016.
- APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th edition, Franson M.A.H. (ed.), American Public Health Association, Washington, 2000.
- Bansiwal A.K., Rayalu S.S., Labhassetwar N.K., Juwarkar A.A., Devotta S., Surfactant-modified zeolite as a slow release fertilizer for phosphorus, *J. Agr. Food Chem.* 54 (2006) 4773-4779.
- Benyoucef S., Amrani M., Adsorption of phosphate ions onto low cost Aleppo pine adsorbent, *Desalination* 275(1-3) (2011a) 231-236.
- Benyoucef S., Amrani M., Removal of phosphorus from aqueous solutions using chemically modified sawdust of Aleppo pine (*Pinus halepensis* Miller): Kinetics and isotherm studies, *Environmentalist* 31(3) (2011b) 200-207.
- Bhatnagar A., Ji M., Choi Y.H., Jung W., Lee S.H., Kim S.J., Lee G., Suk H., Kim H.S., Min B., Kim S.H., Jeon B.H., Kang J.W., Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon, *Sep. Sci. Technol.* 43 (2008) 886-907.
- Bhatnagar A., Sillanpää M., A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 493-504.
- Bingol A., Aslan A., Cakici A., Biosorption of chromate anions from aqueous solution by a cationic surfactant-modified lichen (*Cladonia rangiformis* L.), *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 747-752.
- Biswas B.K., Inoue K., Ghimire K.N., Ohta S., Harada H., Ohto K., Kawakita H., The adsorption of phosphate from an aquatic environment using metal-loaded orange waste, *J. Colloid Interface Sci.* 312(2) (2007) 214-223.

- Biswas B.K., Inoue K., Ghimire K.N., Harada H., Ohto K., Kawakita H., Removal and recovery of phosphorus from water by means of adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium, *Bioresour. Technol.* 99(18) (2008) 8685-8690.
- Boerjan W., Ralph J., Baucher M., Lignin biosynthesis, *Annu. Rev. Plant Biol.* 54 (2003) 519-546.
- Bojić D., Ranđelović M., Zarubica A., Mitrović J., Radović M., Purenović M., Bojić A., Comparison of new biosorbents based on chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell, *Desalin. Water Treat.* 51(34-36) (2013) 6871-6881.
- Bojić D., Nikolić G., Mitrović J., Radović M., Petrović M., Marković D., Bojić A., Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of Ni(II) ions sorption on sulfuric acid treated *Lagenaria vulgaris* shell, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 22(3) (2016a) 235-247.
- Bojić D., Razvoj i primena eko-sorbenata na bazi modifikovane ligno-celulozne biomase, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu, Leskovac, 2016b.
- Bojić D., Momčilović M., Milenković D., Mitrović J., Banković P., Velinov N., Nikolić G., Characterisation of a low cost *Lagenaria vulgaris* based carbon for ranitidine removal from aqueous solutions, *Arab. J. Chem.* 10(7) (2017) 956-964.
- Brandt A., Gräsvik J., Hallett J., Welton T., Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids, *Green Chem.* 15 (2013) 550-583.
- Burow K.R., Nolan B.T., Rupert M.G., Dubrovsky N.M., Nitrate in groundwater of the United States, 1991-2003, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 4988-4997.
- Carrillo F., Lis M.J., Colom X., Lo'pez-Mesas M., Valldeperas J., Effect of alkali pretreatment on cellulase hydrolysis of wheat straw: Kinetic study, *Process Biochem.* 40 (2005) 3360-3364.
- CEDEF - Centralno-evropski forum za razvoj, Korišćenje i tretman komunalnih i industrijskih otpadnih voda u Republici Srbiji, VI Godišnji međunarodni CEDEF energetska forum, 13. maj 2015., Novi Sad.
- Chang V.S., Holtzaple M.T., Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity, *Appl. Biochem. Biotechnol. A* 84-86 (2000) 5-37.
- Chaturvedi V., Verma P., An overview of key pretreatment processes employed for bioconversion of lignocellulosic biomass into biofuels and value added products, *Biotech.* 3 (2013) 415-431.
- Chen B.N., Hui C.W., McKay G., Pore-surface diffusion modeling for dyes from effluent on pith, *Langmuir* 17(3) (2001) 740-748.
- Chen H., Zhao J., Wu J., Dai G., Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 246-254.

- Chintakunta R., Buaron N., Kahn N., Moriah A., Lifshiz R., Traitel T., Tyler B., Brem H., Kost J., Synthesis, characterization, and self-assembly with plasmid DNA of a quaternary ammonium derivative of pectic galactan and its fluorescent labeling for bioimaging applications, *Carbohydr. Polym.* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.015>.
- Cho D-W., Chon C-M., Kim Y., Jeon B-H., Schwartz F.W., Lee E-S., Song H., Adsorption of nitrate and Cr(VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 298-305.
- Chrastil J., Adsorption of direct dyes on cotton: kinetics of dyeing from finite baths based on new information, *Text. Res. J.* 60(7) (1990) 413-416.
- Cosgrove D.J., Growth of the plant cell wall, *Nat. Rev.* 6 (2005) 850-861.
- De-Bashan L.E., Bashan Y., Recent advances in removing phosphorous from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003), *Water Res.* 38(19) (2004) 4222-4246.
- De Lima A.C.A., Nascimento R.F., de Sousa F.F., Filho J.M., Oliveira A.C., Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal anions from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 185-186 (2012) 274-284.
- De Zuane J., Handbook of Drinking Water Quality, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1997.
- Delforno T.P., Moura A.G.L., Okada D.Y., Varesche M.B.A., Effect of biomass adaptation to the degradation of anionic surfactants in laundry wastewater using EGSB reactors, *Bioresour. Technol.* 154 (2014) 114-121.
- Demiral H., Gunduzoglu G., Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 1675-1680.
- Dubinin M.M., Radushkevich L.V., The equation of the characteristic curve of the activated charcoal, USSR Academy of Sciences, *Proceedings* 55 (1947) 331-337.
- Đorđević S., Dražić V., Fizička hemija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Zavod za grafičku tehniku, Beograd, 1989.
- Eberhardt T.L., Min S., Biosorbents prepared from wood particles treated with anionic polymer and iron salt: Effect of particle size on phosphate adsorption, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 626-630.
- Eichhorn S.J., Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced, applications, *Soft Matter* 7 (2010) 303-315.
- EFSA, Nitrate in vegetables, Scientific opinion of the Panel on contaminants in the food chain, European Food Safety Authority, *EFSA Journal* 689 (2008) 1-79.
- Everglades hub., Phosphorous removal technologies (2013), Available at <http://www.evergladeshub.com/okeechobee/P.htm>. (Accessed on December 2016).
- Foroughi-dahr M., Abolghasemi H, Esmaili M., Nazari G., Rasem B., Experimental study on the adsorptive behavior of Congo red in cationic surfactant-modified tea waste, *Process Saf. Environ.* 95 (2015) 226-236.

