



Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju, biohemiju
i zaštitu životne sredine



MSc Maja Lončarski

UTICAJ FIZIČKO-HEMIJSKIH SVOJSTAVA
MIKROPLASTIKE I ODABRANIH PERZISTENTNIH
ORGANSKIH POLUTANATA NA INTERAKCIJE U
VODENOM MATRIKSU

-doktorska disertacija-

Novi Sad, 2020

Zahvalnica

Eksperimentalni deo ove doktorske disertacije urađen je laboratorijama Katedre za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Tokom studija, kao i u toku same izrade teze, imala sam veliku čast da učim od svog mentora prof. dr Aleksandre Tubić. Dugujem joj duboku zahvalnost za neizmerno strpljenje, dragocenu podršku, ljudske i stručne savete i pruženoj prilici da učim i radim ono što volim. Hvala na primeru pedantnosti i organizovanosti, dragocenim savetima za usmeravanje znanja i energije i čemu treba težiti kako bi što kvalitetnije kompletirala istraživanja. Veliko hvala za bezuslovnu veru u mene.

Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr Jasmini Agbabi na savetima, ukazanom vremenu, brojnim idejama i sugestijama u toku izrade eksperimentalnog dela disertacije.

Ogromnu zahvalnost dugujem prof. dr Marijani Kragulj Isakovski na korisnim savetima i sugestijama tokom pisanja ovog rada kako bi on bio što bolji.

Veliku zahvalnost dugujem članovima komisije prof. dr Branislavu Joviću i prof. dr Miljani Prici na interesovanju i sugestijama oko pisanja ovog rada.

Zahvaljujem se dr Branku Kordiću, dr Dunji Karanović i MSc Aleksandri Kulić koji su mi pomogli prilikom fizičko-hemijske karakterizacije uzoraka.

Želim da se zahvalim dr Minji Bogunović, dr Jasmini Nikić, dr Marku Grgiću, MSc Tamari Apostolović, MSc Aleksandri Kulić i MSc Marku Šoliću za bezuslovno prijateljstvo i veliku podršku tokom studiranja i rada. Zahvaljujem se i MSc Sanji Vasiljević za pomoć i podršku tokom izrade ove doktorske disertacije.

Takođe se zahvaljujem svim studentima osnovnih i master studija, doktorantima i zaposlenima na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine na interesovanju i kolegijalnosti.

Hvala Jeleni Ristić, Milici Milin, Milani Bogunović, Mariji Cvijetinović i Ivani Kojčić na velikoj podršci, strpljenju, razumevanju i prijateljstvu tokom svih ovih godina.

Hvala mojoj braći Vladimiru i Slobodanu, njihovim suprugama Jeleni i Danijeli i najdivnijim anđelima Nikoli, Dušanu, Katarini i Nikolini na nepresušnom izvoru smeha onda kada je bilo potrebno.

Hvala teta Ružici...jer sećanje na tebe budi u meni da guram dalje.

Hvala mom Bobanu na beskrajnom razumevanju.

Mojim roditeljima Miri i Dragiši, bratu Saši i snajki Tini beskrajno hvala na podršci, podsticaju, motivaciji, savetima, kritičkim i utešnim rečima i bezgraničnoj ljubavi, bez vas ne bih bila ovde gde jesam.

Maja Lončarški



Lista skraćena

1,2,3-TeCB	1,2,3- trihlorbenzen (<i>eng. 1,2,3-trichlorobenzene</i>)
1,2,4-TeCB	1,2,4- trihlorbenzen (<i>eng. 1,2,4-trichlorobenzene</i>)
1,3,5-TeCB	1,3,5- trihlorbenzen (<i>eng. 1,3,5-trichlorobenzene</i>)
4-CP	4-hlorfenol (<i>eng. 4-chlorophenol</i>)
4MBC	4-metil benziliden kamfor (<i>eng. 4-methylbenzylidenecamphor</i>)
2,4-DCP	2,4-dihlorfenol (<i>eng. 2,4-dichlorophenol</i>)
2,4,6-TCP	2,4,6-trihlorfenol (<i>eng. 2,4,6-trichlorophenol</i>)
AMX	Amoksicilin (<i>eng. Amoxicillin</i>)
BET	Brunauer-Emett-Teller metoda
CIP	Ciprofloksacin (<i>eng. Ciprofloxacin</i>)
CP	Hlorovani fenoli (<i>eng. Chlorophenols</i>)
CBZ	Karbamazepin (<i>eng. Carbamazepine</i>)
DDT	Dihlor-difenil-trihloretan (<i>eng. Dichloro-diphenyl-trichloroethane</i>)
HDPE	Polietilen visoke gustine (<i>eng. High density polyethylene</i>)
HeCB	Heksahlorbenzen (<i>eng. Hexachlorobenzene</i>)
IR	Infracrvena spektrometrija (<i>eng. Infrared spectrometry</i>)
K_{ow}	Koeficijent raspodele oktanol-voda
EE2	17 α -etil-estradiol (<i>eng. 17α-ethyl-estradiol</i>)
FTIR	Infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom
PA	Poliamid (<i>eng. Polyamide</i>)
PAH	Policiklični aromatski ugljovodonici (<i>eng. Polycyclic aromatic hydrocarbons</i>)
PAM	Poliakrilamid (<i>eng. Polyacrylamide</i>)
PBA	Poli(butil akrilat) (<i>eng. Poly(butyl acrylate)</i>)
PBDE	Polibromovani difenil etri (<i>eng. Polybrominated Diphenyl Ether</i>)
PCB	Polihlorovani bifenil (<i>eng. Polychlorinated biphenyl</i>)
PCB77	3,3',4,4'-tetra-hlorobifenil (<i>eng. 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl</i>)
PCP	Pentahlorfenol (<i>eng. Pentachlorophenol</i>)
PCPs	Sredstva za ličnu higijenu (<i>eng. Personal care products</i>)
PE	Polietilen (<i>eng. Polyethylene</i>)
PeCB	Pentahlorobenzen (<i>eng. Pentachlorobenzene</i>)
PEp	Praškasti polietilen (<i>eng. Polyethylene powder</i>)

PEg	Granulovani polietilen (<i>eng. Granulated polyethylene</i>)
PE_PCPs	Polietilen izolovan iz sredstva za ličnu higijenu
PES	Polisulfon (<i>eng. Polysulfone</i>)
PET	Polietilen tereftalat (<i>eng. Polyethylene terephthalate</i>)
PFAS	Perfluoroalkilnih jedinjenja (<i>eng. Polyfluoroalkyl substances</i>)
PLA	Polilaktonska kiselina (<i>eng. Polylactic acid</i>)
PMMA	Polimetilmetakrilat (<i>eng. Poly(methyl methacrylate)</i>)
POPs	Perzistentne organske zagađujuće materije (<i>eng. Persistent organic pollutants</i>)
PP	Polipropilen (<i>eng. Polypropylene</i>)
PPTA	Polifenilen tereftalamid (<i>eng. Poly(p-phenylene terephthalamide)</i>)
PS	Polistiren (<i>eng. Polystyrene</i>)
PS-COOH	Polistiren karboksilat (<i>eng. Polystyrene carboxylate</i>)
PTT	Politrimetilen tereftalat (<i>eng. Polytrimethylene terephthalate</i>)
PVAL	Polivinil akrilat (<i>eng. Polyvinyl acetate</i>)
PVC	Polivinilhlorid (<i>eng. Polyvinyl chloride</i>)
PU	Poliuretan (<i>eng. Polyurethane</i>)
Py-GC-MS	Pirolizno-gasna hromatografija sa masenom spetrometrijom (<i>eng. Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry</i>)
SDZ	Sulfadiazin (<i>eng. Sulfadiazine</i>)
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija (<i>eng. Scanning electron microscopy</i>)
SEM-EDS	Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetski disperzivnom spektroskopijom X-zraka (<i>eng. Scanning electron microscopy with energy dispersive x-ray spectroscopy</i>)
TC	Tetraciklin (<i>eng. Tetracycline</i>)
TCS	Triklosan (<i>eng. Triclosan</i>)
TFL	Trifluralin (<i>eng. Trifluralin</i>)
TGA	Termogravimetrijska analiza (<i>eng. Thermogravimetric analysis</i>)
TeCB	Trihlorobenzen (<i>eng. Trichlorobenzene</i>)
TIL	Tilozin (<i>eng. Tylosin</i>)
TMP	Trimetoprim (<i>eng. Trimethoprim</i>)
UV	Ultraljubičasto zračenje (<i>eng. Ultraviolet radiation</i>)

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	OPŠTI DEO	4
2.1	Mikroplastika	4
2.1.1	Podela i primena mikroplastike	6
2.1.2	Izvori mikroplastike u životnoj sredini	8
2.1.3	Sudbina i ponašanje mikroplastike u vodenim ekosistemima	10
2.1.4	Ponašanje i transport mikroplastike na postrojenjima za tretman voda	14
2.1.5	Metode izolovanja mikroplastike iz vode	25
2.1.6	Metode karakterizacije i kvantifikacije mikroplastike izolovane iz vodenog matriksa	27
2.2	Organski polutanti u životnoj sredini	31
2.2.1	Hlorovani fenoli	31
2.2.2	Derivati benzena	34
2.2.3	Policiklični aromatični ugljovodonic	37
2.3	Ponašanje perzistentnih organskih polutanata u prisustvu mikroplastike u vodi	40
2.3.1	Adsorpcija organskih polutanata na mikroplastici	41
2.3.2	Adsorpcija metala na mikroplastici	44
2.4	Metode i modeli za određivanje mehanizma adsorpcije polutanata na mikroplastici	46
2.4.1	Određivanje kinetike adsorpcije	46
2.4.2	Određivanje mehanizma adsorpcije	49
3	EKSPERIMENTALNI DEO	53
3.1	Plan eksperimenta	53
3.2	Materijali	54
3.3	Hemikalije i reagensi	56
3.4	Procedura izolovanja mikroplastike iz sredstava za ličnu higijenu	57
3.5	Određivanje adsorpcione kinetike i mehanizma adsorpcije organskih polutanata na mikroplastici	58
3.5.1	Određivanje adsorpcione kinetike	58
3.5.2	Adsorpcione izoterme	59
3.6	Ispitivanje uticaja faktora sredine na adsorpciju organskih polutanata na mikroplastici	60
3.6.1	Ispitivanje uticaja pH na adsorpciju organskih polutanata na mikroplastici	60
3.6.2	Ispitivanje uticaja brzine mešanja na adsorpciju organskih polutanata na mikroplastici	60

3.6.3	Ispitivanje uticaja disperzije na adsorpciju organskih polutanata na praškastoj mikroplastici	61
3.7	Analitičke metode	61
3.7.1	Karakterizacija mikroplastike	61
3.7.2	Određivanje koncentracije hlorovanih fenola	62
3.7.3	Određivanje koncentracije derivata benzena	63
3.7.4	Određivanje koncentracije policikličnih aromatičnih ugljovodonika	63
3.7.5	Ostale tehnike analize	64
3.7.6	Analiza eksperimentalnih podataka	64
4	REZULTATI I DISKUSIJA	65
4.1	Fizičko-hemijske karakteristike mikroplastike	65
4.1.1	Karakteristike organskih polutanata	74
4.1.2	Osobine vodenih matriksa	76
4.2	Optimizacija uslova adsorpcije organskih polutanata na mikroplastici	76
4.2.1	Uticaj disperzije na adsorpciju organskih polutanata na mikroplastici	76
4.2.2	Uticaj brzine mešanja na adsorpciju organskih polutanata na mikroplastici	82
4.3	Kinetika adsorpcije odabranih organskih polutanata na mikroplastici	86
4.3.1	Kinetika adsorpcije hlorovanih fenola na mikroplastici	87
4.3.3	Kinetika adsorpcije derivata benzena na mikroplastici	117
4.3.3	Kinetika adsorpcije policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastične čestice	151
4.4	Mehanizam adsorpcije hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastici	177
4.4.1	Mehanizam adsorpcije hlorovanih fenola na mikroplastici	177
4.4.2	Mehanizam adsorpcije derivata benzena na mikroplastici	195
4.4.3	Mehanizam adsorpcije policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastici	216
4.5	Uticaj pH vrednosti na adsorpciju organskih polutanata na mikroplastici	232
5	ZAKLJUČAK	238
6	LITERATURA	243
7	PRILOG	264
8	BIOGRAFIJA	279

1 UVOD

Svet se neprestano suočava sa sve većom količinom složenog zagađenja životne sredine, a samim tim i vode. Među ovim zagađenjima podrazumeva se i plastika, odnosno mikroplastika, zajedno sa nanoplastikom.

Termin plastika pokriva širok spektar materijala, kao što su plastike, gume, elastomeri, tekstilna vlakna i tehnička vlakna koja su prvi put upotrebljena početkom 19. veka. Razvoj plastike počeo je sredinom 19. veka proizvodnjom tkanine otporne na vodu nakon čega je usledila sinteza polivinilhlorida (PVC), polietilena (PE) i polipropilena (PP). Ubrzo, nakon toga, usled velikog doprinosa svakodnevnom načinu života, svetska proizvodnja plastike je početkom 1950-ih godina doživela ekspanzijski rast. Koristi se u skoro svim oblastima industrijske proizvodnje, a jedan je od najčešće primenjivanih materijala i u komercijalnim aktivnostima. Oko 40% proizvodnje plastične sirovine namenjeno je proizvodnji ambalaže, odnosno proizvodima kratkog veka trajanja, što za posledicu ima stvaranje velike količine plastičnog otpada što postaje jedan od najznačajnijih problema za životnu sredinu. 2017. godine globalna proizvodnja plastike dostigla je svoj maksimum od 348 miliona tona godišnje, pri čemu su glavne vrste plastike bile PE (17,5%), PP (19,3%), PVC (10%), polistiren (*eng. Polystirene-PS*) (6,7%) i polietilen tereftalat (*eng. Polyethylene terephthalate-PET*) (7,4%). Niska cena proizvodnje ovih vrsta plastike kao i njihove veoma pogodne karakteristike, uključujući malu težinu, izdržljivost, inertnost i otpornost na koroziju i degradaciju, doveli su do značajnog tehnološkog i društvenog napretka, naročito na polju proizvodnje ambalaže za namirnice, automobilske proizvodnje, inženjerstva, građevinarstva i lečenja u cilju zamene konvencionalnih materijala kao što su metal, staklo ili papir. Međutim, stalni porast proizvodnje plastike i loše upravljanje plastičnim otpadom doveli su do značajnog porasta količine plastike, mikroplastike i nanoplastike u vodenim ekosistemima.

Pod pojmom mikroplastika podrazumevaju se plastične čestice manje od 5 mm. Izvori mikroplastike se mogu klasifikovati u dve grupe, one koji imaju uticaj na kopnene (80%) i one koji utiču na vodene ekosisteme (20%). Najčešći izvori mikroplastike na kopnu predstavljaju

nepravilno odloženi otpadni materijal (plastična ambalaža, neuređene deponije, nepravilno odlaganje industrijskog otpada i dr.), industrija (proizvodnja plastike, kozmetička industrija, tekstilna industrija i dr.), saobraćaj i dr. Mikroplastika koja dospeva u životnu sredinu jednim delom, preko reka, dospeva u okeane, dok drugi deo ostaje u slatkovodnim sistemima. Najčešće detektovane vrste mikroplastike u vodenim ekosistemima su PE, PP, PVC, PS, poliuretan (PUR) i PET.

Do nedavno glavni fokus istraživanja na temu zagađenja vode mikroplastikom bila su mora i okeani te je ona i najdetaljnije ispitana. Takođe su vršena ispitivanja na temu štetnog uticaja fabrički proizvedene „biorazgradive“ i „okso-razgradive“ plastike s obzirom da ovakvi polimeri ipak imaju teško razgradivu ugljovodoničnu osnovu i tokom vremena se degradiraju na manje fragmente koje nazivamo mikroplastika. Postoje i određene vrste plastike koje su u životnoj sredini potpuno razgradive i one spadaju u tzv. bioplastiku. Iako visok procenat mikroplastike potiče od svakodnevnih ljudskih aktivnosti, veoma je mali broj istraživanja fokusirano na njihovo prisustvo u slatkovodnim ekosistemima. Zbog toga je danas u porastu broj istraživanja koja se bave izvorima mikroplastike, putevima dospevanja ovih čestica do slatkovodnih ekosistema i podzemnih voda, kao i potencijalni uticaj na vodene ekosisteme i zdravlje ljudi.

Naučna i stručna javnost postaje sve više zabrinuta zbog "indirektnih" štetnih efekata čestica mikroplastike na žive organizme, jer se, pored štetnog fizičkog dejstva, mogu ponašati kao nosači štetnih organskih i neorganskih polutanata. Sposobnost mikroplastike da adsorbuje i akumulira organske i neorganske polutante potencijalno je štetna usled mogućnosti desorpcije adsorbovanih polutanata u živim organizmima. Autori različitih studija ukazali su na mogućnost adsorpcije različitih kontaminanata na mikroplastici, poput policikličnih aromatskih ugljovodonika (PAH), polihlorovanih bifenila (PCB), dioksina, polibromovanih difenil etara (PBDE), toksičnih metala, hidrofilnih organskih jedinjenja i farmaceutski aktivnih supstanci. Polutanti prisutni u vodenim medijumima imaju tendenciju da se distribuiraju između vodene i čvrste faze, pa tako i između vodene faze i mikroplastike. Zbog toga je ispitivanje adsorpcionog afiniteta različitih vrsta mikroplastike ka polutantima prisutnim u vodenim medijumima od vitalnog značaja za sveobuhvatnu procenu i upravljanje rizikom usled prisustva mikroplastike u životnoj sredini. Pored toga, razumevanje strukture mikroplastike i mehanizma adsorpcije organskih polutanata neophodno je za razumevanje uloge mikroplastike kao vektora za transport kontaminanata u vodenim medijumima.

Imajući u vidu potrebu za unapređenjem znanja o štetnom uticaju prisustva mikroplastike u životnoj sredini, cilj istraživanja u okviru ove doktorske disertacije je ispitivanje uticaja fizičko-hemijskih svojstava mikroplastike na sudbinu i ponašanje odabranih perzistentnih organskih polutanata u vodenom matriksu. Rađeno je ispitivanje adsorpcionog kapaciteta više različitih vrsta mikroplastike (praškasti polietilen, praškasti polietilen izolovan iz dva kozmetička sredstva, granulovani polietilen, polietilen tereftalat, polipropilen i polilaktonska kiselina) prema odabranim predstavnicima tri grupe polutanata (hlorovani fenoli, derivati benzena i policiklični aromatični ugljovodonici). Laboratorijska ispitivanja sprovedena su na sintetičkom i realnom vodenom matriksu u cilju detaljnog razumevanja uticaja mikroplastike i osobina matriksa na ponašanje odabranih organskih polutanata. U skladu sa tim specifični ciljevi istraživanja bili su:

- Izolovanje i karakterizacija čestica mikroplastike iz kozmetičkih sredstava, odnosno sredstava za ličnu higijenu (*eng. personal care products, PCPs*), u cilju procene uticaja osobina primarne mikroplastike na interakcije sa organskim polutantima;
- Ispitivanje interakcija između različitih vrsta mikroplastike i odabranih perzistentnih organskih polutanata, u cilju ispitivanja mehanizma njihovog međusobnog delovanja, u zavisnosti od fizičko-hemijskih karakteristika, kako mikroplastike, tako i odabranih perzistentnih organskih polutanata;
- Ispitivanje uticaja osobina vodenog matriksa na uspostavljanje i stepen interakcija, kao i na kinetiku interakcija između odabranih prioriternih organskih polutanata i mikroplastike, a sa ciljem procene potencijala mikroplastike da vezuje i transportuje ispitivana jedinjenja u različitim vodenim matriksima.

2 OPŠTI DEO

2.1 Mikroplastika

Plastika predstavlja sintetičke organske polimere dobijene polimerizacijom monomera ekstrahovanih iz nafte ili gasa (Cole i sar., 2011). Proces polimerizacije može dovesti do formiranja slabih ili jakih ugljovodoničnih (C-H) veza od čega zavisi tip proizvedene plastike. Slabije veze karakteriše amorfna struktura (npr. polietilen) u vidu rastresitih granula ili zapletenih niti dok su jače veze tipične za kristalne strukture (npr. polistiren) u kojima su molekuli čvrsto vezani (Thompson i sar., 2009). Takođe se, pri specifičnim uslovima proizvodnje, plastični materijali mogu oblikovati pod uticajem pritiska i toplote, kako bi pri hlađenju zadržali željeni oblik. U zavisnosti od ponašanja plastičnih materijala za vreme zagrevanja razlikuju se termoplastični materijali (termoplasti) i termoreaktivni materijali (duroplasti).

Termoplastični materijali pod dejstvom pritiska i temperature mogu neograničeno menjati svoj oblik. Prilikom zagrevanja ova vrsta plastike omekšava i postaje plastična, ali se pri hlađenju vraća u prvobitno stanje. U termoplastične materijale spadaju: polietileni, polivinili, polikarbonati, polistiroli, polimetakrilati, polifluoretileni i plastične mase na bazi celuloze. S druge strane, termoreaktivna plastika ima ograničenu sposobnost menjanja oblika pod dejstvom viših temperatura i pritiska. Ovi materijali prilikom zagrevanja do određene temperature prelaze u čvrsto stanje. U ovu grupu spadaju: fenoplasti, aminoplasti, epoksidi, alkidi, silikoni, nezasićeni poliestri i kazeinske plastične mase (Thompson i sar., 2009).

Izdržljivost plastike koja je čini veoma atraktivnim materijalom, takođe je čini i visoko otpornom na degradaciju, što za posledicu ima stvaranje niza problema pri odlaganju plastičnog otpada. Plastični otpad smatra se glavnim problemom životne sredine (UNEP, 2005; Gorycka, 2009) i zajedno sa klimatskim promenama spadaju u nove probleme koji bi mogli uticati na sposobnost čoveka da sačuva biološku raznolikost Zemlje u bliskoj budućnosti (Sutherland i sar., 2010). Plastične čestice različitih veličina dospevaju u bentička (dno reke, jezera, mora) i pelagička (otvorene vodene površine) staništa poput Arktika, Južnog okeana i mora (Barnes i sar., 2009; Browne i sar., 2011; Van

Cauwenberghe i sar., 2013). Veličina plastičnih čestica prisutnih u vodenom medijumu značajno utiče na živi svet. Tako, veliki plastični predmeti, poput bačenih mreža za ribolov, mogu predstavljati zamke za beskičmenjake, ptice, sisare i druge žive organizme (*Gall i Thompson, 2015; Carr i sar., 2016*). Negativne posledice na žive organizme u vidu opstrukcije creva mogu imati i manji plastični predmeti, poput čepova za boce, upaljača i plastičnih granula, koje vodeni organizmi često mešaju sa hranom i inkorporiraju.

Čisti polimeri kao takvi se retko koriste. Obično se mešaju sa različitim aditivima kako bi se poboljšale njihove performanse. Najčešće se koriste neorganski aditivi na bazi ugljenika i silicijuma (za poboljšavanje karakteristika materijala), plastifikatori (za poboljšanje fleksibilnosti), stabilizatori, suzbijači plamena i boje. S obzirom na širok spektar aditiva koji se koriste pri proizvodnji plastičnih proizvoda njihovo ispuštanje u životnu sredinu predstavlja veliku opasnost po žive organizme (*Meeker i sar., 2009*). Takođe se javlja potencijalna mogućnost unošenja različitih organskih i neorganskih polutanata, kao i aditiva u žive organizme preko plastike (*Law i Thompson, 2014; Gall i Thompson, 2015*). Ovi plastični ostaci su široko rasprostranjeni u životnoj sredini zbog izuzetno malih dimenzija kao i sposobnosti akumuliranja u vodenim ekosistemima.



Slika 1. Izgled mikroplastike u vodi

Mikroplastika (slika 1) predstavlja male čestice plastičnih materijala, uključujući one koje nisu vidljive golim okom (Wang i sar., 2016). Najčešće se pojam “mikroplastika” koristi za opisivanje malih komada plastike u rasponu milimetarskih veličina. S obzirom da ne postoji tačna definicija klasifikacije mikroplastike prema veličini, ovaj pojam može se odnositi na nano-, mikro-, mezo-, makro- i mega-veličine, iako to još nije formalno usvojeno od strane međunarodne naučne zajednice (Bowner i Kershaw, 2010; GESAMP, 2015). Nedoslednost u klasifikaciji mikroplastike prema veličini čestica naročito predstavlja problem pri poređenju podataka koji se odnose na mikroplastiku, s obzirom na njihovu važnost sa aspekta stvaranja jedinstvenog standarda (Cole i sar., 2011). Standardizacija veličine i vrste mikroplastičnih materijala na međunarodnom nivou predstavlja preduslov za poređenje rezultata različitih studija. Za sada se, generalno, pod pojmom mikroplastika podrazumeva svaka sintetička polimerna čestica prečnika < 5 mm (Moore, 2008; Zarfl i sar., 2011; Von Moos i sar., 2012). Kao što je rečeno, plastika je veoma otporna na degradaciju, međutim u životnoj sredini, dolazi do njene razgradnje na manje komade usled različitih fizičkih, hemijskih i bioloških faktora. Kao posledica toga, u vodenim ekosistemima oko 92% plastike se javlja u vidu mikroplastike (Kyoung Song i sar., 2017).

2.1.1 Podela i primena mikroplastike

Čestice mikroplastike su raznolike i najčešće se u životnoj sredini nalaze u obliku kuglica, nepravilnih fragmenata ili vlakana (Wang i sar., 2016). Prema poreklu i načinu nastanka, mikroplastika se može podeliti na primarnu i sekundarnu mikroplastiku (Gulliver 2017). Pod primarnom mikroplastikom podrazumeva se ona plastika koja je fabrički proizvedena na veličinu manju od 5 mm, dok se pod sekundarnom podrazumeva ona plastika koja je nastala razgradnjom velikih plastičnih ostataka pod dejstvom različitih fizičkih, hemijskih i bioloških procesa kao što su sunčevo zračenje, dejstvo mikroorganizama, mehanička abrazija i slično. Na osnovu ove podele mogu se uočiti potencijalni izvori, a samim tim i identifikovati moguće mere smanjenja njihovog dospevanja u životnu sredinu (GESAMP 2015).

Primarna mikroplastika predstavlja mikroplastične materije koje su proizvedene za određenu primenu u industriji ili domaćinstvu. Oni obuhvataju plastične granule koje se koriste u sredstvima za čišćenje lica, pastama za zube i kozmetičkim proizvodima kao što su kupke, pilinzi,

šminka, dezodoransi, puderi, proizvodi za bebe, farbe za kosu, lakovi za nokte i slično (Cole i sar., 2011; Auta i sar., 2017). Upotreba sredstava za čišćenje koja sadrže mikroplastiku drastično je porasla od 1970-tih godina prošlog veka, jer se zahvaljujući njima postiže ekiskasan i jeftin abrazivni efekat čišćenja. Opseg vrsta mikroplastike koje se koriste u kozmetičkoj industriji je veoma širok i obuhvata polietilen, polipropilen, polietilen tereftalat, poliamid (eng. *Polyamide-PA*), politetrafluoroetilen ("teflon"), polimetilmetakrilat (eng. *Poly(methyl methacrylate)-PMMA*), polistiren, poliuretan (PUR) i različite ko-polimere. Tako je prisustvo granula polietilena i polipropilena (< 5 mm) kao i polistirena sfernog oblika (< 2 mm) u kozmetičkim proizvodima veoma rasprostranjeno. Obično se nalaze u obliku "mikro-perlica" ili "mikro-ljuspica", pri čemu varira sastav, veličina i oblik plastike u zavisnosti od proizvoda (Cole i sar., 2011; Auta i sar., 2017). Sa druge strane, dosadašnja istraživanja su pokazala da se veličina čestica polietilena izolovane iz kozmetičkih sredstava kreće u rasponu od 60 do 800 μm . Takođe, procenjeno je da oko 10% primarne mikroplastike godišnje dospeva u otpadne tokove širom sveta (Cole i sar., 2011). Pored upotrebe u svojstvu abrazivnih komponenti u kozmetičkim sredstvima, primarna mikroplastika se takođe koristi u tehnologiji peskiranja. Ovaj proces uključuje raspadanje akrilnih, melaminskih ili poliestarskih mikroplastičnih čestica na mašinama, motorima i trupu čamaca za uklanjanje korozije i boje (Cole i sar., 2011).

Pod *sekundarnom mikroplastikom* podrazumevaju se sitni plastični fragmenti nastali raspadanjem većih plastičnih ostataka, kako u vodi tako i na kopnu. Vremenom kombinacija fizičkih, bioloških i hemijskih procesa može smanjiti strukturni integritet plastičnih ostataka, što dovodi do fragmentacije. Kombinacija nekoliko faktora sredine (sunčeva svetlost, temperatura i dr.) kao i same karakteristike polimera (veličina, gustina) značajno utiču na razgradnju ostataka makroplastike (Rocha-Santos i Duarte, 2015; Gulliver, 2017; Kyoung Song i sar., 2017). Jedan od faktora sredine jeste izlaganje sunčevoj svetlosti. Tokom dužeg perioda, izlaganje sunčevoj svetlosti može dovesti do fotodegradacije plastike. Ultraljubičasto (UV) zračenje izaziva oksidaciju polimernog matriksa, što dovodi do raskidanja veza unutar njega. Takva degradacija može dovesti do oslobađanja aditiva, koji poboljšavaju izdržljivost i otpornost na koroziju, iz plastičnih masa u vodene medijume. Razlaganje mikroplastike fragmentacijom na manje veličine je najefikasnije na plažama zbog visokog UV zračenja, fizičke abrazije talasima, raspoloživosti kiseonika i turbulencije vode (Cole i sar. 2011; Auta i sar., 2017). Kako se razgradnja velikih plastičnih predmeta povećava, prisustvo mikroplastike u vodenom

okruženju raste, što dodatno povećava potencijalni uticaj na ekosistem. Smatra se da je takvo raspadanje plastike najveći izvor mikroplastike u morskim ekosistemima (*O'Brine i Thompson 2010; Nerland i sar., 2014*). Usled smanjenja dimenzija plastičnih čestica, raznovrsnost vrsta organizama koja može da se hrani istim se povećava. Oba tipa mikroplastike (primarna i sekundarna) su prisutna u vodenim ekosistemima u visokim koncentracijama. Procenjeno je da se oko 245 t mikroplastike proizvodi svake godine koja, antropogenim putem, dospevanja u vodene ekosisteme kao i žive organizme, putem lanca ishrane (*Auta i sar., 2017*).

2.1.2 Izvori mikroplastike u životnoj sredini

Plastični otpad koji dospeva do vodenih ekosistema potiče iz različitih izvora, od kojih većina potiče od antropogenih aktivnosti. Dejstvo različitih fizičkih, hemijskih i bioloških procesa na obali reka, jezera i mora, neadekvatna infrastruktura za upravljanje otpadom i otpadnim vodama, aditivi u proizvodima i nekontrolisana oslobađanja industrijskog i komercijalnog otpada smatraju se glavnim izvorima zagađenja plastike u vodenoj sredini. Ovi različiti izvori mogu generisati različite vrste plastike u okruženju, od plastičnih kesa i boca do čestica mikroplastike. Na distribuciju mikroplastike u vodenim ekosistemima utiče priroda i lokacija izvora, kao i naknadni složeni fizički, hemijski i biološki procesi (*Bowner i Kershaw, 2010; GESAMP, 2015*).

Ispitivanje i detekcija izvora mikroplastike u životnoj sredini je važna kako bi se procenila količina plastike i mikroplastike koje dospevaju u vodene ekosisteme, kako bi se ukazalo na regionalna i/ili lokalna mesta nastanka mikroplastike i odredile potencijalne mera sanacije (*GESAMP, 2015*). Jedan od ključnih izvora primarne mikroplastike koja dospeva u vodene ekosisteme su čestice polietilena, polipropilena i polistirena koje su prisutne u kozmetičkim proizvodima (slika 2). Najčešće korišćena mikroplastična komponenta u kozmetičkoj industriji je polietilen (PE), oko 93% pri čemu se procenjuje da globalna godišnja proizvodnja doseže i do 360 miliona tona (*Plastics Europe, 2019*). Samim tim, jedna upotreba sredstva za čišćenje lica oslobađa od 4600 do 94500 čestica mikroplastike u kanalizacionu mrežu (*Napper i sar., 2015*). Ukoliko se čestice mikroplastike ne uklone primenom procesa za prečišćavanje otpadnih voda može doći do njihovog nekontrolisanog dospevanja u vodene tokove (*Rillig, 2012; Auta i sar., 2017; Gulliver, 2017*).

Pored kozmetičkih proizvoda, značajan izvor mikroplastike u životnoj sredini predstavlja industrija za proizvodnju plastike u vidu plastičnih smola, granula ili sirovina. Industrijski proizvedena, plastika, se obično dobija u vidu granula ili u praškastoj formi sa relativno jednakim dimenzijama. Na postrojenjima za proizvodnju i preradu plastike može doći do gubitka granula tokom pretovara otpada pri čemu se dalje može lako transportovati u životnu sredinu. Dodatno, prilikom procesa ispiranja na postrojenjima za proizvodnju plastike moguće je direktno ispuštanje mikroplastike u vodu ili indirektno ispuštanjem iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Granule ili plastični ostaci koji se čuvaju u otvorenim prostorijama, izloženi su vetru i kiši usled čega se mogu rasuti na okolno tlo i vodene površine ili sa nepropusnih površina u kanalizaciju ispiranjem.

Izvori sekundarne mikroplastike najčešće vode poreklo od sintetičkih vlakana nakon pranja rublja ili mikroplastične čestice nastale uticajem različitih faktora sredine na razgradnju krupnijih plastičnih predmeta. Vrste sekundarne mikroplastike koja se javlja u vidu vlakna od pranja rublja najčešće su poliester, akril i poliamid pri čemu se njihova količina u vodenom matriksu kreće oko 100 vlakana po litri efluenta (*Eerkes-Medrano i sar., 2015*).



*Slika 2. Mikroplastika u različitim kozmetičkim proizvodima
(Anderson i sar., 2016a)*

Pored polimerne industrije i kozmetičkih proizvoda, trošenje guma trenjem na putevima se smatra važnim izvorom emisije mikroplastike u drumskom saobraćaju. Gume su napravljene od polimernog materijala, koji spadaju u grupu elastomera. Najvažniji elastomeri, koji se koriste za proizvodnju do 70% guma, su stiren-butadien kaučuk i butadien kaučuk. Faktori koji utiču na trošenje guma, a samim tim i koncentraciju mikroplastike koja dospeva u životnu sredinu su udaljenost puteva od vodenih medijuma i zemljišta, obim saobraćaja kao i fizičko-hemijske

karakteristike zemljišta. Tako se u okeanima mogu naći veliki komadi gume koji pod daljim uticajem različitih fizičkih, hemijskih i bioloških faktora bivaju razgrađeni na mikroplastične čestice (*Cooper i Corcoran, 2010*).

Studije koje se bave ispitivanjima prisustva mikroplastike u proizvodima namenjenim za svakodnevnu ljudsku upotrebu su sve češća. Takođe, prisustvo mikroplastike je zabeleženo u drugim proizvodima koji se koriste u svakodnevnom životu kao što su so i pivo (*Liebezeit i Liebezeit, 2014; Yang i sar., 2015*). Poznato je da je ambalaža koja se koristi za pakovanje namirnica najčešće plastična i predstavlja potencijalni izvor mikroplastike za ljude. Studije koje su se bavile kvantifikacijom mikroplastike u flaširanoj vodi ukazale su na prisustvo znatne količine mikroplastike pa čak i u staklenim ili tetrapak flašama u opsegu od desetina pa do nekoliko hiljada čestica mikroplastike po litri vode (*Mason i sar., 2018; Schymanski i sar., 2018; Oßmann i sar., 2018*). Najčešće detektovane vrste mikroplastike su PE, PP, PET, polisulfon (eng. *Polysulfone* - PES), kao i PVC, poliakrilamid (eng. *Polyacrylamide*-PAM), poli(butilakrilat) (eng. *Poly(butyl acrylate)*-PBA), polifenilen tereftalamid (eng. *Poly(p-phenylene terephthalamide)*-PPTA), politrimetilen tereftalat (eng. *Polytrimethylene terephthalate*-PTT), PMMA ili PA (*Mason i sar., 2018; Schymanski i sar., 2018; Oßmann i sar., 2018; Pivokonsky i sar., 2018; Mintenig i sar., 2019b*).

2.1.3 Sudbina i ponašanje mikroplastike u vodenim ekosistemima

Mikroplastika može vezati i transportovati perzistentne organske zagađujuće materije (POPs), teške metale i invazivne ili patogene mikroorganizme u vodenom medijumu. Karakteriše ih velika površina pri čemu se POPs hidrofobne prirode, kao što su PCB, dihlor-difenil-trihloroetan, policiklični aromatični ugljovodonici mogu adsorbovati na površinu mikroplastike (*Hazimah i sar., 2014; Vymetal, 2016; Gulliver, 2017*). Studije i eksperimenti su pokazali da mikročestice polietilena (granule i fragmenti), apsorbuju više organskih polutanata, kao što su PCB, aromatični ugljovodonici, naftni ugljovodonici, pesticidi, difenilestri, alkifenoli i bisfenoli, od drugih plastičnih materijala kao što su PP i PVC (*Andrady, 2011; Gulliver, 2017*).

Iako je plastika hidrofobni molekul, površina plastike može oksidirati, čak i pored organskih polutanata, potencijalno vezati i transportovati metale, u zavisnosti od funkcije polimera i kompatibilnosti

metala. Duž obale u Velikoj Britaniji, utvrđene su povišene koncentracije gvožđa, aluminijuma, mangana, olova, bakra, cinka i srebra vezane na pronađenim granulama polietilena. Toksični monomeri i plastični aditivi kao što su bisfenol A i ftalati iz mikroplastike mogu takođe dospeti u životnu sredinu i uticati na organizme. Oslobođeni, odnosno desorbovani monomeri mikroplastičnih materija (polutanti sa dodatkom aditiva i polutanti sa sorbovanim polutantima, npr. POPs) mogu biti visoko kancerogeni, uzrokujući velike zdravstvene probleme kod ljudi, beskičmenjaka i glodara, pri čemu ove kontaminirane plastične čestice mogu poslužiti kao izvor toksina u organizmima koji ih unose (*Gulliver, 2017*).

2.1.3.1 Uticaj mikroplastike na životnu sredinu

Kvantitativne procene globalne zastupljenosti i značaj plastike prisutne u okeanima su i dalje malobrojne i često kontroverzne. U poslednjih 5 godina sprovedeno je nekoliko globalnih istraživanja kako bi se procenilo zagađenje plutajućom makro i mikroplastikom. Podatke iz različitih studija često je teško upoređivati zbog nedostatka standardizovanih metodologija uzorkovanja, normalizacije jedinica i izražavanja podataka, kao i definicije, veličine i karakterizacije opisanih mikroplastika (*Avio i sar., 2017*).

Potencijalni ekološki rizici kao i rizici po ljudsko zdravlje od mikroplastike su relativno nove oblasti istraživanja. Procena rizika od prisustva mikroplastike u vodenoj sredini je i dalje u fazi karakterizacije zbog ograničenih informacija o nivoima izloženosti i utvrđenim nivoima efekata. Razmatranje opasnosti od plastike u životnoj sredini razlikuje se u zavisnosti od veličine plastičnog otpada, ali i od veličine organizma. Rizik se može odnositi na verovatnoću štetnih efekata koje je u određenim okolnostima prouzrokovao agens u organizmu, populaciji ili ekološkom sistemu ili na očekivanu učestalost nastanka štetnog dejstva koji proizilazi iz takve izloženosti. Mikroplastika može imati fizičke ili hemijske efekte na žive organizme koji se javljaju kao posledica nekoliko potencijalnih faktora. U slučaju fizičkih efekata to su veličina i oblik čestica, dok su za hemijske efekte važni njihova velika površina i reaktivnost, kao i unutrašnja toksičnost polimera i sposobnost apsorpcije polutanata (*GESAMP, 2015*).

Poznato je da plastični materijali dospevaju u vodene medijume sa kopnenih urbanih područja kroz sisteme za navodnjavanje, kao i antropogene aktivnosti duž obale. Plastični otpad se lako transportuje morskim plimama i strujama preko okeana, pre nego što se akumulira u

obalnim područjima što je uslovljeno kretanjem vode (*Hazimah i sar., 2014*). Kao što je već napomenuto, plastične čestice koje dospevaju u površinsku vodu nisu lako biorazgradive. Stopa degradacije sintetičkih polimera je izuzetno niska, u zavisnosti od vrste plastike i uslova okoline, što dovodi do akumulacije mikroplastike u vodenom okruženju. Rizik od mikroplastike prvenstveno je uzrokovan kombinacijom perzistentnosti ovih materijala i njihove potencijalne akumulacije u lancu ishrane (*Roex i sar., 2011*).

Sa povećanjem količine mikroplastike u vodi, dolazi i do povećanja njene bioraspoloživosti vodenim organizama. Boja, gustina, oblik, veličina, aditivi, agregacija i zastupljenost ovih sitnih plastičnih čestica utiču na njihovu potencijalnu bioraspoloživost. Interakcije mikroplastike sa morskom biotom ključne su za razumevanje kretanja, uticaja i sudbine mikroplastike u životnoj sredini (*Auta i sar., 2017*). Faktori koji mogu da utiču na dostupnost mikroplastike u okolinu su gustina, boja i veličina mikroplastike.

Varijacija u gustini mikroplastike rezultuje različitim ponašanjem sintetičkih polimernih čestica u životnoj sredini (da li će plutati na površini vode ili se istaložiti na sedimentu). Dodatno, ovo ponašanje zavisi od agregacije/disagregacije i aglomeracije/dezaglomeracije mikroplastike, s obzirom da ove čestice imaju tendenciju da intereaguju sa sredinom, npr. huminska/fulvinska kiseline (*Hidalgo-Ruz i sar., 2012*). Na primer, polipropilen i polietilen su tipične plastične mase niske gustine, za koje se očekuje da budu relativno plutajuće, dok se polivinilhlorid, polistiren, poliester i poliamid smatraju plastikom visoke gustine. Osim toga, sintetičke čestice (npr. plastične mase) mogu biti kontaminirane od strane medijuma što dovodi do promene gustine, a samim tim i do promene u ponašanju određenih polimernih čestica u vodenom matriksu (*Anderson i sar., 2016b*). Mikroplastika koja pluta po površini vode može dospeti na kopno, što je čini pristupačnijom mnogim organizmima koji je mogu konzumirati. Organizmi koje žive u rezervoarima vode mogu zameniti plutajuću mikroplastiku sa hranom (*Gulliver 2017*).

Manje dimenzije mikroplastičnih čestica čine ih dostupnim širokom spektru vodenih organizama pri čemu predstavljaju potencijalnu opasnost za biotu. Ključni faktor koji doprinosi dostupnosti mikroplastike pored malih dimenzija je i njihova boja. Usvajanje mikroplastike je zajedničko za širok spektar morskih organizama na različitim trofičnim nivoima. Boja i dimenzije mikroplastike mogu uticati na verovatnoću usvajanja usled sličnosti sa plenom. Na primer, pojedini organizmi, kao što

su neke ribe i njihove larve, su vizualni predatori i često mogu zameniti hranu sa mikroplastikom, usled širokog spektra boja (Auta i sar., 2017).

U brojnim istraživanjima najčešće pronađene boje mikroplastike su bela i boje slične njoj kao što su žuta ili krem boja. Pomoću boja se može olakšati izdvajanje mikroplastike kada se ona nalazi među velikim količinama drugih ostataka. Boje se često koriste za preliminarnu identifikaciju hemijskog sastava najčešćih granulata. Čiste i prozirne plastične granule se prepisuju polipropilenu (PP) i belim plastičnim granulama polietilena (PE), ali za konačnu identifikaciju su potrebne dodatne analize. Boja se takođe koristi kao indeks fotodegradacije mikroplastike usled vremena izloženosti na površini mora kao i stepen taloženja (Hidalgo-Ruz i sar., 2012).

Dospevanje mikroplastike u organizam može izazvati štetne efekte mehaničke prirode kao što je ometanje pokretljivosti i sprečavanje funkcije digestivnog trakta, ili hemijske poput upale, hepatičnog stresa, smanjenog rasta i drugo (Cole i sar., 2014).

2.1.3.2 Uticaj mikroplastike na živi svet

Mehanički efekat mikroplastike na žive organizme može biti povezan sa uplitanjem, opstrukcijom organa za hranjenje, smanjenjem aktivnosti hranjenja/brzine/kapaciteta ili apsorpcije mikroplastike na površini organizma, kao što su alge i zooplankton (Cole i sar., 2014). Direktni štetni efekti mogu se javiti nakon ingestije mikroplastike i translokacije štetnih organskih materija sa čestica u tkiva, ćelije i telesne tečnosti (Vymetal, 2016). Plastika može ometati funkciju digestivnog sistema životinja koje je zamene za prirodni plen (meduze, ikru) i dovesti do njihovog uginuća. Mikroplastika lako ulazi u vodene organizme kroz usta ili škrge. Pored direktnog negativnog efekta čestica mikroplastike njihova tendencija da adsorbujе polutante iz životne sredine je jedna od njenih značajnih negativnih karakteristika (Endo i sar., 2005; Hirai i sar., 2011; Rochman i sar., 2013). Štetne materije se desorbujе sa mikroplastike, akumuliraju i prolaze kroz lanac ishrane, a na kraju dolaze do čoveka. Mikroplastika takođe može poslužiti kao utočište različitim mikrobnim zajednicama ili kao vektor u prenosu stranih (potencijalno patogenih) mikrobnih vrsta (Rios i sar., 2007; Nerland i sar., 2014). Bentonske zajednice uglavnom su pogođene mikroplastikom veće gustine ($\geq 0,941 \text{ g/cm}^3$) koja se taloži na dnu reke, mora ili okeana, a mikroplastika niske gustine ($0,910\text{-}0,940 \text{ g/cm}^3$) akumulira se u okeanskim vrtlozima i ugrožava pelagičke beskičmenjake koji se tamo nalaze. Vlaknasti i izduženi oblici mikroplastike toksičniji su od sfernih oblika, a upravo se

oni najčešće nakupljaju u bentoskim organizmima. Školjke predstavljaju grupu morskih organizama koje su zbog načina ishrane veoma dobar pokazatelj opterećenosti vode mikroplastikom. Za jedan sat profiltriraju oko dve litre morske vode. Uzgajane školjke sadrže veću količinu mikroplastike nego divlje jedinke na istom području zbog plastičnih užadi na kojima se uzgajaju (*Nerland i sar., 2014*).

Procenjena godišnja količina mikroplastike koju čovek unosi u organizam konzumirajući školjke iznosi do 11000 čestica, a efekat na ljudsko zdravlje još nije u potpunosti poznat. Dokumentovano je prisustvo plastike u 44% ili više vrsta morskih ptica, gde je kod pojedinih pronađena mikroplastika u njihovom potomstvu (*Auta i sar., 2017*). Riba može sadržati visoku koncentraciju mikroplastike, ali ona se uglavnom akumulira u želudcu i crevima, a s obzirom da se pre konzumacije ti delovi uklanjaju, čovek ih ne unosi u organizam. Životinje koje žive u sedimentu mora su izuzetno osetljive na mikrobiološku kontaminaciju, pri čemu se u njoj mogu detektovati i do 100x veće koncentracije toksičnih jedinjenja (*Nerland i sar., 2014*).

Sprovedeno je istraživanje na morskim crvima (*Arenicola marina*), koji žive u pesku ili mulju i razgrađuju morski sediment. Bili su izloženi pesku sa 5% mikroplastike zagađene nonilfenolom, fenantrenom i triklosanom. Ova jedinjenja se mogu naći u plastici i kozmetičkim proizvodima, a imaju sposobnost akumulacije u tkivima. Prenešeni su preko mikroplastike u tkiva morskih crva. Nonilfenol je smanjio sposobnost uklanjanja patogenih bakterija u organizmu morskih crva za čak 60%, dok je triklosan smanjio sposobnost varenja sedimenta za 55%, što je uzrokovalo povećan mortalitet morskih crva. Navedena jedinjenja su samo mali deo štetnih supstanci koje se oslobađaju prilikom ingestije mikroplastike u živim organizmima (*Browne i sar., 2013*).

2.1.4 Ponašanje i transport mikroplastike na postrojenjima za tretman voda

2.1.4.1 Ponašanje i transport mikroplastike na postrojenju za tretman otpadnih voda

Najčešće je vršeno ispitivanje prisustva mikroplastike u efluentu postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda (PPOV) kao potencijalnom izvoru mikroplastike u životnu sredinu. Istraživanja su ukazala da značajna količina mikroplastike dospeva na postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, međutim, razlika se javlja u metodologiji izolovanja i kvantifikaciji

mikroplastike (*Dris i sar., 2015; Leslie i sar., 2017; Mason i sar., 2018; Simon i sar., 2018; Wolff i sar., 2019*). Prisustvo mikroplastike takođe je ispitivano nakon pojedinih procesa prečišćavanja vode (*Dubaish i Liebezeit, 2013; Michielssen i sar., 2016; Murphy i sar., 2016; Carr i sar., 2016; Talvitie i sar., 2017; Ziajahromi i sar., 2017*). U tabeli 1 dat je literaturni pregled dobijenih rezultata prisustva mikroplastike u influentu i efluentu različitih postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda.

Na osnovu rezultata dobijenih za ispitivanje procenta zadržavanja mikroplastike na postrojenjima za tretman otpadnih voda dobijen je visok procenat uklanjanja mikroplastike (oko 99%). Međutim, veličina detektovane mikroplastike u otpadnim vodama značajno varira, od 10 do 250 μm (*Murphy i sar., 2016; Carr i sar., 2016; Lares i sar., 2018; Simon i sar., 2018*). Sa druge strane, *Leslie i sar. (2017)* dobili su nešto niži procenat uklanjanja mikroplastike iz otpadnih voda veličine $>10 \mu\text{m}$ (72%). Izmerena koncentracija mikroplastike u influentu kretala se između 1 i 10044 čestica mikroplastike u litri vode, dok je u efluentu bila znatno niža, u opsegu od 0 do 447 čestica mikroplastike u litri vode. Razlike u dobijenim rezultatima mogu biti posledica različito primenjenih tretmana na postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda, različitog načina uzorkovanja pa i same metodologije izolovanja i kvantifikacije mikroplastike (*Sun i sar., 2019*).

Pored različitog stepena zadržavanja mikroplastike, neslaganja se uočavaju i pri poređenju rezultata dobijenih za veličinu i vrstu mikroplastike izolovane iz vode sa postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda pri čemu nije vršeno ispitivanje prisustva mikroplastike manje od 10 μm u efluentu. Veliki udeo mikroplastike većih dimenzija se zadržava već tokom primarnog tretmana otpadnih voda (*Carr i sar., 2016; Lares i sar., 2018*). Međutim, sličan zaključak u radovima *Carr i sar. (2016)* i *Lares i sar. (2018)* može biti usled analize slične veličine uzoraka čestica mikroplastike $>100 \mu\text{m}$ i 250 μm , respektivno. Ispitivanje procenta zadržavanja mikroplastike veličine veće od 25 μm tokom primarnog, sekundarnog i tercijarnog tretmana otpadnih voda vršio je *Ziajahromi i sar. (2017)*. Na osnovu dobijenih rezultata 66% mikroplastike se zadržava između primarnog i sekundarnog tretmana (aeracija, sedimentacija) dok je još veći procenat uklanjanja, preko 90%, detektovano je između primarnog i završne faze tretmana otpadne vode primenom viših oksidacionih procesa. Završne faze tretmana otpadne vode obuhvatale su biološke tretmane, koagulaciju i flokulaciju, dezinfekciju, dehlorisanje, ultrafiltraciju, reversnu osmozu i dekarbonaciju (*Ziajahromi i sar., 2017; Novotna i sar., 2019*). U prilog ovome govori i *Talvitie i sar.*

(2017) koji su dobili da se preko 95% mikroplastike zadržava tokom primene tercijskih tretmana vode u membranskim bioreaktorima, disk filterima, brzih peščanih filtera i flotacije pod pritiskom. Slične rezultate, odnosno visok procenat uklanjanja mikroplastike primenom membranskog bioreaktora su dobili i *Lares i sar.* (2018) dok se u studiji *Leslie i sar.* (2017) ovaj tretman nije pokazao efikasnim. *Carr i sar.* (2016) su vršili ispitivanje efikasnosti primene gravitacionog filtera, koji se često koristi kao tercijski tretman na postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda, za uklanjanje mikroplastike. Na osnovu dobijenih rezultata *Carr i sar.* (2016) su zaključili da primena gravitacionog filtera može biti jedan od mogućih efikasnih načina uklanjanja mikroplastike iz vode. Razlika u dobijenim rezultatima može biti posledica različitih fizičko-hemijskih karakteristika mikroplastike prisutne u ispitivanim otpadnim vodama. Međutim, ovako visok procenat uklanjanja mikroplastike primenjenim tretmanima membranskim bioreaktorima, disk filterima, peščanim filterima i flotacijom ukazuje na njihovu moguću primenu u cilju uklanjanja mikroplastike iz otpadnih voda (*Novotna i sar., 2019*). Generalno, na osnovu pregledane literature visok procenat mikroplastike (98-99,9%) se uklanja iz vode na postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda (*Murphy i sar., 2016; Carr i sar., 2016; Lares i sar., 2018; Simon i sar., 2018*).

Uprkos visokom procentu uklanjanja mikroplastike postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda mogu predstavljati potencijalne izvore mikroplastike u životnoj sredini usled velike količine efluenta koji se ispušta u recipijente (*Murphy i sar., 2016; Leslie i sar., 2017; Talvitie i sar., 2017; Ziajahromi i sar., 2017; Mason i sar., 2018*). Takođe, upotrebom mulja sa postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda u poljoprivredi, mikroplastika može dospeti u životnu sredinu što nam ukazuje na neophodnost adekvatnog tretiranja otpada sa postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda koji sadrži mikroplastiku (*Zubris i Richards, 2005; Leslie i sar., 2017; Talvitie i sar., 2017*).

Na osnovu strukturnog ispitivanja mikroplastike izolovane iz otpadnih voda detektovano je preko 30 različitih vrsta polimera u influentu i efluentu postrojenja za tretman otpadnih voda. Najčešće detektovani polimeri u uzorcima otpadnih voda su PES, 28-89%, PE (4-51%), PET (4-35%) i PA (3-30%) kao posledica njihove široke upotrebe u proizvodnji sintetičkih tekstilnih materijala (PES, PET i PA) kao i u kozmetičkim sredstvima, pakovanjima za hranu i flašama (PE i PET) (*Shah i sar., 2008; Fok i Cheung 2015; Ziajahromi i sar., 2017; Mintenig i sar., 2017; Lares i sar., 2018; Sun i sar., 2019*).

Tabela 1. Zastupljenost, distribucija veličine i procenat uklanjanja mikroplastike na postrojenju za tretman otpadnih voda (*modifikovana Sun i sar., 2019*)

Primenjeni tretman	Broj PPOV	Metoda uzorkovanja	Metoda kvantifikacije	Poroznost mreže za uzorkovanje	Zastupljenost mikroplastike u influentu (MP-s/l)	Zastupljenost mikroplastike u efluentu (MP-s/l)	Efikasnost uklanjanja (%)	Literatura
Primarni	1	Pumpa	Vizuelno/FTIR	25 µm	NM	1,5	NM	<i>Ziajahromi i sar., (2017)</i>
Primarni i sekundarni	1	Posuda za uzimanje uzorka vode/pumpa	Vizuelno/FTIR	300 µm	15,1	0,00825	99,9	<i>Magnusson i Noren (2014)</i>
Primarni i sekundarni (biofilteri)	1	Automatski uzorkivač	Vizuelno	100 µm	293	35	88,1	<i>Driss i sar., (2015)</i>
Primarni i sekundarni	12	Pumpa	Vizuelno	125 µm	NM	0,004-0,195	NM	<i>Mason i sar., (2018)</i>
Primarni i sekundarni	1	Pumpa	Vizuelno/FTIR	100 µm	1	8,8 10-4	99,9	<i>Carr i sar., (2016)</i>
Primarni i sekundarni	1	Posuda za uzimanje uzorka vode	Vizuelno	65 µm	15,7	0,25	98,4	<i>Murphy i sar., (2016)</i>
Primarni i sekundarni	7	Posuda za uzimanje uzorka vode	Vizuelno	0,7 µm	68-910	55-81	11-94	<i>Leslie i sar., (2017)</i>
Primarni i sekundarni	1	Posuda za uzimanje uzorka vode	Vizuelno/FTIR	125 µm	NM	0,023	NM	<i>Dyachenko i sar., (2017)</i>
Primarni i sekundarni	8	Pumpa	FTIR	10 µm	NM	0,08-7,52	NM	<i>Mintenis i sar., (2017)</i>

NM-nije mereno

PPOV – postrojenje za tretman otpadnih voda

Nastavak tabele 1.

Primenjeni tretman	Broj PPOV	Metoda uzorkovanja	Metoda kvantifikacije	Poroznost mreže za uzorkovanje	Zastupljenost mikrolastike u influentu (MPs/l)	Zastupljenost mikrolastike u efluentu (MPs/l)	Efikasnost uklanjanja (%)	Literatura
Primarni i sekundarni	1	Posuda za uzimanje uzorka vode	Vizuelno	20 µm	133	5,9	95,6	<i>Michielssen i sar., (2016)</i>
Primarni i sekundarni	9	Automatski uzorkivač, posuda za uzimanje uzorka vode	FTIR	10 µm	2223-10044	29-447	NM	<i>Simon i sar., (2018)</i>
Primarni i sekundarni	1	Posuda za uzimanje uzorka vode	Vizuelno/FTIR/ Raman	250 µm	57,6	1	98,3	<i>Lares i sar., (2018)</i>
Primarni i sekundarni	1	Posuda za uzimanje uzorka vode	Vizuelno	40 µm	NM	80,4	NM	<i>Dubaish i Liebezett (2013)</i>
Primarni/ membranski bioreaktor	1	Posuda za uzimanje uzorka vode	Vizuelno	0,7 µm	68	51	72	<i>Leslie i sar., (2017)</i>
Primarni/ anaerobni membranski bioreaktor	1	Posuda za uzimanje uzorka vode	Vizuelno	20 µm	91	0,5	99,4	<i>Michielssen i sar., (2016)</i>
Primarni/ membranski bioreaktor	1	Posuda za uzimanje uzorka vode	Vizuelno/FTIR/ Raman	250 µm	57,6	0,4	99,3	<i>Lares i sar., (2018)</i>

NM-nije mereno

PPOV – postrojenje za tretman otpadnih voda

Nastavak tabele 1.

Primenjeni tretman	Broj PPOV	Metoda uzorkovanja	Metoda kvantifikacije	Poroznost mreže za uzorkovanje	Zastupljenost mikroplastike u influentu (MPs/l)	Zastupljenost mikroplastike u efluentu (MPs/l)	Efikasnost uklanjanja (%)	Literatura
Primarni, sekundarni i tercijarni (granulovani filter, filteri sa biomasom)	5	Pumpa	Vizuelno	125 µm	NM	0,009-0,127	NM	Mason i sar., (2018)
Primarni, sekundarni i tercijarni (filtracija)	3	Filtracija na površini vode	Vizuelno/FTIR	40 µm / 125 µm	NM	0-2,43*10-6	NM	Carr i sar., (2016)
Primarni i sekundarni	1	Posuda za uzimanje uzorka vode	Vizuelno	20 µm	133	5,9	95,6	Michielssen i sar., (2016)
Primarni, sekundarni i tercijarni (postfiltracija)	4	Pumpa	FTIR	10 µm	NM	0,01-0,38	NM	Dubaish i Liebezit (2013)
Primarni, sekundarni i tercijarni (reverzna osmoza)	2	Pumpa	Vizuelno/FTIR	25 µm	NM	0,21-0,28	NM	Ziajehromi i sar., (2017)
Primarni, sekundarni i tercijarni (granulovani filteri)	1	Posuda za uzimanje uzorka vode	Vizuelno	20 µm	91	2,6	97,2	Michielssen i sar., (2016)

NM-nije mereno

PPOV – postrojenje za tretman otpadnih voda

Nastavak tabele 1.

Primenjeni tretman	Broj PPOV	Metoda uzorkovanja	Metoda kvantifikacije	Poroznost mreže za uzorkovanje	Zastupljenost mikroplastike u influentu (MPs/l)	Zastupljenost mikroplastike u efluentu (MPs/l)	Efikasnost uklanjanja (%)	Literatura
Primarni, sekundarni i tercijarni (filteri sa biomasom)	1	Pumpa	Vizuelno	20 µm	610	13,5	97,8	<i>Talvitie i sar. (2017)</i>
Primarni, sekundarni i tercijarni (filteri sa biomasom, disk filteri, membranski bioreaktori, flotacija pod pritiskom, brzi pečćani filteri)	6	Pumpa	Vizuelno/FTIR	20 µm	NM	0,02-0,3	1,26	
Primarni, sekundarni i tercijarni (brzi pečćani filteri)	1	Automatski uzorkivač, posuda za uzimanje uzorka vode	FTIR	10 µm	8149	19	NM	<i>Simon i sar. (2018)</i>
Primarni, sekundarni i tercijarni (postfiltracija)	4	Pumpa	FTIR	10 µm	NM	0,01-0,38	NM	<i>Dubaish i Liebezit (2013)</i>
Primarni, sekundarni i tercijarni (reverzna osmoza)	2	Pumpa	Vizuelno/FTIR	25 µm	NM	0,21-0,28	NM	<i>Ziajehromi i sar. (2017)</i>
Primarni, sekundarni i tercijarni (granulovani filteri)	1	Posuda za uzimanje uzorka vode	Vizuelno	20 µm	91	2,6	97,2	<i>Michielssen i sar. (2016)</i>

NM-nije mereno

PPOV – postrojenje za tretman otpadnih voda

Polimeri kao što su akril, PP, PS, poliuretan (PU), polivinil akrilat (PVAL) i polilaktonska kiselina (PLA) su takođe detektovani u otpadnim vodama pri čemu se njihov udeo kretao od 5-27%. Udeo preostalih vrsta polimera bio je manji od 5% što ukazuje da se prioritet analize u budućim istraživanjima može dati češće detektovanim vrstama mikroplastike (*Sun i sar., 2019*). Pored vrste mikroplastike, oblik je još jedan od indikatora koji se koristi za klasifikaciju. Oblik mikroplastike može da utiče na njihov procenat uklanjanja na postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda kao i na mogućnost formiranja interakcija sa drugim konstituentima u otpadnim vodama (*McCormick i sar., 2014; Wang i sar., 2018b; Sun i sar., 2019*). Sferni oblici mikroplastike u otpadnim vodama čine 28,8% pri čemu mogu da vode poreklo iz sredstava za ličnu higijenu kao što su pilinzi za lice i telo ili paste za zube (*Browne i sar., 2011; Napper i Thompson 2016; Carr i sar., 2016; Pirc i sar., 2016*). Mikroplastične čestice u obliku filma se takođe mogu naći u otpadnim vodama (10%) pri čemu se pretpostavlja da vode poreklo od plastičnih pakovanja za namirnice i kesa (*Sun i sar., 2019*).

Dobijeni rezultati o mikroplastici prisutnoj na postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda ukazuju na to da velikim delom mikroplastika vodi poreklo iz domaćinstava, odnosno od sredstava koje ljudi svakodnevno koriste. Najveći udeo mikroplastike u otpadnim vodama se javlja u obliku niti i vlakana (52,7%), što se može objasniti velikom količinom ostataka tkanine koja dospeva u otpadne vode preko ispusta vode iz mašine za pranje veša (*Browne i sar., 2011; Napper i Thompson, 2016; Pirc i sar., 2016*), kao i putem otpadnih voda iz tekstilne industrije. Pored vlakana, oblici mikroplastike koji se najčešće javljaju u studijama su sferne čestice, fragmenti, pelete, granule, folije i stiropor (*Zhao i sar., 2014; Su i sar., 2016; Wang i sar., 2018b; Pivokonsky i sar., 2018; Di i sar., 2019; Luo i sar., 2019; Novotna i sar., 2019; Li i sar., 2019*). Međutim, bez obzira na nova saznanja, postrojenja za tretman otpadnih voda kao izvori mikroplastike u životnoj sredini nisu još u potpunosti ispitani. Novim informacijama o uticaju ispuštanja vode sa postrojenja za tretman otpadnih voda na udeo mikroplastike u životnoj sredini, povećala bi se mogućnost prevencije zagađenja životne sredine zbog čega je neophodno nastaviti istraživanja u ovom smeru.

2.1.4.2 Ponašanje i transport mikroplastike na postrojenjima za tretman vode za piće

Iako je efikasnost uklanjanja mikroplastike tokom procesa prečišćavanja voda u nekim slučajevima i do 99% (*Magnusson i Norén, 2014; Carr i sar., 2016*), značajna količina mikroplastike se i dalje ispušta

u životnu sredinu što dovodi do kontaminacije vodenih ekosistema. Postoje brojna istraživanja koja ukazuju na štetni efekat mikroplastike na živi svet (*Manabe i sar.*, 2011; *Lu i sar.*, 2016; *Chae i An* 2017), ali je veoma mali broj dostupnih informacija na temu efikasnosti uklanjanja mikroplastike na postrojenjima za prečišćavanje vode za piće (*Hidalgo-Ruz i sar.*, 2012; *Rocha-Santos i Duarte*, 2015; *Li i sar.*, 2018a; *Silva i sar.*, 2018). Takođe, visoke koncentracije mikroplastike u vodama mogu imati negativan uticaj na efikasnost procesa prečišćavanja vode za piće. Jedan od ovih procesa je filtracija gde može doći do zapušavanja filtracionih jedinica i smanjenja efikasnosti procesa (*Guo i sar.*, 2012; *Chesters i sar.*, 2013). Primena različitih procesa prečišćavanja takođe može dovesti do sitnjenja ili razgradnje mikroplastike što za posledicu ima dobijanje nanoplastike, a samim tim i problema u daljoj kvantifikaciji.

Trenutno ne postoji zakonska regulativa koja reguliše koncentraciju mikroplastike u vodi kao ni razvijena tehnologija za njihovo uklanjanje. Međutim, usled svakodnevne težnje ka dobijanju kvalitetnije vode za piće, prisustvo mikroplastike u slatkovodnim sistemima dovodi do potrebe uvođenja posebnih barijera na postrojenjima za pripremu vode za piće. Postoje dva moguća načina praćenja efikasnosti zadržavanja mikroplastike na postrojenjima za pripremu vode za piće (PPVP): merenjem količine mikroplastike na ulazu u postrojenje i izlazu iz njega i ispitivanjem efikasnosti uklanjanja mikroplastike različitim tretmanima u laboratorijski kontrolisanim uslovima (*Novotna i sar.*, 2019).

Prisustvo mikroplastike u sirovoj vodi koja se koristi na postrojenjima za pripremu vode za piće (tabela 2) ispitivali su do sada *Pivokonsky i sar.* (2018) i *Mintenig i sar.* (2019). *Pivokonsky i sar.* (2018) su utvrdili prisustvo mikroplastike veličine $> 1 \mu\text{m}$ kako u vodi na ulazu u postrojenje tako i u vodi nakon tretmana vode za piće (tabela 2). Određivanjem mikroplastike pre i nakon tretmana voda *Pivokonsky i sar.* (2018) su zaključili da efikasnost uklanjanja mikroplastike raste od 25-83% sa porastom broja primenjenih separacionih tretmana (koagulacija i flokulacija, peščana filtracija, flotacija, adsorpcija na aktivnom uglju).

Drugo istraživanje o prisustvu mikroplastike na postrojenjima za pripremu vode za piće sprovedi su *Mintenig i sar.* (2019), a pregled rezultata dat je u tabeli 2. Ispitivanje je vršeno u različitim fazama tretmana. Prisustvo mikroplastike u sirovoj vodi detektovano je u dva bunara koja se koriste kao izvori sirove vode, a nije detektovana u daljim fazama obrade vode (*Mintenig i sar.*, 2019; *Novotna i sar.*, 2019).

Tabela 2. Zastupljenost, distribucija veličine i procenat uklanjanja mikroplastike na postrojenju za tretman vode za piće (Novotna i sar., 2019)

Vrsta vode	Tretman	Donji limit detekcije veličine mikroplastike (µm)	Zastupljenost mikroplastike (MPs/l)	Distribucija veličine mikroplastike (%)			Efikasnost uklanjanja (%)	Literatura
				<10 µm	10–100 µm	>100 µm		
Površinske vode, PPVP1	koagulacija i flokulacija, jednostepena peščana filtracija	1	1384–1575	86	13	1	70	
Površinske vode, PPVP2	koagulacija i flokulacija, sedimentacija, peščana filtracija i filtracija na granulovanom aktivnom uglju	1	1648–2040	92	8	0	81	Pivokonsky i sar. (2018)
Površinske vode, PPVP3	koagulacija i flokulacija, flotacija, peščana filtracija i filtracija na granulovanom aktivnom uglju	1	3123–4464	81	17	1	83	
Podzemna voda, PPVP1	-	20	<1	NM	100 (100%, 50–150 µm)		NM	
Podzemna voda, PPVP2	-	20	<1	NM	100 (100%, 50–150 µm)		NM	
Podzemna voda, PPVP3	-	20	0	NM	100 (100%, 50–150 µm)		NM	Mintenić i sar. (2019a)
Podzemna voda, PPVP4	-	20	0	NM	100 (100%, 50–150 µm)		NM	
Podzemna voda, PPVP5	-	20	0	NM	100 (100%, 50–150 µm)		NM	

NM-nije mereno

PPVP – postrojenje za tretman vode za piće

Sa druge strane, prema autorima *Mintenig i sar.* (2019), u slučaju druga dva postrojenja za pripremu vode za piće, mikroplastika nije detektovana u sirovoj vodi dok u tretiranoj jeste, što može biti posledica kontaminacije koja potiče od materijala od kojih su izrađeni delovi postrojenja. Laboratorijsko ispitivanje uklanjanja mikroplastike koagulacijom i flokulacijom, a potom i ultrafiltracijom vršili su *Ma i sar.* (2019a,b). Na osnovu istraživanja *Ma i sar.* (2019a,b) ustanovljeno je da na efikasnost uklanjanja mikroplastike iz vode procesima koagulacije i flokulacije utiče veličina čestice. Čestice <0,5 mm mogle su se efikasno ukloniti ovim procesima primenom visokih doza koagulantata (112 mg Fe/l, odnosno 405 mg Al/l). Međutim, pri upotrebi realnih doza koagulantata efikasnost uklanjanja nije bila visoka i iznosila je 8% (*Ma i sar.*, 2019b; *Novotna i sar.*, 2019). Pored tretmana koagulacije i flokulacije *Ma i sar.* (2019b) vršili su ispitivanje efikasnosti primene ultrafiltracije na membranama od poliviniliden fluorida poroznosti 30 nm.

Mikroplastika se uspešno uklanjala primenom proces ultrafiltracije s obzirom da poroznost membrane bila manja od veličine PE. S obzirom na dobijene rezultate *Ma i sar.* (2019a,b) može se zaključiti da primenom koagulacije i flokulacije praćene membranskom filtracijom moguće je zadržavanje mikroplastike tokom tretmana vode za piće. Pored različite primenjene doze koagulantata vršeno je ispitivanje uticaja različite jonske jačine vodenog matriksa, mutnoće i prisustva prirodnih organskih materija pri čemu nije uočena promena u efikasnosti vezivanja PE (*Ma i sar.*, 2019a,b). Pored zadržavanja mikroplastike primenom konvencionalnih tretmana na postrojenju pripreme vode za piće, treba uzeti u obzir mogućnost adsorpcije polutanata iz vode na mikroplastiku kao i humiske kiseline (*Li i sar.*, 2018a). *Li i sar.* (2018) ukazali su na mogućnost vezivanja huminske kiseline na polistiren što može pojačati sterne smetnje i elektrostatičko odbijanje, a samim tim i smanjiti efikasnost tretmana kao što je koagulacija i flokulacija (*Li i sar.*, 2018a). U prilog procenjivanju zastupljenosti i kategorizacije veličine mikroplastike veliki broj istraživanja ukazao je na razliku u obliku mikroplastike izolovane iz vode sa postrojenja za tretman vode za piće. Kao i u slučaju kategorizacije veličine, razvrstavanje mikroplastike prema obliku nije uniformisano. Ukupan udeo vlakana u odnosu na ukupnu količinu mikroplastike u vodenom matriksu značajno varira u zavisnosti od studije u opsegu od 7-99% što može biti posledica različitog izvora mikroplastike (*Pivokonsky i sar.*, 2018; *Di i sar.*, 2019).

2.1.5 Metode izolovanja mikroplastike iz vode

Zbog raznovrsnosti izvora mikroplastike širok je spektar različitih oblika, veličina i vrste mikroplastike u vodenom ekosistemu. Karakteristike mikroplastike su jedan od faktora koji utiču na njihovu distribuciju i uticaj na životnu sredinu. Tako, čestice mikroplastike velike gustine lakše tonu usled čega se veća koncentracija istih može naći u smeši sa česticama sedimenta za razliku od mikroplastike manje gustine. Tokom laboratorijske obrade uzoraka mogu se razlikovati četiri glavne metode izolovanja mikroplastike: razdvajanje na osnovu razlike u gustini, prosejavanje, filtriranje i vizuelno *sortiranje* (Rios i sar., 2010; Hidalgo-Ruz i sar., 2012).

Vizuelno sortiranje i razdvajanje. Za utvrđivanje količine i tipa mikroplastike, od trenutno korišćenih metoda najčešće se koristi vizuelna identifikacija, često u kombinaciji sa jednom ili više analitičkih tehnika. Vizuelna identifikacija se zasniva na morfološkim i fizičkim karakteristikama čestica, dok se hemijske karakteristike određuju naprednijim analitičkim tehnikama (Lusher i sar., 2017). Pažljivo vizuelno sortiranje mikroplastičnih ostataka je neophodno za odvajanje plastike od drugih materijala, kao što su organski ostaci (delovi školjki, životinja, suve alge ili morska trava itd.) kao i ostalih predmeta (premazi za metalne boje, katran, staklo i dr). Međutim, ukoliko su predmet istraživanja plastične čestice većih dimenzija, identifikacija se može izvršiti vizuelnim pregledom, dok se manje plastične čestice uglavnom moraju najpre sortirati nekom od prethodno navedenih tehnika, a zatim i pod mikroskopom. Prethodno izolovani plastični fragmenti se mogu ispirati u cilju uklanjanja drugih konstituenata životne sredine ultrazvučnim čišćenjem u tečnom medijumu ili dejonizovanom vodom (Hidalgo-Ruz i sar., 2012; Prata i sar., 2019). Kvalitet podataka dobijenih vizuelnim sortiranjem veoma zavisi od:

- analitičara koja sortira,
- kvaliteta i uvećanja mikroskopa,
- i matriksa uzorka (npr. plankton, sediment, voda).

Vizuelna identifikacija je brza, relativno jeftina i može se sprovesti bez potrebe za dodatnim tehničkim osobljem i potrošnim materijalom. Međutim, za precizno identifikovanje mikroplastike, posebno u manjim rasponima veličine, potrebno je vršiti neku od prethodno navedenih tehnika razdvajanja (Lusher i sar., 2017). Jedan od osnovnih nedostataka vizuelnog sortiranja jeste vizuelni limit, pri čemu se ispod određene veličine čestice ne mogu vizuelno odvojiti od drugog materijala ili biti sortirane.

Morfološke i fizičke karakteristike koje se koriste za opis vizuelnog sortiranja mikroplastike su: izvor, vrste, oblik, stepen degradacije i boja čestica. S obzirom da se stopa greške pri vizuelnom sortiranju kreće od 20% do 70% i povećava sa smanjenjem veličine čestica predložena donja granica za vizuelno sortiranje je 1 mm (Löder i sar., 2015). Kriterijumi za vizuelno identifikovanje mikroplastike uključuju:

- odsustvo ćelijske ili organske strukture kod plastičnih čestica ili vlakana,
- vlakna treba da budu podjednako gusta i imaju trodimenzionalno savijanje kako bi se isključilo biološko poreklo,
- čestice treba da budu jasne i homogene boje,
- providne ili beličaste čestice moraju se ispitati pod velikim mikroskopskim uvećanjem (Löder i sar., 2015; Prata i sar., 2019).

Uzorci se mogu ispitivati u originalnom obliku bez prethodnog sortiranja ili se može izvršiti jedna od tehnika sortiranja nakon čega se uzorak mora osušiti i držati na tamnom i temperaturno kontrolisanom mestu pre vizuelne karakterizacije (Lusher i sar., 2017).

Vrlo često se čestice malih veličina (manjih od 1 mm) i nepoznatog porekla mogu pogrešno okarakterisati kao mikroplastika. Kako bi se izbeglo pogrešno identifikovanje i procena mikroplastike neophodno je koristiti preciznije analitičke metode za kvantitaciju, kao što je Infracrvena spektrometrija (IR), Infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), Ramanova spektrometrija, skenirajući elektronski mikroskop (SEM) i IR mikroskop (Hidalgo-Ruz i sar., 2012). Upravo se zbog prethodno navedenog, pri analizi mikroplastike, mora posvetiti značajna pažnja pronalaženju najefikasnije metode izolovanja mikroplastike i pripreme uzoraka pre fizičko-hemijske analize.

Prosejavanje. Mikroplastika se takođe može odvojiti od uzoraka pomoću sita različitih poroznosti. Materijali koji se zadržavaju ili prolaze kroz sito se sakupljaju i sortiraju. Upotreba sita sa različitim veličinama pora omogućava razdvajanje i kategorizaciju mikroplastike na osnovu njene veličine (Hidalgo-Ruz i sar., 2012; Eerkes-Medrano i sar., 2015).

Filtriranje. Ova metoda se često koristi u kombinaciji sa separacijom na osnovu razlike u gustini. Plastične čestice dobijene razdvajanjem na osnovu gustine i odvojene od supernatanta, propuštaju se kroz filter papir željene poroznosti pomoću vakuum pumpe. Filter hartija je obično veličine pora od 0,45 μm do 1,6 μm , a u nekim slučajevima i 2 μm (Hidalgo-Ruz i sar., 2012; Crawford i Quinn 2017).

Razdvajanje na osnovu razlike u gustini. Specifična gustina plastičnih čestica može se značajno razlikovati u zavisnosti od vrste

polimera i procesa proizvodnje kojom nastaje. Vrednosti gustine za plastiku se kreću od 0,8 do 1,4 g/cm³. Tako se gustina polipropilena kreće između 0,85 i 0,94 g/cm³, polietilena od 0,92 do 0,97 g/cm³, a polistirena od <0,05 do 1,00 g/cm³. Ove vrednosti se odnose na čiste polimere, bez uzimanja u obzir uticaja različitih aditiva na gustinu, koji se mogu dodati tokom proizvodnje. Tipične gustine za pesak ili druge komponente sedimenta su 2,65 g/cm³. Samim tim ova razlika omogućava lakše odvajanje plastičnih čestica od težih komponenata sedimenta. Razdvajanje na osnovu razlike u gustini često se vrši mešanjem čvrstog uzorka sa zasićenim rastvorom, najčešće NaCl i određenim vremenom mućkanja. Nakon mešanja, sediment se relativno brzo istaloži na dno, dok čestice niske gustine ostaju u suspenziji ili plutaju na površinu rastvora. Nakon toga, supernatant sa plastičnim česticama se ekstrahuje i dalje prečišćava (*Hidalgo-Ruz i sar., 2012; Sharma i Craig 2019*).

2.1.6 Metode karakterizacije i kvantifikacije mikroplastike izolovane iz vodenog matriksa

Mikroplastika ima jedinstvena svojstva, kao što su veličina, oblik, gustina, boja i zastupljenost, što predstavlja ključne faktore koji doprinose njihovoj distribuciji u životnoj sredini i bioraspoloživosti živim organizmima. Generalno, analiza mikroplastike može se podeliti u dve glavne oblasti:

- morfološka i fizička karakterizacija; i
- hemijska karakterizacija i kvantifikacija.

2.1.6.1 Morfološka i fizička karakterizacija

Karakterizacija raspodele veličine mikroplastike zavisi kako od metode uzorkovanja tako i od vrste izolovanja usled razlike u veličinama sita i pora filtera. Na osnovu veličine čestica, mikroplastika, može da se razdvoji upotrebom sistema sita različite poroznosti ili merenjem veličine pomoću optičkog mikroskopa. Tako su *Desforges i sar., (2014)* tokom ispitivanja distribucije mikroplastike u podzemnoj vodi koristili tri sita različitih poroznosti (250 μm, 125 μm i 62,5 μm), a zatim na osnovu čestica zadržanih na sitima radili kategorizaciju mikroplastike prema veličini. Kategorizacija veličina se zasnivala na izmerenoj dužini čestica optičkim mikroskopom, pri čemu su čestice svrstane u četiri kategorije: <100 μm (62–100 μm), 100–500 μm, 500–1000 μm, ili > 1000 μm (1000–5000 μm). Nekoliko studija opisalo je morfološke karakteristike mikroplastike

procenom oblika i/ili boje (Fendall i Sewell, 2009; Vianello i sar., 2013; Fries i sar., 2013; Desforges i sar., 2014), pri čemu su koristili optičku mikroskopiju, kao što je stereomikroskop. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM-EDS) su analitičke tehnike koje se pored optičkog mikroskopa najčešće koriste (Vianello i sar., 2013; Van Cauwenberghe i sar., 2013; Eriksen i sar., 2014) za karakterizaciju morfologije površine mikroplastike i određivanje elementarnog sastava polimera.

Svetlosni mikroskop. Prva faza morfološke i fizičke karakterizacije često biva jednostavno posmatranje izolovanih čestica golim okom ili uz pomoć optičke mikroskopije (Song i sar., 2015). Ovakva karakterizacija omogućava dobijanje informacija o površini, teksturi i strukturi izolovanih čestica (Shim i sar., 2017). Karakteristike poput boje, oblika, teksture, površine i bilo koje druge karakteristike koje mogu doprineti razlikovanju mikroplastike od ostalih čestica, koriste se za njihovo odvajanje od ostalih komponenti uzorka. Na osnovu vizuelne identifikacije golim okom i optičkim mikroskopom Zhang i sar. (2017) su ustanovili da se izolovana mikroplastika najčešće javlja u obliku filma i fragmenata, 27-57% i 22-46%, redom. Mikroplastika u obliku filma (70% ukupne mikroplastike) je karakteristična za vodene uzorke, dok su ljuspice karakteristične za uzorke izolovane iz sedimenta (Zhang i sar., 2017). Vizuelna identifikacija je brza, jednostavna i jeftina tehnika koja se može izvesti *in situ* prilikom uzorkovanja mikroplastike. Bez obzira na to, postoji nekoliko ograničenja ove tehnike, kao što je problem u razlikovanju mikroplastike od ostalih konstituenata uzorka (Song i sar., 2015; Qiu i sar., 2016). Pored toga, istraživanja su ukazala da karakterizacija mikroplastike vizuelnom tehnikom često daje pogrešnu sliku o prisustvu odnosno odsustvu mikroplastike u uzorku, te se s toga često koristi u kombinaciji sa nekom od analitičkih metoda za karakterizaciju (Eriksen i sar., 2013; da Costa i sar., 2017).

Skenirajući elektronski mikroskop. Upotreba skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) za karakterizaciju mikroplastike omogućava dobijanje izuzetno jasne slike velikih uvećanja plastičnih čestica, olakšavajući razlikovanje mikroplastičnih čestica od drugih konstituenata uzorka (Cooper i Corcoran 2010). Dodatno kuplovan sa EDS sistemom (SEM-EDS), dobija se elementarni sastav plastičnih čestica, pri čemu se mikroplastične čestice razlikuju od drugih konstituenata uzorka usled visoke koncentracije detektovanog ugljenika (Dehghani i sar., 2017; Shim i sar., 2017). Međutim, sama analiza na SEM-EDS je skupa i dugotrajna što ograničava broj čestica koje se mogu analizirati u datom

vremenskom okviru. Pored toga, obojene čestice ne pogoduju karakterizaciji materijala primenom SEM analize zbog čega se ova tehnika preporučuje samo za određene čestice plastike (*Shim i sar., 2017*).

2.1.6.2 Karakterizacija i kvantifikacija na osnovu hemijskog sastava

Tehnike koje se najčešće koriste za procenu sastava i koncentracije mikroplastike su infracrvena spektrometrija sa Fourier-ovom transformacijom, Ramanova spektrometrija, Pirolizno-gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom i termogravimetrijska analiza (*Silva i sar., 2018*).

Infracrvena spektrometrija sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR). Metode infracrvene spektrometrije se zasnivaju na činjenici da infracrveno zračenje uzrokuje molekularne vibracije prilikom interakcije sa uzorkom. Ekscitovane vibracije zavise od sastava i strukture molekula supstance kao i od specifične talasne dužine. Energija IR zračenja koja ekscituje specifične vibracije zavisi od talasne dužine, što omogućava merenje karakterističnih IR spektara. Plastični polimeri poseduju visoko specifične IR spektre sa različitim trakama karakterističnih funkcionalnih grupa, čineći IR spektroskopiju optimalnom tehnikom za identifikaciju mikroplastike (*Hidalgo-Ruz i sar., 2012; Jiang, 2018*). Najčešće primenjivane IR tehnike su infracrvena spektrometrija sa Fourier-ovom transformacijom i Ramanova spektrometrija.

Infracrvena spektrometrija sa Fourier-ovom transformacijom je jedna od vrsta IR spektrometrije koja omogućava preciznu identifikaciju polimernih čestica u skladu sa njihovim karakterističnim IR spektrom. FTIR i Ramanova spektrometrija su komplementarne tehnike. Molekularne vibracije koje su u Ramanovoj spektroskopiji neaktivne, prilikom FTIR analize su aktivne i obrnuto pri čemu pružaju komplementarne informacije o strukturnom sastavu mikroplastičnih čestica. Krupne čestice mikroplastike mogu se lako analizirati ATR-FTIR tehnikom, odnosno metodom oslabljene totalne refleksije (Attenuated Total Reflection Method) (*Löder i sar., 2015; Dyachenko i sar., 2017*). Nedostatak FTIR spektroskopije jeste što se pri merenju mikroplastike nepravilnog oblika mogu pojaviti neinterpretabilni spektri zbog rasipanja svetlosti. Međutim, upotrebom FTIR tehnike kuplovane sa mikroskopom se ovo može izbeći, jer se IR zraci sakupljaju na površini čestice, omogućavajući direktno merenje uzorka na filteru bez potrebe za ručnim rukovanjem česticama. Stoga, ovakav pristup može biti obećavajuće rešenje za merenje

čestica <500 μm prikupljenih na filterima (Löder i sar., 2015; Napper i sar., 2015).

Ramanova spektrometrija. Ramanova spektrometrija je jednostavna tehnika koja se uspešno koristi za identifikaciju mikroplastičnih čestica u različitim uzorcima iz životne sredine sa visokom pouzdanošću. Tokom analize sa Ramanovom spektroskopijom uzorak se izlaže monohromatskim laserskim zracima pri čemu se usled interakcije laserske svetlosti sa molekulima i atomima uzorka (vibracije, rotacije i druge niske frekvencije) dobija rezultatodnos frekvencija upadnog i Ramanski rasejanog zračenja. Ovaj takozvani Ramanov pomeraj može se detektovati i dovesti do Ramanovih spektara specifičnih za polimerne supstance. Pošto plastični polimeri poseduju karakteristične Ramanove spektre, tehnika se može primeniti za identifikaciju polimera. Ramanova spektrometrija je "površinska tehnika", tako da se mogu analizirati velike, vizuelno sortirane mikroplastične čestice, a tehnika se takođe može spojiti sa mikroskopom. Ramanova spektrometrija omogućava identifikaciju plastičnih čestica širokog raspona veličine, do vrlo malih plastičnih čestica veličine ispod 1 mm (Löder i sar., 2015; Mintenig i sar., 2019).

Pirolizno-gasna hromatografija sa masenom spetrometrijom. Pirolizno-gasna hromatografija sa masenom spetrometrijom (Py-GC-MS) može se koristiti za procenu hemijskog sastava potencijalnih mikroplastičnih čestica analiziranjem njihove termičke degradacije. Ova analitička tehnika se koristi najčešće nakon ekstrakcije i vizuelnog sortiranja mikroplastike. Poreklo polimernih čestica se zatim identifikuje upoređivanjem njihovih karakterističnih produkata sagorevanja sa referentnim programima poznatih uzoraka čistih polimera. Iako pristup Py-GC-MS omogućava relativno dobru karakterizaciju potencijalne mikroplastike, nedostatak im je taj što se čestice moraju ručno postavljati u instrument. S obzirom na to da se samo sa česticama određene veličine može manipulirati ručno, ovo rezultira ograničavanjem veličine čestica koje se mogu analizirati. Pored toga, tehnika dozvoljava analizu samo jedne čestice i prema tome nije pogodna za obradu velikih količina uzoraka (Löder i sar., 2015; Shim i sar., 2017).

Termogravimetrijska analiza. Standardna metoda za analizu toplotnog ponašanja polimera je termogravimetrijska analiza (TGA). TGA daje informacije o promeni mase uzorka tokom zagrevanja uzorka od sobne temperature do 1100–1500 $^{\circ}\text{C}$ u konstantnim uslovima (vazduh ili inertni gas). Prednost imaju istovremeno pružanje informacija o proizvodima degradacije i promenama mase čestica uzorka. Koristi se za kvalitativnu i kvantitativnu multikomponentnu analizu u gasovitim smešama. Jedinjenja se u procesu raspadanja prenose bez cepanja pod atmosferskim pritiskom

do detekora. Identifikacija jedinjenja se vrši komparacijom dobijenih spektara sa referentnim spektrom iz baze podataka. Radi povećanja osetljivosti aparata, TGA se često povezuje sa masenim detektorom (*Duemichen i sar., 2014; Horton i sar., 2017; Shim i sar., 2017*).

2.2 Organski polutanti u životnoj sredini

Ponašanje i sudbina organskih polutanata u životnoj sredini su određeni njihovim hemijskim i fizičkim osobinama, kao i prirodom njihovog okruženja. U zavisnosti od strukture molekula, fizičke i hemijske osobine variraju u velikom opsegu pa se tako javljaju jedinjenja koja nisu perzistentna i ispoljavaju nizak stepen toksičnosti kao i jedinjenja sa visokim stepenom toksičnosti, perzistentnosti i mobilnosti koja se jednim imenom nazivaju perzistentni organski polutanti (POPs). POPs su, po definiciji, organske komponente koje su visoko otporne na biološku, hemijsku ili fotolitičku degradaciju. Dodatno, slabo su rastvorljivi u vodi, a veoma dobro u mastima, tako da se lako transportuju kroz fosfolipidne strukture bioloških membrana, nakon čega se deponuju u masnom tkivu (*Naso i sar., 2005*).

Lista prioritetnih supstanci u površinskim vodama utvrđena je Uredbom o graničnim vrednostima prioritetnih i prioritetnih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje (*“Službeni glasnik RS”, broj 24/14*), a proističe iz Direktive 76/464/EEC.

Usled svoje visoke perzistentnosti i toksičnosti, hlorovani fenoli, derivati benzena i policiklični aromatični ugljovodonici predstavljaju jedne od većih grupa perzistentnih organskih polutanata (*Ritter i sar., 1995*).

2.2.1 Hlorovani fenoli

Hlorovani fenoli (*eng. chlorophenols, CP*) predstavljaju supstituisana fenolna jedinjenja sa jednim ili više atoma hlora. CP su toksična jedinjenja, široko rasprostranjena u životnoj sredini zbog obima industrijske upotrebe i otpornosti na mikrobiološku razgradnju. Predstavljaju organske polutante koji su visoko toksični za zdravlje ljudi i životnu sredinu. U Agenciji za toksične supstance i registrovane bolesti (*eng. Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) kao najtoksičniji predstavnik hlorovanih fenola svrstan je 2,4,6-trihlorfenol (*Anon, 1999; Igbiosa i sar., 2013*). Monosupstituisani CP se koriste kao antiseptici,

disupstituisani kao pesticidi, dok trisupstituisani CP imaju širok spektar upotrebe, a svi zajedno predstavljaju intermedijere u proizvodnji složenih hemijskih jedinjenja. Pojedine hemijske industrije poput industrije pulpe i papira, pesticida, petrohemijske industrije i proizvodnje plastike prilikom procesa proizvodnje proizvode otpadne materije koje sadrže toksične CP (Cao i sar., 2016; Mubarik i sar., 2016). Period poluživota CP u vodi može dostići i do 3,5 meseca u aerobnoj vodenoj sredini, dok u sedimentu taj period može iznositi i po nekoliko godina. U zavisnosti iz kog izvora dospevaju u životnu sredinu (industrija, poljoprivreda, tretmani voda), CP se mogu naći u podzemnim, površinskim i otpadnim vodama, zemljištu i lancu ishrane. Kada dospeju u vodu, u zavisnosti od koncentracije utiču na njen miris i ukus (Mohammadi i Sabbaghi, 2014).

2.2.1.1 Toksičnost hlorovanih fenola

CP su toksični kako za ljude tako i za vodene organizme, jer mogu prouzrokovati oštećenja bubrega, jetre, pankreasa, oslabiti centralni nervni sistem i dovesti do denaturacije proteinskih molekula. Monohlorfenoli se kratko zadržavaju u ljudskom organizmu (izlučuju se putem urina u roku od 24 časa) dok ostali CP (dihlorfenoli, trihlorfenoli i tetrahlorfenoli) imaju isti put izlučivanja, ali se duže zadržavaju u organizmu. Zbog štetnih efekata ovih jedinjenja veoma ih je važno ukloniti iz životne sredine (Anon, 1999; Raoov i sar., 2013). Da bi se izbegla biomagnifikacija u vodenoj flori i fauni kroz lance ishrane, vode koje sadrže CP moraju biti tretirane pre ispuštanja u životnu sredinu. Zbog njihove strukturne stabilnosti i dugog životnog veka u okruženju od velike je važnosti njihovo uklanjanje iz vode pre dospevanja u životnu sredinu (Michalowicz, 2005). Zbog široke rasprostranjenosti, toksičnosti i perzistentnosti, evropska unija (EU) i Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Država (eng. *United States Environmental Protection Agency, USEPA*) su uvrstili hlorovane fenole na listu prioritetnih organskih polutanata (Agency 2004; Hararah i sar., 2010; Igbiosa i sar., 2013; EEA - *European Environment* 2014). Najzastupljeniji CP su 4-hlorfenol (eng. *4-chlorophenol, 4-CP*), 2,4-dihlorfenol (eng. *2,4-dichlorophenol, 2,4-DCP*), 2,4,6-trihlorfenol (eng. *2,4,6-trichlorophenol, 2,4,6-TCP*) i pentahlorfenol (eng. *Pentachlorophenol, PCP*) koji će u daljem tekstu biti opisani.

2.2.1.2 Ponašanje hlorovanih fenola u životnoj sredini

Hlorovani fenoli u životnu sredinu dospevaju prilikom same primene, iz industrije kao i sa postrojenja za tretman otpadnih voda. CP u

životnoj sredini mogu dospeti i putem proizvodnje pesticida, boja, farmaceutskih proizvoda i degradacije hemikalija. Od svih medijuma životne sredine najviše CP dospe u vodu usled njihove pretežno visoke rastvorljivosti u vodi, a vrlo malo ih dospeva u vazduh. Prisustvo CP u vodi prouzrokovano je industrijskim ili poljoprivrednim aktivnostima. Mogu nastati tokom hlorisanja u tretmanu komunalnih otpadnih voda, reakcijom hlora sa fenolima, koji su veoma često mogu naći u ovim vodama. CP mogu nastati kada se voda koja sadrži huminske supstance tretira sa hlorom, a ima pH vrednost od 7 do 8 (Anon, 1999; USEPA, 2015). Jedinjenja koja najčešće dospevaju u vazduh su mono- i dihlorfenoli zbog težnje da formiraju gasove. Kiseonik i sunčeva svetlost pomažu u degradaciji ovih jedinjenja iz vazduha dok ih kiša spira pri čemu mogu dospeti u vodu ili zemljište gde na njih deluju mikroorganizmi tako što ih razgrađuju.

2.2.1.3 Ponašanje hlorovanih fenola u tretmanima voda

Glavni izvor dospevanja mono- i dihlorfenola u vodene recipijente je putem industrijskih otpadnih voda. 2,4-DCP ili 2,4,6-TCP se uglavnom nalaze u efluentima industrija za proizvodnju gvožđa i čelika, električnih komponenata, fotografske opreme/potrošni materijal, farmaceutskih proizvoda, organskih hemikalija, plastičnih masa i papira/papirne mase. Pored otpadnih voda kao glavnog izvora CP mogu dospeti preko postrojenja za pripremu vode za piće tokom kojih prilikom dezinfekcije vode dolazi do hlorisanja fenola. Posle pomenutog tretmana za pripremu vode u vodene recipijente najčešće dospevaju 4-hlorfenol, 2,4-dihlorfenol i 2,4,6-trihlorfenol (Anon, 1999). U zavisnosti od toga koji se izvor koristi za snabdevanje stanovništva vodom za piće (podzemna ili površinska voda) i od toga kakav je kvalitet vode, planira se proizvodni proces uz pomoć kojeg bi kao proizvod dobili vodu za piće odgovarajućeg kvaliteta. Proces prerade vode u cilju dobijanja vode za piće, u zavisnosti od njenog kvaliteta, sastoji se od različitih tehnoloških postupaka (npr. koagulacija, flokulacija, filtracija itd). Ako je voda već od samog izvora zadovoljavajućih fizičko-hemijskih i mikrobioloških karakteristika tada i proces prerade sadrži manji broj tehnoloških postupaka.

Određeni procenat hlorovanih fenola (20-90%), u zavisnosti od jedinjenja, se takođe može uklanjati primenom različitih komercijalno dostupnih tretmana. Među njima se najčešće koriste procesi biorazgradnje, unapređeni oksidacioni procesi i adsorpcija (Pera-Titus i sar., 2004; Dąbrowski i sar., 2005; Olaniran i Igbinsosa, 2011; Soto i sar., 2011; Kuśmierk, 2016). Adsorpcija na praškastom aktivnom uglju se pokazala kao jedna od najatraktivnijih i najefikasnijih metoda za uklanjanje

hlorovanih fenola iz vode, usled visoke isplativosti održavanja, visoke efikasnosti, jednostavnosti kao i neznatne količine generisanja toksičnih reziduala (*Kušmirek, 2016*).

2.2.2 Derivati benzena

Derivati benzena su klasifikovani kao prioritetne supstance koje predstavljaju opasnost po životnu sredinu. Klasifikovani su kao jedinjenja koja su visoko toksična pri niskim koncentracijama, perzistentna u životnoj sredini; imaju sposobnost brzog i lakog transporta i bioakumulacije u živim organizmima. Stoga se smatraju hemikalijama koje imaju značajan uticaj na zdravlje ljudi i životnu sredinu. Jednom ispušteni u životnu sredinu razgrađuju se vrlo sporo, uzrokujući dugotrajno zagađenje, što predstavlja značajan rizik za vodene medijume (*Mrema i sar., 2013*). Usled negativnog uticaja na životnu sredinu i zdravlje ljudi veliki broj predstavnika derivata benzena nalazi se na listi prioritetnih supstanci prema direktivi evropske unije (*Directive, 2013*), među kojima su trihlorbenzeni (TeCB), pentahlorbenzen (PeCB), heksahlorbenzen (HeCB) i trifluralin (TFL) (*Sousa i sar., 2018; Yuan i sar., 2020*).