- Freundlich H.M.F., Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385-471.
- Gaćeša S., Klačnja M., Tehnologija vode i otpadnih voda, Jugoslovensko udruženje pivara, Beograd, 1994.
- Giddings T, Brower D, Staehelin L. Visualization of particle complexes in the plasma membrane of *Micrasterias denticulata* associated with the formation of cellulose fibrils in primary and secondary cell walls, *J. Cell. Biol.* 84 (1980) 327-432.
- Golder A.K., Samanta A.N., Ray S., Removal of phosphate from aqueous solutions using calcined metal hydroxides sludge waste generated from electrocoagulation, *Sep. Purif. Technol.* 52 (2006) 102-109.
- Han J.S., Hur N., Choi B., Min S., Removal of phosphorous using chemically modified lignocellulosic materials, 6th Inter-Regional Conference on Environment - Water (Land and Water Use Planning and Management), 3-5 September, Albacete, Spain, 2003.
- Hassan M.L., Kassem N.F., El-Kader A.H.A., Novel Zr(IV)/sugar beet pulp composite for removal of sulfate and nitrate anions, *J. Appl. Polymer Sci.* 117 (2010) 2205-2212.
- Haugen K.S., Semmens M.J., Novak P.J., A novel in-situ technology for the treatment of nitrate contaminated groundwater, *Water Res.* 36 (2002) 3497-3506.
- He Y., Lin H., Dong Y., Liu Q., Wang L., Simultaneous removal of ammonium and phosphate by alkaline-activated and lanthanum-impregnated zeolite, *Chemosphere* 164 (2016) 387-395.
- Hell F., Lahnsteiner J., Frischherz H., Baumgartner G., Experience with fullscale electro dialysis for nitrate and hardness removal, *Desalination* 117 (1998) 173-180.
- Hena S., Atikah S., Ahmad H., Removal of phosphate ion from water using chemically modified biomass of sugarcane bagasse, *Int. J. Eng. Sci.* 4(1) (2015) 51-62.
- Ho Y.S., McKay G., Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 76 (1998) 183-191.
- Ho Y.S., Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.* 136(3) (2006) 681-689.
- Hosni K., Srasra E., Nitrate adsorption from aqueous solution by MII–Al–CO₃ layered double hydroxide, *Inorg. Mater.* 44 (2008) 742-749.
- Huang X., Liu H., Shang S., Rao X., Song J., Preparation and characterization of polymeric surfactants based on epoxidized soybean oil grafted hydroxyethyl cellulose, *J. Agr. Food Chem.* 63 (2015) 9062-9068.
- Hunter W.J., Use of vegetable oil in a pilot-scale denitrifying barrier, *J. Contam. Hydrol.* 53 (2001) 119-131.
- Ibrahim S., Ang H-M, Wang S., Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactant modified barley straw, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 5744-5749.

- Islam M., Patel R., Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency, *Desalination* 256 (2010) 120-128.
- Islam M., Mishra P.C., Patel R., Physicochemical characterization of hydroxyapatite and its application towards removal of nitrate from water, *J. Environ. Manag.* 91 (2010) 1883-1891.
- Ismail Z., Kinetic study for phosphate removal from water by recycled date-palm wastes as agricultural by-products, *Int. J. Environ. Stud.* 69(1) (2012) 135-149.
- Kaboorani A., Riedl B., Surface modification of cellulose nanocrystals (CNC) by a cationic surfactant, *Ind. Crop. Prod.* 65 (2015) 45-55.
- Karageorgiou K., Paschalis M., Anastassakis G.N., Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent, *J. Hazard. Mater. A* 139 (2007) 447-452.
- Karimi M., Entezari M.H., Chamsaz M., Sorption studies of nitrate ion by a modified beet residue in the presence and absence of ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 711-717.
- Kamel S., Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review, *Express Polym. Lett.* 1 (2007) 546-575.
- Kastner U., Hoffmann H., Donges R., Ehrler R., Interactions between modified hydroxyethyl cellulose and surfactants, *Colloids Surf. A* 112 (1996) 209-225.
- Kaur K., Phutela U.G., Sodium carbonate pretreatment: an approach towards desilication of paddy straw and enhancement in biogas production, *Paddy Water Environ.* 14 (2016) 113-121.
- Keränen A., Leiviskä T., Gao B-Y., Hormi O., Tanskanen J., Preparation of novel anion exchangers from pine sawdust and bark, spruce bark, birch bark and peat for the removal of nitrate, *Chem. Eng. Sci.* 98 (2013) 59-68.
- Keränen A., Leiviskä T., Hormi O., Tanskanen J., Preparation of cationized pine sawdust for nitrate removal: Optimization of reaction conditions, *J. Environ. Manag.* 160 (2015) 105-112.
- Khan M.A., Ashraf S.M., Malhotra V.P., Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin, *Int. J. Adhes. Adhes.* 24 (2004) 485-493.
- Khani A., Mirzaei M., Comparative study of nitrate removal from aqueous solution using powder activated carbon and carbon nanotubes, in: 2nd International IUPAC Conference on Green Chemistry, pp. 14-19, Russia, 2008.
- Kim S., Holtzapple M.T., Delignification kinetics of corn stover in lime pretreatment, *Bioresour. Technol.* 97(5) (2005) 778-785.
- Kim T.H., Lee Y.Y., Pretreatment of corn stover by soaking in aqueous ammonia, *Appl. Biochem. Biotech. A* 124(1-3) (2005) 1119-1131.

- Kostić M., Radović M., Mitrović J., Bojić D., Milenković D., Bojić A., Application of new biosorbent based on chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell for the removal of copper(II) from aqueous solutions: Effects of operational parameters, *Hem. Ind.* 67(4) (2013) 559-567.
- Kostić M., Radović M., Mitrović J., Antonijević M., Bojić D., Petrović M., Bojić A., Using xanthated *Lagenaria vulgaris* shell biosorbent for removal of Pb(II) ions from wastewater, *J. Iran. Chem. Soc.* 11(2) (2014) 565-578.
- Krishnan K.A., Haridas A., Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage using natural and surface modified coir pith, *J. Hazard. Mater.* 152(2) (2008) 527-535.
- Kumar K.V., Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1538-1544.
- Kumar M., Chakraborty S., Chemical denitrification of water by zerovalent magnesium powder, *J. Hazard. Mater. B* 135 (2006) 112-121.
- Kumar P., Sudha S., Chand S., Srivastava V.C., Phosphate removal from aqueous solution using coir-pith activated carbon, *Separ. Sci. Tech.* 45(10) (2010) 1463-1470.
- Kumara K.V., Porkodi K., Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 214-226.
- Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24(4) (1898) 1-39.
- Landim A.S., de Assuncao R.M.N., Cerqueira D.A., Application of cationic hemicelluloses produced from corn husk as polyelectrolytes in sewage treatment, *Polimeros* 23(4) (2013) 468-472.
- Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.
- Laszlo J.A., Preparing an ion exchange resin from sugarcane bagasse to remove reactive dye from wastewater, *Text. Chem. Color.* 28(5) (1996) 13-17.
- Li Z., Bowman R.S., Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite, *Environ. Sci. Technol.* 31(8) (1997) 2407-2412.
- Li Z.H., Willms C.A., Kniola K., Removal of anionic contaminants using surfactant-modified palygorskite and sepiolite, *Clay. Clay Miner.* 51(4) (2003) 445-451.
- Li X., Pan J., Dai J., Xu L., Wei X., Hang H., Li C., Li Y., Surface molecular imprinting onto magnetic yeast composites via atom transfer polymerization for selective recognition of cephalixin, *Chem. Eng. J.* 198-199 (2012) 503-511.
- Li F., Wu W., Li R., Fu X., Adsorption of phosphate by acid-modified fly ash and palygorskite in aqueous solution: Experimental and modeling, *Appl. Clay Sci.* 132 (2016) 343-352.
- Liu Y., Liu Y.-J., Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, *Sep. Purif. Technol.* 61 (2008) 229-242.

- Ljupković R, Mitrović J., Radović M., Kostić M., Bojić D., Mitić-Stojanović D-L., Bojić A., Removal Cu(II) ions from water using sulphuric acid treated *Lagenaria vulgaris* shell (Cucurbitaceae), *Biologica Nyssana* 2(2) (2011) 1-5.
- Loganathan P., Vigneswaran S., Kandasamy J., Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents – a review, *J. Environ. Manag.* 131 (2013) 363-374.
- Majumdar D., Gupta N., Nitrate pollution of groundwater and associated human health disorders, *Indian J. Environ. Health* 42 (2000) 28-39.
- Marković D.Z., Bojić A., Bojić D., Nikolić G., Postupak uklanjanja herbicida iz prirodnih i otpadnih voda aktivnim ugljem na bazi kore *Lagenaria vulgaris*, Tehničko rešenje, Ev. br. 06-1038/1 od 20.06.2016. Tehnološki fakultet, Leskovac, 2016.
- Marković D., Petković G., Zaštita životne sredine, I deo: Ispitivanje i prečišćavanje voda, Praktikum, Visoka strukovna škola za tekstil, Leskovac, 2016a.
- Marković D., Petković G., Hemija životne sredine, Praktikum, Visoka tehnološko umetnička strukovna škola, Leskovac, 2016b.
- Marković-Nikolić D.Z., Nikolić G.S., Sorpcija nitrata pomoću modifikovane biomase *Lagenaria vulgaris*: Kinetička i ravnotežna ispitivanja, *Zaštita Materijala* 58(4) (2017) 530-540.
- Marković-Nikolić D.Z., Cakić M.D., Bojić A.Lj., Nikolić G.S., Kinetic and thermodynamic studies on orthophosphate biosorption using the quaternary ammonium modified *Lagenaria vulgaris* shell, *XII International Symposium "Recycling technologies and sustainable development"*, Technical Faculty in Bor, University of Belgrade, 13-15. September 2017., Bor Lake, Serbia, Proceedings, p. 260-261, 2017a.
- Marković-Nikolić D.Z., Balanović Lj., Bojić A.Lj., Cakić M.D., Cvetković D., Nikolić G.S., Structural and biosorption characteristics of the cationic surfactant-modified *Lagenaria vulgaris* shell, *XII International Symposium "Recycling technologies and sustainable development"*, Technical Faculty in Bor, University of Belgrade, 13-15. September 2017., Bor Lake, Serbia, Proceedings, 258-259, 2017b.
- Marković-Nikolić D.Z., Bojić D., Glišić S., Petrović S., Cakić M., Nikolić G.S., Postupak denitrifikacije prirodnih i otpadnih voda katjonski modifikovanom lignoceluloznom korom tikve, Tehničko rešenje, Ev. br. 04-2313/1 od 18.12.2017. Tehnološki fakultet, Leskovac, 2017c.
- Marković-Nikolić D.Z., Bojić A.Lj., Petković G., Ristić N., Cakić M.D., Nikolić G.S., The preparation and utilization of the cationic sorbent based on the surfactant modified bottle gourd shell, *Adv. Technol.* 6(2) (2017d) 38-50.
- Marković-Nikolić D.Z., Cakić M., Nikolić G.S., Bojić A., Savić S., Cvetković D., Zeleni postupak uklanjanja fosfata iz otpadnih voda anjonskim izmenjivačem na bazi *Lagenaria vulgaris* biomase, Tehničko rešenje, Ev. br. 04-2312/1 od 18.12.2017. Tehnološki fakultet, Leskovac, 2017e.

- Marković-Nikolić D.Z., Bojić A.Lj., Bojić D.V., Cakić M.D., Cvetković D.J., Nikolić G.S., The biosorption potential of modified bottle gourd shell for phosphate: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* (2018). Accepted 15. Feb. 2018. (No. CICEQ 4521).
- Marshall W.E., Wartelle L.H., An anion exchange resin from soybean hulls, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 79 (2004) 1286-1292.
- Masukume M., Eskandarpour A., Onyango M.S., Ochieng A., Otieno F., Treating high nitrate groundwater using surfactant modified zeolite in fixed bed column, *Seper. Sci. Tech.* 46(7) (2011) 1131-1137.
- Mc Cormick C.L., Dawsey T.R., Preparation of cellulose derivatives via ring-opening reactions with cyclic reagents in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide, *Macromolecules* 23 (1990) 3606-3610.
- Mezenner N.Y., Bensmaili A., Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste, *Chem. Eng. J.* 147(2-3) (2009) 87-96.
- Mitic-Stojanovic D.-L., Zarubica A., Purenovic M., Bojic D., Andjelkovic T., Bojic A., Biosorptive removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} ions from water by *Lagenaria vulgaris* shell, *Water SA* 37(3) (2011) 303-312.
- Mitic-Stojanovic D.-L., Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi *Lagenaria vulgaris*, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, 2012.
- Mohan R., Birari R., Karmase A., Jagtap S., Kamlesh Kumar Bhutani, Antioxidant activity of a new phenolic glycoside from *Lagenaria siceraria* Stand. fruits, *Food Chem.* 132 (2012) 244-251.
- Mor S., Chhoden K., Ravindra K., Application of agro-waste rice husk ash for the removal of phosphate from the wastewater, *J. Clean. Prod.* 129 (2016) 673-680.
- Morel G., Ouazzani N., Graciaa A., Lachaise J., Surfactant modified ultrafiltration for nitrate ion removal, *J. Membrane Sci.* 134 (1997) 47-57.
- Mosier N., Hendrickson R., Ho N., Sedlak M., Ladisch M.R., Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover, *Bioresour. Technol.* 96(18) (2005) 1986-1993.
- Mullins G., Phosphorous, agriculture and environment (2009). Available at http://pubs.ext.vt.edu/424/424-029/424-029_pdf.pdf. (Accessed on December 2016).
- Namasivayam C., Höll W.H., Quaternized biomass as an anion exchanger for the removal of nitrate and other anions from water, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 80 (2005) 164-168.
- Namasivayam C., Sureshkumar M.V. Removal of sulfate from water and wastewater by surfactant modified Coir pith, an agricultural solid waste by adsorption methodology, *Environ. Eng. Manag. J.* 17(2) (2007) 129-135.
- Namasivayam C., Sureshkumar M.V., Removal of chromium(VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 2218-2225.