2.2.2.1 Toksičnost derivata benzena

Ciklični, aromatični, ciklodienski hlorovani ugljovodonici, kao što su neki hlorovani benzeni, sa molekulskim masama većim od 236 g/mol, imaju sposobnost da se akumuliraju u biološkim tkivima, a naročito se koncentrišu u organizmima višeg trofičkog nivoa. Jedinjenja iz grupe hlorovanih benzena sa višim molekulskim masama poseduju slične fizičko-hemijske osobine, i uključuju neke od najranije sintetisanih i primenjivanih organohlornih pesticida kao što su dihlor-difenil-trihloretran (DDT), hlordan, lindan, heptahlor, dieldrin, aldrin, toksafen, mireks i hlordekon (*Pflieger i sar., 2017*).

Derivati benzena su slabo rastvorljivi u vodi usled nepolarne strukture, što za posledicu ima visoku lipofilnost, a samim tim i sposobnost akumulacije u organizmima biljaka i životinja. Postepeno akumulirani u jednom organizmu, putem ishrane lako se transportuju kroz lanac ishrane. Kao posledica lakog transporta kroz lanac ishrane, ovo predstavlja i najčešći put dospevanja derivata benzena do ljudskog organizma. Putem lanca ishrane, a samim tim i konzumiranjem prehrambenih proizvoda životinjskog porekla, oko 90% derivata benzena se unosi u organizam čoveka. Kratkoročnim izlaganjem trihlorbenzenima uočena je značajna

redukcija telesne mase pacova. Hroničnim izlaganjem trihlorbenzenima dvonedeljnom dozom 0,03 ml 30% i 60% rastvora u trajanju od dve godine uočeni su znaci kliničkog trovanja, značajno odumiranje epidermalnog tkiva, a glavni uzročnici smrtnog ishoda bili su respiratorna infekcija, amiloidoza i tumor (*World Health Organization, 2004*). U studiji Nacionalnog toksikološkog programa na pacovima i miševima, bubrezi, jetra i štitna žlezda bili su najviše pogođeni organi štetnim dejstvom pentahlorobenzena. Evropska unija je pentahlorobenzen svrstala u kategoriju 1 kao endokrinih disruptora. Pentahlorobenzen dospevši u organizam metaboliše i prelazi u pentahlorofenol koji sprečava normalano lučenje hormona štitne žlezde blokiranjem rada retinoidnih receptora (*Margarita i McDonald, 1999; Okkerman i van der Putte, 2002*). Pored pentahlorofenola, glavni metaboliti PeCB su 2,3,4,5-tetrahlorofenola, merkaptotetrahlorofenola, glukuronida pentahlorotiofenola i manje zastupljenih metabolita tetrahlorohidrokinona, metiltiotetrahlorofenola, hidrositetrahlorofenil sulfoksida i bis-(metiltio) tetrahlorofenola. Akutna i hronična toksičnost PeCB je ispitivana na pacovima i miševima pri čemu su detektovane oralne i dermalne primene. Prilikom ispitivanja došlo je do uvećanja bubrega, jetre i nadbubrežnih žlezda, a u nekim slučajevima i do pojave hiperanemije i porfirije, limfocitne infiltracije creva, povećanja broja leukocita i smanjenja nivoa hemoglobina. PeCB se ne svrstava u kancerogene usled nedostatka sprovedenih studija. Veoma je toksičan i može izazvati dugotrajne neželjene efekte za vodeni svet (*Stockholm Convention, 2008*). Kratkoročni eksperimenti ukazali su da HeCB ima hepatotoksične i neurološke efekte, kao što su izmenjena telesna masa, kožne lezije, oštećenje jetre, tremori. Takođe, ometa metabolizam glukoze u pacovima, smanjujući nivo enzima glukoneogeneze u krvnoj plazmi. HeCB izaziva neurološke efekte na odrasle životinje kako u prisustvu, tako i u odsustvu histopatoloških izmena neuroloških struktura. Pri niskim dozama, HeCB produkuje malu toksičnost centralnog nervnog sistema. Elektrofiziološke promene, tremor, slabost u mišićima, letargija i nestabilno hodanje su posledice izlaganja organizma HeCB na nervni sistem. Takođe, HeCB izaziva neurološke efekte i kod čoveka. Kancerogenost HeCB je procenjena na nekoliko bioloških testova, izvršenih na pacovima, miševima i hrčcima. Statistički podaci ukazuju na povećanje obrazovanja tumora jetre (hepatomi) u grupama od 30–60 ženki i mužjaka sirijskih hrčaka, koji su hranjeni sa 50, 100 ili 200 mg HeCB/kg, odnosno 4, 8 ili 16 mg/kg telesne mase na dan (*Barber i sar., 2005*). Unošenje TFL može izazvati mučninu i tešku neprijatnost dok udisanje izaziva iritiranje sluzokože usta, nosa i grla. Trifluralin se smatra neurotoksičnom i gastrointestinalno iritirajućimom supstancom. Može

negativno uticati na rast biljaka, a toksičan je za ptice, ribe i ostale vodene organizme (*Fernandes i sar., 2013*).

2.2.2.2 Ponašanje derivata benzena u životnoj sredini

Iako postoje prirodni izvori derivata benzena, najperzistentniji polutanti u koje spadaju i TeCB-i, PeCB, HeCB i TFL najvećim delom iz industrije, upotrebom i odlaganjem organskih hemikalija. Većina perzistentnih organskih jedinjenja su uglavnom semivolatilna, što im omogućuje da se transportuju na velike udaljenosti. Zbog ove osobine, primarni transportni medijum je atmosfera. Volatilizacija se može odvijati sa biljke i sa površine zemljišta, koji su bili tretirani ovakvim jedinjenjima. Jedinjenja koja su zarobljena u zemljištu mogu ostati dostupna za eventualnu volatilizaciju skoro neograničeno, ili dok se hemijski ili mikrobiološkim putem ne degradiraju. Takvi procesi su zavisni od velikog broja fizičkih, hemijskih i bioloških faktora, kao što su temperatura i napon pare (*Blad i sar., 2012; Tsygankov, 2019*). Najnovija istraživanja *Yuan i sar. (2020)* ukazala su da TeCB, PeCB i HeCB se mogu naći u otpadnim vodama tekstilne industrije jer se koriste kao rastvarači za boje pri čemu se nakon upotrebe direktno sprovode u otpadne vode. Toksičnost ovih jedinjenja raste sa porastom broja halogenovanih funkcionalnih grupa (*Yuan i sar., 2020*). Rezultati koje su objavili *Li i sar. (2013)* potvrđuju zaključke koje su doneli *Yuan i sar. (2020)*. *Li i sar. (2013)* su detektovali visoke koncentracije derivata benzena u jetri šarana pri čemu je utvrđeno da je izvor prisustva niskih koncentracija derivata benzena industrijska otpadna voda. Trihlorbenzeni su supstance koje imaju potencijal da se nagomilavaju u ribama i drugim akvatičnim organizmima. Takođe mogu biti detektovani u površinskim vodama, podzemnim vodama i izvorima pijaće vode koji se nalaze u blizini deponija opasnog otpada ili industrijskih područja koja proizvode hlorovane supstance. Koncentracije TeCB variraju u zavisnosti od lokacije i emisionog izvora (*Yuan i sar., 2020*). Trifluralin je jedan od pesticida koji se široko primenjuje. Različita istraživanja ukazala su na štetan uticaj prisustva TFL u površinskim vodama na biotu (*Kapsi i sar., 2019; de Oliveira i sar., 2020*). Prema *Sousa i sar. (2018)*, trifluralin je jedna od prioriternih supstanci koja se može detektovati u visokim koncentracijama u kojoj vodi (iznad 0,5 µg/l).

2.2.2.3 Ponašanje derivata benzena u tretmanima voda

Zagađenje površinske i podzemne vode derivatima benzena predstavlja ozbiljan problem usled njihovog visokog štetnog uticaja na

zdravlje ljudi i životinja. Postrojenja za tretman otpadnih voda su prvenstveno namenjena za uklanjanje makropolutanata. Međutim, sve više pažnje se usmerava na mikropolutante, budući da male koncentracije ovih jedinjenja mogu izazvati negativne efekte na vodene ekosisteme i samim tim, na ljudsko zdravlje. Kako biološki tretman otpadnih voda nije u mogućnosti da efikasno ukloni hazardne, toksične i biološki rezistentne polutante, potrebno je razvijati nove procese za njihovo uklanjanje (Hollender i sar., 2009; Ali i sar., 2012).

Za uklanjanje derivata benzena iz površinskih i podzemnih voda najčešće primenjeni tretmani su koagulacija i flokulacija, hlorisanje oksidacioni procesi, adsorpcija na aktivnom uglju kao i kombinacija predhlorisanja sa adsorpcijom na aktivnom uglju (Ormad i sar., 2008; Đurkić i sar., 2019). Efikasnost uklanjanja derivata benzena kao što su trifluralin, heksahlorbenzena, heptahlor, aldrin i izodrin primenom koagulacije i flokulacije bila je oko 90% dok je hlorisanjem vodenih uzoraka uklonjeno 60% derivata benzena. Procenat uklanjanja derivata benzena iz vode primenom viših oksidacionih procesa (ozonizacija i UV tretman) bio je između 50-60% (Ormad i sar., 2008; Đurkić i sar., 2019). Kombinovanjem UV tetmana sa katalizatorima efikasnost uklanjanja je bila značajno viša, od 70-99%. Adsorpcija na aktivnom uglju se takođe pokazala kao efikasan tretman za uklanjanje trifluralina pentahlorbenzena i heksahlorbenzena iz vode pri čemu je procenat uklanjanja iznosio oko 90%. Dodatno, nanofiltracija je još jedna od primenjivanih tehnika uklanjanja derivata benzena iz vode pri čemu je efikasnost uklanjanja bila oko 80% (Van Der Bruggen i Vandecasteele, 2003).

2.2.3 Policiklični aromatični ugljovodonici

Policiklični aromatični ugljovodonici (PAH) su klasa hidrofobnih organskih jedinjenja koji su široko rasprostranjeni u vodenim matriksima (Da Silva i sar., 2007; Arias i sar., 2009; Ren i sar., 2010). Karakteriše ih niska rastvorljivost u vodi i visok koeficijent raspodele oktanol-voda, što ima za posledicu nisku biodostupnost i visok stepen akumulacije u životnoj sredini. Usled svoje visoke toksičnosti i mutagenih i kancerogenih svojstava, PAH su duži niz godina u fokusu naučne i stručne javnosti (Johnsen i sar., 2005; Fries i Zarfl 2012). Američka agencija za zaštitu životne sredine (US EPA, 2014) i Evropska unija (Directive, 2013) su odlučili da se 16 PAH nađu na listi prioritetnih polutanata, a to su: naftalen, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, krizen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten,

benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perilen i indeno(1,2,3-cd)piren (Fries i Zarfl 2012; Mojiri i sar., 2019).

Fizičke karakteristike PAH variraju u zavisnosti od njihove strukture i molekulske mase. Čisti PAH su obično obojene, čvrste nepolarne supstance koje na sobnoj temperaturi imaju izrazito visoke tačke ključanja i tačke topljenja (Arias i sar., 2009). Izuzev naftalena, ostali predstavnici ove klase jedinjenja karakteriše veoma niska rastvorljivost u vodi. Rastvorljivost policikličnih aromatičnih ugljovodonika u vodi naglo opada sa porastom njihove molekulske mase, odnosno sa porastom broja kondenzovanih aromatičnih prstenova. Slično kao i sa rastvorljivošću, napon pare PAH opada sa porastom njihove molekulske mase, odnosno sa porastom broja kondenzovanih aromatičnih prstenova. Napon pare veoma utiče na perzistentnost PAH, pre svega u vodenim ekosistemima. Policiklični aromatični ugljovodonici sa dva ili tri prstena odlikuju se srednjim naponom pare i relativno su volatilni, dok oni sa četiri ili više aromatičnih prstenova imaju veoma nizak napon pare, i samim tim slabo su isparljivi. PAH se odlikuju relativno visokim koeficijentima raspodele oktanol-voda ($\log K_{ow}$), što ukazuje na njihov relativno visok potencijal adsorpcije na sedimentu i čvrstim suspendovanim česticama u vodi i vazduhu, kao i na mogućnost njihove biokoncentracije u organizmima (Da Silva i sar. 2007; Arias i sar. 2009; Mojiri i sar. 2019).

2.2.3.1 Toksičnost PAH

Problem prisustva PAH u životnoj sredini javlja se usled njihove toksične, kancerogene i mutagene prirode. Toksičnost predstavnika PAH uslovljena je strukturom predstavnika, kao i prirodnom funkcionalnih grupa, koje mogu biti supstituisane u molekulu. Kancerogene karakteristike imaju mnogi nesupstituisani PAH, kao i PAH koji poseduju metil, nitro ili karboksilne grupe. PAH prisutni u životnoj sredini su neaktivni i sami po sebi nisu kancerogeni. Dospevanjem u organizme, dolazi do metaboličkih transformacija PAH u kancerogene forme, kako bi se povećala njihova rastvorljivost i omogućila ekskrecija iz organizma (Okkerman i van der Putte 2002; Sørensen i sar. 2020).

Izlaganjem naftalenu može doći do oštećenja jetre, nervnog sistema i pojave katarakte. Njegovo prisustvo u ljudskom organizmu povezuje se sa pojavom karcinoma. Akutnim izlaganjem naftalenom putem disanja, preko kože i gutanjem dolazi do oboljenja od hemolitičke anemije, oštećenja jetre i oštećenja nervnog sistema. Hroničnim izlaganjem naftalenom dolazi takođe do katarakte i oštećenja rožnjače (Lawal, 2017). Fluoren je supstanca koja povećava rizik od pojave neoplazme kod ljudi i

životinja. Koristi se kao hemijski intermedijer. Kod životinja izaziva kancer, dok kod ljudi nije dokazano (*Kaiser i sar. 2019*). Fluoranten ima tendenciju da se vezuje za čestice vazduha koje organizmi, pre svega ljudi i životinje mogu udisati pri čemu se dužim izlaganjem mogu javiti oboljenja bubrega i jetre (*Minnesota Department of Health, 2015*). Prilikom zagrevanja pirena dolazi do oslobađanja otrovnih gasova koji uzrokuju iritacije kože i oči. U pojedinim slučajevima prilikom izlaganja pirenom može doći do nastanka karcinoma usled njegove tendencije da izaziva mutaciju gena. Kod životinja koje su bile hronično izložene pirenom dolazi do smrti (*Wang i sar. 2018a*).

2.2.3.2 Ponašanje PAH u životnoj sredini

Sudbina policikličnih aromatičnih ugljovodonika, u svim medijumima životne sredine, uslovljena je kako njihovim fizičko-hemijskim karakteristikama, tako i karakteristikama čestične materije na kojoj su oni najčešće adsorbovani. Atmosfera predstavlja primarni medijum, u kome se odigrava transport PAH. U atmosferi, PAH manje molekulske mase mogu biti prisutni u gasovitoj fazi, ili adsorbovani na površini čestične materije, sa kojom mogu biti transportovani na velike razdaljine (*Ajiboye i sar. 2011*). Reaktivnost PAH u ovom medijumu određena je njihovom strukturom, fizičko-hemijskom prirodom čestične materije, koncentracijom i kompozicijom prisutnih gasova, kao i intezitetom apsorpcije zračenja.

Na površinu zemljišta, PAH dospevaju usled atmosferske depozicije, odlaganja industrijskog otpada ili usled akcidenata. Sudbina PAH u zemljištu zavisi od klimatskih uslova, vrste i sastava zemljišta, prisustva biljnog pokrivača, kao i od fizičko-hemijskih osobina samih PAH. Najznačajniji procesi kojima PAH podležu na površini zemljišta su bioakumulacija i biodegradacija, volatalizacija i adsorpcija za organsku ili mineralnu fazu zemljišta (*Mojiri i sar. 2019*). PAH u vodenim ekosistemima najčešće podležu biodegradaciji od strane različitih mikroorganizama, među kojima preovlađuju bakterije, gljive i drugi. Stepenn biodegradacije PAH, od strane akvatičnih mikroorganizama, zavisi od broja aromatičnih prstenova, kao i načina na koji su oni spojeni u molekulu (*Fries i Zarfl 2012*). Intermedijerni proizvodi biodegradacije PAH, u vodenim ekosistemima, mogu biti znatno toksičniji i kancerogeniji od polaznih jedinjenja. Stepenn adsorpcije PAH na suspendovanim materijama u vodi raste sa porastom njihove molekulske mase, odnosno sa porastom broja aromatičnih prstenova, a samim ti i porastom njihovog napona pare (*Mojiri i sar. 2019*).

2.2.3.3 Ponašanje PAH u tretmanima voda

Tokom poslednjih nekoliko decenija, veliki broj istraživanja se fokusirao na efikasno uklanjanje organskih polutanata iz vode. Raznolikost tretmana voda za uklanjanje organskih polutanata iz vode uključuje koagulaciju, hemijsku oksidaciju, membransku filtraciju, fotokatalitičku degradaciju i adsorpciju (*Khairy i sar. 2018*). Adsorpcioni tretmani su jedan od najjednostavnijih, najefikasnijih, najbržih i široko primenljivih metoda među različitim vrstama tretmana voda (*Balati i sar. 2015*). Adsorpcija se može koristiti za uklanjanje različitih polutanata, uključujući organska jedinjenja i teške metale. Za uklanjanje PAH najčešće korišćeni adsorbenti su aktivni ugalj, bentonit, biočar, citosan, grafen, nano-cevi i zeolit (*Dowaidar i sar. 2007; Crisafully i sar. 2008; Vidal i sar. 2011; Karaca i sar. 2016; Guo i sar. 2018a; Paszkiewicz i sar. 2018; Wang i sar. 2018a*). Adsorpcioni tretmani su relativno jednostavni, zgodni, laki i jeftini za projektovanje u poređenju s drugim tretmanima za uklanjanje PAH. Rezultati su pokazali da se adsorpcionim tretmanom uklanja od 66% do 93% PAH iz vode. Unapređeni oksidacioni procesi se takođe mogu koristiti kao jedna od vrsta tretmana za uklanjanje PAH iz vode. Ovaj tretman koristi kombinaciju oksidansa, katalizatora i ultraljubičastog zračenja za generisanje hidroksi radikala ($\bullet\text{OH}$) koji dalje služe za degradaciju PAH (*Badawy i sar. 2006*). Efikasnost uklanjanja naftelena iz vode za piće tretmanom unapređenih oksidacionih procesa iznosila je i do 94%. Sa druge strane, *Kim i sar. (2002)* primenom koagulacije i flokulacije sa taloženjem uklonili su 75%, 57%, 40%, i 30% pirena, fluorantena, antracena i fenatrena, respektivno.

2.3 Ponašanje perzistentnih organskih polutanata u prisustvu mikroplastike u vodi

Iako je opšta pretpostavka da je plastika relativno hemijski inertna (*Roy i sar. 2011; Holmes i Thompson 2014*), istraživanja su pokazala da plastika može stupati u interakcije sa polutantima prisutnim u vodenom ekosistemu, a samim tim i aktivno uticati na prisustvo i transport istih u životnoj sredini. Visoki adsorpcioni potencijal polutanata ka mikroplastici, čak i pri relativno niskim koncentracijama, može da rezultira smanjenjem dostupne koncentracije ovih jedinjenja u životnoj sredini (*Hüffer i Hofmann, 2016*). Ispitivanjem adsorpcionih sposobnosti organskih i neorganskih polutanata na različite tipove mikroplastike uočen je uticaj

različitih faktora kao što su jonska jačina, pH, fizičko-hemijske karakteristike kako polutanta tako i same mikroplastike (Velzeboer i sar., 2014; Bakir i sar., 2014; Wang i sar., 2015; Wu i sar., 2016; Hüffer i Hofmann, 2016). Detaljno poznavanje adsorpcionih svojstava mikroplastike je od presudnog značaja za razumevanje mogućih uticaja mikroplastike u prirodnom okruženju usled čega je velika pažnja stručne i naučne javnosti usmerena ka oblasti ispitivanja adsorpcionih sposobnosti mikroplastike kako organskih tako i neorganskih polutanata.

2.3.1 Adsorpcija organskih polutanata na mikroplastici

Indirektni uticaj mikoplastike u vidu vektora prenosa organskih polutanata kroz vodene medijume primarni je predmet naučnih istraživanja pri čemu se najčešće ispituje adsorpcija polihlorovanih bifenila (PCB), policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAH), pesticida i farmaceutika na mikroplastici (tabela 3). Zhang i sar. (2018) su vršili ispitivanje adsorpcionog ponašanja 3,3',4,4'-tetra-hlorobifenil (PCB77) na PP pri čemu su uočili maksimalni adsorpcioni kapacitet od 350 mg/g u slučaju veličine čestica mikroplastike u opsegu 0,425-0,85 mm, u simuliranoj morskoj vodi. Takođe su utvrdili da su faktori koji značajno utiču na adsorpciju vreme reakcije, veličina čestica, temperatura kao i hemijski sastav vodenog matriksa (npr. salinitet). Ispitivanje adsorpcionog afiniteta PAH na PE visoke ($0,957 \text{ g/cm}^3$) i niske ($0,919 \text{ g/cm}^3$) gustine vršili su Fries i Zarfl (2012). Na osnovu dobijenih rezultata uočili su da je gustina polimera važan faktor koji utiče na promenu afiniteta PAH ka mikroplastici odnosno da se sa sniženjem gustine mikroplastike povećava njena difuzija kroz vodu i adsorpcioni afinitet ka ispitivanim PAH.

Hüffer i Hofmann (2016) su sprovedli ispitivanje mogućeg formiranja interakcija između sedam različitih alifatičnih i aromatičnih organskih jedinjenja (n-heksan, cikloheksan, benzen, toluen, hlorobenzen, etil benzoat i naftalen) i četiri vrste mikroplastike (PE, PS, PA i PVC). Na osnovu dobijenih rezultata Hüffer i Hofmann (2016) ukazali su na to da pored karakteristika ispitivanih jedinjenja značajan uticaj imaju i karakteristike mikroplastike što je uticalo na to da najveći adsorpcioni kapacitet ima PS, a kod PA najmanji za adsorpciju n-heksana, cikloheksana, benzena, toluena, hlorobenzena, etil benzoata i naftalena. Hüffer i Hofmann (2016) su dodatno sugerisali da su hidrofobne interakcije glavni mehanizam adsorpcije nepolarnih organskih jedinjenja (n-heksan, cikloheksan, benzen, toluen, hlorobenzen, etil benzoat i naftalen) na mikroplastici kao i da se kapacitet adsorpcije ne može se u potpunosti

objasniti isključivo hidrofobnim interakcijama. Dodatno, autori su za adsorpciju odabranih nepolarnih organskih jedinjenja na poliamid istakli značajnu ulogu karbonilne i amino grupe, preko kojih je moguće uspostavljanje drugih vrsta interakcija kao što su na primer vodonične veze. S obzirom da proizvodi za ličnu negu i lekovi takođe spadaju u grupu emergentnih polutanata čije se sve veće koncentracije mogu detektovati u vodenim medijumima, *Wu i sar.* (2016) su ispitivali adsorpcioni afinitet karbamazepina (CBZ), 4-metil benziliden kamfora (4MBC), triklosana (TCS) i 17 α -etil-estradiola (EE2) ka česticama PE veličine 250-280 μm . Na osnovu dobijenih rezultata *Wu i sar.* (2016) su ukazali da na adsorpcioni afinitet takođe utiče i hidrofobnost jedinjenja pri čemu je adsorpcioni koeficijent na osnovu linearnog modela (K_d) bio 191,4, 311,5, 5140 i 53,225 l/kg za CBZ, EE2, TCS i 4MBC, redom. Kompeticiju dva organska polutanta, fenantrena i 4,4'-DDT-a ka PVC ispitivali u *Bakir i sar.* (2012) pri čemu je veći afinitet DDT ispoljio ka PVC što je ometalo moguću adsorpciju fenantrena na isti ukazujući na antagonistički efekat. Kao rezultat toga, *Bakir i sar.* (2012) su sugerisali na moguće promene u afinitetu organskih polutanata ka mikroplastici u vodenim medijumima usled mogućeg prisustva širokog spektra različitih jedinjenja. *Li i sar.* (2018) su takođe ispitivali adsorpciono ponašanje 5 antibiotika, sulfadiazina (SDZ), amoksicilina (AMX), tetraciklina (TC), ciprofloksacina (CIP) i trimetoprima (TMP), na 5 vrsta mikroplastike (PE, PS, PVC, PA i PP). Kao matriks koristili su dve vrste vode, slatku i morsku vodu. Na osnovu dobijenih rezultata, *Li i sar.* (2018), ukazali su na to da PA ima najveći adsorpcioni kapacitet u slučaju četiri antibiotika (CIP, TMP, AMX i TC) u slatkovodnom sistemimu usled veće porozne strukture PA i vodoničnih veza formiranih između amidnih grupa na PA i karbonilne grupe AMKS, TC i CIP. Međutim, u slučaju morske vode svi adsorpcioni kapaciteti su se značajno smanjili usled kompeticije sa konstituentima vode, pri čemu u slučaju CIP i AMX nije došlo do adsorpcije. U skladu s tim, *Li i sar.* (2018) zaključili su da se plastične čestice u slatkovodnim sistemima mogu ponašati kao nosači antibiotika. *Llorca i sar.* (2018) vršili su ispitivanje adsorpcije perfluoroalkilnih jedinjenja (PFAS) na različitim vrstama mikroplastike (HDPE, PS i polistiren karboksilat (PS-COOH)). Rezultati istraživanja *Llorca i sar.* (2018) ukazali su na to da su PS i PS-COOH imali veći ukupni adsorpcioni kapacitet u odnosu na HDPE usled stvaranja micela i funkcionalnih grupa perfluoroalkilnih jedinjenja. Na uticaj pH vrednosti vodenog matriksa i jonske jačine ukazali su i *Guo i sar.* (2018) koji su vršili ispitivanje adsorpcionog afiniteta tilozina (TIL) na četiri različite vrste mikroplastike (PVC, PP, PE i PS) pri čemu je adsorpcioni kapacitet rastao sledećim redosledom PE <PP <PS <PVC.

Tabela 3. Literaturni pregled podatka o adsorpciji organskih polutanata na mikroplastici

Adsorbent	Organski polutant	Adsorpcijski modeli	Analiitičke tehnike	Literatura
PP	3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl (PCB77)	Langmuir i Freundlich model	Gasna hromatografija	Zhan i sar. (2016)
PVC	Fenantren i 4,4'-DDT	Langmuir i Freundlich model	Tečni scintilacioni spektrometar	Bakir i sar. (2012)
PVC, PE	Fenantren i 4,4'-DDT	Freundlich model	Tečni scintilacioni spektrometar	Bakir i sar. (2014)
PE visoke i niske gustine	PAH	-	Gasna hromatografija sa masenom spetrometrijom	Fries i Zarfl (2012)
PE, PS, PA i PVC	n-heksan, cikloheksan, benzen, toluen, hlorobenzen, etil benzoat i naftalen	Polanyi-Manes, Langmuir model i Freundlich model	Gasna hromatografija sa masenom spetrometrijom	Hijffer i Hofmann (2016)
PE, PS, PVC, PA i PP	Antibiotici	Langmuir i Freundlich model	HPLC	Li i sar. (2018)
PS, PS-COOH i HDPE	Perfluoroalkilna jedinjenja	Freundlich model	LC-MS/MS	Llorca i sar. (2018)
PS, PVC, PP i PE	Tilozin	Langmuir i Freundlich model; Pseudo-drugi kinetički meodel	HPLC	Guo i sar. (2018)
PE, PS, PP	Tetraciklin	Langmuir model	HPLC	Xu i sar. (2018a, 2018b,
PP	Sintetički mošus	Pseudo-prvi kinetički meodel	Gasna hromatografija sa masenom spetrometrijom	Zhang i sar. (2017)
PE i najlonska vlakna	Fenantren i fenol	Linear i Freundlich Model; Pseudo-drugi kinetički meodel	HPLC	Wang i sar. (2018)
PE	Karbamazepin, 4-metilbenziliden kamfor, trikloran i 17 α -etinil estradiol	Linearni Model	HPLC	Wu i sar. (2016)

Na visoki adsorpcioni afinitet policikličnih aromatičnih ugljovodonika ka mikroplastici ukazali su *Wang i Wang* (2018a,b) i *Wang i sar.* (2019). *Wang i Wang* (2018a,b) vršili su ispitivanje adsorpcionog afiniteta fenantrena i pirena na polietilenu, polistirenu i polivinilhloridu pri čemu su odabrana jedinjenja ispoljila visoki afinitet ka ispitivanim vrstama mikroplastike. Prema *Wang i Wang* (2018a, b) afinitet fenantrena prema mikroplastici kretala se sledećim redosledom: PE>PS>PVC, pri čemu nije dolazilo do kompeticije ovog jedinjenja sa pirenom za aktivna mesta mikroplastike. Autori su takođe ukazali na uticaj faktora životne sredine kao što su temperatura, salinitet i sastav vodenog matriksa na promenu adsorpcionog afiniteta fenantrena i pirena ka PE, PS i PVC (*Wang i Wang 2018a,b*). *Wang i sar.* (2019) vršili su ispitivanje sorpcionog afiniteta fenantrena, nitrobenzena i naftalena ka polietilenu niske i vidoke gustine, polistirenu i polivinilhloridu. Afinitet ovih jedinjenja ka mikropastici opadao je sledećim redom: HDPE>PS>LDPE>PVC. Na osnovu rezultata istraživanja *Wang i sar.* (2019) ukazali su na mogući uticaj prisustva različitih funkcionalnih grupa na površini mikroplastičnih čestica adsorpciono ponašanje ispitivanih PAH. Takođe su istakli da je specifična površina čestica jedan od važnijih faktora koji mogu da utiču na promenu adsorpcionog afiniteta jedinjenja ka mikroplastici (*Wang i sar.* 2019).

Međutim, i pored značajnog broja istraživanja, i dalje postoji potreba za ispitivanjima drugih vrsta jedinjenja i različitih uslova sredine na interakcije mikroplastike i organskih polutanata. Tako, do sada nisu poznati rezultati ispitivanja inetrakcija mikroplastike sa hlorovanim fenolima, derivatima benzena i pojedinim PAH, iako ova jedinjenja predstavljaju polutante koji pokazuju visoku toksičnost po ljude i štetnost po životnu sredinu, a često se mogu identifikovati u vodenim medijumima.

2.3.2 Adsorpcija metala na mikroplastici

Pored organskih polutanata, ispitivanje adsorpcionog afiniteta neorganskih polutanata ka mikroplastici je takođe vršeno (tabela 4). *Holmes i sar.* (2014) su ispitivali adsorpciju Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb na plastičnim granulama polietilena sakupljenih sa plaže na jugozapadu Engleske. Na osnovu dobijenih rezultata *Holmes i sar.* (2014) su ukazali na brzu adsorpciju tragova metala u slučaju neoštećenih granula PE, dok su stari komadići PE imali znatno veći adsorpcioni afinitet u stanju ravnoteže, npr., do 225 g Cr/ml. Isti autori su takođe razmatrali adsorpciju netaknutih i peleta mikroplastike polietilena koja je bila pod uticajem različitih fizičkih, hemijskih i bioloških faktora u vodi - i otkrili su da se stopa

adsorpcije za Cd, Co, Ni i Pb smanjuje sa povećanjem saliniteta (16-33,5 %) i smanjenjem pH vrednosti.

Tabela 4. Literaturni pregled podataka o adsorpciji neorganskih polutanata na mikroplastici

Vrsta mikroplastike	Neorganski polutant	Adsorpcioni modeli	Analitičke tehnike	Literatura
PE	Cr, Co, Ni, Cu, Cd i Pb	Langmuir i Freundlich model	ICP-OES i ICP-MS	<i>Holmes i sar.</i> (2012)
PE	Cd, Co, Cr, Cu, Ni i Pb	Langmuir i Freundlich model	ICP-MS	<i>Holmes i sar.</i> (2014)
PET, PVC, HDPE, LDPE i PP	Al, Cr, Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Cd i Pb	Kinetički model pseudo-prvog reda	ICP-MS	<i>Rochman i sar.</i> (2014)
PS, PVC	Zn i Cu	Kinetički model pseudo-prvog reda	Atomska apsorpciona spektrometrija – plamena tehnika	<i>Brennecke i sar.</i> (2016)
PET, PVC, PBAT	Si, Al, Fe, Mg, Cr i Ni	-	ICP-MS	<i>Kedzierski i sar.</i> (2018)

Takođe, uklanjanje Cr(VI) povećavalo se sa povećanjem saliniteta i smanjenjem pH (pH=6,3-8,1); dok ti faktori nisu značajno uticali na adsorpciju Cu. *Brennecke i sar.* (2016) su ispitivali adsorpciju Cu i Zn na granulama standarda PS i fragmentima PVC različitih fizičko-hemijskih karakteristika (specifična površina, hidrofobnost i slično) u morskoj vodi. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da je afiniteti Cu ka odabranoj mikroplastici bio veći u slučaju PVC-a u odnosu na PS što je objašnjeno različitim polaritetima kao i površini odabranih vrsta mikroplastike. Dugoročna adsorpcija i ponašanje metala na plastici je takođe izazvalo veliko interesovanje stručne i naučne javnosti zbog mogućeg uticaja na akumulaciju i dugotrajni transport u vodenim ekosistemima.

Rochman i sar. (2014) i *Kedzierski i sar.* (2018) su ispitivali adsorpcioni afinitet različitih metala na više vrsta mikroplastike u morskoj vodi, pri čemu su ustanovili da sekundarna mikroplastika koja podleže različitim fizičko-hemijskim uticajima u životnoj sredini može da adsorbuje velike koncentracije teških metala, što utiče na promenu njihove distribucije i ponašanja u vodenim medijumima.

Prethodno navedni podaci ukazuju na to da stepen adsorpcije određenih polutanata varira u značajnoj meri u zavisnosti od vrste mikroplastike, vrste jedinjenja i karakteristika samih matriksa u kojima se interakcije odvijaju. S obzirom da pregled literature ukazuje na dostupnost malog broja

podataka, u odnosu na veliki broj jedinjenja koja svakog dana dospevaju u životnu sredinu, veoma je značajno nastaviti ispitivanje ponašanja do sada neispitanih grupa jedinjenja u prisustvu mikroplastike, kako bi se procenio njihov uticaj na životnu sredinu i organizme u njoj.

2.4 Metode i modeli za određivanje mehanizma adsorpcije polutanata na mikroplastici

Adsorpcija u najširem smislu predstavlja promenu koncentracije neke komponente tečne ili gasovite na graničnoj površini faza heterogenog sistema (Worch 2012). Proces adsorpcije neorganskih i organskih kontaminanata na porozne adsorbense mogu trajati različiti vremenski preiod nakon čega se uspostavlja adsorpciona ravnoteža. Ova razlika se pripisuje različitim adsorpcionim mehanizmima koji se odvijaju između adsorbata i adsorbensa. Najčešći mehanizmi koji se javljaju su popunjavanje pora adsorbenta kao i elektrostatičko privlačenje, formiranje vodonične veze, π - π interakcije, n- π interakcije i jonska izmena, koji zavise od karakteristika adsorbenta i adsorbata (Tran i sar. 2017).

U daljem tekstu biće predstavljeni modeli koji su u ovom radu korišćeni za određivanje kinetike adsorpcije organskih polutanata na mikroplastici. Takođe će biti opisani modeli koji su primenjeni za određivanje mehanizma adsorpcije organskih polutanata na mikroplastici.

2.4.1 Određivanje kinetike adsorpcije

Reakcije adsorpcije i desorpcije su poznate kao važni procesi u heterogenim sistemima koji direktno zavise od vremena kontakta. Kako bi se što bolje razumeli procesi adsorpcije i desorpcije neophodno je razumevanje kinetike i ravnotežnog stanja tokom ovih procesa. Tokom procesa adsorpcije i desorpcije termodinamički podaci ukazuju na informacije tokom ravnotežnog stanja, dok kinetika ukazuje na promene koje se javljaju tokom vremena. Poznavanje kinetike adsorpcije omogućava bolje razumevanje mehanizma adsorpcije što ukazuje na važnost njenog ispitivanja. Najčešće korišćeni kinetički eksperimenti bazirani su na teorijskim ispitivanjima u vidu matematičkih modela kao što su modeli Lagergren-ov model pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda kao i Weber-Morrisov model (Azizian, 2004).

2.4.1.1 Model pseudo-prvog reda

Model pseudo-prvog reda razvio je Lagergren 1898. godine kako bi opisao kinetički proces adsorpcije oksalne i malonske kiseline na uglju (*Simonin, 2016*). Navedeni model se primenjuje i danas sa ciljem opisivanja mehanizma adsorpcije, a opisuje brzinu adsorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mesta za vezanje adsorbenta na površinu adsorbensa. Kinetika pseudo-prvog reda može se izraziti jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Integrisanjem jednačine i pojednostavljenjem jednačine (1) dobija se njen linearni oblik:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Gde je: q_e - ravnotežni adsorpcijski kapacitet ($\mu\text{g/g}$)
 q_t - adsorpcijski kapacitet u vremenu t ($\mu\text{g/g}$)
 t - vreme (min)
 k_1 - konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (min^{-1})

Iz nagiba prave koja opisuje linearnu zavisnost $\ln(q_e - q_t)$ od t može se odrediti konstanta brzine reakcije, dok se q_e može izračunati na osnovu odsečka te prave. Da bi se jednačina 2 primenila na eksperimentalne podatke, potrebno je poznavati kapacitet adsorpcije u ravnoteži q_e . Primenljivost modela pseudo-prvog reda za određeni adsorpcioni proces, može se proveriti poređenjem eksperimentalno dobijene vrednosti za q_e i vrednosti izračunate iz odsečka prave (*Azizian, 2004; Simonin, 2016*).

2.4.1.2 Model pseudo-drugog reda

Model pseudo-drugog je nastao pri proučavanju adsorpcije dvovalentnih metala na treset. Pritom, pretpostavljeno je da ovaj proces odgovara reakciji drugog reda, a da je korak koji određuje brzinu procesa hemisorpcija (*Ho, 2006*). Model pseudo-drugog reda prati Langmuir-ov adsorpcioni model, odnosno da: (1) postoji monosloj jona na površini adsorbenta; (2) energija adsorpcije je ista za sve jone i ne zavisi od pokrivenosti površine; (3) adsorpcija se javlja samo na lokalizovanim adsorpcionim mestima i ne uključuje interakcije između adsorbovanih jona i (4) brzina adsorpcije je skoro zanemarljiva u poređenju sa inicijalnom brzinom procesa. Takođe se pretpostavlja da brzina procesa adsorpcije zavisi od koncentracije adsorbata i raspoloživih aktivnih mesta na adsorbentu, kao i da adsorpcioni kapacitet u ravnoteži zavisi, na primer, od temperature, početne koncentracije supstance koja se adsorbuje, količine

adsorbenta i prirode interakcija (*Tran i sar., 2017*). Jednačina ovog modela se bazira na ravnotežnom adsorpcionom kapacitetu, a prikazuje se jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Integrisanjem jednačine (3) dobija se linearni oblik jednačine:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Gde je: q_e - ravnotežni adsorpcioni kapacitet ($\mu\text{g/g}$)
 q_t - adsorpcijski kapacitet u vremenu t ($\mu\text{g/g}$)
 t - vreme (min)
 k_2 - konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda ($\text{g}/\mu\text{g min}$)

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

$$h = k q_e^2 \quad (5)$$

Konstante procesa (početna brzina adsorpcije, adsorpcioni kapacitet u ravnoteži i konstanta brzine pseudo-drugog reda) mogu se dobiti eksperimentalno, iz nagiba i odsečka prave koja opisuje zavisnost t/q_t od t . Prednosti primene jednačine pseudo-drugog reda za procenu vrednosti q_t jeste mala osetljivost na uticaje eventualnih eksperimentalnih grešaka (*Azizian, 2004; Nandi i sar., 2009*).

2.4.1.3 Weber-Morris-ov model

Adsorpcija se odvija u nekoliko koraka koji uključuju transport adsorbata kroz rastvor do površine adsorbenta, prolazak kroz granicu faza i difuziju u pore adsorbenta. U slučaju kada je kinetika adsorpcije ograničena brzinom difuzije adsorbata kroz poroznu strukturu adsorbenta, modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, često nisu dovoljni za opisivanje adsorpcionog procesa. Međutim, matematičke zavisnosti koje se dobijaju teoriskim razmatranjem unutarčestične difuzije u funkciji geometrije čestica adsorbenta izuzetno su složene. Takođe, funkcionalna zavisnost koja se opisuje u većini slučajeva kada se razmatra unutarčestična difuzija jeste zavisnost količine adsorbata koja se adsorbira u zavisnosti od $t^{1/2}$. Matematički prikaz Weber-Morris-ovog modela dat je jednačinom 6:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C_i \quad (6)$$

pri čemu je: k_i - konstanta brzine unutarčestične difuzije ($\mu\text{g/g h}^{1/2}$)

C_i – konstanta koje adaje informacije o debljini tečnog filma

Za procese u kojima je unutarčestična difuzija korak koji ograničava brzinu adsorpcije, uočava se dobra linearna korelacija eksperimentalnih podataka koja prolazi kroz koordinatni početak. Sa druge strane, ukoliko linearna korelacija ne prolazi kroz koordinatni početak, na kinetiku procesa utiču drugi faktori kao što su difuzija unutar pora adsorbenta (*Yagub i sar., 2014*).

2.4.2 Određivanje mehanizma adsorpcije

Adsorpcija se zasniva na uzajamnom privlačenju sorbenta i čestica adsorbanta na granici dodirnih faza. Na samom početku adsorpcije slobodna površina je veća, pa je i njena brzina velika. Kasnije se zbog vezivanja čestica adsorbanta površina smanjuje, samim tim i brzina procesa se smanjuje. Nakon određenog vremena uspostavlja se dinamička ravnoteža adsorpcije (*Azizian, 2004; Tran i sar., 2017*). Generalno, adsorpcione izoterme predstavljaju eksponencijalnu krivu koja opisuje mobilnost sorbata između dve faze pri konstantnoj pH i temperaturi. Obično se matematička korelacija adsorpcionih izotermi prikazuje kao zavisnost adsorpcionog kapaciteta od rezidualne koncentracije sorbata. Fizičko-hemijski parametri zajedno sa osnovnim termodinamičkim pretpostavkama adsorpcionih modela daju uvid u mehanizam adsorpcije, površinska svojstva kao i stepen afiniteta adsorbent (*Foo i Hameed, 2010*). Najpoznatiji modeli adsorpcionih izotermi koje se koriste za proučavanje i opisivanje mehanizma adsorpcije su Freundlich-ov, Langmuir-ov, Redlich-Peterson-ov, Temkin-ov i Dubinin-Radushkevich-ev adsorpcioni model (*Wang i Wang, 2018a*).

2.4.2.1 Freundlich-ov adsorpcioni model

Freundlich-ov adsorpcioni model opisuje adsorpciju polutanata na sorbent sa visoko heterogenom površinom. Pretpostavka je da se adsorpcija ne odvija izričito stvaranjem monomolekulskog sloja, nego je mogući i nastanak višemolekulskog sloja adsorbovanih čestica. Takođe ukazuje na postojanje interakcija među adsorbovanih molekula pri čemu energija adsorpcije zavisi od stepena pokrivenosti površine adsorbenta adsorbatom (*Wang i Wang, 2018a*). Freundlichov model pretpostavlja da su adsorpcijska mesta na adsorbentu eksponencijalno raspoređena u odnosu na temperaturu adsorpcije, a prikazuje se jednačinom:

$$q_e = K_F C_e^{n_F} \quad (7)$$

Pri čemu je: q_e - ravnotežni adsorpcijski kapacitet ($\mu\text{g/g}$)

C_e - ravnotežna koncentracija adsorbovane supstance (mg/l)

K_F - Freudlichova konstanta ($(\mu\text{g/g})(\mu\text{g/l})^n$)

n_F - parametar koji se odnosi na jačinu adsorpcije (-)

Slaganje mehanizma adsorpcije s pretpostavkama Freudlichovog modela očitava se kroz veličinu Freudlichove konstante koja ukazuje na relativni adsorpcioni kapacitet adsorbensa, a vrednost n na jačinu adsorpcije. Ukoliko je vrednost n manja od 1, smatra se da slobodna energija adsorpcije opada sa porastom inicijalne koncentracije polutanta, n veće od 1 da slobodna energija raste sa porastom koncentracije polutanta, dok ukoliko je n jednak 1 slobodna energija adsorpcije ne zavisi od koncentracije polutanta i uvek je ista (Worch, 2012).

2.4.2.2 Langmuir-ov adsorpcioni model

Langmuir-ov adsorpcioni model se temelji na pretpostavci da se adsorpcija odvija na energetski ujednačenoj površini adsorbenta, pri čemu svaki adsorpcioni centar može vezati samo jedan molekul adsorbata, te mogućnost vezivanja zavisi od stepena pokrivenosti površine. Proces adsorpcije se završava postizanjem ravnoteže, odnosno popunjavanjem kapaciteta koji adsorbent ima (Foo i Hameed, 2010). Langmuir-ova jednačina ima sledeći oblik:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

Pri čemu je: q_e - ravnotežni adsorpcioni kapacitet ($\mu\text{g/g}$)

q_{max} - maksimalni adsorpcioni kapacitet ($\mu\text{g/g}$)

C_e - ravnotežna koncentracija adsorbovane supstance (mg/l)

K_L - Langmuirova konstanta (l/mg)

Maksimalni adsorpcioni kapacitet, q_{max} , prikazuje zasićenost monomolekularnog sloja na površini adsorbenta, dok se Langmuir-ova konstanta, K_L , odnosi na energiju adsorpcije (Foo i Hameed, 2010; Worch, 2012).

2.4.2.3 Redlich-Peterson-ev adsorpcioni model

Redlich-Peterson-ov adsorpcioni model predstavlja hibridnu izotermu koja sadrži parametre Langmuir-ovog i Freundlich-ovog adsorpcionog modela, usled čega uključuje tri parametra u empirijsku jednačinu. S toga, ovaj adsorpcioni model može da se primeni kako u

homogenim tako i u heterogenim sistemima. Jednačina kojom se predstavlja Redlich-Peterson-ova izoterma je:

$$q_e = \frac{K_R c_e}{1 + \alpha_R c_e^\beta} \quad (9)$$

Pri čemu K_R (l/g), α_R (l/ μ g) i β predstavljaju Redlich-Peterson-ove konstante pri čemu u slučaju da β teži nuli ovaj model potvrđuje Freundlich-ov adsorpcioni model dok u suprotnom potvrđuje Langmuir-ov adsorpcioni model (*Foo i Hameed, 2010; Wang i Wang, 2018a*).

2.4.2.4 Temkin-ov adsorpcioni model

Temkin-ov adsorpcioni model se zasniva na pretpostavci da se adsorpcija odigrava zahvaljujući različitim interakcijama koje se formiraju između čestica i površine adsorbenta pri čemu se adsorpciona energija linearno smanjuje sa smanjenjem broja dostupnih na površini istog. Prema ovom modelu, za određivanje zavisnosti adsorpcije od inicijalne koncentracije od najvećeg značaja mesta sa niskom adsorpcionom energijom s obzirom na to da će se u slučaju aktivnih mesta sa visokom ista popuniti već pri vrlo niskim koncentracijama (*Foo i Hameed, 2010*). Temkin-ov adsorpcioni model se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T c_e) \quad (10)$$

gde je R (J K/mol) gasna konstanta, T (K) je temperatura, a b_T (J/mol) i A_T (l/g) su konstante izoterme.

2.4.2.5 Dubinin-Radushkevich-ev adsorpcioni model

Dubinin-Radushkevich-ev adsorpcioni model je empirijski model prvobitno zasnovan na objašnjavanju adsorpcije subkritičnih gasova na mikropore čvrste faze primenom Gausove raspodele energije na heterogenoj površini. Prema ovom modelu do vezivanja adsorbata dolazi mehanizmom popunjavanja pora (*Foo i Hameed, 2010*). Izoterma se predstavlja sledećom jednačinom:

$$q_e = q_s \exp(-B\varepsilon^2) \quad (11)$$

Gde B predstavlja konstantu energije adsorpcije (mol²/kJ²), a ε Polanyi-jev potencijal koji se izračinava prema jednačini:

$$\varepsilon = RT \ln 1 + \frac{1}{c_e} \quad (12)$$

Srednja energija adsorpcije E_a (kJ/mol) može se izračunati prema:

$$E_a = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (13)$$

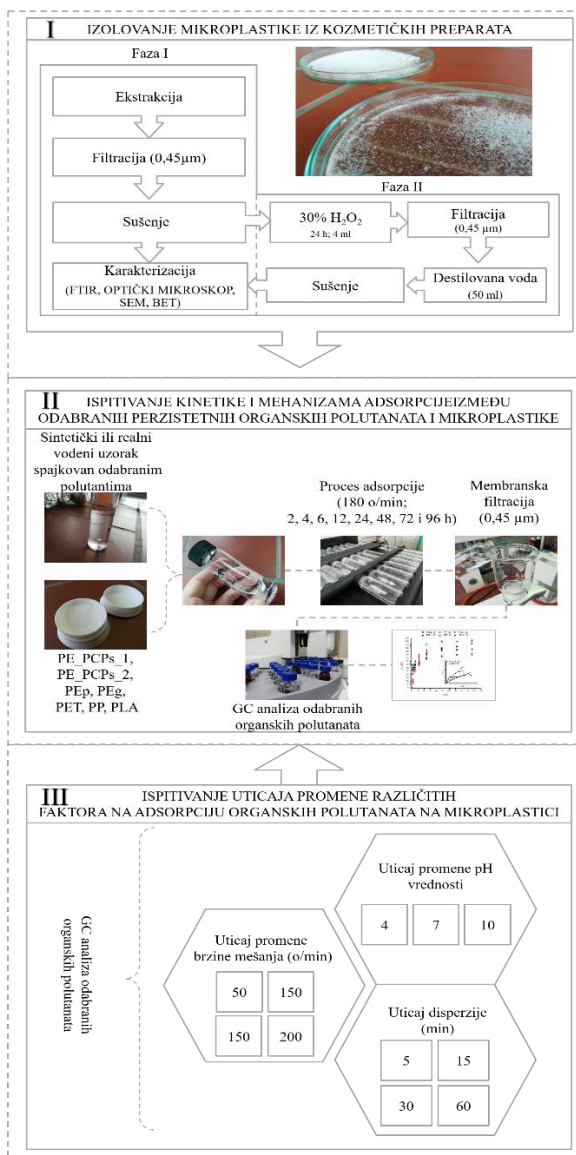
Vrednost srednje energije adsorpcije može takođe dati informacije o mehanizmu adsorpcije. Ukoliko je vrednost E_a , pri prenosu 1 mola supstance, u opsegu od 1 do 8 kJ/mol dolazi do fizisorpcije, između 8-16 kJ/mol ukazuje na proces adsorpcije jonske izmene dok pri opsegu od 16-40 kJ/mol ukazuje na prisustvo hemisorpcije (*Inglezakis i Zorpas, 2012; Yu i sar., 2013; Mahmoud, 2015; Kamau i Kamau, 2017; Wang i Wang, 2018a*).

Veliki broj istraživanja ukazalo je na to da se ovi modeli mogu koristiti za određivanje kinetike i mehanizma adsorpcije organskih polutanata na mikroplastici (*He i sar., 2010; Fries i Zarfl, 2012; Guo i sar., 2018a; Wang i Wang, 2018a,b; Zhang i sar., 2018; Xu i sar., 2018a,b; Liu i sar., 2019*). Stoga su prethodno opisani modeli primenjeni za bolji uvid u kinetiku i mehanizam adsorpcije hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika na odabrane vrste mikroplastike.

3 EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Plan eksperimenta

Šematski prikaz plana eksperimenta predstavljen je na slici 3.



Slika 3. Plan eksperimenta

Predmet istraživanja doktorske disertacije bilo je ispitivanje uticaja fizičko-hemijskih svojstava komercijalno dostupne mikroplastike (praškasti polietilen, granulovani polietilen, polietilen tereftalat, polipropilen, polilaktonska kiselina), kao i polietilena izolovanog iz kozmetičkih sredstava i perzistentnih organskih polutanata (policikličnih aromatičnih ugljovodonika, derivata benzena i hlorovanih fenola) na interakcije u vodenom matriksu. Istraživanje je sprovedeno u 3 faze:

- Prva faza ispitivanja obuhvatala je optimizaciju i razvoj procedura za izolovanje mikroplastike iz sredstava za ličnu higijenu. Odabrana su dva kozmetička sredstva za piling lica, koja prema listi sastojaka, datih na ambalaži, sadrže polietilen.
- U drugoj fazi vršeno je ispitivanje adsorpcione kinetike između odabranih perzistentnih organskih polutanata i različitih vrsta mikroplastike u sintetičkom i realnom vodenom matriksu. Takođe je ispitivan mehanizam formiranja interakcija između odabranih organskih polutanata i mikroplastike primenom pet različitih adsorpcionih modela.
- Treća faza istraživanja bila je fokusirana na ispitivanje uticaja promene različitih faktora sredine (pH vrednosti, brzine mešanja i disperzije) u sintetičkom vodenom matriksu na adsorpciono ponašanje odabranih organskih polutanata na mikroplastici.

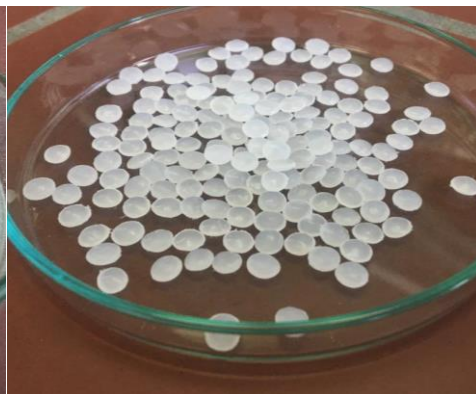
3.2 Materijali

Tokom realizacije ovog ispitivanja korišćeno je četiri vrste komercijalno dostupne mikroplastike (čiste komponente), polietilen izolovan iz dve vrste sredstava za ličnu higijenu, kao i jedna bioplastika. Ispitivanja su vršena na sledećim komercijalno dostupnim vrstama mikroplastike: praškasti polietilen (PEp, Thermo Fisher Scientific), granulovani polietilen (PEg), polietilen tetraftalat (PET) i polipropilen (PP) proizvođača Sigma Aldrich. Polilaktonska kiselina (PLA, Sigma Aldrich) je predstavnik bioplastičnih materijala. Izgled svih navedenih komercijalno dostupnih materijala dat je na slici 4. Veličina odabranih mikroplastičnih čestica kretala se od 0,63 μm do 3 mm u zavisnosti od vrste mikroplastike.

a)



b)



c)



d)

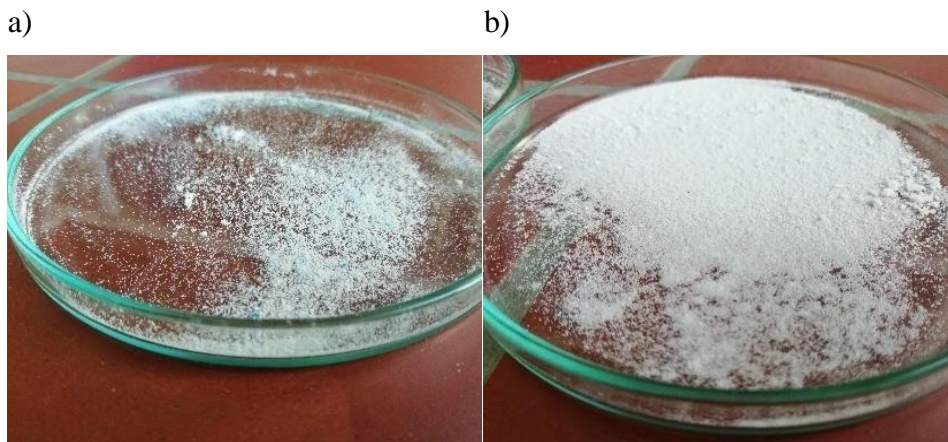


e)



Slika 4. Komercialna mikroplastika (a) PEp, (b) PEG, (c) PET, (d) PP i (e) PLA

Pored odabranih komercijalno dostupnih vrsta mikroplastike, u ovoj studiji ispitivan je i praškasti polietilen izolovan iz dva različita kozmetička sredstva (PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2). Izgled polietilena izolovanog iz sredstava za ličnu higijenu prikazan je na slici 5.



*Slika 5. Polietilen izolovan iz kozmetičkog sredstva
(a) PE_PCPs_1 i (b) PE_PCPs_2*

Procedura izolovanja mikroplastike iz sredstava za ličnu higijenu opisana je u poglavlju 3.4.

3.3 Hemikalije i reagensi

U radu su korišćeni analitički standardi hlorovanih fenola (4-hlofenol, 4-CP; 2,4-dihlorfenol, 2,4-DCP; 2,4,6-trihlorfenol, 2,4,6-TCP i pentahlorfenol, PCP), derivati benzena (1,2,3-trihlorbenzen, 1,2,3-TeCB; 1,2,4-trihlorbenzen, 1,2,4-TeCB; 1,3,5-trihlorbenzen, 1,3,5-TeCB; pentahlorbenzen, PeCB; heksahlorbenzen, HeCB i trihluralin, TFL) i policiklinih aromatičnih ugljovodonika (naftalen, fluoren, fluoranten i piren) proizvođača Pestanal[®].

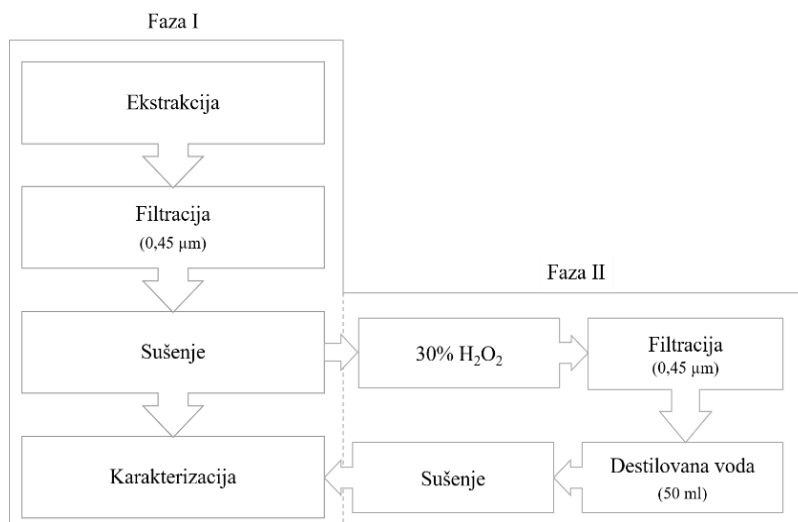
Osnovni rastvori navedenih organskih jedinjenja koncentracije 1 mg/ml su pripremljeni u metanolu i čuvani u frižideru. U laboratorijskim ispitivanjima korišćeni su organski rastvarači heksan (J.T. Baker) i metanol (J.T. Baker), acetanhidrid i vodonik-peroksid proizvođača Sigma-Aldrich.

Za pripremu sintetičkog vodenog matriksa korišćeni su kalcijum-hlorid (CaCl_2), natrijum-hidrogen karbonat (NaHCO_3) i magnezijum-sulfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) proizvođača Sigma Aldrich dok su za podešavanje pH vrednosti primenjeni azotna kiselina (HNO_3) proizvođača

Fluka i natrijum hidroksid (NaOH), Sigma Aldrich. Sintetički vodeni matriks pripremljen je tako da prema hemijskom sastavu bude sličan odabranom realnom matriksu, osim po sadržaju rastvorenog organskog ugljenika.

3.4 Procedura izolovanja mikroplastike iz sredstava za ličnu higijenu

Izolovanje mikroplastike iz kozmetičkih sredstava vršeno je ekstrakcijom pomoću destilovane vode sa i bez vodonik-peroksida, prema modifikovanoj proceduri opisanoj od strane *Nuelle M-T i sar.* (2014). Šema eksperimenta optimizacije metode izolovanja mikroplastike iz sredstava za ličnu higijenu prikazana je na slici 7.



Slika 6. Šema postupka optimizacije metode izolovanja mikroplastike iz sredstva za ličnu higijenu

Procedura izolovanja mikroplastike iz kozmetičkih sredstava sastojala se iz sledećih koraka: odmerena je odgovarajuća zapremina odabranih sredstava (100 ml) za ličnu higijenu, koji su zatim ključalom destilovanom vodom kvantitativno prenešeni u staklenu bocu od 1l i stavljeni na mešanje 1h pri brzini od 180 o/min. Nakon mućkanja uzorak je profiltriran pomoću seta za vakuum filtraciju kroz 0,45 µm celulozno nitratni membranski filter. Nakon filtracije filter papir je prebačen u petrijevu ploču i ostavljen da se osuši na sobnoj temperaturi tokom 24 h.

U cilju dobijanja čistijih uzoraka mikroplastike, u drugoj fazi optimizacije postupka izolovanja mikroplastike iz sredstava za ličnu higijenu, u osušen uzorak kozmetičkog proizvoda dodato je 10 ml 30% vodonik-peroksida. Dodatkom vodonik-peroksida dolazi do razgradnje preostalih prisutnih organskih komponenti u uzorku koje se slabije rastvaraju u vodi (*Nuelle M-T i sar. 2014*).

3.5 Određivanje adsorpcione kinetike i mehanizma adsorpcije organskih polutanata na mikroplastici

Ispitivanje adsorpcione kinetike i mehanizama adsorpcije odabranih organskih polutanata na mikroplastici vršeno je šaržnim eksperimentima u laboratorijskim uslovima.

3.5.1 Određivanje adsorpcione kinetike

Kinetički eksperimenti sprovedeni su u više serija. U prvoj seriji vršeno je ispitivanje adsorpcione kinetike smeše hlorovanih fenola (4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP, PCP) na svakoj od sedam ispitivanih vrsta mikroplastike (PEp, PE_PCPs_1, i PE_PCPs_2, PEg, PET, PP i PLA). U drugoj seriji ispitivana je adsorpciona kinetika smeše derivata benzena (1,2,3-TeCB, 1,2,4-TeCB, 1,3,5-TeCB, PeCB, HeCB i TFL) na prethodno navedenim vrstama mikroplastike. Ispitivanje adsorpcione kinetike je sprovedeno u trećoj seriji eksperimenata za smešu policikličnih aromatičnih ugljovodonika (naftalena, fluorena, fluorentena i pirena) na PEp, PE_PCPs_1, i PE_PCPs_2, PEg, PET, PP i PLA. Adsorpcioni eksperimenti su rađeni u sintetičkom vodenom matriksu i vodi reke Dunav, čije su karakteristike prikazane u tabeli 7.

Četvrta serija eksperimenata služila je kao kontrolna serija. Vršeno ispitivanje adsorpcionog afiniteta ispitivanih grupa jedinjenja ka konstituentima realnog vodenog matriksa tako što je urađen set eksperimenata tokom 48 h u kojima je praćena promena koncentracije hlorovanih fenola, derivata benzena i PAH bez prisustva mikroplastike u dunavskoj vodi.

U sprovedenim serijama kinetičkih eksperimenata zapremine vodenog rastvora je bila 30 ml za derivate benzena i PAH i 20 ml za hlorovane fenole, a polazna koncentracija svakog jedinjenja je iznosila 100 µg/l.

Masa praškastih vrsta mikroplastike (PEp, PE_PCPs_1, i PE_PCPs_2) bila je 10 mg, a masa granulovanih matrijala (PEg, PET, PP i PLA) je iznosila 20 mg.

Potpuno mešanje suspenzije u eksperimentima obezbeđeno je primenom digitalnog mešača (IKA[®] Orbital shaker KS 501 Digital), pri brzini od 150 o/min, prethodno utvrđenoj kao optimalnom što je opisano u poglavlju 4.2.2, i na sobnoj temperaturi (25°). Svi uzorci su pripremani u duplikatu. pH vrednost vode iznosila je $7,23 \pm 0,06$ za sintetički vodeni matriks i $7,45 \pm 0,07$ za dunavsku vodu. Nakon definisanih vremenskih perioda (2, 4, 6, 12, 24, 48, 72 i 96 h) uzorci su filtrirani kroz celulozno acetatni membranski filter veličine 0,45 μm , a potom pripremani za gasno-hromatografsku analizu.

Za modelovanje rezultata adsorpcionih eksperimenata, korišćena su tri kinetička modela: Lagergren-ov model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i Weber-Morris, čiji je opis dat u poglavlju 2.4.1.

3.5.2 Adsorpcione izoterme

U cilju određivanja mehanizma adsorpcije odabranih organskih polutanata na mikroplastici adsorpcione izoterme su određene korišćenjem pet različitih početnih koncentracija. Ispitivanja su vršena u smeši prema vrstama jedinjenja koja su ispitivana (hlorovani fenoli, derivati benzena i policiklični aromatični ugljovodonici) pri čemu je početna koncentracija svakog od odabranih jedinjenja bila u opsegu od 0-100 $\mu\text{g/l}$, odnosno 1, 25, 50, 75 i 100 $\mu\text{g/l}$, pri konstantnoj masi sorbenta (10 mg za praškaste i 20 mg za granulovane vrste mikroplastike). Svi eksperimenti su rađeni pri neutralnoj pH vrednosti ($7,23 \pm 0,06$ za sintetički matriks i $7,45 \pm 0,07$ za dunavsku vodu), dok se pH vrednost suspenzije posle dostizanja ravnoteže nije menjala. Nakon konstantnog mešanja tokom 48 h, uzorci su sakupljeni profiltrirani kroz celulozno acetatni membranski filter poroznosti 0,45 μm , a zatim, nakon adekvatne pripreme u zavisnosti od grupe ispitivanih jedinjenja, snimljeni primenom gasne hromatografije. Dobijeni rezultati su modelovani primenom pet adsorpcionih modela: Freundlich-ov, Langmuir-ov, Redlich-Petersen-ov, Dubinine-Radushkevich-ov i Tempkin-ov model predstavljenih u poglavlju 2.4.2.

3.6 Ispitivanje uticaja faktora sredine na adsorpciju organskih polutanata na mikroplastici

3.6.1 Ispitivanje uticaja pH na adsorpciju organskih polutanata na mikroplastici

pH vrednost sintetičkog vodenog matriksa, koji je prethodno pripremljen dodavanjem soli CaCl_2 , NaHCO_3 i $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, podešena je dodavanjem HNO_3 i NaOH na vrednosti 4, 7 i 10 nakon čega je dodata odgovarajuća zapremina radnog rastvora odabrane grupe organskih jedinjenja u smeši tako da inicijalna koncentracija pojedinačnih jedinjenja bude $100 \mu\text{g/l}$. Odabrane pH vrednosti pokrivaju široki opseg pH vrednosti vodenog matriksa u kojima adsorpcija organskih polutanata na mikroplastici može da se odigra. Masa ispitivane mikroplastike bila je 10 mg i 20 mg za praškaste i granulovane vrste mikroplastike, respektivno. Interakcije organskih polutanata i mikroplastike praćene su nakon vremena kontakta od 48 h pri brzini mešanja od 150 o/min. Uzorci su zatim, filtrirani kroz membranski filter (poroznosti $0,45 \mu\text{m}$) i podvrgnuti odgovarajućoj pripremi uzorka za gasno-hromatografsku analizu u zavisnosti od grupe jedinjenja.

3.6.2 Ispitivanje uticaja brzine mešanja na adsorpciju organskih polutanata na mikroplastici

Ispitivanje uticaja brzine mešanja na afinitet adsorpcije organskih polutanata na mikroplastici vršeno je u cilju odabira optimalne brzine mešanja. Tako je ispitivanje vršeno na digitalnom mešaču (IKA[®] Orbital shaker KS 501 Digital) primenom četiri različite brzine mešanja (50, 100, 150 i 200 o/min). Inicijalna koncentracija pojedinačnog jedinjenja ispitivanog u smeši u zavisnosti od grupe organskih jedinjenja (hlorovani fenoli, derivati benzena i PAH) bila je $100 \mu\text{g/l}$, dok je masa ispitivane mikroplastike bila je 10 mg i 20 mg za praškaste i granulovane vrste mikroplastike, redom. Uticaj brzine mešanja na adsorpciono ponašanje odabranih organskih jedinjenja na mikroplastici ispitivano je nakon 48 h, analizom rezidualne koncentracije ispitivanih grupa organskih jedinjenja.

3.6.3 Ispitivanje uticaja disperzije na adsorpciju organskih polutanata na praškastoj mikroplastici

Ispitivanje uticaja disperzije praškaste mikroplastike na adsorpciju hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika vršeno je primenom ultrazvučnog kupatila u trajanju od 5, 15, 30 i 60 min nakon čega su uzorci mešani 48 h, pomoću digitalnog mešača (IKA® Orbital shaker KS 501 Digital) pri brzini mešanja od 150 o/min. Inicijalna koncentracija pojedinačnog jedinjenja ispitivanog u smeši u zavisnosti od grupe organskih jedinjenja (hlorovani fenoli, derivati benzena i PAH) bila je 100 µg/l. Masa ispitivane mikroplastike bila je 10 mg i 20 mg za praškaste i granulovane vrste mikroplastike, redom. Uticaj disperzije na adsorpciju odabranih organskih jedinjenja na praškastoj mikroplastici ispitivano je nakon 48h analizom rezidualne koncentracije ispitivanih organskih jedinjenja.

3.7 Analitičke metode

3.7.1 Karakterizacija mikroplastike

Karakterizacija komercijalno dostupne mikroplastike je vršena FTIR analiza (Thermo-Nicolet Nexus 670, refleksija na G kristalima u opsegu od 4000-600 cm^{-1} , pri rezoluciji od 4 cm^{-1}), svetlosnog i mikroskopa sa sistemom za analizu slika (Image Analyzing System MotiC 2000) i skenirajućeg elektronskog mikroskopa (TM3030, Hitachi High-Technologies, Japan). Takođe je određena karakteristika specifične površine čestica (BET) i tačka nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) ispitivanih vrsta mikroplastike.

Infracrvena spektrometrija sa Fourier-ovom transformacijom. Hemijska i morfološka karakterizacija vršena je pomoću dve tehnike FTIR analize (refleksione ATR i transmisiona KBr). Obe FTIR tehnike su primenjene na aparatu Thermo-Nicolet Nexus 670, u opsegu od 4000-400 cm^{-1} na rezoluciji od 4 cm^{-1} sa brzinom od 60 skenova po analizi pri sobnoj temperaturi. ATR tehnika primenjena je upotrebom ATR kristala napravljenog od Ge na reflektujućoj pločici i kleme za pritisak. S druge strane, KBr tehnika zasniva se na homogenizaciji uzorka sa čvrstim kalijum-bromidom visoke čistoće i pripremi tablete koja se dalje snima u transmisionom modu.

Stereomikroskop. Vizuelna identifikacija mikroplastike vršena je pomoću svetlosnog mikroskopa i sistema za analizu slike Image Analyzing System Motic 2000 pri uvećanju od 4 i 10 puta. Identifikacija uzorka mikroplastike na filter papiru vršena je prema njihovim morfološkim karakteristikama (kao što su boja, površinska struktura i oblik).

Skenirajući elektronski mikroskop. Ispitivanje čestica mikroplastike (veličina, površine i oblika) vršeno je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa TM3030, Hitachi High-Technologies, Japan.

Određivanje tačke nultog naelektrisanja mikroplastike. Određivanje tačke nultog naelektrisanja vršeno je prema proceduri *Ofomaja i Ho* (2008). U seriju vijala (40 ml) dodato je 30 ml sintetičkog vodenog matriksa nakon čega je podešena pH vrednost korišćenjem HNO₃ i NaOH različitih koncentracija (0,1-1M) u opsegu pH od 2-10. U svaku bocu je dodato 10-20 mg mikroplastike nakon čega su uzorci mešani pri brzini od 200 o/min tokom 48 h na sobnoj temperaturi. Konačna pH vrednost (pH_f) vodenog matriksa je izmerena nakon 48 h, nakon čega je grafički prikazana zavisnost razlike konačne i inicijalne pH vrednosti (Δ pH) i inicijalne pH vrednosti (pH_i) pri čemu je tačka nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) mikroplastike bila pH vrednost pri kojoj kriva seče nulu *y*-ose (*Ofomaja i Ho* 2008).

3.7.2 Određivanje koncentracije hlorovanih fenola

Koncentracija hlorovanih fenola (4-hlorfenola, 2,4-dihlorfenola, 2,4,6-trihlorfenola i pentahlorfenola) određena je pomoću gasnog hromatografa sa masenim detektorom (GC/MSD), nakon derivatizacije do acetata u baznoj sredini i tečno-tečne ekstrakcije sa heksanom. Za derivatizaciju hlorovanih fenola, dodati su najpre K₂CO₃ i acetanhidrid nakon čega je vršeno mešanje u trajanju od 15 min kako bi se osigurala potpuna derivatizacija fenola. Zatim je vršena tečno-tečna ekstrakcija uzoraka sa 3 ml heksana uz dodatak NaCl tokom 15 min mućkanja. Analiza hlorovanih fenola vršena je pomoću gasnog hromatografa Agilent 7890A/5975C GC/MSD na koloni HP-5MS (J&V Scientific) pri sledećim uslovima hromatografisanja: gas nosač - helijum sa protokom od 1,5 ml/min u koloni; temperatura injektora 200 °C; početna temperatura pećnice 40 °C tokom 2 min, zatim od 40 °C/min do 100°C tokom 0,5 min, zatim 2 °C/min do 140 °C i 30 °C/min do 300 °C; temperatura detektora 150 °C. Injektovano je 2 µl.

3.7.3 Određivanje koncentracije derivata benzena

Određivanje derivata benzena vršeno je pomoću gasnog hromatografa sa detektorom sa zahvatom elektrona (GC/ μ ECD) nakon tečno-tečne ekstrakcije sa heksanom. Priprema uzoraka izvedena je na sledeći način: 30 ml uzorka ekstrahovano je sa 3 ml heksana tokom 10 minuta. Nakon ekstrakcije 0,5 ml ekstrakta preneto je u vijal za GC analizu i dodato je 1 μ l internog standarda pentahloronitrobenzena (PCNB). Uslovi hromatografisanja bili su sledeći: početna temperatura rerne iznosila je 70 °C tokom 1 min. Zatim, temperatura raste brzinom od 20 °C/min do 180 °C (0 min.); a potom brzinom od 10 °C/min do 230 °C (3 min); nakon čega temperatura raste brzinom od 5 °C/min do 300 °C (5 min). Injektovano je 2 μ l u splitless modu. Temperatura injektora iznosila je 250 °C, dok je temperatura detektora bila 300°C.

3.7.4 Određivanje koncentracije policikličnih aromatičnih ugljovodonika

Određivanje policikličnih aromatičnih ugljovodonika vršeno je pomoću gasnog hromatografa sa masenim detektorom (Agilent 7890A/5975C, GC/MSD) nakon tečno-tečne ekstrakcije sa heksanom. Priprema uzoraka izvedena je na sledeći način: 30 ml uzorka ekstrahovano je sa 3 ml heksana tokom 10 minuta. Nakon ekstrakcije 0,5 ml ekstrakta preneto je u vijal za GC analizu i dodato je 2 μ l internog standarda fenantrena-d10. Uslovi hromatografisanja bili su sledeći: početna temperatura rerne iznosila je 55°C koju drži 1 minut, nakon toga temperatura raste brzinom od 25°C/min do 350°C, gde drži 3 minute. Primenjuje se pulsirajući splitless mod injektiranja. Temperatura injektora iznosila je 300°C, temperatura jonskog izvora 230°C, temperatura kvadrupola 150°C i temperatura transfer linije 280°C.

Tabela sa podacima o parametrima kvaliteta primenjenih metoda za analizu rezidualne koncentracije hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika data je u prilogu 1 (Tabela P-1-1.).

3.7.5 Ostale tehnike analize

pH vrednost. pH vrednost vodenih uzoraka merena je na upotrebu pH-metra 340i, WTW, SenTix®21 elektroda, prema metodi SRPS H.Zi.111:1987.

Elektroprovodljivost. Analiza elektroprovodljivosti vodenih uzoraka vršena je pomoću konduktometra Hanna model HI 933000.

Koncentracija ukupnog organskog ugljenika (TOC) i rastvorenog organskog ugljenika (DOC). TOC i DOC u vodenim uzorcima analizirana je pomoću Elementar LiquiTOCII aparat nakon filtracije uzorka vode kroz celulozno nitratri membranski filter poroznosti 0,45 µm, prema metodi SRPS ISO 8245:2007.

Hloridi. Određivanje koncentracije hlorida u vodi vršena metodom po Moru, titracijom sa srebro-nitratom uz hromatni indikator, prema metodi SRPS ISO 9297/1:2007.

Sulfati. Određivanje sulfata vršeno je jodometrijskom titracijom viška hromatnog jona rastvorom natrijum-tiosulfata nakon taloženja sulfata dodatkom barijum-hromata u višku.

Hidrogenkarbonati. Alkalitet vode u vidu koncentracije hidrogen karbonata vršeno je volumetrijskom metodom (APHA 2012).

3.7.6 Analiza eksperimentalnih podataka

U svrhu modelovanja eksperimentalnih podataka adsorpcije hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastici primenom kinetičkih modela i konstruisanja adsorpcionih izoterma korišćen je kompjuterski program OriginPro 8.5.

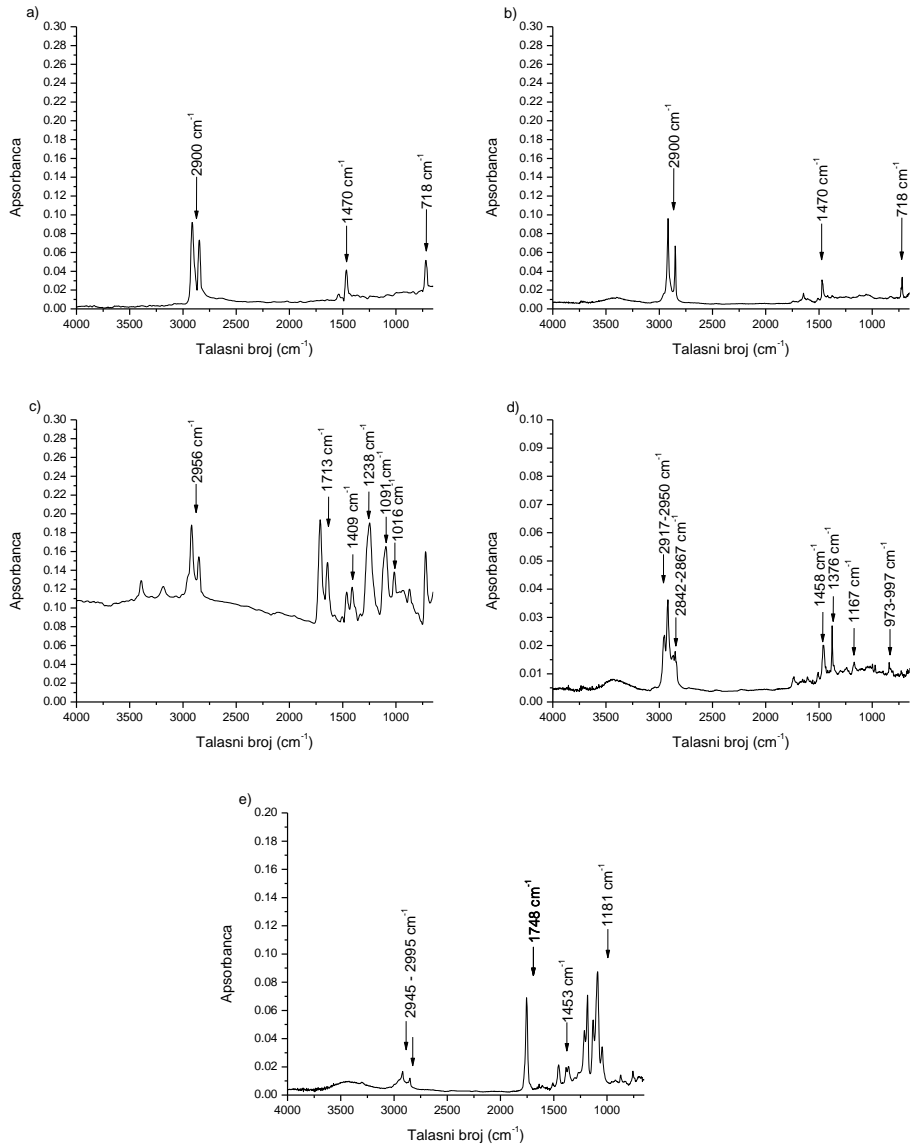
4 REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom poglavlju predstavljani su najpre rezultati fizičko-hemijske i morfološke karakterizacije mikroplastike kao i karakteristike ispitivanih grupa organskih polutanata (hlorovanih fenola, derivata benzena i PAH) i vodenog matriksa koji su se koristili tokom realizacije ovog istraživanja. Takođe, predstavljani su rezultati odabira uslova pod kojim su rađena ispitivanja adsorpcije organskih polutanata na mikroplastici u vidu ispitivanja uticaja disperzije i brzine mešanja na promenu stepena adsorpcije. Dalje su predstavljani rezultati kinetičkih eksperimenata koji su modelovani primenom tri kinetička modela (pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Weber-Morris-ovog modela). Rezultati ispitivanja mehanizma adsorpcije organskih polutanata na mikroplastici dati su takođe u ovom poglavlju, kao i rezultati njihovog modelovanja primenom pet adsorpcionih modela (Freundlich-ov, Langmuir-ov, Redlich-Petersen-ov, Dubinine-Radushkevich-ev i Tempkin-ov model). Dodatno, predstavljani su rezultati uticaja promene pH vrednosti vodeenog matriksa na adsorpciono ponašanje hlrovanih fenola, derivata benzena i PAH na mikroplastici.

4.1 Fizičko-hemijske karakteristike mikroplastike

Karakterizacija čistih mikroplastičnih materijala (PEp, PEg, PP, PET), bioplastike (PLA) i polietilena izolovanog iz sredstava za ličnu higijenu (PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2) vršen je primenom FTIR analize, određivanjem tačke nultog naelektrisanja i Brunauer-Emett-Teller-om metodom (BET). Dodatno, praškasti materijali su okarakterisani primenom svetlosnog mikroskopa i SEM analizom. U daljem tekstu su prikazani rezultati karakterizacije ispitivanih vrsta mikroplastike.

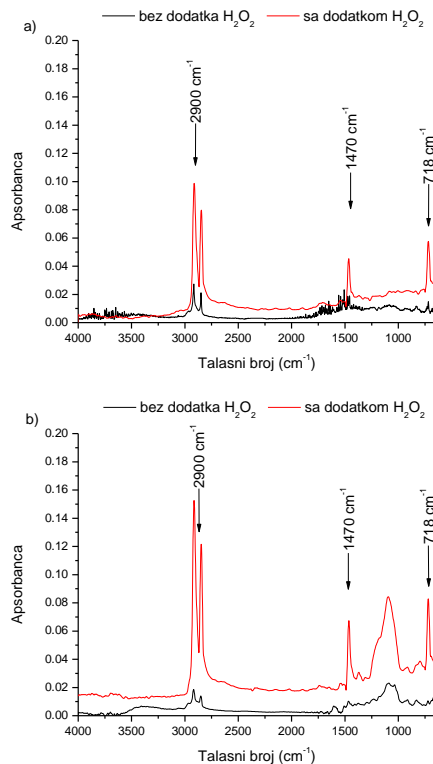
Pomoću **FTIR analize** izvršena je karakterizacija odabranih komercijalno dostupnih vrsta mikroplastike (PEp, PEg, PP, PET, PLA). Karakteristični spektri odabranih vrsta komercijalno dostupne mikroplastike prikazana je na slici 7. Na osnovu FTIR spektara prikazanih na slici 7a i 7b uočavaju se karakteristične trake na talasnim dužinama 2914 cm^{-1} , 2847 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} i 718 cm^{-1} koje odgovaraju strukturi polietilena.



Slika 7. FTIR spektri odabranih vrsta komercijalno dostupne mikroplastike (a) PEp, (b) PEG, (c) PET, (d) PP i (e) PLA

U slučaju FTIR spektra dobijenog za polietilen tereftalat na slici 7c uočavaju se karakteristične trake ovog polimera na 2956 cm⁻¹ (C–H istezanje specifično za –CH₂ i –CH₃ funkcionalne grupe), 1713 cm⁻¹ (C=O sprezanje specifično za keto grupu), 1409 cm⁻¹ (C–O istezanje i deformacija O–H grupe), 1238 cm⁻¹ (karakteristično za tereftalatnu funkcionalnu grupu, –OCC₆H₄–COO), 1091 cm⁻¹ (vibracije estarske

C–O veze) i 1016 cm^{-1} karakteristične za vibracije koje potiču od benzenovog prstena (Andanson i Kazarian, 2008; Dos Santos Pereira i sar., 2017). Hemijski sastav polipropilena potvrđuju trake na $2950\text{--}2838$, $1455\text{--}1453$ i 1376 cm^{-1} (slika 7d) koje ukazuju na C–H istezanje $-\text{CH}_3$ i $-\text{CH}_2$ grupe (Ploypetchara i sar., 2014). Na slici 7e prikazan je FTIR spetar biopolimera, polilaktonske kiseline. Karakteristične trake koje potvrđuju hemijski sastav PLA su $2995\text{--}2945\text{ cm}^{-1}$ (C–H istezanje), na 1748 cm^{-1} specifično za keto funkcionalnu grupu, na 1453 cm^{-1} pripisano deformaciji $-\text{CH}_3$ grupe i na 1181 cm^{-1} koja se povezuje sa simetričnim istezanjem CO (Savaris i sar., 2017). Na slici 8 predstavljeni su FTIR spektri polietilena izolovanih iz sredstava za ličnu higijenu.



Slika 8. FTIR spektri uzoraka mikroplastike dobijene izolovanjem iz odabranih kozmetičkih sredstava (a) PE_PCPs_1 i (b) PE_PCPs_2

FTIR spektri snimljeni su za ove materijale nakon izolovanja prema metodi Nuelle i sar. (2014) i modifikovanoj metodi, kako bi se utvrdila koja je efikasnija. Na osnovu karakterističnih apsorpcionih traka koje se javljaju na talasnim dužinama 2914 cm^{-1} , 2847 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} i 718 cm^{-1} (D'Amelia i sar., 2016), u ispitivanim proizvodima za ličnu higijenu, potvrđeno je prisustvo polietilena. Dobijeni rezultati FTIR analize poređeni

su sa podacima iz biblioteke Humel Polimer Sample laboratorije pri čemu je preklapanje iznosilo 74% i 65% za preparate PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2, respektivno. Nešto manji procenat poklapanja rezultata FTIR analize javlja se kao posledica prisustva gelastih organskih komponenti u ispitivanom kozmetičkom proizvodu koji maskiraju trake karakteristične za polietilen na 1470 cm^{-1} (Stuart, 2007; D'Amelia i sar., 2016). S obzirom da je procenat preklapanja rezultata spektara za uzorke odabranih kozmetičkih sredstava sa podacima iz Hummel Polymer Sample biblioteke bio nešto niži usled prisustva gelastih organskih komponenti u ispitivanim uzorcima PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2, urađena je modifikacija prvobitne metode kao što je opisano u poglavlju 3.2.1. Na osnovu rezultata FTIR analize nakon dodatka 30% vodonik-peroksida (slika 8) može se uočiti veći procenat slaganja dobijenih spektara za PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 (80% i 83%, respektivno) sa Humel Polimer Sample bibliotekom spektara.

Povećanje procenta preklapanja rezultata FTIR analize posledica je smanjenja količine gelastih organskih komponenti u ispitivanim kozmetičkim proizvodima usled čega je karakteristična traka za polietilen na 1470 cm^{-1} postala vidljivija. Na osnovu rezultata dobijenih FTIR analizom može se uočiti pozitivni uticaj modifikacije procedure za izolovanje mikroplastike iz kozmetičkog proizvoda uz dodatak 30% vodonik-peroksida, zbog čega je ova metoda usvojena pri izolovanju mikroplastičnih čestica u svim izvedenim eksperimentima.

Pored potvrde o hemijskom sastavu materijala dobijenih pomoću FTIR vršena je i fizičko-hemijska karakterizacija komercijalno dostupne mikroplastike kao i one izolovane iz kozmetičkih sredstava određivanjem specifične površine čestica i veličine pora pomoću **BET analize** (tabela 5).

Tabela 5. Specifična površina čestica i veličina pora mikroplastike dobijena pomoću BET anize

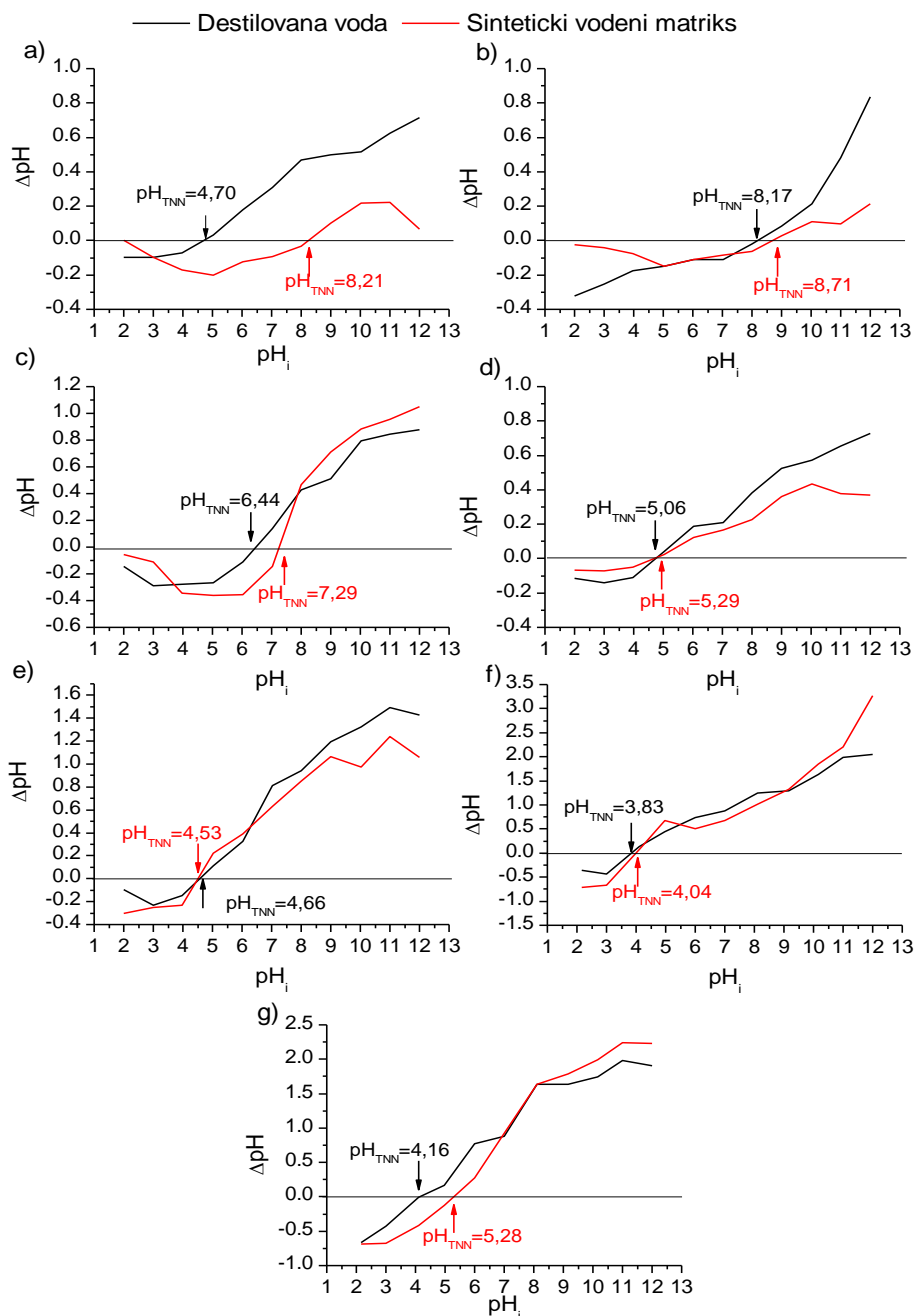
Materijal	Specifična površina BET (m^2/g)	Mikropore t-test (cm^3/g)	Mikropore HK metod (cm^3/g)	Mezopore BJH (cm^3/g)	Srednji prečnik pora (nm)
PEp	2,088	0	0,0009	0,065	59,36
PE_PCPs_1	0,660	0	0,0001	0,002	7,527
PE_PCPs_2	5,791	0	0,0019	0,099	33,95
PEg	0,248	0	0	0	10,47
PET	0,164	0	0	0	17,29
PP	NO	NO	NO	NO	NO
PLA	0,094	0	0	0	25,35

NO-nije određivano

Specifične površine praškastog standarda polietilena kao i PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 bile su 2,088 m²/g, 0,660 m²/g i 5,791 m²/g, dok je zapremina detektovanih mezopora iznosila 0,065 m²/g, 0,002 m²/g i 0,099 cm³/g, respektivno. Srednji prečnik pora PEp, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 iznosi 59,36 nm, 7,527 nm i 33,95 nm što potvrđuje mezoporoznu strukturu čestica. Dobijeni rezultati su u skladu sa IUPAC-ovom klasifikacijom (prečnik pora je u opsegu 2-50 nm) ispitivanu mikroplastiku svrstavaju u mezoporozne sorbente (IUPAC, 1997; Bardestani i sar., 2019). Značajno niža specifična površina uočava se kod granulovanih standarda mikroplastike pri čemu je ona iznosila 0,248 m²/g, 0,164 m²/g i 0,094 m²/g za PEg, PET i PLA, redom. Mezopore kod granulovanih standarda mikroplastike nisu detektovane, dok je srednji prečnik pora iznosio 10,47 nm (PEg), 17,29 nm (PET) i 25,35 nm (PLA). Specifična površina za granulovani PP nije određena usled otežane adsorpcije azota prilikom analize.

Takođe je vršeno i određivanje **tačke nultog naelektrisanja** kako mikroplastičnih čestica izolovanih iz kozmetičkih sredstava tako i odabranih komercijalno dostupnih čistih mikroplastika. Tačka nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) ukazuje na pH vrednost pri kojoj je površina materijala neutralno naelektrisana. Tačka nultog naelektrisanja je važan parametar za objašnjenje adsorpcionog ponašanja adsorbenta, u ovom slučaju mikroplastike. U cilju ispitivanja mogućeg uticaja konstituenata vodenog matriksa na promenu tačke nultog naelektrisanja ispitivanih vrsta mikroplastike eksperimenti su izvršeni u destilovanoj vodi i sintetičkom vodenom matriksu.

Grafički prikaz tačke nultog naelektrisanja za odabrane vrste mikroplastike u destilovanoj vodi i sintetičkom vodenom matriksu prikazane su na slici 9. Tačka nultog naelektrisanja ispitivanih vrsta MP u destilovanoj vodi kretala se od pH=3,83 do pH=8,17 sledećim redosledom: PP<PLA<PET<PEp<PEg<PE_PCPs_2<PE_PCPs_1. Tačka nultog naelektrisanja dobijena za ispitivane čestice mikroplastike u sintetičkom vodenom matriksu bila je u opsegu od pH=4,04 do pH=8,71 pri čemu se redosled kretao PP<PLA<PET<PEg<PE_PCPs_2<PEp<PE_PCPs_1. Kao što se može uočiti na osnovu dobijenih rezultata tačke nultog naelektrisanja za ispitivane vrste mikroplastike, vodeni matriks nema značajan uticaj na promenu karakteristika površine mikroplastike osim u slučaju PEp kod koga je pH_{TNN} u destilovanoj vodi iznosila pH_{TNN}=4,70 dok je u sintetičkom matriksu iznosila pH_{TNN}=8,21.



Slika 9. Tačka multog naelektrisanja (a) PEp, (b) PE_PCPs_1, (c) PE_PCPs_2, (d) PEG, (e) PET, (f) PP i (g) PLA u destilovanoj vodi i sintetičkom vodenom matriksu

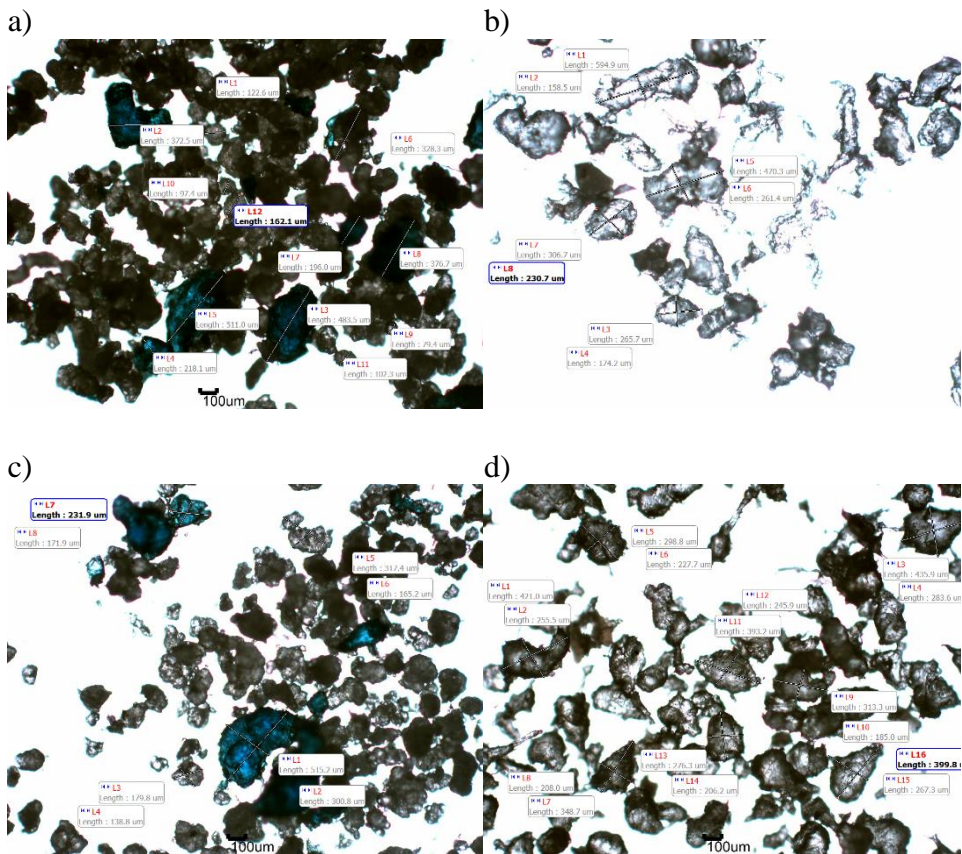
Xu i sar. (2018) su takođe određivali tačku nultog naelektrisanja polietilena pri čemu je dobijena vrednost tačke nultog naelektrisanja u destilovanoj vodi čije je pH vrednost bila pH 6,8 iznosila je $pH_{TNN}=4,30$. Dobijeni rezultati *Xu i sar.* (2018) ukazuju na to da vodeni matriks značajno utiče na naelektrisanje mikroplastike. Dodatno, istraživanja *Fotopoulou i Karapanagioti* (2012) ukazala su na to da vodeni matriks ima značajan uticaj na tačku nultog naelektrisanja materijala. Sa druge strane, na osnovu dobijenih rezultata tačke nultog naelektrisanja za praškast polietilen izolovan iz kozmetičkih sredstava (PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2) može se uočiti da na ove materijale promena vodenog matriksa ima neznatan uticaj. Tako su pH vrednost pri kojem su PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 neutralnog naelektrisanja u destilovanoj vodi niže, $pH_{TNN}=8,11$ i $pH_{TNN}=6,14$, u odnosu na sintetički vodeni matriks, $pH_{TNN}=8,71$ i $pH_{TNN}=7,29$, respektivno. Ovakvo ponašanje izolovane mikroplastike u odnosu na čist PEp se može objasniti promenom strukture polietilena tokom procesa proizvodnje kozmetičkih sredstava pri čemu moguće dolazi do stabilizacije površine polimera i značajnog smanjenja uticaja vodenog matriksa na promenu tačke nultog naelektrisanja PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 (*Napper i sar.*, 2015). Kao posledica različitih tretmana tokom proizvodnje kozmetičkih sredstava, takođe može biti značajna razlika u površinskom naboju između izolovanih čestica mikroplastike ($pH_{TNN}=8,11$ i $6,14$ za PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2, respektivno) i PEp ($pH_{TNN}=4,70$) u destilovanoj vodi.