- Narayana B., Sunil K., A spectrophotometric method for the determination of nitrite and nitrate, *Eurasian J. Anal. Chem.* 4(2) (2009) 204-214.
- Neethling J.B., Impact of phosphorous removal to low limits (2011). Available at <http://www.azwater.org/common/files/committees/e8fbf236-e225-4d3b-8e17-d94ae7beb19d/Phosphorus%202.pdf>. (Accessed on December 2016).
- Nethaji S., Sivasamy A., Thennarasu G., Saravanan S., Adsorption of malachite green dye onto activated carbon derived from *Borassus aethiopum* flower biomass, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 271-280.
- Nethaji M.A., Rahman N.K., Equilibrium, kinetics and thermodynamic of remazol brilliant orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 154-161.
- Nguyen T.A.H., Ngo H.H., Guo W., Nguyen T.V., Phosphorous removal from aqueous solutions by agricultural by-products: A critical review, *J. Water Sustain.* 2(3) (2012) 193-207.
- Nikolić G.S., Cakić M., Marković D.Z., The production and importance of quaternary ammonium cationic inulin oligosaccharides, *XI Symposium „Novel technologies and economic development“*, Faculty of Technology, Leskovac, 23-24. October 2015., Book of abstracts, OHT-16, p. 110, 2015a.
- Nikolić G.S., Marković D.Z., Bojić D., Bojić A., A new biosorbent based on quaternary ammonium modified *Lagenaria vulgaris* shells, *XI Symposium „Novel technologies and economic development“*, Faculty of Technology, Leskovac, 23-24. October 2015., Book of abstracts, CHE-18, p. 140, 2015b.
- Nikolić G.S., Cakić M.D., Glišić S., Cvetković D.J., Mitić Ž.J., Marković D.Z., Study of green nanoparticles and biocomplexes based on exopolysaccharide by modern Fourier transform spectroscopy, Chapter 7, In book: “Fourier Transforms – High-tech application and current trends”, InTech, Croatia, pp. 149-174, 2017a.
- Nikolić G., Marković-Nikolić D.Z., Cakić M., Bojić A., Cvetković D., Bojić D., Synthesis and characterization of quaternary anion exchanger based on natural lignocellulosic material, *XII Symposium „Novel technologies and economic development“*, Faculty of Technology, Leskovac, 20-21. October 2017., Book of abstracts, OCT-22, p. 106, 2017b.
- Nikolić G., Cakić M., Marković-Nikolić D.Z., Cvetković D., Bojić A., Savić S., Petrović S., Removal of phosphate compounds from pharmaceutical contaminated solutions by modified natural sorbent, *XII Symposium „Novel technologies and economic development“*, Faculty of Technology, Leskovac, 20-21. October 2017., Book of abstracts, OCT-23, p. 107, 2017c.
- NRCS, *Lagenaria siceraria*, Natural Resources Conservation Service Plants Database, USDA (<https://plants.usda.gov>), retrieved 10 August 2017.
- Ocreto M.B.C., Delignification of lignocellulosic biomass for bioethanol production - Review, *USM R&D J.* 21(1) (2013) 1-20.

- Ofomaja A.E., Sorptive removal of methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: Effect of fibre dose, *Biochem. Eng. J.* 40 (2008) 8-18.
- Orlando U.S., Baes A.U., Nishijima W., Okada M., A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials, *Bioresour. Technol.* 83 (2002a) 195-198.
- Orlando U.S., Baes A.U., Nishijima W., Okada M., Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity, *Chemosphere* 48 (2002b) 1041-1046.
- Özer A., Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 753-761.
- Peng B.L., Dhar N., Liu H.L., Tam K.C., Chemistry and applications of cellulose nanocrystal and its derivatives: a nanotechnology perspective, *Can. J. Chem. Eng.* 89 (2011) 1191-1206.
- Pintar A., Batista J., Levec J., Catalytic denitrification: direct and indirect removal of nitrates from potable water, *Catal. Today* 66 (2001) 503-510.
- Prajapati R.P., Kalariya M., Parmar S.K., Sheth N.R., Phytochemical and pharmacological review of *Lagenaria siceraria*, *J. Ayurveda Integr. Med.* 1(4) (2010) 266-272.
- Rahman A.S., Bottle gourd (*Lagenaria siceraria*): A vegetable for good health, *Nat. Prod. Radiance* 2 (2003) 249-250.
- Rao E., Puttanna K., Nitrates, agriculture and environment, *Curr. Sci. India* 79 (2000) 1163-1168.
- Rezaee A., Godini H., Dehestani S., Khavanin A., Application of impregnated almond shell activated carbon by zinc and zinc sulfate for nitrate removal from water, *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.* 5 (2008) 125-130.
- Riahi K., Thayer B.B., Mammou A.B., Ammar A.B., Jaafoura M.H., Biosorption characteristics of phosphates from aqueous solution onto *Phoenix dactylifera* L. date palm fibers, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 511-519.
- Ribeiro G.O., Gruninger R.J., Badhan A., McAllister T.A., Mining the rumen for fibrolytic feed enzymes, *Anim. Front.* 6(2) (2016) 20-26.
- Romano N., Zeng C., Evaluating the newly proposed protocol of incorporated potassium in nitrate toxicity experiments at different salinities: a case study with the tiger prawn, *Penaeus monodon*, juveniles, *Aquaculture* 289 (2009) 304-309.
- Rybicki S.M., New technologies of phosphorous removal from wastewater (1998). Available at <http://www2.lwr.kth.se/forskningsprojekt/Polishproject/JPS3s121.pdf>. (Accessed on December 2016).
- Salajkova M., Berglund L.A., Zhou Q., Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium salts, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 19798-19805.