Vrednosti tačke nultog naelektrisanja za PEg, PET i PP u destilovanoj vodi iznosile su 5,06, 4,66 i 3,83, respektivno i u skladu su sa rezultatima drugih autora (*Güney i sar.*, 2015; *Xu i sar.*, 2018a). Poređenjem dobijenih rezultata tačke nultog naelektrisanja granulovanih vrsta mikroplastike u destilovanoj vodi i sintetičkom matriksu sa ostalim praškastim vrstama mikroplastike, uočavamo da je kod granulovanih mikroplastika (PEg, PET, PP) manji uticaj vodenog matriksa na ovaj parametar, u odnosu na praškaste. Ovakvo ponašanje se može pripisati većoj granulaciji i glatkoj površini mikroplastike pri čemu prisustvo soli u sintetičkom matriksu nije moglo uticati na promenu pH_{TNN} (*Fotopoulou i Karapanagioti*, 2012; *Guo i sar.*, 2018a; *Zhang i sar.*, 2018a; *Yu i sar.*, 2019; *Wang i sar.*, 2019).

Različito naelektrisanje površine odabranih vrsta mikroplastike u zavisnosti od pH vrednosti i hemijskog sastava vodenog matriksa mogu dovesti do njihovog različitog ponašanja u životnoj sredini (*Fotopoulou i Karapanagioti*, 2012). U slučaju kada je pH vodenog matriksa manja od pH_{TNN} , površine mikroplastike su pozitivno naelektrisane, dok su pri $pH > pH_{TNN}$ površine negativno naelektrisane. To znači da će pri

pH $7,23 \pm 0,06$, odnosno pH $7,45 \pm 0,05$ za sintetički i realni vodeni matriks, redom površine čistog PE_p, kao i PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2, biti pozitivno naelektrisane (pH < p_HTNN). S druge strane, p_HTNN za PP, PET, PLA i PEg (p_HTNN = 4,04; 4,53; 5,28 i 5,90, respektivno) ukazuje da će pri pH sintetičkog i realnog vodenog matriksa površine istih biti negativnog naelektrisanja.

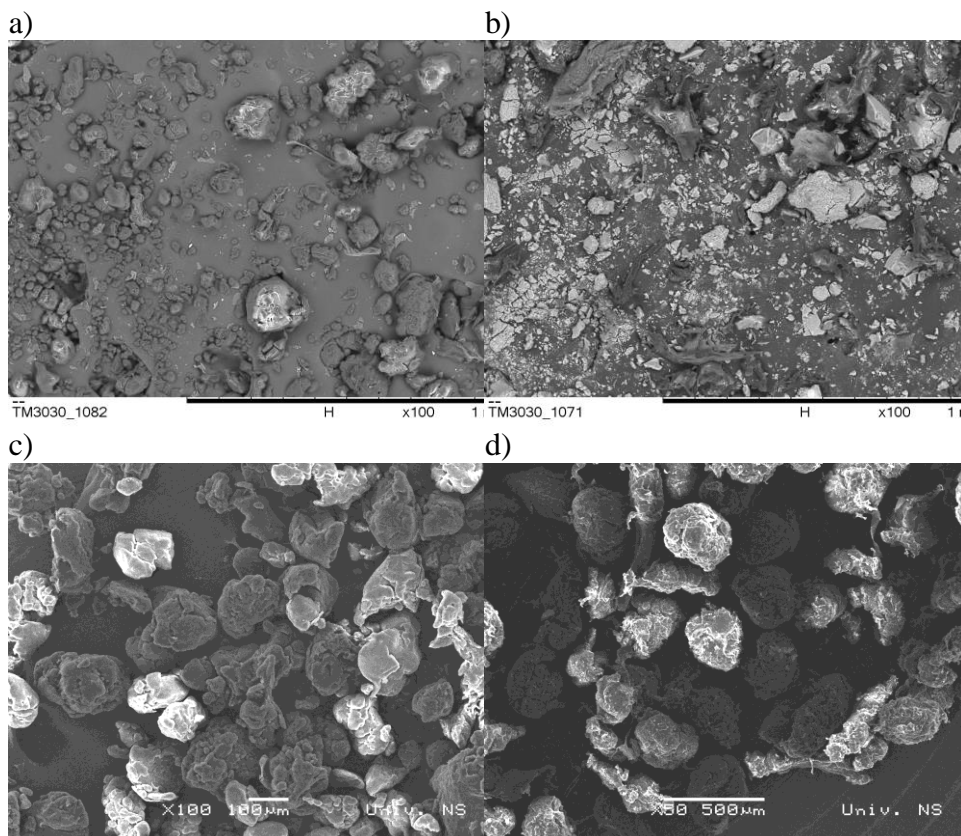
U cilju detaljnije karakterizacije izolovanih čestica polietilena iz kozmetičkih sredstava, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2, sa i bez dodatka 30% vodonik-peroksida izvršena je vizuelna karakterizacija pomoću *svetlosnog i skenirajućeg elektronskog mikroskopa* (slika 10 i 11).



Slika 10. Mikrografije struktura mikroplastike izolovane iz sredstava za ličnu higijenu bez dodatka 30% H₂O₂ ((a) PE_PCPs_1 i (b) PE_PCPs_2) i sa dodatkom 30% H₂O₂ ((c) PE_PCPs_1 i (d) PE_PCPs_2)

Mikrografski snimci predstavljeni na slici 10 ukazuju na prisustvo različitih oblika polietilena tipa granula, elipsi i niti u ispitivanim uzorcima PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2, redom. Na osnovu prikazaih snimaka dobijenih svetlosnim mikroskopom (4x uvećanje) za oba odabrana kozmetička sredstava izolovana metodom bez dodatka 30% vodonik-peroksida, uočava se širok opseg veličine čestica, 79-511 μm (PE_PCPs_1) i 158-595 μm (PE_PCPs_2) što je u skladu sa dobijenim rezultatima koje su dobili *Fendall i Sewell* (2009) karakterizacijom mikroplastike iz kozmetičkih proizvoda. *Fendall i Sewell* (2009) ukazali su na raznolikost oblika izolovane mikroplastike (elipse, niti, granule, šipke) iz sredstava za piling lica kao i na širok opseg veličine čestica (4-1240 μm). Na osnovu slike 10 može se uočiti sličnost u obliku i veličini čestica mikroplastike izolovane iz oba tipa sredstva za ličnu higijenu sa i bez dodatka 30% vodonik-peroksida što je u skladu sa rezultatima *Fendall i Sewell* (2009). Takođe, poređenjem slika 10a i 10c, odnosno 10b i 10d, uočava se i pozitivan uticaj modifikacije procedure dodatkom vodonik-peroksida koji se ogleda u čistoći uzoraka u vidu smanjenja prisustva mikročestica sličnog oblika koje nisu polimernog sastava. Takođe se može uočiti da stajanje uzoraka nakon dodatka 30% vodonik-perosidu tokom 24 h nije imala za posledicu promenu oblika polietilena.

Detaljnijom vizuelnom karakterizacijom, upotrebom *skenirajućeg elektronskog mikroskopa* (slika 11), potvrđeno je prisustvo čestica različitih oblika polietilena pri čemu se kao dominantan oblik javljaju granule. Pored granula je u uzorcima PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 potvrđeno prisustvo niti i elipse. Na osnovu SEM mikrografija prikazanih na slici 11 potvrđeno je prisustvo različitih oblika polietilena za oba analizirana uzorka odabranih sredstava za ličnu higijenu. Različitost oblika mikročestica polietilena u ispitivanim uzorcima može biti posledica hemijskog i mehaničkog tretiranja mikroplastike tokom proizvodnje ispitivanih kozmetičkih sredstava što je u skladu sa rezultatima *Goedecke i sar.* (2017) koji su ispitivali uticaj starenja mikroplastike na njihove fizičke i hemijske karakteristike. Na osnovu SEM mikrografije PE_PCPs_1 (slika 11c) uočavaju se prisutne gusto formirane granule fizički drugačije od standarda PE vidljive pri velikom uvećanju (50000x). Prisutne niti koje u celini formiraju zavesu u strukturi PE_PCPs_1 mogu biti posledica stopljavanja tokom proizvodnje kozmetičkog sredstva. Sa druge strane, SEM mikrografija PE_PCPs_2 materijala ukazuje na aglomeratne oblike izolovane mikroplastke (slika 11d). Takođe se može uočiti znatno veća granulacija ovog materijala kao i da karakteristične niti nisu formirane.



Slika 11. SEM mikrografije struktura mikroplastike izolovane iz sredstava za ličnu higijenu bez dodatka 30% H₂O₂ ((a) PE_PCPs_1 i (b) PE_PCPs_2) i sa dodatkom 30% H₂O₂ ((c) PE_PCPs_1 i (d) PE_PCPs_2)

Pozitivan uticaj dodatka vodonik-peroksida pri modifikaciji metode izolovanja mikroplastike iz kozmetičkih sredstava takođe potvrđuju znatno čistije i jasnije SEM mikrografije (slike 11c i 11d), u odnosu na slike 11a i 11b, koje ukazuju na prisustvo reziduala komponenti koje ulaze u sastav ispitivanih sredstava za ličnu higijenu.

4.1.1 Karakteristike organskih polutanata

U radu je ispitivana adsorpcija hlorovanih fenola (4-hlofenol, 4-CP; 2,4-dihlorfenol, 2,4-DCP; 2,4,6-trihlorfenol, 2,4,6-TCP i pentahlorfenol, PCP), derivata benzena (1,2,3-trihlorbenzen, 1,2,3-TeCB; 1,2,4-trihlorbenzen, 1,2,4-TeCB; 1,3,5-trihlorbenzen, 1,3,5-TeCB;

pentahlorbenzen, PeCB; heksahlorbenzen, HeCB i trifluralin, TFL) i policiklinih aromatičnih ugljovodonika (naftalen, fluoren, fluoranten i piren). Fizičko-hemijske karakteristike ispitivanih jedinjenja prikazane su u tabeli 6. Kako pregled literature pokazuje, ponašanje polutanata u prisustvu mikroplastike u vodi u značajnoj meri zavisi od njihovih fizičko-hemijskih osobina. U ovom istraživanju, sva ispitivana jedinjenja spadaju u perzistentne polutante, štetne po životnu sredinu, a zajednička osobina im je da u svojoj strukturi imaju minimum jedan benzenov prsten.

Tabela 6. Fzičko-hemijske karakteristike odabranih organskih polutanata

Jedinjenje	Molekulska masa	$\log K_{ow}$	Rastvorljivost		Literatura
			u vodi (mg/l)	pK_a	
4-CP	128	2,40	27100	9,41	
2,4-DCP	163	3,06	4500	7,90	
2,4,6-TCP	197	3,69	800	6,40	
PCP	266	5,12	14	4,80	<i>Niederer i sar.</i> (2007)
1,2,3-TeCB	181	4,05	12,2	-	
1,2,4-TeCB	181	4,02	49	-	
1,3,5-TeCB	181	4,19	3,99	-	
PeCB	250	5,18	0,81	-	<i>McCarty i sar.</i> (1984)
HeCB	406	5,73	< 1	-	
TFL	335	5,34	< 0,1	-	<i>Li i sar.</i> (2002)
Naftalen	128	3,30	31	-	
Fluoren	166	4,18	1,69	-	<i>Niederer i sar.</i> (2007)
Fluorenten	202	5,16	< 1	-	
Piren	202	4,88	0,135	-	

$\log K_{ow}$ - koeficijent raspodele oktanol-voda; pK_a – kiselinska konstanta

Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 6, može se uočiti da se odabrana jedinjenja razlikuju po fizičko-hemijskim osobinama, kao što su rastvorljivost u vodi, molekulska masa, kao i hidrofobnost (izraženo preko $\log K_{ow}$ vrednosti). U vodi su najviše rastvorni predstavnici hlorovanih fenola, dok derivati benzena i jedinjenja iz grupe PAH imaju znatno nižu rastvorljivost. Takođe, hlorovani fenoli su jedina ispitivana grupa jedinjenja koja se mogu naći u jonskom obliku u vodi i za koje su definisane kiselinske konstante. $\log K_{ow}$ vrednosti hlorovanih fenola kreću se u najširem opsegu (2,40-5,12), dok su derivati benzena najhidrofobniji ($\log K_{ow} = 4,02-5,73$).

4.1.2 Osobine vodenih matriksa

Ispitivanja su sprovedena u dve vrste vodenih matriksa, sintetički i realni. Sintetički vodeni matriks činila je destilovana voda obogaćena solima, CaCl_2 , NaHCO_3 i $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dok je realni matriks bila voda reke Dunav. Karakteristike ispitivanih vodenih matriksa prikazane su u tabeli 7.

Tabela 7. Karakteristike sintetičkog i realnog vodenog matriksa

Parametri	Sintetički vodeni matriks	Voda reke Dunav
pH	$7,23 \pm 0,06$	$7,45 \pm 0,07$
Elektroprovodljivost na 25 °C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	226 ± 23	$333 \pm 7,0$
Rastvoreni organski ugljenik (mg/l)	<0,5	$2,84 \pm 0,12$
Koncentracija hlorida (mg/l)	$52,1 \pm 3,59$	$44,0 \pm 1,52$
Koncentracija sulfata (mg/l)	$21,2 \pm 4,89$	$25,5 \pm 3,18$
Koncentracija hidrogenkarbonata (mg/l)	134 ± 6	218 ± 43

Hemijski sastav sintetičkog vodenog matriksa pripremljen je tako da bude sličan odabranom realnom matriksu vode reke Dunav, osim po sadržaju DOC. U sintetičkom matriksu nije podešavana koncentracija rastvorenog organskog ugljenika kako bi se ispitao potencijalni uticaj na promenu adsorpcionog afiniteta mikroplastike ka ispitivanim organskim jedinjenjima.

4.2 Optimizacija uslova adsorpcije organskih polutanata na mikroplastici

U ovom poglavlju predstavljene su rezultati optimizacije uslova pod kojim su rađena ispitivanja adsorpcije hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastici u vidu ispitivanja uticaja disperzije i brzine mešanja na promenu stepena adsorpcije.

4.2.1 Uticaj disperzije na adsorpciju organskih polutanata na mikroplastici

Adsorpciono-disperzioni status ima važnu ulogu u fizičko-hemijskom ponašanju čvrstih materijala mikro- i nano- veličina (*Hüffer i Hofmann, 2016; Retamal Marín i sar., 2017; Khairy i sar., 2018*). Bolja

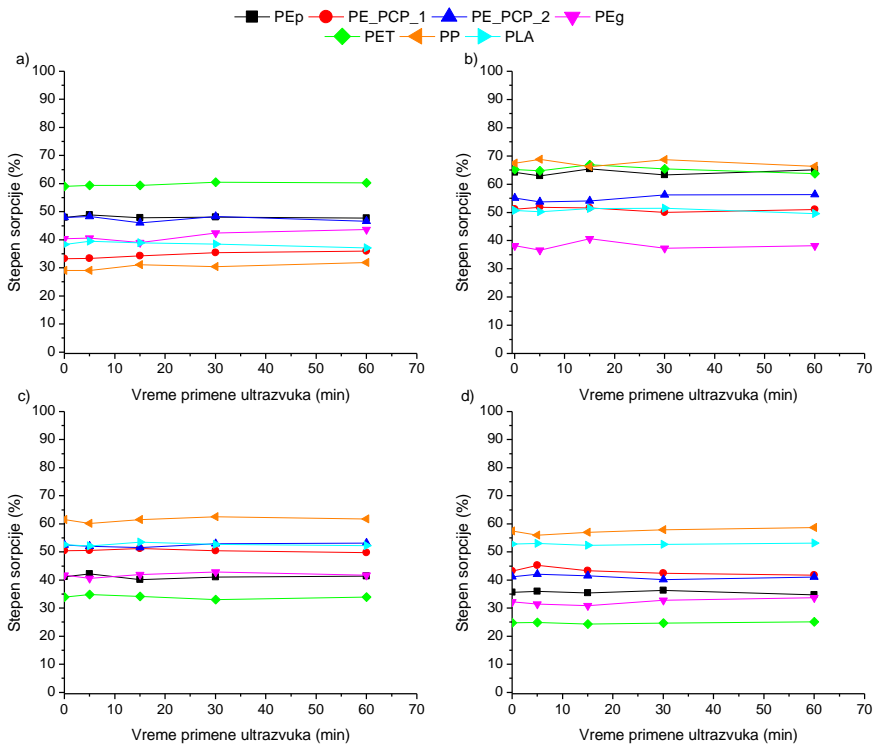
disperzija materijala obično dovodi do bolje raspoloživosti adsorpcionih mesta a samim tim i do izraženije adsorpcije organskih jedinjenja. Kao posledica manje disperzije materijala može doći do agregacije čestica i smanjenja stepena adsorpcije polutanata iz vode. Na disperziju čestica kao što je mikroplastika mogu uticati različite fizičko-hemijske karakteristike sredine, a najviše hemijski sastav vode. Ultrazvučna disperzija je popularna tehnika koja se koristi za povećavanje disperzije čvrstih materijala pri čemu dolazi do olakšane raspodele agregata materijala u vodenom matriksu (*Retamal Marín i sar., 2017*).

Kako su čestice mikroplastike izuzetno hidrofobne i slabo dispergovane u vodi, sprovedena je serija eksperimenata gde je ispitan uticaj primene ultrazvuka na promenu adsorpcionih karakteristika PEp, PE_PCPs_1, PE_PCPs_2, PEg, PP, PET i PLA. S obzirom na to da primena ultrazvuka ne može da utiče na disperziju komercijalno dostupnih granulovanih vrsta mikroplastike, tretman ultrazvukom na ove materijale služio je za poređenje dobijenih rezultata sa praškastim vrstama. Dodatno, uticaj primene ultrazvuka sproveden je i na granulama polilaktonske kiseline, kao predstavnika biopolimera. Praćena je promena adsorpcionog afiniteta PLA prema ispitivanim grupama organskih jedinjenja. Uticaj različitog vremenskog intervala primene ultrazvuka na stepen adsorpcije odabranih organskih polutanata (hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika) na mikroplastici. Nakon dodatka mikroplastike u sintetički matriks koji je sadržao odgovarajuću grupu jedinjenja vršen je tretman ultrazvukom u vremenskom intervalu od 5, 15, 30 i 60 minuta (*Kim i sar., 2002; Caupos i sar., 2015; Wu i sar., 2016; Xu i sar., 2018a; Liu i sar., 2019*). Eksperimenti su sprovedeni u duplikatu pri čemu je pH vrednost sintetičkog vodenog matriksa iznosila $7,23 \pm 0,06$. Promena stepena adsorpcije organskih polutanata na mikroplastici na kojima je sproveden tretman ultrazvukom merena je nakon 48 h. Dodatno, dobijeni rezultati su upoređeni sa uzorkom slepe probe vodenog uzorka smeše ispitivanih grupa organskih jedinjenja sa mikroplastikom koja je takođe mešana tokom 48 h, ali nije tretirana ultrazvukom.

Dobijeni rezultati uticaja primene ultrazvuka na formiranje interakcija između odabranih hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika i mikroplastike prikazani su na slikama 12-14.

Na osnovu dobijenih rezultata (slika 12) može se uočiti da najveći afinitet ka formiranju interakcija sa praškastim polietilenom ima 2,4-dihlorfenol (oko 65%). Takođe se može uočiti da najmanji afinitet ka formiranju interakcija sa praškastom PE ima pentahlorfenol (oko 35%). Nešto viši afinitet se uočava kod 2,4,6-trihlorfenola i 4-hlorfenola i iznosi

40% i 50%, respektivno. Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih na slici 12 uočava se različit procenat vezivanja odabranih fenola na izolovanim česticama mikroplastike iz kozmetičkih sredstava. S toga se u slučaju PE_PCPs_1 procenat vezivanja hlorovanih fenola kretao $4\text{-CP} < \text{PCP} < 2,4,6\text{-TCP} \approx 2,4\text{-DCP}$, odnosno 35%, 45% i oko 50%, respektivno. S druge strane, u slučaju PE_PCPs_2, redosled porasta afiniteta hlorovanih fenola kretao se od $\text{PCP} < 4\text{-CP} < 2,4,6\text{-TCP} < 2,4\text{-DCP}$, pri čemu je procenat vezivanja bio 40%, 50% i oko 55%, redom. Takođe se uočava da dužina primene ultrazvuka nema značajan uticaj na promenu afiniteta adsorpcije hlorovanih fenola na odabranim vrstama mikroplastike.



Slika 12. Uticaj primene ultrazvuka na stepen adsorpcije (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na mikroplastici ($C_{0(\text{CP})} = 100 \mu\text{g/l}$; $m_{(\text{mikroplastika})} = 10\text{-}20 \text{ mg}$)

U slučaju adsorpcije hlorovanih fenola na granulovanom polietilenu, najmanji afinitet ima PCP i iznosi 30%. Neznatna razlika u afinitetu ka PEG uočava se kod preostala tri odabrana predstavnika hlorovanih fenola. Tako procenat vezivanja na PEG u slučaju 4-CP, 2,4-DCP i 2,4,6-TCP iznosi oko 40%. Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih

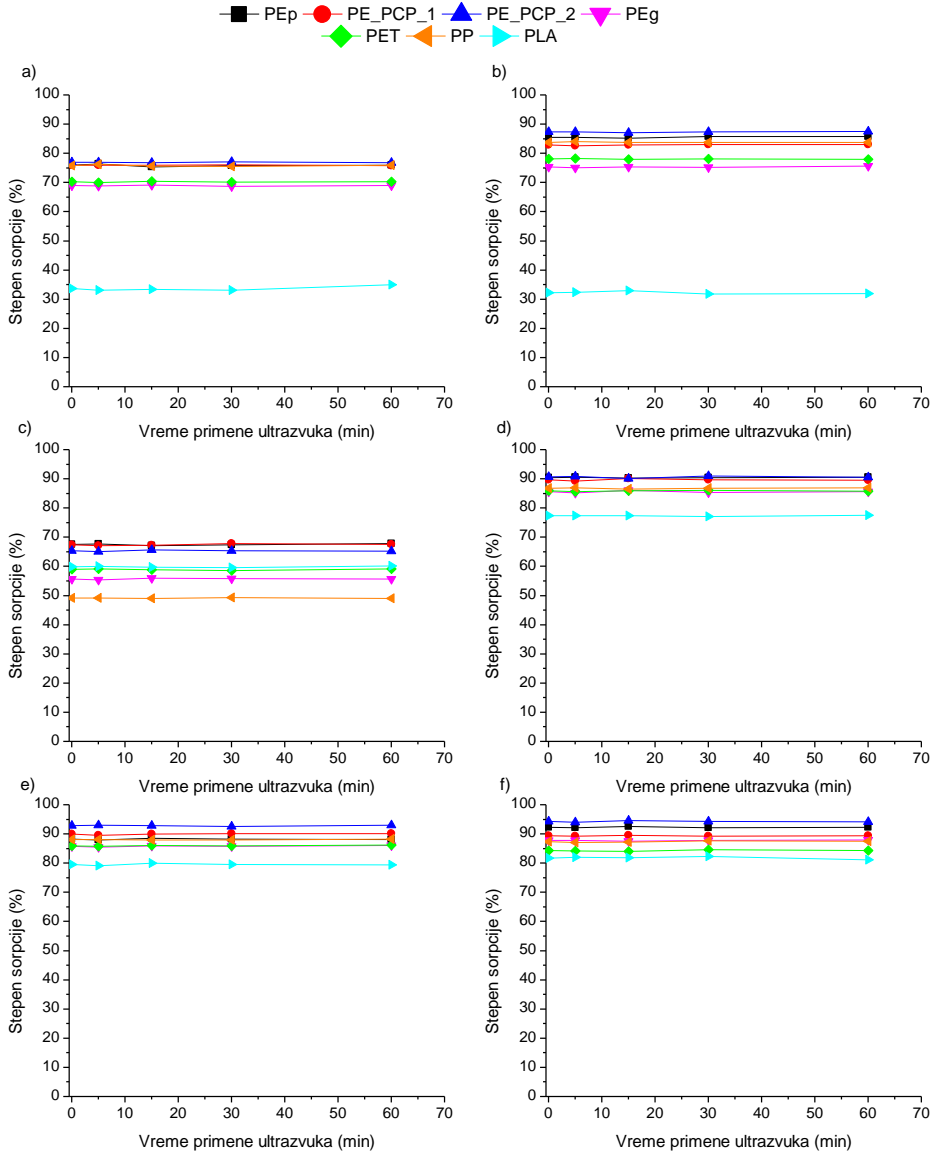
na slici 12 uočava se da primena ultrazvuka nema značajan uticaj na promenu procenta vezivanja hlorovanih fenola na PP.

S toga najmanji afinitet ka polipropilenu ima 4-CP (oko 30%), a zatim PCP, 2,4,6-TCP i 2,4-DCP, od 55 do 70%. Na osnovu rezultata dobijenih za ispitivanje uticaja primene ultrazvuka na promenu adsorpcionog afiniteta hlorovanih fenola na PET (slika 12) porast stepena adsorpcije se kretao $PCP < 2,4,6-TCP < 4-CP < 2,4-DCP$, odnosno 25%, 35%, 60% i oko 65%, respektivno. Takođe se iz dobijenih rezultata uočava da primena ultrazvuka u opsegu od 5 min do 60 min, nema značajan uticaj na formiranje interakcija između hlorovanih fenola na PET. Na osnovu rezultata adsorpcije hlorovanih fenola na PLA (slika 12) uočava se da najmanji afinitet ka formiranju interakcija sa PLA ima 4-CP (40%), dok je u slučaju 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP nešto viši i iznosi oko 55%. Takođe se uočava da primena ultrazvuka nema uticaj na stepen adsorpcije ispitivanih hlorovanih fenola ka formiranju interakcija sa PLA.

Rezultati uticaja primene ultrazvuka na stepen adsorpcije derivata benzena na odabranim vrstama mikroplastike prikazan je na slici 13. Generalno, rezultati prikazani na slici 13 ukazuju na značajno viši stepen adsorpcije derivata benzena (50-95%) na mikroplastici u odnosu na hlorovane fenole (30-70%). Tako, stepen adsorpcije na ispitivanim komercijalno dostupnim vrstama praškaste i granulovane mikroplastike iznosio je 70-80% za 1,2,3-TeCB, 75-90% za 1,3,5-TeCB, 50-70% 1,2,4-TeCB, 75-90% za PeCB, 80-95% za HeCB i 80-95% za TFL. Takođe se uočava da afinitet odabranih derivata benzena ka mikroplastici raste sa porastom hidrofobnosti molekula. Tako se stepen adsorpcije na komercijalno dostupnoj mikroplastici kreće sledećim redosledom $1,2,4-TeCB < 1,2,3-TeCB < 1,3,5-TeCB < PeCB < HeCB \approx TFL$. Dodatno, može se uočiti da najniži afinitet derivati benzena ispoljavaju ka polilaktonskoj kiselinu. Razlika u adsorpcionom afinitetu ka PLA značajno je izražena u slučaju adsorpcije 1,2,3-TeCB i 1,3,5-TeCB pri čemu je stepen adsorpcije iznosio oko 32%.

Najmanji stepen adsorpcije ka svim ispitivanim vrstama mikroplastike uočen je za 1,2,4-TeCB. Može se pretpostaviti da je za ovakvo ponašanje 1,2,4-TeCB odgovorna njegova znatno viša rastvorljivost u vodi u odnosu na ostale ispitivane derivate benzena. Ovakvo ponašanje je u skladu sa rezultatima *Yu i sar.* (2019) koji su vršili ispitivanje uticaja različitih faktora na stepen adsorpcije grupe organskih i neorganskih polutanata na mikroplastiku. Na osnovu dobijenih rezultata *Yu i sar.* (2019) ukazali su da na adsorpciju organskih jedinjenja (polihlorovanih bifenila i PAH) i metala na mikroplastici pored različitih faktora životne sredine (temperatura, pH, koncentracija prirodnih

organskih materija i dr.), značajan uticaj imaju njihove fizičko-hemijske osobine kao što su rastvorljivost u vodi, veličina molekula, strukturni raspored i hidrofobnost.

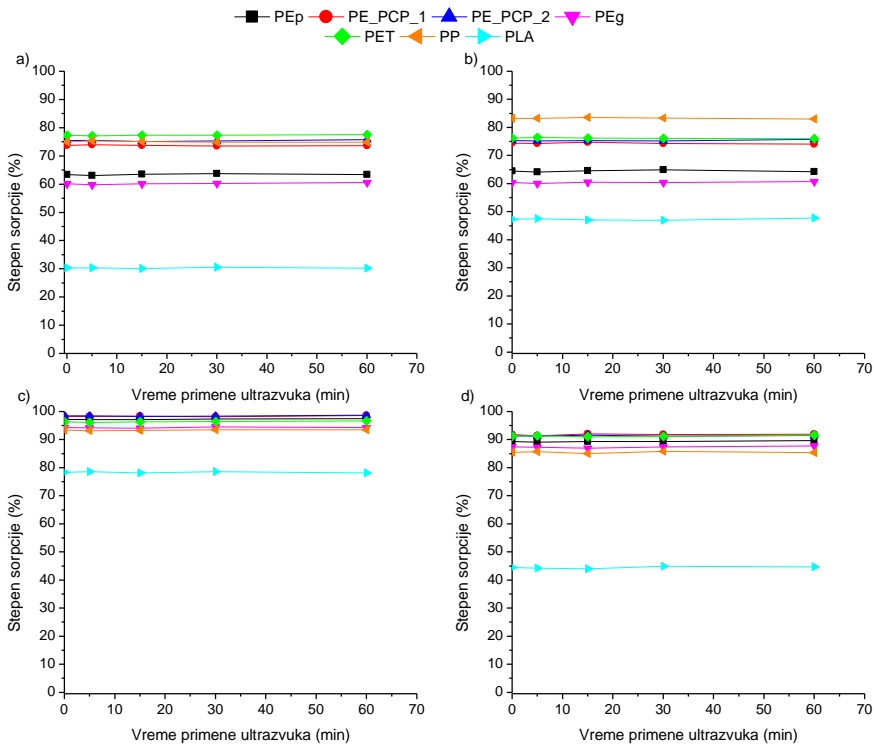


Slika 13. Uticaj ultrazvuka na stepen adsorpcije (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na mikroplastici ($C_0(\text{derivati benzena}) = 100 \mu\text{g/l}$; $m(\text{mikroplastika}) = 10\text{-}20 \text{ mg}$)

Dodatno, autori su ukazali da sa povećanjem rastvorljivosti u vodi, adsorbovana količina polutanata na mikroplastici opada, kao i da pod

uticajem drugih faktora dolazi do promene u adsorpcionom afinitetu (*Yu i sar., 2019*). Na najjniži stepen adsorpcije derivata benzena na mikroplastici, pored PLA, ukazuju dobijeni rezultati adsorpcije derivata benzena na granulovanom polietilenu gde se procenat vezivanja kretao od 55-87%, PET (59-85%) i oko 50% u slučaju adsorpcije 1,2,4-TeCB na PP. Generalno, na osnovu dobijenih rezultata adsorpcije derivata benzena na mikroplastici prikazanih na slici 13 uočava se da primena ultrazvuka nema značajan uticaj na promenu stepena adsorpcije ovih jedinjenja na mikroplastici.

Ispitivanje uticaja primene ultrazvuka na stepen adsorpcije odabranih predstavnika policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastici prikazan je na slici 14. Stepen adsorpcije PAH na ispitivanim vrstama mikroplastike bio je u opsegu od 30-98%. Rezultati ukazuju na porast stepena adsorpcije PAH na ispitivanim komercijalno dostupnim vrstama mikroplastike sa smanjenjem rastvorljivosti ispitivanih jedinjenja u vodi.



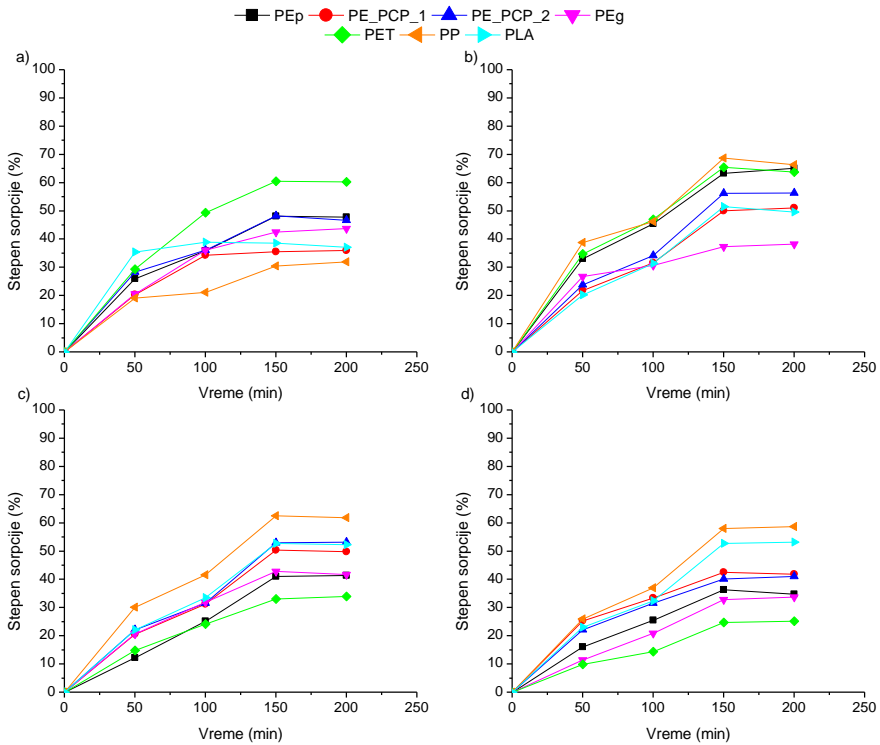
Slika 14. Uticaj ultrazvuka na stepen adsorpcije (a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena na mikroplastici ($C_{0(PAH)} = 100 \mu\text{g/l}$; $m_{(\text{mikroplastika})} = 10\text{-}20 \text{ mg}$)

Najviši stepen adsorpcije uočava kod adsorpcije PAH na ispitivanim praškastim i granulovanim komercijalnim vrstama mikroplastike, odnosno od 60-98%. Takođe se može uočiti značajno niži stepen adsorpcije policikličnih aromatičnih ugljovodonika na PLA (30% za naftalen, 47% za fluoren, 78% za fluoranten i 45% za piren) u odnosu na ispitivane komercijalno dostupne vrste mikroplastike. Nešto viši stepen adsorpcije u odnosu na PLA uočava se u slučaju PEg i PEp za naftalen i fluoren (60-65%). Na osnovu prikazanih rezultata uočava se značajan uticaj karakteristika mikroplastike na stepen adsorpcije za fluoren kod kojeg se procenat vezivanja bio 60% za PEg, 65% za PEp, 75% za PE_PCPs_1, PE_PCPs_2 i PET i 85% za PP. Neznatan uticaj karakteristika mikroplastike utvrđen je kod adsorpcije fluorantena i pirena na mikroplastici, gde je za sve odabrane tipove polimera procenat vezivanja bio 90-98% i 85-90%, respektivno. Kao i u slučaju ispitivanih hlorovanih fenola i derivata benzena, uticaj ultrazvuka na promenu adsorpcionog afiniteta PAH na česticama mikroplastike nije uočen. Generalno, poređenjem dobijenih rezultata adsorpcije ispitivanih organskih polutanata na mikroplastici nakon 48 h mešanja, sa i bez tretiranja uzoraka ultrazvukom u različitom vremenskom intervalu, uočava se da ne dolazi do promene u stepenu adsorpcije hlorovanih fenola, derivata benzena i PAH na mikroplastici. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da disperzija nema uticaja na promenu stepena adsorpcije ispitivanih organskih jedinjenja na mikroplastici.

4.2.2 Uticaj brzine mešanja na adsorpciju organskih polutanata na mikroplastici

Ispitivanje uticaja brzine mešanja na stepen adsorpcije organskih polutanata na mikroplastici sprovedeno je u cilju odabira odgovarajuće brzine mešanja za adsorpcione i kinetičke eksperimente, s obzirom da se u literaturi mogu naći različiti uslovi mešanja, u opsegu od 80-1000 o/min (*Vidal i sar., 2011; Pivsa-Art i sar., 2011; Bakir i sar., 2012; Fries i Zarfl, 2012; Velzeboer i sar., 2014; Lee i sar., 2014; Ali i sar., 2017; Goedecke i sar., 2017; Wang i Wang, 2018a; Guo i sar., 2018a, b; Wang i sar., 2018c; Xu i sar., 2018a; Razanajatovo i sar., 2018; Elizalde-Velázquez i sar., 2020*). Pored toga, na ovaj način mogu se dobiti preliminarni podaci o uticaju mešanja vode u prirodi na adsorpciju ispitivanih organskih polutanata na mikroplastici. Eksperimenti su sprovedeni u duplikatu pri čemu je pH vrednost sintetičkog vodenog matriksa iznosila $7,23 \pm 0,06$. Dobijeni rezultati ispitivanja uticaja različitog intenziteta mešanja na

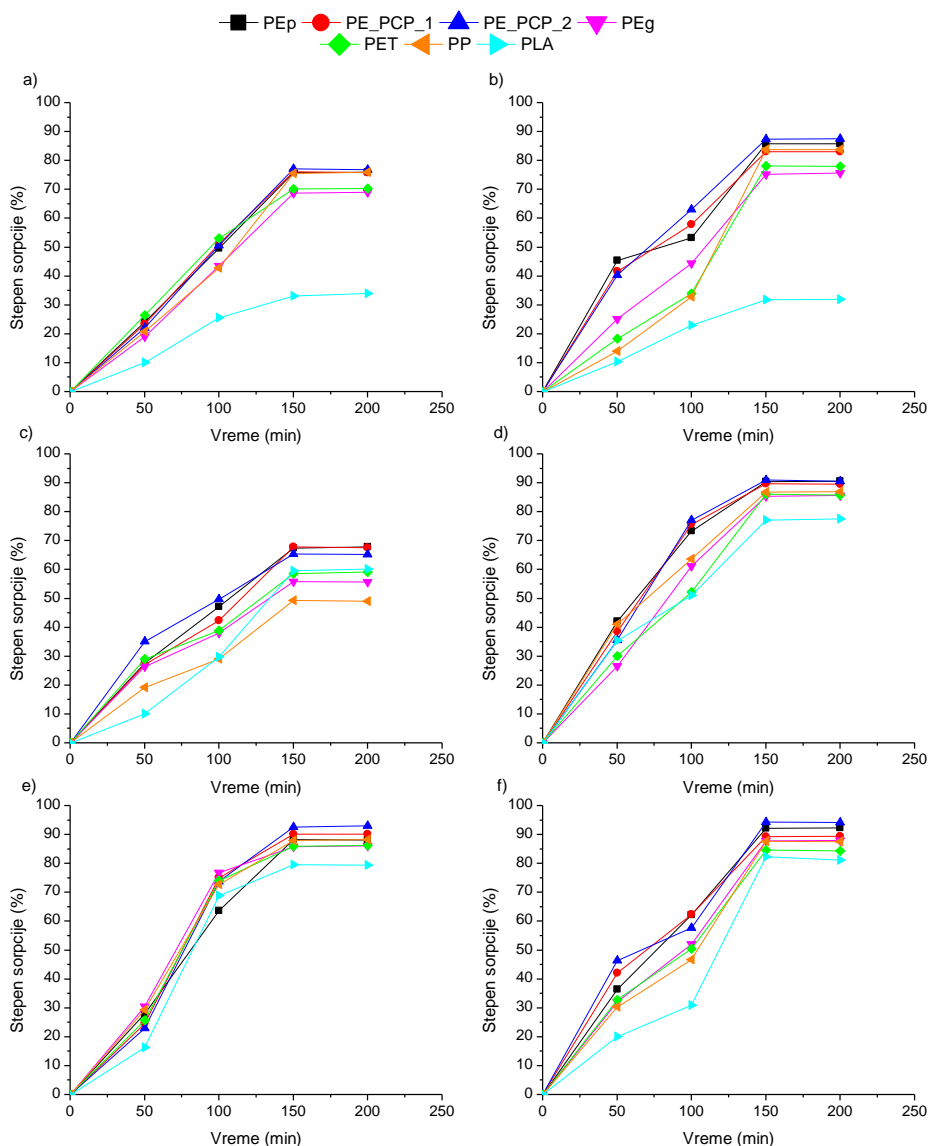
adsorpciju hlorovanih fenola prikazani su na slici 15. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđen je znatno niži afinitet hlorovanih fenola ka odabranim vrstama mikroplastike pri brzini mešanja od 50 o/min, od 10-40%.



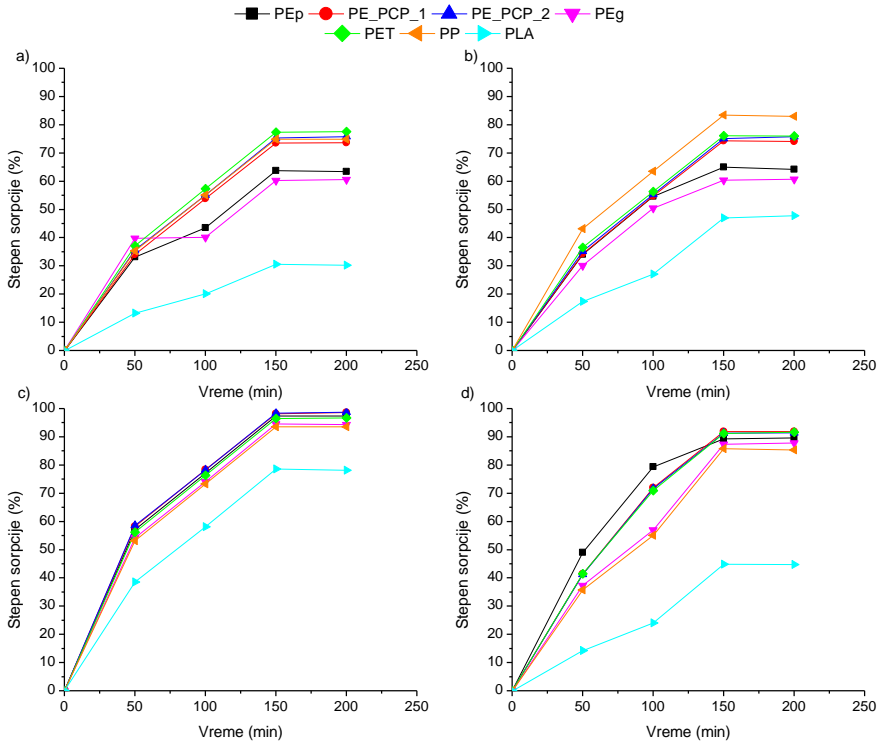
Slika 15. Uticaj brzine mešanja na stepen adsorpcije (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na mikroplastici ($C_{0(CP)} = 100 \mu\text{g/l}$; $m_{(\text{mikroplastika})} = 10\text{-}20 \text{ mg}$)

Sa povećanjem brzine mešanja na 100 o/min dolazi do povećanja kontakta hlorovanih fenola i mikroplastike i samim tim do povećanja adsorbovane količine hlorovanih fenola. Najviši stepen adsorpcije hlorovanih fenola na ispitivanim vrstama mikroplastike utvrđen je pri 150 o/min i nije se menjao sa daljim povećanjem na 200 o/min. Kako sa povećanjem brzine mešanja sa 150 o/min na 200 o/min nije došlo do promene u stepenu adsorpcije hlorovanih fenola na mikroplastici, kao optimalna brzina za dalje kinetičke eksperimente i određivanje mehanizma adsorpcije primenjena je brzina od 150 o/min. Ovako dobijeni rezultati u skladu su sa istraživanjima drugih autora koji su vršili ispitivanje adsorpcije različitih grupa organskih polutanata na mikroplastici pri brzini mešanja od 150 o/min (Lee i sar., 2014; Balati i sar., 2015; Wang i sar., 2015; Guo i sar., 2018a; Liu i sar., 2019).

Uticaj promene brzine mešanja ispitan je takođe i za derivate benzena i policiklične aromatične ugljovodonike. Rezultati uticaja promene brzine mešanja na stepen adsorpcije derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika na odabranim vrstama mikroplastike prikazani su na slikama 16 i 17.



Slika 16. Uticaj brzine mešanja na stepen adsorpcije (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na mikroplastici ($C_0(\text{derivati benzena}) = 100 \mu\text{g/l}$; $m(\text{mikroplastika}) = 10\text{-}20 \text{ mg}$)



Slika 17. Uticaj brzine mešanja na stepen adsorpcije (a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena na mikroplastici ($C_{O(PAH)} = 100 \mu\text{g/l}$; $m_{\text{(mikroplastika)}} = 10\text{-}20 \text{ mg}$)

Dobijeni rezultati ukazuju na isti trend povećanja afiniteta adsorpcije derivata benzena i PAH na mikroplastici sa povećanjem brzine mešanja od 50-150 o/min. Najniži afinitet pri brzini od 50 o/min derivati benzena i PAH ispoljili su ka PLA kao odabranom predstavniku biopolimera i kretao se između 30-80% i 10-40%, redom. Sa povećanjem brzine mešanja na 100 o/min dolazi do povećanja procenta vezivanja derivata benzena i PAH na mikroplastici, odnosno u slučaju PEp, PE_PCPs_1, PE_PCPs_2, PEg, PET i PP kretao se u opsegu 25-80% i 45-80%, dok je za PLA bio 25-70% i 20-55%, respektivno. Pri povećanju brzine mešanja na 200 o/min dolazi do približno sličnog procenta vezivanja ovih jedinjenja u zavisnosti od vrste mikroplastike kao pri brzini od 150 o/min. Pri ovim brzinama mešanja procenat vezivanja derivata benzena na ispitivane vrste mikroplastike kretao se u opsegu od 45-95%, odnosno 55-98% u slučaju PAH.

Generalno, s obzirom da se stepen adsorpcije ispitivanih jedinjenja neznatno menja pri brzinama mešanja od 150 o/min i 200 o/min, kao optimalna brzina mešanja za dalje laboratorijske testove uzeta je brzina od

150 o/min, što je u skladu sa uslovima koje su primenjivali u drugim istraživanjima (Wang i sar., 2015; Wu i sar., 2016; Guo i sar., 2018a; Liu i sar., 2019). Na osnovu sprovedenih eksperimenata optimizacije uslova za dalje ispitivanje kinetike adsorpcije organskih polutanata na mikroplastici kao i dalje modelovanje primenom adsorpcionih izoterma, kao optimalni uslovi uzeti su brzina mešanja od 150 o/min, bez prethodne primene ultrazvuka. Ovakvi uslovi su u skladu sa istraživanjima drugih autora (Guo i sar., 2012, 2018a; Wang i Wang, 2018a; Wang i sar., 2018c, 2019).

4.3 Kinetika adsorpcije odabranih organskih polutanata na mikroplastici

U ovom poglavlju predstavljeni su rezultati kinetike adsorpcije organskih polutanata, hlorovanih fenola, derivata benzena i PAH, na različitim vrstama mikroplastike (PEp, PE_PCPs_1, PE_PCPs_2, PEg, PET, PP i PLA) koji su modelovani primenom tri kinetička modela: pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Weber-Morris-ovog modela. Rezultati kinetike adsorpcije hlorovanih fenola na PEp, PE_PCPs_1, PE_PCPs_2, PEg, PET, PP i PLA u sintetičkom i realnom vodenom matriksu objavljeni su u radovima Lončarski i sar. (2019) i Tubić i sar. (2019). Koeficijenti determinacije (R^2) dobijeni za kinetički model pseudo-prvog reda bili vrlo niski (R^2 do 0,878) u slučaju sve tri ispitivane grupe organskih polutanata, što sugerije da model pseudo-prvog reda nije odgovarajući za tumačenje eksperimentalno dobijenih podataka adsorpcione kinetike ovih jedinjenja na mikroplastici te neće biti prikazani u daljem tekstu. Dodatno, u cilju ispitivanja moguće adsorpcije hlorovanih fenola, derivata benzena i PAH na konstituente realnog matriksa (na primer prirodnih organskih materija) izvršen je set eksperimenata u kojima je praćena promena koncentracije smeše ispitivanih grupa jedinjenja bez dodatka čestica mikroplastike u dunavskoj vodi.

4.3.1 Kinetika adsorpcije hlorovanih fenola na mikroplastici

4.3.1.1 Uticaj vremena kontakta na adsorpciju hlorovanih fenola na mikroplastici

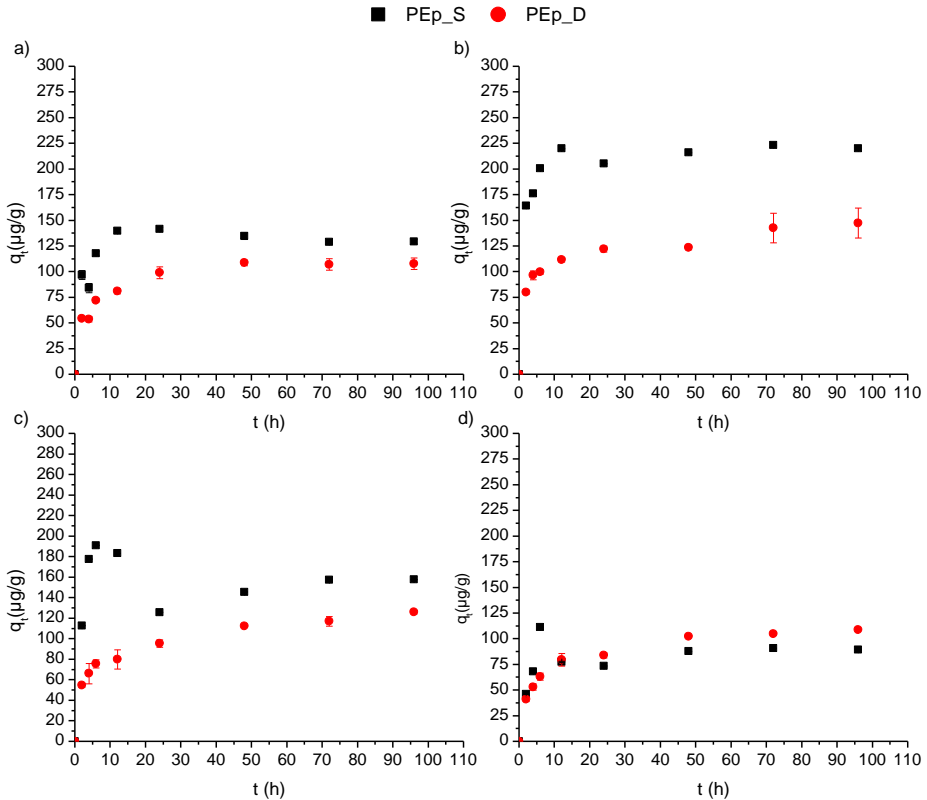
Kao predstavnici hlorovanih fenola odabrani su 4-hlorfenola (4-CP), 2,4-dihlorfenola (2,4-DCP), 2,4,6-trihlorfenola (2,4,6-TCP) i

pentahlorfenola (PCP) na osnovu različitih fizičko-hemijskih karakteristika. Uticaj vremena kontakta na adsorpciju hlorovanih fenola na mikroplastici ispitivan je u sintetičkom i realnom vodenom matriksu. Kinetički eksperimenti adsorpcije smeše hlorovanih fenola na mikroplastici su sprovedeni u toku 96 h, u vremenskim intervalima od 2, 4, 6, 12, 24, 48, 72 i 96 h, pri pH $7,23 \pm 0,06$ (za sintetički matriks) i $7,45 \pm 0,07$ (za dunavsku vodu) u duplikatu. Takođe je vršeno ispitivanje adsorpcionog afiniteta hlorovanih fenola ka konstituentima realnog vodenog matriksa tako što je urađen set eksperimenata tokom 48 h u kojima je praćena promena koncentracije hlorovanih fenola bez prisustva mikroplastike u dunavskoj vodi. Tokom ovih eksperimenata nije došlo do promene koncentracije 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP što ukazuje na to da ne dolazi do adsorpcije hlorovanih fenola na konstituentima realnog vodenog matriksa. Dobijeni rezultati prikazani su na slikama 18-24 kao srednja vrednost dva merenja, kao zavisnost promene količine adsorbovane komponente na mikroplastici (q_t) tokom vremena (t).

Na slici 18 prikazana je kinetika promene adsorbovane količine 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na praškastom standardu polietilena u sintetičkom i realnom vodenom matriksu. Dobijeni rezultati ukazuju na promenu kinetike adsorpcije hlorovanih fenola tokom vremena pri čemu u prvih 12 h dolazi do naglog porasta adsorbovane količine, nakon čega dolazi do uspostavljanja ravnoteže. Ravnotežno stanje između koncentracije hlorovanih fenola u vodenoj fazi i na praškastom standardu polietilena se uspostavlja nakon 24 h. Najveći adsorpcioni afinitet 2,4-DCP na PEp dobijen je za oba ispitivana vodena matriksa pri čemu je q_t u sintetičkom matriksu iznosio $225 \mu\text{g/g}$, a u realnom vodenom matriksu $150 \mu\text{g/g}$.

Ostala tri ispitivana jedinjenja iz grupe hlorovanih fenola pokazuju znatno niži afinitet adsorpcije u odnosu na 2,4-DCP. To se može zaključiti iz dobijenih q_t vrednosti $150 \mu\text{g/g}$, $125 \mu\text{g/g}$ i $100 \mu\text{g/g}$ u sintetičkom i $120 \mu\text{g/g}$, $100 \mu\text{g/g}$ i $75 \mu\text{g/g}$ u realnom vodenom matriksu. Može se pretpostaviti se da su za ovakvo ponašanje hlorovanih fenola zaslužne kako fizičko-hemijske osobine jedinjenja tako i molekulska struktura. Na osnovu fizičko-hemijskih karakteristika ispitivanih fenola, prikazanih u tabeli 6, može se pretpostaviti da će najveću promenu adsorbovane količine na PEp ispoljiti PCP, usled male rastvorljivosti u vodi i najviše hidrofobnosti u odnosu na ostale ispitivane hlorovane fenole. Na uticaj hidrofobnosti molekula na adsorpciju organskih jedinjenja na mikroplastici ukazali su Wang i Wang (2018b) koji su zaključili da se jedinjenja veće hidrofobnosti bolje adsorbuju na mikroplastici. Međutim, PCP se adsorbuje u najmanjoj meri što može biti posledica veličine molekula i rasporeda atoma hlora u

molekulu PCP, koje otežavaju prilazak hidroksilne grupe do površine PE_p, a time i njegovu adsorpciju. Ovo potvrđuje strukturni raspored 2,4-DCP i 2,4,6-TCP kod kojih sa smanjenjem broja atoma hlora dolazi do povećanja adsorpcionog afiniteta ($q_t=150-225 \mu\text{g/g}$ za 2,4-DCP i $q_t=120-150 \mu\text{g/g}$ za 2,4,6-TCP).



Slika 18. Zavisnost adsorbovane količine (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP od vremena kontakta na praškastom standardu polietilena u sintetičkom (PE_{p_S}) i realnom vodenom matriksu (PE_{p_D})

Dobijeni rezultati u skladu su sa Guo i sar. (2018b) koji su ispitivali adsorpciono ponašanje tilozina na različitim vrstama mikroplastike u sintetičkom vodenom matriksu, između ostalog i na praškastom PE. Poređenjem dobijenih rezultata adsorpcije 2,4-DCP i tilozina na praškastom PE utvrđeno je da do uspostavljanja ravnoteže u slučaju oba jedinjenja na PE dolazi nakon 24 h kontakta. Može se pretpostaviti da do sličnog ponašanja ova dva jedinjenja dolazi usled njihovih sličnih fizičko-hemijskih osobina kao što su rastvorljivost u vodi (oko 5 g/l) i vrednost kiseline konstante ($pK_a=7,90$ za 2,4-DCP i 7,73 za tilozin). Međutim, adsorbovana količina tilozina na praškastom PE u stanju ravnoteže bila je

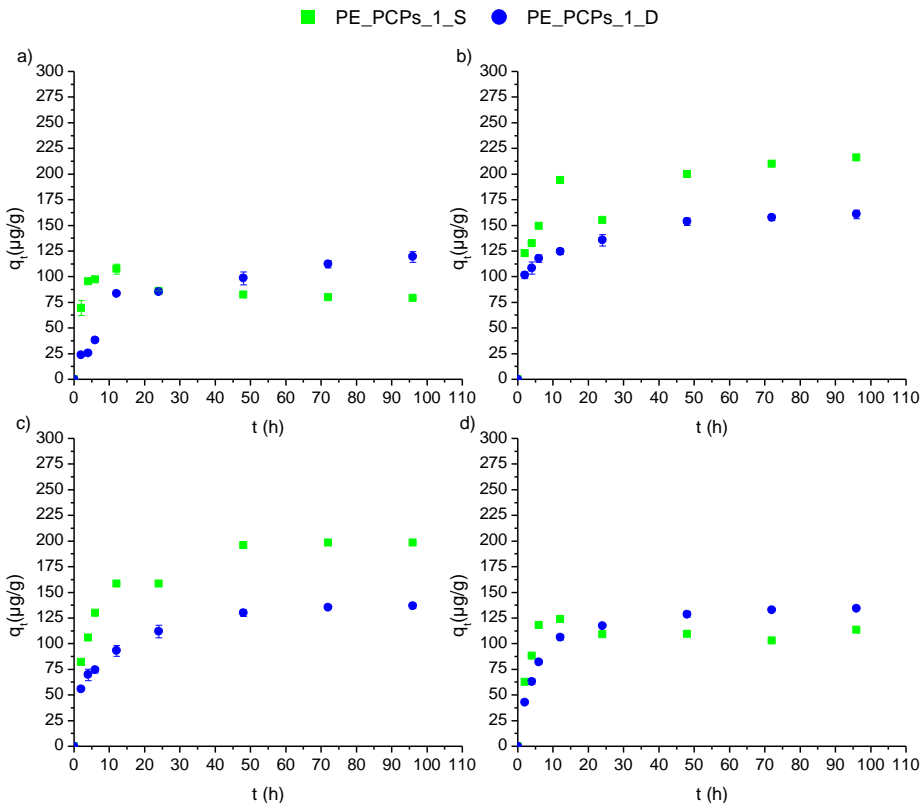
značajno viša (667 $\mu\text{g/g}$) u odnosu na adsorpciju 2,4-DCP na PEp (225 $\mu\text{g/g}$). Kako imaju slične fizičko-hemijske osobine, može se pretpostaviti da do znatno više adsorpcije tilozina na PE u odnosu na adsorpciju 2,4-DCP dolazi usled značajno drugačije strukture molekula ova dva jedinjenja. Molekul tilozina u svojoj strukturi sadrži veliki broj funkcionalnih grupa kao što su hidroksilne, keto i amino grupe u sklopu makrocikličnog laktonskog prstena preko kojih ovo jedinjenje može ostvariti interakciju sa PE za razliku od 2,4-DCP kod koga se može pretpostaviti da do interakcije sa PEp dolazi preko hidroksilne grupe ili benzenovog prstena.

Da struktura molekula hlorovanih fenola nije jedina koji utiče na promene adsorbovane količine tokom vremena potvrđuje smanjeni afinitet 4-CP, u odnosu na 2,4-DCP i 2,4,6-TCP. Može se pretpostaviti da u slučaju 4-CP visoka rastvorljivost u vodi preovlađuje u odnosu na strukturni raspored molekula, te da se smanjeni adsorpcioni afinitet ovog jedinjenja javlja kao posledica veće težnje istog ka vodenom matriksu u odnosu na praškasti standard polietilena (*Gunawardana i Swedlund, 2012*). Uticaj vodenog matriksa na adsorpciju hlorovanih fenola na PEp ogleda se u smanjenju maksimalne adsorbovane količine hlorovanih fenola u dunavskoj vodi u odnosu na sintetički vodeni matriks. Najizraženiji uticaj matriksa uočava se u adsorpcionom ponašanju 2,4-DCP što se ogleda u znatno većoj koncentraciji 2,4-DCP adsorbovanoj na PEp u sintetičkom matriksu (225 $\mu\text{g/g}$) u odnosu na realni vodeni matriks (150 $\mu\text{g/g}$). Pretpostavlja se da do smanjene adsorbovane količine 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na praškastom polietilenu u dunavskoj vodi dolazi usled kompeticije konstituenata realnog matriksa i ispitivanih hlorovanih fenola za slobodna aktivna mesta na površini polimera što je u skladu sa istraživanjima *Li i sar. (2018)* koji su ukazali na značajno smanjenje adsorbovane količine organskih jedinjenja na mikroplastici usled kompeticije sa konstituentima vode. Do odstupanja od ovog trenda dolazi u slučaju adsorpcije PCP na PEp kod koga nema značajne promene u adsorpcionom afinitetu u zavisnosti od matriksa. Bitno je napomenuti da je u cilju eliminisanja moguće adsorpcije odabranih hlorovanih fenola na prirodnu organsku materiju sprovedena serija eksperimenata u dunavskoj vodi gde nije dodata mikroplastika. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da nije došlo do promene koncentracije odabranih jedinjenja nakon 48 h vremena kontakta, na osnovu čega se može zaključiti da je smanjenje koncentracije hlorovanih fenola u prisustvu mikroplastike posledica adsorpcije na mikroplastici, a ne na drugim konstituentima vode.

Kinetika adsorpcije hlorovanih fenola takođe je ispitana i na polietilenu izolovanom iz dve vrste kozmetičkih sredstava (PE_PCps_1 i

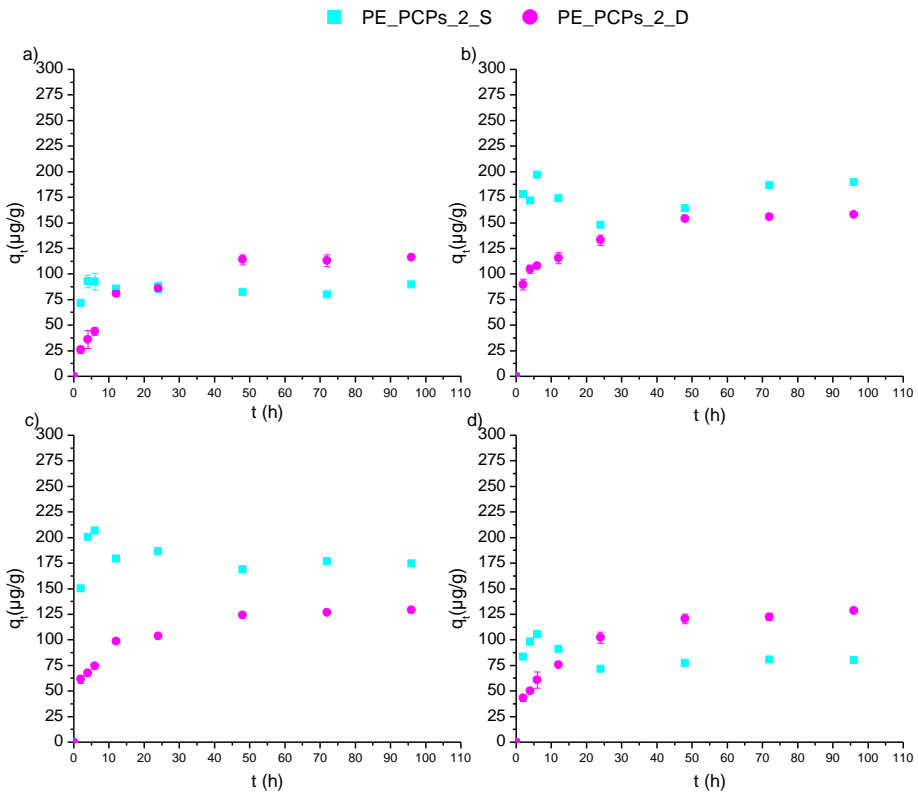
PE_PCPs_2), a rezultati su prikazani na slikama 19 i 20. Na osnovu rezultata adsorpcije hlorovanih fenola na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 uočava se porast adsorbovane količine hlorovanih fenola sa vremenom. Kao i u slučaju praškastog standarda polietilena, kinetika adsorpcije hlorovanih fenola na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 je znatno brža u prvih 12 h nakon čega dolazi do usporavanja procesa i na kraju uspostavljanja ravnoteže nakon 48 h. Može se pretpostaviti da do ovakvog ponašanja dolazi usled većeg broja dostupnih aktivnih mesta na površini čestica mikroplastike (tabela 5) što za posledicu ima olakšani prilaz hlorovanih fenola, a samim tim i brže vezivanje. Sa popunjavanjem raspoloživih aktivnih mesta na površini mikroplastike dolazi do smanjenja njihovog broja, a samim tim i usporavanja adsorpcione kinetike hlorovanih fenola (Azizian, 2004).

Rezultati prikazani slikama 19 i 20 ukazuju da se PCP najbolje adsorbuje na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u oba ispitana vodena matriksa.



Slika 19. Zavisnost adsorbovane količine (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP od vremena kontakta na PE_PCPs_1 u sintetičkom (PE_PCPs_1_S) i realnom vodenom matriksu (PE_PCPs_1_D)

Tako je maksimalna adsorbovana količina 2,4-DCP u stanju ravnoteže na PE_PCPs_1 u sintetičkom vodenom matriksu iznosila 220 $\mu\text{g/g}$ i 160 $\mu\text{g/g}$ u dunavskoj vodi, a na PE_PCPs_2 160 $\mu\text{g/g}$ i 192 $\mu\text{g/g}$, respektivno. Adsorbovana količina 2,4,6-TCP na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u sintetičkom vodenom matriksu iznosila je 193 $\mu\text{g/g}$ i 171 $\mu\text{g/g}$. Razlika u promeni adsorbovane količine 2,4,6-TCP u stanju ravnoteže na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 dobijena je u dunavskoj vodi pri čemu je adsorbovana količina u ravnotežnom stanju iznosila 137 $\mu\text{g/g}$ i 129 $\mu\text{g/g}$, respektivno. Najmanji afinitet ka polietilenu izolovanom iz kozmetičkih sredstava (PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2) uočava se kod 4-CP i PCP. U slučaju adsorpcije 4-CP na PE_PCPs_1 adsorbovana količina u ravnotežnom stanju je iznosila 75 $\mu\text{g/g}$ za sintetički i oko 100 $\mu\text{g/g}$ za realni vodeni matriks.



Slika 20. Zavisnost adsorbovane količine (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP od vremena kontakta na PE_PCPs_2 u sintetičkom (PE_PCPs_2_S) i realnom vodenom matriksu (PE_PCPs_2_D)

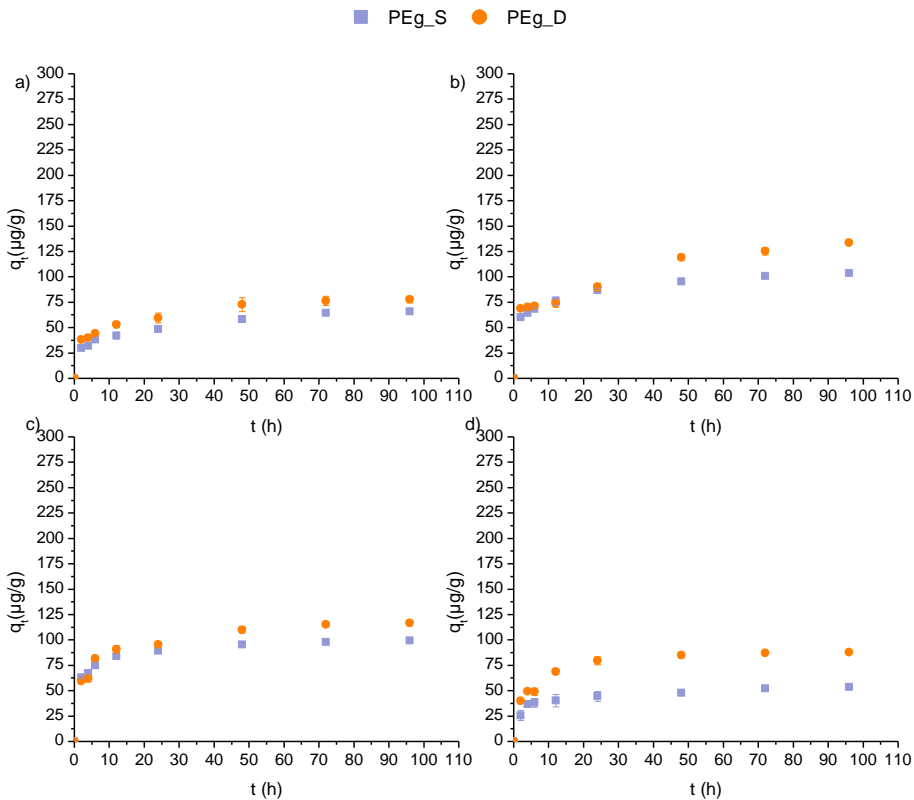
Slično ponašanje uočeno je i kod PCP gde je adsorbovana količina iznosila oko 100 µg/g i 125 µg/g za sintetički i realan vodeni matriks, respektivno. Isti redosled pada adsorbovane količine utvrđen je i za dobijene rezultate adsorpcije ova četiri predstavnika hlorovanih fenola na praškastom standardu polietilena. Dobijeni rezultati na slikama 18-20 ukazuju na nešto veće vrednosti adsorbovane količine ispitivanih hlorovanih fenola u stanju ravnoteže na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u odnosu na praškasti standard polietilena. Ovakvo ponašanje se može objasniti promenom strukture polietilena usled hemijskog i mehaničkog tretiranja mikroplastike tokom industrijske proizvodnje kozmetičkih sredstava, na koje ukazuju i drugi autori (*Napper i sar., 2015*). Kao i u slučaju prašakastog standarda polietilena prilikom adsorpcije hlorovanih fenola na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 utvrđen je uticaj vodenog matriksa (slike 18-20). S obzirom na sprovedena istraživanja u kojima nije uočena promena koncentracije ispitivanih hlorovanih fenola u dunavskoj vodi bez prisustva mikroplastike, ispitivanje uticaja sastava vodenog matriksa na adsorpcioni afinitet hlorovanih fenola ka PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 je od izuzetnog značaja.

Redosled smanjenja adsorbovane količine hlorovanih fenola na polietilenu izolovanom iz kozmetičkih sredstava, u stanju ravnoteže, u dunavskoj vodi (2,4-DCP>2,4,6-TCP>4-CP≈PCP) neznatno se razlikuje u odnosu na praškasti standard polietilena (2,4-DCP>2,4,6-TCP>4-CP>PCP). Promene u adsorbovanoj količini 4-CP i PCP na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u odnosu na praškasti standard polietilena mogu biti posledica promene strukture mikroplastike tokom industrijske proizvodnje kozmetičkih sredstava. Pretpostavlja se da strukturne promene tokom proizvodnje kozmetičkih sredstava koji sadrže polietilen omogućavaju povećanje adsorpcije PCP na ovoj vrsti mikroplastike. Slično, *Napper i sar. (2015)* ukazali su na značajno viši adsorpcioni afinitet fenantrena i DDT ka polietilenu izolovanom iz kozmetičkih sredstava u odnosu na standard polietilena. Prema rezultatima istraživanja ove grupe autora, viši adsorpcioni afinitet organskih polutanata ka mikroplastici izolovanoj iz kozmetičkih sredstava posledica je značajno "grublje" površine polimera koja nastaje tokom industrijske proizvodnje usled čega se povećava aktivna površina na kojoj adsorpcija može da se odvija.

Veličina čestica takođe može biti jedan od faktora koji utiče na kinetiku adsorpcije kao i afinitet polutanta ka sorbentu. Stoga je izvršeno ispitivanje kinetike adsorpcije 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na granulovanom standardu polietilena, a rezultati su prikazani na slici 21. Dobijene značajno niže vrednosti nagiba prave i q_t vrednosti (slika 21) ukazuju da se takozvana brza faza adsorpcije odvija znatno sporije, u

trajanju od 24 h, u odnosu na praškasti polietilen, da bi se nakon 48 h uspostavila ravnoteža.

Dobijeni rezultati prikazani na slici 21 ukazuju na znatno niži adsorpcijski afinitet hlorovanih fenola ka granulovanom standardu polietilena u odnosu na praškaste. U sintetičkom vodenom matriksu najveća adsorbovana količina uočena je za 2,4-DCP i 2,4,6-TCP i iznosila je 100 $\mu\text{g/g}$. Adsorpcijski afinitet hlorovanih fenola u sintetičkom vodenom matriksu kretao se sledećim redom: 2,4-DCP \approx 2,4,6-TCP > 4-CP > PCP (q_t vrednosti su iznosile 100 $\mu\text{g/g}$ za 2,4-DCP i 2,4,6-TCP, 66 $\mu\text{g/g}$ za 4-CP i 52 $\mu\text{g/g}$ za PCP). U realnom vodenom matriksu maksimalni adsorpcijski afinitet u stanju ravnoteže opadao je sledećim redosledom: 2,4-DCP > 2,4,6-TCP > PCP > 4-CP pri čemu je adsorbovana količina iznosila 133 $\mu\text{g/g}$, 103 $\mu\text{g/g}$, 87 $\mu\text{g/g}$ i 80 $\mu\text{g/g}$, redom.



Slika 21. Zavisnost adsorbovane količine (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP od vremena kontakta na granulovanom standardu polietilena u sintetičkom (PEg_S) i realnom vodenom matriksu (PEg_D)

Generalno, rezultati predstavljeni na slici 21 ukazuju na niži uticaj vodenog matriksa na adsorpcijski afinitet PEG prema hlorovanim fenolima

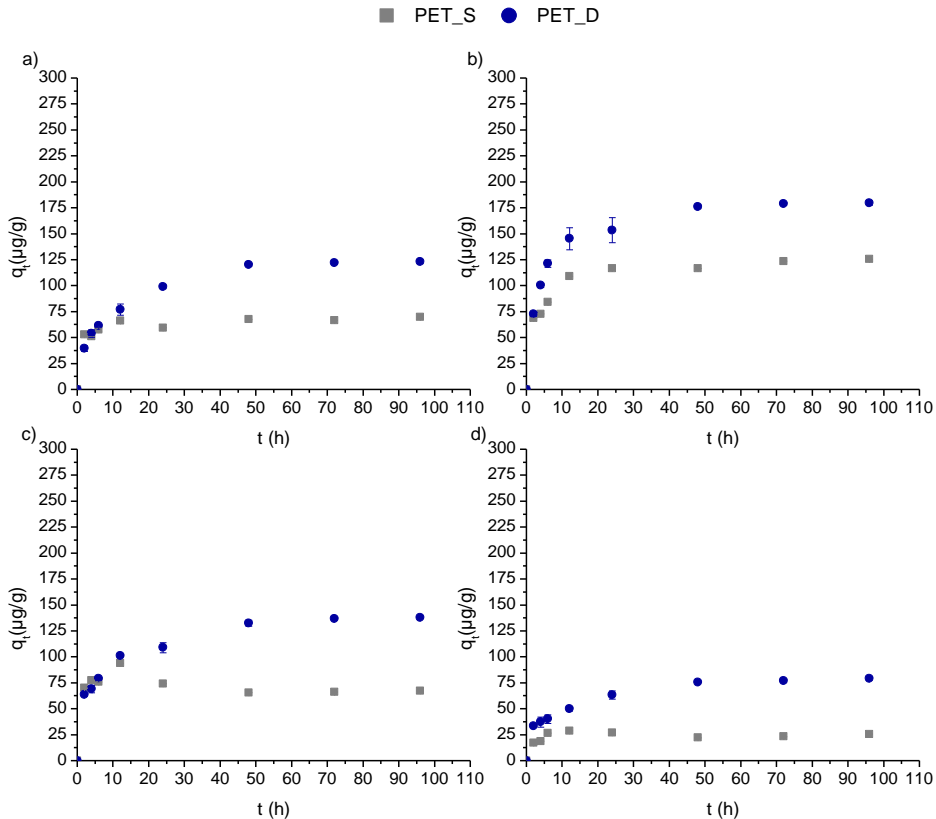
u odnosu na praškaste polietilene. Poređenjem rezultata promene adsorbovane količine odabranih hlorovanih fenola na praškastom i granulovanom standardu polietilena utvrđen je sličan redosled promene adsorbovane količine u ravnotežnom stanju (PCP < 4-CP < 2,4,6-TCP < 2,4,6-TCP). Dobijeni rezultati (slika 18-21) ukazuju na to da praškasti polietilen bez obzira na svoje poreklo ima znatno veći afinitet za adsorpciju ispitivanih hlorovanih fenola u odnosu na granulovani. Ova razlika može se objasniti većom specifičnom površinom praškastih vrsta mikroplastike u odnosu na granulovanu (tabela 5). *Fotopoulou i Karapanagioti* (2012) istakli su da je jedan od važnih faktora koji utiče na adsorpciju polutanata na mikroplastiku upravo specifična površina.

Na osnovu vrednosti dobijenih BET analizom prikazanih u tabeli 5 utvrđeno je da je specifična površina za PEP, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 bila u opsegu 0,660-5,791 m²/g, što je značajno više u odnosu na PEG (0,248 m²/g). Može se pretpostaviti da je specifična površina materijala jedan od faktora odgovoran za različitu adsorbovanu količinu hlorovanih fenola na praškastim vrstama mikroplastike u odnosu na PEG. Manja specifična površina granulovanog polietilena ima za posledicu manje raspoloživih aktivnih mesta gde mogu da se vežu ispitivani hlorovani fenoli što za posledicu ima smanjenje adsorbovane količine u odnosu na praškaste vrste mikroplastike

Kako bi se ispitalo ponašanje hlorovanih fenola u vodi u prisustvu drugih vrsta mikroplastike odabrani su još polietilen tereftalat (PET) i polipropilen (PP) koji se veoma često mogu naći u životnoj sredini (*Dris i sar., 2015; Kedzierski i sar., 2018; Oßmann i sar., 2018*). Promena adsorbovane količine hlorovanih fenola na standardu PET, tokom 96 h, prikazana je na slici 22. Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti povećanje adsorbovane količine hlorovanih fenola na PET, tokom vremena. Takođe se uočavaju dve faze tokom adsorpcije, brza koja traje tokom 12 h vremena kontakta, nakon čega sledi usporavanje adsorpcije i uspostavljanja ravnotežnog stanja nakon 48 h. Nakon toga je promena količine adsorbivanih hlorovanih fenola na PET zanemarljiva.

Najveći adsorpcioni afinitet ka PET ispoljio je 2,4-DCP u oba ispitivana matriksa pri čemu je u ravnotežnom stanju adsorbovana količina (q_t) 2,4-DCP iznosio 125 µg/g u sintetičkom vodenom matriksu i 178 µg/g u dunavskoj vodi. Adsorpcioni afinitet ka PET je dalje opadao sledećim redom: 2,4,6-TCP > 4-CP > PCP kako u dunavskoj vodi, dok je u sintetičkom matriksu vode bio 2,4,6-TCP ≈ 4-CP > PCP. Adsorbovana količina 2,4,6-TCP, 4-CP i PCP u stanju ravnoteže u dunavskoj vodi iznosila je 140 µg/g, 125 µg/g i 80 µg/g, respektivno. S druge strane, adsorbovana količina u sintetičkom vodenom matriksu za 2,4,6-TCP i 4-CP iznosio je 67 µg/g i

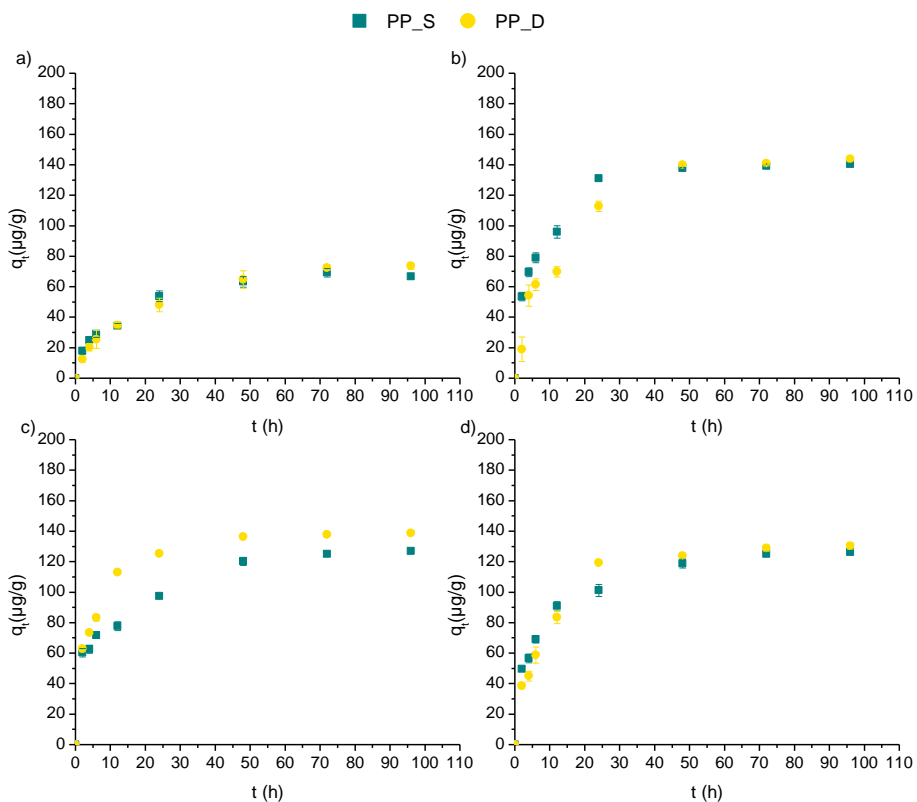
25 $\mu\text{g/g}$ za PCP. Rezultati prikazani na slici 22 ukazuju na značajno viši adsorpcioni afinitet odabranih hlorovanih fenola ka polietilen tereftalatu u dunavskoj vodi u odnosu na sintetički vodeni matriks. Rezultati adsorpcije hlorovanih fenola na granulovanom standardu polietilena (slika 21) i polietilen tereftalatu (slika 22) ukazuju na veću adsorpciju hlorovanih fenola na česticama PET u dunavskoj vodi.



Slika 22. Zavisnost adsorbovane količine (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP od vremena kontakta na polietilen tereftalatu u sintetičkom (PET_S) i realnom vodenom matriksu (PET_D)

Pretpostavlja se da do ovakvog ponašanja hlorovanih fenola na PEG i PET dolazi usled prisustva različitih funkcionalnih grupa u sastavu PET (Wang i sar., 2019). Do odstupanja dolazi u slučaju PCP čiji je adsorpcioni afinitet ka oba tipa mikroplastike bio isti što može biti posledica strukturnog rasporeda PCP koji otežava prilazak do aktivnih centara PET (Gunawardana i Swedlund, 2012; Wang i Wang, 2018a; Wang i sar., 2019). U slučaju sintetičkog vodenog matriksa dolazi do različitog ponašanja hlorovanih fenola kada su u pitanju PEG i PET. Veća

adsorbovana količina na PET ($q_t=125 \mu\text{g/g}$) javlja se u slučaju 2,4,-DCP u odnosu na PEG ($q_t=100 \mu\text{g/g}$). U slučaju 2,4,6-TCP i PCP adsorbovana količina je veća na česticama granulovanog standarda polietilena ($100 \mu\text{g/g}$ i $52 \mu\text{g/g}$) u odnosu na PET ($65 \mu\text{g/g}$ i $25 \mu\text{g/g}$). Neznatna razlika u adsorbovanoj količini 4-CP na PEG i PET iznosila je $66 \mu\text{g/g}$ i $67 \mu\text{g/g}$, respektivno. Promena adsorbovane količine hlorovanih fenola tokom vremena na česticama polipropilena prikazana je na slici 23. Dobijeni rezultati ukazuju na odvijanje dve faze tokom adsorpcije hlorovanih fenola na česticama PP. Brza faza adsorpcije se odvija u prvih 24 h nakon čega verovatno usled smanjenja raspoloživih aktivnih mesta dolazi do usporavanja procesa adsorpcije.



Slika 23. Zavisnost adsorbovane količine (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP od vremena kontakta na polipropilenu u sintetičkom (PP_S) i realnom vodenom matriksu (PP_D)

Ravnotežno stanje između 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP se uspostavlja nakon 48 h. Rezultati prikazani na slici 23 ukazuju da najveći adsorpcioni afinitet ka PP u ravnotežnom stanju ispoljavaju 2,4-DCP i 2,4,6-TCP ($140 \mu\text{g/g}$) za oba ispitivana vodena matriksa. Nešto niža

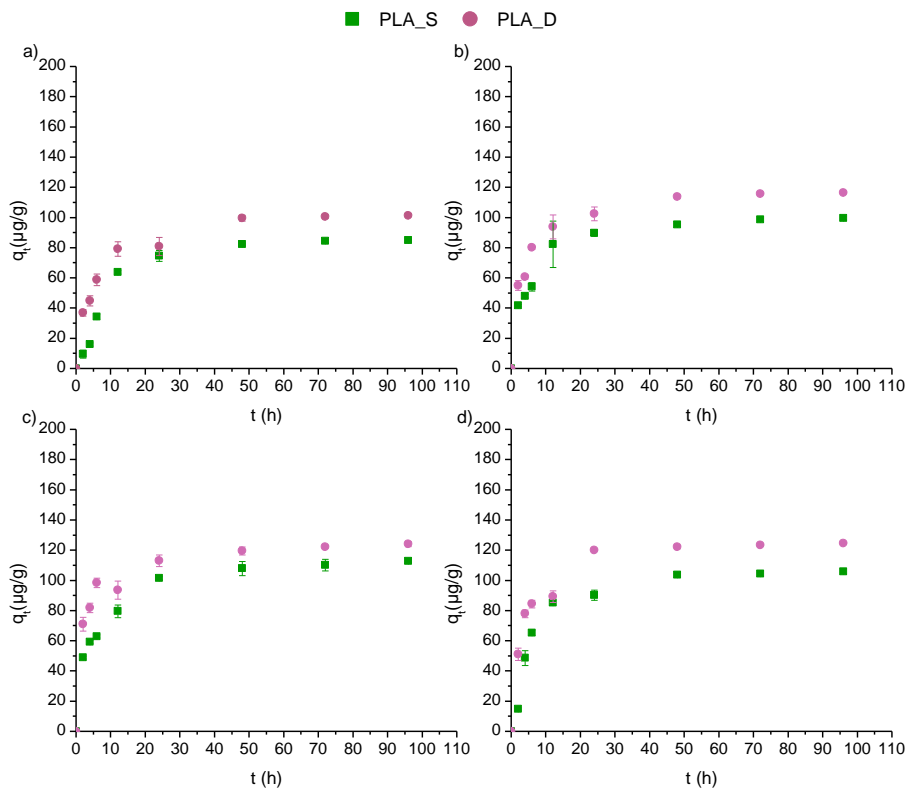
vrednosti adsorbovane količine u stanju ravnoteže na PP tokom vremena utvrđena je u slučaju PCP, oko 125 $\mu\text{g/g}$. Najniži adsorpcioni afinitet ka polipropilenu utvrđeno je u slučaju 4-CP, odnosno 70 $\mu\text{g/g}$. Uticaj vodenog matriksa na promenu adsorbovane količine hlorovanih fenola na polipropilenu se ne uočava na osnovu rezultata prikazanih na slici 23 za razliku od rezultata dobijenih za granulovane standarde polietilena i polietilen tereftalata. Poređenjem dobijenih rezultata adsorpcije hlorovanih fenola na PP u sintetičkom vodenom matriksu u odnosu na PEG i PET utvrđen je viši adsorpcioni afinitet u slučaju 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP dok kod 4-CP nema značajnih razlika. U slučaju PP adsorbovana količina 2,4-DCP i 2,4,6-TCP u sintetičkom vodenom matriksu iznosila je 140 $\mu\text{g/g}$, a za PCP 125 $\mu\text{g/g}$ dok je za PEG iznosila 100 $\mu\text{g/g}$ za 2,4-DCP, 100 $\mu\text{g/g}$ za 2,4,6-TCP i 52 $\mu\text{g/g}$ za PCP, a za PET 125 $\mu\text{g/g}$, 65 $\mu\text{g/g}$ i 25 $\mu\text{g/g}$, respektivno. Dodatno, može se pretpostaviti da je za nešto veći adsorpcioni afinitet odabranih hlorovanih fenola na PP, u odnosu na PEG i PET, odgovorna metil grupa u strukturi polipropilena. Prisustvo metil grupe povećava broj raspoloživih aktivnih mesta za formiranje veza između hidroksilne grupe hlorovanih fenola i vodonikovih jona metil grupe PP (Wang i sar., 2019).

Kako bi se ispitao adsorpcioni afinitet hlorovanih fenola prema mikroplastici prirodnog porekla kao predstavnik je odabrana polilaktonska kiselina (PLA). Rezultati prikazani na slici 24 ukazuju na promenu adsorbovane količine hlorovanih fenola na PLA tokom vremena pri čemu je u prvih 24 h kinetika adsorpcije brza dok nakon čega dolazi do usporavanja i uspostavljanja ravnotežnog stanja.

Najveći adsorpcioni afinitet ka PLA uočava se kod 2,4,6-TCP i PCP pri čemu je q_t nakon 24 h za sintetički vodeni matriks iznosio 110 $\mu\text{g/g}$ i 100 $\mu\text{g/g}$, respektivno. U slučaju realnog vodenog matriksa adsorpcioni afinitet 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP ka PLA iznosio je 100-125 $\mu\text{g/g}$ u oba ispitivana vodena matriksa. Najniži adsorpcioni afinitet ka odabranom biopolimeru uočen je za 4-CP, 85 $\mu\text{g/g}$ u sintetičkom i 100 $\mu\text{g/g}$ realnom vodenom matriksu.

Rezultati kinetičkih eksperimenata prikazanih na slikama 18-24 ukazuju na to da se adsorpciona ravnoteža postiže nakon 24 h za sve hlorovane fenole (4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP) na svim ispitivanim vrstama mikroplastike. Takođe ukazuju da je adsorpcija hlorovanih fenola na praškastim vrstama mikroplastike i PLA u prvih 12 h tekla značajno brže, dok je u slučaju adsorpcije na granulovanim brza faza adsorpcije trajala tokom 24 h vremena kontakta, nakon čega dolazi do smanjenja brzine i uspostavljanja ravnoteže što je u skladu sa zapažanjima (Wang i Wang, 2018b). Dobijeni rezultati takođe pokazuju da su ispitivani

hlorovani fenoli pokazali različite adsorpcijske afinitete prema ispitivanim česticama mikroplastike. Najveći adsorpcijski afinitet 4-CP i 2,4-DCP ispoljili su ka PEP ($q_t=225 \mu\text{g/g}$), 2,4,6-TCP ka PE_PCPs_1 ($q_t=200 \mu\text{g/g}$), a PCP ka PE_PCPs_1 ($q_t=125 \mu\text{g/g}$). Uticaj vodenog matriksa uočava se kod svih ispitivanih vrsta mikroplastike pri čemu je najizraženiji u slučaju PET gde je q_t u sintetičkom matriksu bila $50 \mu\text{g/g}$ za 4-CP, $100 \mu\text{g/g}$ za 2,4-DCP i $50 \mu\text{g/g}$ za 2,4,6-TCP, dok je u realnom matriksu bila $125 \mu\text{g/g}$ za 4-CP, $175 \mu\text{g/g}$ za 2,4-DCP i $150 \mu\text{g/g}$ za 2,4,6-TCP. Sa druge strane, u slučaju adsorpcijskog afiniteta PCP ka PET ($q_t=125 \mu\text{g/g}$) ne uočava se značajna razlika sa promenom vodenog matriksa. Najniži uticaj vodenog matriksa uočen je za PP.



Slika 24. Zavisnost adsorbovane količine (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP od vremena kontakta na polilaktonskoj kiselini u sintetičkom (PLA_S) i realnom vodenom matriksu (PLA_D)

Sumarno, na adsorpcijski afinitet hlora fenola u stanju ravnoteže zaslužne su fizičko-hemijske osobine jedinjenja kao i njihov strukturni raspored. Pored karakteristika hlora fenola, na promenu adsorpcijskog afiniteta utiče i priroda same mikroplastike, odnosno veličina

čestica, specifična površina mikroplastike kao i da li je bila izložena različitim uticajima koji mogu da utiču na promenu strukture polimera (Gunawardana i Swedlund, 2012; Wang i Wang, 2018b; Lončarski i sar., 2019; Wang i sar., 2019; Tubić i sar., 2019). Dodatno, dobijeni rezultati adsorpcije hlorovanih fenola na ispitivanim vrstama mikroplastike ukazuju na značajan uticaj vodenog matriksa na adsorpciono ponašanje ovih jedinjenja na mikroplastici.

4.3.1.2 Modelovanje kinetike adsorpcije hlorovanih fenola na mikroplastici

Na slikama 25-41 prikazane su dobijeni rezultati primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda i Weber-Morris-a. Rezultati modelovanja kinetike adsorpcije 4-CP, 2,4,-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na praškastom standardu polietilena primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda prikazani su na slici 25, a izračunate vrednosti adsorpcionog kapaciteta u stanju ravnoteže (q_e), konstante brzine drugog reda (k_2), početne brzine reakcije (h) i koeficijenta determinacije (R^2) za adsorpciju hlorovanih fenola na mikroplastici navedeni su u tabeli 8.

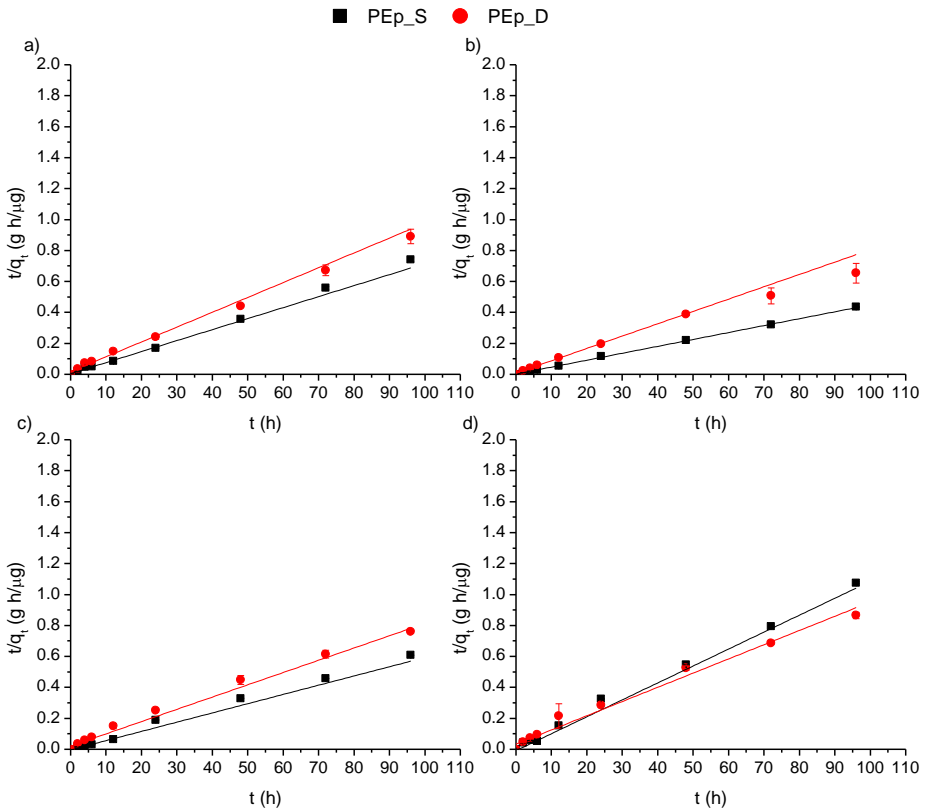
Visoke vrednosti koeficijenata determinacije ($R^2=0,978-0,999$) dobijene primenom modela pseudo-drugog reda ukazuju da ovaj kinetički model dobro opisuje adsorpciju hlorovanih fenola na praškastom standardu polietilena.

Tabela 8. Parametri kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju hlorovanih fenola na mikroplastici (modifikovano Lončarski i sar. (2019) Tubić i sar. (2019))

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	k_2 (g/ μ g h)	h (g/ μ g h)	R^2	q_e (teorijsko) (μ g/g)	q_e (eksperimentalno) (μ g/g)	SD
4-CP	PEp_S	0,0070	143,9	0,998	142,9	141,6	0,92
	PEp_D	0,0025	28,72	0,995	107,8	108,9	0,78
	PE_PCPs_1_S	0,0227	162,1	0,994	84,50	89,85	3,78
	PE_PCPs_1_D	0,0031	52,19	0,998	129,4	150,2	14,7
	PE_PCPs_2_S	0,0523	313,5	0,987	77,40	79,33	1,36
	PE_PCPs_2_D	0,0072	104,4	0,973	120,0	130,9	7,71
	PEg_S	0,1003	434,8	0,989	65,85	65,49	0,25
	PEg_D	0,0075	45,21	0,946	77,69	70,22	5,28
	PET_S	0,0245	119,0	0,998	69,69	69,71	0,01
	PET_D	0,0017	8,33	0,998	69,22	76,98	5,49
	PP_S	0,0227	101,6	0,975	66,85	71,84	3,53
	PP_D	0,0223	120,9	0,982	73,62	83,13	6,72
	PLA_S	0,0089	64,56	0,994	85,02	90,83	4,11
	PLA_D	0,0043	44,46	0,998	101,4	105,6	2,97

Nastavak tabele 8.