- Samatya S., Kabay N., Yuksel U., Arda M., Yuksel M., Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 1206-1214.
- Schoeman J.J., Steyn A., Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa, *Desalination* 155 (2003) 15-26.
- Sharma R., Palled V., Sharma-Shivappa R.R., Osborne J., Potential of potassium hydroxide pretreatment of Switch grass for fermentable sugar production, *Appl. Biochem. Biotech.* 169(3) (2012) 761-772.
- Silverstein R.M., Bressler G.C., Morrill T.C., Spectrometric identification of organic compounds, 5th ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
- Singh A., Sharma R.K., Agrawal M., Marshall F.M., Risk assessment of heavy metal toxicity through contaminated vegetables from waste water irrigated area of Varanasi, *Trop. Ecol. (India)* 51(2S) (2010) 375-387.
- Sips R., On the structure of a catalyst surface, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 490-495.
- Soares M.I.M., Biological denitrification of groundwater, *Water Air Soil Pollut.* 123 (2000) 183-193.
- Somerville C., Bauer S., Brininstool G., Facette M., Hamann T., Milne J., Toward a systems approach to understanding plant cell walls, *Science* 306 (2004) 2206-2211.
- Stanković M., Krstić N., Slipper I., Mitrović J., Radović M., Bojić D., Bojić A., Chemically modified *Lagenaria vulgaris* as a biosorbent for the removal of Cu(II) from water, *Aust. J. Chem.* 66 (2013) 227-236.
- Strom P.F., Technologies to remove phosphorous from wastewater (2006). Available at <http://www.water.rutgers.edu/Projects/trading/p-trt-lit-rev-2a.pdf>. (Accessed on December 2016).
- Su Y., Zhao B., Xiao W., Han R., Adsorption behavior of light green anionic dye using cationic surfactant-modified wheat straw in batch and column mode, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2013) 5558-5568.
- Sud D., Mahajan G., Kaur M.P., Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6017-6027.
- Sun R.C., Tomkinson J., Ma P.L., Liang S.F., Comparative study of hemicellulose from rice straw by alkali and hydrogen peroxide treatments, *Carbohydr. Polym.* 42 (2000) 111-122.
- Sun Y., Cheng J., Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 1-11.
- Syverud K., Xhanari K., Chinga-Carrasco G., Yu Y., Stenius P., Films made of cellulose nanofibrils: surface modification by adsorption of a cationic surfactant and characterization by computer-assisted electron microscopy, *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 773-782.

- Tanaka R., Meadows J., Williams P.A., Phillips G.O., Interaction of hydrophobically modified (hydroxyethyl)cellulose with various added surfactants, *Macromolecules* 25 (1992) 1304-1310.
- Taniguchi M., Suzuki H., Watanabe D., Sakai K., Hoshino K., Tanaka T., Evaluation of pretreatment with *Pleurotus ostreatus* for enzymatic hydrolysis of rice straw, *J. Biosci. Bioeng.* 100 (2005) 637-643.
- Tanyi A.O., Comparison of chemical and biological phosphorous removal in wastewater - a modeling approach (2010). Available at <http://www.chemeng.lth.se/exjobb/E308.pdf>. (Accessed on December 2016).
- Temkin M.I., Pyzhev V., Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Phys. Chim. USSR* 12 (1940) 327-356.
- Thomson T.S., Nitrate concentration in private rural drinking water supplies in Saskatchewan, Canada, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 66 (2001) 64-70.
- Tofik A.S., Tadesse A.M., Tesfahun K.T., Girma G.G., Fe–Al binary oxide nanosorbent: Synthesis, characterization and phosphate sorption property, *J. Environ. Chem. Eng.* 4(2) (2016) 2458-2468.
- US EPA, Drinking Water Standards and Health Advisories; US Environmental Protection Agency, Office of Water, 822-B-00-001, 2000.
- Velinov N., Biosorbent na bazi ksantovane kore *Lagenaria vulgaris*: primena za uklanjanje Cu(II) jona iz vode, Master rad, Departman za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš, 2013.
- Velizarov S., Crespo J.G., Reis M.A., Removal of inorganic anions from drinking water supplies by membrane bio/processes, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 3 (2004) 361-380.
- Volesky B., Biosorption of heavy metals, CRC Press, Boca Raton, 2000.
- Vrtoch L., Augustin J., Linear and non-linear regression analysis for the biosorption kinetics of methylene blue, *Nova Biotechnol.* 9-2 (2009) 199-204.
- Wang X.H., Hao C., Zhao Q., Synthesis of electrophoresis of cationic lignin-amine, *Chem. Res. Appl.* 6 (2004) 817-818.
- Wang F.Y., Li L.H., Yu F.H., Experiment research of the phosphate removal capacity by the property changed zeolite, *J. Guangdong Chem. Eng.* 34 (2007a) 82-85.
- Wang Y., Gao B.Y., Yue W.W., Yue Q.Y., Preparation and utilization of wheat straw anionic sorbent for the removal of nitrate from aqueous solution, *J. Environ. Sci.-China* 19 (2007b) 1305-1310.
- Wang Y., Gao B.Y., Yue W.W., Yue Q.Y., Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue, *Colloids Surf. A* 308 (2007c) 1-5.
- Wang L., Zhang J., Zhao R., Li C., Li Y., Zhang C., Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Desalination* 254 (2010) 68-74.