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	k_2 (g/ μ g h)	h (g/ μ g h)	R^2	q_e (teorijsko) (μ g/g)	q_e (eksperimentalno) (μ g/g)	SD
2,4-DCP	PEp_S	0,0023	115,7	0,999	222,2	223,2	0,71
	PEp_D	0,0028	32,32	0,978	107,4	104,3	2,19
	PE_PCPs_1_S	0,0123	438,6	0,995	188,7	189,6	0,64
	PE_PCPs_1_D	0,0008	19,89	0,992	160,8	155,0	4,10
	PE_PCPs_2_S	0,0054	268,1	0,992	223,7	226,1	1,70
	PE_PCPs_2_D	0,0004	8,33	0,993	138,1	125,0	9,26
	PEg_S	0,2076	223,2	0,991	103,7	102,2	1,06
	PEg_D	0,0034	60,79	0,992	133,8	135,3	1,06
	PET_S	0,0275	438,6	0,998	126,3	125,6	0,49
	PET_D	0,0020	38,80	0,946	139,7	132,1	5,37
	PP_S	0,0013	25,62	0,998	140,4	145,8	3,82
	PP_D	0,0016	33,46	0,991	143,8	153,8	7,07
	PLA_S	0,0027	26,88	0,999	99,62	101,8	1,54
	PLA_D	0,0024	32,21	0,999	116,4	120,6	2,97
2,4,6-TCP	PEp_S	0,0025	61,80	0,991	156,3	157,7	0,99
	PEp_D	0,0037	58,51	0,997	125,9	125,5	0,28
	PE_PCPs_1_S	0,0027	81,77	0,998	175,4	176,8	0,99
	PE_PCPs_1_D	0,0033	62,31	0,998	137,0	140,6	2,55
	PE_PCPs_2_S	0,0011	42,02	0,999	199,0	207,9	6,29
	PE_PCPs_2_D	0,0010	28,65	0,999	169,3	162,3	4,95
	PEg_S	0,0164	162,1	0,997	99,56	98,14	1,00
	PEg_D	0,0016	21,27	0,993	116,5	105,8	7,57
	PET_S	0,0157	67,43	0,991	65,57	67,43	1,32
	PET_D	0,0016	57,94	0,992	187,8	186,6	0,85
	PP_S	0,0100	160,5	0,997	126,9	130,7	2,69
	PP_D	0,0021	40,85	0,999	138,9	145,6	4,74
	PLA_S	0,0028	35,78	0,994	112,9	115,6	1,91
	PLA_D	0,0020	31,15	0,999	124,1	125,2	0,78
PCP	PEp_S	0,0012	9,47	0,998	90,09	90,66	0,40
	PEp_D	0,0005	6,78	0,993	118,9	126,3	5,23
	PE_PCPs_1_S	0,0072	47,60	0,995	81,30	80,66	0,45
	PE_PCPs_1_D	0,0016	28,86	0,999	134,5	140,8	4,45
	PE_PCPs_2_S	0,0035	37,58	0,992	104,1	103,0	0,78
	PE_PCPs_2_D	0,0026	42,77	0,989	128,5	125,8	1,94
	PEg_S	0,0087	25,14	0,999	53,68	54,38	0,49
	PEg_D	0,0123	95,69	0,998	88,05	90,09	1,44
	PET_S	0,0276	15,81	0,990	23,94	25,75	1,28
	PET_D	0,0013	27,51	0,993	148,3	142,9	3,82
	PP_S	0,0020	32,54	0,995	126,3	129,9	2,55
	PP_D	0,0023	38,39	0,993	130,5	136,8	4,45
	PLA_S	0,0031	34,36	0,979	105,9	112,1	4,38
	PLA_D	0,0046	71,63	0,999	124,5	126,7	1,56

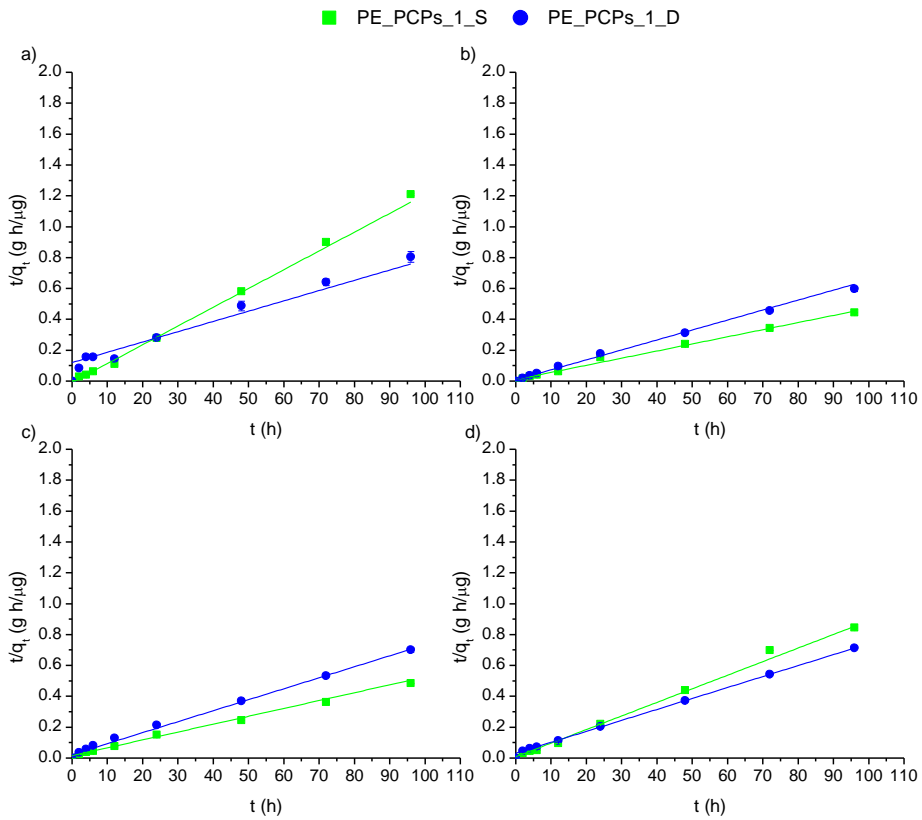


Slika 25. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na praškastom standardu polietilena u sintetičkom (PEp_S) i realnom vodenom matriksu (PEp_D)

Kako bi se potvrdila validnost primenjenog kinetičkog modela pseudo-drugog reda izračunate su teorijske vrednosti adsorpcionog kapaciteta, q_e (teorijsko), i upoređene sa eksperimentalno dobijenim vrednostima, q_e (eksperimentalno). Dobro slaganje eksperimentalno dobijenih adsorpcionih kapaciteta ispitivanih hlorovanih fenola na praškastom standardu polietilena sa teorijskim vrednostima potvrđuje validnost kinetičkog modela pseudo-drugog reda odnosno da je za adsorpciju odabranih hlorovanih fenola na praškastom standardu polietilena odgovoran mehanizam hemisorpcije (Wang i Wang, 2018a; Liu i sar., 2019). Pored adsorpcionog kapaciteta i koeficijenta determinacije primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda izračunate su vrednosti i početne brzina adsorpcije ($h=6,78-143,9$ g/ μ g h), date u tabeli 8. Poređenjem izračunate brzine adsorpcije za odabrane hlorovane fenole na PEp sa konstantom brzine drugog reda ($k_2=0,0005-0,0070$ g/ μ g h) uočava

se da je adsorpcija ovih jedinjenja značajno brža na početku adsorpcionog procesa odnosno da sa smanjenjem raspoloživih aktivnih mesta na površini mikroplastike dolazi do smanjenja brzine adsorpcije a potom i do uspostavljanja ravnotežnog stanja. Ovo potvrđuju značajno veće vrednosti brzine adsorpcije u odnosu na konstantu brzine drugog reda (Azizian, 2004; Razanajatovo i sar., 2018).

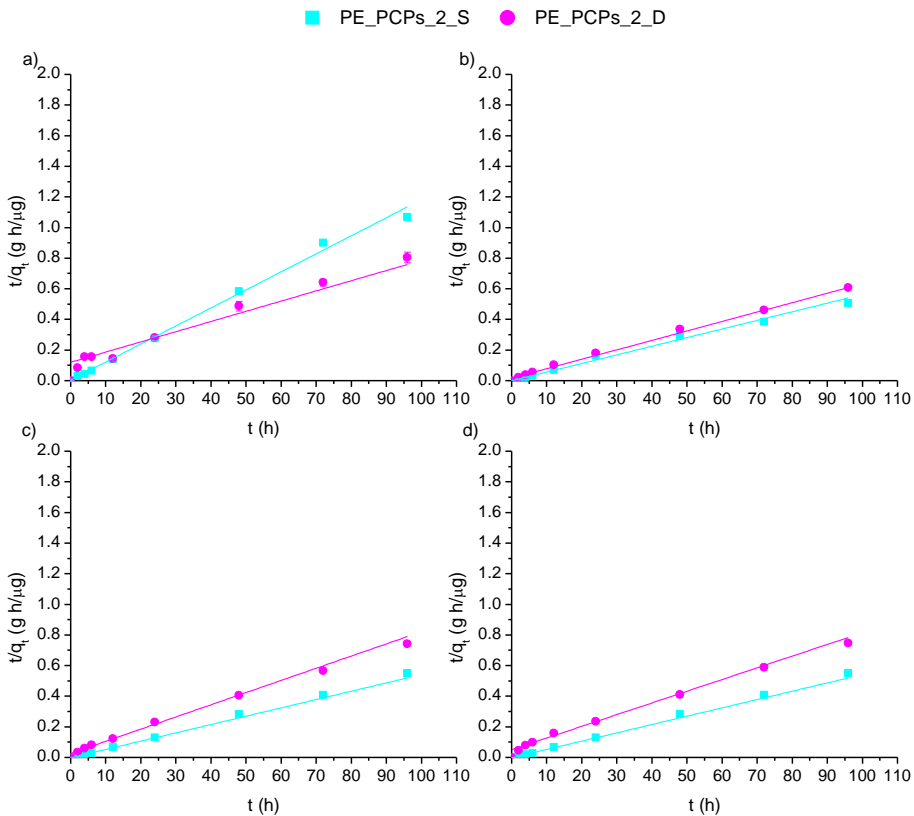
Kinetički model pseudo-drugog reda primenjen je i u slučaju adsorpcije odabranih hlorovanih fenola na polietilenu izolovanom iz dva kozmetička sredstva. Rezultati primene ovog kinetičkog modela za adsorpciju 4-CP, 2,4,-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 prikazani su na slikama 26 i 27 i u tabeli 8.



Slika 26. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na PE_PCPs_1 u sintetičkom (PE_PCPs_1_S) i realnom vodenom matriksu (PE_PCPs_1_D)

Visoke vrednosti koeficijenata determinacije, $R^2=0,973-1,000$, primenjenog kinetičkog modela pseudo-drugog reda ukazuje na to da ovaj model najbolje opisuje kinetiku adsorpcije odabranih hlorovanih fenola na

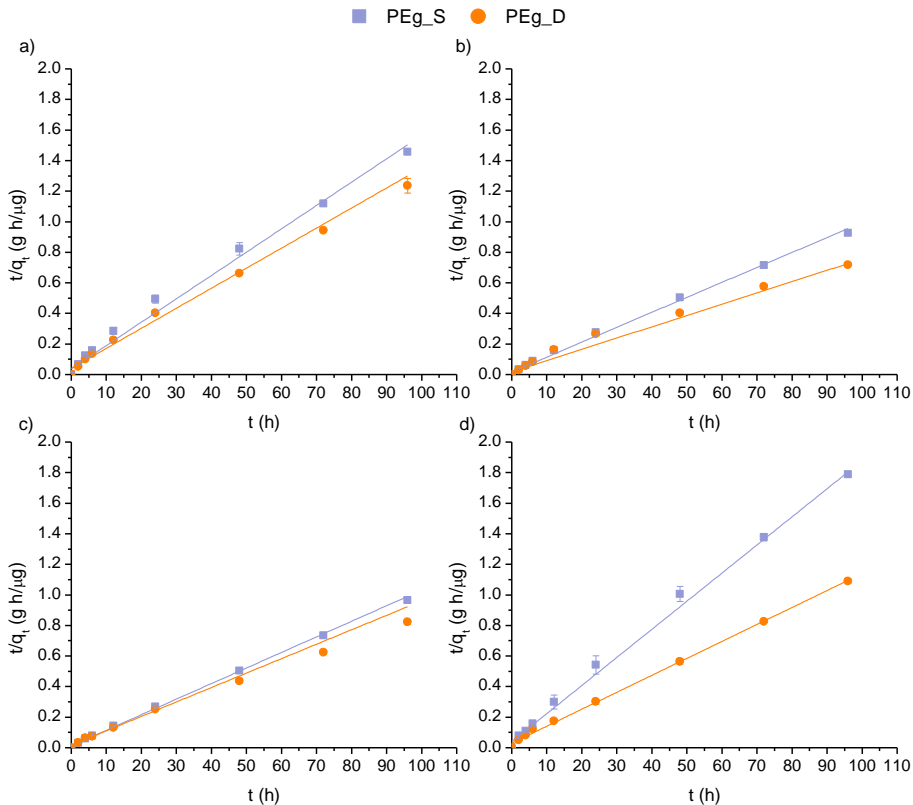
polietilenu izolovanom iz dve vrste kozmetičkih sredstava, odnosno da je za njihovu adsorpciju zaslužan mehanizam hemisorpcije (Wu i sar., 2016; Wang i Wang, 2018a; Liu i sar., 2019). Mogućnost primene modela pseudo-drugog reda za tumačenje eksperimentalnih rezultata adsorpcije 4-CP, 2,4,-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na polietilenu izolovanom iz kozmetičkih sredstava potvrđuje odlično slaganje eksperimentalno dobijenih adsorpcionih kapaciteta sa izračunatim teorijskim vrednostima. Pored teorijskih vrednosti adsorpcionog kapaciteta izračunate su takođe početne brzine adsorpcije koje su, kao i u slučaju adsorpcije hlorovanih fenola na PEp, bile začajno veće od dobijenih konstanti brzina drugog reda. Time se potvrđuje da je adsorpcija 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 tekla znatno brže u početku adsorpcionog procesa.



Slika 27. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na PE_PCPs_2 u sintetičkom (PE_PCPs_2_S) i realnom vodenom matriksu (PE_PCPs_2_D)

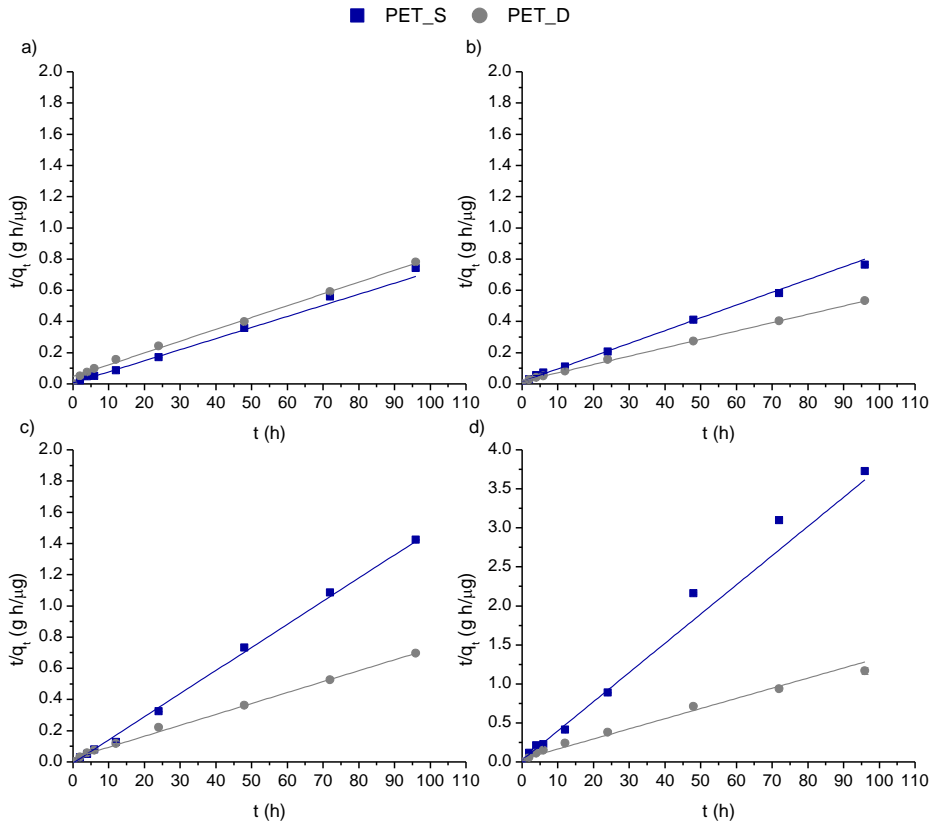
Kinetika adsorpcije hlorovanih fenola na granulovanom standardu polietilena modelovana je primenom modela pseudo-drugog reda, a

dobijeni rezultati prikazani su na slici 28. Primenom modela pseudo-drugog reda dobijeni su koeficijenti determinacije u opsegu od 0,967-0,999 na osnovu čega uočavamo da ovaj model najbolje opisuje adsorpciju hlorovanih fenola na PEg, odnosno da dolazi do hemisorpcije (Guo i sar., 2012; Wang i Wang, 2018a). Dobro slaganje eksperimentalnih i teorijskih vrednosti adsorpcionih kapaciteta koji su dati u tabeli 8 ukazuju na mogućnost primene kinetičkog modela pseudo-drugog reda za tumačenje dobijenih rezultata kinetike adsorpcije hlorovanih fenola na PEg. Poređenjem dobijenih vrednosti konstanti brzine drugog reda (0,0005-0,2076 g/ μ g h) i izračunatih početnih brzina adsorpcije (21,27-434,8 g/ μ g h) za ispitane hlorovane fenole na granulovanom standardu polietilena može se zaključiti da je brzina adsorpcije na početku adsorpcionog procesa bila izraženija. To potvrđuju značajno veće vrednosti početne brzine adsorpcije u odnosu na konstantu brzine drugog reda.



Slika 28. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo drugog reda za adsorpciju (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na granulovanom standardu polietilena u sintetičkom (PEg_S) i realnom vodenom matriksu (PEg_D)

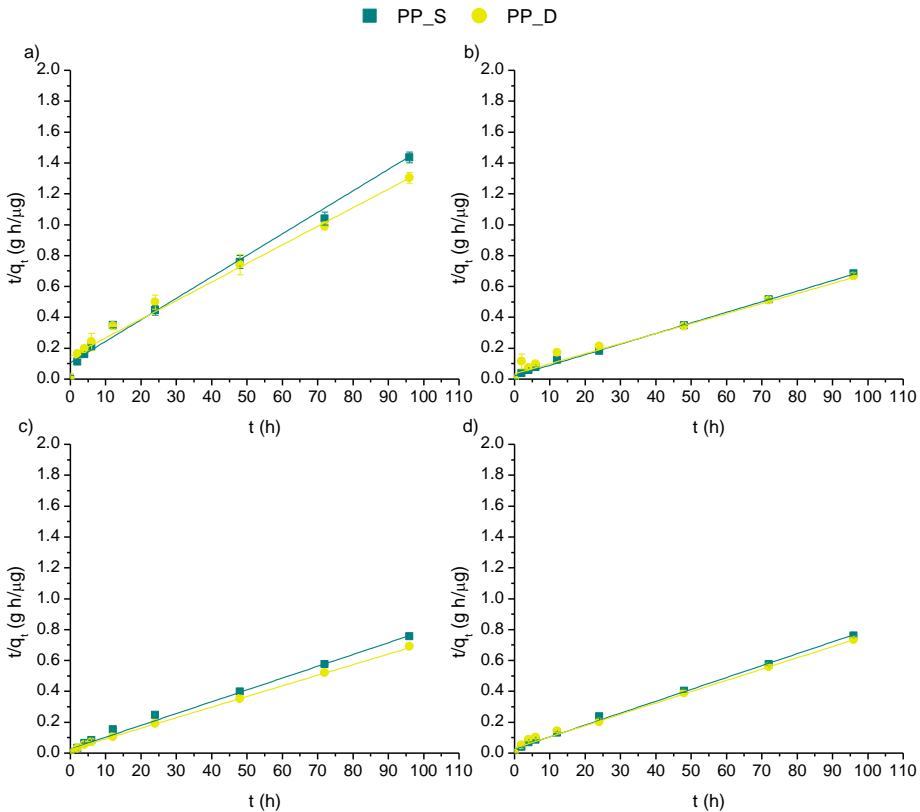
Rezultati kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na druge vrste komercijlno dostupne granulovane mikroplastike, odnosno na PET i PP, prikazani su na slikama 29 i 30. Koeficijenti determinacije dobijeni za adsorpciju hlorovanih fenola na PET i PP kretali su se u opsegu 0,946-0,998 i 0,975-0,999. Na moguće odvijanje mehanizma hemisorpcije ukazuju veoma dobre korelacije modela pseudo-drugog reda za adsorpciju hlorovanih fenola na PET i PP (Guo i sar., 2018b).



Slika 29. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo drugog reda za adsorpciju (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na standardu polietilen tereftalata u sintetičkom (PET_S) i realnom vodenom matriksu (PET_D)

Primenljivost kinetičkog modela pseudo-drugog reda potvrđuje dobro slaganje eksperimentalno dobijenih adsorpcionih kapaciteta sa teorijskim koji su dati u tabeli 8. Pored eksperimentalnih i teorijskih vrednosti adsorpcionih kapaciteta u tabeli 8 date su izračunate vrednosti početne brzine adsorpcije 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na PET i PP

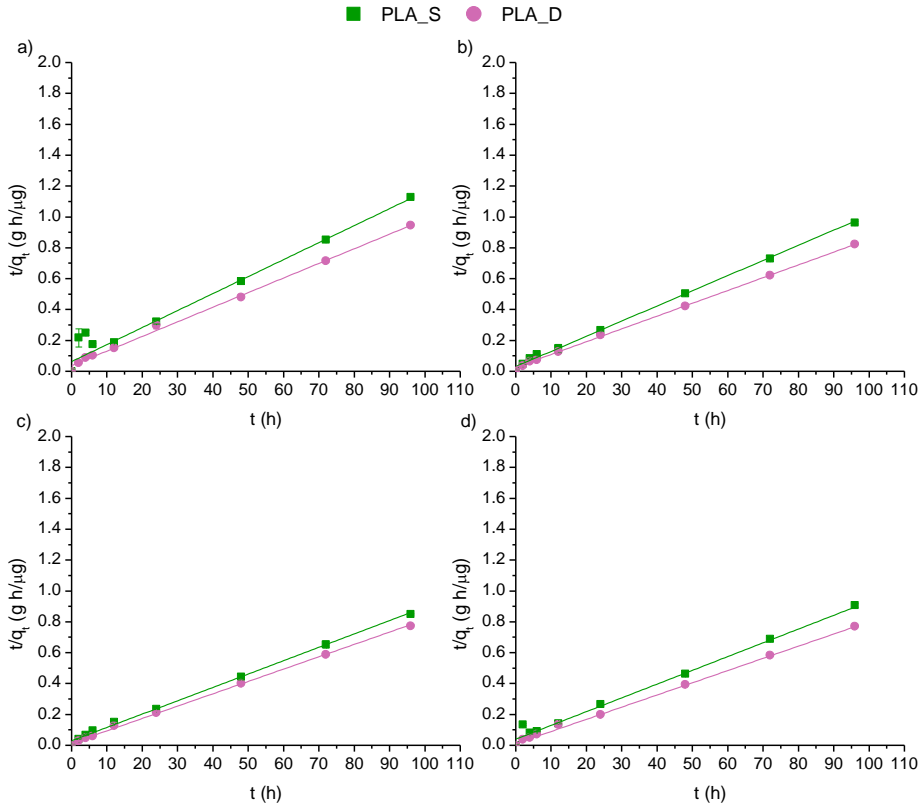
kao i dobijene konstante brzine drugog reda primenom modela pseudo-drugog reda. Dobijene vrednosti ovih konstanti ukazuju na znatno brže odvijanje adsorpcije na početku procesa, kao i na to da sa smanjenjem raspoloživih aktivnih mesta na površini mikroplastike dolazi do smanjenja adsorpcionog afiniteta a zatim i uspostavljanja ravnotežnog stanja (Wu i sar., 2016).



Slika 30. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo drugog reda za adsorpciju (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na standardu polipropilena u sintetičkom (PP_S) i realnom vodenom matriksu (PP_D)

Dobijeni rezultati modelovanja kinetike pseudo-drugog reda adsorpcije 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na PLA prikazana je na slici 31 i tabeli 8. Vrednosti koeficijenta determinacije dobijenih za primenjeni kinetički model pseudo-drugog reda su u opsegu od 0,979 do 0,999 što ukazuje na odvijanje mehanizma hemisorpcije odgovoran za adsorpciju hlorovanih fenola na PLA. Kako bi se potvrdila validnost primenjenog modela pseudo-drugog reda upoređene su eksperimentalno dobijene vrednosti adsorpcionog kapaciteta (54,38-226,1 μ g/g) sa teorijskim (63,72-

223,7 $\mu\text{g/g}$) pri čemu je dobijeno jako dobro slaganje. Za sve odabrane predstavnike hlorovanih fenola konstanta brzine drugog reda je bila značajno niža od izračunate početne brzine adsorpcije (tabela 8) što ukazuje na značajno brže odvijanje adsorpcije na početku procesa (Xu i sar., 2018b; Liu i sar., 2019).



Slika 31. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo drugog reda za adsorpciju (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na polilaktosnoj kiselini u sintetičkom (PLA_S) i realnom vodenom matriksu (PLA_D)

Generalno, u slučaju adsorpcije hlorovanih fenola na različitim vrstama mikroplastike, vrednosti koeficijenta determinacije za kinetički model pseudo-drugog reda bile su $R^2 \geq 0,950$. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih i teorijskih q_e vrednosti utvrđeno je dobro slaganje u slučaju adsorpcije hlorovanih fenola na svim odabranim vrstama mikroplastike što potvrđuje validnost primenjenog kinetičkog modela pseudo-drugog reda. Dobijena dobra korelacija kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju hlorovanih fenola na svim ispitivanim tipovima

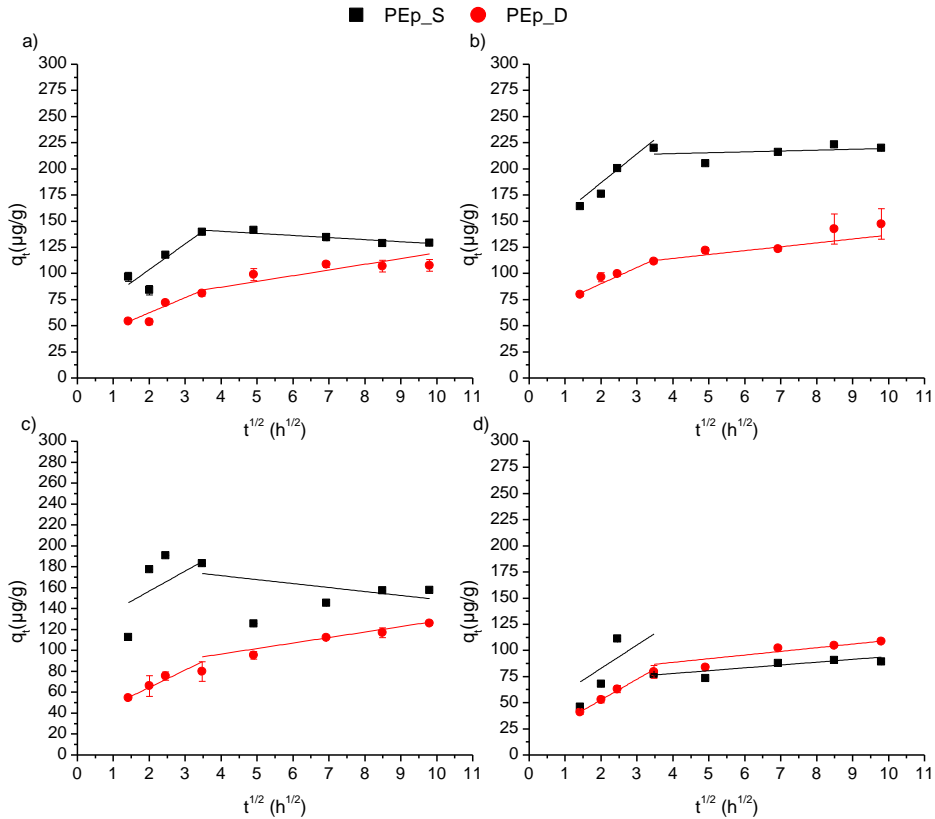
mikroplastike ukazuje da je hemisorpcija mogući mehanizam vezivanja (Azizian, 2004; Wu i sar., 2016; Xu i sar., 2018b).

Pored visokih vrednosti koeficijenta determinacije u slučaju svih ispitivanih hlorovanih fenola dobijene konstante brzine k_2 bile su manje od početne brzine adsorpcije (h). Dobijena manja vrednost konstante brzine drugog reda hlorovanih fenola na odabranim vrstama mikroplastike ukazuje na to da je brzina adsorpcije tekla značajno brže pri manjim vremenima kontakta (Azizian, 2004). Visoke vrednosti koeficijenta determinacije dobijene primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda uočene su u drugim istraživanjima (Ho, 2006; Zhan i sar., 2016; Wang i Wang, 2018a; Guo i Wang, 2019) za adsorpciju organskih jedinjenja pri čemu su autori ukazali na moguće odvijanje mehanizma hemisorpcije tokom adsorpcionog procesa.

Rezultati predstavljeni na slikama 25-31 ukazuju na to da je brzina adsorpcije tekla znatno brže na početku adsorpcionog procesa kao i da to može biti posledica slobodnih aktivnih mesta na površini čestica mikroplastike (Wu i sar., 2016; Guo i sar., 2018b; Wang i sar., 2019). Takođe je uočen uticaj vodenog matriksa na promenu adsorbovane količine ispitivanih hlorovanih fenola na mikroplastici. Najmanji uticaj vodenog matriksa uočen je za adsorpciju hlorovanih fenola na PET i PP. Može se pretpostaviti da na ovakvo adsorpciono ponašanje hlorovanih fenola na PET i PP utiče stabilnost ispitivanih polimera (Fotopoulou i Karapanagioti, 2012). Dobijeni rezultati kinetičkih eksperimenata ukazuju na to da su ova dva modela odgovarajuća za opisivanje kinetike što je u skladu sa zapažanjima drugih autora (Fries i Zarfl, 2012; Wu i sar., 2016; Hüfner i Hofmann, 2016; Wang i Wang, 2018a,b; Xu i sar., 2018b; Guo i sar., 2018b; Liu i sar., 2019).

Na slikama 32-38 i tabeli P-2-1. predstavljeni su rezultati Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju hlorovanih fenola na mikroplastici. Prema Weber-Morris-ovom modelu, pretpostavlja se da postoje različite faze difuzije za ispitivane adsorbense. Na osnovu rezultata kinetičkih adsorpcionih eksperimenata dobijenih za adsorpciju ispitivanih hlorovanih fenola na praškastim polietilenima (PEp, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2) prikazanih u vidu zavisnosti adsorpcionog kapaciteta od $t^{1/2}$ utvrđeno je da korelacione prave ne prolaze kroz koordinatni početak (slike 32-34), što ukazuje na to da je za adsorpciju ispitivanih organskih polutanata ograničavajući faktor difuzija sorbata kroz tzv. tečni film i unutarčestična difuzija (Azizian, 2004). Rezultati prikazani na slikama 32-34 i u tabeli P-2-1. ukazuju na odvijanje dvostepene adsorpcije hlorovanih fenola na PEp, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2. Prisutna dva stepena adsorpcije ukazuju da se prilikom adsorpcije hlorovanih fenola najpre odvija njihov transport

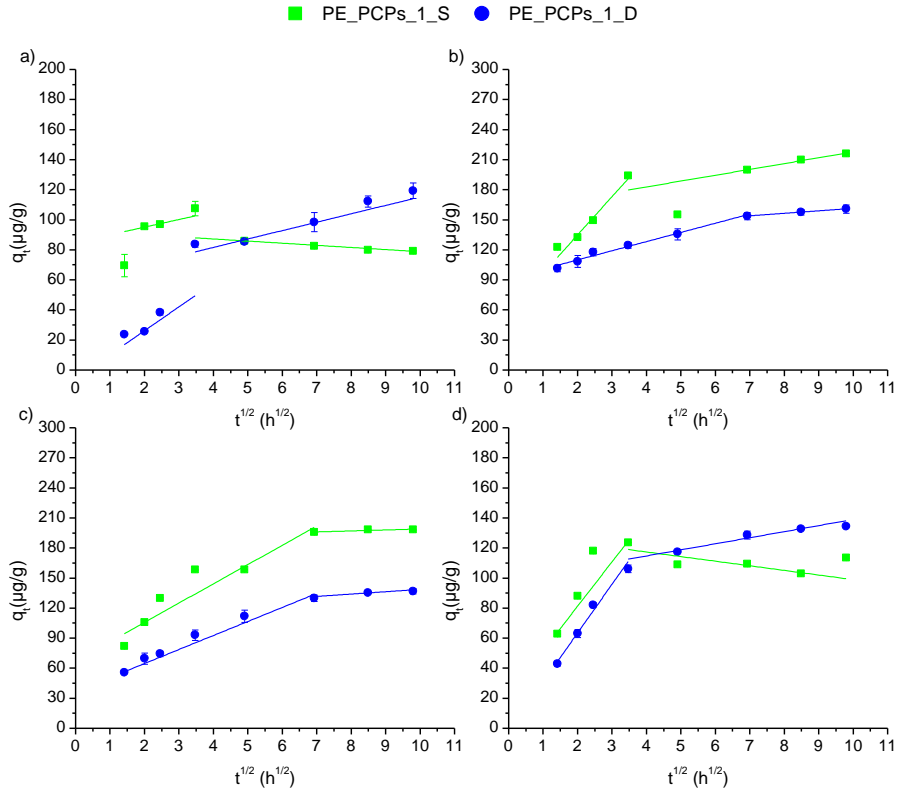
do površine mikroplastike nakon čega dolazi do uspostavljanja ravnoteže između koncentracije ispitivanih hlorovanih fenola i PEp, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2.



Slika 32. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na praškastom standardu polietilena u sintetičkom (PEp_S) i realnom vodenom matriksu (PEp_D)

Ovakvo ponašanje se uočava u oba ispitivana vodena matriksa. Rezultati prikazani na slikama 33 i 34 i u tabeli P-2-1. ukazuju na različitu brzinu trajanja tzv. brze faze adsorpcije. Tako, za adsorpciju 2,4-DCP na PE_PCPs_1 u sintetičkom matriksu i 2,4,6-TCP na PE_PCPs_1 u oba ispitivana vodena matriksa brza faza adsorpcije traje značajno duže u odnosu na adsorpciju drugih ispitivanih hlorovanih fenola ($t^{1/2}=7 \text{ h}^{1/2}$). Dodatno, duže vreme trajanja difuzije hlorovanih fenola do površine PE_PCPs_2 utvrđeno je u dunavskoj vodi. Ovakvo ponašanje u dunavskoj vodi može biti posledica uticaja drugih konstituenata u realnom vodenom matriksu u vidu kompeticije sa ispitivanim hlorovanim fenolima za čestice

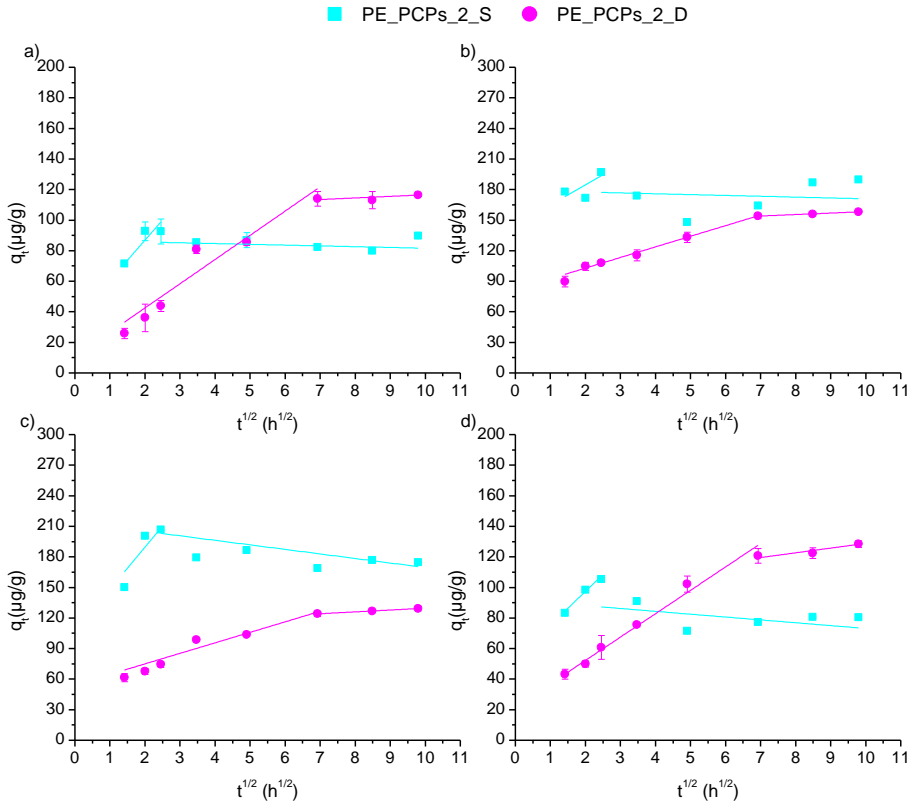
mikroplastike. Takođe, može se pretpostaviti da na duže vreme trajanja adsorpcije hlorovanih fenola na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u dunavskoj vodi utiče i međusobna kompeticija ispitivanih hlorovanih fenola ka česticama mikroplastike.



Slika 33. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na PE_PCPs_1 u sintetičkom (PE_PCPs_1_S) i realnom vodenom matriksu (PE_PCPs_1_D)

Weber-Morris-ov kinetički model primenjen je i za detaljniju analizu kinetike adsorpcije hlorovanih fenola na granulovanom polietilenu (PEg) a rezultati su prikazani na slici 35. Na osnovu dobijenih rezultata za adsorpciju hlorovanih fenola na granulovanom standardu polietilena utvrđena je multilinearost kao i da fitovane prave ne prolaze kroz koordinatni početak. Multilinearost, odnosno prisustvo dve prave prilikom korelacije dobijenih rezultata adsorpcionog kapaciteta i $t^{1/2}$ ukazuju na to da je više faza odgovorno za adsorpciju hlorovanih fenola na PEg. Prema Weber-Morrisovom kinetičkom modelu u prvoj, strmoj fazi dolazi do transporta hlorovanih fenola do površine granulovanog standarda

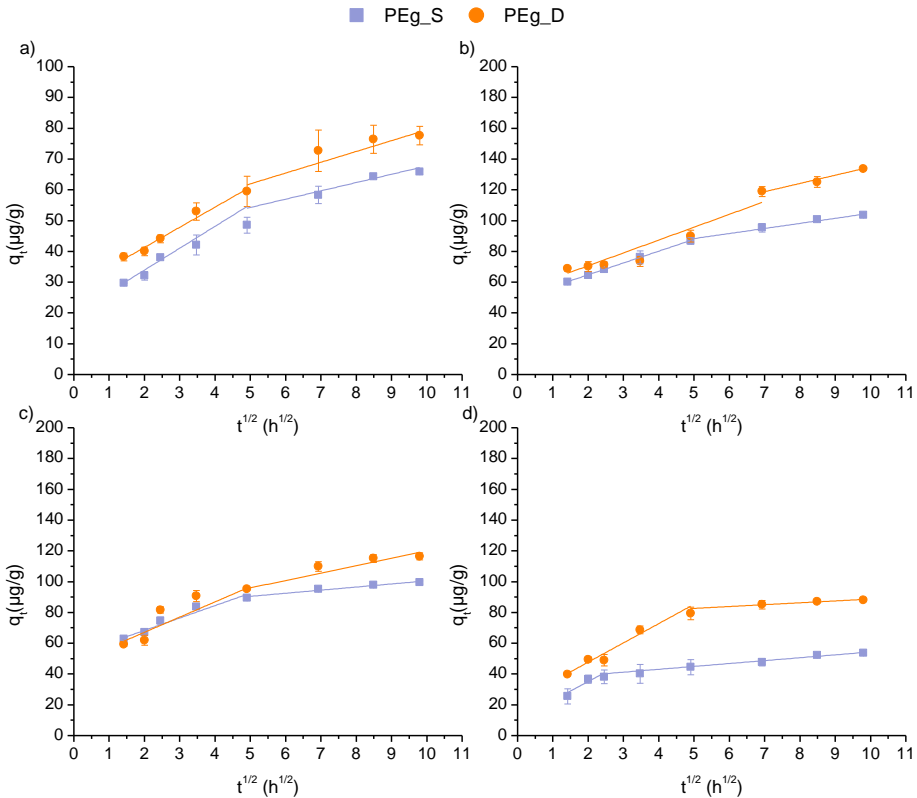
polietilena, nakon čega, u drugoj fazi dolazi do uspostavljanja ravnoteže (Azizian, 2004).



Slika 34. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na PE_PCPs_2 u sintetičkom (PE_PCPs_2_S) i realnom vodenom matrici (PE_PCPs_2_D)

Poređenjem dobijenih rezultata Weber-Morris-ovog modela za kinetiku adsorpcije hlorovanih fenola na praškastim tipovima polietilena (PEp, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2) i granulovanom standardu polietilena (PEg) uočava se značajno veća razlika u nagibu korelacionih pravih prve faze što se može objasniti većom dodirnom površinom kada su u pitanju praškaste vrste polietilena u odnosu na granulovani (tabela 5), što je u skladu sa zaključcima drugih autora (Fotopoulou i Karapanagioti, 2012). Pored granulovanog standarda polietilena kinetika adsorpcije hlorovanih fenola ispitivana je i za granulovane standarde polietilen tereftalata i polipropilena. Rezultati kinetike adsorpcije 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na PET i PP koreliranih prema Weber-Morris-ovom modelu prikazani su na slikama 36 i 37. Rezultati prikazani na slikama 36 i 37 i u tabeli

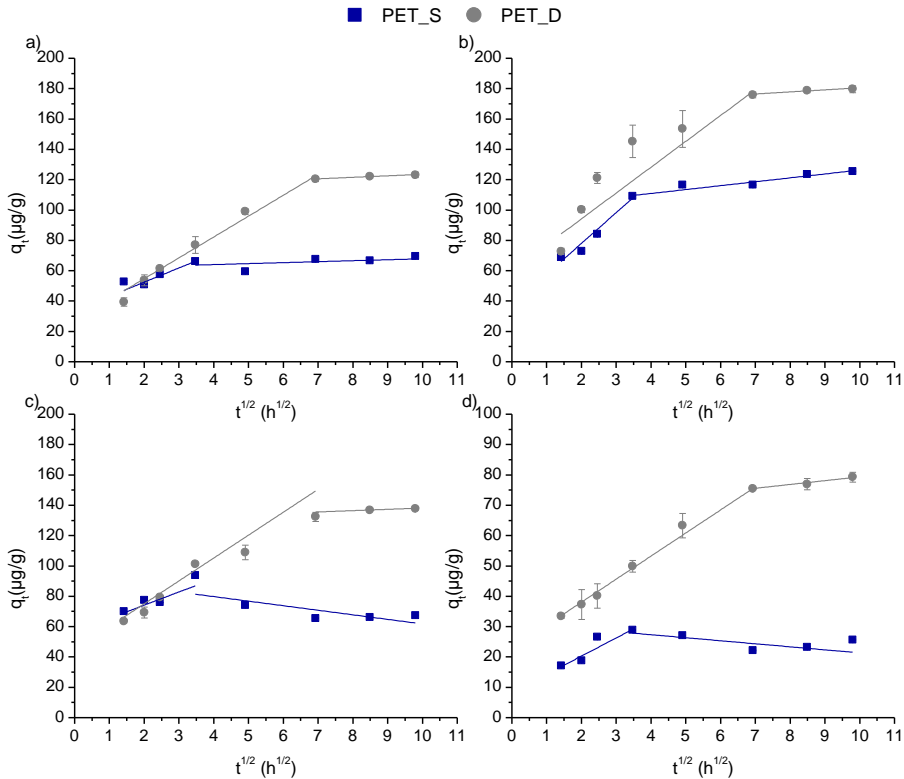
P-2-1. ukazuju na višestepenu adsorpciju, odnosno prisustvo dve faze adsorpcije 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na granulovanom standardu PET i PP.



Slika 35. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na granulovanom standardu poletilena (PEg) u sintetičkom (PEg_S) i realnom vodenom matriksu (PEg_D)

Pod prvom fazom podrazumeva se brza adsorpcija hlorovanih fenola u vidu eksterne difuzije, dok u drugoj, sporijoj fazi, dolazi do uspostavljanja ravnotežnog stanja odnosno unutarčestične difuzije (Azizian, 2004; Wu i sar., 2019; Liu i sar., 2019). Rezultati prikazani na slici 36 ukazuju na to da je brza faza, odnosno faza transporta čestica hlorovanih fenola do površine PET u vidu eksterne difuzije traje znatno duže u dunavskoj vodi. Može se pretpostaviti da do ovakvog ponašanja dolazi usled kompeticije ispitivanih hlorovanih fenola sa drugim konstituentima dunavske vode usled čega je potreban duži vremenski period za odvijanje brze faze koju dalje prati ravnotežno stanje i unutarčestična difuzija (Azizian, 2004; Liu i sar., 2019). Na osnovu

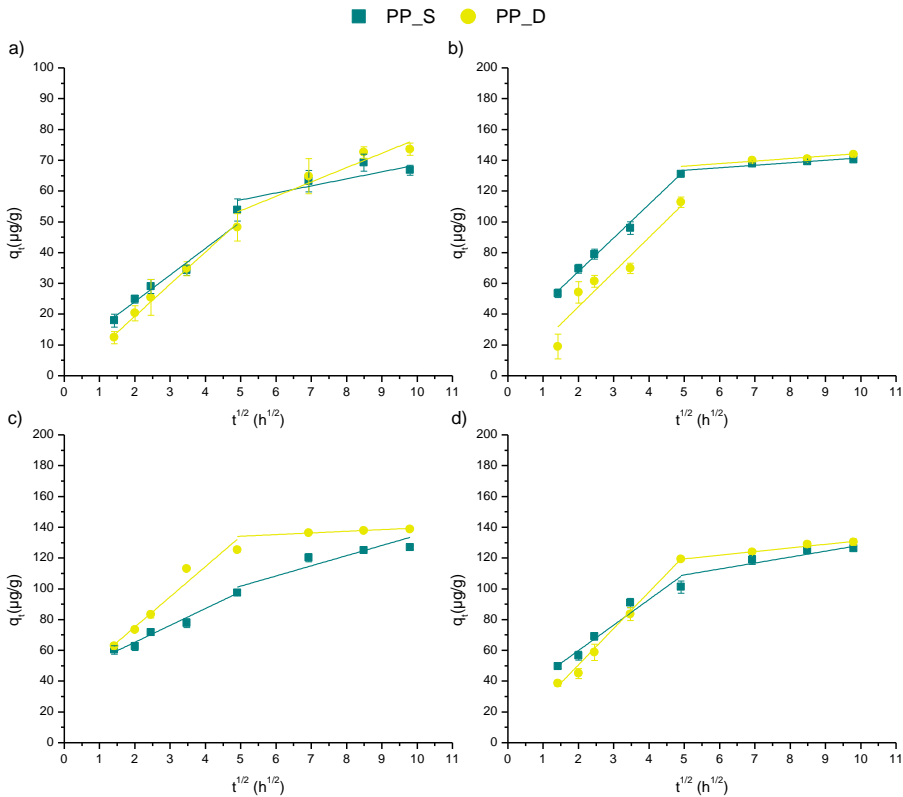
rezultata prikazanih na slici 37 uočava se dvostepena adsorpcija hlorovanih fenola na PP. Takođe se uočava da vodeni matriks nema značajan uticaj na kinetiku adsorpcije 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na PP što je u skladu sa rezultatima predstavljenim na slici 37 i u tabeli P-2-1.



Slika 36. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na polietilen tereftalatu (PET) u sintetičkom (PET_S) i realnom vodenom matriksu (PET_D)

Poređenjem dobijenih rezultata adsorpcije hlorovanih fenola na ispitivanim granulovanim vrstama mikroplastike (PEg, PET i PP) uočava se slično adsorpciono ponašanje hlorovanih fenola na PEg i PP kod kojih vodeni matriks ne igra značajnu ulogu u odnosu na PET. Može se pretpostaviti da se slično ponašanje hlorovanih fenola u prisustvu PEg i PP javlja usled slične strukture ova dva polimera. Sa druge strane, prisutvo tereftalatne grupe u strukturi PET može uticati na različito adsorpciono ponašanje hlorovanih fenola sa promenom vodenog matriksa (*Fotopoulou i Karapanagioti, 2012*). Dva stepena adsorpcije koja se uočavaju na slici 38 ukazuju na dve faze adsorpcije hlorovanih fenola na PLA, najpre njihov

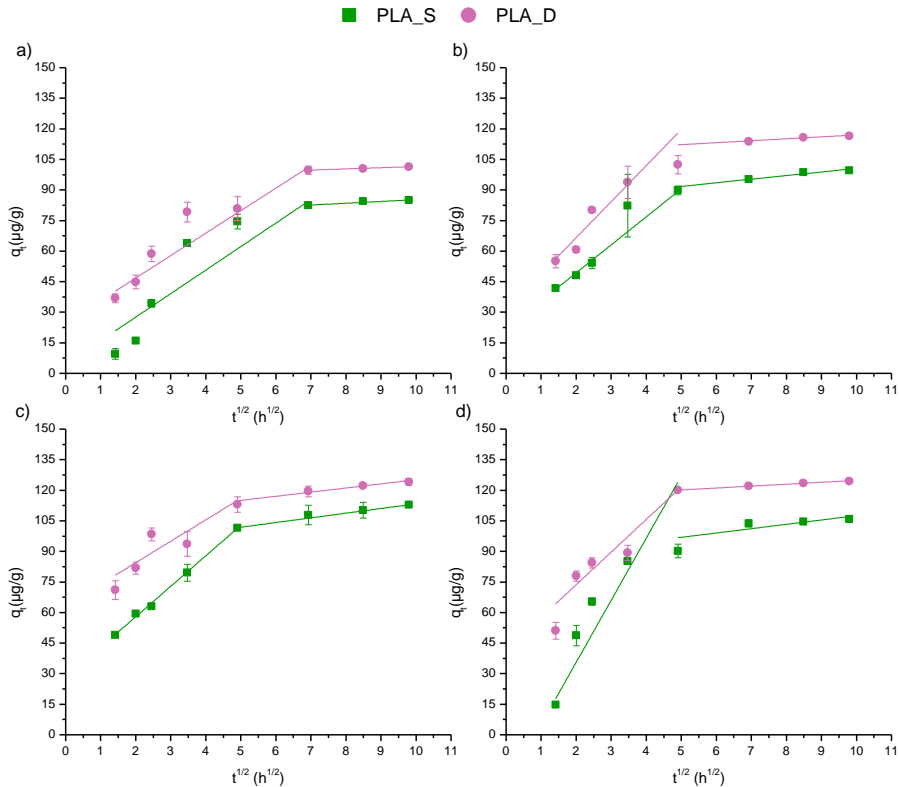
transport do površine PLA nakon čega usled uspostavljanja adsorpcione ravnoteže dolazi do odvijanja druge faze adsorpcije.



Slika 37. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na standardu polipropilena (PP) u sintetičkom (PP_S) i realnom vodenom matriksu (PP_D)

Weber-Morris-ov kinetički model je primenjen na rezultate dobijene u oba ispitivana vodena matriksa pri čemu je multilinearnost u vidu dve faze adsorpcije uočen bez obzira na vodeni matriks. Poređenjem dobijenih rezultata adsorpcije hlorovanih fenola na granulovanim vrstama mikroplastike (PEg, PET, PP i PLA) utvrđena je sličnost u dobijenim rezultatima, sa izuzetkom adsorpcije 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na PET u sintetičkom vodenom matriksu. Za sve adsorpcione procese hlorovanih fenola na granulovanoj mikroplastici karakteristično je nešto duži period faze eksterne difuzije ispitivanih jedinjenja do čestice mikroplastike, nakon čega sledi uspostavljanje ravnoteže u vidu unutarčestične difuzije. Na uticaj različitih fizičko-hemijskih karakteristika mikroplastike i ispitivanih jedinjenja na kinetiku adsorpcije takođe su

ukazali i drugi autori koji su vršili ispitivanje adsorpcije različitih organskih jedinjenja na mikroplastici (*Wang i Wang 2018a; Wu i sar. 2019*). *Wang i Wang (2018a)* ukazali su na to da se tokom adsorpcije organskih jedinjenja na različitim vrstama mikroplastike (PE, PS i PVC) faze adsorpcije praćene Weber-Morris-ovim modelom odvijaju različitom brzinom ($t^{1/2}=7-8 \text{ h}^{1/2}$).



Slika 38. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na polilaktonskoj kiselini u sintetičkom (PLA_S) i realnom vodenom matriksu (PLA_D)

Dodatno, *Wu i sar. (2019)* ispitivali su adsorpciju pet derivata bisfenola gde su ukazali na različit period odvijanja faza adsorpcije u zavisnosti od fizičko-hemijskih karakteristika derivata bisfenola. Poređenjem dobijenih rezultata kinetike adsorpcije hlorovanih fenola na ispitivanim vrstama mikroplastike primenom Weber-Morris-ovog kinetičkog modela sa rezultatima drugih autora može se pretpostaviti da na različitu kinetiku adsorpcije organskih jedinjenja na mikroplastici utiču kako fizičko-hemijske karakteristike jedinjenja tako i mikroplastike (*Wang i Wang, 2018a; Wu i sar., 2019*).

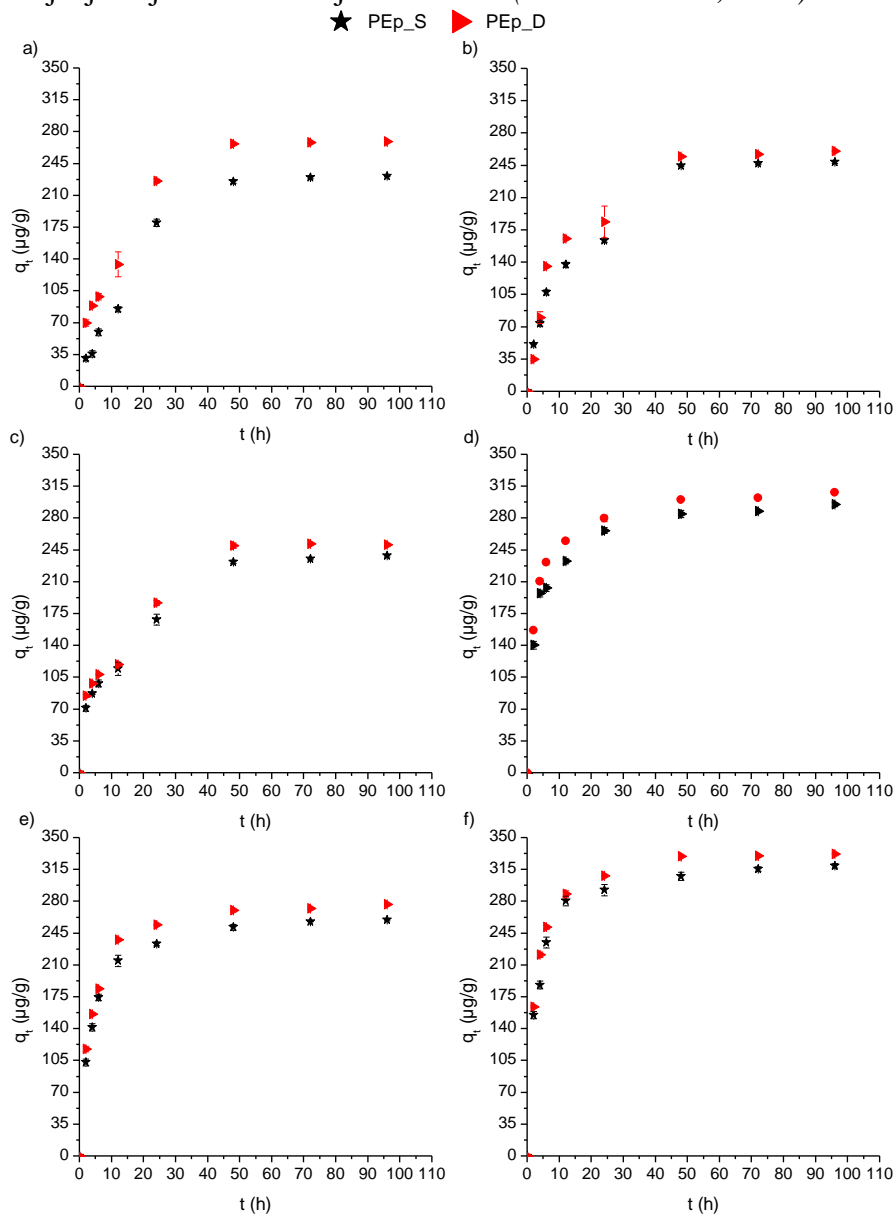
4.3.2 Kinetika adsorpcije derivata benzena na mikroplastici

4.3.2.1 Uticaj vremena kontakta na adsorpciju derivata benzena na mikroplastici

Adsorpcioni afinitet derivata benzena (1,2,3-trihlorbenzena, 1,3,5-trihlorbenzena, 1,2,4-trihlorbenzena, pentahlorbenzena, heksahlorbenzena i trifluralina) ka mikroplastici ispitivan je tokom 96 h vremena kontakta. Promena adsorbovane količine odabranih predstavnika derivata benzena na mikroplastici ispitivan je u sintetičkom i realnom vodenom matriksu (voda reke Dunav). Takođe je vršeno ispitivanje promene adsorbovane količine derivata benzena na konstituentima realnog vodenog matriksa tako što je urađen set eksperimenata tokom 48 h u kojima je praćena promena koncentracije 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL bez prisustva mikroplastike u dunavskoj vodi. Tokom ovih eksperimenata nije došlo do promene koncentracije ispitivanih derivata benzena što ukazuje na to da ne dolazi do njihove adsorpcije na konstituentima realnog vodenog matriksa. Uticaj vremena kontakta na adsorpciju derivata benzena na mikroplastici prikazani su na slikama 39-45.

Na slici 39 prikazana je kinetika promene adsorbovane količine 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na praškastom standardu polietilena u sintetičkom i realnom vodenom matriksu. Dobijeni rezultati ukazuju na to da u prvih 24 h dolazi do naglog porasta adsorbovane količine polutanata, nakon čega dolazi do uspostavljanja ravnoteže. Najveća adsorbovana količina supstance u stanju ravnoteže na praškastom standardu polietilena uočava se za TFL ($q_t=320 \mu\text{g/g}$ u sintetičkom i $q_t=330 \mu\text{g/g}$ u realnom vodenom matriksu). Dobijeni rezultati su očekivani s obzirom na izuzetnu hidrofobnost TFL usled čega ima veću težnju ka čvrstoj fazi u odnosu na vodenu (Wang i Wang 2018b). Nešto niža adsorbovana količina nakon 24 h kontakta uočava se kod PeCB, odnosno $q_t=297 \mu\text{g/g}$ i $q_t=310 \mu\text{g/g}$ za sintetički i realni vodeni matriks, respektivno. Adsorbovana količina HeCB u stanju ravnoteže iznosile su $260 \mu\text{g/g}$ za sintetički vodeni matriks i $275 \mu\text{g/g}$ za dunavsku vodu. Kada su u pitanju derivati trihlorbenzena q_t u ravnotežnom stanju iznosile su $270 \mu\text{g/g}$ (1,2,3-TeCB), $260 \mu\text{g/g}$ (1,3,5-TeCB) i $251 \mu\text{g/g}$ (1,2,4-TeCB) u sintetičkom vodenom matriksu, a u dunavskoj vodi $232 \mu\text{g/g}$, $250 \mu\text{g/g}$, $240 \mu\text{g/g}$, redom. Za ovakvo ponašanje derivata benzena mogu biti zaslužne fizičko-hemijske osobine jedinjenja kao i njihova struktura molekula. Na osnovu fizičko-hemijskih karakteristika ispitivanih derivata benzena, prikazanih u tabeli 6 može se pretpostaviti da će njihov redosled adsorpcionog afiniteta

ka praškastom standardu polietilena rasti sa porastom hidrofobnosti jedinjenja i njihove rastvorljivosti u vodi (*Tourinho i sar., 2019*).



Slika 39. Zavisnost adsorbovane količine (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL od vremena kontakta na praškastom standardu polietilena u sintetičkom (PEp_S) i realnom vodenom matriksu (PEp_D)

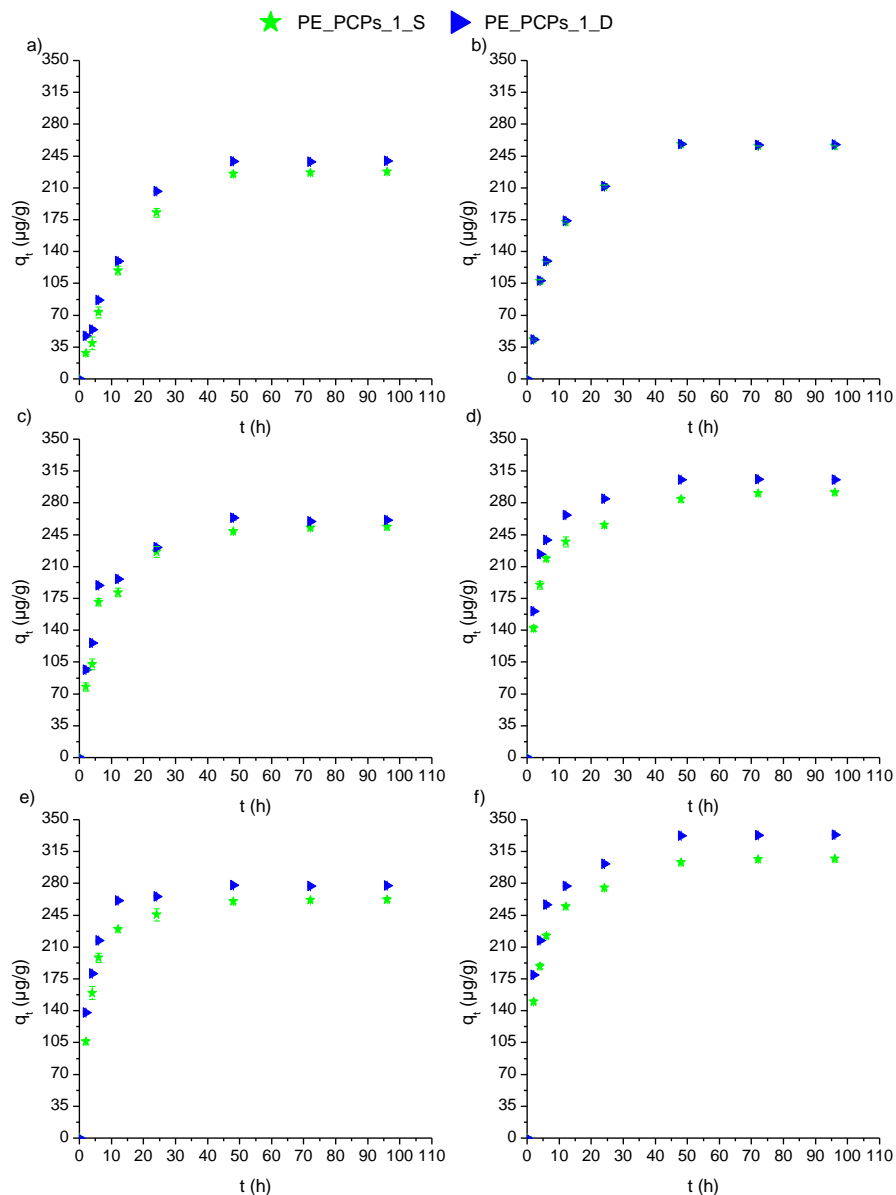
U skladu sa literaturom, adsorpcioni afinitet bi trebalo da opada sa hidrofobnošću sledećim redosledom TFL>HeCB>PeCB>1,3,5-TeCB>1,2,3-TeCB> 1,2,4-TeCB. Međutim, PeCB ispoljava nešto viši adsorpcioni afinitet u stanju ravnoteže u odnosu na HeCB. Može se pretpostaviti da veličina molekula kao i raspored atoma hlora u molekulu HeCB otežava prilazak vodonikovog atoma slobodne -CH grupe benzenovog prstena do površine polietilena, a time i njegove adsorpcije što nije slučaj kod PeCB. Uticaj strukturnog rasporeda na adsorpcioni afinitet ka praškastom polietilenu uočava se i kod derivata trihlorbenzena gde najveći adsorpcioni afinitet ka standardu polietilena ispoljava 1,2,3-TeCB kod koga su atomi hlora na 1., 2. i 3. C atomu, a samim tim, pretpostavlja se da je strukturno olakšan pristup slobodnim C atomima benzenovog prstena za vezivanje na čestice mikroplastike.

Da struktura molekula derivata benzena nije jedina koja utiče na adsorpcioni afinitet potvrđuje niži adsorpcioni afinitet 1,2,4-TeCB, u odnosu na 1,3,5-TeCB. Može se pretpostaviti da u slučaju 1,2,4-TeCB visoka rastvorljivost u vodi preovlađuje u odnosu na prostorni raspored atoma u molekulu, te da se smanjeni adsorpcioni afinitet ovog jedinjenja javlja kao posledica veće težnje istog ka vodenom matriksu u odnosu na praškasti standard polietilena (*Howe i sar., 2004; Velzeboer i sar., 2014; Tourinho i sar., 2019; Yuan i sar., 2020*).

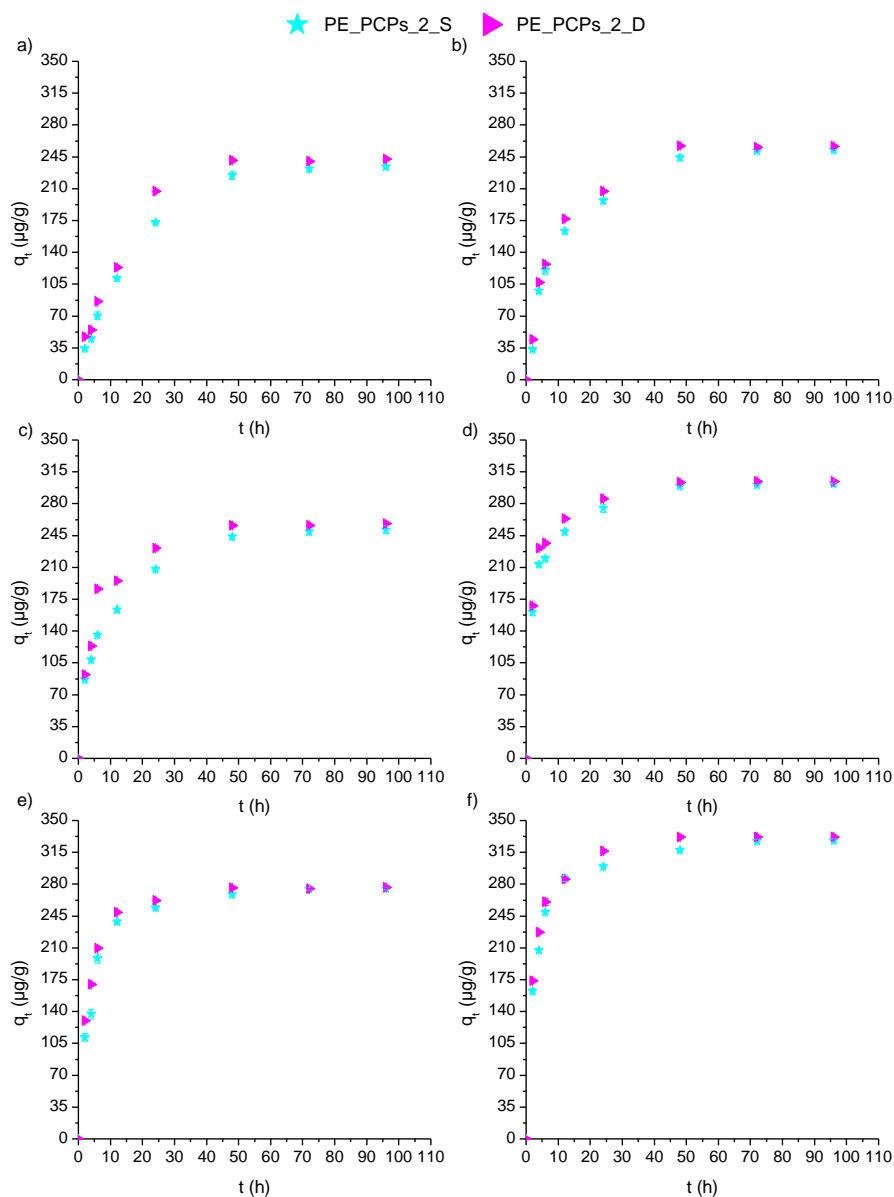
Uticaj prirode vodenog matriksa na adsorpcioni afinitet derivata benzena na praškasti standard polietilena najizraženiji je u slučaju 1,2,3-TeCB, dok je za ostale derivate benzena ovaj uticaj neznatan. Uticaj vodenog matriksa na adsorpciju derivata benzena na PE_p ogleda se u većoj maksimalnoj adsorbovanoj količini 1,2,3-TeCB u dunavskoj vodi (270 µg/g) u odnosu na sintetički vodeni matriks (230 µg/g). Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da nije došlo do promene koncentracije odabranih jedinjenja nakon 48 h vremena kontakta. To ukazuje da ne dolazi do vezivanja za konstituentne vodenog matriksa.

Kinetika adsorpcije derivata benzena ispitana je i na polietilenu izolovanom iz dva vrste kozmetičkih sredstava (PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2), a rezultati su prikazani na slikama 40 i 41. Dobijeni rezultati ukazuju na porast adsorbovane količine derivata benzena na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 tokom vremena. Kao i u slučaju praškastog standarda polietilena, kinetika adsorpcije derivata TeCB na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 znatno je brža u prvih 24 h nakon čega dolazi do usporavanja procesa odnosno, do uspostavljanja ravnoteže nakon 48 h. Sa povećanjem broja atoma hlora u strukturi ispitivanih derivata benzena kao i hidrofobnosti molekula kinetika adsorpcije na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 tekla je brže pri čemu se ravnotežno stanje za adsorpciju PeCB, HeCB i

TFL uspostavilo nakon 24 h kontakta (Azizian, 2004; Wu i sar., 2016; Tourinho i sar., 2019). Rezultati prikazani na slikama 40 i 41 takođe ukazuju na neznačajni uticaj sastava vodenog matriksa na adsorpcijski afinitet derivata benzena ka polietilenu izolovanom iz oba kozmetička sredstva.



Slika 40. Zavisnost adsorbovane količine (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL od vremena kontakta na PE_PCPs_1 u sintetičkom (PE_PCPs_1_S) i realnom vodenom matriksu (PE_PCPs_1_D)



Slika 41. Zavisnost adsorbovane količine (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL od vremena kontakta na PE_PCPs_2 u sintetičkom (PE_PCPs_2_S) i realnom vodenom matriksu (PE_PCPs_2_D)

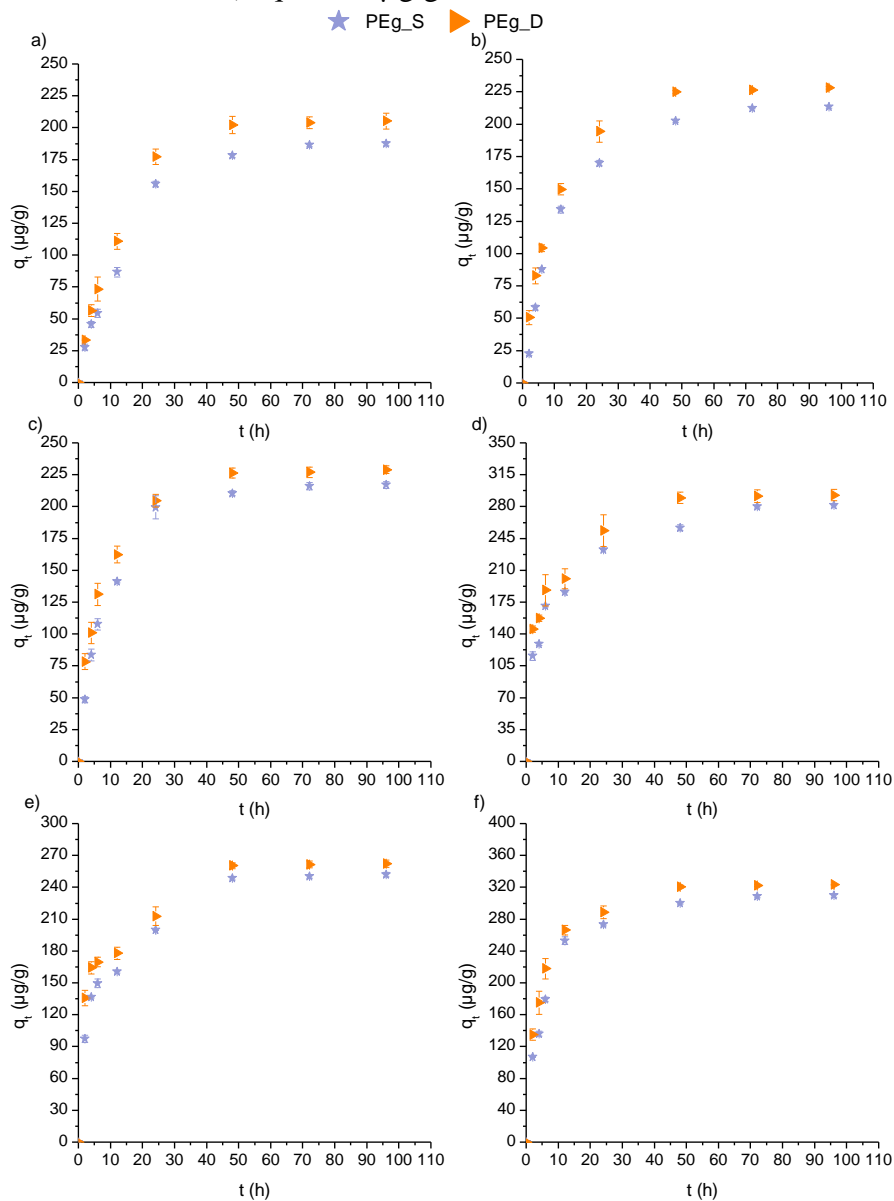
Najveći adsorpcijski afinitet u ravnotežnom stanju ka PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 ima TFL za sintetički vodeni matriks, pri čemu su $q_t = 307 \mu\text{g/g}$ i $q_t = 332 \mu\text{g/g}$, respektivno. Kada govorimo o realnom

matriksu, adsorpcioni afinitet TFL ka PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 iznosio je 332 $\mu\text{g/g}$. Adsorpcioni afinitet ispitivanih derivata benzena ka PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 opadao je sledećim redosledom: TFL>PeCB>HeCB>1,2,4-TeCB \approx 1,3,5-TeCB>1,2,3-TeCB. Adsorbovana količina PeCB i HeCB u stanju ravnoteže na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u oba ispitivana vodena matriksa iznosila je 300 $\mu\text{g/g}$ i 270 $\mu\text{g/g}$, respektivno.

Nešto niži adsorpcioni afinitet za 1,2,4-TeCB, 1,3,5-TeCB i 1,2,3-TeCB ka PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 dobijen je za oba ispitivana matriksa. Adsorbovana količina trihlorbenzena na PE_PCPs_1 u ravnotežnom stanju iznosila 260 $\mu\text{g/g}$ za 1,2,4-TeCB i 1,3,5-TeCB dok je za 1,2,3-TeCB bila 235 $\mu\text{g/g}$ za oba ispitivana vodena matriksa. U slučaju adsorpcije trihlorbenzena na PE_PCPs_2 q_t vrednosti u stanju ravnoteže iznosile su 259 $\mu\text{g/g}$ (1,2,4-TeCB i 1,3,5-TeCB) i 240 $\mu\text{g/g}$ (1,2,3-TeCB). Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih na slikama 40 i 41 može se uočiti da se derivati trihlorbenzena ponašaju slično pri adsorpciji na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 bez obzira na razliku u strukturi koje se mogu uočiti na osnovu mikrografija i BET analiza (poglavlje 3.2.1.). Poređenjem dobijenih rezultata takođe se uočava veći afinitet ispitivanih derivata benzena ka PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u odnosu na praškasti standard polietilena. Ovakvo ponašanje se može objasniti promenom strukture polietilena usled hemijskog i mehaničkog tretiranja mikroplastike tokom industrijske proizvodnje kozmetičkih sredstava (*Frederiksen i sar., 2013; Anderson i sar., 2016a; Bennet, 2016*).

U slučaju adsorpcije derivata benzena na praškasti standard polietilena utvrđen je veći uticaj vodenog matriksa u odnosu na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2. Kako veličina čestica može biti jedan od faktora koji utiče na kinetiku adsorpcije, kao i afinitet polutanta ka sorbentu, vršeno je ispitivanje kinetike adsorpcije 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na granulovanom standardu polietilena (slika 42). Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti da brza difuzija derivata benzena ka spoljašnjoj površini granulovanog standarda polietilena sporija u odnosu na praškast polietilen i odvija se u trajanju od 48 h, nakon čega se promena adsorbovane količine neznatno menja, odnosno dolazi do uspostavljanja ravnoteže. I drugi autori su (*Guo i sar., 2012; Zhan i sar., 2016; Wang i Wang 2018a; Wang i sar., 2018a; Xu i sar., 2018a*) utvrdili da je optimalno vreme za uspostavljenje ravnoteže 48 h za jedinjenja slične strukture. Na osnovu rezultata prikazanih na slici 42 takođe se može uočiti da promena vodenog matriksa nema uticaj na adsorpcioni afinitet derivata benzena na granulovani standard polietilena. Adsorpcioni afinitet u stanju ravnoteže opada sledećim redosledom TFL>PeCB>HeCB>1,2,4-TeCB \approx 1,3,5-TeCB>1,2,3-TeCB, što se vidi na osnovu vrednosti $q_t = 316 \mu\text{g/g}$ za TFL,

$q_t = 289 \mu\text{g/g}$ za PeCB, $q_t = 260 \mu\text{g/g}$ za HeCB, $q_t = 225 \mu\text{g/g}$ (za 1,2,4-TeCB i 1,3,5-TeCB) i $q_t = 205 \mu\text{g/g}$ za 1,2,3-TeCB.



Slika 42. Zavisnost adsorbovane količine (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL od vremena kontakta na granulovanom standardu polietilena u sintetičkom (PEg_S) i realnom vodenom matriksu (PEg_D)

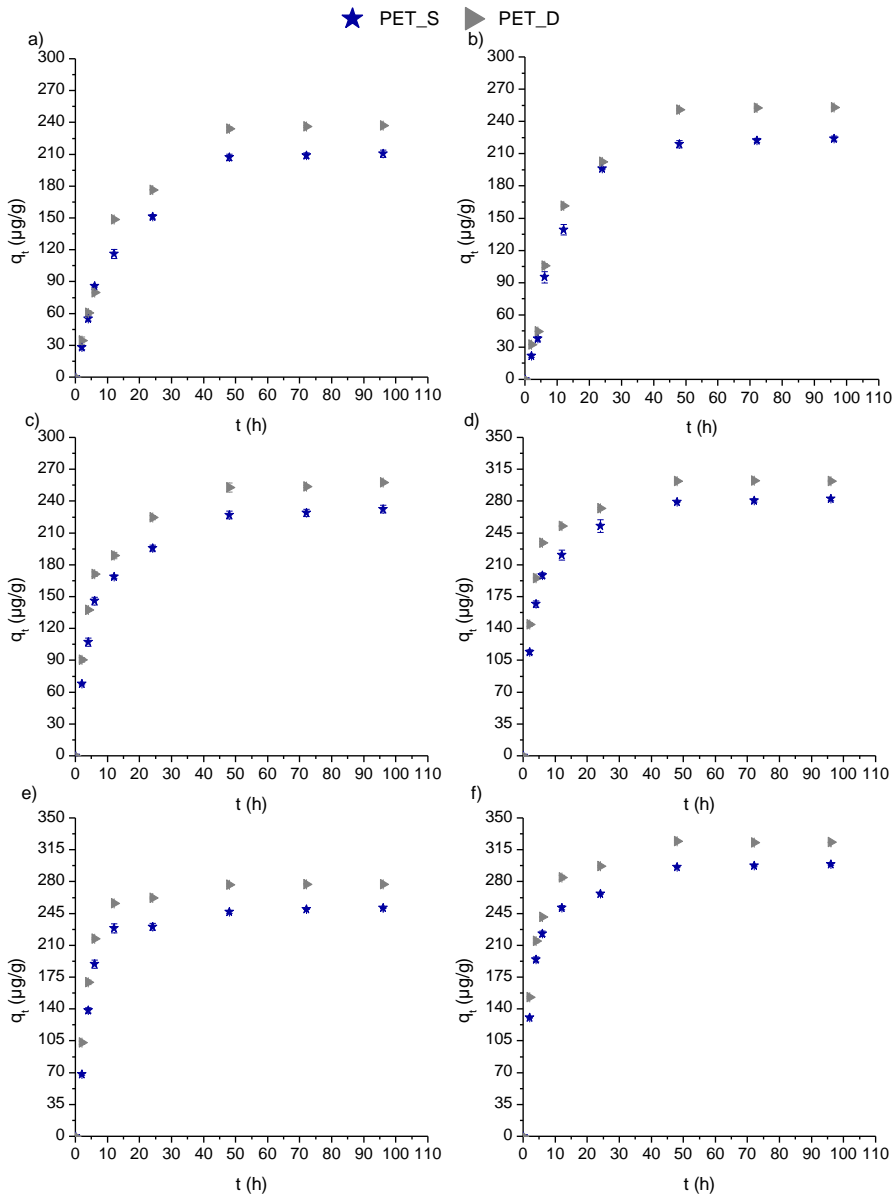
Dobijeni rezultati prikazani na slici 42 ukazuju na sličan adsorpcioni afinitet derivata benzena ka granulovanom standardu polietilena u odnosu na praškaste. Ova neznatna razlika u promeni adsorbovane količine derivata benzena u stanju ravnoteže ka praškastom i granulovanom polietilenu ukazuje na to da adsorpcija derivata benzena ka ove dve ispitivane vrste mikroplastike ne zavisi od njihove specifične površine (tabela 5). Manji uticaj granulacije mikroplastike na adsorpcioni afinitet derivata benzena je očekivan s obzirom da je njihov prilazak aktivnim mestima otežan usled veličine molekula ovih jedinjenja kao i strukturnog rasporeda (Tourinho i sar., 2019).

Rezultati promene adsorbovane količine derivata benzena na PET i PP su prikazani na slikama 43 i 44. Promena adsorbovane količine derivata benzena na standardu PET, tokom 96 h, prikazani su na slici 43. Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti povećanje adsorbovane količine 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na PET, tokom vremena. Mogu se uočiti dve faze tokom adsorpcije derivata trihlorbenzena, brza koja traje tokom 12 h kontakta, dok u slučaju ostalih ispitivanih derivata benzena traje tokom 24 h, nakon čega sledi usporavanje adsorpcije i uspostavljanja ravnoteže stanja nakon 48 h. Uticaj vodenog matriksa na adsorpcioni afinitet derivata benzena ka PET je neznatan.

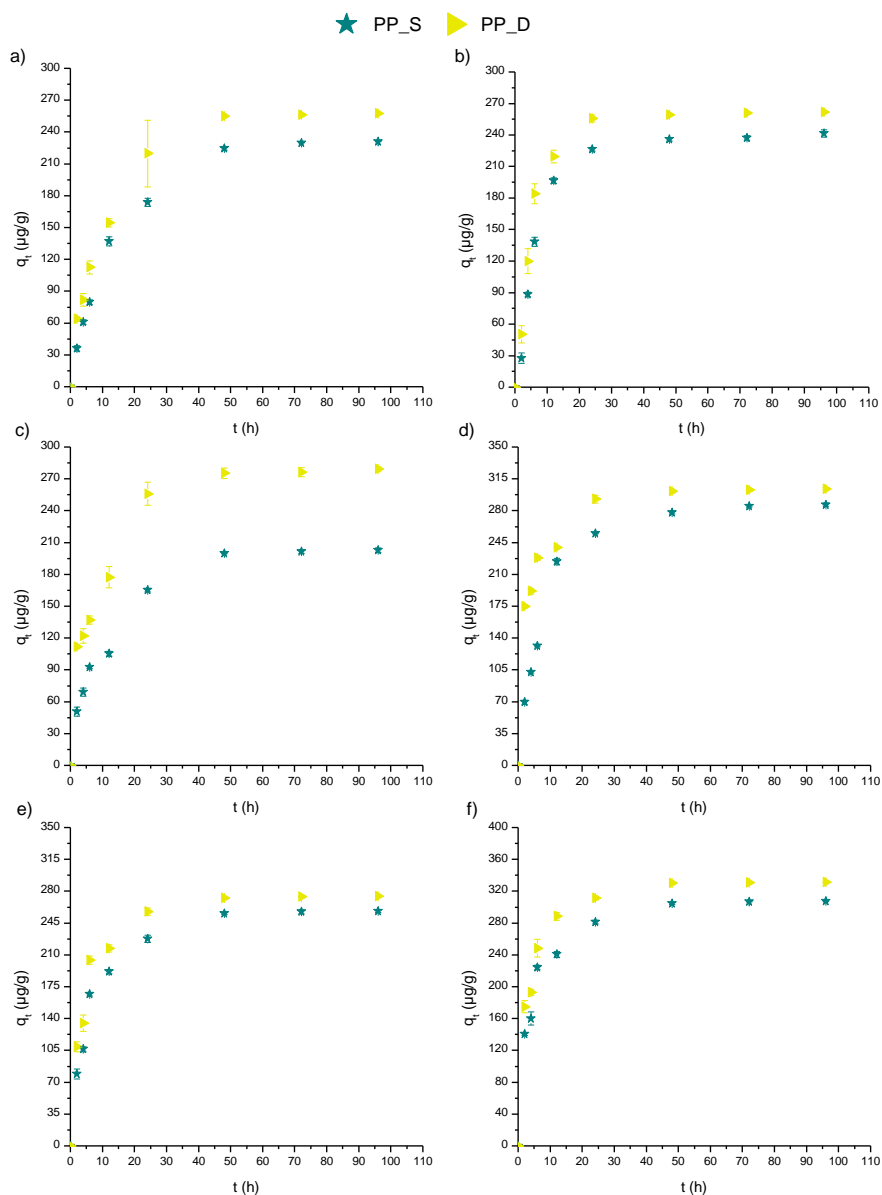
Najveći afinitet ka PET ispoljio je TFL u oba ispitivana matriksa pri čemu je adsorbovana količina u ravnotežnom stanju iznosila 300 $\mu\text{g/g}$ u sintetičkom vodenom matriksu i 323 $\mu\text{g/g}$ u dunavskoj vodi. Adsorpcioni afinitet ka PET je dalje opadao sledećim redom: PeCB>HeCB>1,2,4-TeCB \approx 1,3,5-TeCB>1,2,3-TeCB za oba ispitivana vodena matriksa. Na osnovu rezultata prikazanih na slici 43 adsorbovana količina PeCB, HeCB, 1,2,4-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,3-TeCB na PET, u stanju ravnoteže u sintetičkom vodenom matriksu bila je 280 $\mu\text{g/g}$, 251 $\mu\text{g/g}$, 230 $\mu\text{g/g}$ i 210 $\mu\text{g/g}$, dok je u dunavskoj vodi iznosila je 301 $\mu\text{g/g}$, 275 $\mu\text{g/g}$, 255 $\mu\text{g/g}$, 240 $\mu\text{g/g}$, respektivno. Promena adsorbovane količine derivata benzena tokom vremena na česticama standarda polipropilena prikazana je na slici 44. Dobijeni rezultati ukazuju na odvijanje dve faze tokom adsorpcije derivata benzena na česticama PP, brza faza u prvih 12 h za ispitivane trihlorbenzene i 24 h za PeCB, HeCB i TFL, nakon čega dolazi do usporavanja reakcije i uspostavljanja ravnoteže.

Najveći adsorpcioni afinitet ka PP u ravnotežnom stanju ima TFL, 308 $\mu\text{g/g}$ za sintetički i 328 $\mu\text{g/g}$ za realni vodeni matriks. Afinitet derivata benzena u ravnotežnom stanju ka PP u sintetičkom vodenom matriksu opada sledećim redom PeCB>HeCB>1,3,5-TeCB>1,2,3-TeCB>1,2,4-TeCB, na šta ukazuju q_t vrednosti 308 $\mu\text{g/g}$, 288 $\mu\text{g/g}$, 260 $\mu\text{g/g}$, 245 $\mu\text{g/g}$, 231 $\mu\text{g/g}$ i 203 $\mu\text{g/g}$, redom. S druge strane, rezultati prikazani na slici 44

ukaziju da je q_t derivata benzena u stanju ravnoteže u realnom matriksu iznosila 300 $\mu\text{g/g}$ za PeCB, 280 $\mu\text{g/g}$ za HeCB i 1,2,4-TeCB, 262 $\mu\text{g/g}$ za 1,3,5-TeCB i 258 $\mu\text{g/g}$ za 1,2,3-TeCB.



Slika 43. Zavisnost adsorbovane količine (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL od vremena kontakta na polietilen tereftalatu u sintetičkom (PET_S) i realnom vodenom matriksu (PET_D)



Slika 44. Zavisnost adsorbovane količine (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL od vremena kontakta na polipropilenu u sintetičkom (PP_S) i realnom vodenom matriksu (PP_D)

Poređenjem rezultata datih na slikama 42-44 utvrđeno je da u slučaju sintetičkog vodenog matriksa derivati benzena imaju veći adsorpcioni afinitet ka PEG u odnosu na PET i PP. Do odstupanja dolazi u slučaju adsorpcionog afiniteta 1,2,3-TeCB i 1,3,5-TeCB koji ispoljavaju

veći afinitet ka PP u sintetičkom vodenom matriksu. Rezultati adsorpcije derivata benzena na granulovanom standardu polietilena (slika 42), polietilen tereftalata (slika 43) i polipropilena (slika 44) ukazuju na veći afinitet ka česticama PP u dunavskoj vodi u odnosu na PEG i PET. Kao i u slučaju hlorovanih fenola, može se pretpostaviti se da je za nešto veći adsorpcioni afinitet derivata benzena ka PP odgovorna metil grupa u strukturi polipropilena (Velzeboer i sar., 2014; Wang i Wang, 2018a,b; Wu i sar., 2019). Poređenjem rezultata adsorpcije derivata benzena na PET u odnosu na PP može se pretpostaviti da do neznatno slabije adsorpcije derivata benzena na PET dolazi usled voluminoznije strukture PET koja otežava adsorpciju ovih jedinjenja (Guo i sar., 2012; Napper i sar., 2015; Hüffer i Hofmann, 2016).

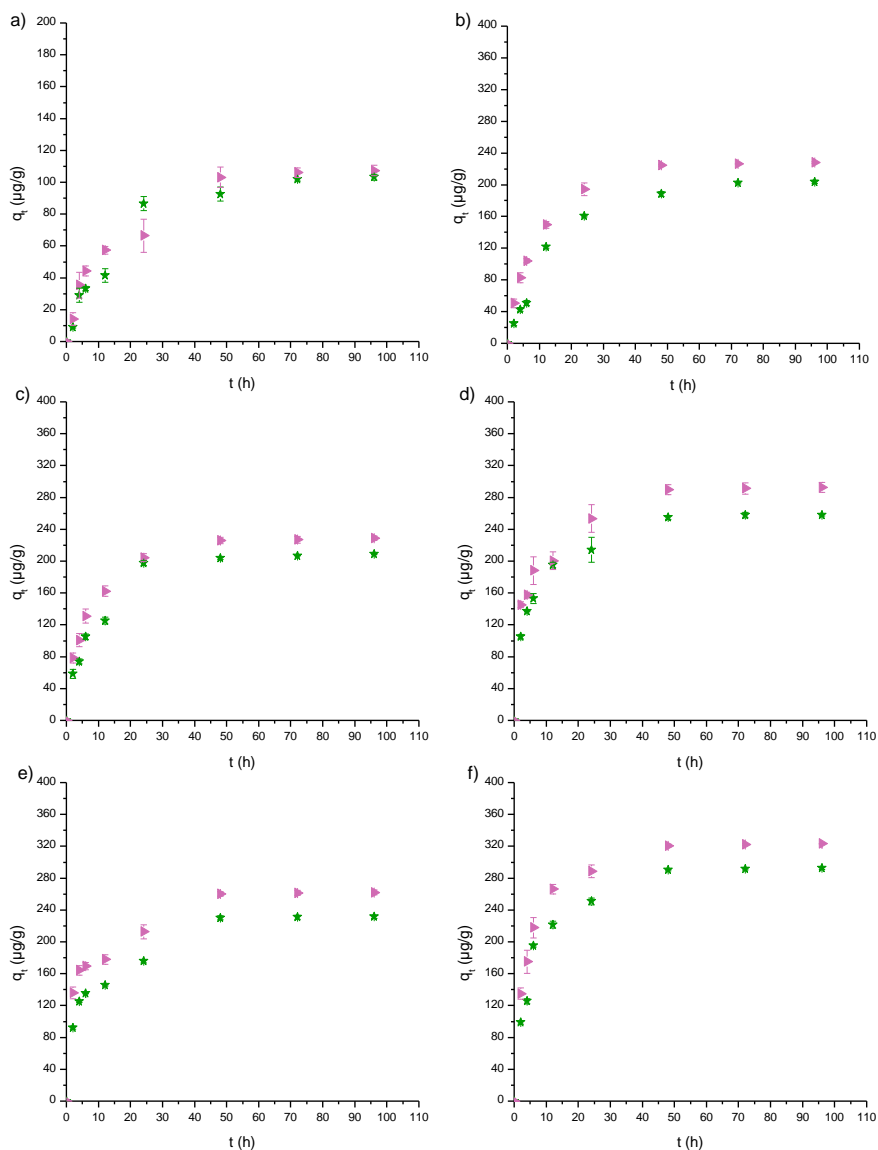
Promena adsorbovane količine derivata benzena na polilaktonskoj kiselini (PLA) u sintetičkom i realnom vodenom matriksu prikazani su na slici 45. Rezultati ukazuju na promenu adsorbovane količine 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na PLA tokom vremena pri čemu je u prvih 24 h kinetika adsorpcije brza dok nakon 48 h dolazi do usporavanja procesa adsorpcije i uspostavljanja ravnotežnog stanja. Rezultati prikazani na slici 45 ukazuju da najveći adsorpcioni afinitet ka PLA ima TFL pri čemu je q_t u stanju ravnoteže inosio 294 $\mu\text{g/g}$ za sintetički i 322 $\mu\text{g/g}$ za realni vodeni matriks. Nešto niži afinitet uočava se kod adsorpcije PeCB na PLA, na šta ukazuju q_t vrednosti od 260 $\mu\text{g/g}$ u sintetičkom vodenom matriksu i 295 $\mu\text{g/g}$ u dunavskoj vodi.

Adsorbovana količina derivata benzena dalje opada sledećim redosledom u oba ispitivana vodena matriksa: HeCB>1,2,4-TeCB>1,3,5-TeCB>1,2,3-TeCB. Adsorbovana količina HeCB, 1,2,4-TeCB i 1,3,5-TeCB na PLA u sintetičkom vodenom matriksu, u stanju ravnoteže, iznosila je 227 $\mu\text{g/g}$, 208 $\mu\text{g/g}$, 204 $\mu\text{g/g}$, redom. Nešto viši adsorpcioni afinitet je uočen za adsorpciju HeCB, 1,2,4-TeCB i 1,3,5-TeCB ka PLA u dunavskoj vodi, ($q_t = 261 \mu\text{g/g}$, 232 $\mu\text{g/g}$, 224 $\mu\text{g/g}$, respektivno). Dodatno, uticaj vodenog matriksa nije uočen kod adsorpcije 1,2,3-TeCB na PLA gde je q_t u stanju ravnoteže je iznosio 103 $\mu\text{g/g}$ za oba ispitivana vodena matriksa.

Generalno, na osnovu ispitivanja vremena kontakta na adsorpciono ponašanje derivata benzena na mikroplastici uočava se značajno smanjenje koncentracije ispitivanih jedinjenja u vodi u prvih 24 h nakon čega dolazi do usporavanja procesa adsorpcije. Ravnotežno stanje između ispitivanih derivata benzena i odabranih vrsta mikroplastike se uspostavlja nakon 48 h. Na osnovu rezultata ispitivanja kinetike adsorpcije derivata benzena na mikroplastici prikazanih na slikama 39-45 utvrđeno je da je najveći

adsorpcijski afinitet ka odabranim vrstama mikroplastike pakazao trifluralin pri čemu je q_t u opsegu 250-350 $\mu\text{g/g}$.

★ PLA_S ▲ PLA_D



Slika 45. Zavisnost adsorbovane količine (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL od vremena kontakta na polilaktonskoj kiselini u sintetičkom (PEP_S) i realnom vodenom matriksu (PEP_D)

Može se pretpostaviti da je najveći adsorpcioni afinitet TFL ka ispitivanim vrstama mikroplastike posledica njegove male rastvorljivosti u vodi, a samim tim i većoj težnji ka čvrstoj fazi (*Caupos i sar.*, 2015; *Wu i sar.*, 2016; *Tourinho i sar.*, 2019). Ispitivani derivati benzena pokazali su najmanji afinitet ka polilaktonskoj kiselini pri čemu je q_i u ravnotežnom stanju opadao sledećim redom: TFL>PeCB>HeCB>1,2,4-TeCB≈1,3,5-TeCB>1,2,3-TeCB, od 103 μg/g za 1,2,3-TeCB do 322 μg/g za TFL. Dobijeni rezultati pokazuju da bez obzira na poreklo i veličinu čestica mikroplastike, ispitivani derivati benzena imaju snažan adsorpcioni afinitet ka mikroplastici. Takođe se uočava da se adsorpcioni afinitet derivata benzena razlikuje u slučaju sintetičkog i realnog vodenog matriksa. Međutim, poređenjem dobijenih rezultata kinetike adsorpcije derivata benzena i hlorovanih fenola na mikroplastici uočava se da je uticaj vodenog matriksa značajno izraženiji u slučaju hlorovanih fenola. Može se pretpostaviti da je za izraženiji uticaj vodenog matriksa na adsorpciju hlorovanih fenola u odnosu na derivate benzena ima hidrosilna grupa u molekulima hlorovanih fenola. Preko ove funkcionalne grupe hlorovani fenoli mogu da intereaguju sa konstituentima vodenog matriksa usled čega dolazi do promene adsorpcionog afiniteta ovih jedinjenja na mikroplastici (*Kumar i sar.*, 2010; *Gunawardana i Swedlund*, 2012).

Dobijeni rezultati adsorpcije derivata benzena na ispitivanim česticama mikroplastike ukazuju na značajno veći adsorpcioni afinitet u poređenju sa rezultatima drugih autora dobijenih za adsorpciju jedinjenja sličnih $\log K_{ow}$ vrednosti kao što su 4-metilbenziliden kamfor ($\log K_{ow}=5,1$) i triklosan ($\log K_{ow}=4,76$) čiji je stepen adsorpcije bio 10-40% (*Wang i Wang*, 2018a,b; *Wang i sar.*, 2019; *Tubić i sar.*, 2019). Znatno više vrednosti adsorbovane količine u stanju ravnoteže uočavaju se i u odnosu na ispitivane hlorovane fenole čiji su rezultati dati u poglavlju 4.3.1. Rezultati adsorpcije derivata benzena na mikroplastici ukazuju na dobijene značajno visoke vrednosti adsorbovane količine TFL, PeCB i HeCB ka ovim česticama ($q_i=227-328$ μg/g). Takođe rezultati prikazani na slikama 39-45 ukazuju na uticaj različitih faktora na adsorpciono ponašanje derivata benzena ka česticama mikroplastike kao što su fizikčko-hemijske osobine jedinjenja, strukturni raspored kao i struktura i specifična površina mikroplastike što je u skladu sa rezultatima studija drugih autora (*Wang i Wang*, 2018b; *Guo i sar.*, 2018b; *Wang i sar.*, 2019).