- Wang Q., Zhang B., Wang M., Wu J., Li Y., Gao Y., Li W., Jin Y., Synthetic lepidocrocite for phosphorous removal from reclaimed water: optimization using convex optimization method and successive adsorption in fixed bed column, *Environ. Technol.* 37(21) (2016) 2750-2759.
- Wartelle L.H., Marshall W.E., Quaternized agricultural by-products as anion exchange resins, *J. Environ. Manag.* 78(2) (2006) 157-162.
- Weber W.J., Morris J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Division* 89(2) (1963) 31-60.
- Wentzel M.C., Enhanced biological phosphorous removal, chapter 7, In: Biological wastewater treatment: Principles modelling and design, Henze M., Van Loosdrecht M.C.M, Ekama C.A., Brdjanovic D. (eds.), IWA Publishing, London, UK, 2008.
- Whetten R., MacKay J., Sederoff R., Recent advances in understanding lignin biosynthesis, *Annu. Rev. Plant. Biol.* 49 (1998) 585-609.
- WHO, Nitrate and nitrite in drinking-water In: "World Health Organization Guidelines for Drinking-water Quality", Speijers G.J.A. (ed.), WHO Press, Geneva, 2011.
- Xi Y., Mallavarapu M., Naidu R., Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 92-96.
- Xiong W., Tong J., Yang Z., Zeng G., Zhou Y., Wang D., Song P., Xu R., Zhang C., Cheng M., Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: Performance and mechanism, *J. Colloid Interface Sci.* 493 (2017) 17-23.
- Xu X., Gao B., Wang W., Yue Q., Wang Y., Ni S., Adsorption of phosphate from aqueous solutions onto modified wheat residue: Characteristics, kinetic and column studies, *Colloid. Surface B* 70(1) (2009) 46-52.
- Xu X., Gao B., Yue Q., Zhan X., Preparation, characterization of wheat residue based anion exchangers and its utilization for the phosphate removal from aqueous solution, *Carbohydr. Polym.* 82(4) (2010a) 1212-1218.
- Xu, X., Gao B-Y., Yue Q-Y., Zhong Q-Q., Preparation of agricultural by-product based anion exchanger and its utilization for nitrate and phosphate removal, *Bioresour. Technol.* 101(22) (2010b) 8558-8564.
- Xu X., Gao Y., Gao B., Tan X., Zhao Y., Yue Q., Wang Y., Characteristics of diethylenetriamine-crosslinked cotton stalk/wheat stalk and their biosorption capacities for phosphate, *J. Hazard. Mater.* 192(3) (2011) 1690-1696.
- Xu F., Yu J., Tesso T., Dowell F., Wang D., Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review, *Appl. Energ.* 104 (2013) 801-809.
- Yaghoobi-Rahni S., Rezaei B., Mirghaffari N., Bentonite surface modification and characterization for high selective phosphate adsorption from aqueous media and its application for wastewater treatments, *J. Water Reuse Desalin.* 7(2) (2017) 175-186.

- Yang Y., Chun Y., Sheng G., Huang M., pH-dependence of pesticide adsorption by wheatresidue-derived black carbon, *Langmuir* 20 (2004) 6736-6741.
- Yang L., Cao J., Jin Y., Chang H., Jameel H., Phillips R., Li Z., Effects of sodium carbonate pretreatment on the chemical compositions and enzymatic saccharification of rice straw, *Bioresour. Technol.* 124 (2012) 283-291.
- Yao Y., Gao B., Inyanga M., Zimmerman A., Caoc X., Pullammanappallila P., Yangd L., Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 501-507.
- Yue Q., Wang W., Gao B, Xu X., Zhang J., Li Q., Phosphate removal from aqueous solution by adsorption on modified giant reed, *Water Environ. Res.* 82(4) (2010) 374-381.
- Zhang L., Li M., Gao Y., Liu J.Y., Xu Y.F., Performance and mechanism study on phosphate adsorption onto activated carbon fiber loading lanthanum and iron oxides, *Desalin. Water Treat.* 57(10) (2016) 4671-4680.
- Zhao Y., Wang Y., Zhu J.Y., Ragauskas A., Deng Y., Enhanced enzymatic hydrolysis of spruce by alkaline pretreatment at low temperature, *Biotechnol. Bioeng.* 99(6) (2008) 1320-1328.
- Zugenmaier P., Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 1341-1417.

7. BIOGRAFIJA

Dragana Z. Marković Nikolić, dipl. ing., rođena je 28.12.1982. godine u Leskovcu, gde je i završila osnovnu i srednju školu. Studije na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu Univerziteta u Nišu, smer Hemijsko i biohemijsko inženjerstvo, upisala je školske 2001. god. Diplomirala je 2007. god. odbranom diplomskog rada „Dobijanje biodizela iz otpadnih jestivih ulja“. Doktorske akademske studije upisala je 2012. god. na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Nišu, Departman za hemiju, studijski program Hemija. Oblast usavršavanja na doktorskim studijama je Hemija životne sredine.

Dragana Marković Nikolić poseduje višegodišnje pedagoško iskustvo. Prvi put je zasnovala radni odnos 2011. god., kao saradnik u nastavi na Visokoj tehnološko umetničkoj strukovnoj školi u Leskovcu, gde i sada radi. Angažovana je za izvođenje laboratorijskih vežbi na osnovnim i specijalističkim studijama (predmeti: Zelena hemija, Zaštita životne sredine, Hemija životne sredine, Savremeni postupci prečišćavanja otpadnih voda). Pokazuje interesovanje za usavršavanje nastavno-naučnog podmlatka pa je od strane studenata, putem studentskog vrednovanja pedagoškog rada, ocenjivana najvišom ocenom.

Dragana Marković Nikolić se intenzivno bavi naučno-istraživačkim radom u oblasti hemije životne sredine, sa akcentom na iskorišćenje sekundarnih sirovina, industrijskog otpada ili prirodnih resursa kao biosorbenata teških metala i drugih vodenih i zemljišnih polutanata. Rezultate svojih istraživanja, njihov doprinos i aplikativni značaj, prezentovala je javnosti na brojnim međunarodnim i domaćim naučnim skupovima, publikovala u renomiranim međunarodnim i nacionalnim časopisima i realizovala kroz više tehničkih rešenja. Autor je ili koautor više praktikuma i pomoćnih udžbenika.

Pored naučno-istraživačkog stvaralaštva, Dragana Marković Nikolić kontinuirano radi na svom usavršavanju. U okviru Nacionalnog programa stručnog osposobljavanja i usavršavanja, tokom 2011. god., obavljala je poslove stručnog saradnika u naučno-istraživačkim laboratorijama Tehnološkog fakulteta u Leskovcu. Kao stručni saradnik stekla je praktična znanja i veštine za primenu savremenih instrumentalnih i analitičkih metoda, kao i veštine za naučno-istraživački rad u oblasti ekološkog inženjerstva. Uspešno je završila kurs »Održive tehnologije u hemijskoj, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji«, u okviru međunarodnog TEMPUS projekta pod nazivom „Creation of university-enterprise cooperation for education on sustainable technologies“, koji je realizovan 2012. god. na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu. Završetkom kursa osvojila je 6 ESPB bodova i stekla veštine za rešavanje problema u oblasti zaštite životne sredine. Istraživačko zvanje istraživač-pripravnik stekla je 2016. god. na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Nišu. Član je hemijskog društva Srbije.

8. BIBLIOGRAFIJA

Naučni rezultati proistekli iz doktorske disertacije obeleženi su zvezdicom (*)

Monografska studija / poglavlje u knjizi M₁₂ (M₁₄ - 4)

1. G.S. Nikolić, M.D. Cakić, S. Glišić, D.J. Cvetković, Ž.J. Mitić, **D.Z. Marković**, Study of green nanoparticles and biocomplexes based on exopolysaccharide by modern Fourier transform spectroscopy, Chapter 7, In book: "Fourier Transforms – High-tech application and current trends", InTech, Croatia, 2017. pp. 149-174. ISBN: 978-953-51-2893-9.