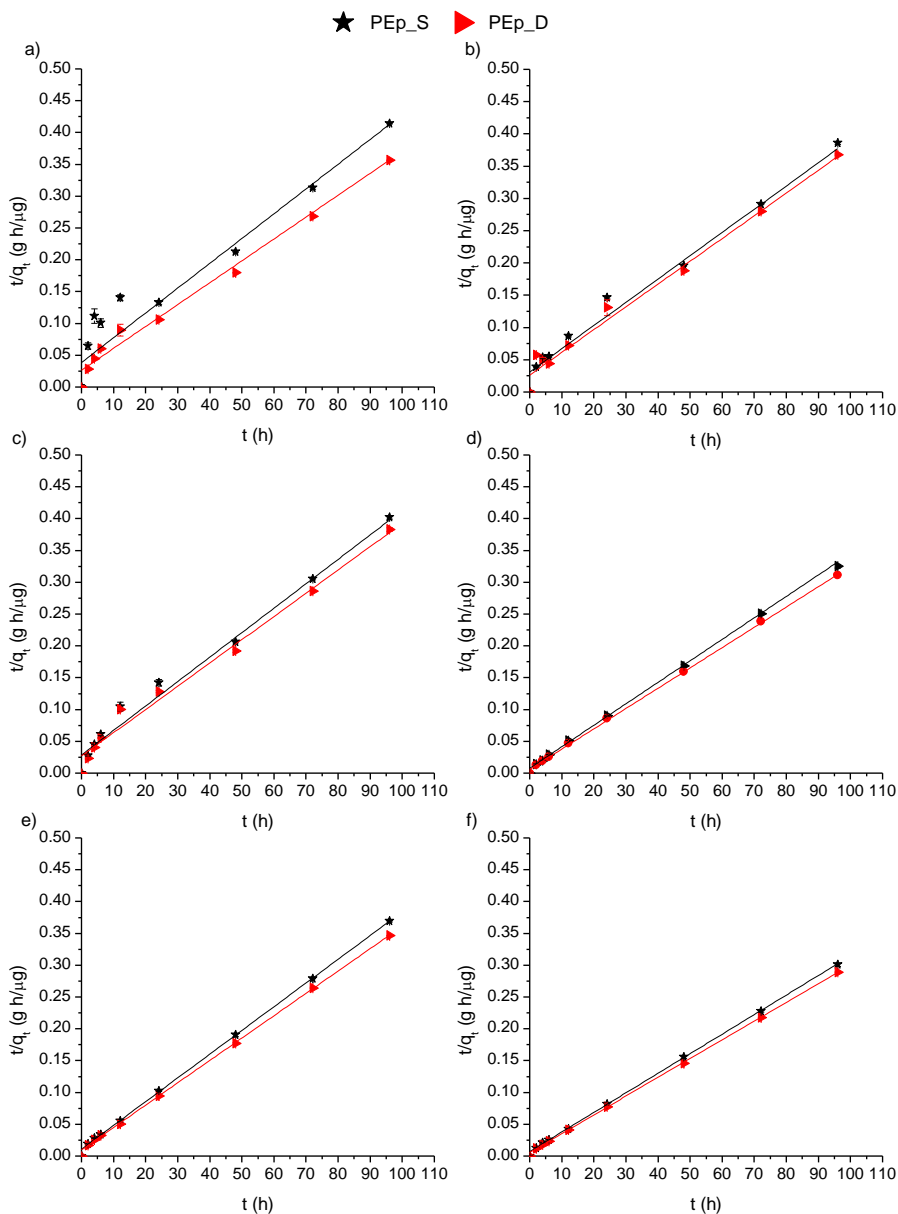
4.3.2.2 Modelovanje kinetike adsorpcije derivata benzena na mikroplastici

Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka kinetike adsorpcije derivata benzena na praškastom standardu polietilena primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda prikazani su na slici 46 i u tabeli 9. Visoke vrednosti koeficijenta determinacije, $R^2=0,980-0,999$, dobijene primenom modela pseudo-drugog reda ukazuju da se ovim kinetičkim modelom dobro može opisati adsorpcija derivata benzena na praškastom standardu polietilena.

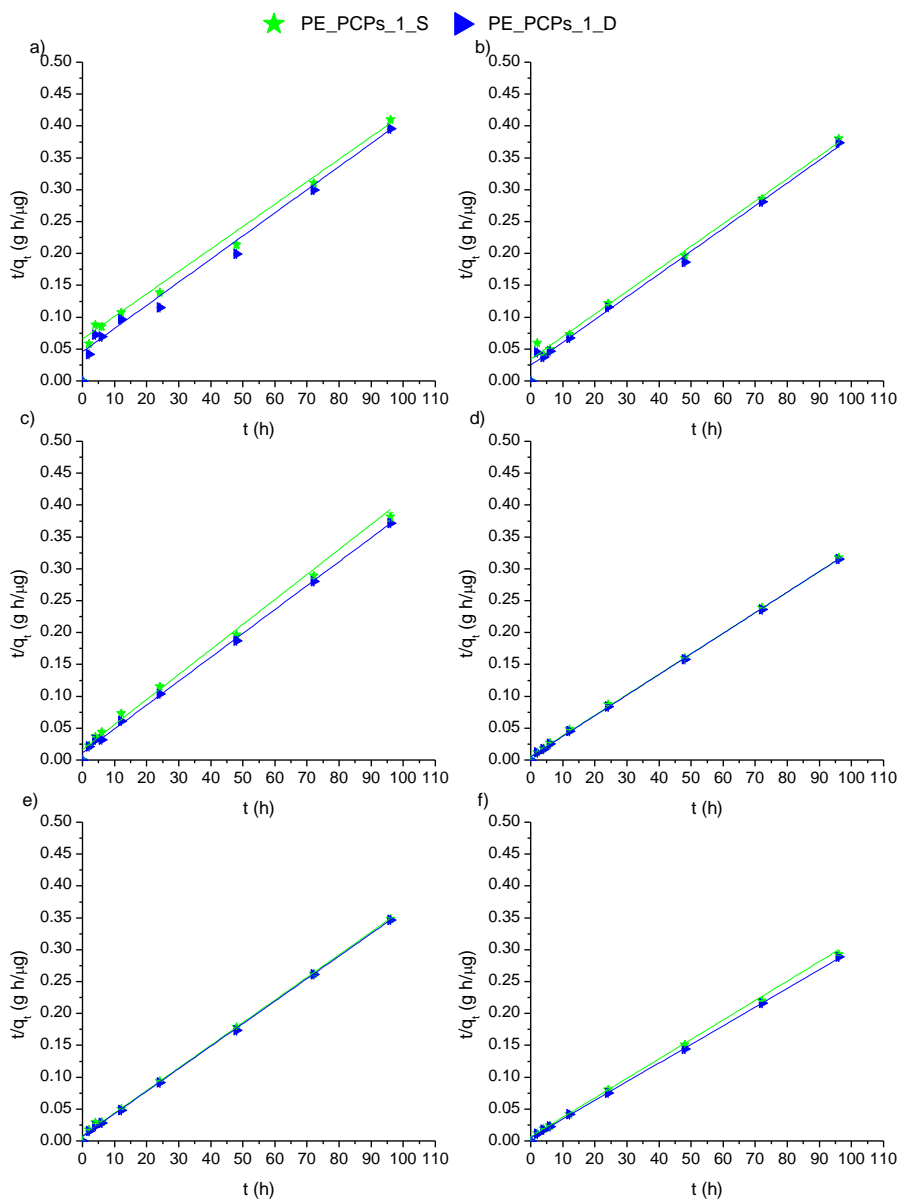
Dobro slaganje eksperimentalno dobijenih adsorpcionih kapaciteta za 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL sa teorijskim potvrđuje pouzdanost kinetičkog modela pseudo-drugog reda odnosno da je za adsorpciju ispitivanih derivata benzena na PEp odgovoran mehanizam hemisorpcije što je u skladu sa drugim istraživanjima kinetike adsorpcije organskih i neorganskih polutanata na mikroplastici (Ho, 2006; Zhan i sar., 2016; Wang i Wang, 2018a; Guo i Wang, 2019). Pored adsorpcionog kapaciteta i koeficijenta determinacije primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda izračunata je i početna brzina adsorpcije (h) a vrednosti su date u tabeli 9. Izračunate vrednosti brzine adsorpcije 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na PEp sa konstantom brzine drugog reda (k_2) utvrđeno je da je adsorpcija ovih jedinjenja značajno brža na početku procesa adsorpcije. Ovo potvrđuju značajno veće vrednosti dobijene za brzinu adsorpcije u odnosu na konstantu brzine drugog reda. Kinetički model pseudo-drugog reda primenjen je i u slučaju adsorpcije 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na polietilenu izolovanom iz dva kozmetička sredstva.

Rezultati primene ovog kinetičkog modela za adsorpciju derivata benzena na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 prikazani su na slikama 47 i 48 i u tabeli 9. Visoke vrednosti koeficijenta determinacije, $R^2=0,967-1,000$, primenjenog kinetičkog modela pseudo-drugog reda ukazuju na to da se ovim modelom najbolje može opisati kinetika adsorpcije ispitivanih derivata benzena na polietilenu izolovanom iz dve vrste kozmetičkih sredstava, odnosno da je za njihovu adsorpciju zaslužan mehanizam hemisorpcije (Azizian, 2004). Validnost primenjenog kinetičkog modela pseudo-drugog reda potvrđuje odlično slaganje eksperimentalno dobijenih adsorpcionih kapaciteta (208,8-341,3 $\mu\text{g/g}$) sa izračunatim teorijskim (209,6-338,3 $\mu\text{g/g}$). Pored teorijskih vrednosti adsorpcionog kapaciteta izračunata je takođe početna brzine adsorpcije koje su, kao i u slučaju adsorpcije derivata benzena na PEp, bile značajno veće od dobijenih konstanti brzina drugog reda (tabela 9). Time se potvrđuje da je adsorpcija

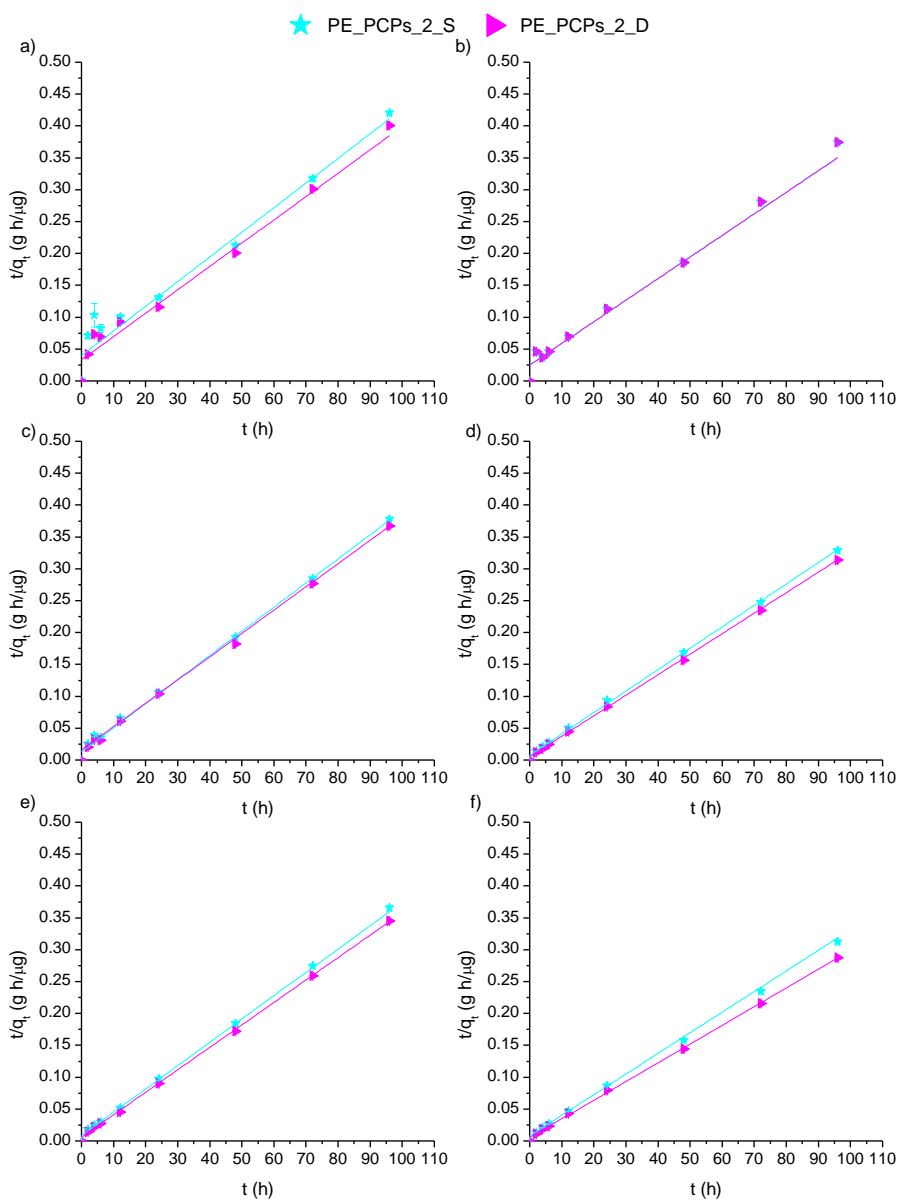
1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 tekla znatno brže u početku adsorpcionog procesa.



Slika 46. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na praškastpm standardu polietilena u sintetičkom (PEp_S) i realnom vodenom matriksu (PEp_D)



Slika 47. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo drugog reda za adsorpciju (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na PE_PCPs_1 u sintetičkom (PE_PCPs_1_S) i realnom vodenom matriksu (PE_PCPs_1_D)



Slika 48. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo drugog reda za adsorpciju (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na PE_PCPs_2 u sintetičkom (PE_PCPs_2_S) i realnom vodenom matriksu (PE_PCPs_2_D)

Tabela 9. Parametri kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju derivata benzena na mikroplastici

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	k_2 (g/ μ g h)	h (g/ μ g h)	R^2	q_e (teorijsko) (μ g/g)	q_e (eksperimentalno) (μ g/g)	SD
1,2,3- TeCB	PEp_S	0,0020	141,2	0,986	269,1	256,4	8,97
	PEp_D	0,0019	172,1	0,999	304,1	290,7	9,48
	PE_PCPs_1_S	0,0006	25,95	0,982	209,6	208,8	0,59
	PE_PCPs_1_D	0,0005	37,94	0,990	271,2	273,2	1,43
	PE_PCPs_2_S	0,0004	32,35	0,978	282,6	283,3	0,49
	PE_PCPs_2_D	0,0005	38,10	0,998	278,7	275,5	2,28
	PEg_S	0,0003	34,89	0,995	317,5	323,6	4,31
	PEg_D	0,0004	37,16	0,981	305,4	332,2	19,0
	PET_S	0,0013	129,7	0,999	310,7	307,7	2,12
	PET_D	0,0014	158,2	1,000	337,3	332,2	3,61
	PP_S	0,0008	91,32	1,000	331,3	317,5	9,76
	PP_D	0,0008	102,9	0,998	357,3	340,1	12,2
	PLA_S	0,0017	153,4	0,999	303,3	310,6	5,16
	PLA_D	0,0021	202,8	1,000	307,5	332,2	17,5
1,3,5- TeCB	PEp_S	0,0002	15,15	0,988	280,8	284,1	2,33
	PEp_D	0,0003	21,76	0,996	288,1	283,3	3,40
	PE_PCPs_1_S	0,0005	29,37	0,994	246,3	242,1	2,95
	PE_PCPs_1_D	0,0005	40,42	0,997	296,3	295,0	0,93
	PE_PCPs_2_S	0,0007	60,98	0,992	286,6	282,5	2,91
	PE_PCPs_2_D	0,0011	88,81	0,995	282,6	280,1	1,76
	PEg_S	0,0037	166,7	1,000	213,6	208,8	3,39
	PEg_D	0,0040	209,6	1,000	228,2	242,7	10,3
	PET_S	0,0025	125,0	0,999	224,2	237,0	9,05
	PET_D	0,0021	136,8	1,000	253,2	268,1	10,5
	PP_S	0,0022	126,3	0,997	241,6	239,2	1,70
	PP_D	0,0027	186,9	1,000	262,1	280,9	13,3
	PLA_S	0,0004	25,13	0,984	253,9	263,2	6,58
	PLA_D	0,0018	30,17	0,990	128,2	120,9	5,16
1,2,4- TeCB	PEp_S	0,0005	39,84	0,980	270,6	276,2	3,99
	PEp_D	0,0005	39,84	0,980	271,5	276,2	3,35
	PE_PCPs_1_S	0,0015	79,62	0,988	231,0	237,5	4,62
	PE_PCPs_1_D	0,0008	62,97	0,995	278,6	272,5	4,33
	PE_PCPs_2_S	0,0026	136,9	0,967	228,0	231,5	2,46
	PE_PCPs_2_D	0,0026	195,3	0,999	274,9	266,7	5,82
	PEg_S	0,0025	118,8	0,997	217,1	242,1	17,7
	PEg_D	0,0032	169,2	1,000	229,1	245,1	11,3
	PET_S	0,0015	80,26	0,998	232,6	245,1	8,84
	PET_D	0,0018	138,3	1,000	277,5	289,9	8,77
	PP_S	0,0005	22,99	0,974	213,0	229,9	11,9
	PP_D	0,0003	20,00	0,997	279,4	267,4	8,49
	PLA_S	0,0005	23,45	0,973	209,2	229,9	14,6
	PLA_D	0,0008	41,58	0,976	229,1	245,1	11,3

Nastavak tabele 9.

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	k_2 (g/ μ g h)	h (g/ μ g h)	R^2	q_e (teorijsko) (μ g/g)	q_e (eksperimentalno) (μ g/g)	SD
PeCB	PEp_S	0,0003	30,71	0,999	308,2	295,9	8,73
	PEp_D	0,0006	57,70	1,000	323,7	313,5	7,23
	PE_PCPs_1_S	0,0005	42,55	0,999	305,9	297,6	5,86
	PE_PCPs_1_D	0,0013	121,2	1,000	301,9	310,6	6,12
	PE_PCPs_2_S	0,0013	125,0	1,000	304,6	310,6	4,21
	PE_PCPs_2_D	0,0011	101,9	1,000	301,9	309,6	5,44
	PEg_S	0,0017	115,2	0,997	261,9	237,5	17,3
	PEg_D	0,0021	147,9	1,000	262,9	239,8	16,3
	PET_S	0,0004	22,43	0,982	252,6	243,9	6,15
	PET_D	0,0003	21,92	0,974	292,3	266,7	18,1
	PP_S	0,0006	39,25	0,994	246,8	235,8	7,78
	PP_D	0,0003	23,57	0,997	304,0	287,4	11,7
	PLA_S	0,0008	47,60	0,988	238,1	220,8	12,2
	PLA_D	0,0012	72,62	0,995	242,9	239,8	2,19
HeCB	PEp_S	0,0014	101,2	1,000	267,0	268,1	0,78
	PEp_D	0,0018	137,2	0,998	275,4	284,9	6,72
	PE_PCPs_1_S	0,0012	96,90	0,999	287,7	281,7	4,25
	PE_PCPs_1_D	0,0022	169,5	1,000	279,7	284,1	3,10
	PE_PCPs_2_S	0,0016	131,1	0,999	287,8	281,7	4,32
	PE_PCPs_2_D	0,0020	182,8	1,000	298,9	283,3	11,0
	PEg_S	0,0009	80,52	0,997	302,0	299,4	1,84
	PEg_D	0,0005	47,01	0,996	292,4	295,0	1,84
	PET_S	0,0003	22,15	0,985	291,0	295,0	2,83
	PET_D	0,0017	160,3	0,999	307,4	311,5	2,90
	PP_S	0,0003	26,96	0,994	308,2	318,5	7,28
	PP_D	0,0011	86,66	0,992	284,1	297,6	9,55
	PLA_S	0,0008	48,29	0,985	251,7	268,8	12,1
	PLA_D	0,0020	170,4	0,991	292,4	295,0	1,84
TFL	PEp_S	0,0006	65,62	0,998	332,3	325,7	4,64
	PEp_D	0,0012	138,12	1,000	342,4	339,0	2,42
	PE_PCPs_1_S	0,0009	83,06	0,997	303,7	308,6	3,49
	PE_PCPs_1_D	0,0012	138,3	1,000	337,1	340,1	2,15
	PE_PCPs_2_S	0,0001	15,02	0,999	322,3	327,9	3,94
	PE_PCPs_2_D	0,0001	10,72	1,000	338,3	341,3	2,12
	PEg_S	0,0002	22,15	0,985	309,9	281,7	19,9
	PEg_D	0,0005	41,58	0,997	293,4	269,5	16,9
	PET_S	0,0006	46,75	0,997	269,3	258,4	7,71
	PET_D	0,0006	57,70	0,995	303,5	282,5	14,8
	PP_S	0,0009	70,67	0,998	287,6	272,5	10,7
	PP_D	0,0013	121,2	0,985	301,6	281,7	14,1
	PLA_S	0,0012	60,61	0,953	222,7	215,5	5,09
	PLA_D	0,0013	101,9	0,994	283,4	269,5	9,83

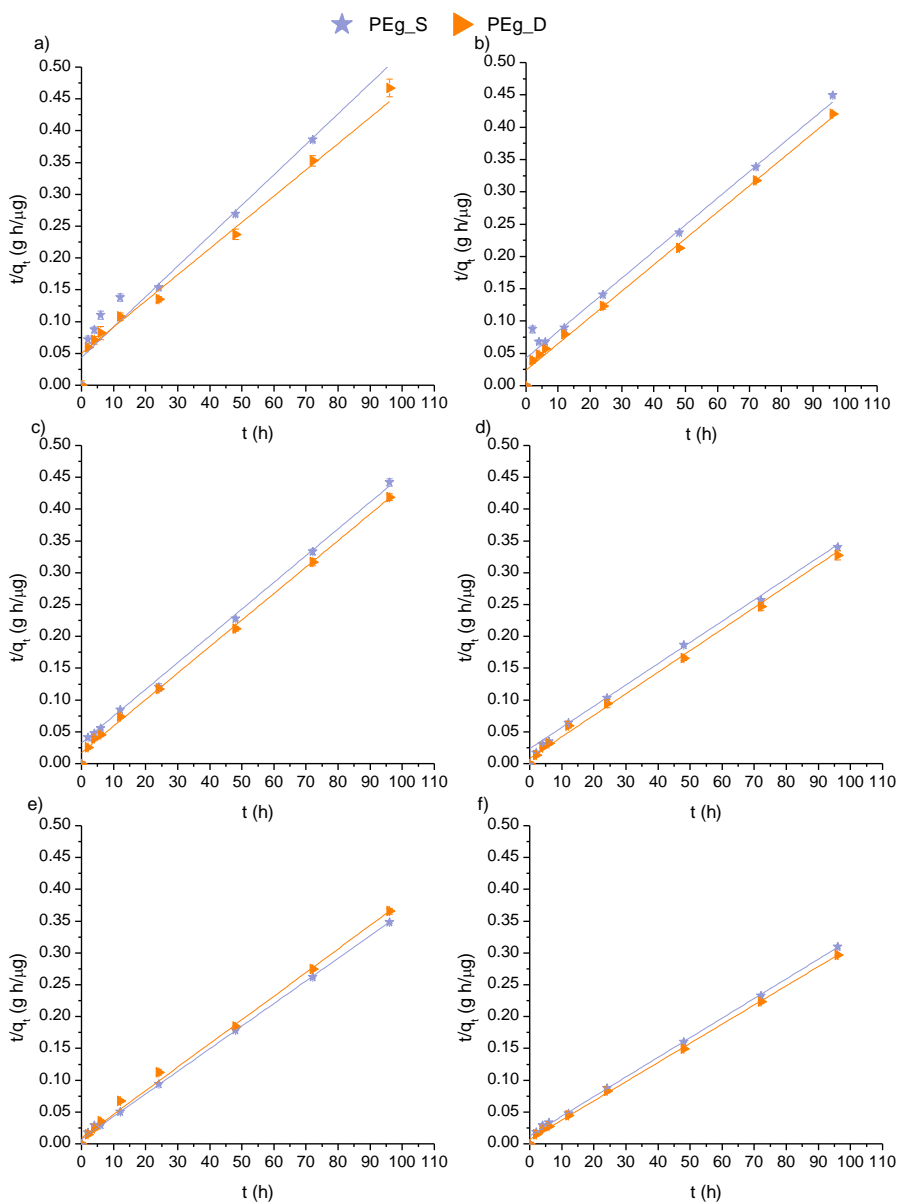
Kinetika adsorpcije 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL ka granulovanom standardu polietilena modelovana je takođe primenom modela pseudo-drugog reda, a dobijeni rezultati prikazani su na slici 49. Dobijeni su korelacioni koeficijenti u opsegu od 0,981-1,000 ukazuju na to da adsorpcija 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na PEg-u, obuhvata hemisorpciju.

Primenljivost kinetičkog modela pseudo-drugog reda potvrđuje dobro slaganje eksperimentalnih (208,8-332,2 $\mu\text{g/g}$) i teorijskih vrednosti adsorpcionih kapaciteta (213,6-317,5 $\mu\text{g/g}$) koji su dati u tabeli 9. Poređenjem dobijenih vrednosti konstanti brzine drugog reda i izračunatih početnih brzina adsorpcije za ispitivane derivate benzena na granulovanom standardu polietilena može se zaključiti da je brzina adsorpcije tekla značajno brže na početku adsorpcionog procesa. To potvrđuju značajno veće vrednosti početne brzine adsorpcije u odnosu na konstantu brzine drugog reda (tabela 9).

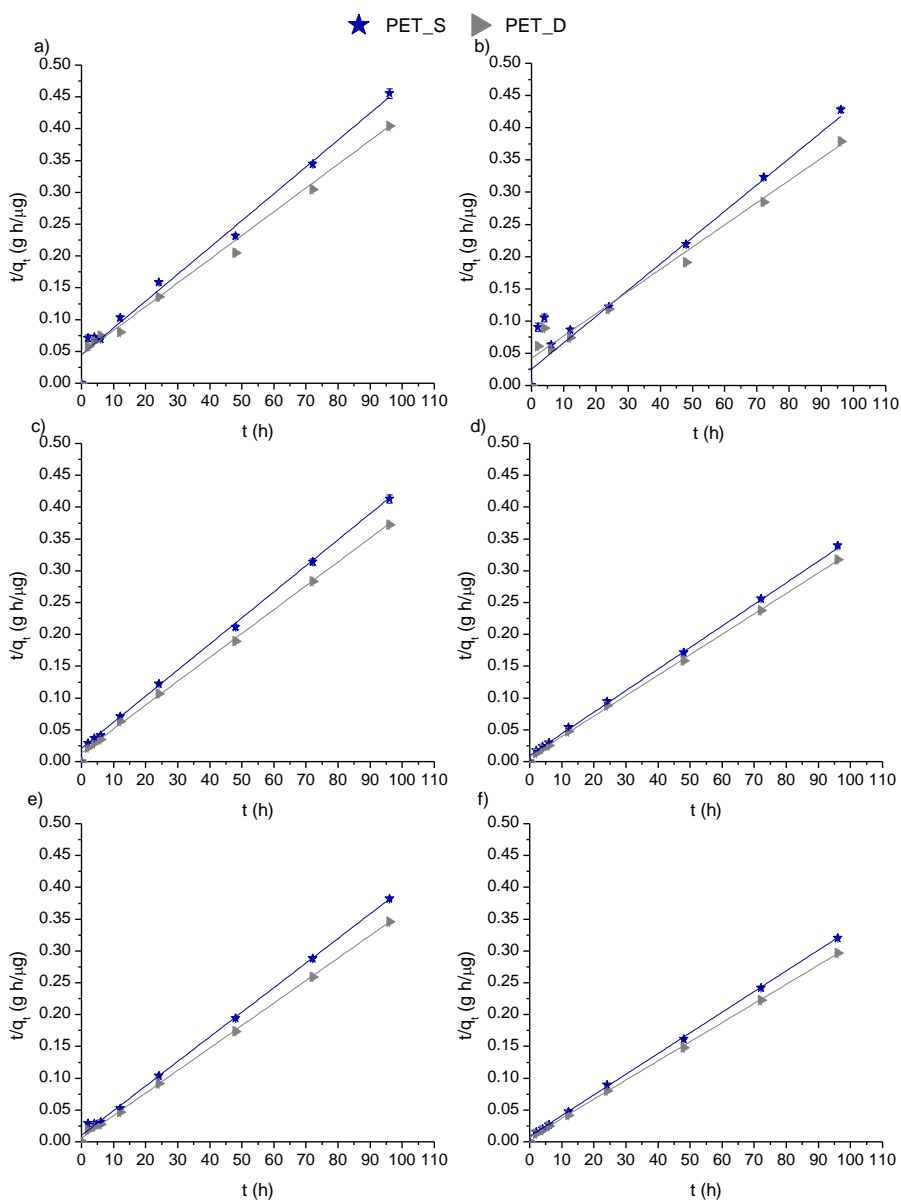
Kinetički model pseudo-drugog reda takođe je pokazao dobru korelaciju kada je u pitanju adsorpcija derivata benzena na druge vrste granulovane mikroplastike, PET i PP. Dobijeni rezultati primene kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL prikazani su na slikama 50 i 51. Koeficijenti determinacije adsorpcije derivata benzena na PET i PP kretao se u opsegu 0,974-1,000 za obe vrste mikroplastike.

Visoke vrednosti koeficijenata determinacije primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na PET i PP sugerišu da je za adsorpciju odgovoran mehanizam hemisorpcije (Azizian, 2004). Dobro slaganje eksperimentalno dobijenih adsorpcionih kapaciteta sa teorijskim ukazuje na to da se dobijeni rezultati primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda (tabela 9) mogu tumačiti primenom ovog kinetičkog modela. Pored eksperimentalnih (235,8-340,1 $\mu\text{g/g}$) i teorijskih (246,8-357,3 $\mu\text{g/g}$) vrednosti adsorpcionih kapaciteta u tabeli 9 date su izračunate vrednosti početne brzine adsorpcije derivata benzena na PET i PP, kao i dobijene konstante brzine drugog reda primenom modela pseudo-drugog reda pri čemu dobijene vrednosti ovih konstanti ukazuju na znatno brže odvijanje adsorpcije na početku procesa.

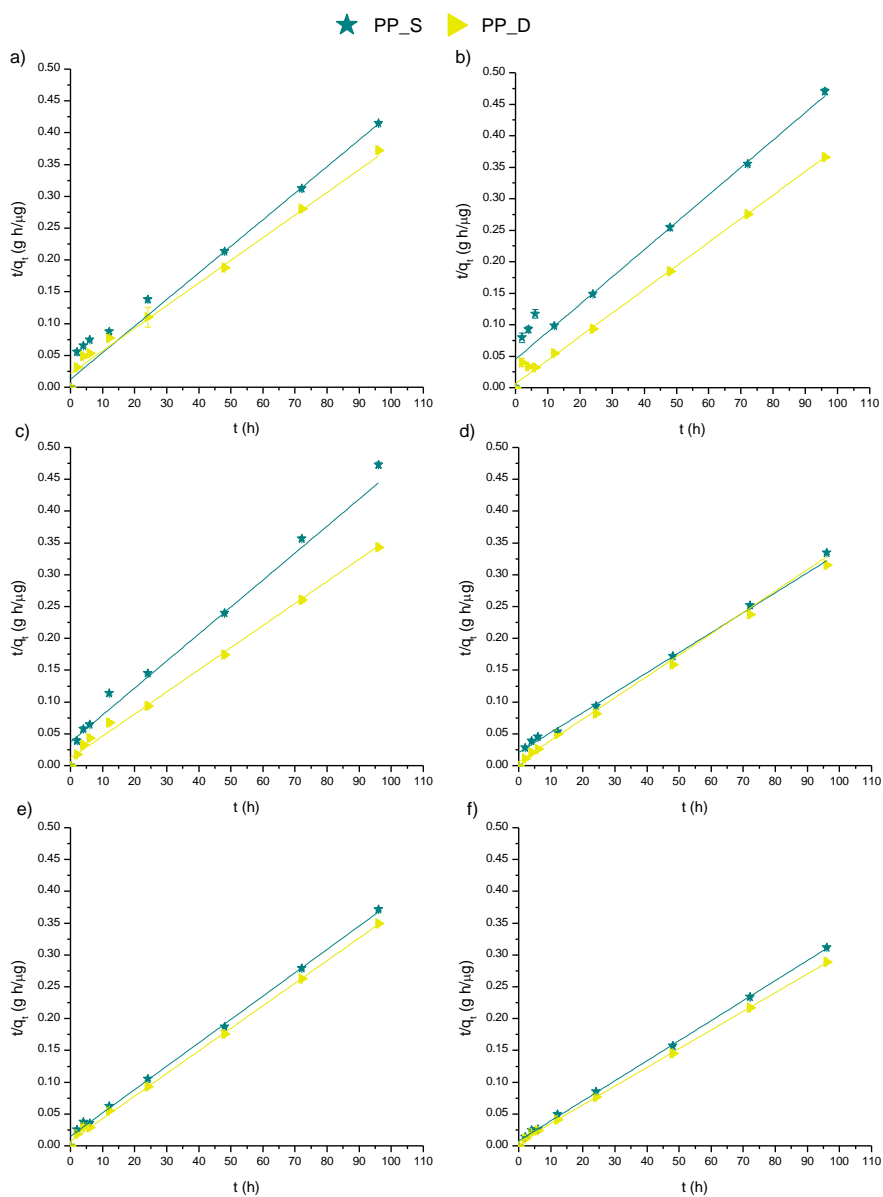
Kinetika adsorpcije 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL ispitivana je i na polilaktonskoj kiselini u cilju ispitivanja kinetike adsorpcije derivata benzena na biopolimerima. Dobijeni rezultati adsorpcije primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda za derivate benzena na PLA prikazana je na slici 52 i tabeli 9.



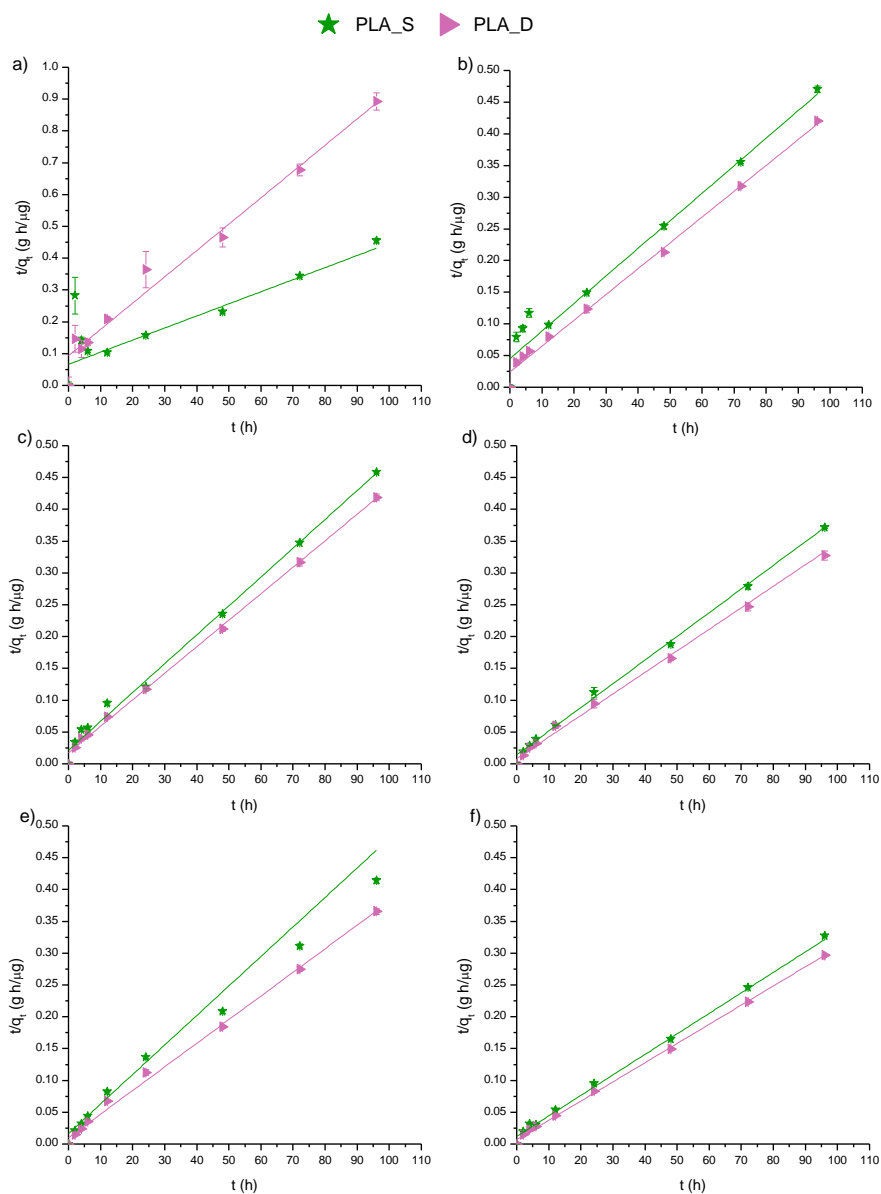
Slika 49. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo drugog reda za adsorpciju (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na granulovanom standardu polietilena u sintetičkom (PEG_S) i realnom vodenom matriksu (PEG_D)



Slika 50. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo drugog reda za adsorpciju (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na standardu polietilen tereftalata u sintetičkom (PET_S) i realnom vodenom matriksu (PET_D)



Slika 51. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo drugog reda za adsorpciju (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na standardu polipropilena u sintetičkom (PP_S) i realnom vodenom matriksu (PP_D)



Slika 52. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo drugog reda za adsorpciju (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na pililaktosnoj kiselini u sintetičkom (PLA_S) i realnom vodenom matriksu (PLA_D)

Vrednosti koeficijenta determinacije dobijenih za primenjeni kinetički model pseudo-drugog reda za adsorpciju derivata benzena na

PLA u oba ispitivana vodena matriksa su u opsegu od 0,953 do 1,000. Visoke vrednosti koeficijenta determinacije za kinetički model pseudo-drugog reda sugerišu da je mehanizam hemisorpcije odgovoran za adsorpciju hlorovanih fenola na PLA (*Azizian 2004*). Kako bi se proverila primenljivost primenjenog modela pseudo-drugog reda upoređene su eksperimentalno dobijene vrednosti adsorpcionog kapaciteta (120,9-307,5 $\mu\text{g/g}$) sa teorijskim (128,2-332,2 $\mu\text{g/g}$) pri čemu je dobijeno dobro slaganje.

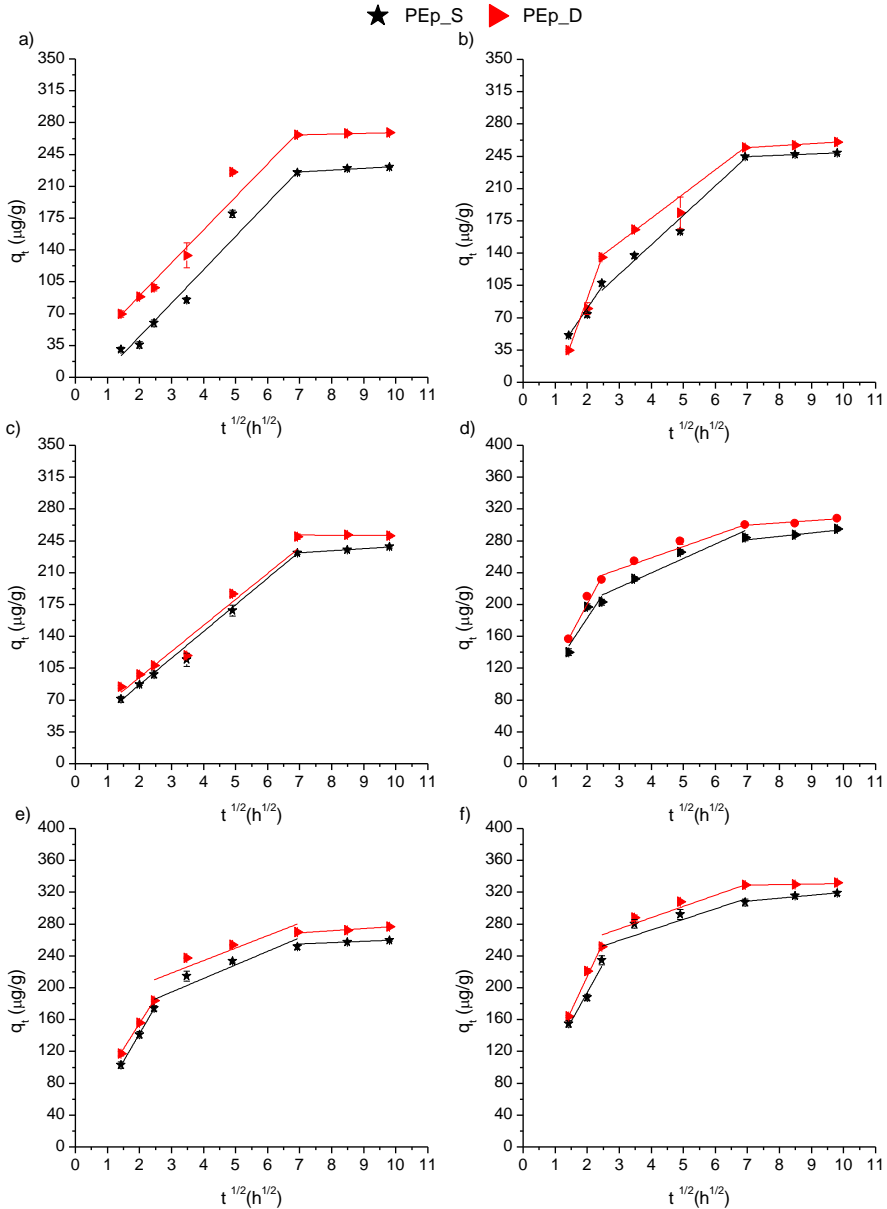
Sumirano, u slučaju ispitivane kinetike adsorpcije derivata benzena na čestice mikroplastike primenom pseudo-drugog kinetičkog modela dobijene su visoke vrednosti koeficijenta determinacije 0,953-1,000. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih i teorijskih q_e vrednosti uočava se dobro slaganje za adsorpciju derivata benzena na svim odabranim vrstama mikroplastike što potvrđuje mehanizam hemisorpcije. Dobijena dobra korelacija kinetičkog modela pseudo-drugog reda adsorpcije 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na svim odabranim vrstama mikroplastike ukazuje na mogući mehanizam hemisorpcije. Pored visokih vrednosti koeficijenata determinacije u slučaju adsorpcije 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na česticama mikroplastike dobijena konstanta brzine k_2 bila je manja od početne brzine adsorpcije (h).

Dobijena manja vrednost početne brzine adsorpcije ispitivanih derivata benzena na odabranim vrstama mikroplastike ukazuje na to da adsorpcija teče značajno brže pri manjim vremenima kontakta. Dobijeni rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda su u skladu sa istraživanjima *Wu i sar. (2016)* i *Wang i sar. (2019)* koji su ukazali da se adsorpcija organskih polutanata na mikroplastici najbolje može opisati primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda. Dodatno, ukazali su na to da je početna brzina adsorpcije ispitivanih organskih jedinjenja je bila značajno veća od konstante brzine drugog reda (*Wu i sar., 2016; Wang i sar., 2019*).

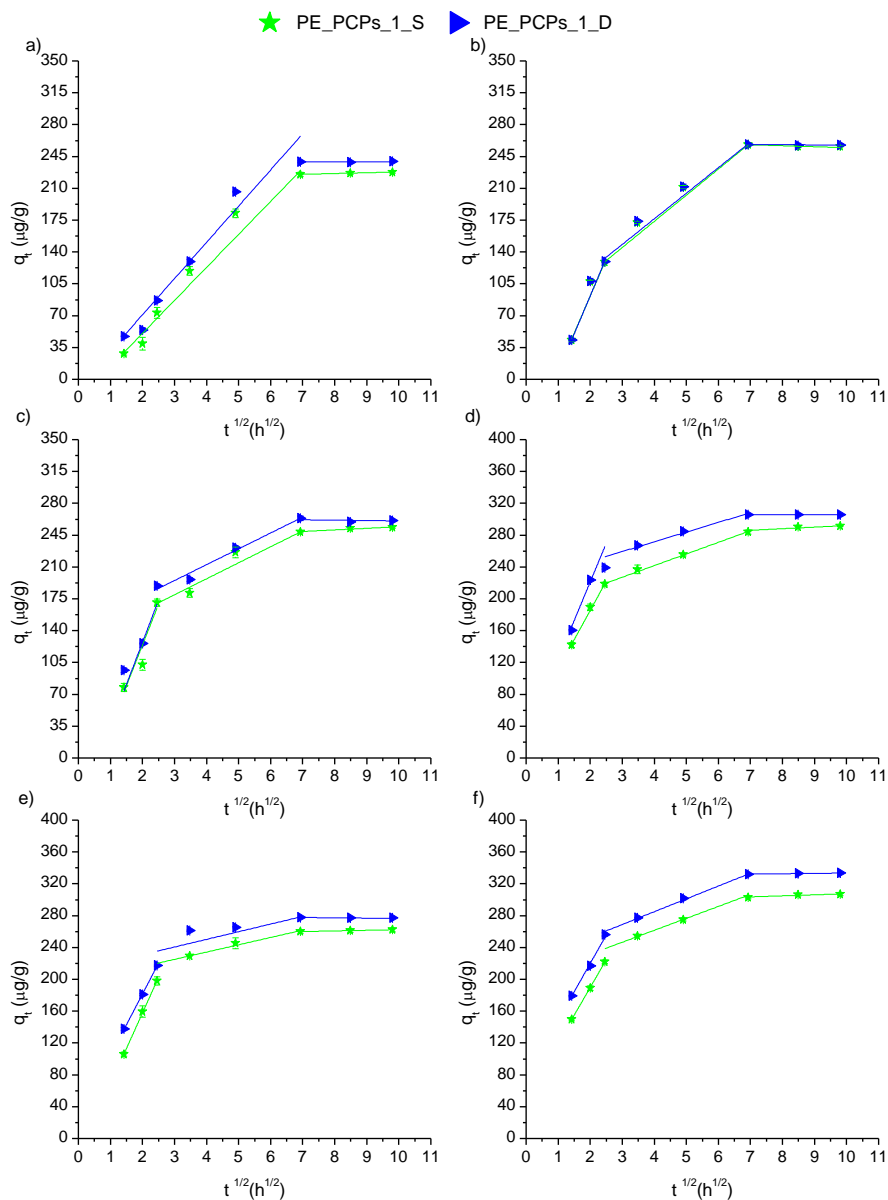
Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka dobijenih kinetičkih eksperimenata primenom Weber-Morris-ovog modela prikazani su na slikama 53-59 i u tabeli P-2-2. Rezultati kinetičkih adsorpcionih eksperimenata dobijenih za adsorpciju 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na praškastom standardu polietilena (PEp) i polietilenu izolovnom iz dve vrste kozmetičkih sredstava (PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2) ukazuju na odvijanje višestepene adsorpcije, odnosno dvostepene i trostepene adsorpcije.

Na osnovu rezultata prikazanih na slikama 53-55 i tabeli P-2-2. može se uočiti dvostepena adsorpcija za 1,2,3-TeCB na PEp, PE_PCPs_1

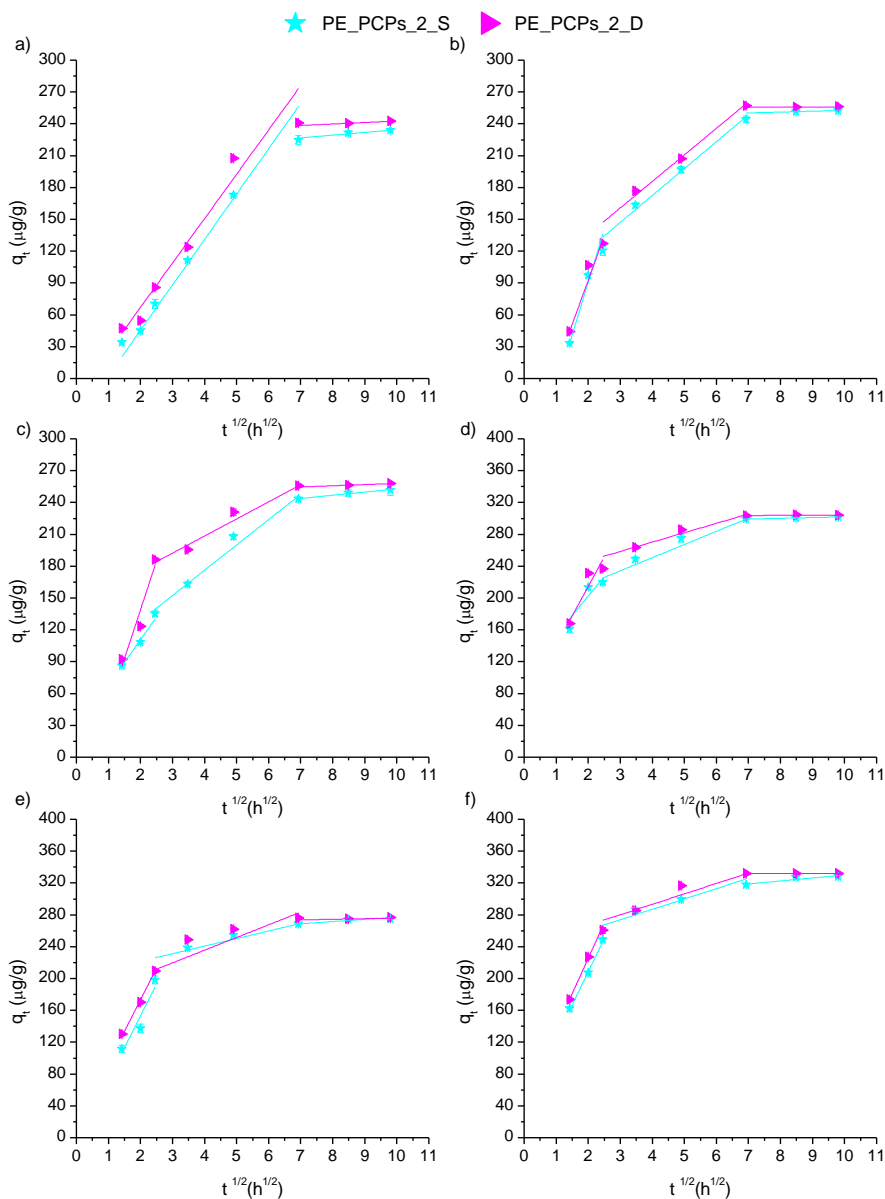
i PE_PCPs_2 kao i u slučaju adsorpcije 1,2,4-TeCB na PEp u oba ispitivana vodena matriksa.



Slika 53. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na praškastom standardu polietilena u sintetičkom (PEp_S) i realnom vodenom matriksu (PEp_D)



Slika 54. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na PE_PCPs_1 u sintetičkom (PE_PCPs_1_S) i realnom vodenom matriksu (PE_PCPs_1_D)



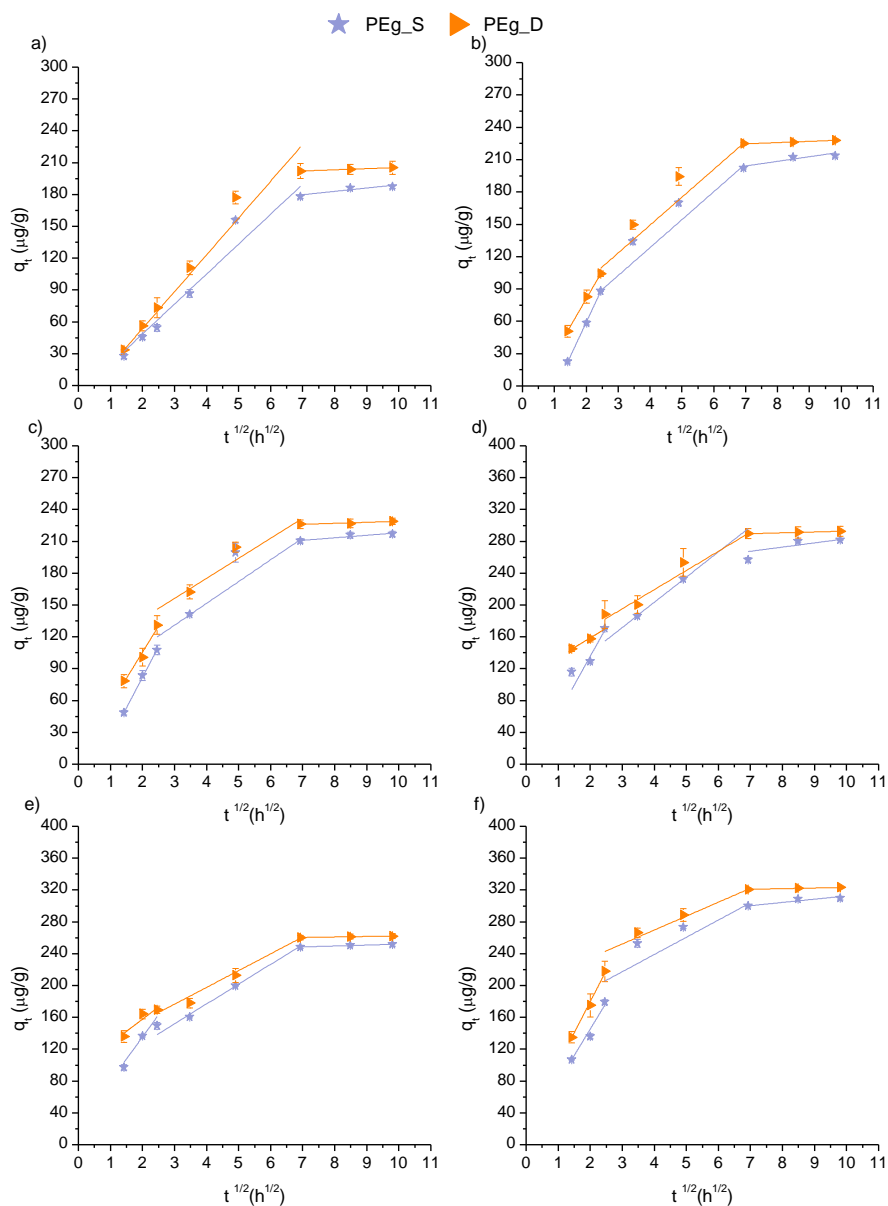
Sika 55. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na PE_PCPs_2 modelu u sintetičkom (PE_PCPs_2_S) i realnom vodenom matriksu (PE_PCPs_2_D)

Ovako dobijeni rezultati ukazuju na odvijanje dve faze prilikom adsorpcije, odnosno na brzu difuziju polutanata kroz vodeni matriks do čestica mikroplastike i postepenu adsorpciju jedninjenja pri čemu brzina adsorpcije zavisi od difuzije unutar čestica. S druge strane, u slučaju adsorpcije 1,3,5-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na PEp, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 kao i adsorpcije 1,2,4-TeCB na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u oba ispitivana vodena matriksa uočava se trostepena adsorpcija, odnosno kretanje ispitivanih jedninjenja kroz vodeni matriks do mikroplastike, njihovu postepenu adsorpciju na čestice mikroplastike i uspostavljanju adsorpcione ravnoteže (*Cheung i sar., 2006*). Takođe, dobijeni rezultati prikazani na slikama 53-55 i tabeli P-2-2. ukazuju na neznatan uticaj promene sastava vodenog matriksa na kinetiku adsorpcije derivata benzena na PEp, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2.

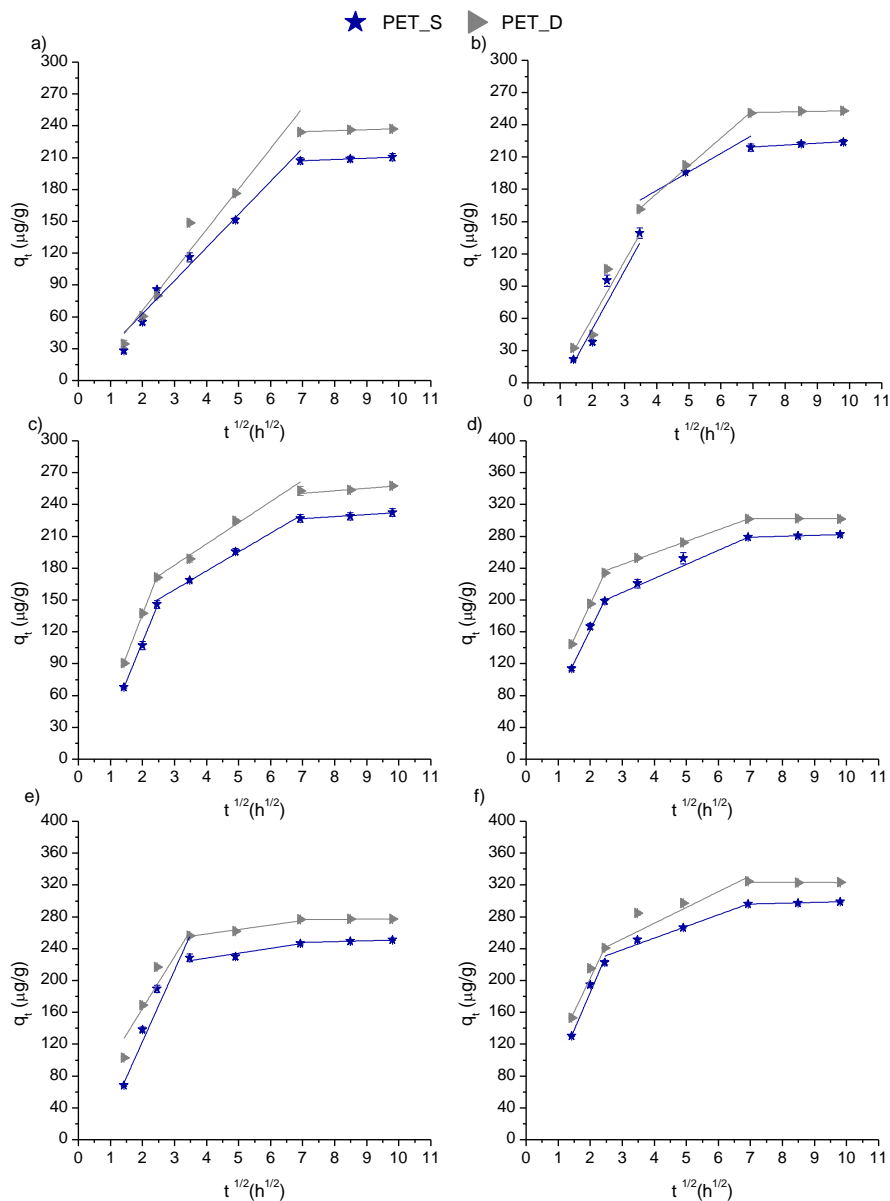
Weber-Morris-ov kinetički model primenjen je i za detaljniju analizu kinetike adsorpcije derivata benzena na odabranim granulovanim vrstama mikroplastike, PEg, PET i PP, a rezultati su prikazani na slikama 56-58 i tabeli P-2-2. Na osnovu rezultata modelovanja kinetičkih eksperimentalnih podataka adsorpcije 1,2,3-TeCB na PEg, PET i 1,2,3-TeCB i 1,2,4-TeCB na PP primenom Weber-Morris-og modela može se uočiti dva stepena adsorpcije odnosno dolazi do transporta jedninjenja do čestica mikroplastike, adsorpcije i uspostavljanja ravnoteže.

S druge strane, kada je u pitanju adsorpcija 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na PEg i PET kao i adsorpcija 1,3,5-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na PP uočava se tri stepena adsorpcije. Uticaj vodenog matriksa na adsorpciju derivata benzena na granulovanoj mikroplastici uočava se u slučaju adsorpcije PeCB na PP (slika 58). Ovakvo ponašanje može biti posledica prisustva drugih konstituenata u realnom vodenom matriksu koje otežavaju prilazak PeCB do površine PP usled čega dolazi do sporije kinetike adsorpcije.

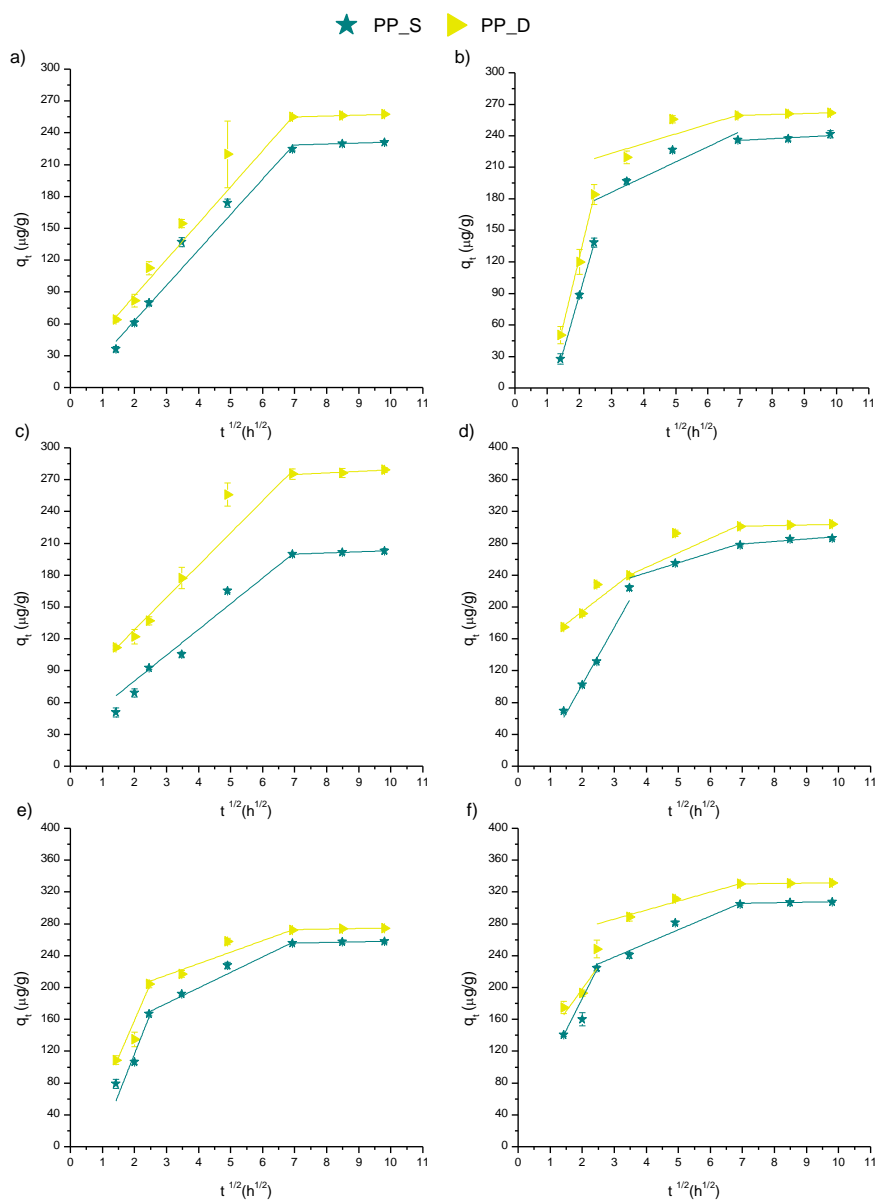
Poređenjem dobijenih rezultata Weber-Morrisovog modela za kinetiku adsorpcije derivata benzena na PEp, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 i granulovanom standardu polietilena uočava se prisustvo dvostepene adsorpcije 1,2,3-TeCB na svim ispitivanim vrstama polietilena. Dodatno, na osnovu rezultata prikazanih na slikama 53 i 56 i tabeli P-2-2. utvrđeno je da se adsorpcija 1,2,4-TeCB na PEp odvija u dve faze, dok se u slučaju 1,2,4-TeCB na PEg adsorpcija odvija u tri faze u oba ispitivana vodena matriksa. Poređenjem dobijenih rezultata modelovanja kinetičkih eksperimentalnih podataka adsorpcije derivata benzena na PEp, PE_PCPs_1, PE_PCPs_2 i PEg primenom Weber-Morris-og modela uočava se slično ponašanje derivata benzena prilikom adsorpcije na polietilenima izolovanim iz kozmetičkih sredstava i PEg.



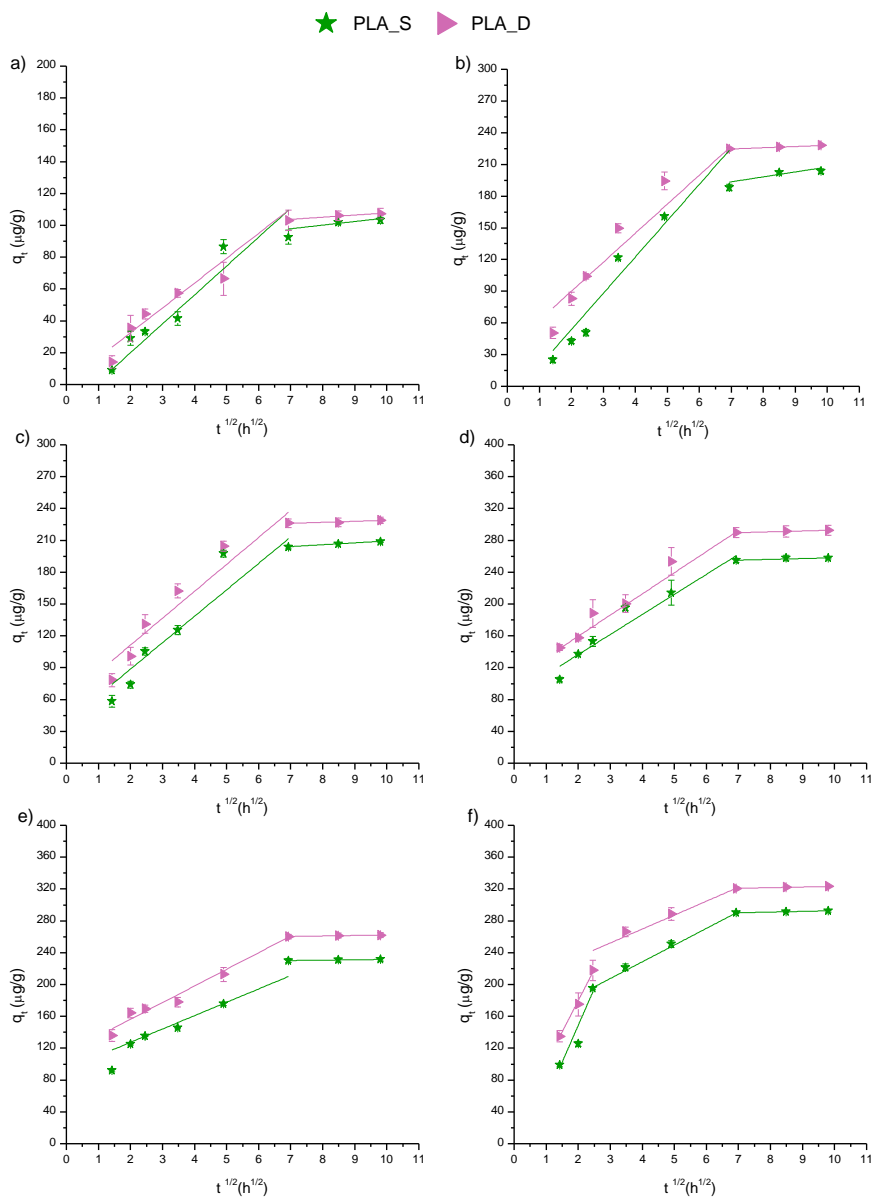
Slika 56. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na granulovanom standardu polietilena u sintetičkom (PEg_S) i realnom vodenom matriksu (PEg_D)



Slika 57. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na standardu polietilen tereftalatu u sintetičkom (PET_S) i realnom vodenom matriksu (PET_D)



Slika 58. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na standardu polipropilena u sintetičkom (PP_S) i realnom vodenom matriksu (PP_D)



Slika 59. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na polilaktonskoj kiselini u sintetičkom (PLA_S) i realnom vodenom matriksu (PLA_D)

Sličnost se ogleda u tome što se adsorpcija ispitivanih derivata benzena odvija u dve faze za 1,2,3-TeCB i 1,2,4-TeCB na polietilenima izolovanim iz kozmetičkih sredstava i PEg. Sličnost u adsorpciji ispitivanih jedinjenja na polietilenu izolovanom iz kozmetičkih sredstava i ganulovanom polietilenu, dok se u slučaju ostalih ispitivanih derivata benzena adsorpcija odvija u tri faze. Može se pretpostaviti da je sličnost u adsorpcionom ponašanju između PE_PCPs_1, PE_PCPs_2 i PEg posledica mogućih hemijskih i mehaničkih promena mikroplastike izolovane iz kozmetičkih sredstava tokom industrijske proizvodnje gde može doći do modifikacije površine polimera (*Luo i sar., 2020*).

Rezultati prikazani na slici 59 i tabeli P-2-2. ukazuju na višestepenu adsorpciju, odnosno prisustvo dve faze adsorpcije 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB i HeCB na PLA i tri faze adsorpcije za TFL na PLA u oba ispitivana vodena matriksa. Pod prvom fazom podrazumeva se brza adsorpcija derivata benzena u vidu eksterne difuzije, u drugoj, sporijoj fazi do postepene adsorpcije na PLA a zatim do uspostavljanja ravnoteže odnosno unutarčestične difuzije (*Dhodapkar i sar., 2009; Lončarski i sar., 2019; Wu i sar., 2019; Tubić i sar., 2019*). Na osnovu rezultata prikazanih na slici 59 na adsorpciono ponašanje derivata benzena ka PLA nema značajan uticaj promena vodenog matriksa.

Sumarno, kao i u slučaju hlorovanih fenola, primenom Weber-Morris-ovog kinetičkog modela za adsorpciju derivata benzena na odabrane vrste mikroplastike (slike 53-59 i tabela P-2-2.) uočava se višestepena adsorpcija što je u skladu sa rezultatima drugih autora (*Wang i Wang, 2018b; Wu i sar., 2019*). Dobijeni rezultati modelovaja eksperimentalnih podataka kinetike adsorpcije ispitivanih derivata benzena na mikroplastici primenom Weber-Morris-ovog kinetičkog modela ukazuju na to da se adsorpcija ispitivanih derivata benzena na mikroplastici odvija u tri faze. Odstupanje od trostepene adsorpcije na mikroplastici utvrđeno je kod adsorpcije 1,2,3-TeCB na svim ispitivanim vrstama mikroplastike, 1,2,4-TeCB na PEp i PP i 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB i HeCB na PLA gde se mogu uočiti dve faze adsorpcije. takođe se uočava kod adsorpcije kod kojih dolazi do adsorpcije u dve faze. Dodatno, dobijeni rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka kinetike adsorpcije derivata benzena na mikroplastici primenom Weber-Morris-ovog kinetičkog modela ukazuju na različitu kinetiku adsorpcije derivata benzena na mikroplastici u vidu tristepene adsorpcije, u odnosu na adsorpciju hlorovanih fenola (dvostepena adsorpcija).

4.3.3 Kinetika adsorpcije policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastične čestice

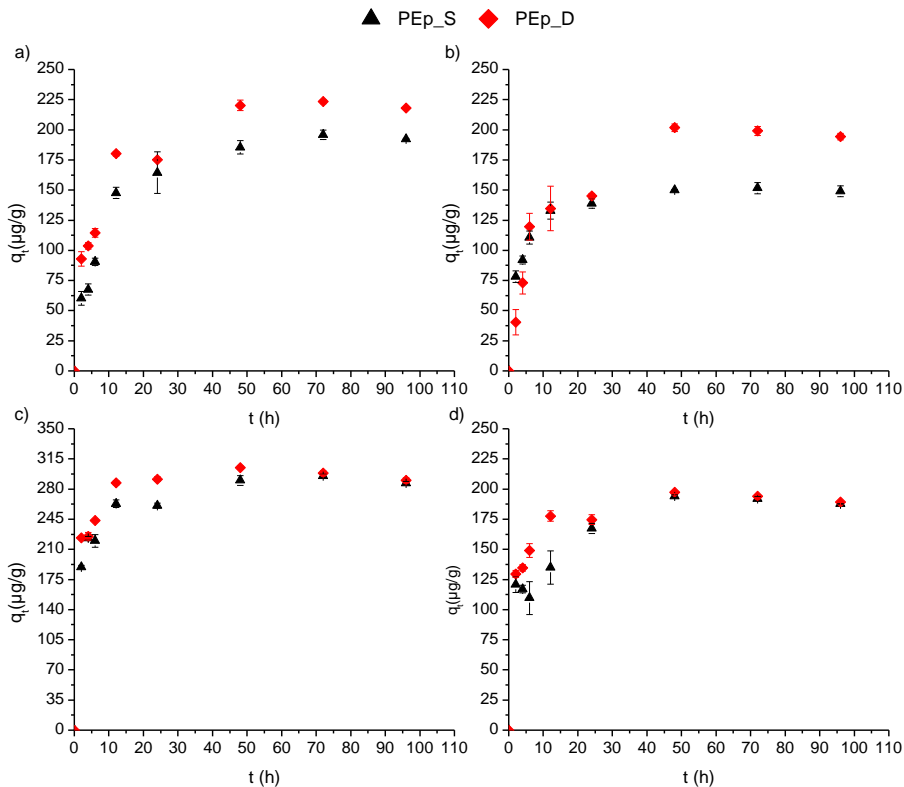
Pored hlorovanih fenola i derivata benzena adsorpcioni afinitet ka mikroplastici ispitivan i za policiklične aromatične ugljovodonike (PAH). Kao predstavnici PAH odabrani su naftalen, fluoren, fluoranten i piren na osnovu različitog koeficijenta raspodele oktanol-voda. Adsorpcioni afinitet odabranih predstavnika policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastici sa promenom vremena kontakta ispitivan je u sintetičkom i realnom vodenom matriksu (voda reke Dunav).

Kinetički eksperimenti adsorpcije smeše policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastici su sprovedeni u toku 96 h pri pH $7,23 \pm 0,06$ za sintetički vodeni matriks i pH $7,45 \pm 0,07$ za dunavsku vodu u duplikatu. Takođe je vršeno ispitivanje sorpcionog afiniteta PAH ka konstituentima realnog vodenog matriksa tako što je urađen set eksperimenata tokom 48 h u kojima je praćena promena koncentracije naftalena, fluorena, fluorantena i pirena bez prisustva mikroplastike u dunavskoj vodi. Tokom ovih eksperimenata nije došlo do promene koncentracije ispitivanih PAH što ukazuje na to da ne dolazi do adsorpcije PAH na konstituentima realnog vodenog matriksa.

4.3.3.1 Uticaj vremena kontakta na adsorpciju policikličnih aromatičnih ugljovodonika na česticama mikroplastike

Kinetika adsorpcije PAH na odabrane vrste mikroplastike prikazana je na slikama 60-66. Na slici 60 prikazani su rezultati promene adsorbovane količine naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na praškastom standardu polietilena u sintetičkom i realnom vodenom matriksu. Dobijeni rezultati ukazuju na promenu kinetike adsorpcije PAH tokom vremena pri čemu u prvih 48 h dolazi do porasta adsorbovane količine, nakon čega dolazi do usporavanja procesa adsorpcije i uspostavljanja ravnoteže što je u skladu sa rezultatima Wang i Wang (2018a,b) koji su ukazali na to da se ravnotežno stanje PAH na mikroplastici uspostavlja nakon 48 h vremena kontakta. Najveći adsorpcioni afinitet ka praškastom standardu polietilena u ravnotežnom stanju uočen je za fluoranten ($q_t=290 \mu\text{g/g}$ u sintetičkom i realnom vodenom matriksu). Nešto niži adsorpcioni afinitet u stanju ravnoteže uočava se kod naftalena, odnosno $193 \mu\text{g/g}$ i $216 \mu\text{g/g}$ za sintetički i realni vodeni matriks, respektivno. Promena adsorbovane količine fluorena i pirena na praškastom sandardu polietilena nakon 48 h vremena kontakta ukazuje na njihov niži afinitet ka ovoj vrsti mikroplastike, na šta ukazuju

q_t vrednosti 150 $\mu\text{g/g}$ i 190 $\mu\text{g/g}$ u sintetičkom, a 195 $\mu\text{g/g}$ i 190 $\mu\text{g/g}$ u realnom vodenom matriksu, redom. Uticaj prirode vodenog matriksa na adsorpcioni afinitet PAH na praškasti standard polietilena najizraženiji je u slučaju fluorena, a potom i naftalena. Uticaj vodenog matriksa na adsorpciju fluorena i naftalena na PEp ogleda se u nižoj vrednosti maksimalne adsorbovane količine u stanju ravnoteže u sintetičkom vodenom matriksu u odnosu na dunavsku vodu. U slučaju adsorpcije fluorantena i pirena na PEp uticaj promene sastava vodenog matriksa nema značajan uticaj. Wang i Wang (2018a) ispitivali su adsorpciju pirena na polietilenu u sintetičkom vodenom matriksu koji je bio smeša soli KCl (1,2 mg/l), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (58,5 mg/l), NaHCO_3 (13,0 mg/l) i $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (24,7 mg/l). Adsorbovana količina pirena na polietilenu u stanju ravnoteže iznosila je oko 80 $\mu\text{g/g}$. Nešto niža q_t vrednost koju su dobili Wang i Wang (2018a) u poređenju sa dobijenim rezultatima ovog istraživanja može biti posledica različitog sastava sintetičkog vodenog matriksa.



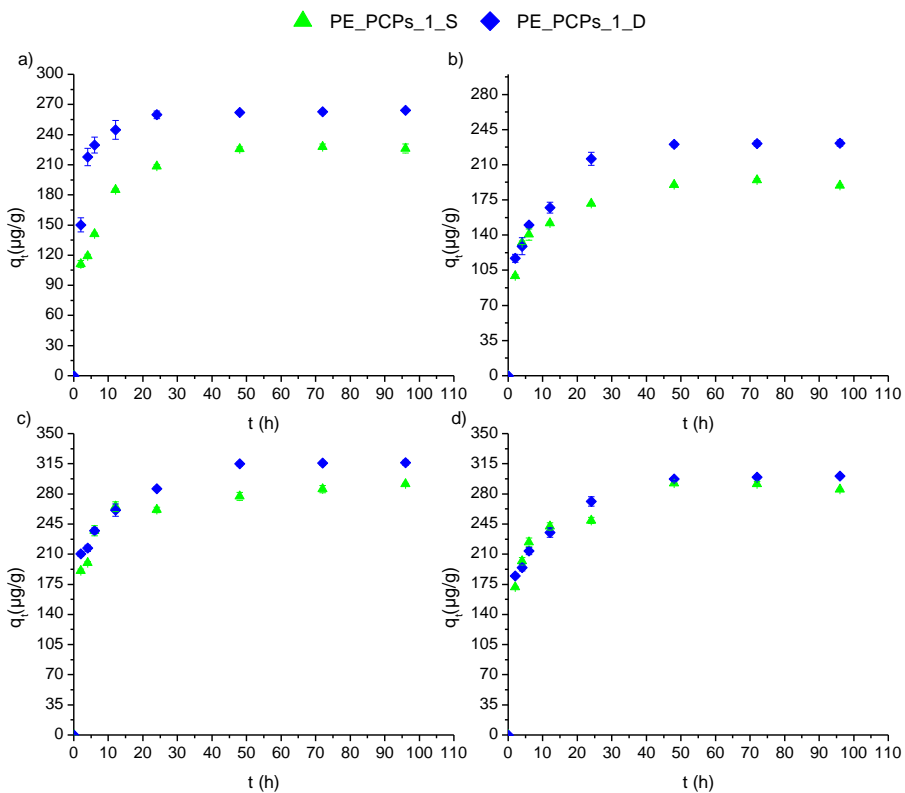
Slika 60. Zavisnost adsorbovane količine (a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena od vremena kontakta na praškastom standardu polietilena u sintetičkom (PEp_S) i realnom vodenom matriksu (PEp_D)

Dodatno, Wang i sar. (2018c) ispitivali su adsorpciju fenantrena na polietilenskim nitima u sintetičkom vodenom matriksu koji simulira sastav morske vode (NaCl (62,3 g), MgCl₂·6H₂O (12,8 g), MgSO₄·7H₂O (14,4 g), CaCl₂ (3,26 g), KCl (1,74 g) i NaHCO₃ (0,49 g) u 100 g morske soli) pri čemu je adsorbovana količina u stanju ravnoteže (nakon 8 h) iznosila oko 146,4 µg/g. Poređenjem dobijenih rezultata Wang i sar. (2018c) sa rezultatima adsorpcije dobijenih za adsorpciju fluorena na PEp mogu se uočiti slične q_t vrednosti (oko 150 µg/g). Slične vrednosti adsorbovane količine fenantrena i fluorena na polietilenu su očekivane s obzirom na njihove slične fizičko-hemijske osobine. Sa druge strane, ravnotežno stanje fenantrena na nitima polietilena uspostavilo se nakon 8 h što je znatno kraće u odnosu na rezultate ovog istraživanja. Nešto brže uspostavljanje ravnoteže može biti posledica veće strukture fenantrena u odnosu na fluoren pri čemu dolazi do bržeg zauzimanja raspoloživih aktivnih mesta na mikroplastici. Dodatno, može se pretpostaviti da na brže uspostavljanje ravnoteže utiče različita koncentracija soli u sastavu sintetičkog vodenog matriksa sastava u istraživanjima autora Wang i Wang (2018a) i Wang i sar. (2018c) u odnosu na hemijski sastav sintetičkog i realnog vodenog matriksa u ovom istraživanju.

Kinetika adsorpcije PAH ispitana je na polietilenu izolovanom iz dve vrste kozmetičkih sredstava (PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2). Rezultati su prikazani na slikama 61 i 62. Na osnovu rezultata adsorpcije policikličnih aromatičnih ugljovodonika na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 može se uočiti porast adsorbovane količine hlorovanih fenola tokom vremena. Brza faza, odnosno značajno povećanje adsorbovane količine PAH na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 odvija se u prvih 24 h nakon čega dolazi do usporavanja procesa adsorpcije i uspostavljanja ravnoteže. Najviši adsorpcioni afinitet ka PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u stanju ravnoteže, ima fluoranten pri čemu je q_t za sintetički vodeni matriks iznosio 300 µg/g i 318 µg/g, a za dunavsku vodu 290 µg/g i 320 µg/g, respektivno. Nešto niže q_t vrednosti u ravnotežnom stanju uočavaju se za piren, odnosno 285 µg/g u sintetičkom vodenom matriksu i 300 µg/g u dunavskoj vodi za PE_PCPs_1, a na PE_PCPs_2 195 µg/g i 300 µg/g, respektivno. Nešto niži adsorpcioni afinitet ka PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 uočava se kod naftalena i iznosio je oko 230 µg/g u sintetičkom i oko 260 µg/g u realnom vodenom matriksu. Najmanji afinitet ka polietilenu izolovanom iz kozmetičkih sredstava (PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2) uočava se za fluoren pri čemu je q_t u stanju ravnoteže iznosilo 175 µg/g za sintetički i oko 190 µg/g za sintetički vodeni matriks, dok je u dunavskoj vodi iznosio 230 µg/g i 211 µg/g, redom.

Dobijeni rezultati na slikama 60, 61 i 62 ukazuju na značajno veći adsorpcioni afinitet ispitivanih PAH u stanju ravnoteže ka PE_PCPs_1 i

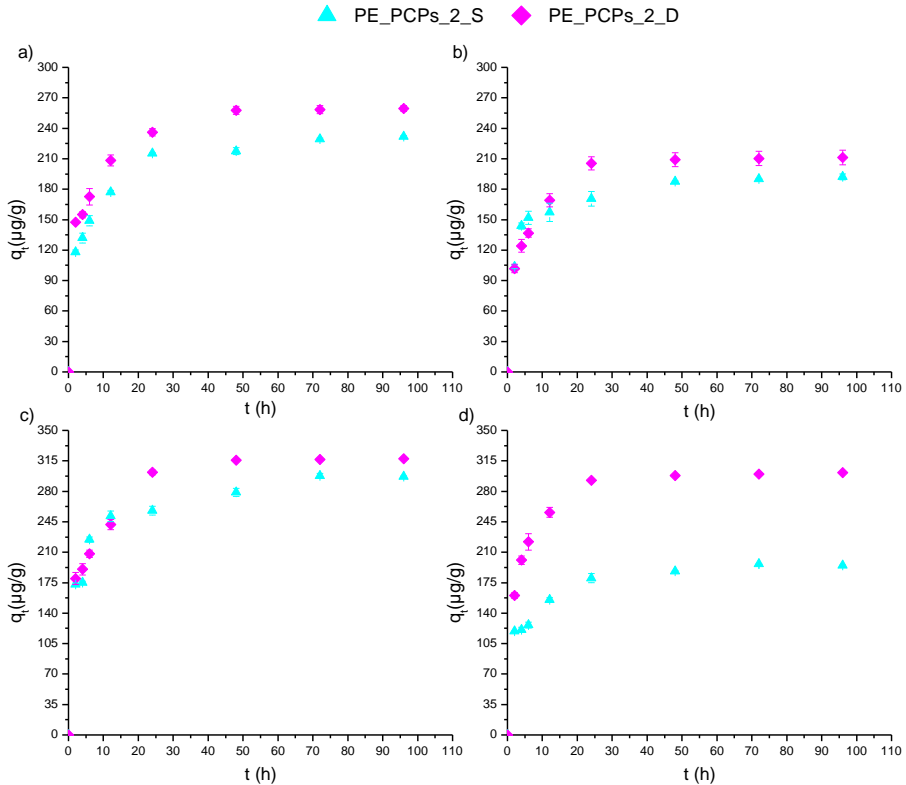
PE_PCPs_2 u odnosu na praškasti standard polietilena. Ovakvo ponašanje se uočava i kada je u pitanju adsorpcija hlorovanih fenola i derivata benzena. Kao što je već rečeno, povećanje adsorpcije ispitivanih organskih jedinjenja, pa i PAH, može se objasniti promenom strukture polietilena usled hemijskog i mehaničkog tretiranja mikroplastike tokom industrijske proizvodnje kozmetičkih sredstava. Redosled smanjenja količine ispitivanih PAH u stanju ravnoteže (fluranten>piren>naftalen> fluoren) na PE_PCPs_1 značajno se razlikuje u odnosu na praškasti standard polietilena (fluranten>naftalen>fluoren>piren). Sa druge strane, redosled smanjenja adsorbovane količine PAH na PE_PCPs_2 isti je kao u slučaju adsorpcije ovih jedinjenja na PEP.



Slika 61. Zavisnost adsorbovane količine (a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena od vremena kontakta na PE_PCPs_1 u sintetičkom (PE_PCPs_1_S) i realnom vodenom matriksu (PE_PCPs_1_D)

Do razlike u q_t vrednostima dobijenim za adsorpciju PAH na PE_PCPs_1 u stanju ravnoteže u odnosu na praškasti standard polietilena može doći kao posledica promene strukture mikroplastike tokom industrijske proizvodnje

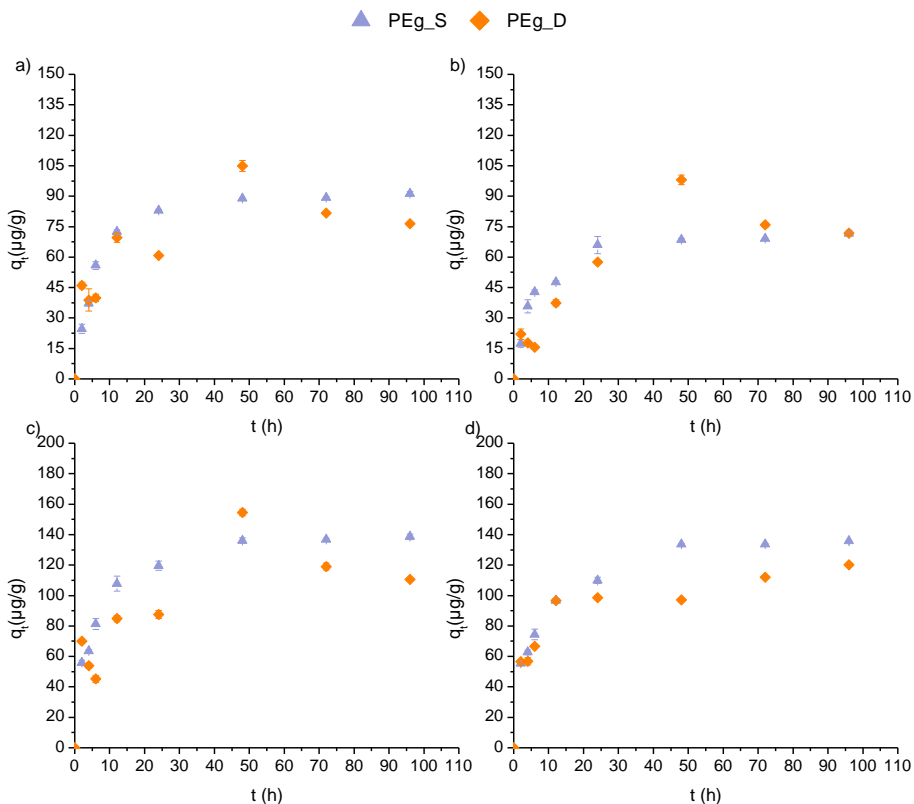
kozmetičkih sredstava. Ovako dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima drugih autora *Wang i sar.* (2019) koji ističu promenu strukture mikroplastike usled tzv. starenja, odnosno uticaja različitih fizičkih ili hemijskih faktora kao jedan od bitnih faktora koji utiču na promene adsorpcionog afiniteta organskih polutanata ka česticama mikroplastike.



Slika 62. Zavisnost adsorbovane količine (a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena od vremena kontakta na PE_PCPs_2 u sintetičkom (PE_PCPs_2_S) i realnom vodenom matriksu (PE_PCPs_2_D)

Ispitivanje kinetike adsorpcije PAH vršeno je i na granulovanom standardu polietilena, čiji su rezultati prikazani na slici 63. Na osnovu dobijenih rezultata (slika 63) uočava se da takozvana brza faza odnosno značajno povećanje adsorbovane količine PAH na PEG odvija u prvih 24 h nakon čega se uspostavila ravnoteža. Dobijeni rezultati ukazuju na znatno niži adsorpcioni afinitet u stanju ravnoteže ispitivanih PAH ka granulovanom standardu polietilena u odnosu na praškaste. U sintetičkom vodenom matriksu najveći adsorpcioni afinitet uočen je kod pirena i fluorantena i iznosio je 120 $\mu\text{g/g}$ i 110 $\mu\text{g/g}$, respektivno. Dodatno,

adsorpcijski afinitet ispitivanih PAH u sintetičkom vodenom matriksu opada sledećim redosledom: piren>fluoranten>naftalen≈fluoren, što se ogleda na osnovu q_t vrednosti 120 $\mu\text{g/g}$ za piren, 110 $\mu\text{g/g}$ za fluoranten, 75 $\mu\text{g/g}$ za naftalen i fluoren. Neznatno drugačiji redosled smanjenja q_t vrednosti u stanju ravnoteže uočava se u realnom vodenom matriksu, odnosno fluoranten>piren>naftalen>fluoren. Adsorbovana količina PAH u stanju ravnoteže na PEg u dunavskoj vodi iznosi 140 $\mu\text{g/g}$, 134 $\mu\text{g/g}$, 90 $\mu\text{g/g}$ i 75 $\mu\text{g/g}$, redom. Rezultati adsorpcije ispitivanih PAH na PEg prikazani na slici 63 ukazuju na niži uticaj vodenog matriksa na njihov adsorpcijski afinitet u odnosu na PEp.

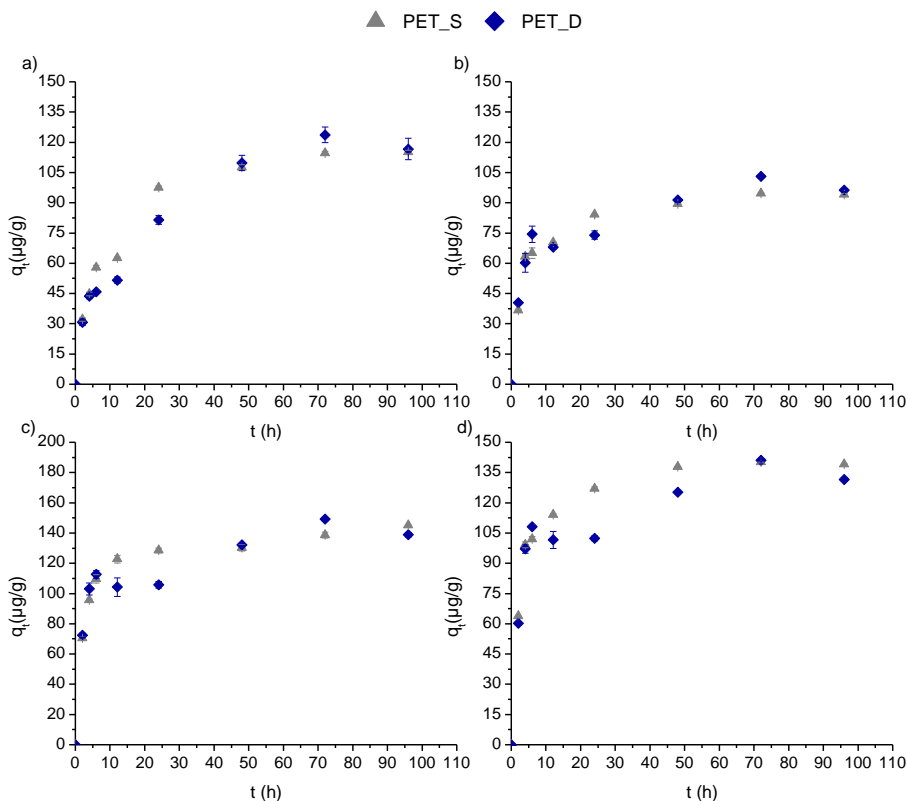


Slika 63. Zavisnost adsorbovane količine (a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena od vremena kontakta na granulovanom standardu polietilena, u sintetičkom (PEg_S) i realnom vodenom matriksu (PEg_D)

Poređenjem rezultata promene adsorbovane količine ispitivanih policikličnih aromatičnih ugljovodonika ka praškastom i granulovanom standardu polietilena utvrđeno je da praškasti polietilen bez obzira na svoje poreklo ima znatno veći afinitet za adsorpciju ispitivanih PAH u odnosu na

granulovani. Ova razlika može se objasniti većom specifičnom površinom praškastih vrsta mikroplastike u odnosu na granulovanu (tabela 5) što je u skladu sa rezultatima koje su dobili (Wang i sar., 2019).

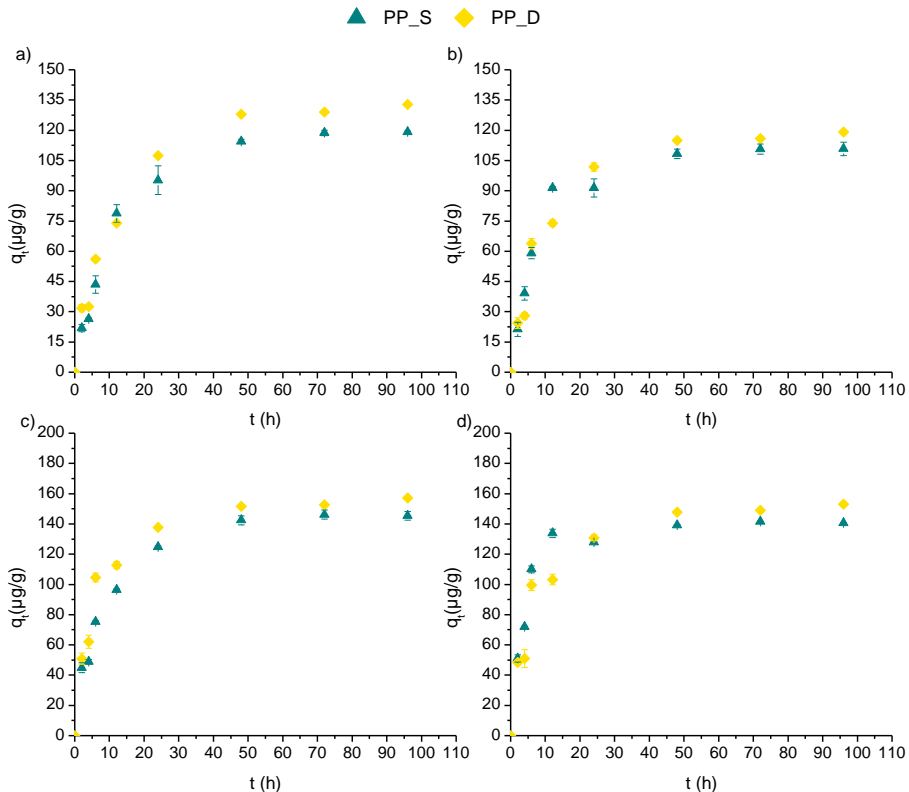
U cilju ispitivanja ponašanja odabranih PAH u prisustvu drugih vrsta mikroplastike u vodi eksperimenti su sprovedeni i na PET i PP. Promena adsorbovane količine naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na standardu PET, tokom 96 h, prikazana je na slici 64. Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti povećanje adsorbovane količine ispitivanih PAH na PET, tokom vremena kao i da do uspostavljanja ravnotežnog stanja dolazi nakon 24 h.



Slika 64. Zavisnost adsorbovane količine (a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena od vremena kontakta na polietilen tereftalatu u sintetičkom (PET_S) i realnom vodenom matriksu (PET_D)

Najveći afinitet ka PET ispoljio je fluoranten u oba ispitivana matriksa pri čemu je u ravnotežnom stanju adsorbovana količina jedinjenja iznosila 144 µg/g u oba ispitivana vodena matriksa. Adsorpcioni afinitet ka PET je dalje opadao sledećim redom: piren>naftalen>fluoren kako u dunavskoj vodi tako i u sintetičkom vodenom matriksu. Adsorbovana

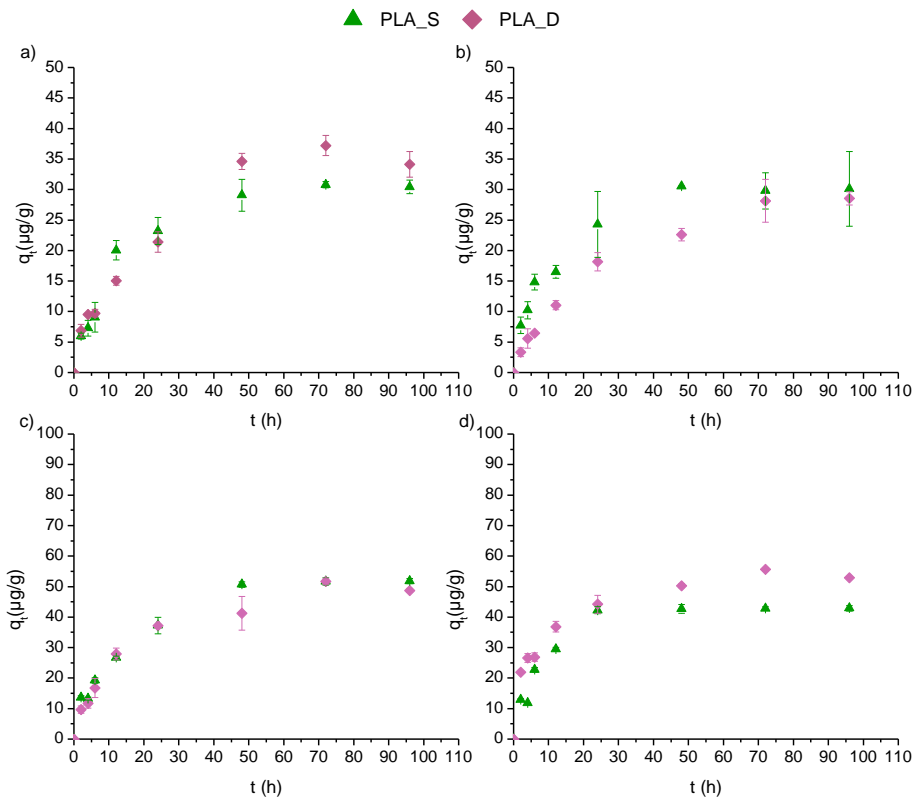
količine pirena, naftalena i fluorena u stanju ravnoteže iznosile su 134 $\mu\text{g/g}$, 116 $\mu\text{g/g}$ i 94 $\mu\text{g/g}$, respektivno. Rezultati prikazani na slici 64 ukazuju na to da nema uticaja vodenog matriksa na adsorpciono ponašanje ispitivanih PAH na PET. Promena adsorbovane količine policikličnih aromatičnih ugljovodonika tokom vremena na česticama polipropilena prikazana je na slici 65. Dobijeni rezultati ukazuju na odvijanje dve faze tokom adsorpcije hlorovanih fenola na česticama PP. Brza faza adsorpcije se odvija u prvih 24 h nakon čega usled smanjenja broja dostupnih aktivnih mesta dolazi do usporavanja reakcije, a zatim i uspostavljanja ravnoteže. Takođe je uočeno da vodeni matriks nema značajan uticaj na promenu adsorpcionog afiniteta ispitivanih PAH na PP. Rezultati prikazani na slici 65 ukazuju da adsorpcioni afinitet ispitivanih PAH ka PP u ravnotežnom stanju opada sledećim redom: fluoranten>piren>naftalen>fluoren, pri čemu su q_t vrednosti iznosile 160 $\mu\text{g/g}$ za fluoranten, 150 $\mu\text{g/g}$ za piren, 130 $\mu\text{g/g}$ za naftalen i 115 $\mu\text{g/g}$ za fluoren u oba ispitivana vodena matriksa.



Slika 65. Zavisnost adsorbovane količine (a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena od vremena kontakta na polipropilenu u sintetičkom (PP_S) i realnom vodenom matriksu (PP_D)

Poređenjem dobijenih rezultata adsorpcije PAH na PP u odnosu na PEG i PET utvrđen je viši adsorpcioni afinitet u ravnotežnom stanju. Može se pretpostaviti da su za nešto viši adsorpcioni afinitet ispitivanih PAH na PET i PP odgovorne funkcionalne grupe prisutne u u strukturi ovih vrsta mikroplastike. Pretpostavlja se da do nešto nižeg adsorpcionog afiniteta PAH ka PET u odnosu na PP dolazi usled otežanog prilaska ispitivanih PAH aktivnim centrima na površini PET koja u svojoj strukturi sadrži značajno voluminozniju funkcionalnu grupu (Fotopoulou i Karapanagioti, 2012; Fries i Zarfl, 2012; Balati i sar., 2015; Sørensen i sar., 2020). Prisustvo metil grupe povećava broj raspoloživih aktivnih mesta za formiranje veza između ispitivanih PAH i PP.

Kako bi se ispitao adsorpcioni afinitet PAH prema mikroplastici prirodnog porekla kinetika adsorpcije je ispitivana na PLA. Promene adsorbovane količine naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PLA u sintetičkom i realnom vodenom matriksu prikazane su na slici 66.



Slika 66. Zavisnost adsorbovane količine (a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena od vremena kontakta na polilaktonskoj kiselini u sintetičkom (PLA_S) i realnom vodenom matriksu (PLA_D)

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 66 uočena je promena adsorbovane količine naftalena, fluorena, fluorantena i pirena tokom vremena pri čemu nakon 24 h dolazi do uspostavljanja ravnotežnog stanja između koncentracije ispitivanih PAH u vodenoj fazi i površine mikroplastike. Najveći adsorpcioni afinitet ka PLA uočava se kod fluorantena i pirena u oba ispitivana vodena matriksa pri čemu q_t u ravnotežnom stanju je oko 50 $\mu\text{g/g}$.

Nešto niži afinitet ka PLA ispoljili su naftalen i fluoren, $q_t = 34 \mu\text{g/g}$ i $30 \mu\text{g/g}$, respektivno u oba ispitivana vodena matriksa. Dobijeni rezultati adsorpcije PAH na PLA prikazani na slici 66 ukazuju na značajno niži adsorpcioni afinitet ovih jedinjenja ka odabranom biopolimeru u odnosu na komercijalno dostupne vrste mikroplastike što je od velikog značaja za predviđanje ponašanja PAH u životnoj sredini. Rezultati prikazani na slikama 60-66 ukazuju na to adsorpciona ravnoteža postiže nakon 24 h za sve ispitivane PAH na većini ispitivane mikroplastike. Takođe ukazuju da je kinetika adsorpcije PAH na mikroplastici odvijala u dve faze pri čemu je u prvih 24 h brzo nakon čega posle 48 h dolazi do uspostavljanja ravnoteže što je u skladu sa rezultatima drugih autora (*Wang i Wang, 2018b*). Izuzetak se uočava za adsorpciju PAH na PEp kod koga do uspostavljanja ravnoteže dolazi nakon 24 h što može biti posledica značajno veće specifične površine PEp, u odnosu na granulovane vrste mikroplastike sa jedne strane i veće čistoće materijala u odnosu na polietilen izolovan iz ispitivanih kozmetičkih sredstava (*Fotopoulou i Karapanagioti, 2012*).

Dobijeni rezultati takođe pokazuju da su ispitivani PAH pokazali različite adsorpcione afinitete prema ispitivanim česticama mikroplastike. Najveći adsorpcioni afinitet ka mikroplastici pokazuju fluoranten i piren ka svim ispitivanim vrstama mikroplastike pri čemu je najveća vrednost q_t u stanju ravnoteže bilo pri adsorpciji na polietilenu izolovanim iz kozmetičkih sredstava, odnosno oko 310 $\mu\text{g/g}$ u sintetičkom i realnom vodenom matriksu.

Poređenjem rezultata dobijenih za ispitivanje adsorpcionog ponašanja hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika uočava se sledeće:

- Uticaj fizičko-hemijskih karakteristika ispitivanih jedinjenja kao i strukturni raspored molekula na adsorpcioni afinitet je od velikog značaja.
- Na adsorpcioni afinitet utiče struktura i granulacija čestica mikroplastike, kao i njihova specifična površina.
- Na osnovu dobijenih rezultata kinetičkih eksperimenata adsorpcije hlorovanih fenola, derivata benzena i PAH na mikroplastici može

se zaključiti da su se ispitivana jedinjenja najviše adsorbovala na PP i PEg.

- Visok adsorpcioni afinitet ispitivanih jedinjenja ka mikroplastici izolovanoj iz kozmetički sredstava, kao i na PP, vrsti mikroplastike koja ima najširu komercijalnu upotrebu pored PE i PET, ukazuju na njihovu potencijalnu ulogu kao nosača ispitivanih jedinjenja u slučaju nekontrolisanog ispuštanja u životnu sredinu.
- U zavisnosti od grupe jedinjenja uticaj promene sastava vodenog matriksa je različit. Tako je najmanje izražen u slučaju ispitivanih derivata benzena u poređenju sa hlorovanim fenolima i PAH. Dodatno, uticaj vodenog matriksa zavisi i od vrste mikroplastike, odnosno stabilnosti polimera.
- Najmanji adsorpcioni afinitet ispoljile su ispitivane grupe jedinjenja na PLA što ukazuje na to da će se na PLA, ukoliko dospe u vodene medijume, ispitivane grupe jedinjenja slabo vezivati pri čemu će značajno manje uticati na njihov transport kroz životnu sredinu.

4.3.3.2 Modelovanje kinetike adsorpcije policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastici

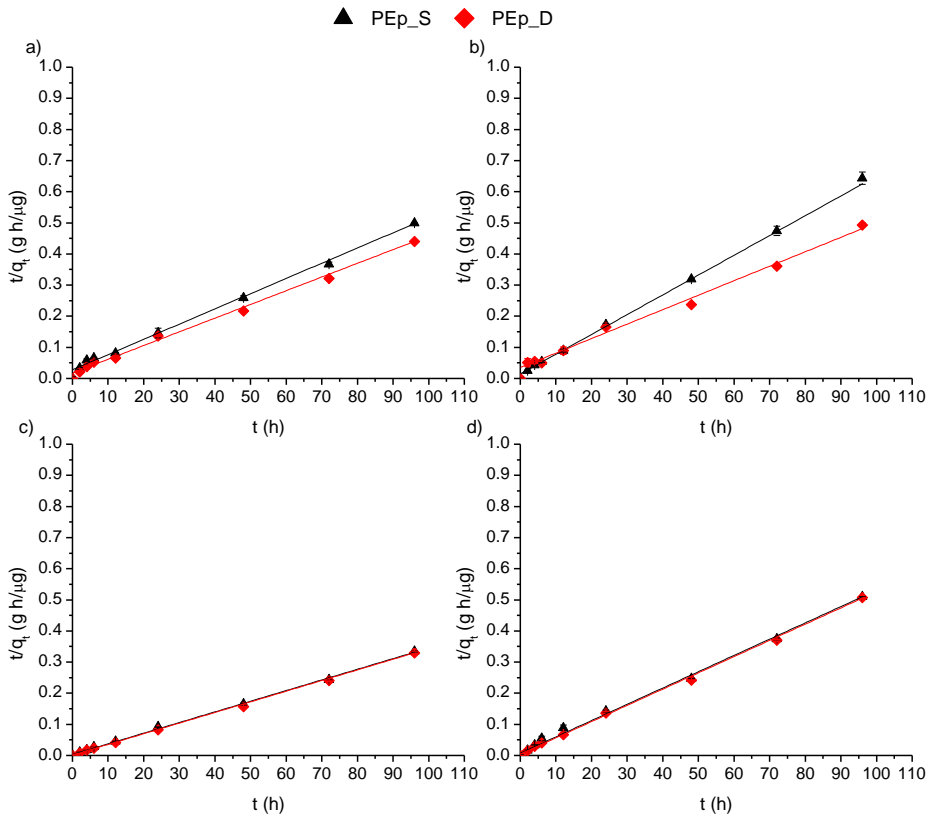
Esperimentalni podaci kinetike adsorpcije PAH na praškastom standardu polietilena primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda prikazani slikom 67 i tabelom 10.

Tabela 10. Parametri kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju PAH na mikroplastici

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	k_2 (g/μg h)	h (g/μg h)	R^2	q_e (teorijsko) (μg/g)	q_e (eksperimentalno) (μg/g)	SD
Naftalen	PEp_S	0,0033	120,5	1,000	191,6	192,4	0,59
	PEp_D	0,0052	190,8	1,000	191,6	203,5	8,44
	PE_PCPs_1_S	0,0006	34,88	0,988	238,1	226,3	8,34
	PE_PCPs_1_D	0,0008	54,11	1,000	267,4	264,2	2,23
	PE_PCPs_2_S	0,0017	65,79	1,000	199,6	201,8	1,56
	PE_PCPs_2_D	0,0003	27,84	0,999	307,7	299,6	5,72
	PEg_S	0,0003	255,8	0,996	144,3	135,8	6,01
	PEg_D	0,0014	471,7	0,987	113,1	128,2	10,7
	PET_S	0,0110	64,14	0,967	76,34	75,20	0,80
	PET_D	0,0117	245,1	0,999	144,5	125,1	13,7
	PP_S	0,0036	76,80	0,998	146,8	149,2	1,67
	PP_D	0,0033	84,18	1,000	158,7	153,0	4,09
	PLA_S	0,0975	222,7	0,952	47,80	30,45	12,3
	PLA_D	0,0897	271,7	0,997	55,04	37,24	12,6

Nastavak tabele 10.

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	k_2 (g/ μ g h)	h (g/ μ g h)	R^2	q_e (teorijsko) (μ g/g)	q_e (eksperimentalno) (μ g/g)	SD
Fluoren	PEp_S	0,0050	208,8	0,998	204,5	209,2	3,32
	PEp_D	0,0041	211,0	0,997	227,3	221,8	3,87
	PE_PCPs_1_S	0,0040	145,6	0,996	190,8	195,0	2,95
	PE_PCPs_1_D	0,0037	209,6	0,995	239,2	231,7	5,30
	PE_PCPs_2_S	0,0020	103,4	0,997	227,3	199,3	19,8
	PE_PCPs_2_D	0,0024	163,4	0,993	258,4	231,4	19,1
	PEg_S	0,0145	118,2	0,997	132,6	119,3	9,42
	PEg_D	0,0341	83,82	0,978	117,6	113,9	2,65
	PET_S	0,0110	163,7	0,974	122,1	104,2	12,6
	PET_D	0,0149	214,1	0,982	119,8	103,2	11,7
	PP_S	0,0039	73,91	0,985	138,5	110,9	19,5
	PP_D	0,0017	39,68	0,979	152,2	149,3	2,06
	PLA_S	0,0209	24,83	0,993	34,47	30,14	3,06
	PLA_D	0,0140	24,17	0,915	41,51	48,57	4,99
Fluoranten	PEp_S	0,0006	14,94	0,999	157,2	165,5	5,85
	PEp_D	0,0002	8,006	0,973	215,1	205,1	7,04
	PE_PCPs_1_S	0,0004	35,71	0,998	293,3	291,7	1,10
	PE_PCPs_1_D	0,0008	81,10	0,997	315,5	316,5	0,74
	PE_PCPs_2_S	0,0005	17,99	1,000	194,6	198,1	2,51
	PE_PCPs_2_D	0,0012	57,54	0,992	216,0	217,6	1,14
	PEg_S	0,0129	17,97	0,998	95,88	91,64	3,00
	PEg_D	0,0127	13,03	0,927	81,23	88,24	4,95
	PET_S	0,0037	32,74	0,997	94,52	105,1	7,50
	PET_D	0,0030	30,62	0,991	101,5	109,0	5,28
	PP_S	0,0049	67,89	0,980	117,6	116,3	0,96
	PP_D	0,0047	75,82	0,993	126,9	137,3	7,35
	PLA_S	0,0326	43,94	0,916	11,72	11,86	0,10
	PLA_D	0,0351	44,66	0,933	35,69	36,72	0,70
Piren	PEp_S	0,0001	10,46	0,998	292,4	294,3	1,35
	PEp_D	0,0001	12,10	0,994	292,4	297,5	3,64
	PE_PCPs_1_S	0,0004	32,35	0,999	293,3	292,3	0,68
	PE_PCPs_1_D	0,0002	21,97	0,998	304,0	300,7	2,32
	PE_PCPs_2_S	0,0003	23,06	0,995	300,3	296,5	2,69
	PE_PCPs_2_D	0,0004	41,68	0,999	324,7	301,7	16,2
	PEg_S	0,0033	6,016	0,994	73,96	83,60	6,81
	PEg_D	0,0016	17,94	0,995	90,09	105,9	11,2
	PET_S	0,0002	3,732	0,999	147,5	139,1	5,91
	PET_D	0,0002	3,056	0,995	140,8	141,1	0,18
	PP_S	0,0259	653,6	0,985	158,7	141,7	12,0
	PP_D	0,0001	1,374	0,997	161,3	153,1	5,78
	PLA_S	0,0019	6,078	0,954	56,92	42,96	9,87
	PLA_D	0,0016	4,944	0,988	55,49	55,69	0,14

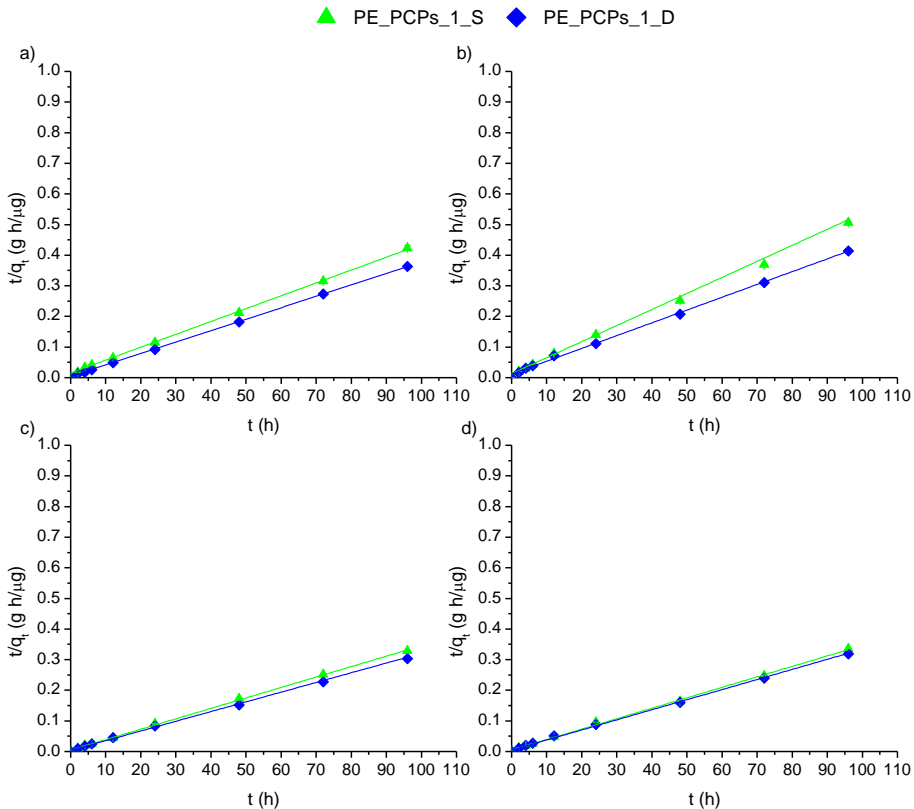


Slika 67. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju (a) naftalen, (b) fluoren, (c) fluoranten i (d) piren na praškastom standardu polietilena u sintetičkom (PEp_S) i realnom vodenom matriksu (PEp_D)

Visoke vrednosti koeficijenta determinacije, $R^2=0,877-1,000$, kinetičkog modela pseudo-drugog reda, kao i u slučaju hlorovanih fenola i derivata benzena, ukazuju na pogodnost ovog kinetičkog modela za opisivanje adsorpcije PAH na PEp. Dobro slaganje teorijskih vrednosti (157,2-292,4 μ g/g) adsorpcionog kapaciteta upoređene sa eksperimentalno dobijenim vrednostima adsorpcionog kapaciteta (1165,5-297,5 μ g/g) potvrđuju validnost primenjenog kinetičkog modela. Dobra korelacija dobijenih rezultata kinetike adsorpcije PAH na PEp za kinetički model pseudo-drugog reda ukazuje na mehanizam hemisorpcije. Takođe je, primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda, izračunata i početna brzina adsorpcije čije su vrednosti date u tabeli 10.

Poređenjem izračunate brzine adsorpcije za ispitivane PAH na PEp sa konstantom brzine drugog reda uočava se da je adsorpcija ovih

jedinjenja značajno brža na početku adsorpcionog procesa. Takođe, Wang i Wang (2018a, b) i Wang i sar. (2018c) ukazali su na značajno više vrednosti početne brzine reakcije u odnosu na konstantu brzine drugog-reda modelovanjem eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda. Kinetički model pseudo-drugog reda primenjen je i u slučaju adsorpcije naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na polietilenu izolovanom iz dva kozmetička sredstva.

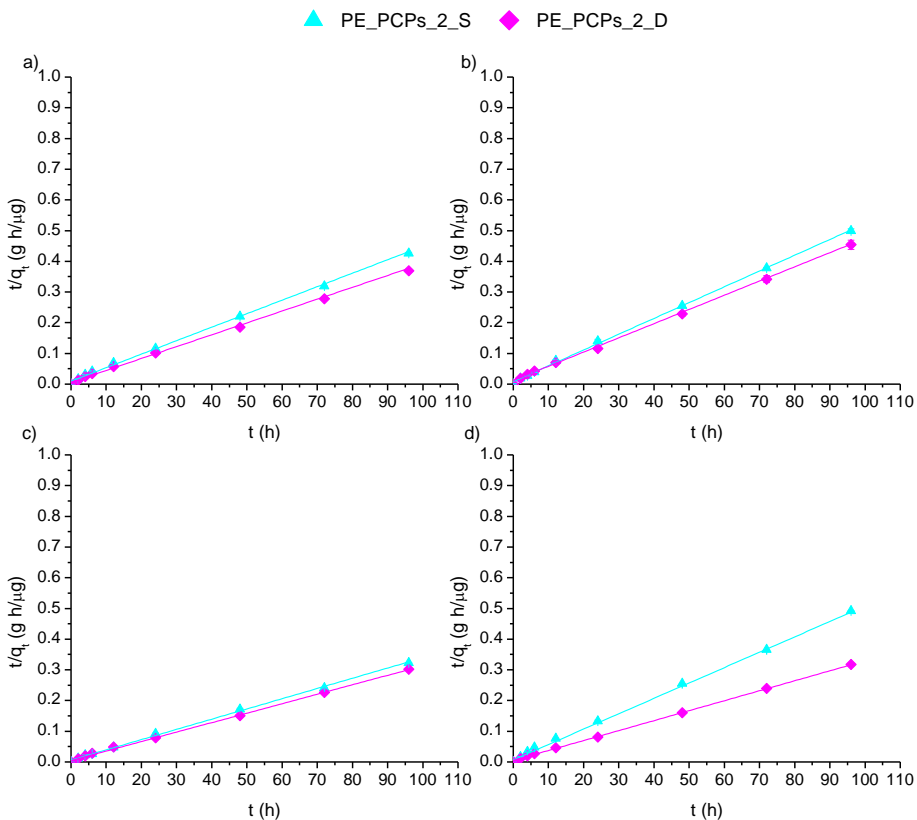


Slika 68. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju (a) naftalen, (b) fluoren, (c) fluoranten i (d) piren PE_PCPs_1 u sintetičkom (PE_PCPs_1_S) i realnom vodenom matriksu (PE_PCPs_1_D)

Rezultati primene ovog kinetičkog modela za adsorpciju naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 prikazani su na slikama 68 i 69 i u tabeli 10. Primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda dobijene su visoke vrednosti koeficijenata determinacije, $R^2=0,947-1,000$, što ukazuje na to da ovaj model dobro opisuje kinetiku adsorpcije ispitivanih PAH na polietilenu izolovanom iz dve vrste kozmetičkih

sredstava, odnosno da je za njihovu adsorpciju zaslužan mehanizam hemisorpcije.

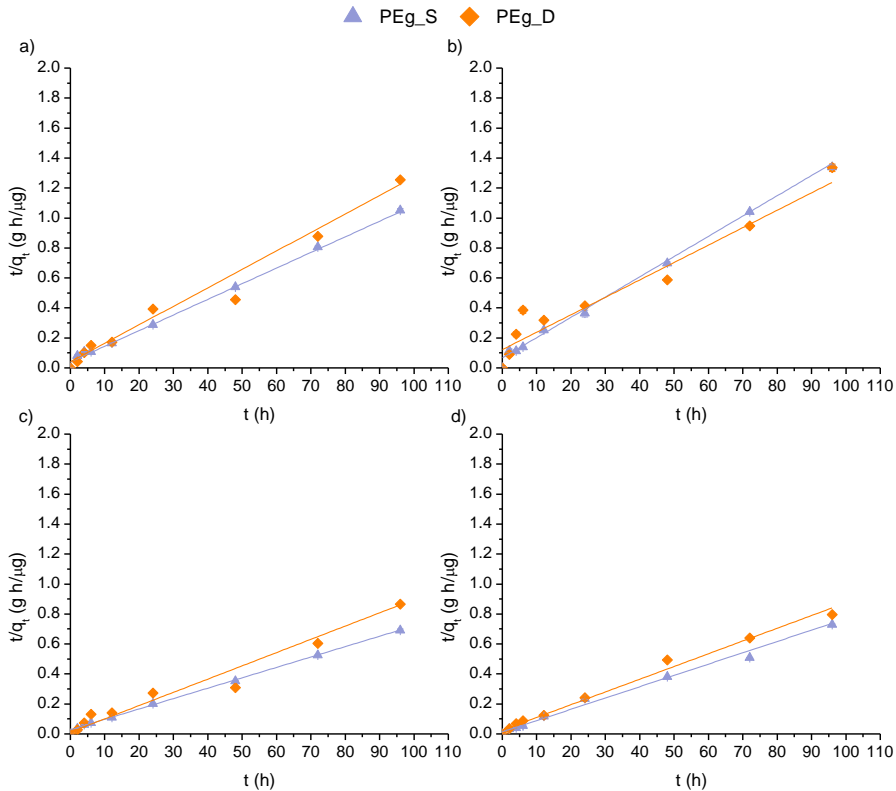
Primenljivost primenjenog modela pseudo-drugog reda potvrđuje dobro slaganje eksperimentalno dobijenih adsorpcionih kapaciteta sa teorijskim. Izračunate početne brzine adsorpcije za ispitivane PAH na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2, kao i u slučaju njihove adsorpcije na PEp, bile su značajno veće od dobijenih konstanti brzina drugog reda. Time se potvrđuje da je adsorpcija naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 tekla znatno brže u početku adsorpcionog procesa.



Slika 69. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju (a) naftalen, (b) fluoren, (c) fluoranten i (d) piren na PE_PCPs_2 u sintetičkom (PE_PCPs_2_S) i realnom vodenom matriksu (PE_PCPs_2_D)

Kinetika adsorpcije PAH na granulovanom standardu polietilena modelovana je primenom modela pseudo-drugog reda, a dobijeni rezultati prikazani su na slici 70 i u tabeli 10. Primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda dobijeni su koeficijenti determinacije u opsegu od 0,916-

1,000. Na osnovu visokih vrednosti koeficijenta determinacije dobijenih za adsorpciju ispitivanih PAH uočavamo da ovaj kinetički model najbolje opisuje adsorpciju hlorovanih fenola na PEG, odnosno da dolazi do hemisorpcije što je potvrđeno odličnim slaganjem eksperimentalnih i teorijskih vrednosti adsorpcionih kapaciteta (tabela 10).

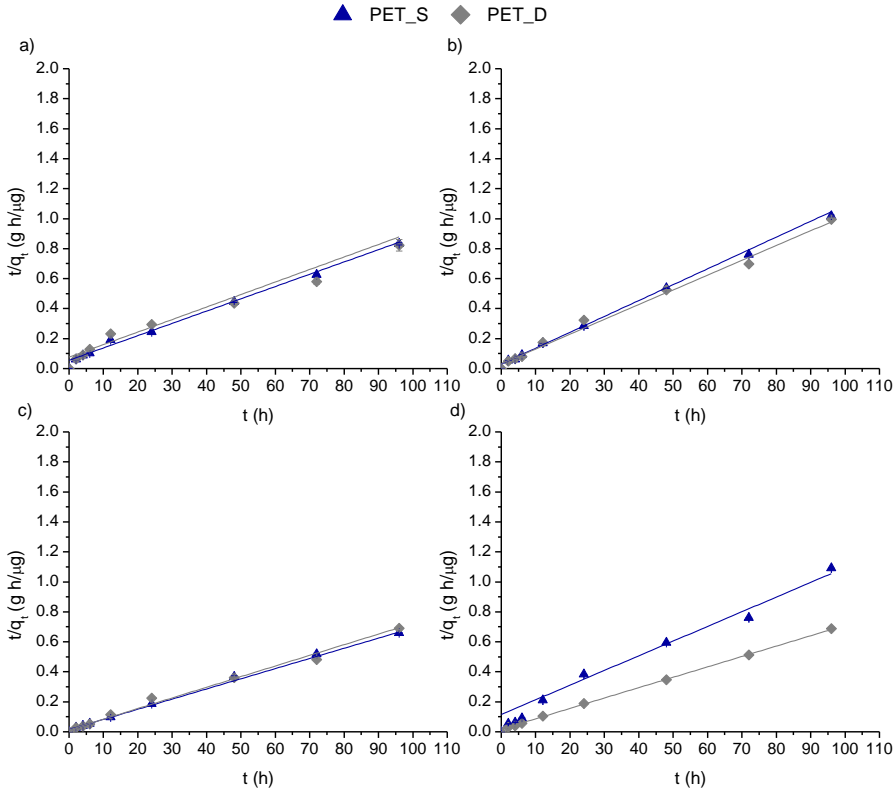


Slika 70. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju (a) naftalen, (b) fluoren, (c) fluoranten i (d) piren na granulovanom standardu polietilena u sintetičkom (PEg_S) i realnom vodenom matriksu (PEg_D)

Na osnovu značajno nižih vrednosti konstanti brzine drugog reda u odnosu na izračunate vrednosti početnih brzina adsorpcije naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na granulovanom standardu polietilena može se zaključiti da je brzina adsorpcije tekla značajno brže na početku adsorpcionog procesa.

Kinetički model pseudo-drugog reda pokazao je dobru korelaciju kada je u pitanju adsorpcija naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PET i PP, rezultati su prikazani na slikama 71 i 72 i u tabeli 10. Koeficijenti

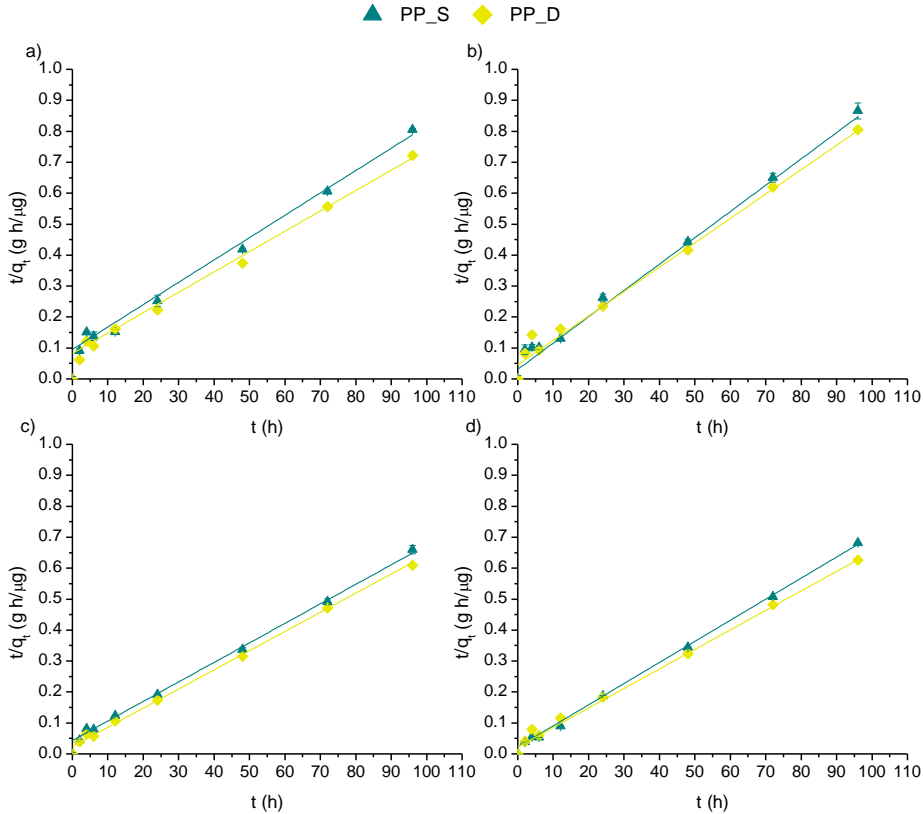
determinacije adsorpcije isitivanih PAH na PET i PP kretali su se u opsegu 0,915-1,000 i 0,933-0,999, respektivno.



Slika 71. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju (a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena na standardu polietilen terentalata u sintetičkom (PET_S) i realnom vodenom matriksu (PET_D)

Ovako visoke vrednosti koeficijentata determinacije ukazuju na to da je za adsorpciju naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PET i PP odgovoran mehanizam hemisorpcije. U tabeli 10 se takođe može uočiti dobro slaganje eksperimentalnih (76,3-141,1 $\mu\text{g/g}$) i teorijskih (95,2-144,5 $\mu\text{g/g}$) vrednosti dobijenih adsorpcionih kapaciteta ispitivanih PAH na PET i PP. Dobijeno dobro slaganje eksperimentalnih i teorijskih adsorpcionih kapaciteta ukazuju na mogućnost primene primenjenog kinetičkog modela pseudo-drugog reda za tumačenje dobijenih rezultata adsorpcije PAH na PET i PP. Pored eksperimentalnih i teorijskih vrednosti adsorpcionih kapaciteta u tabeli 10 date su izračunate vrednosti početne brzine adsorpcije naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PET i PP kao i dobijene konstante brzine drugog reda primenom modela pseudo-drugog

reda. Poređenjem dobijenih vrednosti ovih konstanti ukazuje na znatno brže odvijanje adsorpcije na početku procesa.

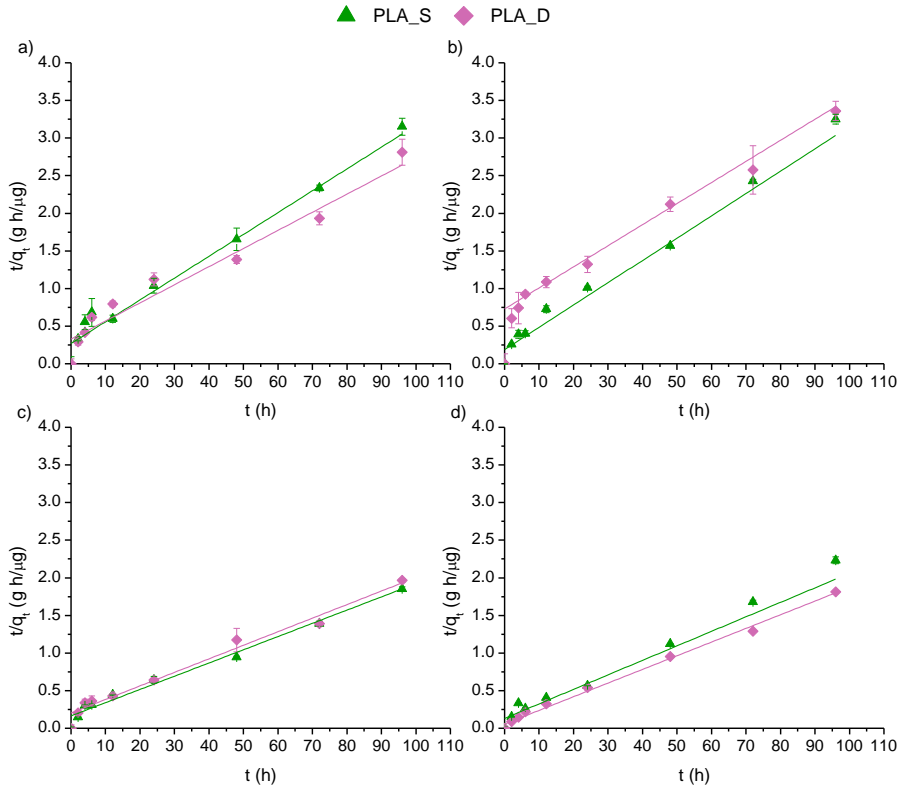


Slika 72. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju (a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena na standardu polipropilena u sintetičkom (PP_S) i realnom vodenom matriksu (PP_D)

Kinetika adsorpcije naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na polilaktonskoj kiselini vršena je primenom kinetičkih modela pseudo-drugog reda, a dobijeni rezultati prikazani su na slici 73 i u tabeli 10. Dobijene visoke vrednosti koeficijenta determinacije dobijenih za kinetički model pseudo-drugog reda (u opsegu od 0,945 do 1,000), ukazuju da je mehanizam hemisorpcije odgovoran za adsorpciju naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PLA u oba ispitivana vodena matriksa.

Kako bi se potvrdila validnost primenjenog modela pseudo-drugog reda upoređene su eksperimentalno dobijene vrednosti adsorpcionog kapaciteta (11,86-55,69 $\mu\text{g/g}$) sa teorijskim (11,72-55,49 $\mu\text{g/g}$) pri čemu je dobijeno jako dobro slaganje. Poređenjem dobijenih vrednosti početne brzine sorpcije sa konstantom brzine drugog reda dobijenih kinetičkim

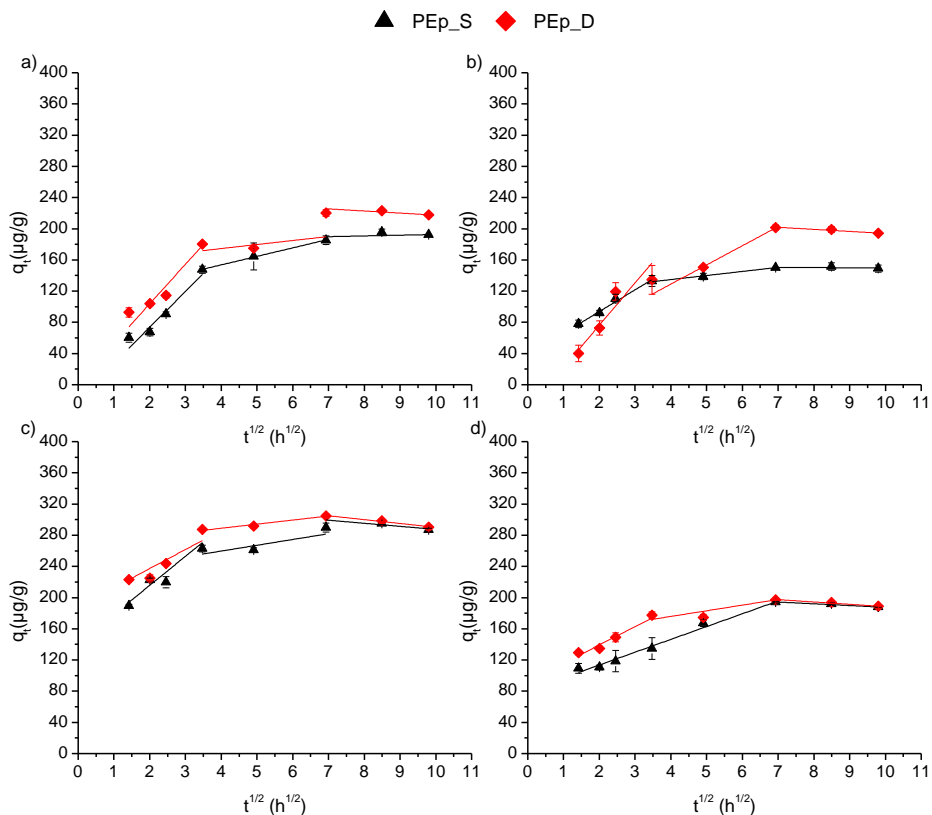
modelom pseudo-drugog reda za sorpciju naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PLA, prikazanih u tabeli 10, ukazuje na značajno brže odvijanje adsorpcije na početku sorpcionog procesa.



Slika 73. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju (a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena na polilaktonskoj kiselini u sintetičkom (PLA_S) i realnom vodenom matriksu (PLA_D)

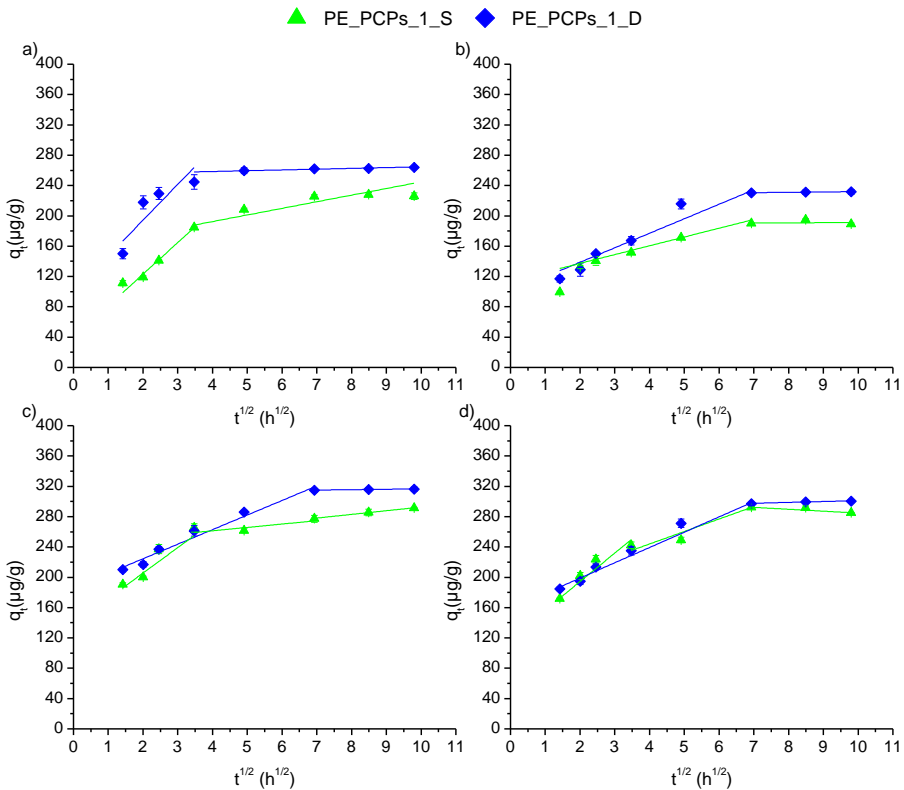
Na osnovu dobijenih rezultata za kinetični model pseudo-drugog reda može se pretpostaviti da je za adsorpciju ispitivanih PAH na odabrane vrste mikroplastike odgovoran mehanizam hemisorpcije što je u skladu sa rezultatima *Guo i sar.* (2018). Na mehanizam hemisorpcije takođe su ukazali (*Wang i Wang, 2018b*) koji su vršili ispitivanje adsorpcije pirena na tri različita tipa mikroplastike (PE, PS i PVC). Na dobro slaganje kinetičkog modela pseudo-drugog reda poređenjem eksperimentalno dobijenih vrednosti adsorpcionog kapaciteta sa teorijskim za adsorpciju policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastici ukazali su *Wang i Wang* (2018a) koji su vršili ispitivanje adsorpcionog afiniteta fenantrena na PE, PS i PVC.

Rezultati primene Weber-Morris-ovog modela na rezultate adsorpcije naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PE_p, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 prikazani su na slikama 74-76 i u tabeli P-2-3. Rezultati su prikazani kao zavisnost adsorpcionog kapaciteta od $t^{1/2}$ pri čemu se može uočiti da korelacione prave ne prolaze kroz koordinatni početak, što ukazuje na to da je za adsorpciju PAH na PE_p, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 unutarčestična difuzija ograničavajući faktor. Na osnovu rezultata prikazanih na slikama 74-76 i u tabeli P-2-3 adsorpcija PAH na PE_p je tekla u više faza. Tako se adsorpcija naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PE_p u sintetičkom vodenom matriksu odvijala pretežno u tri faze, osim u slučaju pirena gde je bila prisutna dvostepena adsorpcija. Rezultati prikazani na slici 74 ukazuju na trostepenu adsorpciju ispitivanih PAH na PE_p u dunavskoj vodi.



Slika 74. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju(a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena na praškastom standardu polietilenu u sintetičkom (PE_p_S) i realnom vodenom matriksu (PE_p_D)

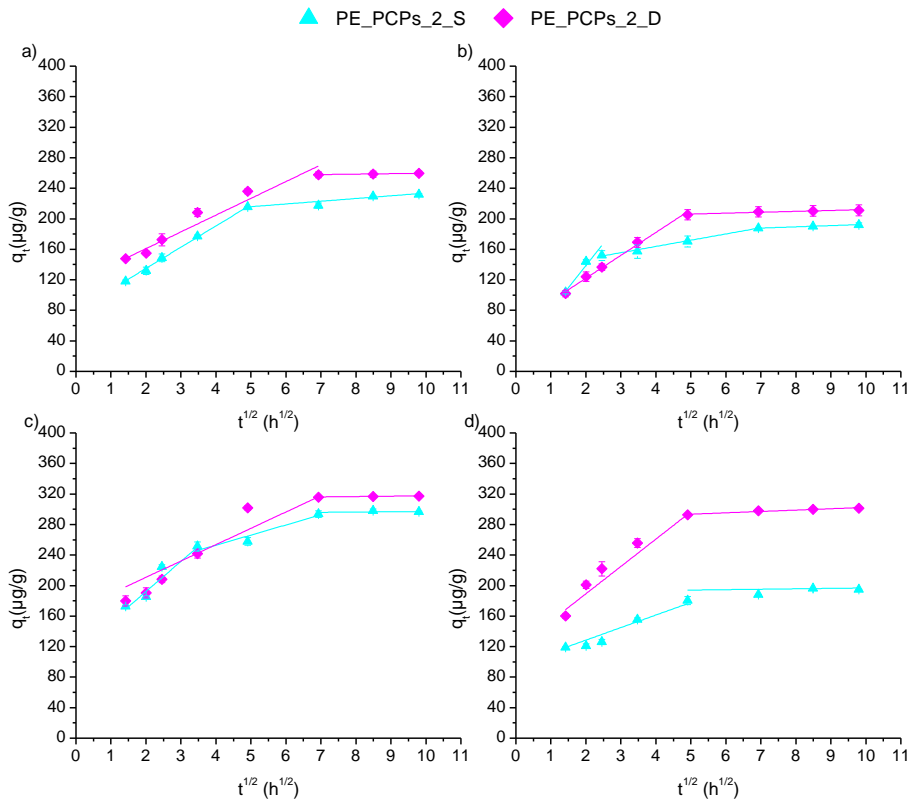
Sa druge strane, kada je reč o adsorpciji PAH na PE_PCPs_1 (slika 75) dve faze adsorpcije su prisutne za oba ispitivana vodena matriksa, pri čemu vodeni matriks nema značajan uticaj na kinetiku adsorpcije fluorena, fluorantena i pirena na PE_PCPs_1. Dodatno, uticaj vodenog matriksa se može uočiti za adsorpciju naftalena na PE_PCPs_1. Izraženiji uticaj vodenog matriksa na adsorpciju naftalena na PE_PCPs_1 u odnosu na ostale ispitivane PAH može biti posledica velike rastvorljivosti naftalena u vodi pri čemu dolazi do različitog ponašanja u zavisnosti od hemijskog sastava vode.



Slika 75. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju(a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena na PE_PCPs_1 u sintetičkom (PE_PCPs_1_S) i realnom vodenom matriksu (PE_PCPs_1_D)

Na uticaj vodenog matriksa na adsorpciono ponašanje organskih polutanata na različitim vrstama mikroplastike ukazali su trostepena adsorpcija, odnosno transport jedinjenja kroz vodeni matriks do mikroplastike, njegova postepena adsorpcija na čestice mikroplastike i uspostavljanju adsorpcione ravnoteže, se uočava samo za adsorpciju pirena

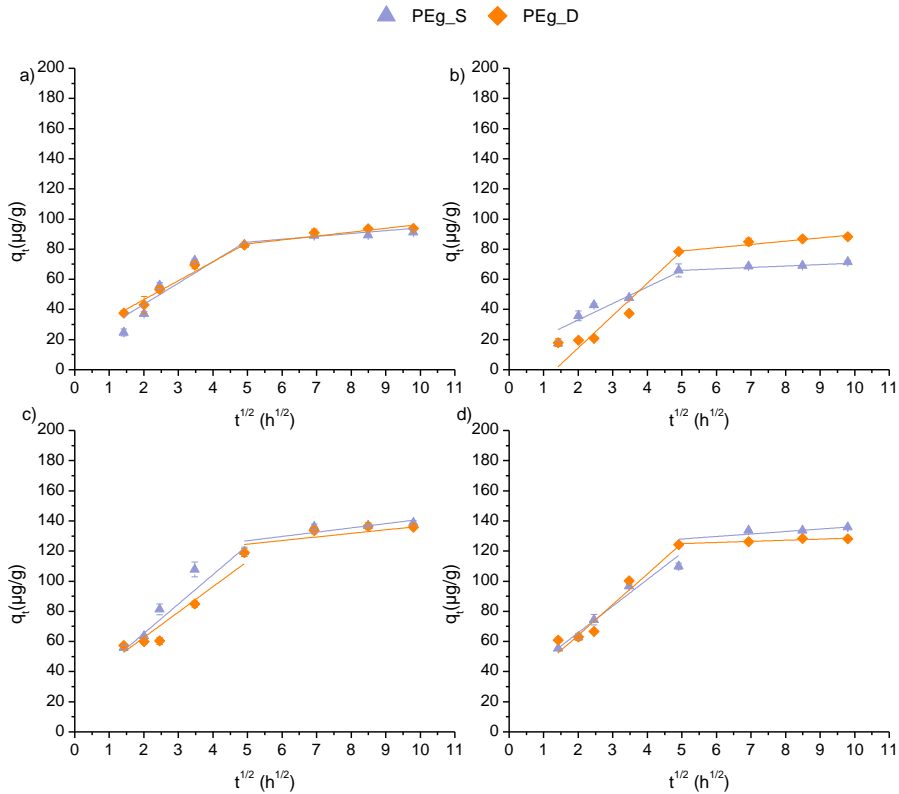
na PE_PCPs_1 u sintetičkom vodenom matriksu. Rezultati kinetike adsorpcije naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PE_PCPs_2 u sintetičkom i realnom vodenom matriksu primenom Weber-Morrisovog modela prikazani su na slici 76. Rezultati prikazani na slici 76 ukazuju na dvostepenu adsorpciju PAH na PE_PCPs_2 u oba ispitivana vodena matriksa, osim u slučaju adsorpcije fluorena na PE_PCPs_2 u sintetičkom vodenom matriksu gde se uočavaju tri faze adsorpcije. Najizraženiji uticaj promene sastava vodenog matriksa se uočavaju kod adsorpcije pirena na PE_PCPs_2. Adsorbovana količina pirena na PE_PCPs_2 značajno je viša u dunavskoj vodi u odnosu na sintetički vodeni matriks u prvoj fazi procesa nakon čega dolazi do uspostavljanja ravnoteže između koncentracije pirena u vodenoj fazi i mikroplastike.



Slika 76. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju(a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena na PE_PCPs_2 u sintetičkom (PE_PCPs_2_S) i realnom vodenom matriksu (PE_PCPs_2_D)

Weber-Morris-ov kinetički model primenjen je i za detaljniju analizu kinetike adsorpcije PAH na odabranim granulovanim vrstama

mikroplastike, PEG, PET i PP, a rezultati su prikazani na slikama 77-79 i u tabeli P-2-3. Na osnovu dobijenih rezultata (slika 77) modelovanja podataka kinetičkih adsorpcionih eksperimenata primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PEG uočava se da dobijene prave ne prolaze kroz koordinatni početak kao i odvijanje dvostepene adsorpcije u oba ispitivana vodena matriksa.

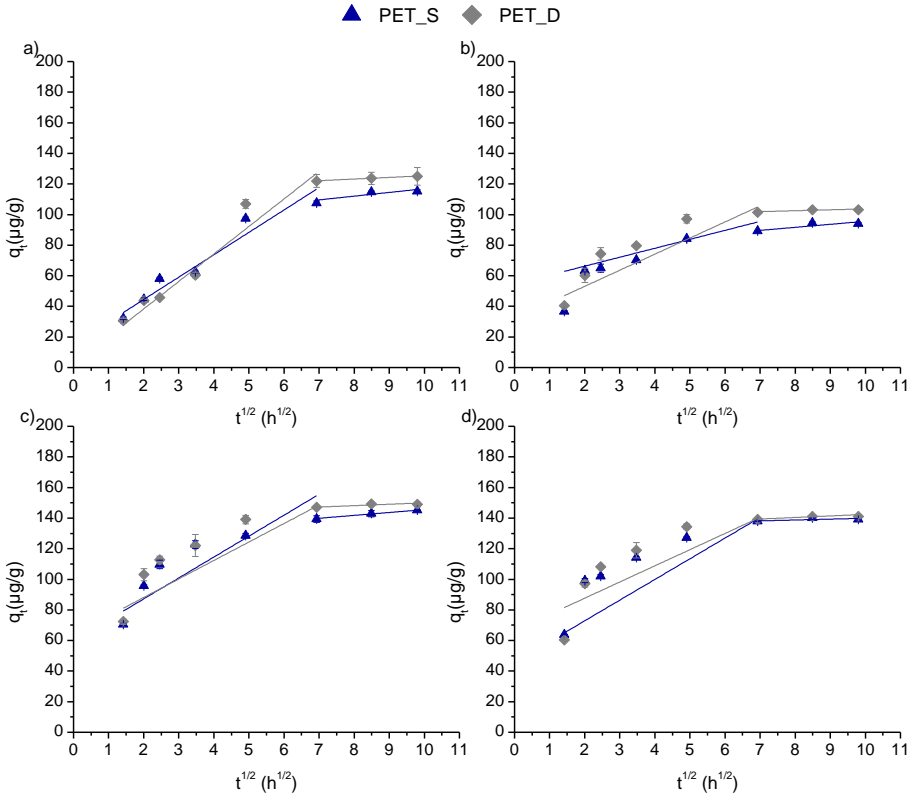


Slika 77. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju (a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena na granulovanom standardu polietilena u sintetičkom (PEG_S) i realnom vodenom matriksu (PEG_D)

Poređenjem dobijenih rezultata Weber-Morrisovog modela za kinetiku adsorpcije PAH na PEp, PE_PCPs_1, PE_PCPs_2 i PEG uočava se značajna razlika u fazama adsorpcije ispitivanih PAH na polietilenu u zavisnosti od granulacije i porekla. Tako se adsorpcija PAH odvija pretežno u dve faze kada su u pitanju PE_PCPs_1, PE_PCPs_2 i PEG u oba ispitivana vodena matriksa za razliku od PEp na kojoj se adsorbuju PAH odvija pretežno kroz tri stepena. Razlika u kinetici adsorpcije ispitivanih

PAH na PEp i PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 može poticati od promena strukture tokom industrijske proizvodnje preparata (Napper i sar., 2015).

Pored granulovanog standarda polietilena kinetika adsorpcije naftalena, fluorena, fluorantena i pirena ispitivana je i za granulovane standarde PET i PP, a rezultati su prikazani na slikama 78 i 79 i u tabeli P-2-3.

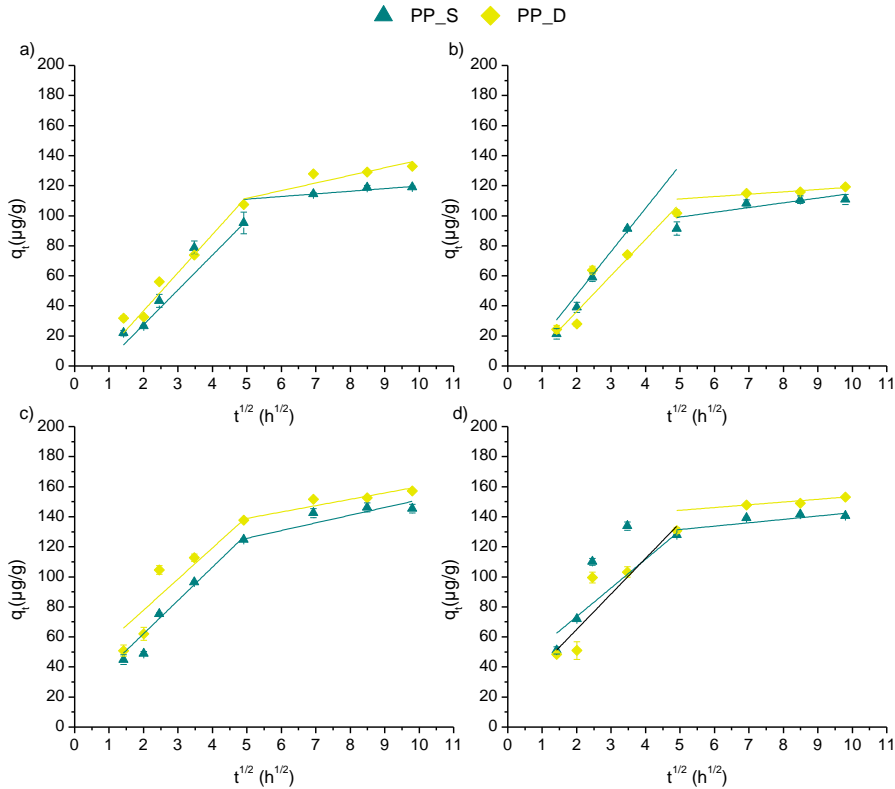


Slika 78. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju(a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena na standardu polietilen tereftalata u sintetičkom (PET_S) i realnom vodenom matriksu (PET_D)

Rezultati prikazani na slikama 78 i 79 i u tabeli P-2-3. ukazuju na višestepenu adsorpciju, odnosno prisustvo dve faze adsorpcije naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PET i PP u oba ispitivana vodena matriksa. Pod prvom fazom podrazumeva se brza adsorpcija ispitivanih PAH u vidu eksterne difuzije, dok u drugoj, sporijoj fazi, dolazi do uspostavljanja ravnotežnog stanja.

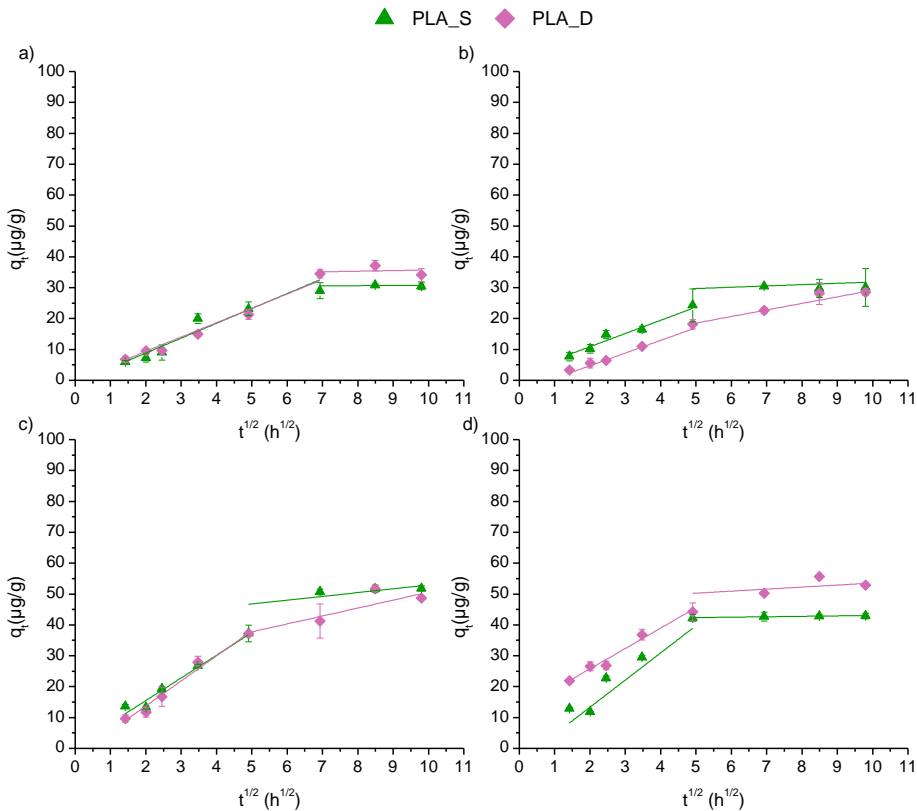
Dve faze adsorpcije PAH uočavaju se i u slučaju PLA koja je odabrana kao predstavnik biopolimera (slika 79). Dvostepena adsorpcija

PAH na PLA ogleda se u transportu PAH najpre do površine PLA, a zatim i do uspostavljanja adsorpcione ravnoteže. Rezultati prikazani na slici 80 ukazuju na znatno duže odvijanje brže faze adsorpcije u slučaju adsorpcije PAH na PLA u oba ispitivana vodena matriksa.



Slika 79. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju(a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena na standardu polipropilenu u sintetičkom (PP_S) i realnom vodenom matriksu (PP_D)

Na ovakvo ponašanje mogu uticati fizičko-hemijske osobine naftalena. Naime, kako naftalen ima najveću rastvorljivost u vodi, njegova težnja ka čvrstoj fazi, u ovom slučaju PLA, je niža od drugih ispitivanih jedinjenja. Kako je ispitivanje adsorpcije PAH vršeno u smeši odabranih jedinjenja, usled kompeticije sa jedinjenjima koja imaju nižu rastvorljivost u vodi pretpostavlja se da je to razlog dužeg trajanja eksterne difuzije naftalena do čestice PLA. Takođe, rezultati prikazani na slikama 74-80 i u tabeli P-2-3 ukazuju na značajno niži nagib korelacionih pravi prve faze dobijenih za adsorpciju PAH na PLA u odnosu na ostale ispitivane vrste mikroplastike za oba ispitivana vodena matriksa.



Slika 80. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju (a) naftalena, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena na polilaktonskoj kiselinu u sintetičkom (PLA_S) i realnom vodenom matriksu (PLA_D)

Sumarno, dvostepena adsorpcija policikličnih aromatičnih ugljovodonika utvrđena je za sve odabrane tipove mikroplastike (slike 74-80 i tabela P-2-3) osim u slučaju praškastog polietilena gde dolazi do adsorpcije ispitivanih jedinjenja u tri koraka (slika 74). Adsorpcija PAH na mikroplastici takođe teče u tri koraka u slučaju PE_PCPs_2 u sintetičkom vodenom matriksu dok se u slučaju realnog odvija u dve faze. Tako se, u slučaju trostepene adsorpcije PAH, kao i u slučaju odabranih derivata benzena pri prvnoj, tzv. brznoj fazi odvija transport ispitivanih jedinjenja na površinu čestica mikroplastike, zatim do difuzije jedinjenja kroz makro i mezopore mikroplastike i u trećoj i najsporijoj fazi do uspostavljanja ravnoteže (Cheung i sar., 2006; Özcan i sar., 2006; Ali i sar., 2017).

Na osnovu prikazanih rezultata modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Weber-Morris-ovog kinetičkog modela može se zaključiti da su prve dve faze adsorpcije odabranih organskih polutanata, u

vidu eksterne difuzije i usporene adsorpcije, uslovljene unutarčestičnom difuzijom čime dolazi do oganičavanja brzine adsorpcije polutanta na mikroplastiku. Međutim, vreme potrebno za odvijanje unutarčestične difuzije zavisi od mnogih faktora (veličine čestica sorbenta, temperature, koncentracije rastvora, itd.) koji su teško kontrolisani u realnim uslovima. Tako se sugerise da se pored Weber-Morris-ovog kinetičkog modela odnosno unutarčestične difuzije uzme u obzir i dobro slaganje sa modelom pseudo-drugog reda, koje ukazuje na prisusvo površinskih interakcija u vidu hemisorpcije (Wu i sar., 2016; Wang i Wang, 2018a).

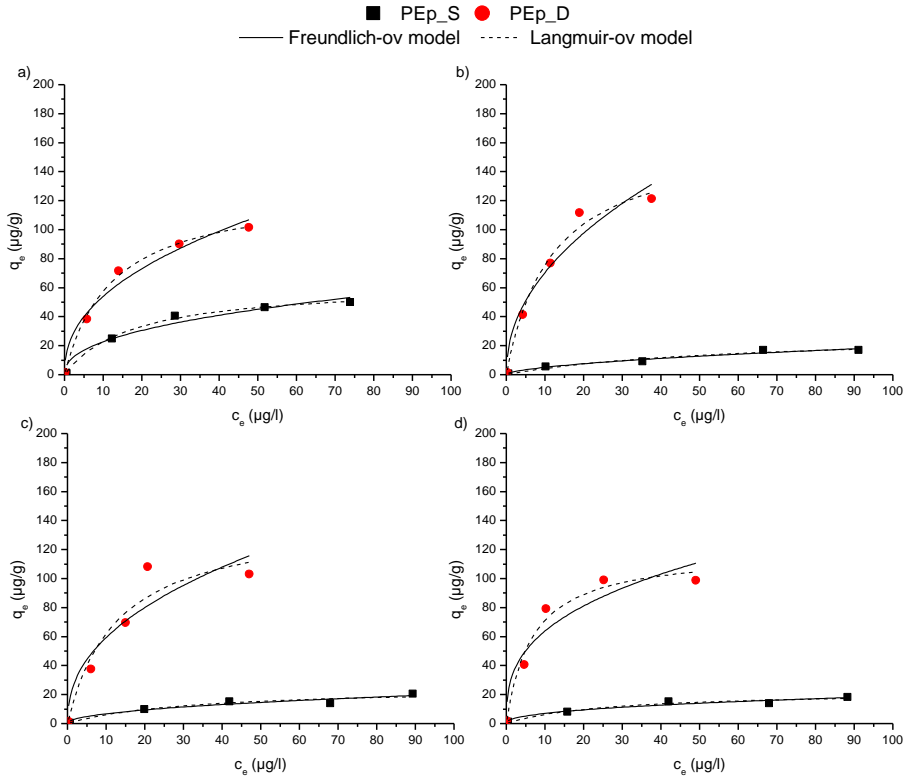
4.4 Mahanizam adsorpcije hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastici

Kako bi se detaljnije ispitao mehanizam adsorpcije odabranih organskih polutanata na mikroplastici korišćeno je pet modela adsorpcionih izoterma: Freundlich-ov, Langmuir-ov, Redlich-Peterson-ov, Dubinine-Raduskevich-ev i Temkin-ov. Adsorpcioni eksperimenti vršeni su šaržno u duplikatu pri ravnotežnom vremenu od 48h, kako je opisano u poglavlju 3.4.2., a dobijeni rezultati prikazani su na slikama 80-98. Parametri ispitivanih adsorpcionih modela prikazani su u tabelama 11-13. Dobijeni rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka za adsorpciju hlorovanih fenola na PEp, PE_PCPs_1, PE_PCPs_2, PEg, PET, PP i PLA objavljeni su u radovima Lončarski i sar. (2019) i Tubić i sar. (2019).

4.4.1 Mehanizam adsorpcije hlorovanih fenola na mikroplastici

Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka adsorpcije hlorovanih fenola na praškastom standardu polietilena prikazani su na slici 81 i u tabeli 11. Dobijeni rezultati primenjenog Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela ukazuju na dobru korelaciju obe primenjene adsorpcione izoterme u slučaju adsorpcije svih hlorovanih fenola na PEp što je u skladu sa rezultatima Wang i Wang (2018a) koji su vršili ispitivanje adsorpcionog afiniteta jedinjenja slične $\log K_{ow}$ vrednosti ka polietilenu. Detaljnijim sagledanjem rezultata uočavaju se visoke vrednosti koeficijenata determinacije za Langmuir-ov ($R^2=0,887-0,996$) i Freundlich-ov ($R^2=0,819-0,958$) adsorpcioni model. Pri tome je najveći koeficijent determinacije dobijen za 4-CP, dok su najniže vrednosti

dobijene za 2,4,6-TCP za Freundlich-ov model i PCP za Langmuir-ov model. Generalno se adsorpcija hlorovanih fenola na PE_p može bolje opisati Langmuir-ovim adsorpcionim modelom u oba ispitivana matriksa (Tabela 11).



Slika 81. Grafički prikaz adsorpcionih izoterma (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na praškastom standardu polietilena u sintetičkom (PE_{p_S}) i realnom (PE_{p_D}) vodenom matriksu

Postojanje dobre korelacije Langmuir-ovog adsorpcionog modela ukazuje na formiranje monosloja prilikom adsorpcije adsorbata na površinu adsorbensa. Sa druge strane ovaj model ne isključuje hemisorpciju kao mogući mehanizam vezivanja (Abdullah i sar., 2009). Na osnovu modelovanja rezultata adsorpcionih eksperimenata Langmuir-ovim modelom, može se uporediti afinitet jedinjenja ka određenom sorbentu (Azizian, 2004; Guo i sar., 2018a; Wu i sar., 2019). Vrednost kapaciteta adsorpcije 4-CP na PE_p u dunavskoj vodi (170,7 µg/g) značajno je viša, u odnosu na vrednost ovog parametra koja se dobije za sintetički vodeni matriks (62,8 µg/g). Takođe, Langmuir-ov model je pokazao da se 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na PE_p u dunavskoj vodi dobijena je znatno viša

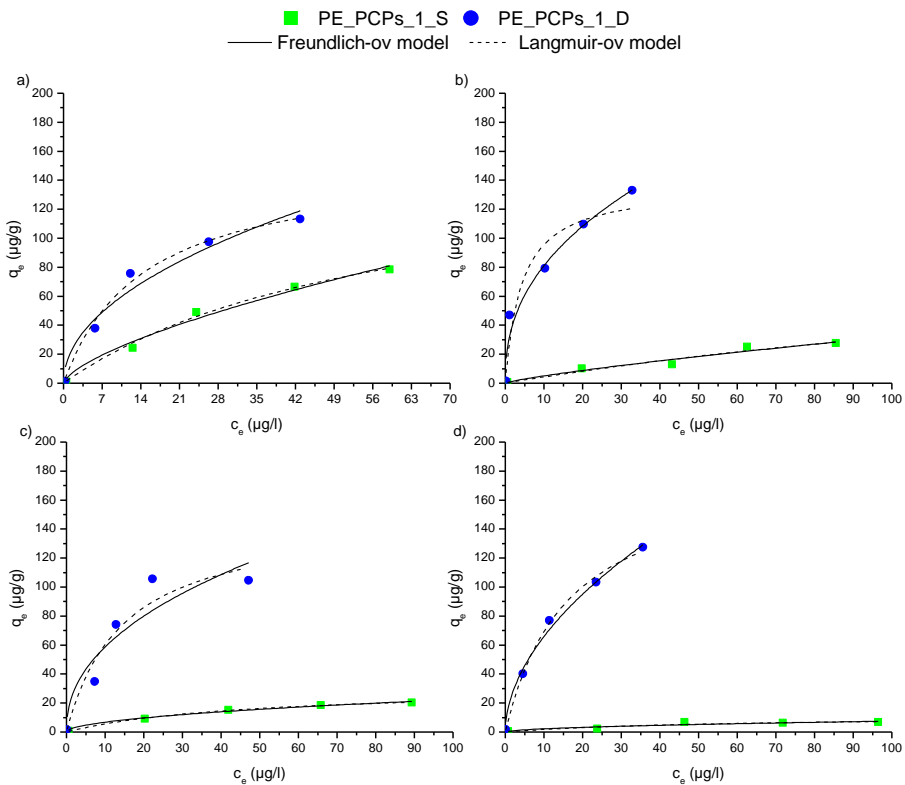
vrednost maksimalnog adsorpcionog kapaciteta, 218,1 $\mu\text{g/g}$, 138,1 $\mu\text{g/g}$ i 119,1 $\mu\text{g/g}$, respektivno u odnosu na vrednosti ovog parametra dobijene za process adsorpcije u sintetičkom vodenom matriksu (28,49 $\mu\text{g/g}$, 26,33 $\mu\text{g/g}$ i 37,98 $\mu\text{g/g}$). Iz dobijenih q_{max} vrednosti se može zaključiti da najveći afinitet za adsorpciju na PEp ima 2,4-DCP u dunavskoj vodi, dok se u sintetičkom matriksu PEp ispoljava najveći afinitet za adsorpciju 4-CP. Ovo potvrđuje zaključke dobijene na osnovu rezultata kinetičkih eksperimenata (Poglavlje 4.3.1), da na adsorpciono ponašanje hlorovanih fenola na PEp utiču, kako struktura jedinjenja, tako i osobine vodenog matriksa.

Vrednosti Freundlich-ovog eksponenta ($n_F=0,31-0,97$) za sva četiri jedinjenja iz grupe hlorovanih fenola manje su od 1, što ukazuje na to da adsorpcioni afinitet ka mikroplastici opada sa popunjavanjem raspoloživih aktivnih mesta na površini materijala (*Foo i Hameed, 2010*). Ovakve vrednosti ukazuju na to da slobodna energija adsorpcije opada sa porastom inicijalne koncentracije ovih jedinjenja i da je dominantan mehanizam hemisorpcije (*Dada i sar., 2012; Liu i sar., 2019*). Ovo je u skladu sa podacima dobijenim u kinetičkim eksperimentima, kao što je opisano u poglavlju 4.3.1.

Rezultati adsorpcije hlorovanih fenola na praškastom standardu polietilena, modelovani su sa još tri adsorpciona modela, Redlich-Peterson-ov, Dubinine-Raduskevich-ev i Temkin-ov, koji se često primenjuju za detaljnije opisivanje mehanizma adsorpcije (*Wang i Wang, 2018a*). Podaci modelovanja predstavljani su u tabeli 11. Visoki koeficijenti determinacije dobijeni su primenom sva tri modela za adsorpciju ispitivanih hlorovanih fenola na PEp u oba vodena matriksa ($R^2=0,733-0,999$). Najniži koeficijenti determinacije dobijeni su modelovanjem eksperimentalnih podataka Temkin-ovim adsorpcionim modelom te se može pretpostaviti da se adsorpcija hlorovanih fenola na PEp ne može sa sigurnošću tumačiti ovim modelom. S obzirom na to da je Redlich-Peterson-ov model tzv. hibridni model koji u sebi sadrži komponente oba, Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela, bilo je za očekivati dobijanje visokih vrednosti korelacionih koeficijenata (*Foo i Hameed, 2010*). Mehanizam adsorpcije ispitivanih hlorovanih fenola na mikroplastici detaljnije nam može dati Dubinine-Raduskevich-ev model. Dobijene vrednosti koeficijenta E_a ovog modela ukazuju na potencijalni mehanizam vezivanja polutanta na ispitivani materijal. Tako, ukoliko je E_a vrednost između 1-8 kJ/mol u pitanju je fizisorpcija, 8-16 kJ/mol jonska izmena, a ako su vrednosti veće od 20 kJ/mol u pitanju je hemisorpcija (*Inglezakis i Zorpas, 2012; Yu i sar., 2013; Mahmoud, 2015; Kamau i Kamau, 2017; Wang i Wang, 2018a*). Kako su se dobijene vrednosti E_a za 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na

PEp u oba ispitivana vodena matriksa i PCP na PEp u dunavskoj vodi kretale u opsegu 8,33-16,1 kJ/mol može se pretpostaviti da je za adsorpciju ovih jedinjenja zadužen mehanizam jonske izmene (*Dada i sar., 2012*). Dodatno, pri ovoj pH vrednosti vode 2,4,6-TCP i PCP se nalazi u jonizovanom obliku. U skladu sa zapažanjima *Bello-Currás i sar. (2018)* može se pretpostaviti da kod ovih molekula do jonske izmene dolazi preko hidroksilne grupe u molekulima ovih derivata hlorovanih fenola.

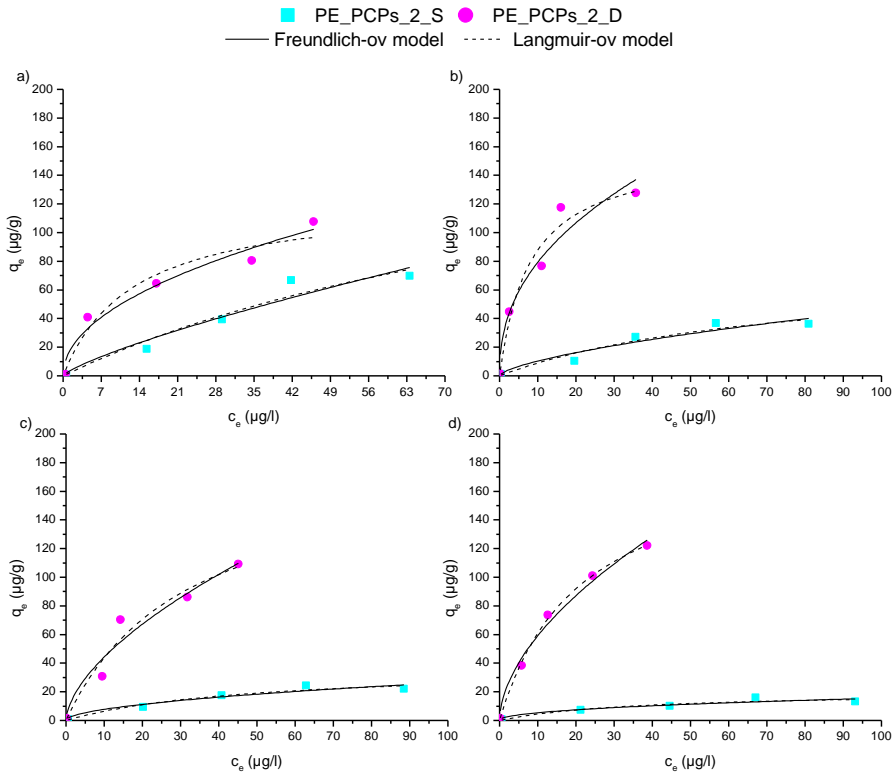
Rezultati modelovanja rezultata eksperimenata adsorpcije 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na polietilenu izolovanom iz kozmetičkih sredstava (PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2) prikazani su na slikama 82 i 83 i u tabeli 11.



Slika 82. Grafički prikaz adsorpcionih izoterma (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na PE_PCPs_1 u sintetičkom (PE_PCPs_1_S) i realnom (PE_PCPs_1_D) vodenom matriksu

Dobijeni rezultati modelovanja i ukazuju na dobru korelaciju Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela, pri čemu su koeficijenti determinacije bili u opsegu od $R^2=0,808-0,990$ i $R^2=0,842-0,998$,

respektivno. Rezultati modelovanja ukazuju na bolju korelaciju podataka adsorpcionih eksperimenata sa Langmuir-ovim modelom, što je u skladu sa rezultatima dobijenim za PEp (slika 81). Dobro slaganje sa Langmuir-ov adsorpcioni model ukazuje na to da je adsorpcija hlorovanih fenola na PE izolovanom iz kozmetičkih sredstava kao i na PEp, kontrolisana brojem slobodnih dostupnih aktivnih mesta na površini sorbenta. Dodatno, dobra korelacija sa Langmuir-ovim modelom ukazuje na formiranje monosloja prilikom adsorpcije hlorovanih fenola na ispitivanim praškastim vrstama mikroplastike (Wang i sar., 2018; Xu i sar., 2018).



Slika 83. Grafički prikaz adsorpcionih izoterma (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na PE_PCPs_2 u sintetičkom (PE_PCPs_2_S) i realnom (PE_PCPs_2_D) vodenom matriksu

Generalno se modelovanjem podataka primenom Langmuir-ovog modela dobijaju značajno veće vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta ($q_{max}=138,8-191,7 \mu\text{g/g}$) za adsorpciju hlorovanih fenola na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u dunavskoj vodi, u odnosu na vrednosti ovog parametra za process adsorpcije istih jedinjenja u sintetičkom matriksu ($q_{max}=10,64-107,6 \mu\text{g/g}$). Može se pretpostaviti da do značajno viših

vrednosti adsorpcionog kapaciteta u realnom matriksu dolazi usled uticaja drugih konstituenata matriksa koji utiču pozitivno na adsorpciju 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na polietilenu izolovanom iz kozmetičkih sredstava (Fotopoulou i Karapanagioti, 2012; Wu i sar., 2016). Izuzetak je 4-CP, za koji model pokazuje slične q_{max} vrednosti za adsorpciju na PE_PCPs_1 u sintetičkom matriksu (157,8 $\mu\text{g/g}$) i u dunavskoj vodi (153,3 $\mu\text{g/g}$), dok je q_{max} vrednost za adsorpciju na PE_PCPs_2 u sintetičkom matriksu (205,6 $\mu\text{g/g}$) skoro duplo veća u odnosu na dunavsku vodu (124,7 $\mu\text{g/g}$). Ovakvi rezultati ukazuju na drugačiji mehanizam adsorpcije 4-CP, kao najlakše rastvorljivog i najmanje hidrofobnog jedinjenja iz ove grupe, u odnosu na ostala tri ispitivana hlorovana fenola. Dobijeni rezultati su u skladu sa istraživanjima Wu i sar. (2016) koji su vršili ispitivanje adsorpcionog ponašanja farmaceutika sličnih fizičko-hemijskih karakteristika (rastvorljivost, $\log K_{ow}$, pK_a) na PE sa promenom sastava vodenog matriksa (salinitet, pH vrednost, huminske kiseline). Wu i sar. (2016) su istakli značajan uticaj vodenog matriksa na adsorpciono ponašanje farmaceutika koji u svojoj strukturi sadrže funkcionalne grupe slične onima u strukturi hlorovanih fenola (hidroksilne i hloridne) u zavisnosti od fizičko-hemijskih karakteristika jedinjenja. Tako kod adsorpcije karbamazepina, 17α -etinilestradiola i 4-metilbenziliden kamfora na mikroplastici vodeni matriks je imao neznatan uticaj, dok je kod adsorpcije triklosana na mikroplastici došlo do povećanja adsorpcionog afiniteta. Rezultati Wu i sar. (2016) ukazuju na različit uticaj konstituenata vodenog matriksa na adsorpciono ponašanje organskih polutanata u zavisnosti od fizičko-hemijskih osobina jedinjenja što je u skladu sa dobijenim rezultatima adsorpcije hlorovanih fenola na PE.

Dobijene vrednosti Freundlich-ovog eksponenta ($n_F=0,42-0,80$) ukazuju na to da adsorpcioni afinitet ispitivanih hlorovanih fenola na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 opada sa stepenom popunjenosti raspoloživih aktivnih mesta na površini mikroplastike, kao i na to da je dominantan mehanizam hemisorpcije (Foo i Hameed, 2010).

Primenom Redlich-Peterson-ovog, Dubinine-Raduskevich-evog i Temkin-ovog adsorpcionog modela izvršeno je detaljnije ispitivanje mehanizma adsorpcije hlorovanih fenola na polietilenu izolovanom iz dva kozmetička sredstva (PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2) a dobijeni podaci dati su u tabeli 11 i na slikama 82 i 83.

Visoki koeficijenti determinacije dobijeni su primenom Redlich-Peterson-ovog, Dubinine-Raduskevich-evog modela za adsorpciju hlorovanih fenola na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u oba vodena matriksa. Koeficijenti determinacije primenjenih modela kretali su se u opsegu $R^2=0,763-0,999$. Sa druge strane, niže vrednosti koeficijenta determinacije

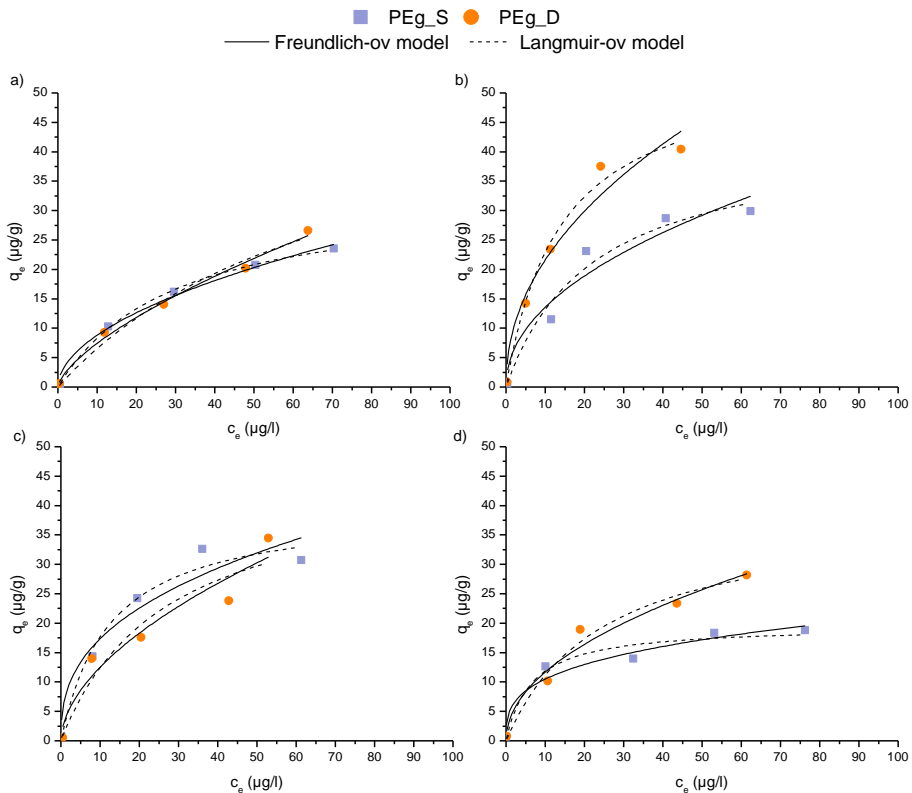
dobijene su primenom Temkin-ovog modela ($R^2=0,690-0,954$) što ukazuje na to da se adsorpcija hlorovanih fenola na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 ne može opisati ovim modelom. Visoke vrednosti dobijene za Redlich-Peterson-ov model su očekivane s obzirom da je za njega karakteristično da sadrži u sebi komponente Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela (Sørensen i sar., 2020). Detaljniji mehanizam adsorpcije hlorovanih fenola na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 može se dobiti primenom Dubibine-Raduskevich-evog modela, odnosno izračunavanjem energije adsorpcije (Foo i Hameed, 2010; Dada i sar., 2012). Tako je za adsorpciju 4-CP na PE_PCPs_1 u oba ispitivana vodena matriksa i 4-CP na PE_PCPs_2 u dunavskoj vodi pretežno odgovoran mehanizam jonske izmene ($E_a=8,01-15,1$ kJ/mol), dok se adsorpcija 4-CP na PE_PCPs_2 u sintetičkom matriksu odvija po mehanizmu fizisorpcije (6,59 kJ/mol). Kako se 4-CP pri pH vrednosti sintetičkog vodenog matriksa, $pH=7,23\pm 0,06$, nalazi u molekulskom obliku, može se pretpostaviti da dolazi do uspostavljanja interakcije putem van der Waals-ovih sila, hidrofobnih i $\pi-\pi$ interakcija, odnosno odvijanja mehanizma fizisorpcije (Hüffer i Hofmann, 2016; Guo i sar., 2018b; Tourinho i sar., 2019). Dodatno, kako je dobijena energija adsorpcije 4-CP na PE_PCPs_1 u sintetičkom vodenom matriksu iznosila 8,01 kJ/mol, što je na samoj granici između fizisorpcije i jonske izmene prema Dubibine-Raduskevich-evom modelu, može se pretpostaviti da i u ovom slučaju dolazi do odvijanja mehanizma fizisorpcije. U slučaju adsorpcije 2,4-DCP na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u sintetičkom vodenom matriksu vrednosti E_a iznosile su 5,89 kJ/mol i 6,52 kJ/mol, redom. Vrednosti energije adsorpcije dobijene primenom Dubibine-Raduskevich-evog modela za adsorpciju 2,4-DCP na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u dunavskoj vodi iznosile su 25,9 kJ/mol i 17,8 kJ/mol, respektivno, što ukazuje na moguće odvijanje mehanizma hemisorpcije (Inglezakis i Zorpas, 2012; Kamau i Kamau, 2017). Na osnovu dobijenih vrednosti E_a za adsorpciju 2,4,6-TCP na PE_PCPs_1 ($E_a=7,59$ kJ/mol) i PE_PCPs_2 ($E_a=7,22$ kJ/mol) u sintetičkom vodenom matriksu može se pretpostaviti da prisutan mehanizam fizisorpcije. Za adsorpciju 2,4,6-TCP na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u dunavskoj vodi primenom Dubibine-Raduskevich-evog modela vrednost energije adsorpcije iznosila je 11,8 kJ/mol i 9,81 kJ/mol, redom, što ukazuje na odvijanje mehanizma jonske izmene. Vrednosti E_a izračunate za adsorpciju PCP na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u sintetičkom matriksu (6,66 kJ/mol i 7,93 kJ/mol, respektivno) ukazuju na mogući mehanizam fizisorpcije. S druge strane, na mogući mehanizam jonske izmene ukazuju vrednosti E_a za adsorpciju PCP na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u realnom vodenom matriksu (13,2 kJ/mol i 11,7 kJ/mol, respektivno). Generalno, na osnovu dobijenih vrednosti energije adsorpcije

izračunate primenom Dubibine-Raduskevich-evog modela za adsorpciju hlorovanih fenola na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u sintetičkom matriksu može se pretpostaviti da je dominantan mehanizam vezivanja fizisorpcija odnosno da dolazi do uspostavljanja hidrofobnih interakcija između benzenovog prstena hlorovanih fenola i polietilena izolovanog iz kozmetičkih sredstava. S druge strane, dobijeni rezultati adsorpcije hlorovanih fenola na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u dunavskoj vodi ukazuju na moguće odvijanje mehanizma jonske izmene sa izuzetkom mehanizma hemisorpcije kod adsorpcije 2,4-DCP na PE_PCPs_1. Može se pretpostaviti da do mehanizma hemisorpcije kao i mehanizma jonske izmene između hlorovanih fenola i PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u dunavskoj vodi može doći posredstvom različitih konstituenata realnog vodenog matriksa. Dobijene rezultate adsorpcije hlorovanih fenola na polietilenu izolovanom iz kozmetičkih sredstava potvrdila su istraživanja drugih autora koji su istakli da može doći do različitih vrsta interakcija između organskih jedinjenja i mikroplastike kao što su van der Waals-ove sile (Guo i sar. 2018b), hidrofobne i π - π interakcije (Hüffer i Hofmann, 2016; Tourinho i sar., 2019), jonska izmena (Liu i sar., 2019). Takođe ukazuju da na mehanizam adsorpcije organskih jedinjenja na mikroplastici značajan uticaj mogu imati fizičko-hemijske osobine organskih jedinjenja i mikroplastike, kao i hemijski sastav vodenog matriksa, pH vrednost, salinitet i slično.

Rezultati modelovanja podataka adsorpcionih eksperimenata 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na granulovanom standardu polietilena prikazani su na slici 84 i u tabeli 11. Visoke vrednosti korelacionih koeficijenata Freundlich-ovog i Langmuirov-og modela ($R^2=0,888-0,998$) dobijena su za adsorpcione procese sve odabrane predstavnike hlorovanih fenola na granulovanom standardu polietilena. Nešto bolji koeficijenti determinacije Langmuir-ovog adsorpcionog modela u odnosu na Freundlich-ov dobijeni su za adsorpciju 4-CP, 2,4-DCP i PCP na PEg u oba ispitivana vodena matriksa, kao i za adsorpciju 2,4,6-TCP na PEg. Maksimalni adsorpcioni kapacitet izračunat primenom Langmuir-ovog adsorpcionog modela za adsorpciju 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na PEg u sintetičkom vodenom matriksu iznosio je 36,67 $\mu\text{g/g}$, 42,44 $\mu\text{g/g}$, 39,75 $\mu\text{g/g}$ i 20,00 $\mu\text{g/g}$, respektivno, dok je vrednost ovog parametra za adsorpciju ispitivanih hlorovanih fenola na PEg u dunavskoj vodi iznosio je 74,00 $\mu\text{g/g}$ (za 4-CP), 54,89 $\mu\text{g/g}$ (za 2,4-DCP), 42,75 $\mu\text{g/g}$ (za 2,4,6-TCP) i 39,25 $\mu\text{g/g}$ (za PCP). Vrednosti Freundlich-ovog koeficijenta za adsorpciju ispitivanih hlorovanih fenola na PEg u dunavskoj vodi bila je u opsegu $n_F=0,31-0,67$ ukazuju na to da adsorpcioni afinitet PEg ka 4-CP,

2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP opada sa porastom inicijalne koncentracije jedinjenja (*Foo i Hameed, 2010; Dada i sar., 2012*).

Poređenjem rezultata modelovanja eksperimentalnih podataka adsorpcije hlorovanih fenola na praškastom (standardu i izolovnim iz kozmetičkih sredstava) i granulovanom standardu polietilena primenom Freundlich-ove i Langmuir-ove izoterme uočavaju se značajno više vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta kada je u pitanju adsorpcija 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na PE_p, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2, u odnosu na PE_g, što može biti posledica veće specifične površine koja je karakteristična za praškaste vrste mikroplastike (tabela 5). Dobijeni rezultati su u skladu sa istraživanjima *Fotopoulou i Karapanagioti (2012)* koji su ispitali adsorpciono ponašanje organskih jedinjenja na mikroplastici i utvrdili da je razlika u specifičnoj površini mikroplastike jedan od značajnih faktora koji utiču na adsorpcioni afinitet ka organskim jedinjenjima.



Slika 84. Grafički prikaz adsorpcionih izotermi (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na granulovanom standardu polietilena (PE_g) u sintetičkom (PE_{g_S}) i realnom (PE_{g_D}) vodenom matriksu

Tabela 11. Parametri adsorpcijskih modela za ispitivanje mehanizma adsorpcije hlorovanih fenola na mikroplastici

Jedinjenje	Materijal	Freundlich-ov model			Langmuir-ov model			Redlich-Petersen-ov model			Dubinin-Radushkevich-ov model			Temkin-ov model		
		K_F ($\mu\text{g/g}/(\mu\text{g/l})^n$)	n_F	R^2	K_L ($\mu\text{g/g}$)	q_{max} ($\mu\text{g/g}$)	R^2	K_R (μg)	β	R^2	B	E_a	R^2	b_T (J/mol)	A_T (μg)	R^2
4-CP	PEp_S	19,8	0,44	0,958	170,7	0,061	0,996	10,4	1,00	0,994	0,003	13,3	0,999	136,8	3,81	0,913
	PEp_D	8,50	0,42	0,944	62,81	0,057	0,996	3,58	1,00	0,993	0,004	10,8	0,988	245,9	1,69	0,965
	PE_PCPs_1_S	5,28	0,67	0,980	157,8	0,017	0,992	2,70	1,00	0,988	0,008	8,01	0,999	161,6	1,33	0,808
	PE_PCPs_1_D	18,9	0,49	0,948	153,3	0,069	0,988	10,6	1,00	0,982	0,003	12,8	0,997	107,1	2,16	0,909
	PE_PCPs_2_S	2,92	0,78	0,916	205,6	0,009	0,931	1,83	1,00	0,897	0,012	6,59	0,962	175,5	1,07	0,690
	PE_PCPs_2_D	15,8	0,49	0,948	124,7	0,077	0,932	26,4	0,65	0,934	0,002	15,1	0,904	120,0	1,96	0,927
	PEg_S	2,68	0,52	0,984	36,67	0,030	0,998	1,34	0,86	0,999	0,006	9,36	0,989	530,5	1,38	0,929
	PEg_D	1,58	0,67	0,990	74,00	0,010	0,978	313,9	0,33	0,985	0,008	8,16	0,936	564,0	1,91	0,783
	PET_S	2,25	0,75	0,960	127,2	0,010	0,966	1,91	1,00	0,949	0,010	7,08	0,979	264,7	1,21	0,747
	PET_D	6,69	0,51	0,957	57,02	0,068	0,921	26,3	0,55	0,938	0,002	15,3	0,886	315,2	3,44	0,888
2,4-DCP	PP_S	5,42	0,40	0,949	35,18	0,058	0,977	2,03	1,00	0,965	0,004	10,8	0,985	623,6	9,10	0,876
	PP_D	8,15	0,35	0,793	37,90	0,107	0,932	4,09	1,00	0,897	0,003	13,6	0,953	387,3	2,58	0,884
	PLA_S	1,00	0,76	0,967	82,43	0,006	0,954	442,8	0,24	0,950	0,008	8,00	0,881	648,1	1,99	0,720
	PLA_D	4,16	0,46	0,863	32,93	0,058	0,911	1,92	1,00	0,866	0,004	11,8	0,906	526,4	2,37	0,829
	PEp_S	1,36	0,57	0,953	28,49	0,017	0,944	5,22	0,46	0,928	0,007	8,33	0,890	773,5	1,31	0,799
	PEp_D	23,8	0,47	0,929	218,1	0,064	0,980	13,9	1,00	0,970	0,003	14,0	0,982	102,1	2,99	0,892
	PE_PCPs_1_S	0,79	0,80	0,938	107,6	0,004	0,935	850,7	0,20	0,906	0,014	5,89	0,892	514,4	1,23	0,687
	PE_PCPs_1_D	30,9	0,42	0,946	138,8	0,230	0,902	104,2	0,69	0,933	0,001	25,9	0,883	101,5	4,59	0,954
	PE_PCPs_2_S	2,32	0,65	0,893	101,0	0,010	0,920	1,01	1,00	0,880	0,012	6,52	0,960	378,6	1,83	0,698
	PE_PCPs_2_D	29,5	0,43	0,913	152,4	0,130	0,949	24,6	0,90	0,926	0,002	17,8	0,927	99,4	3,77	0,913
PEg_S	4,54	0,48	0,910	42,44	0,045	0,957	1,91	1,00	0,936	0,005	9,90	0,978	420,6	2,02	0,865	
PEg_D	7,37	0,47	0,945	54,89	0,072	0,987	3,93	1,00	0,980	0,003	13,0	0,985	319,6	2,92	0,882	
PET_S	0,34	0,87	0,946	68,57	0,004	0,953	0,24	1,00	0,869	0,018	5,21	0,972	836,4	0,92	0,653	
PET_D	6,60	0,63	0,984	100,8	0,040	0,978	14,4	0,46	0,977	0,003	13,0	0,943	248,4	3,52	0,836	
PP_S	6,74	0,58	0,923	94,16	0,038	0,955	3,56	1,00	0,933	0,005	10,3	0,985	292,8	5,69	0,726	
PP_D	7,36	0,55	0,938	82,22	0,048	0,977	3,93	1,00	0,965	0,004	11,2	0,997	248,4	2,53	0,806	
PLA_S	1,28	0,70	0,915	50,15	0,014	0,937	0,68	1,00	0,906	0,010	7,15	0,978	629,6	1,74	0,679	
PLA_D	4,72	0,46	0,777	38,25	0,055	0,851	2,10	1,00	0,777	0,004	10,6	0,898	520,6	3,34	0,708	

Nastavak tabele 11.