Rad u međunarodnom časopisu (M₂₃ - 3)

1. **D.Z. Marković**, D.V. Bojić, A.Lj. Bojić, G.S. Nikolić, The biosorption potential of waste biomass young fruit walnuts for lead ions: Kinetic and equilibrium study, *Hemijska Industrija* 70(3) (2016) 243-255. IF 0,437.
2. D.V. Bojić, G.S. Nikolić, J.Z. Mitrović, M.D. Radović, M.M. Petrović, **D.Z. Marković**, A.Lj. Bojić, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of Ni(II) ions sorption on sulfuric acid treated *Lagenaria vulgaris* shell, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 22(3) (2016) 235-247. IF=0,617.
3. * **D.Z. Marković-Nikolić**, A.Lj. Bojić, D.V. Bojić, M.D. Cakić, D.J. Cvetković, G.S. Nikolić, The biosorption potential of modified bottle gourd shell for phosphate: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* (2018). OnLine-First (00):6-6, Accepted 15. Feb. 2018. (doi.org/10.2298/CICEQ171019006M).
4. * **D.Z. Marković-Nikolić**, M.D. Cakić, G. Petković, G.S. Nikolić, Kinetics, thermodynamics and mechanisms of phosphate sorption onto bottle gourd biomass modified by (3-chloro-2-hydroxypropyl)trimethylammonium chloride, *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* (2018). OnLine-First (00):8-8, Accepted 01. Apr. 2018. Science Reviews 2000, PRK1800700. (doi.org/10.3184/146867818X15161889114538).

Rad u nacionalnom časopisu međunarodnog značaja (M₂₄ – 2/3)

1. * **D.Z. Marković-Nikolić**, G.S. Nikolić, Sorpcija nitrata pomoću modifikovane biomase *Lagenaria vulgaris*: Kinetička i ravnotežna ispitivanja, *Zaštita Materijala* 58(4) (2017) 530-540.

Predavanje po pozivu sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M₃₂ – 1,5)

1. G.S. Nikolić, **D.Z. Marković**, The dual nature of supplements in view of modern diseases, 7th *International symposium „With food to health“*, 16-17. October 2014., Faculty of Technology, University of Tuzla, BiH, Book of abstract and papers, p. 20-21. ISSN 2232-9536.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M₃₄ – 0,5)

1. G. Nikolić, S. Zlatković, **D.Z. Marković**, Vasoconstrictors or antiseptics – new generation of nasal plant products, 6th *International symposium „With food to health“*, 16-17. October 2013., Faculty of Technology, University of Tuzla, BiH, Book of abstract and papers, p. 23-24. ISSN 2232-9536.

2. **D.Z. Marković**, G. Nikolić, A. Bojić, Young fruit walnut as biosorbent for metal ions, *7th International symposium „With food to health“*, 16-17. October 2014., Faculty of Technology, University of Tuzla, BiH, Book of abstract and papers, p. 39. ISSN 2232-9536.
3. * **D.Z. Marković-Nikolić**, M.D. Cakić, A.Lj. Bojić, G.S. Nikolić, Kinetic and thermodynamic studies on orthophosphate biosorption using the quaternary ammonium modified *Lagenaria vulgaris* shell, *XII International Symposium "Recycling technologies and sustainable development"*, Technical Faculty in Bor, University of Belgrade, 13-15. September 2017., Bor Lake, Serbia, Proceedings, p. 260-261. ISBN 978-86-6305-069-3.
4. * **D.Z. Marković-Nikolić**, Lj. Balanović, A.Lj. Bojić, M.D. Cakić, D. Cvetković, G.S. Nikolić, Structural and biosorption characteristics of the cationic surfactant-modified *Lagenaria vulgaris* shell, *XII International Symposium "Recycling technologies and sustainable development"*, Technical Faculty in Bor, University of Belgrade, 13-15. September 2017., Bor Lake, Serbia, Proceedings, 258-259. ISBN 978-86-6305-069-3.

Rad u istaknutom nacionalnom časopisu (M₅₂ – 1,5)

1. **D.Z. Marković**, A.R. Zarubica, G.S. Nikolić, Novi eko-kompoziti za imobilizaciju biosorbenata: Tehnološki procesi i testiranja, *Savremene tehnologije* 3(2) (2014) 116-134.
2. G.S. Nikolić, **D.Z. Marković**, Misconceptions about nutritional supplements and modern diseases - Review, *Food in health and disease* 4(1) (2015) 34-47.
3. **D.Z. Marković**, A. Zarubica, N. Stojković, M. Vasić, M. Cakić, G. Nikolić, Alginates and similar exopolysaccharides in biomedical application and pharmacy: Controlled delivery of drugs, *Advanced Technologies* 5(1) (2016) 39-52.
4. * **D.Z. Marković-Nikolić**, A.Lj. Bojić, G. Petković, N. Ristić, M.D. Cakić, G.S. Nikolić, The preparation and utilization of the cationic sorbent based on the surfactant modified bottle gourd shell, *Advanced Technologies* 6(2) (2017) 38-50.
5. N. Ristić, I. Ristić, **D. Marković-Nikolić**, A. Mičić, Supstantivnost hidrolizovanih reaktivnih boja, *Tekstilna Industrija* 1 (2018) 35-41.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M₆₄ – 0,2)

1. Zarubica, **D.Z. Marković**, G. Nikolić, M. Randjelović, M. Momčilović, A. Bojić, Modifikovani poljoprivredni nusproizvodi kao adsorbenti katjonskih polutanata iz vodenih rastvora, *X Simpozijum „Savremene tehnologije i privredni razvoj“*, Tehnološki fakultet, Leskovac, 22-23. Oktobar 2013., Zbornik izvoda radova, BPT-14, str. 64.
2. S. Zlatković, D. Đokić, **D.Z. Marković**, G. Nikolić, Određivanje teških metala u biljnim infuzima, *X Simpozijum „Savremene tehnologije i privredni razvoj“*, Tehnološki fakultet, Leskovac, 22-23. Oktobar 2013., Zbornik izvoda radova, OHT-37, str. 135.
3. G.S. Nikolić, M. Cakić, **D.Z. Marković**, The production and importance of quaternary ammonium cationic inulin oligosaccharides, *XI Symposium „Novel technologies and economic development“*, Faculty of Technology, Leskovac, 23-24. October 2015., Book of abstracts, OHT-16, p. 110.
4. * G.S. Nikolić, **D.Z. Marković**, D. Bojić, A. Bojić, A new biosorbent based on quaternary ammonium modified *Lagenaria vulgaris* shells, *XI Symposium „Novel technologies and economic development“*, Faculty of Technology, Leskovac, 23-24. October 2015., Book of abstracts, CHE-18, p. 140.