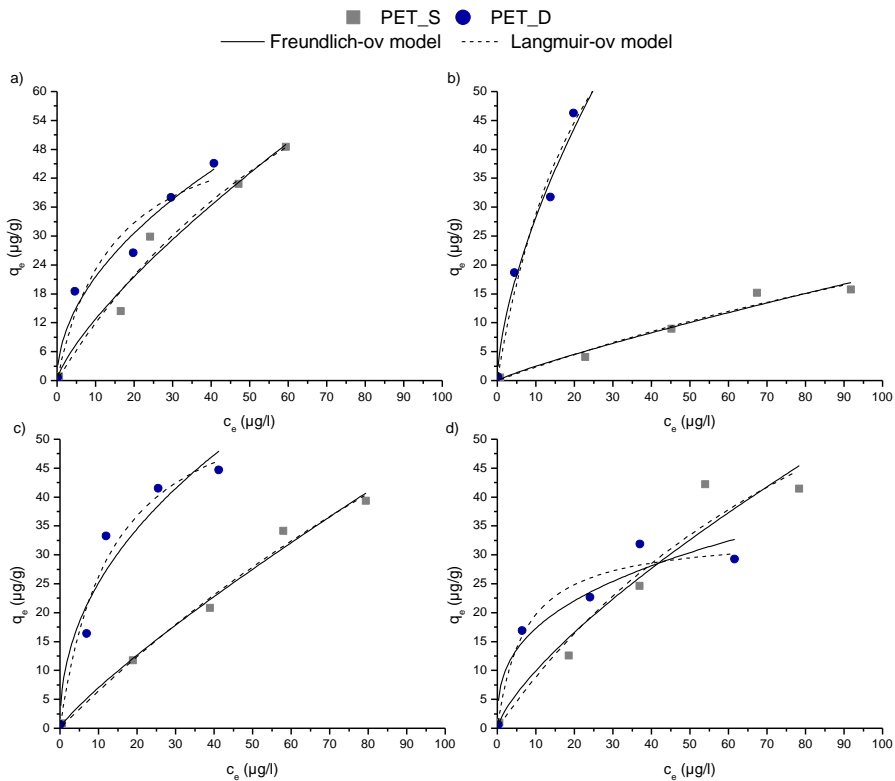
Jedinjenje	Materijal	Freundlich-ov model			Langmuir-ov model			Redlich-Petersen-ov model			Dubinine-Radushkevich-ov model			Temkin-ov model		
		K_F ($\mu\text{g/g}/(\mu\text{g/l})^n$)	n_F	R^2	K_L (μg)	q_{max} ($\mu\text{g/g}$)	R^2	K_R (U/g)	β	R^2	B	E_a	R^2	b_T (J/mol)	A_T (U/g)	R^2
	PEp_S	2,23	0,48	0,907	26,33	0,030	0,911	1,77	0,70	0,877	0,007	8,59	0,903	691,0	1,40	0,873
	PEp_D	22,0	0,43	0,819	138,1	0,080	0,901	11,1	1,00	0,851	0,003	12,6	0,923	120,4	3,00	0,810
	PE_PCPs_1_S	2,05	0,52	0,986	30,96	0,022	0,997	0,69	1,00	0,996	0,009	7,59	0,996	670,1	1,65	0,892
	PE_PCPs_1_D	21,2	0,44	0,830	148,3	0,069	0,906	10,2	1,00	0,860	0,004	11,8	0,943	125,9	3,57	0,785
	PE_PCPs_2_S	2,27	0,53	0,906	38,95	0,020	0,937	0,78	1,00	0,907	0,010	7,22	0,955	560,5	1,48	0,812
	PE_PCPs_2_D	11,1	0,60	0,928	191,7	0,030	0,938	5,75	1,00	0,907	0,005	9,81	0,950	135,6	3,08	0,750
2,4,6-TCP	PEg_S	7,24	0,38	0,907	39,75	0,080	0,968	3,19	1,00	0,952	0,003	12,5	0,976	466,6	5,39	0,892
	PEg_D	3,53	0,55	0,916	42,75	0,040	0,888	10,7	0,51	0,875	0,004	11,4	0,844	401,2	1,65	0,836
	PET_S	1,00	0,85	0,983	168,4	0,004	0,985	0,67	1,00	0,971	0,015	5,80	0,972	357,8	1,21	0,697
	PET_D	8,79	0,46	0,912	61,35	0,075	0,957	4,58	1,00	0,936	0,003	12,5	0,976	311,7	4,55	0,848
	PP_S	5,19	0,63	0,894	98,14	0,028	0,912	2,75	1,00	0,868	0,005	9,69	0,919	312,7	5,24	0,686
	PP_D	7,08	0,55	0,955	79,88	0,048	0,986	3,85	1,00	0,979	0,004	11,5	0,996	241,0	2,14	0,840
PLA_S	1,91	0,69	0,995	62,10	0,017	0,999	1,08	0,95	0,999	0,007	8,69	0,984	425,6	1,24	0,809	
	3,72	0,54	0,903	45,21	0,039	0,941	1,78	1,00	0,912	0,005	10,2	0,959	522,7	3,70	0,744	
PCP	PEp_S	2,58	0,43	0,933	22,42	0,039	0,938	2,8	0,68	0,908	0,006	9,18	0,933	815,5	2,34	0,874
	PEp_D	28,8	0,35	0,863	119,1	0,148	0,969	17,6	1,00	0,950	0,002	16,1	0,982	137,1	5,50	0,908
	PE_PCPs_1_S	0,66	0,53	0,808	11,16	0,019	0,842	0,21	1,00	0,763	0,011	6,66	0,878	1874,9	1,38	0,711
	PE_PCPs_1_D	19,5	0,53	0,990	181,5	0,062	0,996	14,5	0,81	0,996	0,003	13,2	0,984	116,8	4,71	0,847
	PE_PCPs_2_S	1,87	0,46	0,873	0,64	0,896	0,896	0,57	1,00	0,844	0,008	7,93	0,896	935,0	1,75	0,826
	PE_PCPs_2_D	16,3	0,56	0,983	189,0	0,047	0,998	8,96	1,00	0,997	0,004	11,7	0,995	115,4	3,41	0,834
	PEg_S	5,18	0,31	0,930	20,00	0,150	0,953	10,5	0,82	0,956	0,002	16,0	0,945	897,4	9,6	0,967
	PEg_D	3,78	0,49	0,963	39,25	0,040	0,975	1,61	1,00	0,963	0,005	9,97	0,981	558,8	3,86	0,833
	PET_S	1,82	0,74	0,911	109,4	0,009	0,926	0,97	1,00	0,890	0,013	6,21	0,949	317,1	1,30	0,686
	PET_D	7,72	0,35	0,882	33,55	0,141	0,944	5,47	0,95	0,916	0,002	16,1	0,939	448,8	3,98	0,941
PP_S	9,68	0,45	0,946	57,33	0,120	0,909	36,3	0,62	0,924	0,015	5,77	0,882	283,6	4,87	0,895	
PP_D	2,75	0,61	0,956	91,15	0,026	0,980	1,36	1,00	0,969	0,006	9,09	0,998	492,3	2,60	0,754	
PLA_S	2,75	0,61	0,956	45,67	0,03	0,980	1,37	1,00	0,707	0,006	9,10	0,998	492,3	2,60	0,754	
PLA_D	6,97	0,43	0,727	44,25	0,08	0,805	3,55	1,00	0,969	0,003	12,91	0,848	469,8	5,75	0,665	

Rezultati dobijeni modelovanjem podataka adsorpcionih eksperimenata Redlich-Peterson-ovim, Dubinine-Radusckevich-evim i Temkin-ovim adsorpcionim modelima dati su u tabeli 11. Kao i u slučaju praškastih vrsta mikroplastike (PEp, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2) za adsorpciju hlorovanih fenola na granulovanom standardu polietilena dobijene su visoke vrednosti koeficijenta determinacije za primenjene adsorpcione modele ($R^2=0,783-0,999$). Nešto niži koeficijenti determinacije dobijeni su modelovanjem eksperimentalnih podataka Temkin-ovim modelom te se ovaj model ne može sa sigurnošću koristiti za tumačenje dobijenih rezultata.

Visoke vrednosti koeficijenta determinacije i konstante β dobijene za Redlich-Peterson-ov model ukazuju na to da se dobijeni rezultati adsorpcije mogu tumačiti kako Freundlich-ovim ($\beta \approx 0$) tako i Langmuir-ovim ($\beta \approx 1$) adsorpcionim modelom (Foo i Hameed, 2010; Dada i sar., 2012). Na osnovu izračunatih vrednosti energije adsorpcije vrednosti dobijenih Dubinine-Radusckevich-evim modelom može se pretpostaviti da su za adsorpciju hlorovanih fenola na PEg u oba ispitivana vodena matriksa odgovoran mehanizam jonske izmene, odnosno da do adsorpcije dolazi posredstvom jona koji su u sastavu ispitivanih vodenih matriksa ($E_a=8,16-16,0$ kJ/mol).

Rezultati ispitivanja mehanizma adsorpcije hlorovanih fenola primenom Freundlich-ovog i Langmuir-ovog adsorpcionog modela na PET i PP prikazane su na slikama 85 i 86 i u tabeli 11. Na osnovu dobijenih rezultata modelovanja podataka eksperimenata adsorpcije ispitivanih hlorovanih fenola na PET i PP može se uočiti dobra korelacija primenjenih modela ($R^2=0,793-0,992$). Generalno se adsorpcija ispitivanih hlorovanih fenola bolje opisuje primenom Langmuir-ovog adsorpcionog modela (tabela 11). Na osnovu vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta dobijenih modelovanjem eksperimentalnih podataka adsorpcije hlorovanih fenola na PET i PP primenom Langmuir-ovog modela (tabela 11) uočavaju se značajno veće q_{max} vrednosti dobijene za adsorpciju 4-CP, 2,4,6-TCP i PCP na PET u sintetičkom vodenom matriksu (109,4-752,0 $\mu\text{g/g}$) u odnosu na dunavsku vodu (33,55-61,35 $\mu\text{g/g}$). Sa druge strane, u slučaju adsorpcije 2,4-DCP na PET dobijene vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta bile su značajno niže u sintetičkom vodenom matriksu (68,57 $\mu\text{g/g}$) u odnosu na realni matriks (100,8 $\mu\text{g/g}$). Niže q_{max} vrednosti i manji uticaj vodenog matriksa uočava se za adsorpciju hlorovanih fenola na PP u odnosu na PET u oba ispitivana vodena matriksa. Tako su vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta za 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na PP u sintetičkom matriksu bile 35,18-98,14 $\mu\text{g/g}$, dok su u dunavskoj vodi bile u opsegu 37,90-91,15 $\mu\text{g/g}$. Izraženi uticaj vodenog matriksa uočava se

jedino za adsorpciju PCP na PP, gde su vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta iznosile 57,33 $\mu\text{g/g}$ u sintetičkom matriksu i 91,15 $\mu\text{g/g}$ u dunavskoj vodi.

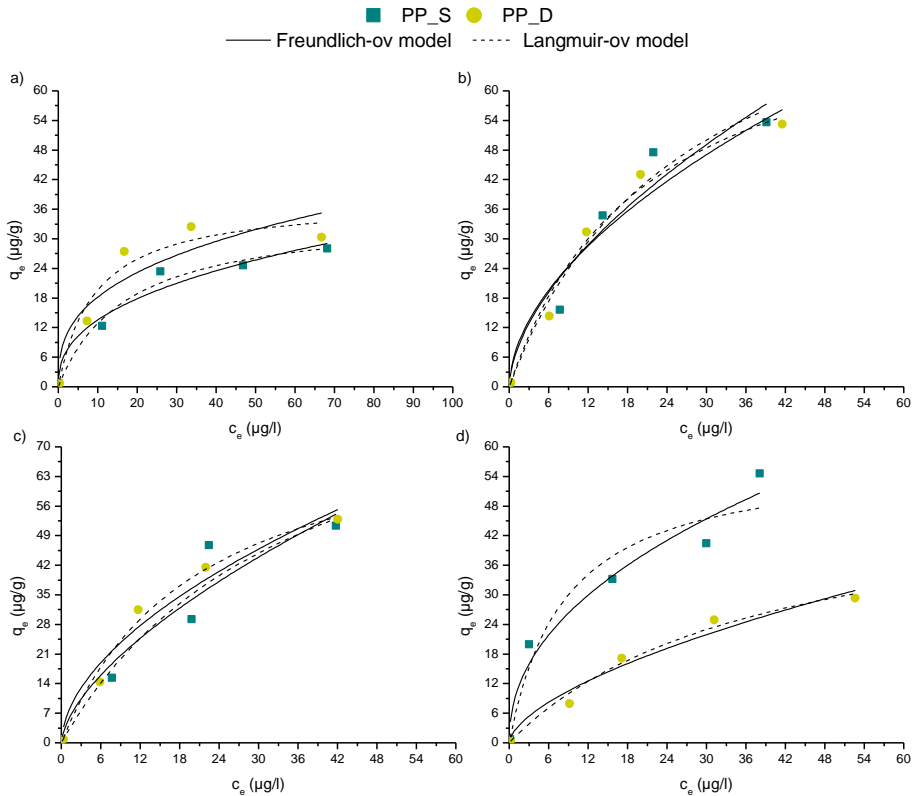


Slika 85. Grafički prikaz adsorpcionih izoterma (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na granulovanom standardu polietilen tereftalata u sintetičkom (PET_S) i realnom (PET_D) vodenom matriksu

Bolju korelaciju sa Freundlich-ovim adsorpcionim modelom u odnosu na Langmuir-ov model dali su 4-CP na PET i 2,4-DCP na PET u dunavskoj vodi, kao i PCP na PP u sintetičkom vodenom matriksu. Vrednosti Freundlich-ovog eksponenta (n_F) bile su u opsegu od 0,35-0,97, što ukazuje na to da adsorpcioni afinitet hlorovanih fenola opada sa smanjenjem broja dostupnih mesta na površini PET i PP, kao i na smanjenje adsorpcionog afiniteta sa povećanjem inicijalne koncentracije istih (Foo i Hameed, 2010).

Rezultati Redlich-Peterson-ovog, Dubinine-Raduskevich-evog i Temkin-ovog adsorpcionih modela za adsorpciju hlorovanih fenola na PET i PP u sintetičkom i realnom vodenom matriksu dati su u tabeli 11. Kao što je već napomenuto, Redlich-Peterson-ov model u sebi sadrži komponente

Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela, te su visoki koeficijenti dobijeni za ovaj model očekivani, s obzirom na visoke koeficijente determinacije za svaki od ovih modela pojedinačno. Dodatno, dobijene vrednosti β konstante (pretežno oko 1,00) potvrđuju dobijene dobre korelacije za Langmuir-ov model. Izuzetak se uočava u slučaju adsorpcije 4-CP i 2,4-DCP na PET u dunavskoj vodi ($\beta = 0,55$ i $0,46$, respektivno) i PCP na PP u sintetičkom matriksu ($\beta = 0,62$) što ukazuje na to da se može pretpostaviti da se adsorpcija odvija kombinovanjem monosloja ili više slojeva (Foo i Hameed, 2010; Vidal i sar., 2011; Dada i sar., 2012).



Slika 86. Grafički prikaz adsorpcionih izoterma (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na granulovanom standardu polipropilena u sintetičkom (PP_S) i realnom (PP_D) vodenom matriksu

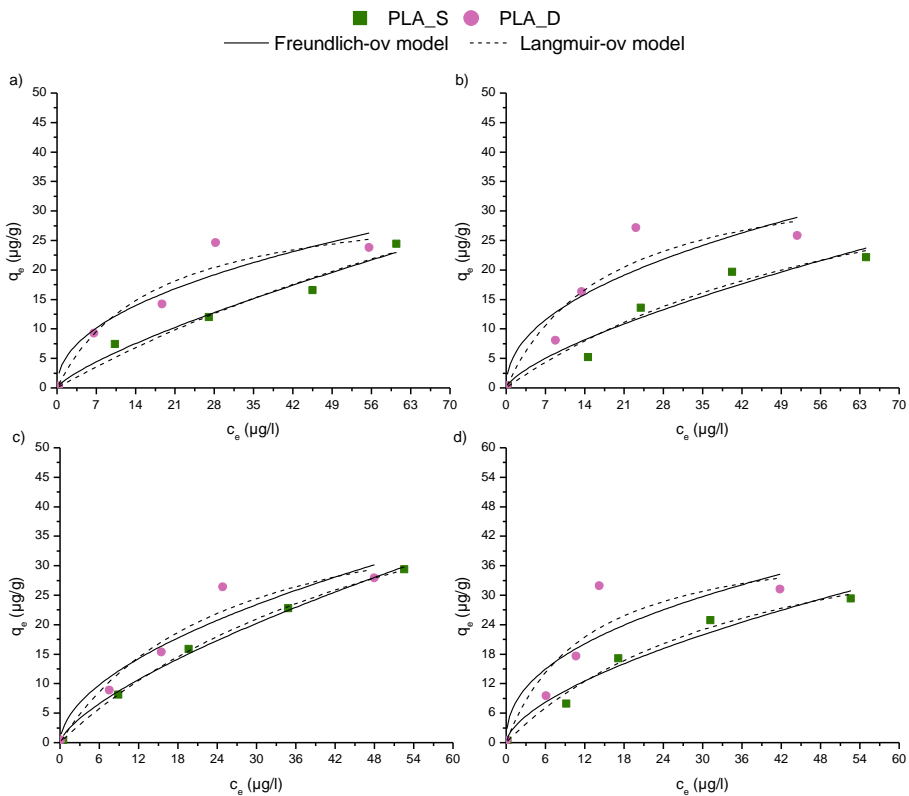
Modelovanjem dobijenih rezultata za adsorpciju hlorovanih fenola na PET za sintetički i realni vodeni matriks pomoću Dubibine-Raduskevich-evog modela dobijene vrednosti energije adsorpcije ukazuju na odvijanje dva moguća mehanizma (fizisorpcije i jonske izmene). Na osnovu dobijenih E_a vrednosti (5,21-6,21 kJ/mol) za adsorpciju hlorovanih

fenola na PET u sintetičkom vodenom matriksu može se pretpostaviti da je za adsorpciju hlorovanih fenola zaslužan mehanizam fizisorpcije odnosno da do vezivanja dolazi preko hidrofibnih i π - π interakcija kao i nespecifičnih van der Waals-ovih sila (Hüffer i Hofmann, 2016; Guo i sar., 2018b; Tourinho i sar., 2019). S druge strane, za adsorpciju 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na PET u dunavskoj vodi dobijene su više vrednosti energije adsorpcije odnosno 15,3 kJ/mol, 13,0 kJ/mol, 12,5 kJ/mol i 16,1 kJ/mol, respektivno što ukazuje da je za adsorpciju ispitivanih hlorovanih fenola na PET najverovatnije odgovoran mehanizam jonske izmene što može biti posledica uticaja drugih konstituenata realnog vodenog matriksa (Dada i sar., 2012; Inglezakis i Zorpas, 2012; Mahmoud, 2015). Na osnovu dobijenih rezultata energije adsorpcije primenom Dubinine-Raduskevich-evog modela može se pretpostaviti da se adsorpcija ispitivanih hlorovanih fenola na PP u oba ispitivana vodena matriksa odvija preko mehanizma jonske izmene ($E_a=9,09-13,6$ kJ/mol). Izuzetak se uočava kod adsorpcije PCP na PP u sintetičkom vodenom matriksu gde energija adsorpcije iznosi 5,77 kJ/mol, što ukazuje na moguće odvijanje mehanizma fizisorpcije (Foo i Hameed, 2010; Dada i sar., 2012).

Poređenjem dobijenih rezultata adsorpcije hlorovanih fenola na PET i PP u odnosu na PEg u sintetičkom vodenom matriksu uočava se razlika u mehanizmu vezivanja hlorovanih fenola na ispitivanim granulovanim vrstama mikroplastike. Može se pretpostaviti da do mehanizma fizisorpcije prilikom adsorpcije hlorovanih fenola na PET i PP dolazi preko keto grupa i benzenovog prstena u molekulu PET, odnosno preko metil grupe PP. Dobijeni rezultati koji ukazuju na mogućnost uspostavljanja različitih interakcija između ispitivanih hlorovanih fenola na PET i PP u skladu su sa istraživanjima drugih autora (Wu i sar., 2016; Hüffer i Hofmann, 2016; Guo i sar., 2018b; Liu i sar., 2019).

Mehanizam vezivanja hlorovanih fenola na PLA u sintetičkom i realnom vodenom matriksu ispitivan je primenom odabranih adsorpcionih modela. Rezultati dobijeni primenom Freundlich-ovog, Langmuir-ovog, Redlich-Peterson-ovog, Dubinine-Raduskevich-evog i Temkin-ovog adsorpcionih modela prikazani su na slici 87 i dati u tabeli 11. Na osnovu rezultata dobijenih primenom Freundlich-ovog i Langmuirovog modela za adsorpciju hlorovanih fenola na PLA u sintetičkom i realnom vodenom matriksu mogu se uočiti visoke vrednosti koeficijenta determinacije ($R^2=0,727-0,999$) za oba primenjena modela. Bolji koeficijenti determinacije za Langmuir-ov model u odnosu na Freundlich-ov model dobijeni su za adsorpciju 4-CP na PLA u dunavskoj vodi i 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP na PLA u oba ispitivana matriksa. Rezultati maksimalnih adsorpcionih kapaciteta dobijenih modelovanjem eksperimentalnih

podataka adsorpcije hlorovanih fenola na PLA primenom Langmuir-ovog modela kreće se u opsegu 32,93-82,43 $\mu\text{g/g}$. Vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta za 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP na PLA u sintetičkom matriksu iznosile su 82,43 $\mu\text{g/g}$ i 50,15 $\mu\text{g/g}$, 62,10 $\mu\text{g/g}$, respektivno, dok su u dunavskoj vodi bile 32,93 $\mu\text{g/g}$, 38,25 $\mu\text{g/g}$, 45,21 $\mu\text{g/g}$. Dodatno, uticaj vodenog matiksa se ne uočava za adsorpciju PCP na PLA (45,67 $\mu\text{g/g}$ u sintetičkom i 44,25 $\mu\text{g/g}$ u realnom matriksu). Poređenjem dobijenih maksimalnih adsorpcionih kapaciteta hlorovanih fenola na PLA u odnosu na ostale ispitivane vrste mikroplastike uočava se da ispitivana bioplastika ima najniži adsorpcioni afinitet ka ovoj grupi jedinjenja



Slika 87. Grafički prikaz adsorpcionih izoterma (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na granulovanom standardu polilaktonske kiseline u sintetičkom (PLA_S) i realnom (PLA_D) vodenom matriksu

Dobijeni rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka adsorpcije hlorovanih fenola na PLA primenom Langmuir-ovog modela potvrđuju dobijene najniže vrednosti adsorbovane količine hlorovanih

fenola dobijene kinetičkim eksperimentima prikazanih u poglavlju 4.3.1. Dodatno, vrednosti dobijene za Freundlich-ovu konstantu ($n_F=0,43-0,86$) modelovanjem eksperimentalnih podataka adsorpcije hlorovanih fenola na PLA Freundlich-ovim modelom ukazuju na to da sa povećavanjem inicijalne koncentracije hlorovanih fenola opada adsorpcioni afinitet PLA (Foo i Hameed, 2010; Dada i sar., 2012). Bolje slaganje Freundlich-ovog sorpcionog modela uočava se za adsorpciju 4-CP na PLA u sintetičkom matriksu.

Kao i u slučaju adsorpcije hlorovanih fenola na komercijalno dostupnim vrstama mikroplastike dobijene su značajno niže vrednosti koeficijenta koelacije za Temkin-ov model ($R^2=0,665-0,829$) što ukazuje na to da se dobijeni eksperimentalni rezultati ne mogu tumačiti ovim modelom. Sa druge strane, visoke vrednosti korelacionih konstanti dobijene su za adsorpcione procese hlorovanih fenola na PLA primenom Redlich-Peterson-ovog modela ($R^2=0,707-0,999$). Dobijene vrednosti β konstante koje teže 1 ukazuju na to da se adsorpcija ispitivanih hlorovanih fenola na PLA najbolje opisuje Langmuir-ovim adsorpcioni model, odnosno da dolazi do formiranja mono sloja prilikom adsorpcije. Međutim, vrednost β konstante za adsorpciju 4-CP na PLA u sintetičkom matriksu iznosila je 0,24, što ukazuje na to da se adsorpcija može opisati Redlich-Peterson-ovim modelom odnosno da dolazi do odvijanja kombinacije monoslojne i višeslojne adsorpcije (Foo i Hameed, 2010). Na osnovu izračunatih vrednosti E_a Dubinine-Raduskevich-eve izoterme uočavamo da je za adsorpciju 2,4-DCP na PLA u sintetičkom matriksu moguće odgovoran mehanizam fizisorpcije u vidu nespecifičnih van der Waals-ovih sila, hidrofobnih i π - π interakcija ($E_a=7,15$ kJ/mol). Sa druge strane, za adsorpciju 4-CP, 2,4,6-TCP i PCP na PLA u oba ispitivana vodena matriksa kao i za 2,4-DCP u dunavskoj vodi može se pretpostaviti da je odgovoran mehanizam jonske izmene s obzirom da su se vrednosti za E_a primenom Dubinine-Raduskevich-evog modela nalazile u opsegu od 8,00-12,91 kJ/mol (Dada i sar., 2012; Das i sar., 2014; Wu i sar., 2019). Kako do sada nisu sprovedena istraživanja adsorpcije jonizovanih jedinjenja na mikroplastici, može se pretpostaviti da do jonske izmenene dolazi između hidrosilne grupe hlorovanih fenola i PLA posredstvom jona soli prisutnih u sintetičkom vodenom matriksu.

Na osnovu dobijenih rezultata modelovanja eksperimentalnih podataka primenom adsorpcionih izoterma za ispitivane hlorovane fenole na mikroplastici uočava se dobra korelacija svih primenjenih modela osim Temkin-ovog ($R^2=0,653-0,967$). Koeficijenti determinacije za Freundlich-ov i Langmuir-ov adsorpcioni model kretali su se u opsegu od $R^2=0,727-0,991$ i $R^2=0,805-0,999$, respektivno. Generalno se adsorpcija hlorovanih

fenola na ispitivanim vrstama mikroplastike može bolje opisati Langmuirovim modelom, odnosno da prilikom adsorpcije ove ispitivane grupe jedinjenja na mikroplastici dolazi do formiranja monosloja. Međutim, može se uočiti da su bolju korelaciju sa Freundlich-ovim adsorpcionim modelom dali 2,4-DCP i PCP na PEp u sintetičkom vodenom matriksu, 2,4-DCP na PE_PCPs_1 u oba ispitivana matriksa, 4-CP i 2,4,6-TCP na PEg u dunavskoj vodi, 4-CP i 2,4-DCP na PET u realnom matriksu. Dodatno bolji koeficijenti determinacije za Freundlich-ov model dobijeni su za adsorpciju PCP na PP i 4-CP na PLA u sintetičkom matriksu. Takođe, u slučaju adsorpcije ovih jedinjenja na ispitivanoj mikroplastici uočava se da su vrednosti za Freundlich-ov eksponent (n_F) u opegu od 0,31-0,97 što ukazuje na to da adsorpcioni afinitet mikroplastike ka ispitivanim hlorovanim fenolima opada sa porastom inicijalne koncentracije jedinjenja (*Guo i sar., 2018b*). Sa druge strane, vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta (q_{max}) dobijene primenom Langmuir-ovog modela za sve ispitivane hlorovane fenole bile su u rasponu 20,00-205,6 $\mu\text{g/g}$, odnosno 32,93-205,6 $\mu\text{g/g}$, 28,49-218,1 $\mu\text{g/g}$, 26,33-191,7 $\mu\text{g/g}$ i 20,00-189,0 $\mu\text{g/g}$ za 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP, respektivno. Takođe se uočava različito ponšanje odabranih hlorovanih fenola u zavisnosti od vodenog matriksa u kom su eksperimenti vršeni. Dobijeni koeficijenti determinacije za Redlich-Peterson-ov, Dubinine-Raduskevich-ev adsorpcioni model kreću se između 0,707-0,999 pri čemu su najveći dobijeni za Dubinine-Raduskevich-ev model. Kao što je već napomenuto, s obzirom na to da je Redlich-Peterson-ov model tzv. hibridni model koji u sebi sadrži komponente oba, Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela, dobijene visoke vrednosti koeficijenta korelacije sugerišu na to da postoji mogućnost kombinovanog odvijanja monoslojne adsorpcije i adsorpcije na heterogenoj površini hlorovanih fenola na mikroplastici (*Sørensen i sar., 2020*).

Mehanizam adsorpcije ispitivanih hlorovanih fenola na mikroplastiku detaljnije nam može dati Dubinine-Raduskevich-ev model. Dobijene vrednosti koeficijenta energije adsorpcije ovog modela ukazuju na potencijalni mehanizam vezivanja polutanta na ispitivani materijal (*Dada i sar., 2012; Das i sar., 2014; Wu i sar., 2019*). Na osnovu dobijenih rezultata E_a za adsorpciju odabranih hlorovanih fenola na mikroplastici uočava se da je mehanizam fizisorpcije odgovoran za adsorpcione procese koji se odvijaju u sintetičkom matriksu, odnosno jonske izmene za interakcije u dunavskoj vodi. Izuzetak se javlja za adsorpciju 2,4-DCP na PE_PCPs_1 u dunavskoj vodi gde je energija adsorpcije iznosila 25,9 kJ/mol te se može pretpostaviti da dolazi do uspostavljanja hemisorpcije. Na osnovu dobijenih rezultata može se pretpostaviti da se

prilikom adsorpcije hlorovanih fenola na mikroplastici u sintetičkom matriksu javljaju dominantno hidrofobne i elektrostatičke interakcije, kao i van der Waals-ove i π - π interakcije (Hüffer i Hofmann, 2016; Guo i sar., 2018b; Tourinho i sar., 2019). Takođe se može pretpostaviti da dolazi do vezivanja hlorovanih fenola na mikroplastici mehanizmom jonske izmene posredstvom jona soli koje su prisutne u sintetičkom i realnom vodenom matriksu (Tourinho i sar., 2019).

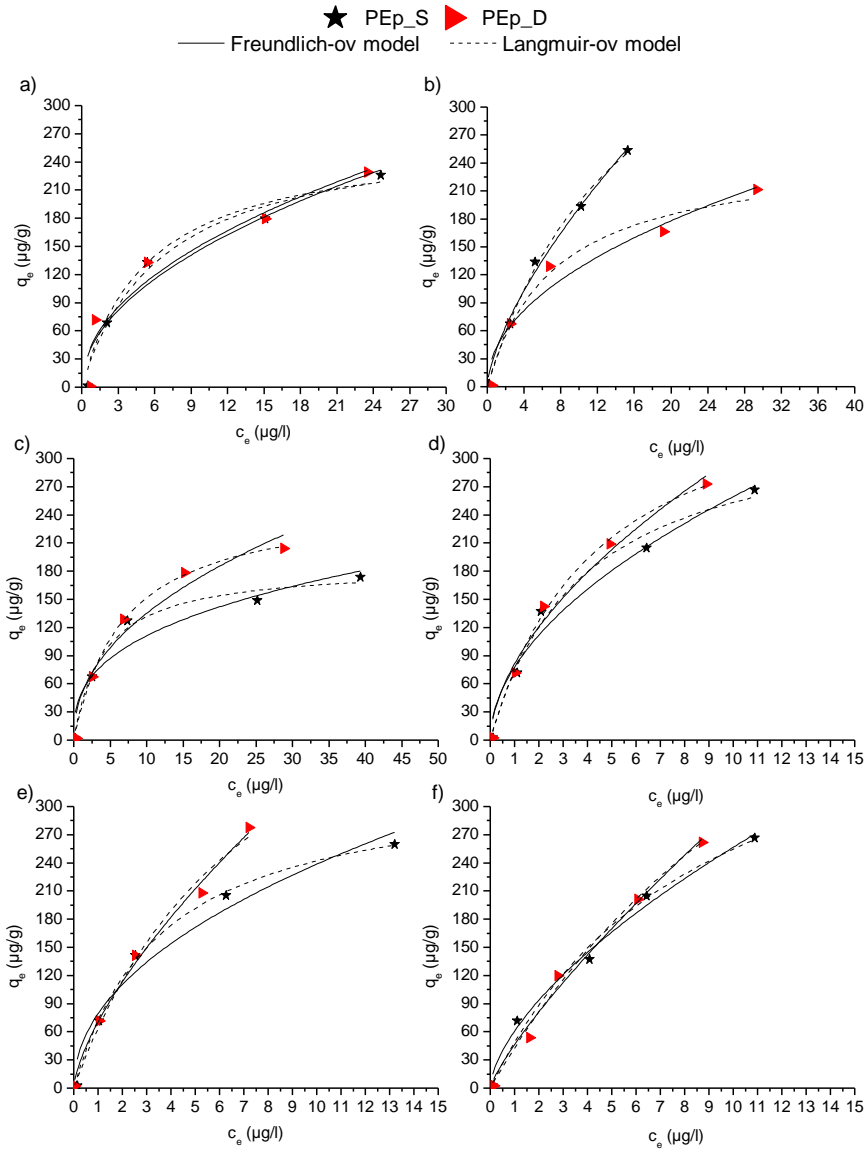
Ovakvi rezultati ukazuju na nemogućnost tačnog predviđanja mehanizma adsorpcije jonizovanih organskih polutanata na mikroplastici kao i na složenost adsorpcije jonizovanih organskih polutanata na mikroplastici u životnoj sredini.

4.4.2 Mehanizam adsorpcije derivata benzena na mikroplastici

Mehanizam vezivanja odabranih derivata benzene (1,2,3-TeCB, 1,3,5,-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL) na mikroplastici ispitivan je modelovanjem eksperimentalnih podataka adsorpcije primenom adsorpcionih izotermi, odnosno Freundlich-ovog, Langmuir-ovog, Redlich-Peterson-ovog, Dubinine-Radusckevich-evog i Temkin-ovog adsorpcionog modela, a rezultati su prikazani na slici 88 i u tabeli 12.

Dobijeni rezultati Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela ukazuju na dobru korelaciju izotermi sa rezultatima adsorpcije ispitivanih derivata benzena na PEp. Dobra korelacija Freundlich-ove i Langmuir-ove izoterme je u skladu sa rezultatima koje su dobili Wang i Wang (2018a) pri ispitivanju adsorpcionog afiniteta organskih polutanata sličnih $\log K_{ow}$ vrednosti, kao i derivati benzena, na mikroplastici. Ovi autori su se za tumačenje svojih rezultata opredelili za Langmuir-ov model usled neslaganja eksperimentalno dobijenih podataka i linije fitovanja dobijene za Freundlich-ov model. Prema Wang i Wang (2018a) do ovakvog neslaganja može doći usled matematičke složenosti ovog modela. Detaljnijim sagledanjem rezultata mogu se uočiti više vrednosti koeficijenta determinacije dobijenih primenom Langmuir-ovog modela ($R^2=0,919-0,996$) za adsorpciju 1,2,3-TeCB, 1,3,5,-TeCB, 1,2,4-TeCB i PeCB na PEp u oba ispitivana vodena matriksa, HeCB na PEp u sintetičkom vodenom matriksu i TFL na PEp u dunavskoj vodi u odnosu na Freundlich-ov ($R^2=0,889-0,992$). Dobra korelacija Langmuir-ove izoterme u odnosu na Freundlich-ovu ukazuje na formiranje monosloja prilikom adsorpcije derivata benzena na površini PEp (Abdullah i sar., 2009; Wang i sar., 2018; Xu i sar., 2018). Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 12 utvrđeno je da se vrednost maksimalnog kapaciteta adsorpcije

dobijena za adsorpciju derivata benzena na PE_p kretala u opsegu $q_{max}=185,4-555,5 \mu\text{g/g}$ za oba ispitivana vodena matriksa.



Slika 88. Grafički prikaz adsorpcionih izoterma (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na praškastom standardu polietilena u sintetičkom (PE_p_S) i realnom (PE_p_D) vodenom matriksu

Uticaj vodenog matriksa u vidu dobijenih značajno različitih vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta izražen je u slučaju

adsorpcije 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na PEp. Rezultati prikazani u tabeli 12 ukazuju da su vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta u sintetičkom vodenom matriksu iznosile 504,3 $\mu\text{g/g}$ za 1,3,5-TeCB, 185,4 $\mu\text{g/g}$ za 1,2,4-TeCB, 481,1 $\mu\text{g/g}$ za PeCB, 329,5 $\mu\text{g/g}$ za HeCB i 483,2 $\mu\text{g/g}$ za TFL, odnosno 251,9 $\mu\text{g/g}$, 255,6 $\mu\text{g/g}$, 406,3 $\mu\text{g/g}$, 555,5 $\mu\text{g/g}$ i 406,1 $\mu\text{g/g}$, respektivno, u realnom vodenom matriksu. Sa druge strane, neznan uticaj vodenog matriksa uočava se za adsorpciju 1,2,3-TeCB na PEp u sintetičkom vodenom matriksu ($q_{\text{max}}=281,0 \mu\text{g/g}$) u odnosu na realni ($q_{\text{max}}=269,8 \mu\text{g/g}$). Vrednosti korelacionog koeficijenta dobijene primenom Freundlich-ovog modela kretale su se u opsegu od $R^2=0,889-0,992$. Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 12 uočava se da su vrednosti Freundlich-ovog eksponenta za adsorpciju svih derivata benzena na PEp $n_F < 1$ ($n_F=0,35-0,68$) što ukazuje na nelinearnost izoterme, odnosno na to da afinitet PEp opada sa porastom koncentracije ispitivanih derivata benzena (Foo i Hameed, 2010; Guo i sar., 2012; Wang i Wang, 2018a).

Kada se uporede rezultati adsorpcionih testova za hlorovane fenole i derivate benzene, maksimalni adsorpcioni kapacitet izračunat na osnovu Langmuir-ove adsorpcione izoterme za adsorpciju derivata benzena znatno je viši u odnosu na vrednosti dobijene za hlorovane fenole ($q_{\text{max}}=26,33-218,1 \mu\text{g/g}$), iako obe vrste jedinjenja imaju slične vrednosti koeficijenta raspodele oktanol-voda (Tabela 6). Međutim, uticaj vodenog matriksa je izrženiji u slučaju adsorpcije hlorovanih fenola u odnosu na ispitivane derivate benzene. Razlog ovakvog ponašanja bez obzira na slične vrednosti koeficijenta raspodele oktanol-voda može biti različita struktura ispitivanih jedinjenja, kao i znatna razlika u drugim fizičko-hemijskim osobinama što je u skladu sa istraživanjima drugih autora (Guo i sar., 2012, 2018b; Wang i Wang, 2018a).

Koeficijenti determinacije dobijeni za adsorpciju ispitivanih derivata benzene na PEp u oba ispitivana vodena matriksa za Redlich-Peterson-ov, Dubinine-Raduskevich-ev i Temkin-ov adsorpcioni model (tabela 12), odnosno kretala se se u opsegu $R^2=0,784-0,997$. Dobijene visoke vrednosti korelacije za Redlich-Peterson-ovog modela potvrđuju dobre korelacije dobijenih rezultata sa Freundlich-ovom i Langmuir-ovom izotermom za adsorpciju derivata benzene na PEp. Da adsorpcioni afinitet derivata benzene opada sa smanjenjem slobodnih mesta na površini PEp (Dada i sar., 2012; Das i sar., 2014) potvrđuju visoke vrednosti koeficijenta determinacije dobijene primenom Temkin-ovog adsorpcionog modela ($R^2=0,795-0,987$). Mogući mehanizam adsorpcije 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na PEp detaljnije nam može dati Dubinine-Raduskevich-ev model. Dobijene vrednosti energije

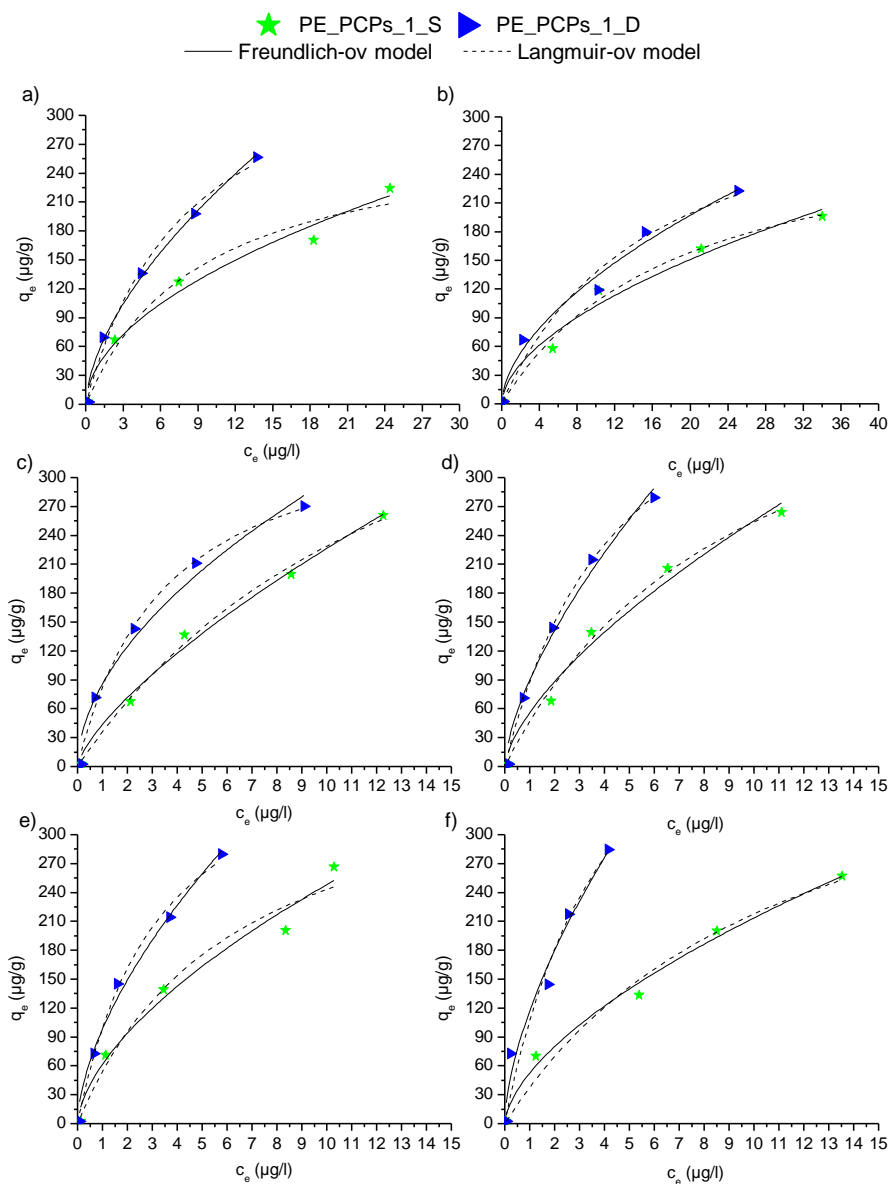
adsorpcije derivata benzena kretala se u opsegu $E_a=15,5-23,7$ kJ/mol što ukazuje da se mehanizam adsorpcije ovih jedinjenja može objasniti hemisorpcijom ($E_a > 16$ kJ/mol) (Mahmoud, 2015; Kamau i Kamau, 2017; Liu i sar., 2019; Tourinho i sar., 2019). Dodatno, Velzeboer i sar. (2014), Elizalde-Velázquez i sar. (2020), Liu i sar. (2019) i Yu i sar. (2019) ukazali je formiranje vodoničnih veza između organskih jedinjenja i mikroplastike najčešći vid mehanizma hemisorpcije.

Modelovanje rezultata adsorpcionih eksperimenata primenom adsorpcionih izoterma u cilju detaljnijeg ispitivanja mehanizma adsorpcije derivata benzena na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 prikazani su na slikama 89 i 90 i u tabeli 12. Dobijeni rezultati primenjenog Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela za adsorpciju hlorovanih fenola na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 ukazuju na dobru korelaciju oba adsorpciona modela.

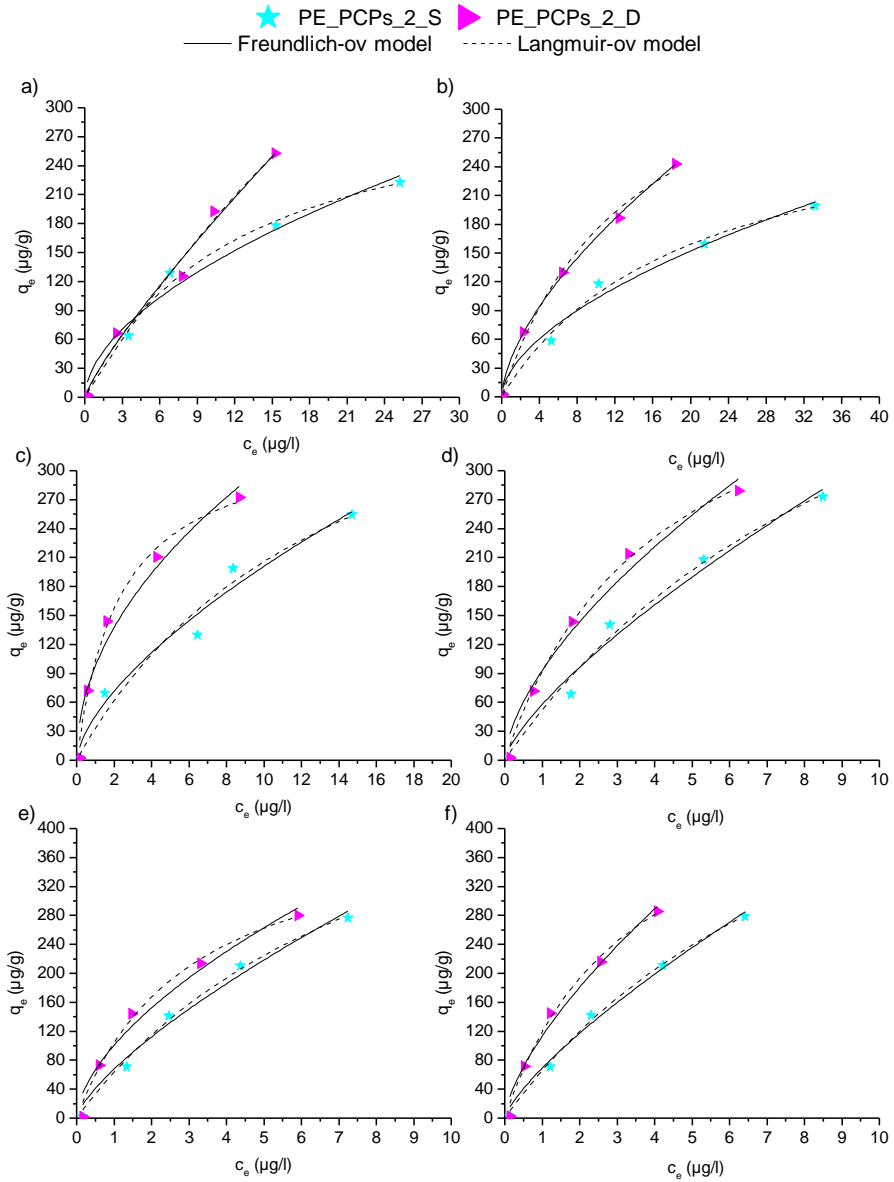
Rezultati predstavljeni u tabeli 12 ukazuju na veoma dobru korelaciju eksperimentalnih podataka sa Langmuir-ovim modelom, kada su u pitanju svi derivati benzena u oba ispitivana vodena matriksa ($R^2=0,955-0,996$). Maksimalni adsorpcioni kapaciteti dobijeni primenom Langmuir-ovog modela ukazuju na značajan uticaj osobina vodenog matriksa na adsorpcioni afinitet derivata benzena na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2. Tako su se vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta za adsorpciju 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na PE_PCPs_1 u sintetičkom vodenom matriksu iznosile 286,6 $\mu\text{g/g}$, 563,3 $\mu\text{g/g}$, 308,5 $\mu\text{g/g}$, 501,2 $\mu\text{g/g}$, 398,7 $\mu\text{g/g}$ i 468,2 $\mu\text{g/g}$ dok su za dunavsku vodu iznosile 404,3 $\mu\text{g/g}$, 372,2 $\mu\text{g/g}$, 358,7 $\mu\text{g/g}$, 508,6 $\mu\text{g/g}$, 432,9 $\mu\text{g/g}$ i 595,3 $\mu\text{g/g}$, respektivno.

Poređenjem dobijenih rezultata adsorpcije derivata benzena na PE_PCPs_1 i PEp u sintetičkom i realnom vodenom matriksu utvrđeno je različito adsorpciono ponašanje ispitivanih jedinjenja u zavisnosti od vrste mikroplastike. Može se pretpostaviti da do izraženijeg adsorpcionog afiniteta derivata benzena na PE_PCPs_1 dolazi posredstvom konstituenata realnog vodenog matriksa koji pogodno utiču na adsorpciju ove grupe jedinjenja (Fotopoulou i Karapanagioti, 2012; Wu i sar., 2016).

Dodatno, različito adsorpciono ponašanje ispitivanih derivata na PE_PCPs_1 u odnosu na PEp može biti posledica mehaničke i hemijske promene mikroplastike tokom industrijske proizvodnje kozmetičkih sredstava što se može uočiti na osnovu SEM mikrografija datih u poglavlju 4.1. koje ukazuju na značajno drugačiju površinu PE_PCPs_1 u vidu gusto formiranih granula fizički drugačijih u odnosu na PEp. Na promenu fizičko-hemijskih karakteristika mikroplastike tokom industrijske proizvodnje kozmetičkih sredstava ukazali su takođe Napper i sar. (2015).



Slika 89. Grafički prikaz adsorpcijskih izoterma (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na PE_PCPs_1 u sintetičkom (PE_PCPs_1_S) i realnom (PE_PCPs_1_D) vodenom matriksu



Slika 90. Grafički prikaz adsorpcijskih izoterma (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na PE_PCPs_2 u sintetičkom (PE_PCPs_2_S) i realnom (PE_PCPs_2_D) vodenom matriksu

Vrednosti maksimalnih adsorpcijskih kapaciteta izračunatih za adsorpciju derivata benzena na PE_PCPs_2 u sintetičkom vodenom

matriksu iznosile su 330,9 $\mu\text{g/g}$ (za 1,2,3-TeCB), 496,9 $\mu\text{g/g}$ (za 1,3,5-TeCB), 314,7 $\mu\text{g/g}$ (1,2,4-TeCB), 648,9 $\mu\text{g/g}$ (za PeCB), 621,8 $\mu\text{g/g}$ (za HeCB), 704,5 $\mu\text{g/g}$ (za TFL), dok su u realnom bile 1211,0 $\mu\text{g/g}$, 340,1 $\mu\text{g/g}$, 415,1 $\mu\text{g/g}$, 466,6 $\mu\text{g/g}$, 422,7 $\mu\text{g/g}$, i 514,9 $\mu\text{g/g}$, respektivno. Dobijeni rezultati adsorpcionog ponašanja derivata benzena na PE_PCPs_2 i PEp ukazuju na to da je adsorpciono ponašanje derivata benzena na ovim ispitivanim vrstama mikroplastike izraženije u sintetičkom vodenom matriksu u odnosu na dunavsku vodu. Može se pretpostaviti da je za slično adsorpciono ponašanje derivata benzena na PE_PCPs_2 i PEp odgovorna slična površina PE_PCPs_2 (slika 11) što ukazuje na to da je prilikom industrijske proizvodnje ove vrste mikroplastike došlo do znatno manje mehaničke i hemijske promene. Poređenjem dobijenih rezultata adsorpcije derivata benzena na PEp, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u odnosu na hlorovane fenole uočavaju se značajno više vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta za adsorpciju derivata benzena u odnosu na ispitivane hlorovane fenole. Takođe se uočava da su vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta hlorovanih fenola na praškastim vrstama mikroplastike više u dunavskoj vodi dok su kod adsorpcije derivata benzena zavisile od vrste mikroplastike. Na osnovu dobijenih rezultata adsorpcije hlorovanih fenola i derivata benzena na PEp, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u sintetičkom vodenom matriksu može se pretpostaviti da na različito adsorpciono ponašanje organskih polutanata na mikroplastici, pored sastava vodenog matriksa i karakteristika mikroplastike, imaju i fizičko-hemijske karakteristike predstavnika ispitivanih grupa ogranskih jedinjenja što je u skladu sa istraživanjima Wu i sar. (2016).

Koeficijenti determinacije dobijeni za adsorpciju derivata benzena na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u oba ispitivana vodena matriksa primenom Freundlich-ovog modela kretale su se u opsegu $R^2=0,943-0,996$. Dobijene vrednosti Freundlich-ovog eksponenta ($n_F=0,49-0,84$) ukazuju na to da adsorpcioni afinitet PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 ka ispitivanim derivatima benzena opada sa porastom inicijalne koncentracije jedinjenja (Foo i Hameed, 2010; Wang i Wang, 2018b), što je u skladu sa rezultatima dobijenim za standard praškastog polietilena (slika 87).

Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka adsorpcije derivata benzena na polietilenu izolovanom iz kozmetičkih sredstava (PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2) primenom Redlich-Peterson-ovog, Dubinine-Radusckevich-evog i Temkin-ovog modela prikazani su na slikama 89 i 90 i u tabeli 12. Na osnovu dobijenih rezultata visoki koeficijenti determinacije uočavaju se za adsorpciju derivata benzena na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u oba vodena matriksa, odnosno, kretali su se u $R^2=0,769-0,999$.

Visoke vrednosti dobijene za Redlich-Peterson-ov model, kao hibridnog modela koji u sebi sadrži komponente Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela, su očekivane. Dobra korelacija adsorpcionih rezultata sa Redlich-Peterson-ovom ukazuje na to da adsorpcioni afinitet derivata benzena ka PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 opada sa smanjenjem slobodnih mesta na površini čestica mikroplastike (*Foo i Hameed, 2010; Dada i sar., 2012*).

Mehanizam adsorpcije derivata benzena na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 detaljnije se može utvrditi primenom Dubibine-Raduskevich-evog modela, preko izračunate energije adsorpcije (*Dada i sar., 2012; Das i sar., 2014; Gupta i Kumar, 2019*). Tako su za adsorpciju 1,2,3-TeCB na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 vrednosti koeficijenta E_a iznosile 17,5 kJ/mol i 14,7 kJ/mol u sintetičkom vodenom matriksu, a u realnom 19,5 kJ/mol i 13,4 kJ/mol. Ovakve vrednosti ukazuju na to da je za adsorpciju 1,2,3-TeCB na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 ukazuju na moguće odvijanje mehanizma jonske izmene i hemisorpcije. Međutim kako jonski oblik nije karakterističan za derivate benzena (*McCarty i sar., 1984; Yuan i sar., 2020*) može se pretpostaviti da će pre doći do odvijanja mehanizma hemisorpcije, odnosno formiranja vodonične veze sa polietilenom izolovanom iz kozmetičkih sredstava (*Kamau i Kamau, 2017; Liu i sar., 2019; Tourinho i sar., 2019*). Dodatno, može se pretpostaviti da je mehanizam hemisorpcije odgovoran za adsorpciju 1,3,5-TeCB s obzirom izračunate vrednosti E_a za adsorpciju ovog jedinjenja na PE_PCPs_1 (16,5 kJ/mol za sintetički matriks i 25,2 kJ/mol za realni) i PE_PCPs_2 u oba ispitivana vodena matriksa (17,8 kJ/mol za sintetički matriks i 28,0 kJ/mol za realni). Vrednosti koeficijenta E_a za adsorpciju 1,2,4-TeCB na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u sintetičkom vodenom matriksu iznosile su 12,2 kJ/mol i 12,3 kJ/mol, respektivno što ukazuje na mogući mehanizam jonske izmene, dok su u dunavskoj vodi bile 17,0 kJ/mol i 16,1 kJ/mol odnosno, dobijene energije adsorpcije ukazuju na moguće odvijanje mehanizma hemisorpcije. Međutim, kao što je već rečeno, ispitivani derivati benzena se retko mogu javiti u jonizovanom obliku te se dobijeni rezultati Dubibine-Raduskevich-evog modela ne mogu uzeti kao pouzdani. Sa druge strane, može se pretpostaviti da na odvijanje mehanizma jonske izmene mogu uticati joni soli koji se nalaze u sintetičkom i realnom vodenom matriksu te se ovaj mehanizam ne može u potpunosti odbaciti kao mogući (*Chen i Chen, 2009; Dada i sar., 2012; Das i sar., 2014; Wu i sar., 2016; Guo i sar., 2018; Gupta i Kumar, 2019*). Pretpostavlja se da je mehanizam hemisorpcije odgovoran za adsorpciju PeCB, HeCB i TFL na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u oba ispitivana vodena matriksa usled dobijenih vrednosti E_a u opsegu od 17,8 do 30,1 kJ/mol. Dodatno, dobijene vrednosti

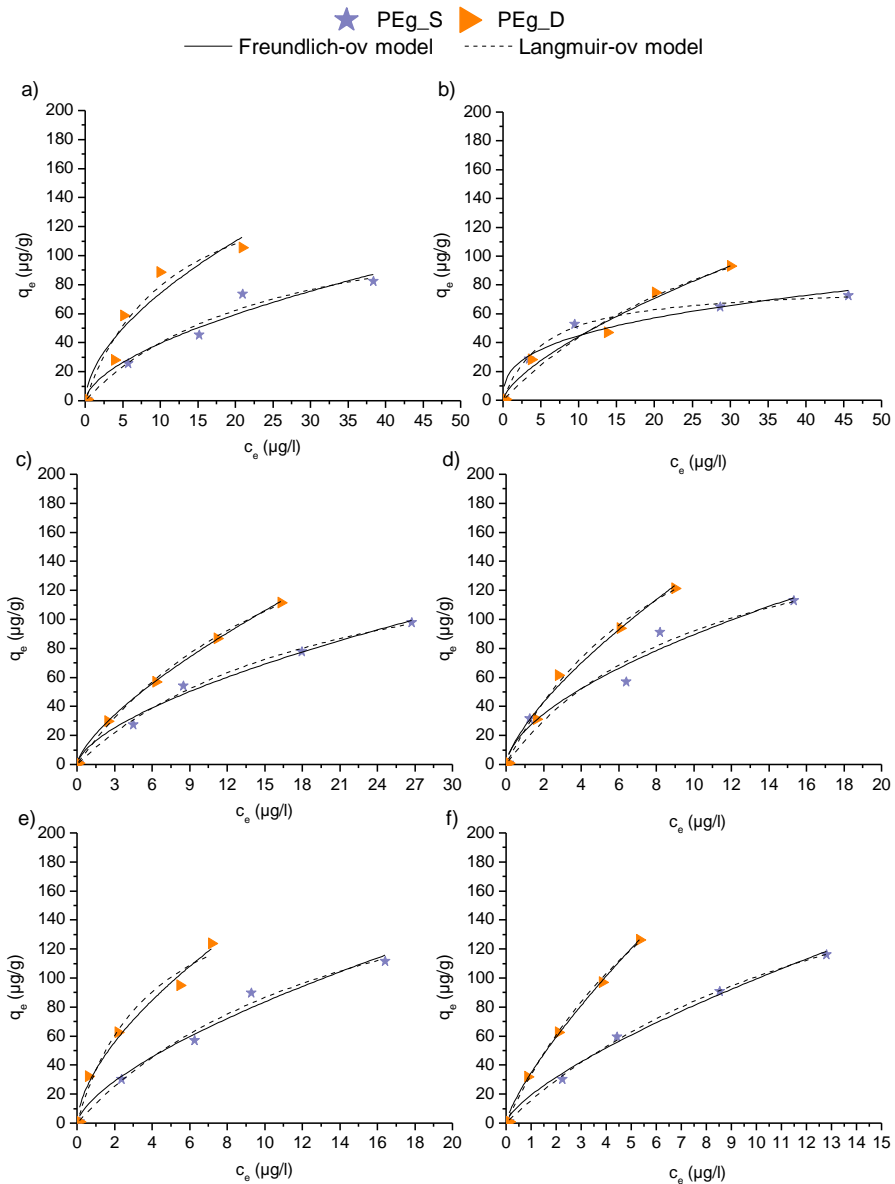
energije adsorpcije za adsorpciju PeCB, HeCB i TFL na PE izolovanom iz kozmetičkih sredstava ukazuju na povećanje energije adsorpcije sa povećanjem veličine molekula što ukazuje na to da dolazi do uspostavljanja jačih interakcija sa povećanjem molekulske mase. Na osnovu dobijenih vrednosti energije adsorpcije derivata benzena na praškastim vrstama mikroplastike može se uočiti da je dominantan mehanizam hemisorpcije, odnosno da se može pretpostaviti da do adsorpcije ispitivanih derivata benzena na PEp, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u oba ispitivana vodena matriksa dolazi uspostavljanjem vodoničnih veza što je u skladu sa istraživanjima drugih autora (*Velzeboer i sar., 2014; Guo i sar., 2018; Yu i sar., 2019; Elizalde-Velázquez i sar., 2020*).

Rezultati modelovanja rezultata adsorpcije derivata benzena na granulovanom standardu polietilena primenom pet modela adsorpcionih izoterma prikazani su na slici 91 i u tabeli 12. Visoke vrednosti korelacionih koeficijenata za Freundlich-ov i Langmuir-ov model dobijene su za adsorpcione procese svih ispitivanih derivata benzena na PEg, $R^2=0,883-0,999$ i $R^2=0,929-0,998$, respektivno.

Vrednosti Freundlich-ovog eksponenta za adsorpciju ispitivanih derivata benzena na PEg u oba ispitivana vodena matriksa je u opsegu $n_F=0,35-0,77$. Dobijene n_F vrednosti ukazuju na to da slobodna energija adsorpcije derivata benzena na PEg opada sa porastom inicijalne koncentracije jedinjenja (*Wang i Wang, 2018a*). Maksimalni adsorpcioni kapaciteti izračunati primenom Langmuir-ovog adsorpcionog modela za adsorpciju derivata benzena na PEg u sintetičkom vodenom matriksu iznosili su 140,4 $\mu\text{g/g}$ (za 1,2,3-TeCB), 171,8 $\mu\text{g/g}$ (za 1,3,5-TeCB), 80,45 $\mu\text{g/g}$ (za 1,2,4-TeCB), 190,3 $\mu\text{g/g}$ (za PeCB), 220,4 $\mu\text{g/g}$ (za HeCB), 256,0 $\mu\text{g/g}$ (za TFL). S druge strane, više vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta dobijene su za adsorpciju derivata benzena u dunavskoj vodi, odnosno 171,0 $\mu\text{g/g}$ (za 1,2,3-TeCB), 247,7 $\mu\text{g/g}$ (za 1,3,5-TeCB), 211,2 $\mu\text{g/g}$ (za 1,2,4-TeCB), 248,9 $\mu\text{g/g}$ (za PeCB) i 338,1 $\mu\text{g/g}$ (za TFL). Izuzetak je HeCB, za koji je modelom predviđen niži maksimalni adsorpcioni kapacitet (181,2 $\mu\text{g/g}$), u odnosu na vrednost dobijenu za sintetički matriks.

Modelovanjem rezultata adsorpcije derivata benzena na PEg primenom Redlich-Peterson-ovog, Temkin-ovog i Dubinine-Radusckevich-evog modela dobijene su visoke vrednosti koeficijenta determinacije ($R^2=0,777-0,997$), što je u skladu sa rezultatima dobijenim u slučaju praškastih vrsta mikroplastike. Visoke vrednosti koeficijenta determinacije dobijene za Redlich-Peterson-ov model potvrđuje da se adsorpcija derivata benzena na PEg može odvijati kombinovanjem monoslojne i višeslojne adsorpcije, dok Temkin-ov model pokazuje da

adsorpcijski afinitet ispitivanih derivata benzena ka PEG opada sa smanjenjem slobodnih mesta na površini materijala (*Dada i sar., 2012; Das i sar., 2014*).



Slika 91. Grafički prikaz adsorpcijskih izoterma (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na granulovanom standardu polietilena u sintetičkom (PEg_S) i realnom (PEg_D) vodenom matriksu

Tabela 12. Parametri adsorpcijskih modela za ispitivanje mehanizma adsorpcije derivata benzena na mikroplastici

Jedinjenje	Materijal	Freundlich-ov model			Langmuir-ov model			Petersen-ov model			Dubinine-Radushkevich-ov model			Temkin-ov model		
		K_F ($\mu\text{g/g}/(\mu\text{g/l})^n$)	n_F	R^2	K_L (μg)	q_{max} ($\mu\text{g/g}$)	R^2	K_R (μg)	β	R^2	B	E_a	R^2	b_T (J/mol)	A_T (μg)	R^2
1,2,3- TeCB	PEp_S	47,36	0,50	0,933	0,150	281,00	0,975	44,02	0,96	0,962	0,001	18,9	0,980	44,53	1,96	0,987
	PEp_D	50,03	0,48	0,898	0,180	269,83	0,919	62,45	0,84	0,885	0,001	21,8	0,909	44,18	2,10	0,947
	PE_PCPs_1_S	40,73	0,52	0,971	0,109	286,56	0,966	75,04	0,63	0,966	0,002	17,5	0,942	58,81	3,88	0,899
	PE_PCPs_1_D	53,70	0,60	0,989	0,119	404,29	0,990	82,56	0,64	0,993	0,001	19,5	0,961	43,97	3,93	0,911
	PE_PCPs_2_S	38,14	0,56	0,969	0,081	330,86	0,989	26,71	1,00	0,984	0,002	14,7	0,992	56,43	3,35	0,859
	PE_PCPs_2_D	25,65	0,84	0,980	0,017	1211,0	0,976	22,96	0,16	0,970	0,003	13,4	0,921	48,14	3,33	0,769
	PEg_S	10,23	0,59	0,932	0,040	140,40	0,954	5,60	1,00	0,930	0,004	11,2	0,947	159,6	2,68	0,792
	PEg_D	19,84	0,57	0,883	0,086	170,96	0,929	14,73	1,00	0,894	0,002	14,7	0,960	105,5	2,75	0,800
	PET_S	15,21	0,51	0,984	0,086	116,49	0,972	29,72	0,62	0,985	0,002	17,4	0,928	151,9	3,64	0,910
	PET_D	24,28	0,55	0,968	0,152	149,14	0,984	29,33	0,81	0,980	0,001	20,2	0,969	104,6	3,73	0,928
	PP_S	10,71	0,87	0,989	0,012	750,20	0,993	9,28	1,00	0,990	0,005	10,5	0,993	89,39	3,47	0,551
	PP_D	11,34	0,49	0,904	0,046	113,39	0,929	5,26	1,00	0,894	0,004	10,9	0,939	169,4	2,41	0,779
	PLA_S	10,93	0,30	0,714	0,190	39,316	0,934	7,43	1,00	0,900	0,002	17,8	0,960	330,3	2,46	0,890
	PLA_D	20,47	0,51	0,985	0,170	112,76	0,988	35,60	0,70	0,994	0,001	21,1	0,961	157,7	6,22	0,897
	1,3,5- TeCB	PEp_S	40,18	0,68	0,992	0,065	504,33	0,996	35,60	0,86	0,994	0,002	15,5	0,987	51,31	4,86
PEp_D		41,99	0,48	0,932	0,138	251,88	0,970	38,45	0,93	0,956	0,002	18,1	0,971	50,01	1,90	0,979
PE_PCPs_1_S		43,73	0,71	0,990	0,068	563,29	0,994	41,43	0,86	0,991	0,002	16,5	0,987	44,87	4,09	0,815
PE_PCPs_1_D		85,74	0,54	0,963	0,285	372,23	0,991	116,3	0,92	0,987	0,001	25,2	0,983	37,69	5,20	0,970
PE_PCPs_2_S		45,63	0,64	0,963	0,071	496,89	0,955	144,10	0,44	0,946	0,002	17,8	0,899	48,69	4,65	0,837
PE_PCPs_2_D		97,78	0,49	0,943	0,428	340,12	0,986	156,7	0,94	0,979	0,001	28,0	0,986	37,43	6,04	0,991
PEg_S		12,69	0,63	0,985	0,048	171,79	0,993	8,34	1,00	0,989	0,003	12,7	0,992	149,4	4,75	0,777
PEg_D		15,71	0,70	0,999	0,050	247,73	0,997	22,98	0,48	0,991	0,002	14,9	0,970	118,8	4,81	0,791
PET_S		12,55	0,68	0,996	0,043	205,34	0,999	11,26	0,71	0,999	0,003	13,4	0,963	132,5	3,59	0,799
PET_D		19,62	0,70	0,982	0,055	282,98	0,973	34,64	1,77	0,973	0,003	14,0	0,914	104,0	4,35	0,860
PP_S		27,42	0,67	0,992	0,058	370,00	0,984	72,99	0,42	0,989	0,002	16,8	0,933	70,98	4,37	0,742
PP_D		22,24	0,59	0,996	0,057	254,20	0,986	48,64	0,52	0,997	0,002	14,3	0,928	82,58	3,08	0,838
PLA_S		8,840	0,64	0,996	0,044	129,55	0,992	14,65	0,50	0,997	0,003	13,2	0,957	186,7	3,18	0,830
PLA_D		18,65	0,59	0,989	0,119	136,75	0,973	80,43	0,47	0,985	0,001	20,5	0,928	152,4	6,44	0,868

Nastavak tabele I2.

Jedinjenje	Materijal	Freundlich-ov model			Langmuir-ov model			Redlich-Petersen-ov model			Dubinine-Radushkevich-ov model			Temkin-ov model		
		K_F ($\mu\text{g/g}/(\mu\text{g/l})^n$)	n_F	R^2	K_L ($\text{l}/\mu\text{g}$)	q_{max} ($\mu\text{g/g}$)	R^2	K_R (U/g)	β	R^2	B	E_a	R^2	b_T (J/mol)	A_T (U/g)	R^2
1,2,4- TeCB	PEp_S	49,35	0,35	0,889	0,245	185,38	0,979	45,46	1,00	0,969	0,001	20,9	0,986	74,17	4,22	0,975
	PEp_D	47,34	0,46	0,930	0,146	255,63	0,995	37,35	1,00	0,993	0,002	18,0	0,997	53,01	2,52	0,973
	PE_PCPs_1_S	28,15	0,56	0,969	0,053	308,49	0,988	16,36	1,00	0,982	0,003	12,2	0,996	74,39	4,45	0,802
	PE_PCPs_1_D	35,93	0,57	0,975	0,062	358,71	0,955	184,9	0,48	0,963	0,002	17,0	0,893	62,56	4,76	0,853
	PE_PCPs_2_S	27,36	0,57	0,978	0,051	314,68	0,990	16,08	1,00	0,985	0,003	12,3	0,992	76,42	5,08	0,792
	PE_PCPs_2_D	39,80	0,62	0,996	0,072	415,12	0,992	80,11	0,51	0,997	0,002	16,1	0,961	55,84	5,12	0,832
	PEg_S	20,07	0,35	0,935	0,178	80,45	0,994	14,33	1,00	0,991	0,002	16,8	0,996	205,9	7,13	0,953
	PEg_D	9,190	0,68	0,971	0,026	211,15	0,957	447,3	0,32	0,956	0,005	10,2	0,889	132,6	2,17	0,831
	PET_S	13,99	0,46	0,960	0,091	92,93	0,989	9,12	0,95	0,984	0,002	14,9	0,983	185,5	3,73	0,899
	PET_D	6,340	0,83	0,927	0,013	364,97	0,922	42,8	0,17	0,891	0,004	11,3	0,902	151,3	3,16	0,651
	PP_S	9,950	0,69	0,969	0,016	325,63	0,942	93,93	0,31	0,960	0,004	11,2	0,862	105,9	2,39	0,688
	PP_D	8,080	0,80	1,000	0,011	494,75	0,998	90,82	0,21	1,000	0,006	9,15	0,949	101,4	2,40	0,643
PLA_S	11,21	0,40	0,910	0,088	63,825	0,964	5,64	1,00	0,946	0,003	13,2	0,981	301,3	6,12	0,858	
PLA_D	12,55	0,55	0,995	0,075	110,16	0,989	23,24	0,58	0,997	0,002	15,7	0,949	197,3	5,36	0,850	
PeCB	PEp_S	77,83	0,53	0,951	0,260	352,0	0,983	111,5	0,84	0,977	0,001	23,7	0,982	44,55	6,64	0,910
	PEp_D	81,27	0,59	0,974	0,227	406,26	0,995	92,19	1,00	0,993	0,001	23,0	0,994	41,96	6,75	0,893
	PE_PCPs_1_S	55,85	0,66	0,975	0,103	501,17	0,993	51,64	1,00	0,989	0,002	17,8	0,999	43,81	4,84	0,822
	PE_PCPs_1_D	89,71	0,65	0,980	0,210	508,62	0,996	104,4	1,00	0,989	0,001	23,9	0,991	34,59	5,53	0,921
	PE_PCPs_2_S	57,70	0,74	0,974	0,087	648,88	0,985	56,46	1,00	0,977	0,002	18,1	0,994	40,11	4,73	0,795
	PE_PCPs_2_D	93,10	0,62	0,967	0,246	466,56	0,995	106,7	1,00	0,933	0,001	24,2	0,997	34,09	5,37	0,929
	PEg_S	23,11	0,59	0,943	0,094	190,26	0,931	69,87	0,51	0,917	0,001	19,9	0,874	110,1	5,02	0,851
	PEg_D	26,38	0,70	0,981	0,105	248,88	0,990	26,05	1,00	0,985	0,001	19,0	0,991	89,53	4,59	0,834
	PET_S	20,92	0,62	0,940	0,092	190,99	0,971	17,60	1,00	0,956	0,002	16,2	0,994	116,9	5,22	0,761
	PET_D	37,75	0,51	0,968	0,286	158,14	0,993	56,69	0,86	0,991	0,001	25,1	0,975	95,94	7,01	0,960
	PP_S	28,23	0,76	0,993	0,045	536,07	0,990	50,03	0,39	0,987	0,002	16,1	0,931	34,88	1,04	0,929
	PP_D	29,96	0,80	0,924	0,022	1085,6	0,912	15,09	0,20	0,898	0,002	17,4	0,851	63,22	5,08	0,747
PLA_S	9,660	0,65	0,985	0,045	144,56	0,968	11,67	0,35	0,977	0,002	14,7	0,915	197,8	5,30	0,786	
PLA_D	23,37	0,61	0,979	0,114	176,92	0,951	20,59	0,39	0,968	0,001	23,1	0,881	158,2	12,26	0,837	

Nastavak tabele 12.

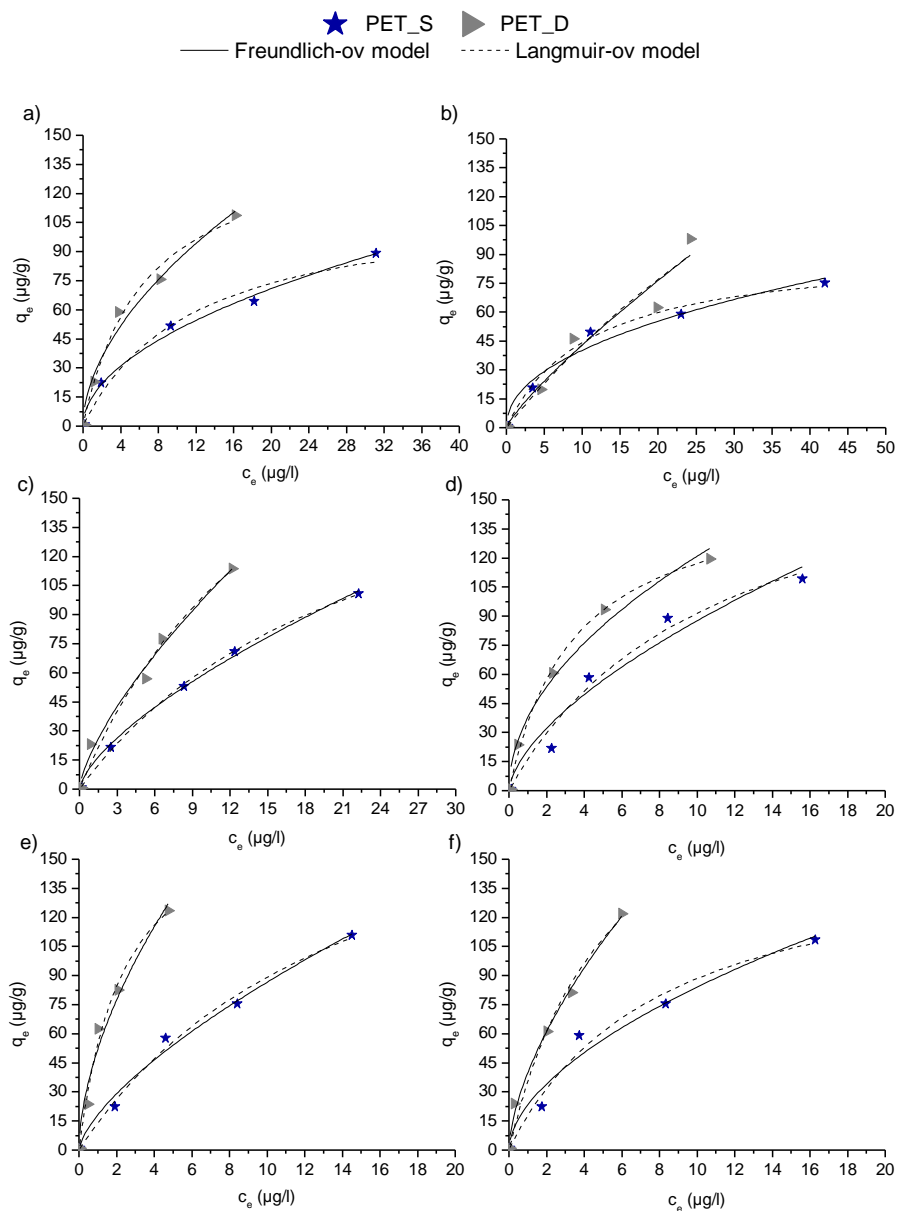
Jedinjenje	Materijal	Freundlich-ov model			Langmuir-ov model			Redlich-Petersen-ov model			Dubinine-Radushkevich-ov model			Temkin-ov model		
		K_F ($\mu\text{g/g}/(\mu\text{g/l})^n$)	n_F	R^2	K_L (μg)	q_{max} ($\mu\text{g/g}$)	R^2	K_R (l/g)	β	R^2	B	E_a	R^2	b_T (J/mol)	A_T (l/g)	R^2
HeCB	PEp_S	79,27	0,48	0,951	0,277	329,49	0,996	91,28	1,00	0,993	0,001	23,7	0,995	43,69	5,60	0,953
	PEp_D	70,47	0,68	0,992	0,129	555,50	0,988	229,5	0,41	0,989	0,001	21,3	0,971	49,86	12,2	0,784
	PE_PCPs_1_S	61,63	0,60	0,970	0,157	398,66	0,962	166,7	0,53	0,958	0,001	21,5	0,941	46,11	6,07	0,872
	PE_PCPs_1_D	98,00	0,60	0,982	0,297	432,87	0,992	160,3	0,79	0,990	0,001	26,1	0,986	38,44	8,01	0,914
	PE_PCPs_2_S	67,67	0,73	0,978	0,113	621,82	0,992	70,37	1,00	0,989	0,001	19,6	0,999	35,44	4,22	0,853
	PE_PCPs_2_D	100,6	0,60	0,959	0,328	422,74	0,987	138,5	1,00	0,981	0,001	26,6	0,990	32,13	5,17	0,976
	PEg_S	18,26	0,66	0,973	0,065	220,37	0,984	14,26	1,00	0,976	0,002	15,1	0,970	115,1	4,70	0,792
	PEg_D	36,68	0,60	0,971	0,249	181,19	0,964	97,64	0,57	0,962	0,001	25,7	0,945	86,13	6,05	0,932
	PET_S	18,12	0,68	0,985	0,067	221,73	0,987	16,48	0,84	0,983	0,002	16,1	0,977	149,2	11,5	0,697
	PET_D	52,01	0,57	0,962	0,417	185,23	0,986	76,95	1,00	0,978	0,001	28,2	0,988	96,78	13,6	0,856
	PP_S	29,64	0,77	0,986	0,039	628,04	0,975	11,03	0,23	0,978	0,002	17,4	0,913	60,74	4,30	0,758
	PP_D	38,43	0,70	0,994	0,087	417,16	0,999	38,05	0,90	0,999	0,002	17,9	0,977	57,20	4,35	0,796
PLA_S	10,57	0,63	0,977	0,050	143,60	0,957	143,6	0,39	0,966	0,002	15,7	0,905	182,7	4,25	0,825	
PLA_D	29,48	0,55	0,956	0,250	133,48	0,957	236,7	0,50	0,977	0,001	27,1	0,919	147,6	12,9	0,890	
TFL	PEp_S	60,64	0,63	0,988	0,112	483,21	0,982	151,27	0,50	0,984	0,001	20,1	0,941	46,52	6,47	0,858
	PEp_D	81,27	0,57	0,974	0,227	406,08	0,995	92,19	1,00	0,993	0,001	23,0	0,994	41,96	6,75	0,893
	PE_PCPs_1_S	52,62	0,61	0,988	0,087	468,16	0,972	925,5	0,40	0,982	0,001	19,5	0,915	57,04	9,70	0,820
	PE_PCPs_1_D	117,0	0,62	0,957	0,220	595,32	0,932	202,4	0,38	0,936	0,001	30,1	0,890	41,04	14,4	0,894
	PE_PCPs_2_S	69,13	0,76	0,988	0,103	704,48	0,996	72,28	1,00	0,993	0,001	20,2	0,995	36,20	4,91	0,839
	PE_PCPs_2_D	113,1	0,68	0,972	0,300	514,87	0,988	154,3	1,00	0,982	0,001	26,9	0,990	30,05	5,86	0,957
	PEg_S	19,33	0,71	0,992	0,065	255,95	0,998	16,67	1,00	0,997	0,002	16,1	0,993	107,9	5,02	0,786
	PEg_D	34,63	0,77	0,995	0,110	338,14	0,996	46,46	0,61	0,995	0,001	21,8	0,981	78,88	5,64	0,861
	PET_S	23,18	0,56	0,960	0,124	159,76	0,974	21,37	0,92	0,961	0,002	18,3	0,961	136,9	8,49	0,778
	PET_D	39,86	0,62	0,987	0,183	227,98	0,968	66,10	0,40	0,980	0,001	22,8	0,980	102,9	11,9	0,894
	PP_S	21,74	0,86	0,999	0,019	991,15	0,997	162,2	0,14	0,998	0,003	13,5	0,953	67,29	4,45	0,672
	PP_D	31,95	0,91	0,996	0,015	2010,1	0,994	196,7	0,09	0,994	0,002	16,0	0,951	56,04	5,00	0,712
PLA_S	16,47	0,56	0,989	0,101	123,27	0,999	12,85	0,97	1,000	0,002	16,9	0,784	202,4	11,5	0,784	
PLA_D	35,71	0,45	0,949	0,691	99,175	0,949	135,3	0,73	0,947	0,001	24,7	0,932	146,0	15,0	0,932	

Na osnovu dobijenih E_a vrednosti dobijenih Dubinine-Radusckevich-evim modelom može se pretpostaviti da je za adsorpciju 1,2,3-TeCB i 1,3,5-TeCB na PEG u oba ispitivana vodena matriksa odgovoran mehanizam jonske izmene ($E_a=11,2-14,9$ kJ/mol) do koje se može pretpostaviti da dolazi posredstvom jona u vodenom matriksu (*Fotopoulou i Karapanagioti, 2012; Wu i sar., 2016*). Dodatno, dobijene E_a vrednosti za adsorpciju 1,2,4-TeCB i na PEG u sintetičkom i realnom vodenom matriksu iznosila je 10,2 kJ/mol i 16,8 kJ/mol, respektivno. Energija adsorpcije dobijena modelovanjem eksperimentalnih podataka primenom Dubinine-Radusckevich-evog modela za adsorpciju HeCB na PEG u sintetičkom vodenom matriksu iznosila je 15,1 kJ/mol, što ukazuje na moguće odvijanje mehanizma jonske izmene, dok E_a vrednosti za adsorpciju HeCB na PEG u realnom matriksu iznosila 25,7 kJ/mol ukazujući na mehanizam hemisorpcije. *Chen i Chen (2009), Das i sar. (2014), Batoool i sar. (2018) i Gupta i Kumar (2019)* istakli su da se mehanizam hemisorpcije odvija pri vrednostima energiji adsorpcije većoj od 8 kJ/mol. Kako se ispitivani derivati benzena u vodenom matriksu pretežno nalaze u molekulskom obliku, može se pretpostaviti da će se adsorpcija HeCB na PEG u sintetičkom vodenom matriksu odvijati mehanizmom hemisorpcije. Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 12 uočava se da sa povećanjem molekulske mase ispitivanih jedinjenja dolazi do povećanja energije adsorpcije pri čemu se kao mehanizam adsorpcije izdvaja hemisorpcija. Tako se može pretpostaviti koji je mehanizam hemisorpcije odgovoran za adsorpciju PeCB ($E_a=19,0-19,9$ kJ/mol) na PEG i TFL ($E_a=16,1-21,8$ kJ/mol) na PEG u oba ispitivana matriksa (*Velzeboer i sar., 2014*).

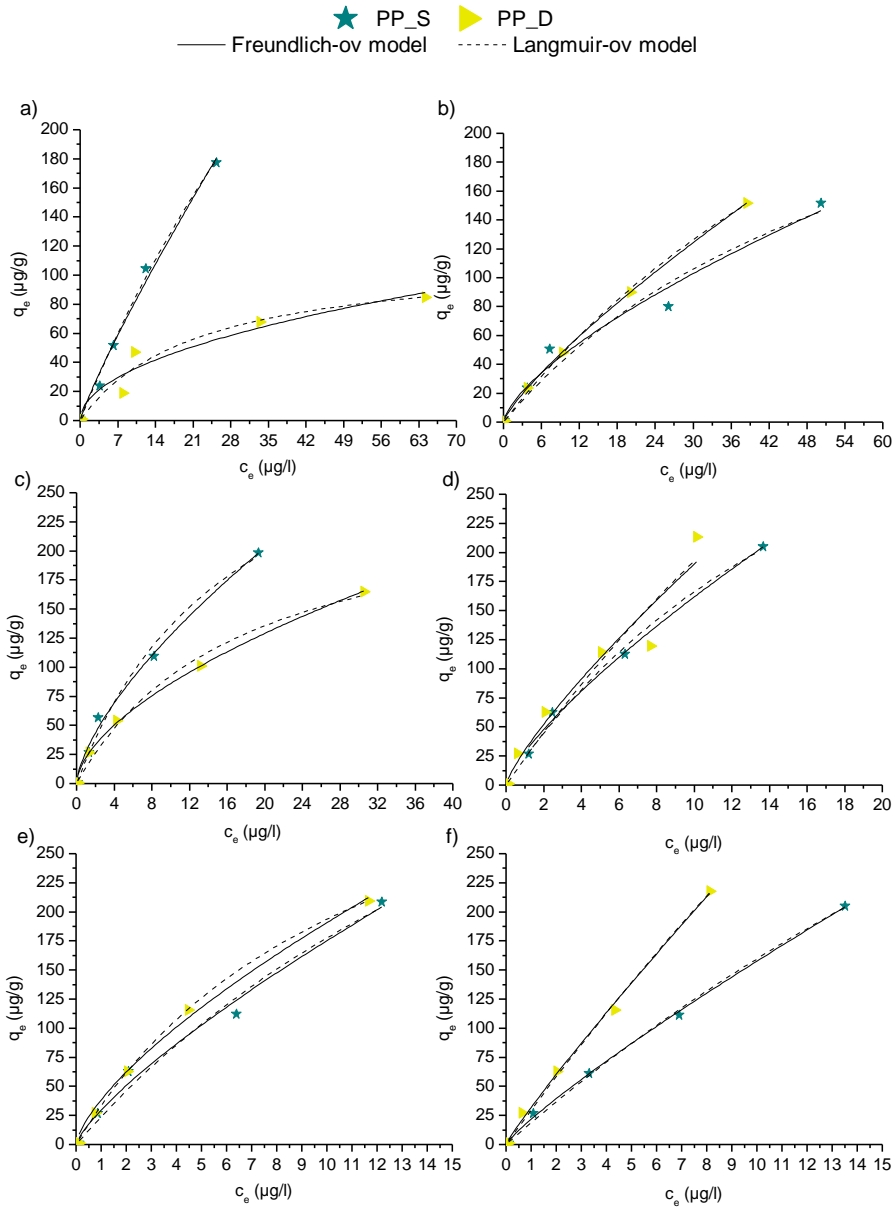
Rezultati ispitivanja mehanizma adsorpcije derivata benzena primenom Freundlich-ovog i Langmuir-ovog adsorpcionog modela na PET i PP prikazane su na slikama 92 i 93 i u tabeli 12. Na osnovu dobijenih rezultata modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Freundlich-ovog i Langmuir-ovog adsorpcionog modela mogu se uočiti visoke vrednosti koeficijenata determinacije koje su se kretale u opsegu od $R^2=0,904-1,000$ za adsorpciju derivata benzena na PET i $R^2=0,922-0,999$ za PP.

Takođe se može uočiti da su neznatno bolje korelacije Freundlich-ovog adsorpcionog modela dobijene za adsorpciju 1,2,3-TeCB na PET, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na PP u sintetičkom vodenom matriksu i 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB i TFL na PET i PP i PeCB na PP, u dunavskoj vodi, u odnosu na Langmuir-ov adsorpcioni model. Vrednosti Freundlich-ovog eksponenta za adsorpciju ispitivanih derivata benzena na

PET i PP u oba ispitivana vodena matriksa kretale su se u opsegu $n_F=0,46-0,91$.



Slika 92. Grafički prikaz adsorpcijskih izoterma (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na granulovanom standardu polietilen tereftalata u sintetičkom (PET_S) i realnom (PET_D) vodenom matriksu



Slika 93. Grafički prikaz adsorpcijskih izoterma (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB i (f) TFL na granulovanom standardu polipropilena u sintetičkom (PP_S) i realnom (PP_D) vodenom matriksu

Dobijene n_F vrednosti ukazuju na to da adsorpcijski afinitet opada sa porastom inicijalne koncentracije ispitivanih derivata benzene, što je u

skladu sa zapažanjima i za druga organska jedinjenja (*Wang i Wang, 2018a; Guo i sar., 2018b; Razanajatovo i sar., 2018*). Na osnovu vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta izračunatih na osnovu Langmuir-ovog modela za adsorpciju derivata benzena na česticama PET i PP uočava se značajan uticaj vodenog matriksa. Tako su, q_{max} vrednosti dobijene za adsorpciju derivata benzena na PET u sintetičkom vodenom matriksu, iznosile 116,5 $\mu\text{g/g}$ (za 1,2,3-TeCB), 205,3 $\mu\text{g/g}$ (za 1,3,5-TeCB), 92,93 $\mu\text{g/g}$ (za 1,2,4-TeCB), 191,0 $\mu\text{g/g}$ (za PeCB), 221,7 $\mu\text{g/g}$ (za HeCB), 159,8 $\mu\text{g/g}$ (za TFL), što su znatno niže vrednosti u odnosu na dunavsku vodu, gde su vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta bile 149,1 $\mu\text{g/g}$ (za 1,2,3-TeCB), 283,0 $\mu\text{g/g}$ (za 1,3,5-TeCB), 365,0 $\mu\text{g/g}$ (za 1,2,4-TeCB), 248,9 $\mu\text{g/g}$ (za PeCB), 185,2 $\mu\text{g/g}$ (za HeCB), 228,0 $\mu\text{g/g}$ (za TFL).

Poređenjem dobijenih vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta za adsorpciju derivata benzena na PET u odnosu na hlorovane fenole uočava se slično adsorpciono ponašanje u zavisnosti od ispitivane grupe jedinjenja pri čemu su q_{max} vrednosti bila više u sintetičkom u odnosu na realni vodeni matriks. Dodatno, može se uočiti razlika u dobijenim adsorpcionim kapacitetima za adsorpciju derivata benzena na PET u odnosu na PEG gde je adsorpcija bila izraženija u dunavskoj vodi u odnosu na sintetičku vodu. Na osnovu dobijenih rezultata može se pretpostaviti da na adsorpciono ponašanje organskih polutanata u različitim vodenim matriksima fizičko-hemijske karakteristike mikroplastike imaju značajan uticaj što je u skladu sa rezultatima drugih autora (*Fotopoulou i Karapanagioti, 2012; Velzeboer i sar., 2014; Guo i sar., 2018a*). Sa druge strane, vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta za 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na PP u sintetičkom matriksu bile 750,2 $\mu\text{g/g}$, 370,0 $\mu\text{g/g}$, 325,6 $\mu\text{g/g}$, 536,1 $\mu\text{g/g}$, 628,0 $\mu\text{g/g}$ i 991,2 $\mu\text{g/g}$ respektivno, dok su u dunavskoj vodi bile u opsegu 113,4-2010,1 $\mu\text{g/g}$, odnosno 113,4 $\mu\text{g/g}$ za 1,2,3-TeCB, 254,2 $\mu\text{g/g}$ za 1,3,5-TeCB, 494,7 $\mu\text{g/g}$ za 1,2,4-TeCB, 1085,6 $\mu\text{g/g}$ za PeCB, 417,2 $\mu\text{g/g}$ za HeCB i 2010,1 $\mu\text{g/g}$ za TFL.

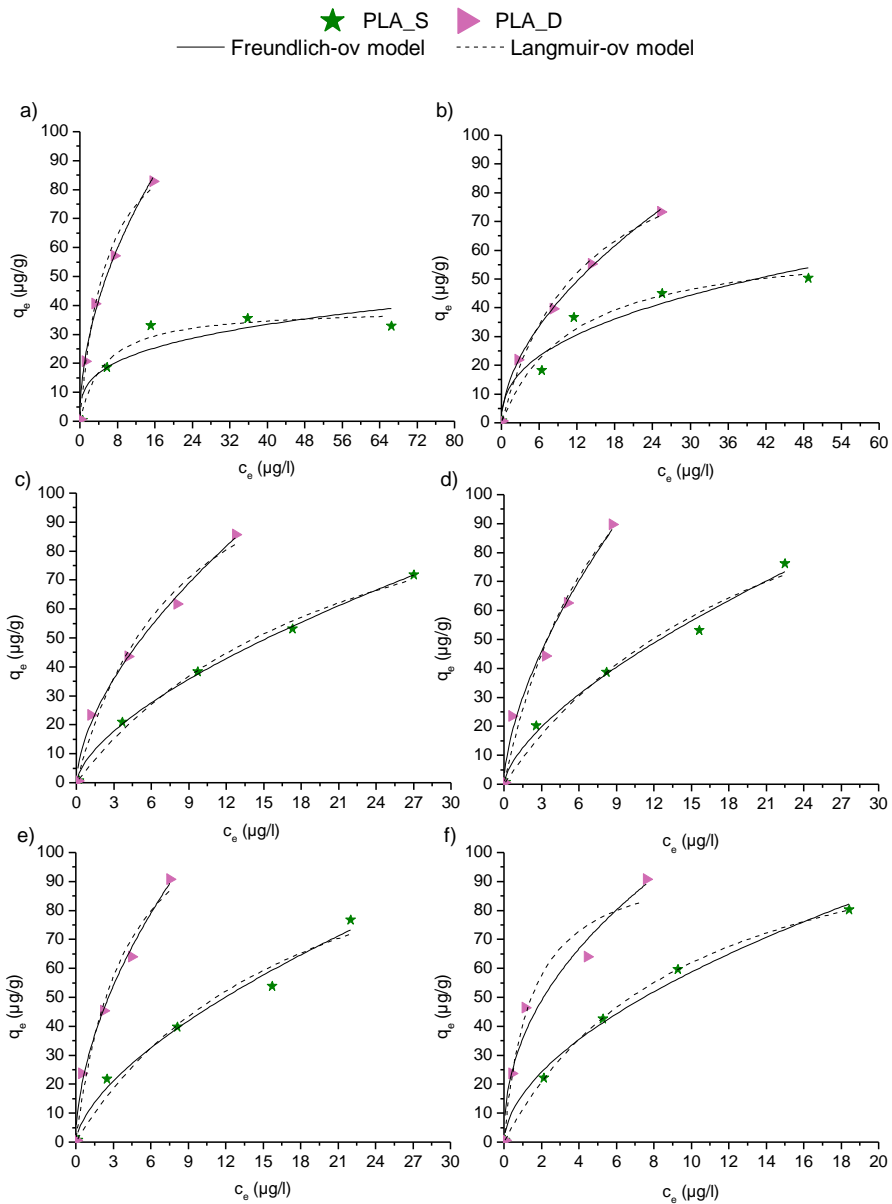
Generalno, na osnovu dobijenih rezultata maksimalnih adsorpcionih kapaciteta za adsorpciju derivata benzena na PP može se uočiti da je adsorpcija ove grupe jedinjenja izraženija u sintetičkom vodenom matriksu u odnosu na dunavsku vodu. Izuzetak se uočava kod adsorpcije PeCB i TFL na PP gde je adsorpcioni kapacitet značajno viši u realnom u odnosu na sintetički vodeni matriks. Na osnovu dobijenih q_{max} vrednosti uočava se značajan uticaj vodenog matriksa na promenu adsorpcionog afiniteta ispitivanih derivata benzena na PP (*Wu i sar., 2016*). Dodatno, pored uticaja vodenog matriksa utvrđen je i uticaj fizičko-

hemijskih karakteristika mikroplastike na adsorpciono ponašanje derivata benzena. Shodno tome, uočavaju se značajno više vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta derivata benzena na PP u odnosu na PEG i PET (Fotopoulou i Karapanagioti, 2012; Velzeboer i sar., 2014; Guo i sar., 2018a).

Visoke vrednosti korelacionih koeficijenata dobijene su primenom Redlich-Peterson-ovog modela za adsorpciju derivata benzena na PET i PP, što potvrđuje dobru korelaciju eksperimentalnih podataka dobijenih primenom Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela, odnosno da se adsorpcija odvija kombinacijom monoslojne i višeslojne adsorpcije (Abdullah i sar., 2009; Foo i Hameed, 2010; Vidal i sar., 2011). Niske vrednosti koeficijenta determinacije ($R^2=0,551-0,960$) dobijenih modelovanjem eksperimentalnih podataka za adsorpciju derivata benzena na PET i PP Temkin-ovim modelom ukazuju na to da se ovim modelom ne mogu pouzdano tumačiti dobijeni rezultati. Neslaganje ovog modela za adsorpciju organskih polutanata na mikroplastici uočili su (Wang i Wang, 2018a). Visoki koeficijenti determinacije dobijeni Dubibine-Raduskevich-evom izotermom ukazuju na mogućnost primene ovog modela za tumačenje adsorpcionog mehanizma derivata benzena na PET i PP. Dobijene vrednosti E_a ukazuju na pretežno odvijanje dva mehanizma, jonske izmene i hemisorpcije ($E_a=9,15-28,2$ kJ/mol). Chen i Chen (2009), Das i sar. (2014), Batool i sar. (2018) i Gupta i Kumar (2019) ukazali su na to da se mehanizam hemisorpcije odvija pri vrednostima $E_a > 8$ kJ/mol. Kako se derivati benzena u vodenom matriksu pretežno nalaze u molekulskom obliku, može se pretpostaviti da će se adsorpcija derivata benzena na PET i PP odvijati mehanizmom hemisorpcije. Generalno, na osnovu dobijenih rezultata modelovanja eksperimentalnih podataka Dubibine-Raduskevich-evim modelom, može se pretpostaviti da je glavni mehanizam vezivanja derivata benzena na PET i PP mehanizam hemisorpcije što je u skladu sa rezultatima drugih autora (Velzeboer i sar., 2014; Hüffer i Hofmann, 2016; Tourinho i sar., 2019).

Rezultati ispitivanja mehanizma vezivanja derivata benzena na PLA u sintetičkom i realnom vodenom matriksu (slika 94 i tabela 12), ukazuju na visoke vrednosti koeficijenta determinacije za Freundlich-ov ($R^2=0,714-0,996$) i Langmuir-ov adsorpcioni model ($R^2=0,934-0,999$). Neznatno viši koeficijent determinacije za Freundlich-ov adsorpcioni model u odnosu na Langmuir-ov uočava se za adsorpciju 1,3,5-TeCB i PeCB na PLA u oba ispitivana vodena matriksa i HeCB na PLA u sintetičkom matriksu. Sa druge strane, za adsorpciju derivata trihlorbenzena na PLA u oba ispitivana matriksa i HeCB na PLA u

dunavskoj vodi Langmuir-ov adsorpcioni model se pokazao kao pogodniji za opisivanje adsorpcije.



Slika 94. Grafički prikaz adsorpcijskih izoterma (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na granulovanom standardu polilaktonske kiseline u sintetičkom (PLA_S) i realnom (PLA_D) vodenom matriksu

Vrednosti Freundlich-ovog eksponenata dobijene za adsorpciju derivata benzena ($n_F=0,30-0,65$) što ukazuje na smanjenje adsorpcionog afiniteta PLA ka derivatima benzena sa povećanjem inicijalne koncentracije ispitivanih jedinjenja (*Dada i sar., 2012*).