5. * G. Nikolić, **D.Z. Marković-Nikolić**, M. Cakić, A. Bojić, D. Cvetković, D. Bojić, Synthesis and characterization of quaternary anion exchanger based on natural lignocellulosic material, *XII Symposium „Novel technologies and economic development“*, Faculty of Technology, Leskovac, 20-21. October 2017., Book of abstracts, OCT-22, p. 106.
6. * G. Nikolić, M. Cakić, **D.Z. Marković-Nikolić**, D. Cvetković, A. Bojić, S. Savić, S. Petrović, Removal of phosphate compounds from pharmaceutical contaminated solutions by modified natural sorbent, *XII Symposium „Novel technologies and economic development“*, Faculty of Technology, Leskovac, 20-21. October 2017., Book of abstracts, OCT-23, p. 107.

Tehnička rešenja – Novo tehničko rešenje (M₈₅ - 2)

1. D. Bojić, A. Bojić, **D.Z. Marković**, G. Nikolić, Postupak uklanjanja ranitidina i njegovih metabolita iz komunalnih i otpadnih voda farmaceutske industrije aktivnim ugljem na bazi kore *Lagenaria vulgaris*, Ev. br. 04-249/1, 17.02.2016. Tehnološki fakultet, Leskovac. Usvojeno na NNV 22.02.2016. (Odluka br. 04-4/20-V). Participant-korisnik: Društvo za proizvodnju i trgovinu DIAPHARM D.O.O., Niš, Srbija.
2. **D.Z. Marković**, A. Bojić, D. Bojić, G. Nikolić, Postupak uklanjanja herbicida iz prirodnih i otpadnih voda aktivnim ugljem na bazi kore *Lagenaria vulgaris*, Ev. br. 06-1038/1, 20.06.2016. Tehnološki fakultet, Leskovac. Usvojeno na NNV 16.07.2016. (Odluka br. 04-4/63-III). Participant-korisnik: Društvo za proizvodnju i trgovinu DIAPHARM D.O.O., Niš, Srbija.
3. Bojić, D. Bojić, **D.Z. Marković**, M. Cakić, G. Nikolić, Ekološki sorbenti na bazi modifikovane biomase kore bundeve za prečišćavanje otpadne vode, Ev. br. 06-1037/1, 20.06.2016. Tehnološki fakultet, Leskovac. Usvojeno na NNV 16.07.2016. (Odluka br. 04-4/63-III). Participant-korisnik: Društvo za proizvodnju i trgovinu DIAPHARM D.O.O., Niš, Srbija.
4. M. Cakić, S. Glišić, G.S. Nikolić, Ž. Mitić, **D.Z. Marković**, Idejno rešenje postupka dobijanja hematopoetski bioaktivnog kompleksa kobalta stabilizovanog karboksimetil dekstranom, Ev. br. 04-2311/1, 18.12.2017. Tehnološki fakultet, Leskovac. Usvojeno na NNV 25.12.2017. (Odluka br. 04-4/120-X). Participant-korisnik: Društvo za proizvodnju i trgovinu DIAPHARM D.O.O., Niš, Srbija.
5. * **D.Z. Marković-Nikolić**, M. Cakić, G.S. Nikolić, A. Bojić, S. Savić, D. Cvetković, Zeleni postupak uklanjanja fosfata iz otpadnih voda anjonskim izmenjivačem na bazi *Lagenaria vulgaris* biomase, Ev. br. 04-2312/1, 18.12.2017. Tehnološki fakultet, Leskovac. Usvojeno na NNV 25.12.2017. (Odluka br. 04-4/120-X). Participant-korisnik: Društvo za proizvodnju i trgovinu DIAPHARM D.O.O., Niš, Srbija.
6. * **D.Z. Marković-Nikolić**, D. Bojić, S. Glišić, S. Petrović, M. Cakić, G.S. Nikolić, Postupak denitrifikacije prirodnih i otpadnih voda katjonski modifikovanom lignoceluloznom korom tikve, Ev. br. 04-2313/1, 18.12.2017. Tehnološki fakultet, Leskovac. Usvojeno na NNV 25.12.2017. (Odluka br. 04-4/120-X). Participant-korisnik: Društvo za proizvodnju i trgovinu DIAPHARM D.O.O., Niš, Srbija.

Pomoćni udžbenici

1. **Dragana Marković**, Goran Petković, ZAŠTITA ŽIVOTNE SREDINE, I deo: Ispitivanje i prečišćavanje voda, Praktikum, Visoka strukovna škola za tekstil, Leskovac, Troters, 2016. ISBN 978-86-81087-33-6.
2. Petar Milić, **Dragana Marković**, FARMACEUTSKE VODE, Praktikum, Visoka tehničko tehnološka škola strukovnih studija, Kruševac, 2016.
3. **Dragana Marković**, Goran Petković, HEMIJA ŽIVOTNE SREDINE, Praktikum, Visoka tehnološko umetnička strukovna škola, Leskovac, Troters, 2016. ISBN 978-86-81087-34-3.

9. IZJAVE AUTORA



ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

**СИНТЕЗА КАТЈОНСКИХ ЛИГНО-ЦЕЛУЛОЗНИХ СОРБЕНАТА
И ПРИМЕНА ЗА УКЛАЊАЊЕ АНЈОНСКИХ ПОЛУТАНАТА ИЗ ВОДЕ**

која је одбрањена на Природно-математичком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивала на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредила ауторска права, нити злоупотребила интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 16.04.2018.

Потпис аутора дисертације:

Драгана Марковић

Драгана З. Марковић



ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНОГ И ЕЛЕКТРОНСКОГ ОБЛИКА ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ

Наслов дисертације:

СИНТЕЗА КАТЈОНСКИХ ЛИГНО-ЦЕЛУЛОЗНИХ СОРБЕНАТА И ПРИМЕНА ЗА УКЛАЊАЊЕ АНЈОНСКИХ ПОЛУТАНАТА ИЗ ВОДЕ

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предала за уношење у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 16.04.2018.

Потпис аутора дисертације:

Драгана Марковић

Драгана З. Марковић



ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

СИНТЕЗА КАТЈОНСКИХ ЛИГНО-ЦЕЛУЛОЗНИХ СОРБЕНАТА И ПРИМЕНА ЗА УКЛАЊАЊЕ АНЈОНСКИХ ПОЛУТАНАТА ИЗ ВОДЕ

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучила.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- 3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)**
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

У Нишу, 16.04.2018.

Потпис аутора дисертације:

Драгана Марковић

Драгана З. Марковић