Za razliku od ispitivanih hlorovanih fenola, gde je opseg q_{max} vrednosti bio 20,00-205,6 $\mu\text{g/g}$, u slučaju adsorpcije derivata benzena na PLA u oba ispitivana vodena matriksa uočava se značajna razlika u maksimalnom adsorpcioni kapacitetu ($q_{max}=32,93-82,43 \mu\text{g/g}$) bez obzira na slične vrednosti koeficijenta determinacije oktanol-voda. To znači da druge fizičko-hemijske karakteristike jedinjenja više utiču na adsorpciju na PLA kao što su molekulska masa, strukturni raspored, rastvorljivost u vodi na šta su takođe ukazali drugi autori (*Wang i sar., 2015; Hüfner i Hofmann, 2016; Tourinho i sar., 2019*). Dodatno, značajno više vrednosti q_{max} dobijene su za adsorpciju derivata benzena na PLA u dunavskoj vodi (32,93-82,43 $\mu\text{g/g}$) u odnosu na sintetički vodeni matriks (32,93-82,43 $\mu\text{g/g}$).

Kao i u slučaju adsorpcije derivata benzena na komercijalno dostupnim vrstama mikroplastike visoke vrednosti korelacionih konstanti dobijene su za adsorpcione procese 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na PLA primenom Redlich-Peterson-ovog i Temkin-ovog modela (tabela 12). Poređenjem dobijenih rezultata adsorpcije derivata benzena na PLA u odnosu na ispitivane komercijalno dostupne vrste mikroplastike uočava se dobra korelacija modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Temkin-ovog modela ($R^2=0,784-0,932$) što ukazuje na to da prilikom adsorpcije derivata benzena na PLA dolazi do opadanja adsorpcionog afiniteta usled popunjavanja raspoloživih aktivnih mesta na površini biopolimera (*Dada i sar., 2012; Das i sar., 2014*). Vrednosti E_a primenom Dubinine-Radusckevich-eve izoterme ukazuju na to da je za adsorpciju derivata benzena na PLA u oba ispitivana vodena matriksa odgovoran pretežno mehanizam hemisorpcije ($E_a=16,9-27,1 \text{ kJ/mol}$). Do izuzetka dolazi u slučaju adsorpcije 1,3,5-TeCB, PeCB i HeCB na PLA gde je energija adsorpcije bila 13,2 kJ/mol, 14,7 kJ/mol i 15,7 kJ/mol u sintetičkom vodenom matriksu, respektivno, kao i za adsorpciju 1,2,4-TeCB na PLA u oba ispitivana vodena matriksa (13,2 kJ/mol za sintetički i 15,7 kJ/mol za realni) odnosno da prilikom adsorpcije odlazi do jonske izmene. Dodatno, istraživanja autora *Chen i Chen (2009)*, *Das i sar. (2014)*, *Batool i sar. (2018)* i *Gupta i Kumar (2019)* ukazala su na to da je pri $E_a > 8 \text{ kJ/mol}$ mehanizam hemisorpcije odgovoran za adsorpciju organskih i neorganskih polutanata na adsorbentu. Kako se derivati benzena u vodenom matriksu pretežno nalaze u molekulskom obliku, može se pretpostaviti da će se adsorpcija derivata benzena na PET

i PP odvijati mehanizmom hemisorpcije. Na osnovu dobijenih rezultata modelovanja eksperimentalnih podataka adsorpcije derivata benzena na PLA primenom Dubinine-Radusckevich-evog modela može se pretpostaviti da se adsorpcija ispitivanih derivata benzena na mikroplastici odvija preko mehanizma hemisorpcije.

Generalno, koeficijenti determinacije (R^2) generisani za Freundlich-ov adsorpcioni model kreću se u rasponu od 0,714 - 1,000. Na osnovu visokih vrednosti K_F dobijene Freundlich-ovim modelom uočava se visok afinitet odabranih derivata benzena ka mikroplastici. Takođe se, na osnovu dobijenih vrednosti Freundlich-ovog koeficijenta ($n_F < 1$) može zaključiti da ispitivana jedinjenja iz ove grupe imaju visok afinitet ka mikroplastici koji opada sa porastom inicijalne koncentracije derivata benzena pri istom vremenu kontakta. Koeficijenti determinacije dobijeni Langmuir-ovim adsorpcionim modelom su u rasponu od 0,919-0,999, što ukazuje na to da bi prilikom adsorpcije derivata benzena na ispitivane vrste mikroplastike formiranje monosloja mogao biti glavni mehanizam vezivanja (Wang i Wang, 2018b). Dobijene vrednosti q_{max} određene Langmuir-ovim modelom kretale su se u opsegu od 39,32-1211,0 $\mu\text{g/g}$, 129,6-563,3 $\mu\text{g/g}$, 63,83-494,8 $\mu\text{g/g}$, 144,6-1085,6 $\mu\text{g/g}$, 133,5-621,8 $\mu\text{g/g}$, 99,18-2010,1 $\mu\text{g/g}$ za 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL, respektivno (tabela 12). Dobijene vrednosti maksimalnog kapaciteta adsorpcije ukazuju na porast adsorpcionog afiniteta derivata benzena sa porastom veličine molekula. Izuzetak se javlja kod adsorpcije HeCB na mikroplastici što može biti posledica otežanog prilaska molekula HeCB površini ispitivanih vrsta mikroplastike što je u skladu sa istraživanjima Lee i sar. (2014) i; Wang i sar. (2018a).

Na osnovu dobijenih rezultata takođe je utvrđen značajan uticaj vodenog matriksa na adsorpcioni kapacitet derivata benzena u zavisnosti od fizičko-hemijskih karakteristika ispitivanih vrsta mikroplastike. Dobijeni rezultati su u skladu sa istraživanjima Fotopoulou i Karapanagioti (2012) i Wu i sar. (2016) koji su ukazali na značajan uticaj fizičko-hemijskih karakteristika mikroplastike kao što su hemijska struktura mikroplastike u vidu prisustva različitih funkcionalnih grupa, specifična površina materijala, poroznost i slično, na promenu adsorpcionog afiniteta ka organskim polutantima. Dobijene visoke vrednosti za adsorpcioni kapacitet ukazuju na značajno veći afinitet odabranih derivata benzena (tabela 12) u odnosu na hlorovane fenole (tabela 11). Kao i u slučaju hlorovanih fenola, u cilju boljeg razumevanja mehanizma adsorpcije derivata benzena na mikroplastici korišćeni su Redlich-Peterson-ov, Dubinine-Radusckevich-ev i Tempkin-ov adsorpcioni model. Kao što je već prethodno napomenuto, Redlich-Petersen-ov adsorpcioni model

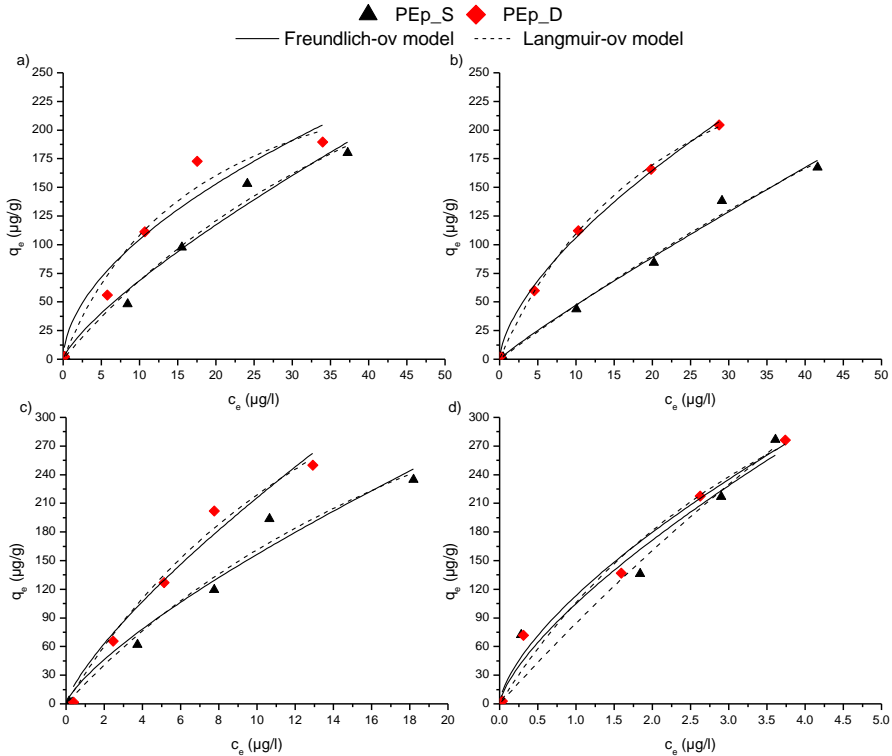
kombinuje oba, Freundlich-ov i Langmuir-ov adsorpcioni model. Dobljene β vrednosti modelovanjem eksperimentalnih podataka za adsorpciju derivata benzena primenom Redlich-Petersen-ovog modela ukazuju na različitu adsorpciju 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL na ispitivanim vrstama mikroplastike odnosno na mogućnost odvijanja kombinovane adsorpcije u vidu monosloja i višeslojeva. Dodatno, kako se derivati benzena u vodi ne mogu naći u jonskom obliku (*McCarty i sar., 1984; Yuan i sar., 2020*), dobijeni rezultati Dubinin-Radusckevich-evog modela se ne mogu uzeti kao validni. Takođe, više autora je ukazalo na to da se dobijene vrednosti energije adsorpcije više od 8 kJ/mol mogu klasifikovati kao mehanizam hemisorpcije (*Chen i Chen, 2009; Das i sar., 2014; Batoool i sar., 2018; Gupta i Kumar, 2019*). Uzimajući u obzir ovakvo tumačenje vrednosti energije adsorpcije može se pretpostaviti da je za adsorpciju ispitivanih derivata benzena na mikroplastici u oba ispitivana vodena matriksa ipak odgovoran mehanizam hemisorpcije (*Dada i sar., 2012*).

4.4.3 Mehanizam adsorpcije policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastici

Rezultati modelovanja mehanizma adsorpcije policikličnih aromatičnih ugljovodonika na praškastom polietilenu, dobijeni primenom svih pet ranije navedenih adsorpcionih modela, dati su u tabeli 13 i na slikama 95-101. Dobijeni rezultati Freundlich-ovog ($R^2=0,910-0,997$) i Langmuir-ovog modela ($R^2=0,930-0,999$) ukazuju na dobru korelaciju obe primenjene adsorpcione izoterme u slučaju adsorpcije naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PEp, što je u skladu sa rezultatima *Wang i Wang (2018a)*, koji su vršili ispitivanje adsorpcionog afiniteta pirena na različitim vrstama mikroplastike. Oni su se za tumačenje svojih rezultata opredelili za Langmuir-ov model usled neslaganja eksperimentalno dobijenih podataka i korelacione prave dobijene za Freundlich-ov adsorpcioni model, što su pripisali matematičkoj složenosti ovog modela (*Wang i Wang, 2018a; Wang i sar., 2019*).

Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka adsorpcije PAH na PEp primenom Langmuir-ove adsorpcione izoterme, prikazani u tabeli 13, ukazuju na značajno visoke vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta ($q_{max}=308,9-1676,2 \mu\text{g/g}$) u svim ispitivanim vodenim matriksima. Takođe ukazuju na značajno veće vrednosti q_{max} dobijene za adsorpciju naftalena, fluorena i pirena u sintetičkom vodenom matriksu (504,1 $\mu\text{g/g}$, 1068,5 $\mu\text{g/g}$, i 1676,2 $\mu\text{g/g}$, respektivno) u odnosu na

dunavsku vodu (308,9 $\mu\text{g/g}$, 373,6 $\mu\text{g/g}$, 628,4 $\mu\text{g/g}$), što ukazuje na značajan uticaj sastava vodenog matriksa na adsorpciono ponašanje ispitivanih jedinjenja. Poređenjem dobijenih vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta dobijenih za adsorpciju PAH na PEp u odnosu na hlorovane fenole i derivate benzena uočava se da je adsorpcija PAH i derivata benzena bila izraženija u sintetičkom vodenom matriksu u odnosu na realni.



Slika 95. Grafički prikaz adsorpcionih izoterma (a) naftalen, (b) fluoren, (c) fluoranten i (d) piren na paraškastom standardu polietilena u sintetičkom (PEp_S) i realnom (PEp_D) vodenom matriksu

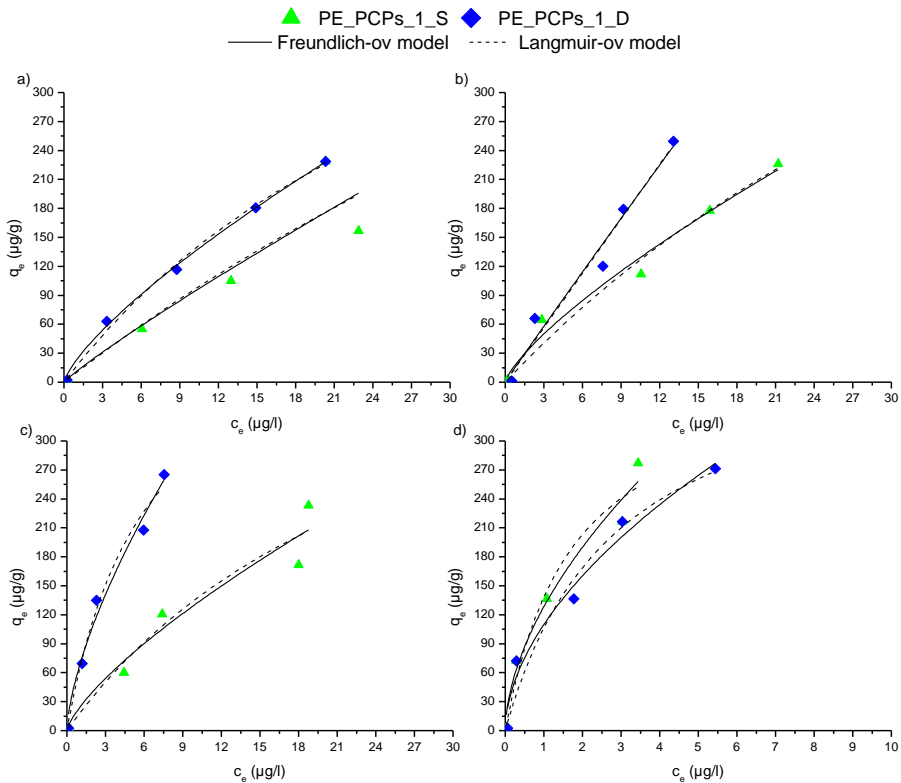
Suprotno adsorpciji PAH i derivata benzena na PEp, kod hlorovanih fenola maksimalni adsorpcioni kapacitet bio je veći u dunavskoj vodi u odnosu na sintetički vodeni matriks. Dobijeni rezultati ukazuju na značajan uticaj fizičko-hemijskih karakteristika organskih polutanata na adsorpciono ponašanje na mikroplastici u vodi što je u skladu sa istraživanjima drugih autora (Velzeboer i sar., 2014; Wang i sar., 2018a; Guo i sar., 2018b; Wang i sar., 2019; Tourinho i sar., 2019; Sørensen i sar., 2020). S druge strane, u slučaju adsorpcije flurontena na PEp uočava

se da sastav vodenog matriksa nema značajnog uticaja na adsorpciono ponašanje, odnosno maksimalni adsorpcioni kapacitet dobijen za realni vodeni matriks iznosio je 624,0 $\mu\text{g/g}$ i 636,3 $\mu\text{g/g}$ u sintetičkom vodenom matriksu. Dobijene vrednosti Freundlich-ovog eksponenta za adsorpciju PAH na PEp u sintetičkom i realnom vodenom matriksu bile su u opsegu od 0,55 do 0,91, respektivno što ukazuje na favorizovanu adsorpciju ovih jedinjenja na PEp kao i na to da adsorpcioni afinitet PEp ka pirenu opada sa porastom inicijalne koncentracije. Dobru korelaciju sa oba adsorpciona modela takođe uočili su.

Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka adsorpcije PAH na PEp primenom Redlich-Peterson-ovog, Dubinine-Raduskevich-evog i Temkin-ovog adsorpcionih izoterma prikazani su na slici 95 i dati u tabeli 13. Visoki koeficijenti determinacije dobijeni su primenom Redlich-Peterson-ovog i Dubinine-Raduskevich-evog u oba vodena matriksa, dok primena Temkinovog modela nije dala zadovoljavajuće rezultate ($R^2=0,684-0,862$) te se ovaj model ne može sa sigurnošću koristiti za tumačenje adsorpcije PAH na PEp. Kako Redlich-Peterson-ov model u sebi sadrži komponente Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela visoke vrednosti koeficijenta determinacije ovog modela potvrđuju njihovu dobru korelaciju eksperimentalnih podataka dobijenih primenom ovih modela. Detaljniji uvid u mehanizam adsorpcije PAH na PEp dobijamo primenom Dubinine-Raduskevich-evog modela s obzirom da dobijene vrednosti energije adsorpcije ovog modela ukazuju na potencijalni mehanizam vezivanja PAH na PEp. Izračunate vrednosti E_a za adsorpciju naftalena, fluorena i fluorantena na PEp u sintetičkom i realnom vodenom matriksu kreću se u opsegu od 7,50-15,0 kJ/mol. U skladu sa podelom vrste interakcija prema veličini E_a (poglavlje 2.4.2.5.), navedene vrednosti energije adsorpcije ukazuju na jonsku izmenu. Međutim, struktura PAH i PEp je takva da jonska izmena nije verovatan mehanizam adsorpcije. Kako su PAH aromatična jedinjenja koja u vodenom matriksu ne mogu imati jonski oblik (Wang i sar., 2018b; Mojiri i sar., 2019; Sørensen i sar., 2020), dobijeni rezultati Dubinine-Raduskevich-evog modela se ne mogu uzeti kao validni. Takođe, više autora, koji su se bavili studijama modelovanja termodinamičkih adsorpcionih izoterma za adsorpciju organskih i neorganskih polutanata na različitim materijalima u vodi ukazali su da se dobijene vrednosti energije adsorpcije >8 kJ/mol mogu klasifikovati kao mehanizam hemisorpcije (Chen i Chen, 2009; Batool i sar., 2018; Gupta i Kumar, 2019). Uzimajući u obzir ovakvo tumačenje vrednosti E_a može se pretpostaviti da je za adsorpciju naftalena, fluorena i fluorantena na PEp u sintetičkom i realnom vodenom matriksu ipak odgovoran mehanizam hemisorpcije. S druge strane, dobijene vrednosti E_a za adsorpciju pirena na

PEp u oba ispitivana vodena matriksa iznosile su 29,0 kJ/mol za sintetički i 28,1 kJ/mol za realni vodeni matriks, odnosno jasno ukazuju na moguće odvijanje mehanizma hemisorpcije i značajno snažniju energiju vezivanja ovog jedinjenja za PEp (*Chen i Chen, 2009; Dada i sar., 2012; Das i sar., 2014; Gupta i Kumar, 2019*).

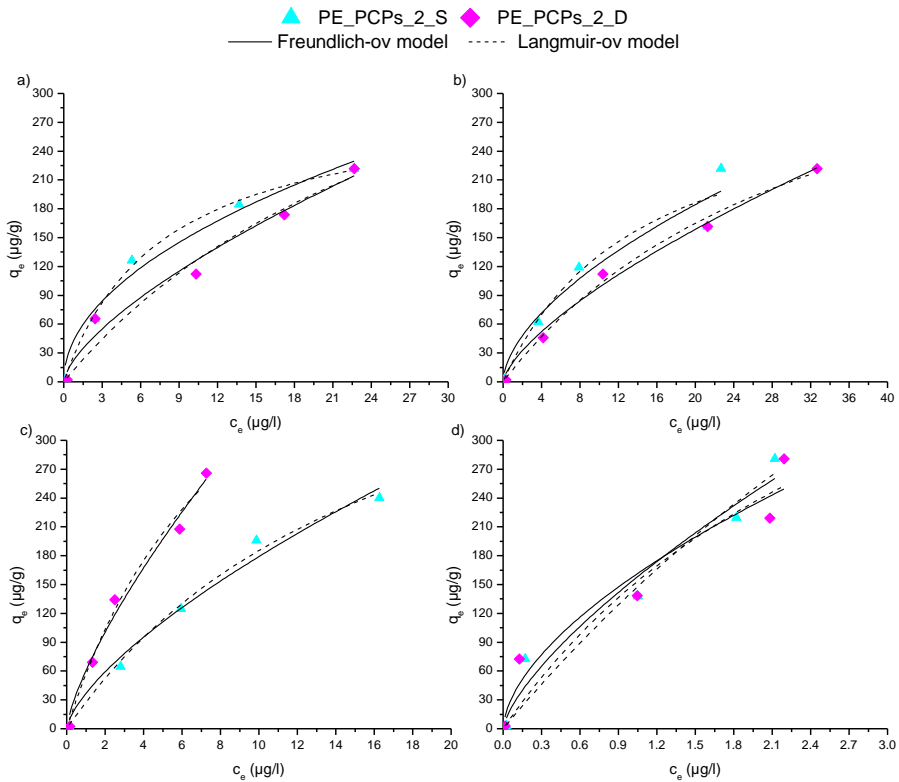
Modelovanje adsorpcionih izotermi u cilju detaljnijeg ispitivanja mehanizma adsorpcije sprovedeno je za adsorpciju PAH na polietilenu izolovanom iz kozmetičkih sredstava, a rezultati su na slikama 96 i 97 i u tabeli 13.



Slika 96. Grafički prikaz adsorpcionih izotermi (a) naftalen, (b) fluoren, (c) fluoranten i (d) piren na PE_PCPs_1 u sintetičkom (PE_PCPs_1_S) i realnom (PE_PCPs_1_D) vodenom matriksu

Dobijeni rezultati Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela za adsorpciju PAH na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 ukazuju na dobru korelaciju oba primenjena adsorpciona modela ($R^2=0,807-0,997$). Rezultati korelacije ova dva modela ukazuju na bolju korelaciju Freundlich-ove izoterme kada je u pitanju adsorpcija naftalena na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u dunavskoj

vodi, fluorena na PE_PCPs_1 u oba ispitivana vodena matriksa i pirena na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u sintetičkom i realnom vodenom matriksu dok je za adsorpciju ostalih ispitivanih predstavnika PAH Langmuir-ov model pokazao bolju korelaciju. Dobijene vrednosti Freundlich-ovog eksponenta za adsorpciju ispitivanih PAH na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 kretale su se u opsegu, $n_F=0,50-0,98$ što ukazuje na to da je adsorpcija favorizovana kao i da adsorpcioni afinitet PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 opada sa povećanjem inicijalne koncentracije PAH. Dodatno, visoke vrednosti koeficijenata determinacije Langmuir-ovog adsorpcionog modela dobijene su za adsorpciju svih ispitivanih PAH na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u oba ispitivana vodena matriksa ($R^2=0,810-0,996$) što ukazuje na formiranje monosloja prilikom adsorpcije.



Slika 97. Grafički prikaz adsorpcionih izoterma (a) naftalen, (b) fluorena, (c) fluorantena i (d) pirena na PE_PCPs_2 u sintetičkom (PE_PCPs_2_S) i realnom (PE_PCPs_2_D) vodenom matriksu

Uticaj vodenog matriksa je evidentan kada je adsorpcija PAH na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u pitanju, što se može uočiti na osnovu vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta naftalna, fluorena i fluorantena na

PE_PCPs_1 koje su značajno veće u sintetičkom vodenom matriksu (1024,5 µg/g, 841,2 µg/g, 507,5 µg/g, respektivno) u odnosu na dunavsku vodu (619,7 µg/g, 37,34 µg/g, 459,2 µg/g). U slučaju adsorpcije pirena na PE_PCPs_1 dobijene su slične vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta za adsorpcione procese ispitivane u sintetičkom vodenom matriksu (382,5 µg/g) u odnosu na realni (409,7 µg/g). Dobijene vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta za adsorpciju naftalena, fluorena i fluorantena na PE_PCPs_2 primenom Lngmuir-ove izoterme su više u dunavskoj vodi, 541,0 µg/g, 444,4 µg/g, 581,6 µg/g, u odnosu na sintetički vodeni matriks 293,4 µg/g, 319,0 µg/g i 508,9 µg/g, respektivno.

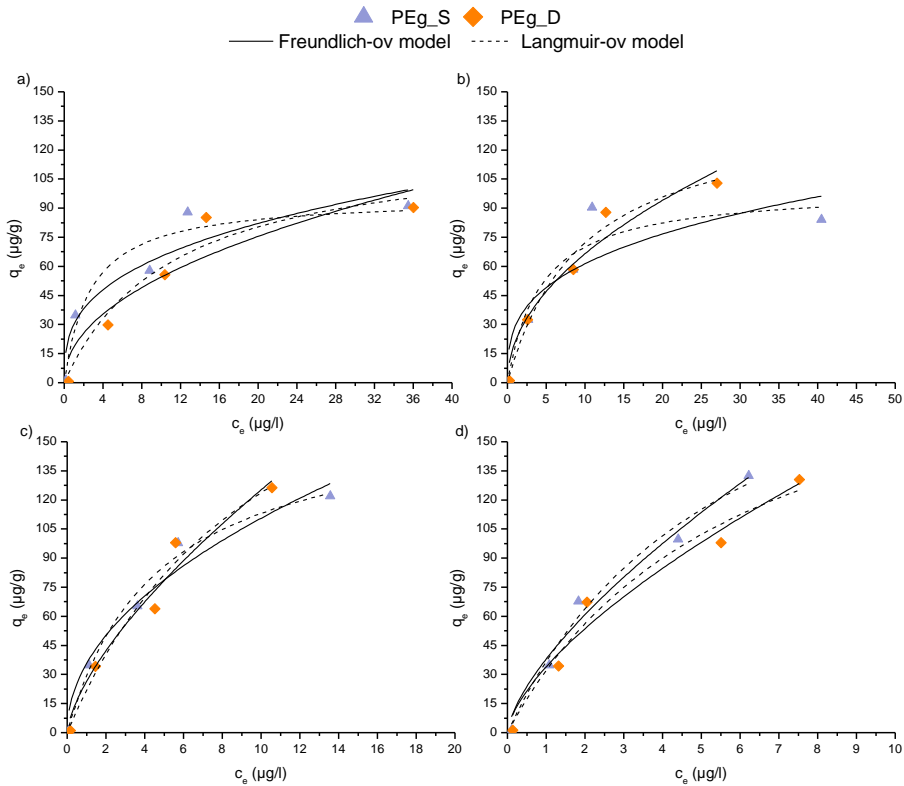
Izuzetak se javlja kod adsorpcije pirena na PE_PCPs_2 kod kojeg su q_{max} vrednosti iznosile 1225,4 µg/g za sintetički vodeni matriks, odnosno 619,3 µg/g za dunavsku vodu. Poređenjem dobijenih rezultata maksimalnih adsorpcionih kapaciteta za adsorpciju PAH na PE_PCPs_2 u odnosu na PEp utvrđeno je slično adsorpciono ponašanje u ispitivanim vodenim matriksima, odnosno da su dobijene q_{max} vrednosti više za adsorpciju u sintetičkom vodenom matriksu u odnosu na dunavsku vodu. Dodatno, poređenjem adsorpcionog ponašanja PAH na PE_PCPs_2 i PEp u odnosu na ispitivane derivate benzena i hlorovane fenole uočava se sličnost u adsorpciji ispitivanih derivata benzena pri čemu do izraženijeg adsorpcionog afiniteta dolazi u sintetičkom vodenom matriksu. Sa druge strane, drugačije ponašanje se uočava za adsorpciju hlorovanih fenola na PE_PCPs_2 i PEp gde je adsorpcioni afinitet izraženiji u dunavskoj vodi. Dobijeni rezultati ukazuju na značajan uticaj fizičko-hemijskih karakteristika organskih jedinjenja pored karakteristika mikroplastike na kojoj se adsorpcija odvija (Velzeboer i sar., 2014; Wang i sar., 2018a; Guo i sar., 2018b; Wang i sar., 2019; Tourinho i sar., 2019; Sørensen i sar., 2020).

Primenom Redlich-Peterson-ovog, Dubinine-Raduskevich-evog i Temkin-ovog adsorpcionog modela izvršeno je detaljnije ispitivanje mehanizma adsorpcije naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2, a dobijeni podaci prikazani su u tabeli 13.

Visoki koeficijenti determinacije ($R^2=0,880-0,999$) dobijeni su za Redlich-Peterson-ov i Dubinine-Raduskevich-ev model za adsorpciju ispitivanih PAH na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u oba vodena matriksa što ukazuje na to da prilikom adsorpcije PAH može doći kako do jednoslojne tako i do višeslojne adsorpcije (Kumar i Sivanesan, 2005; Abdullah i sar., 2009; Vidal i sar., 2011). Sa druge strane, Temkin-ov model nije dao zadovoljavajuće koeficijente determinacije pa se ovaj model ne može sa sigurnošću koristiti za tumačenje eksperimentalnih podataka adsorpcije PAH na polietilenu izolovanom iz kozmetičkih sredstava.

Detaljniji mehanizam adsorpcije naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 može se dobiti primenom Dubibine-Raduskevich-evog modela, odnosno izračunavanjem energije adsorpcije. Tako se za adsorpciju naftalena i fluorena na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u sintetičkom i realnom vodenom matriksu dobijaju vrednosti E_a u opsegu od 9,84-17,7 kJ/mol. Takođe, u ovom opsegu su i vrednosti E_a za adsorpciju fluorantena na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u sintetičkom vodenom matriksu (12,7 kJ/mol i 14,5 kJ/mol). Kako se molekuli ispitivanih PAH ne mogu naći u jonizovanom obliku (Wang i sar., 2018b; Mojiri i sar., 2019; Sørensen i sar., 2020), dobijene vrednosti energije adsorpcije, koje sugerišu da je mehanizam jonske izmene jedan od mogućih mehanizama adsorpcije PAH na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2, se ne mogu uzeti kao validne. Imajući u obzir fizičko-hemijske osobine ispitivanih PAH kao i mikroplastike (PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2), može se pretpostaviti da je dominantan mehanizam za adsorpciju PAH na polietilenu izolovanom iz kozmetičkih sredstava mehanizam hemisorpcije (Chen i Chen, 2009; Batoool i sar., 2018; Gupta i Kumar, 2019). S druge strane, za adsorpciju fluorantena na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u realnom matriksu dobijene vrednosti E_a iznose 21,8 kJ/mol i 20,2 kJ/mol, respektivno što ukazuje na moguće odvijanje mehanizma hemisorpcije. Vrednosti E_a izračunate za adsorpciju pirena na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u oba ispitivana vodena matriksa ($E_a=29,8-36,1$ kJ/mol) ukazuju na moguće odvijanje mehanizma hemisorpcije. Poređenjem dobijenih rezultati energije adsorpcije PAH na PE_p u odnosu na PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 može se pretpostaviti da je hemisorpcija dominantan mehanizam vezivanja ove grupe jedinjenja na ovim materijalima što je u skladu sa istraživanjima Wang i Wang (2018a,b).

Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom adsorpcionih izoterma za adsorpcione procese PAH na granulovanom standardu polietilena prikazani su na slici 98 i u tabeli 13. Visoke vrednosti korelacionih koeficijenata dobijene su modelovanjem rezultata adsorpcije ispitivanih PAH na PE_g, što se može videti na osnovu vrednosti koeficijenta determinacije za Freundlich-ov i Langmuirov sorpcioni model koji su u opsegu od $R^2=0,843-0,980$ i $R^2=0,880-0,985$, respektivno. Vrednosti Freundlich-ovog eksponenta za adsorpciju naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PE_g u oba ispitivana vodena matriksa bili su opsegu 0,33-0,68 što ukazuje na to da je adsorpcioni proces favorizovan kao i da je dominantan mehanizam hemisorpcije. Generalno, bolja korelacija rezultata adsorpcije ispitivanih PAH na PE_g u oba ispitivana vodena matriksa dobijena je primenom Langmuir-ovog adsorpcionog modela u odnosu na Freundlich-ov što je u skladu sa istraživanjima Wang i Wang (2018a).



Slika 98. Grafički prikaz adsorpcijskih izoterma (a) naftalen, (b) fluoren, (c) fluoranten i (d) piren na granulovanom standardu polietilena u sintetičkom (PEg_S) i realnom (PEg_D) vodenom matriksu

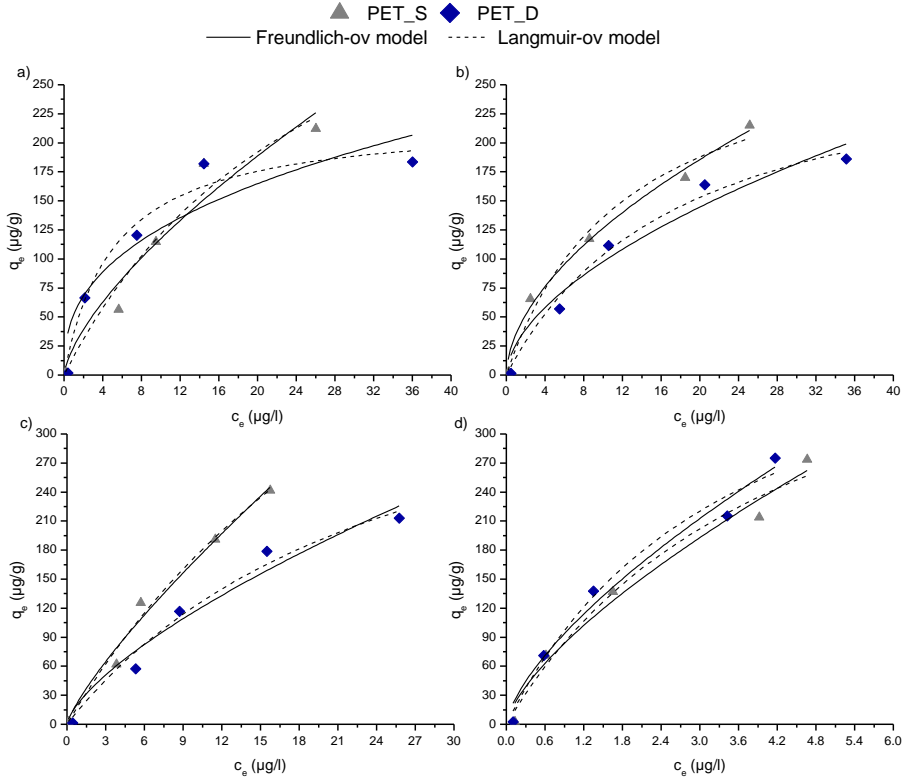
Vrednosti maksimalnih adsorpcijskih kapaciteta izračunatih primenom Langmuir-ovog adsorpcijskog modela za adsorpciju ispitivanih PAH na PEG bili su značajno niži u sintetičkom vodenom matriksu u odnosu na realan. Tako su q_{max} vrednosti za adsorpciju naftalena, fluorena i fluorantena na PEG u sintetičkom vodenom matriksu iznosile 95,08 $\mu\text{g/g}$, 100,2 $\mu\text{g/g}$ i 169,1 $\mu\text{g/g}$ dok su u dunavskoj vodi bili 126,6 $\mu\text{g/g}$, 142,4 $\mu\text{g/g}$ i 265,2 $\mu\text{g/g}$, respektivno. Izuzetak se javlja kod adsorpcije pirena na PEG kod koga je maksimalni adsorpcijski kapacitet sličan u oba vodena matriksa i iznosi 253,1 $\mu\text{g/g}$ za sintetički i 220,1 $\mu\text{g/g}$ za realni matriks. Poređenjem rezultata modelovanja rezultata adsorpcije PAH na PEG primenom Freundlich-ovih i Langmuir-ovih izoterma u odnosu na PEP, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 uočava se dobijeni značajno veći maksimalni adsorpcijski kapacitet kada je u pitanju adsorpcija naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PEP, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2 u odnosu na PEG što može biti posledica veće specifične površine koja je

karakteristična za praškaste vrste mikroplastike (*Kiso i sar., 1999; Napper i sar., 2015; Guo i sar., 2018a; Luo i sar., 2020*). Slični rezultati dobijeni su modelovanjem eksperimentalnih podataka za adsorpciju pirena na PE_PCPs_1 primenom Langmur-ovog modela što može biti posledica slične specifične površine ova dva materijala (tabela 5) što je u skladu sa istraživanjima *Fotopoulou i Karapanagioti* (2012) koji su istakli značajan uticaj fizičko-hemijskih karakteristika mikroplastike na adsorpciju, kao i veličine molekula pirena (*Lee i sar., 2014; Wang i sar., 2018a*).

Redlich-Peterson-ov, Dubinine-Raduskevich-ev i Temkin-ov adsorpcioni model (tabela 11) pokazuju visoke vrednosti koeficijenta determinacije ($R^2=0,830-0,978$) za adsorpciju naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PEG. Visoke vrednosti koeficijenta determinacije dobijene za Redlich-Peterson-ov model potvrđuju dobru korelaciju Freundlich-ovog i Langmuir-ovog adsorpcionog modela dok Temkin-ov model pokazuje da adsorpcioni afinitet PEG ka ispitivanim PAH opada sa smanjenjem dostupnih aktivnih mesta na površini mikroplastike. Na osnovu dobijenih E_a vrednosti dobijenih Dubinine-Raduskevich-evim modelom može se pretpostaviti da je za adsorpciju PAH na PEG odgovoran mehanizam hemisorpcije ($E_a=16,4-27,1$ kJ/mol). Do izuzetka dolazi kod adsorpcije naftalena na PEG u dunavskoj vodi gde na mogućnost odvijanja mehanizma jonske izmene ukazuje izračunata vrednost energije adsorpcije 13,9 kJ/mol. Međutim, kao što je napomenuto, PAH su slabo jonizovna jedinjenja u vodi te se rezultat koji ukazuje na odvijanje mehanizma jonske izmene prilikom adsorpcije naftalena na PEG ne može prihvatiti (*Wang i Wang 2018a*).

Na osnovu dobijenih rezultata modelovanja rezultata adsorpcije naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PET i PP primenom adsorpcionih izoterma prikazanih na slikama 99 i 100 i u tabeli 13 uočavaju se dobijeni visoki koeficijenti determinacije dobijeni Freundlich-ovim ($R^2=0,830-0,988$) i Langmuir-ovim modelom ($R^2=0,939-0,999$). Takođe se uočava da su vrednosti Freundlich-ovog eksponenta (n_F) za adsorpciju PAH na PET u oba ispitivana vodena matriksa bila u opsegu 0,38 i 0,80, respektivno. Tako dobijene vrednosti Freundlich-ovog eksponenta ukazuju na to da je slobodna energija adsorpcije ovih jedinjenja na PET u sintetičkom vodenom matriksu opada sa povećanjem inicijalne koncentracije ispitivanih jedinjenja (*Dada i sar., 2012; Fries i Zarfl, 2012; Wang i Wang, 2018a; Sørensen i sar., 2020*). Na osnovu vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta izračunatih dobijenih primenom Langmuir-ovog modela za adsorpciju ispitivanih PAH na česticama PET i PP prikazanih u tabeli 13 uočava se razlika u vrednosti q_{max} dobijenih u sintetičkom vodenom matriksu u odnosu na dunavsku vodu. Tako su

maksimalni adsorpcijski kapaciteti dobijeni za adsorpciju naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PET iznosila 459,7 $\mu\text{g/g}$, 306,9 $\mu\text{g/g}$, 758,5 $\mu\text{g/g}$, i 2596,5 $\mu\text{g/g}$ u sintetičkom vodenom matriksu, odnosno 221,1 $\mu\text{g/g}$, 291,6 $\mu\text{g/g}$, 445,7 $\mu\text{g/g}$ i 483,7 $\mu\text{g/g}$ u dunavskoj vodi, redom.

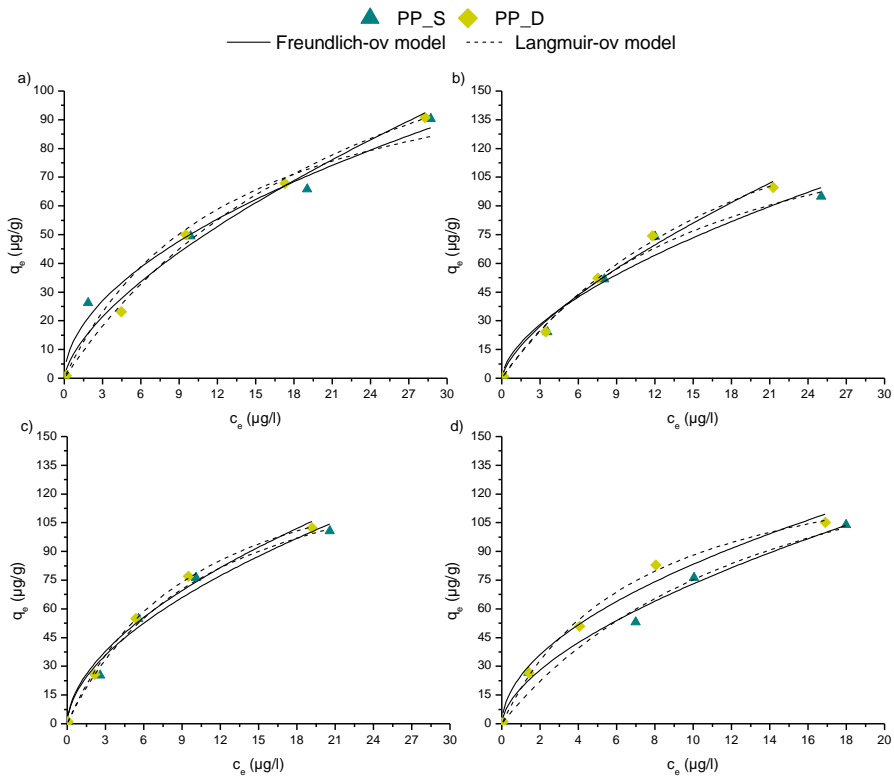


Slika 99. Grafički prikaz adsorpcijskih izoterma (a) naftalen, (b) fluoren, (c) fluoranten i (d) piren na granulovanom standardu polietilen tereftalata u sintetičkom (PET_S) i realnom (PET_D) vodenom matriksu

Dodatno, uticaj vodenog matriksa se uočava i kod adsorpcije PAH na PP gde su vrednosti za maksimalni adsorpcijski kapacitet bile u opsegu 121,8-187,9 $\mu\text{g/g}$ za sintetički i 151,4-206,4 $\mu\text{g/g}$ za realni matriks. Rezultati Redlich-Peterson-ovog, Dubinine-Raduskevich-evog i Temkin-ovog modela za adsorpciju PAH na PET i PP u sintetičkom i realnom vodenom matriksu dati su u tabeli 13. Kao što je već napomenuto, Redlich-Peterson-ov model u sebi sadrži komponente Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela, te su visoki koeficijenti dobijeni za ovaj model očekivani. Dobijeni rezultati adsorpcije naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PEG ukazuju na dobijene visoke vrednosti koeficijenta determinacije za

primenjen Redlich-Peterson-ov i Dubinine-Radusckevich-ev adsorpcioni model ($R^2=0,880-0,999$).

Visoke vrednosti koeficijenta determinacije dobijene za Redlich-Peterson-ov model potvrđuju dobru korelaciju Freundlich-ovog i Langmuir-ovog adsorpcionog modela, odnosno da prilikom adsorpcije može doći do kombinovane adsorpcije PAH a PET i PP u vidu formiranja monosloja i višeslojeva (Kumar i Sivanesan, 2005; Abdullah i sar., 2009; Vidal i sar., 2011; Wang i Wang, 2018a). Sa druge strane, modelovanjem eksperimentalnih podataka adsorpcije PAH na PET i PP Temkin-ovim modelom dobijene su niske vrednosti koeficijenta determinacije usled čega se dobijeni rezultati ne mogu sa sigurnošću tumačiti preko ovog modela (Dada i sar., 2012; Das i sar., 2014).



Slika 100. Grafički prikaz adsorpcionih izotermi (a) naftalen, (b) fluoren, (c) fluoranten i (d) piren na granulovanom standardu polipropilena u sintetičkom (PP_S) i realnom (PP_D) vodenom matriksu

Tabela 13. Parametri adsorpcionih modela za ispitivanje mehanizma adsorpcije PAH na mikroplastici

Jedinjenje	Materijal	Freundlich-ov model			Langmuir-ov model			Redlich-Petersen-ov model			Dubinine-Radushkevich-ev model			Temkin-ov model		
		K_F ($\mu\text{g/g}/(\mu\text{g/l})^n$)	n_F	R^2	K_L ($\mu\text{g/g}$)	q_{max} ($\mu\text{g/g}$)	R^2	K_R (μg)	β	R^2	B	E_a	R^2	b_T (J/mol)	A_T (μg)	R^2
Naftalen	PEp_S	11,59	0,77	0,966	0,016	505,1	0,977	7,9	1,00	0,966	0,006	8,81	0,994	70,27	1,82	0,727
	PEp_D	29,54	0,55	0,910	0,054	308,9	0,950	16,7	1,00	0,926	0,004	11,8	0,979	75,31	4,61	0,752
	PE_PCPs_1_S	11,54	0,90	0,807	0,010	1024,5	0,810	10,5	1,00	0,715	0,005	9,84	0,816	65,98	3,07	0,576
	PE_PCPs_1_D	23,55	0,75	0,997	0,028	619,7	0,994	82,1	0,30	0,996	0,003	12,9	0,956	54,77	3,03	0,795
	PE_PCPs_2_S	48,62	0,50	0,974	0,130	293,4	0,996	38,1	1,00	0,995	0,002	17,7	0,995	60,07	5,33	0,884
	PE_PCPs_2_D	26,31	0,67	0,970	0,030	541,0	0,948	15,3	0,33	0,956	0,002	15,9	0,871	56,80	2,96	0,844
	PEg_S	30,16	0,33	0,860	0,370	95,08	0,913	54,4	0,87	0,888	0,001	27,1	0,903	149,9	7,53	0,932
	PEg_D	18,43	0,47	0,843	0,090	126,6	0,930	11,3	1,00	0,895	0,003	13,9	0,954	117,3	1,88	0,871
	PET_S	24,40	0,68	0,925	0,036	459,7	0,948	16,5	1,00	0,922	0,004	11,2	0,981	66,18	4,18	0,694
	PET_D	52,15	0,38	0,830	0,192	221,1	0,959	42,6	1,00	0,938	0,001	19,8	0,966	57,43	2,61	0,949
Fluoren	PP_S	15,21	0,52	0,977	0,078	121,8	0,939	104,5	0,52	0,967	0,001	18,9	0,880	161,3	4,80	0,885
	PP_D	10,45	0,65	0,988	0,039	171,8	0,995	6,8	1,00	0,993	0,003	12,1	0,989	162,5	4,30	0,759
	PLA_S	8,83	0,30	0,876	0,170	29,71	0,987	5,1	1,00	0,980	0,002	16,6	0,992	552,1	7,06	0,953
	PLA_D	6,98	0,37	0,860	0,120	33,08	0,981	4,0	1,00	0,971	0,002	14,7	0,995	398,7	1,98	0,966
	PEp_S	5,77	0,91	0,982	0,005	1068,5	0,984	72,9	0,09	0,973	0,009	7,50	0,981	78,40	1,58	0,684
	PEp_D	24,70	0,63	0,997	0,041	373,6	0,999	18,0	0,81	1,000	0,003	12,3	0,985	76,99	6,12	0,766
	PE_PCPs_1_S	21,70	0,76	0,972	0,017	841,2	0,960	12,2	0,24	0,959	0,003	13,8	0,878	61,45	4,12	0,773
	PE_PCPs_1_D	19,80	0,98	0,959	0,504	37,34	0,959	11,4	0,22	0,938	0,003	13,1	0,878	37,29	1,61	0,818
	PE_PCPs_2_S	31,77	0,59	0,914	0,070	319,0	0,928	27,3	0,80	0,801	0,002	14,3	0,924	67,84	5,01	0,770
	PE_PCPs_2_D	20,01	0,69	0,990	0,030	444,4	0,992	16,0	0,73	0,725	0,004	11,4	0,974	57,78	2,07	0,792
Fluoren	PEg_S	29,18	0,32	0,707	0,231	100,2	0,880	23,3	1,00	0,820	0,001	19,6	0,898	143,7	4,85	0,830
	PEg_D	21,02	0,50	0,940	0,103	142,4	0,974	14,6	1,00	0,961	0,002	16,4	0,956	114,9	3,08	0,904
	PET_S	35,38	0,55	0,988	0,080	306,9	0,974	96,9	0,54	0,985	0,002	16,5	0,938	62,46	4,00	0,883
	PET_D	26,49	0,57	0,944	0,055	291,6	0,983	16,1	1,00	0,975	0,003	12,1	0,999	58,11	1,61	0,882
	PP_S	14,56	0,60	0,956	0,061	160,8	0,985	9,8	1,00	0,977	0,003	13,3	0,995	135,0	3,32	0,801
	PP_D	12,84	0,68	0,984	0,045	206,4	0,996	9,3	1,00	0,994	0,003	13,0	0,995	142,7	4,77	0,744
	PLA_S	4,01	0,53	0,973	0,040	45,00	0,945	12,0	0,53	0,961	0,003	12,2	0,892	406,0	2,18	0,879
	PLA_D	3,57	0,57	0,990	0,030	54,67	0,979	6,5	0,52	0,987	0,004	10,6	0,935	392,4	2,04	0,860

Nastavak tabele 13.

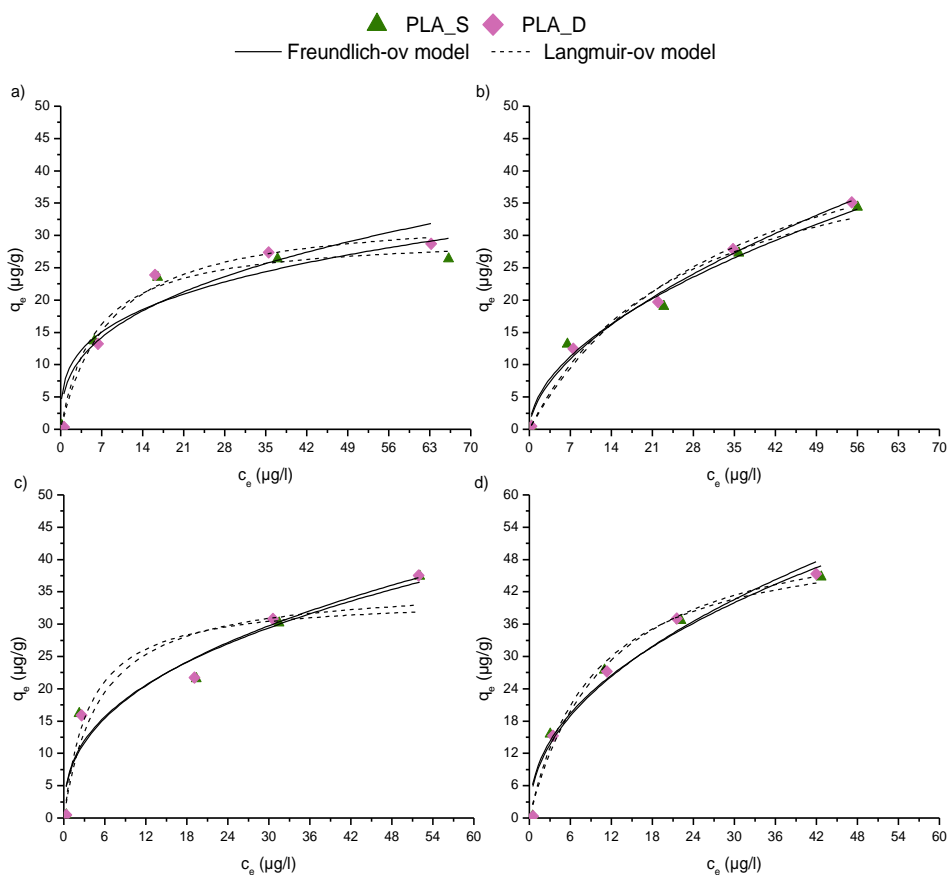
Jedinjenje	Materijal	Freundlich-ov model			Langmuir-ov model			Redlich-Petersen-ov model			Dubinine-Radushkevich-ev model			Temkin-ov model		
		K_F ($\mu\text{g/g}/(\mu\text{g/l})^n$)	n_F	R^2	K_L ($\text{l}/\mu\text{g}$)	q_{max} ($\mu\text{g/g}$)	R^2	K_R (l/g)	β	R^2	B	E_a	R^2	b_T (J/mol)	A_T (l/g)	R^2
	PEp_S	27,50	0,76	0,953	0,035	625,0	0,965	21,7	1,00	0,948	0,003	12,5	0,975	55,90	4,10	0,713
	PEp_D	37,07	0,77	0,964	0,052	636,3	0,980	33,4	1,00	0,970	0,002	15,0	0,988	35,57	1,86	0,862
	PE_PCPs_1_S	24,13	0,73	0,9214	0,037	507,5	0,924	18,6	1,00	0,886	0,003	12,7	0,929	65,13	5,23	0,686
	PE_PCPs_1_D	68,07	0,66	0,976	0,163	459,2	0,981	93,5	0,73	0,972	0,001	21,8	0,977	40,90	5,52	0,868
	PE_PCPs_2_S	36,74	0,69	0,979	0,057	508,9	0,992	29,2	1,00	0,988	0,002	14,5	0,992	53,08	4,52	0,996
	PE_PCPs_2_D	60,35	0,74	0,980	0,108	581,6	0,982	74,8	0,70	0,974	0,001	20,2	0,978	39,36	4,74	0,843
	PEg_S	35,64	0,49	0,950	0,210	169,1	0,985	35,5	1,00	0,977	0,001	21,8	0,972	101,6	6,98	0,899
	PEg_D	26,43	0,68	0,957	0,090	265,2	0,964	24,7	0,94	0,945	0,002	18,3	0,939	88,85	4,51	0,830
	PET_S	26,81	0,80	0,979	0,030	758,5	0,983	22,6	1,00	0,974	0,003	13,1	0,989	56,28	4,87	0,703
	PET_D	23,88	0,69	0,949	0,038	445,7	0,972	17,0	1,00	0,958	0,004	11,6	0,999	49,00	1,57	0,815
	PP_S	19,40	0,46	0,971	0,091	156,0	0,994	14,2	1,00	0,991	0,002	15,7	0,998	152,6	8,26	0,774
	PP_D	20,61	0,55	0,982	0,099	157,4	0,999	15,5	1,00	0,999	0,002	16,5	0,992	155,5	1,03	0,775
	PLA_S	7,78	0,39	0,8954	0,270	34,26	0,835	26,7	0,70	0,857	0,001	24,0	0,831	388,6	3,75	0,907
	PLA_D	7,43	0,41	0,913	0,190	36,79	0,861	21,0	0,69	0,884	0,001	21,8	0,849	370,7	3,15	0,922
	PEp_S	104,92	0,71	0,949	0,053	1676,2	0,930	29,3	0,29	0,924	0,001	29,0	0,870	51,30	2,77	0,806
	PEp_D	113,39	0,66	0,978	0,203	628,4	0,958	117,7	0,34	0,966	0,001	28,1	0,922	46,35	2,00	0,846
	PE_PCPs_1_S	128,35	0,57	0,967	0,566	382,5	0,955	901,1	0,52	0,953	4,9E-04	31,9	0,948	48,39	2,58	0,863
	PE_PCPs_1_D	109,88	0,55	0,967	0,350	409,7	0,952	576,2	0,56	0,956	0,001	29,8	0,925	44,27	1,40	0,916
	PE_PCPs_2_S	152,82	0,71	0,947	0,131	1225,4	0,928	385,0	0,29	0,921	4,9E-04	31,8	0,894	45,23	3,06	0,835
	PE_PCPs_2_D	156,93	0,59	0,925	0,314	619,3	0,890	703,1	0,41	0,887	3,8E-04	36,1	0,874	53,00	5,62	0,826
	PEg_S	37,96	0,68	0,975	0,170	253,1	0,979	50,4	0,77	0,970	0,001	22,6	0,978	82,02	6,54	0,849
	PEg_D	33,97	0,66	0,961	0,170	220,1	0,966	45,8	0,75	0,950	0,001	21,7	0,965	82,74	5,37	0,854
	PET_S	89,92	0,70	0,972	0,043	2596,5	0,972	165,6	0,60	0,983	0,001	25,5	0,963	34,96	6,02	0,915
	PET_D	100,67	0,68	0,973	0,279	483,7	0,977	173,4	0,69	0,967	0,001	26,6	0,973	35,36	7,20	0,910
	PP_S	18,55	0,60	0,986	0,067	187,9	0,987	88,9	0,41	0,979	0,002	17,6	0,894	156,0	1,07	0,793
	PP_D	25,13	0,52	0,976	0,139	151,4	0,995	21,1	1,00	0,992	0,001	18,8	0,979	142,9	1,02	0,812
	PLA_S	8,69	0,45	0,950	0,110	52,00	0,984	7,7	0,85	0,983	0,002	16,8	0,964	255,7	1,94	0,985
	PLA_D	8,10	0,47	0,954	0,089	56,81	0,989	6,1	0,88	0,986	0,002	15,4	0,969	245,4	1,70	0,976

Modelovanjem dobijenih rezultata za adsorciju naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PET za sintetički i realni vodeni matriks pomoću Dubinine-Raduskevich-evog modela dobijene vrednosti E_a , 11,2-26,6 kJ/mol, što ukazuje na odvijanje dva moguća mehanizma, jonske izmene i hemisorpcije (Dada i sar., 2012; Gupta i Kumar, 2019). Kao što je već napomenuto različiti autori koji su se bavili primenom Dubinin-Raduskevich-evog modela za tumečenje mehanizma adsorpcije organskih i neorganskih polutanata na materijalima ukazali su na različite opsege u kojima se jonska izmena smatra jednom od vrsta hemisorpcije (Chen i Chen, 2009; Batool i sar., 2018; Gupta i Kumar, 2019). Međutim, s obzirom da se PAH u vodenom matriksu pretežno nalaze u molekulskom obliku može se pretpostaviti da je glavni mehanizam adsorpcije PAH na PET i PP mehanizam hemisorpcije, odnosno da postoji mogućnost da dolazi do formiranja vodoničnih veza između ispitivanih PAH i čestica mikroplastike. Takođe, kako postoje različita mišljenja o klasifikovanju mehanizama na osnovu energije adsorpcije, dobijeni rezultati Dubinine-Raduskevich-evog modela u ovom slučaju se ne mogu sa sigurnošću prihvatiti (Wang i Wang, 2018a).

Mehanizam vezivanja hlorovanih fenola na PLA, kao odabranom predstavniku bioplastike, u sintetičkom i realnom vodenom matriksu ispitivan je primenom Freundlich-ovog, Langmuir-ovog, Redlich-Peterson-ovog, Dubinine-Raduskevich-evog i Temkin-ovog adsorpcionog modela. Rezultati dobijeni primenom ovih adsorpcionih modela prikazani su na slici 101 i dati u tabeli 13. Na osnovu rezultata dobijenih primenom Freundlich-ovog i Langmuirovog modela za adsorciju hlorovanih fenola na PLA u sintetičkom i realnom vodenom matriksu prikazanih u tabeli 13 uočavaju se dobijene visoke vrednosti koeficijenata determinacije za oba primenjena modela. Generalno, nešto viši koeficijenti determinacije dobijeni su primenom Langmuir-ove izoterme ($R^2=0,981-0,996$) u odnosu na Freundlich-ov model ($R^2=0,860-0,954$) za adsorciju naftalena i pirena na PLA. Sa druge strane, modelovanjem eksperimentalnih podataka fluorena i fluorantena na PLA bolju korelaciju dao je Freundlich-ov model ($R^2=0,895-0,990$) u odnosu na Langmuir-ov ($R^2=0,835-0,979$).

Vrednosti dobijene za Freundlich-ovu konstantu su u opsegu $n_F=0,30-0,57$ ukazuju na favorizovanu adsorciju ispitivanih PAH na PLA na početku adsorpcionog procesa nakon čega dolazi do njenog usporavanja usled smanjenja slobodnih aktivnih centara na površini ovog predstavnika bioplastike (Dada i sar., 2012; Wang i sar., 2018b). Dodatno, sastav vodenog matriksa nema značajan uticaj na maksimalni adsorpcioni kapacitet adsorpcije ispitivanih PAH na PLA. U sintetičkom vodenom matriksu q_{max} vrednosti za adsorciju naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PLA iznosile su 29,71 $\mu\text{g/g}$, 45,00 $\mu\text{g/g}$, 34,26 $\mu\text{g/g}$ i 52,00 $\mu\text{g/g}$, dok su u dunavskoj vodi bile 33,08 $\mu\text{g/g}$, 54,67 $\mu\text{g/g}$, 36,79

$\mu\text{g/g}$ i $56,81 \mu\text{g/g}$, respektivno. Poređenjem dobijenih vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta za adsorpciju PAH na PLA u odnosu na ostale ispitivane vrste mikroplastike uočavaju se značajno, i do 10x, niže q_{max} vrednosti. Dodatno, na osnovu dobijenih niskih vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta može se pretpostaviti da će se na PLA, ukoliko dospe u životnu sredinu, ova ispitivana grupa jedinjenja slabo vezivati čime se ovaj materijal neće značajno uticati na transport ove grupe jedinjenja kroz životnu sredinu.



Slika 101. Grafički prikaz adsorpcionih izoterma (a) naftalen, (b) fluoren, (c) fluoranten i (d) piren na granulovanom standardu polilaktonske kiseline u sintetičkom (PLA_S) i realnom (PLA_D) vodenom matriksu

Za detaljnije ispitivanje mogućeg mehanizma vezivanja ispitivanih PAH na PLA u oba ispitivana vodena matriksa primenjeni su Redlich-Peterson-ov, Dubinine-Radusckevich-ev i Temkin-ov adsorpcioni model a dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 13. Kao i u slučaju adsorpcije hlorovanih fenola i derivata benzena i u slučaju adsorpcije naftalena, fluorena, fluorante i pirena na PLA

visoke vrednosti konstanti determinacije su dobijeni primenom Redlich-Peterson-ovog i Temkin-ovog modela. Ovakvi rezultati dobijeni primenom Redlich-Peterson-ove izoterme potvrđuju visoke koeficijente determinacije dobijene primenom Freundlich-ovog i Langmuir-ovog adsorpcionog modela. Dodatno, visoke vrednosti koeficijenta determinacije dobijene za Temkin-ovu izotermu ukazuju na smanjenje adsorpcionog afiniteta ispitivanih PAH na PLA usled popunjavanja raspoloživih aktivnih mesta na površini čestica biopolimera. Visoke vrednosti R^2 dobijenih za Dubinine-Raduskevich-ev model ($R^2=0,831-0,995$) dobija dublje saznanje o mogućem mehanizmu odgovornom za adsorpciju naftalena, fluorena, fluorantena i pirena na PLA. Na osnovu izračunatih vrednosti E_a primenom Dubinine-Raduskevich-eve izoterme može se uočiti da je za adsorpciju naftalena i pirena na PLA u sintetičkom (16,6 kJ/mol i 16,8 kJ/mol, respektivno) i realnom vodenom matriksu (14,7 kJ/mol i 15,4 kJ/mol) moguće odgovoran mehanizam hemisorpcije i jonske izmene. Dodatno, vrednosti E_a za adsorpciju fluorena na PLA iznosile su 12,2 kJ/mol za sintetički i 10,6 kJ/mol za realni matriks što ukazuje na moguće odvijanje mehanizma jonske izmene. Rezultati E_a prikazani u tabeli 13 za adsorpciju fluorantena na PLA u sintetičkom i realnom vodenom matriksu bile su 24,0 kJ/mol i 21,8 kJ/mol što ukazuje na moguće odvijanje mehanizma hemisorpcije. Međutim, kako se PAH u vodi najčešće nalaze u molekulskom obliku nije moguće odvijanje mehanizma jonske izmene između ovih jedinjenja i PLA, pa se može pretpostaviti da je za adsorpciju odgovoran mehanizam hemisorpcije (*Chen i Chen 2009; Dada i sar. 2012; Das i sar. 2014; Gupta i Kumar 2019*).

Generalno, na osnovu dobijenih rezultata adsorpcionih izotermi ispitivanih PAH na mikroplastici utvrđeno je sledeće:

- Dobijene su dobre korelacije eksperimentalnih podataka adsorpcije PAH na mikroplastici primenom svih ispitivanih modela.
- Vrednosti Freundlich-ovog eksponenta za adsorpciju ispitivanih PAH na odabranim vrstama mikroplastike bile su u opsegu $n_F=0,30-0,91$ što ukazuje na to da adsorpcioni afinitet naftalena, fluorena, fluorantena i pirena ka ispitivanim vrstama mikroplastike opada sa porastom inicijalne koncentracije ispitivanih PAH.
- Vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta (q_{max}) za sve adsorpcione procese ispitivane za PAH na česticama mikroplastike bile su u opsegu od 29,7-2596,5 $\mu\text{g/g}$, pri čemu su najmanje vrednosti dobijene za PLA, a najveće za adsorpciju pirena na PET u sintetičkom vodenom matriksu.
- Takođe je utvrđeno različito ponašanje PAH u zavisnosti od vodenog matriksa u kom su eksperimenti vršeni. Tako se najveći uticaj sastava vodenog matriksa na maksimalni adsorpcioni kapacitet uočava za

adsorpciju pirena na PET gde je q_{max} u sintetičkom vodenom matriksu iznosio 2596,5 $\mu\text{g/g}$, a u dunavskoj vodi 483,7 $\mu\text{g/g}$. Najmanji uticaj vodenog matriksa uočava se kod adsorpcije PAH na PLA.

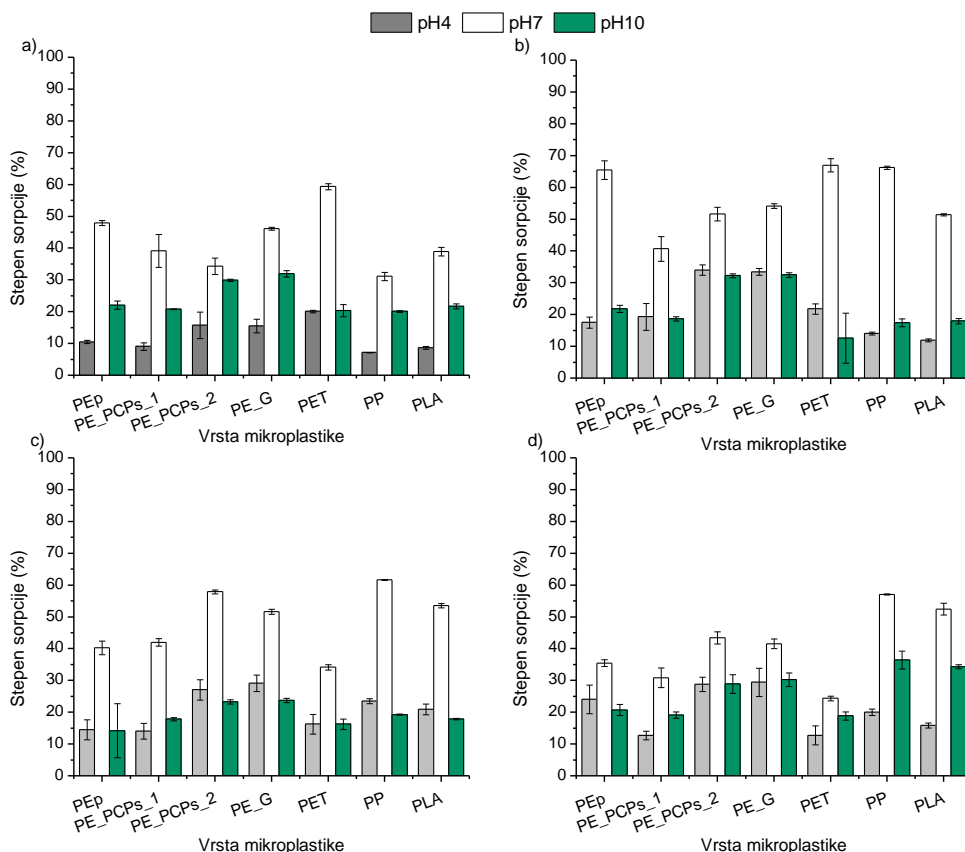
- Visoke vrednosti korelacionih koeficijenata dobijene su za Redlich-Peterson-ov i Dubinine-Radusckevich-ev adsorpcioni model. Tempkin odgovara samo u slučaju adsorpcije PAH na ispitivanih granulovanim vrstama mikroplastike.
- Dobijeni rezultati E_a modelovanjem eksperimentalnih podataka adsorpcije PAH na ispitivane vrste mikroplastike ukazuju da se adsorpcija odvija preko mehanizma hemisorpcije.

4.5 Uticaj pH vrednosti na adsorpciju organskih polutanata na mikroplastici

pH vrednost vodenog matriksa jedan je od bitni faktora koji mogu da utiču na distribuciju organskih polutanata u životnoj sredini. Kao što je već napomenuto, u ovom radu ispitivanje adsorpcionog ponašanja tri grupe organskih polutanata ka mikroplastici sprovedeno je na tri različite pH vrednosti (pH 4, 7 i 10), koje odgovaraju kiseloj sredini (pH4), neutralnoj sredini (pH 7) i baznoj sredini (pH 10). Kako bi se ispitalo adsorpciono ponašanje polutanata na mikroplastici u širem opsegu pH vrednosti.

Na slici 102 prikazani su rezultati uticaja pH vrednosti vodenog matriksa na formiranje interakcija 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP, PCP i mikroplastike. Na osnovu rezultata prikazanih na slici 102 može se uočiti značajni uticaj pH vrednosti na adsorpciju ispitivanih hlorovanih fenola na mikroplastici. Najveći procenat vezivanja hlorovanih fenola uočava se pri pH 7 odnosno, kretao se od 25 do 68%. Adsorbovana količina 4-CP na mikroplastici kretala se sledećim redosledom PP (30%) < PE_PCPs_1 \approx PE_PCPs_2 \approx PLA (35-40%) < PEp \approx PEg (48%) < PET (60%). U slučaju 2,4-DCP rastući procenat vezivanja na mikroplastiku kretao se sledećim redosledom PE_PCPs_1 (40%) < PE_PCPs_2 \approx PEg \approx PLA (50%) < PEp \approx PET \approx PP (65%). Adsorpcioni afinitet 2,4,6-TCP i PCP ka mikroplastici bio je najviši u slučaju PP, PLA, PE_PCPs_2 i PEg (oko 50%). Nešto niži procenat vezivanja 2,4,6-TCP i PCP uočava se kod PEp i PE_PCPs_1 (30-40%) dok najniži ispoljava PET, od 25-30%.

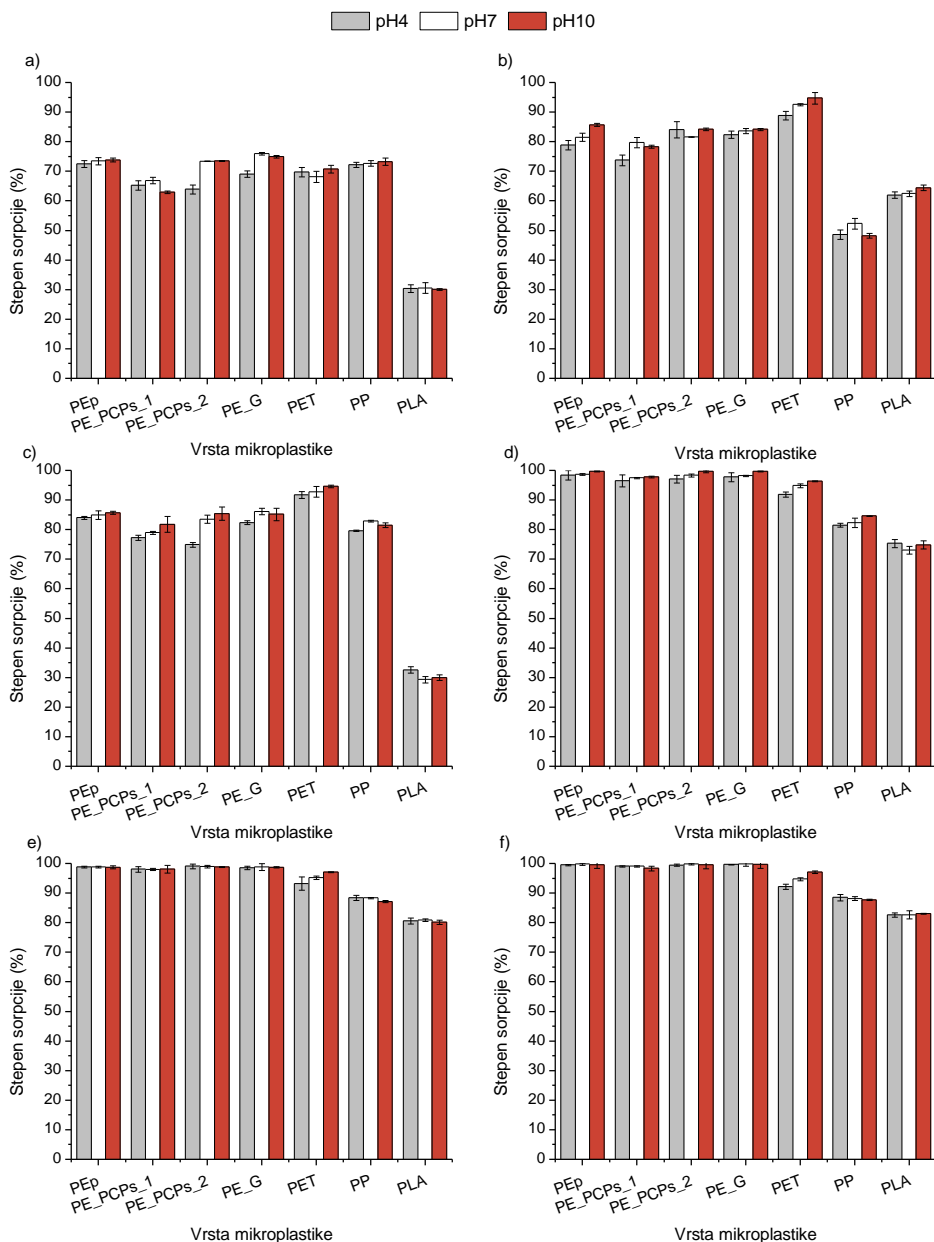
Na slici 103 prikazani su rezultati uticaja pH vrednosti vodenog matriksa na formiranje interakcija između 1,2,3-trihlorbenzena, 1,2,4-trihlorbenzena, 1,3,5-trihlorbenzena, pentahlorbenzena, heksahlorbenzena i trifluralina i odabranih vrsta mikroplastike.



Slika 102. Uticaj pH vrednosti vodenog matriksa na stepen adsorpcije (a) 4-CP, (b) 2,4-DCP, (c) 2,4,6-TCP i (d) PCP na mikroplastici ($C_{0(CP)} = 100 \mu\text{g/l}$; $m_{(\text{mikroplastike})} = 10\text{-}20 \text{ mg}$; $\text{pH} = 7,23 \pm 0,06$; vreme kontakta: 48 h; $n = \text{srednja vrednost 2 merenja} \pm \text{SD}$.)

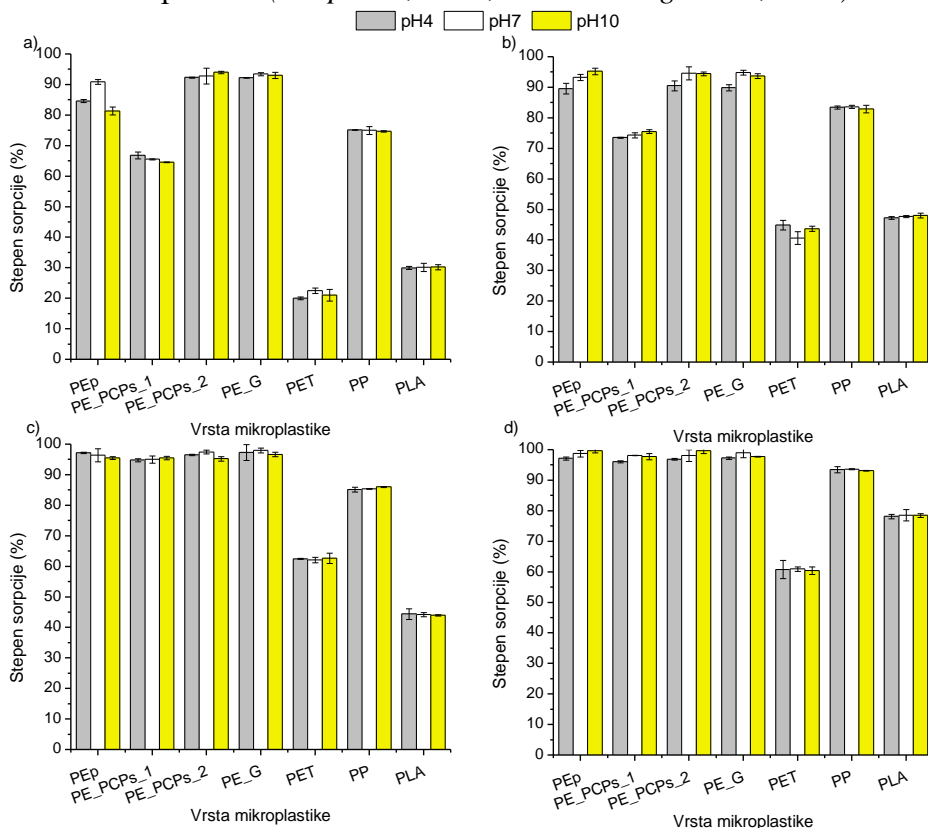
Na osnovu prikazanih rezultata uočava se znatno niža tendencija ka formiranju interakcija hlorovanih fenola sa česticama mikroplastike pri pH 4 i pH 10, pri čemu se adsorbuje 8-35% i 15-35% od ukupne koncentracije jedinjenja u vodi, respektivno. Ovo ponašanje može se objasniti oblikom ispitivanih hlorovanih fenola i odabrane mikroplastike pri ovim pH vrednostima. Na osnovu vrednosti kiseliskih konstanti prikazanih u tabeli 6 može se uočiti da će pri pH 4 ispitivani hlorovani fenoli biti u molekulskom obliku, dok će pri pH 10 biti u jonskom obliku. Na osnovu eksperimentalno određene pH_{TNN} mikroplastike pri pH 4 mikroplastične čestice PEP, PE_PCPs_1, PE_PCPs_2, PEg, PET, PP i PLA su pozitivnog naelektrisanja, dok je pri pH 10 negativnog naelektrisanja. Shodno tome pri pH 4 vode procenat vezivanja je mali usled nemogućnosti formiranja

interakcija između pozitivno naelektrisanе površine mikroplastike i hlorovanih fenola u molekulskom obliku (Czaplicka, 2004; Olaniran i Igbinsosa, 2011).



Slika 103. Uticaj pH vrednosti vodenog matriksa na stepen adsorpcije (a) 1,2,3-TeCB, (b) 1,3,5-TeCB, (c) 1,2,4-TeCB, (d) PeCB, (e) HeCB i (f) TFL na mikroplastici ($C_0(\text{derivata benzena}) = 100 \mu\text{g/l}$; $m(\text{mikroplastike}) = 10\text{-}20 \text{ mg}$; $\text{pH} = 7,23 \pm 0,06$; vreme kontakta: 48 h; $n = \text{srednja vrednost 2 merenja} \pm \text{SD}$)

Sa druge strane, pri pH 10 površina mikroplastike je negativnog naelektrisanja, a ispitivani hlorovani fenoli u jonskom obliku. S obzirom da su fenolna jedinjenja u vodi negativnog naelektrisanja, pri pH 10 dolazi do njihovog odbijanja od površine mikroplastike i niskog procenta formiranja interakcija u odnosu na pH 7. Nešto niži afinitet ka formiranju interakcija ostvaruje se između 2,4,6-TCP i PCP i PET. Manji afinitet 2,4,6-TCP i PCP ka PET pri svim pH vrednostima javlja se usled elektrostatičkog odbijanja ovih hlorovanih fenola i površine mikroplastike (Czaplicka, 2004; Olaniran i Igbinsosa, 2011).



Slika 104. Uticaj pH vrednosti vodenog matriksa na stepen adsorpcije (a) naftalen, (b) fluoren, (c) fluoranten i (d) piren na mikroplastici

($C_{0(PAH)} = 100 \mu\text{g/l}$; $m_{(\text{mikroplastike})} = 10\text{-}20 \text{ mg}$;

$\text{pH} = 7,23 \pm 0,06$; vreme kontakta: 48 h; $n = \text{srednja vrednost 2 merenja} \pm \text{SD}$)

Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti neznan uticaj pH vrednosti na formiranje interakcija ispitivanih derivata benzena i mikroplastike. Takođe se može uočiti značajno veći procenat vezivanja u odnosu na rezultate dobijene za hlorovane fenole (slika 102). Ovakvo ponašanje može se objasniti većom hidrofobnošću odabranih derivata benzena u odnosu na hlorovane fenole,

a samim tim i većom težnjom ka adsorpciji na mikroplastiku (*Bakir i sar., 2016; Tourinho i sar., 2019*).

Na osnovu rezultata dobijenih za ispitivanje uticaja pH vrednosti vodenog matriksa na adsorpciju derivata benzena na standardu PE i one izolovane iz kozmetičkih preparata, PE_PCPs_1 i PE_PCPs_2, sa odabranim derivatima benzena utvrđen je porast procenta vezivanja sa porastom hidrofobnosti u opsegu 55-99% u zavisnosti od ispitivanog jedinjenja. Tako se procenat vezivanja derivata benzena kretao sledećim redom 1,2,3-TeCB<1,3,5-TeCB<1,2,4-TeCB<PeCB<HeCB<TFL. Dodatno, značajno niži afinitet odabranih derivata benzena uočava se kod PLA (30-90%), ali promena pH vrednosti takođe nema značajan uticaj na adsorpciono ponašanje ovih organskih polutanata ka istom. Poređenjem rezultata prikazanih na slici 102 i 103 uočava se veći afinitet ka formiranju interakcija između odabranih derivata benzena i svih tipova PE u odnosu na hlorovane fenole pri čemu se procenat vezivanja kretao od 75-99%.

Rezultati ispitivanja uticaja pH vrednosti vodenog matriksa na formiranje interakcija između PAH i mikroplastike prikazani su na slici 104. Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti se neznatan uticaj pH vrednosti na formiranje interakcija između odabranih policikličnih aromatičnih ugljovodonika i mikroplastike. Takođe se može uočiti veći afinitet naftalena i fluorena ka praškastom standardu polietilena, PEG i PE_PCPs_2 u odnosu na ostale tipove mikroplastike.

Ovakvo ponašanje se može objasniti većom specifičnom površinom PEp, PEG i PE izolovanih iz kozmetičkih preparata, u odnosu na aktivnu površinu ostalih ispitivanih vrsta mikroplastike. Sa porastom hidrofobnosti odabranih PAH afinitet ka odabranim vrstama mikroplastike značajno raste te je razlika u procentu vezivanja na mikroplastici neznatnija. Na osnovu rezultata prikazanih na slici 103 može se uočiti da hidrofobnost ispitivanih PAH ima značajni uticaj na formiranje interakcija sa mikroplastikom pri svim ispitivanim pH vrednostima. Tako naftalen, koji je namanje hidrofoban, ima najmanji afinitet ka formiranju interakcija sa odabranim mikroplastičnim česticama. Procenat adsorpcije naftalena iznosio je oko 20 % za PET, dok je za PEp, PEG, PE_PCPs_1, PE_PCPs_2 i PP iznosio oko 85%, 95%, 65%, 95% i 75%, redom. Fluoren, kao hidrofobnije jedinjenje od naftalena, ostvaruje veći procenat vezivanja u odnosu na naftalen pri čemu je za praškaste PE, kako standard tako i izolovane iz kozmetičkih proizvoda, iznosilo od 75-95%, za granulovani PE i PP oko 90% dok je za PET iznosilo oko 40%. Najniži adsorpcioni afinitet PAH su ispoljili ka PLA gde je procenat vezivanja za naftalen, fluoren, fluorante i piren bio 30%, 50%, 60% i 75%, redom. Sa porastom hidrofobnosti ispitivanih PAH utvrđen je porast procenta vezivanja, u slučaju sva četiri tipa PE i PP, kretala se u opsegu od 95-99%, dok je za PET bio 65%.

Generano, eksperimentalni podaci ispitivanja uticaja pH vrednosti vodenog matriksa na adsorpciono ponašanje hlorovanih fenola, derivata benzena i PAH na mikroplastici ukazuju sledeće:

- Najveći uticaj pH vrednosti vodenog matriksa uočava se kod adsorpcije hlorovanih fenola na svim ispitivanim vrstama mikroplastike pri čemu do najvećeg stepena adsorpcije dolazi pri pH 7.
- Adsorpcija derivata benzena i PAH ne zavisi od promene pH vrednosti vodenog matriksa.
- Dobijeni rezultati ukazuju na slično adsorpciono ponašanje derivata benzena u slučaju gotovo svih ispitivanih vrsta mikroplastike (osim na PP i PLA). Poređenjem dobijenih rezultata adsorpcije derivata benzena na PP i PLA u odnosu na ostale ispitivane vrste mikroplastike utvrđen je izraženiji uticaj hidrofobnosti ispitivanih jedinjenja usled čega dolazi značajno manjeg stepena adsorpcije hidrofilnijih jedinjenja (derivata trihlorbenzena).
- Eksperimentalni podaci ispitivanja uticaja pH vrednosti vode na adsorpciono ponašanje PAH na mikroplastici ukazuju na to da se ova grupa jedinjenja najmanje adsorbuje na PET i PLA pri čemu pH vrednost vode nije imala značajan uticaj. Dodatno, značajan uticaj hidrofobnosti molekula se uočava za na adsorpciju PAH na PET i PLA gde se najveći stepen adsorpcije uočava za piren, a najmanji za naftalen.

5 ZAKLJUČAK

U ovom radu je ispitivan uticaj fizičko-hemijskih osobina hlorovanih fenola (4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP), derivata benzena (1,2,3-TeCB, 1,2,4-TeCB, 1,3,5,-TeCB, PeCB, HeCB i TFL) i policikličnih aromatičnih ugljovodonika (naftalena, fluorena, fluorantenai pirena) i različitih vrsta mikroplastike na njihove interakcije u vodenom matriksu. U cilju procene uticaja osobina primarne mikroplastike na interakcije sa organskim polutantima, sprovedena je optimizacija procedure izolovanja i karakterizacije mikroplastike iz kozmetičkih sredstava, koja je dalje korišćena u ispitivanjima. Uticaj vodenog matriksa na uspostavljanje i stepen interakcija ispitivan je sa ciljem procene potencijala mikroplastike za adsorpciju i transport ispitivanih jedinjenja u različitim vodenim matriksima. Takođe, vršeno je ispitivanje uticaja pH vrednosti, brzine mešanja, kao i disperzije mikroplastike na stepen adsorpcije ispitivanih organskih jedinjenja i mikroplastike u vodi. Na osnovu dobijenih rezultata istraživanja utvrđeno je sledeće:

- Optimalna metoda izolovanja mikroplastike iz kozmetičkih sredstava zasniva na ekstrakciji mikroplastike iz sredstva u destilovanoj vodi, sušenju materijala i naknadnom tretiranju osušenog materijala 30% vodonik-peroksidom.
- Rezultati kinetičkih eksperimenata su pokazali da se ravnotežno stanje između koncentracije hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika u vodi i na mikroplastici (PEp, PE_PCPs_1, PE_PCPs_2, PEg, PET, PP i PLA) uspostavlja uglavnom nakon 48 h. Do izuzetka dolazi kod adsorpcije svih ispitivanih hlorovanih fenola na PEp i PLA gde je potrebno vreme za uspostavljanje ravnoteže bilo kraće (24 h).
- Visoke vrednosti koeficijenta determinacije kinetičkog modela pseudo drugog reda za adsorpciju odabranih hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika na čestice mikroplastike ukazuju da je hemisorpcija mogući mehanizam vezivanja praćen višestepenom adsorpcijom. Pored visokih vrednosti koeficijenata determinacije u slučaju svih odabranih organskih jedinjenja dobijena konstanta brzine drugog reda k_2 bila je manja od početne brzine adsorpcije (h) što ukazuje na znatno brže odvijanje adsorpcije na početku (12-24 h) nakon čega je dolazilo do usporavanja procesa adsorpcije.

- Na promenu adsorpcionog afiniteta hlorovanih fenola, derivata benzena i PAH prema mikroplastici zaslužne su kako fizičko-hemijske osobine jedinjenja (struktura molekula, hidrofobnost jedinjenja i sl.).
- Disperzija praškastih vrsta mikroplastike u vodi nema značajan uticaj na promenu stepena adsorpcije hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastici.
- Promena brzine mešanja ima značajan uticaj na promenu stepena adsorpcije hlorovanih fenola, derivata benzena i PAH. Uticaj se ogleda u povećanju stepena adsorpcije sa porastom brzine mešanja. Maksimalni procenat adsorpcije postignut je pri brzini mešanja od 150 o/min, pri čemu sa daljim povećavanjem brzine mešanja nije dolazilo do promene u adsorbovanoj količini ispitivanih organskih polutanata na mikroplastici.
- Promena adsorbovane količine ispitivanih grupa jedinjenja na mikroplastici opadao je sledećim redosledom: derivati benzena > policiklični aromatični ugljovodonici > hlorovani fenoli.
- Dobijeni rezultati adsorpcije derivata benzena na ispitivanim česticama mikroplastike ukazali su na 3-4 puta veći adsorpcioni afinitet u poređenju sa jedinjenjima iz grupe PAH i hlorovanih fenola sličnih $\log K_{ow}$ vrednosti.
- Najmanja adsorbovana količina utvrđena je za adsorpciju hlorovanih fenola na PLA pri čemu se uočava neznatan uticaj fizičko-hemijskih karakteristika jedinjenja na kinetiku adsorpcije (dvostepena adsorpcija).
- Promena adsorbovane količine derivata benzena na mikroplastici ukazuje na znatno veći adsorpcioni afinitet 1,2,3-TeCB, 1,3,5-TeCB, 1,2,4-TeCB, PeCB, HeCB i TFL u odnosu na ispitivane hlorovane fenole (2-5 puta).
- Najveća adsorbovana količina dobijena je za adsorpciju trifluralina na PP pri čemu je q_t bila 350 $\mu\text{g/g}$ u oba ispitivana vodena matriksa. Sa druge strane, najmanja adsorbovana količina je dobijena za adsorpciju svih ispitivanih derivata benzena na PLA pri čemu je najniži dobijen za 1,2,3-TeCB $q_t=103 \mu\text{g/g}$ u oba ispitivana vodena matriksa.
- Osobine jedinjenja imaju značajan uticaj na adsorpciono ponašanje PAH, a to je posebno izraženo u slučaju adsorpcije na praškastim vrstama mikroplastike. Na osnovu kinetičkih eksperimenata, najviša adsorbovana količina PAH je određena na polietilenu izolovanom iz kozmetičkih sredstava (310 $\mu\text{g/g}$ za oba vodena matriksa), a najmanja na PLA (30 $\mu\text{g/g}$).

- Najveća adsorbovana količina kod adsorpcije hlorovanih fenola na mikroplastici utvđena je kod 4-CP i 2,4-DCP na PEp ($q_i=225 \mu\text{g/g}$), dok je najmanja dobijena za adsorpciju PCP na PET ($25 \mu\text{g/g}$).
- Pored karakteristika ispitivanih organskih jedinjenja, na promenu adsorpcionog afiniteta utiče i priroda same mikroplastike, odnosno veličina čestica, specifična površina mikroplastike kao i da li je bila izložena različitim fizičkim ili hemijskim uticajima koji mogu da utiču na promenu strukture polimera. Na osnovu dobijenih rezultata kinetičkih eksperimenata adsorpcije ispitivanih grupa organskih polutanata na mikroplastici može se zaključiti da su se ispitivana jedinjenja najviše adsorbovala na PP i PEg.
- Adsorpcioni afinitet ispitivanih jedinjenja ka PLA kao predstavniku biopolimera bio je značajno niži u odnosu na stepen adsorpcije ispitivanih jedinjenja na komercijalno dostupnim vrstama mikroplastike. Ovo ukazuje na to da će se na PLA, ukoliko dospe u vodene medijume, hlorovani fenoli, derivati benzena i PAH slabo adsorbovati na ovaj materijal pri čemu će značajno manje uticati na transport ovih jedinjenja u životnoj sredini.
- Dodatno, na adsorpcioni afinitet hlorovanih fenola, derivata benzena i PAH ka ispitivanim vrstama mikroplastike značajan uticaj ima sastav vodenog matriksa u kojima se proces odvija.
- Najmanje izražen uticaj vodenog matriksa uočen je za adsorpciju PAH na ispitivanim vrstama mikroplastike. Uticaj vodenog matriksa najviše je izražen kod adsorpcije hlorovanih fenola na sve ispitivane vrste mikroplastike osim u slučaju PP. Dodatno, sastav vodenog matriksa ne utiče značajno na promenu adsorpcionog ponašanja derivata benzena dok je uticaj fizičko-hemijskih karakteristika jedinjenja i mikroplastike značajno izražen.
- Dobijeni rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom adsorpcionih izoterma za adsorpciju ispitivanih grupa organskih polutanata na mikroplastici uočava se dobra korelacija primenjenih modela. Visoke vrednosti koeficijenta determinacije dobijene su kao rezultat primene Freundlich-ovog, Langmuir-ovog, Redlich-Peterson-ovog i Dubinine-Radusckevich-evog adsorpcionog modela za rezultate adsorpcije hlorovanih fenola, derivata benzena i policiklinih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastici. Izuzetak se javlja kod modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Temkin-ovog adsorpcionog modela koji nije dao visoke vrednosti koeficijenta determinacije za adsorpciju svih ispitivanih grupa jedinjenja. Dobra korelacija ovog

modela dobijena je za adsorpciju derivata benzena na PLA kao i za adsorpciju PAH na granulovanim vrstama mikroplastike.

- Vrednosti Freundlich-ovog eksponenta, n_F , za adsorpciju hlorovanih fenola, derivata benzena i PAH bile su manje od 1, na svim ispitivanim vrstama MP, što ukazuje na to da slobodna energija adsorpcije opada sa povećanjem inicijalne koncentracije ispitivanih grupa jedinjenja.
- Vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta dobijene su primenom Langmuir-ovog modela za adsorpciju PAH na česticama mikroplastike i bile su u opsegu od 29,7-2596,5 $\mu\text{g/g}$. S druge strane, q_{max} vrednosti za sve ispitivane CP bile su u rasponu 20,00-205,6 $\mu\text{g/g}$, pri čemu se uočava različito ponašanje CP u zavisnosti od vodenog matriksa u kom su eksperimenti rađeni. Ovaj model ukazuje na to da se najveći uticaj vodenog matriksa uočava pri adsorpciji hlorovanih fenola na mikroplastici (q_{max} vrednosti u opsegu od 20,00-205,6 $\mu\text{g/g}$, odnosno 32,93-205,6 $\mu\text{g/g}$, 28,49-218,1 $\mu\text{g/g}$, 26,33-191,7 $\mu\text{g/g}$ i 20,00-189,0 $\mu\text{g/g}$ za 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP i PCP, respektivno). Dodatno, modelovanjem eksperimentalnih podataka adsorpcije derivata benzena na mikroplastici primenom Langmuir-ovog modela utvrđeno je da na adsorpciono ponašanje derivata benzena na mikroplastici utiče veličina molekula ispitivanih jedinjenja. Izuzetak se javlja kod adsorpcije HeCB na mikroplastici gde nema razlike u maksimalnom kapacitetu adsorpcije na mikroplastici što može biti posledica otežanog prilaska molekula HeCB površini ispitivanih vrsta mikroplastike.
- Generalno, na osnovu dobijenih rezultata E_a za adsorpciju ispitivanih organskih polutanata na mikroplastici uočava se da je dominantan mehanizam vezivanja mehanizam hemisorpcije. Dodatno, pored mehanizma hemisorpcije kod adsorpcije hlorovanih fenola na mikroplastici dobijene vrednosti energije adsorpcije ukazale su na moguće odvijanje mehanizma fizisorpcije u vidu nespecifičnih van der Waals-ovih sila, hidrofobnih i π - π interakcija. Rezultati modelovanja eksperimentalnih podataka primenom Dubinin-Raduskevich-evog modela za adsorpciju derivata benzena i PAH na mikroplastici dobijene su vrednosti energije adsorpcije koje ukazuju na moguće odvijanje mehanizma jonske izmene. Međutim, kako se predstavnici ove dve grupe organskih jedinjenja u vodi pretežno nalaze u molekulskom obliku, ovo tumačenje dobijenih rezultata ne mogu sa sigurnošću smatrati validnim.
- pH vrednosti vodenog matriksa utiče značajno na adsorpcioni afinitet hlorovanih fenola na mikroplastici, dok u slučaju derivata benzena i PAH

pH vrednost nema uticaja. Rezultati dobijeni za adsorpciju hlorovanih fenola na mikroplastici ukazuju na nižu tendenciju ka formiranju interakcija hlorovanih fenola sa česticama mikroplastike pri pH 4 (8-35%) i pH 10 (15-35%) u odnosu na pH 7 (55-65%). Ovo ponašanje može se objasniti naelentrisanjem molekula ispitivanih hlorovanih fenola i odabrane mikroplastike pri ovim pH vrednostima.

Na osnovu svega prethodno navedenog može se zaključiti da na formiranje interakcija odnosno adsorpciju između ispitivanih organskih jedinjenja i mikroplastike značajan uticaj imaju fizičko-hemijske osobine ispitivanih jedinjenja kao što su pK_a , veličina molekula, hidrofobnost ($\log K_{ow}$), strukturni raspored i dr. Pored toga, karakteristike rastvora, među kojima je najvažnija pH vrednost, imaju značajan uticaj na adsorpcioni afinitet pojedinih grupa jedinjenja ka mikroplastici. Dodatno i poreklo polimera ima veliki uticaj na formiranje interakcija sa odabranim organskim polutantima. Dobijeni rezultati ukazuju na to da se, ukoliko dospeju u vodene medijume, ispitivane komercijalno dostupne vrste mikroplastike mogu ponašati kao vektori transporta hlorovanih fenola, derivata benzena i PAH u životnoj sredini. Takođe, može se zaključiti da će značajno manji uticaj na transport ovih jedinjenja u životnoj sredini imati PLA.

Dobijeni rezultati dodatno ukazuju na neophodnost daljih istraživanja i proširivanja znanja o interakcijama organskih polutanata i mikroplastike pri različitim uslovima životne sredine. Takođe, dobijeni rezultati istraživanja ukazuju na nemogućnost određivanja uniformnog mehanizma adsorpcije organskih jedinjenja na česticama mikroplastike, kao i na složenost adsorpcije ovih jedinjenja na mikroplastici u životnoj sredini.

6 LITERATURA

1. Abdullah, M.A., Chiang, L., Nadeem, M. (2009) Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by Amberlite polymeric adsorbents. *Chem. Eng. J.* **146**, 370–376.
2. Ajiboye, O., Yakubu, A., Adams, T. (2011) A Review of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metal Contamination of Fish from Fish Farms. *J. Appl. Sci. Environ. Manag.* **15**, 235 – 238.
3. Ali, I., Asim, M., Khan, T.A. (2012) Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *J. Environ. Manage.* **113**, 170–183.
4. Ali, S.M., Emran, K.M., Al-Oufi, A.L.L. (2017) Adsorption of organic pollutants by nano-conducting polymers composites: Effect of the supporting nano-oxide type. *J. Mol. Liq.* **233**, 89–99.
5. Andanson, J.M., Kazarian, S.G. (2008) In situ ATR-FTIR spectroscopy of poly(ethylene terephthalate) subjected to high-temperature methanol. *Macromol. Symp.*, **265**, 195–204.
6. Anderson, A.G., Grose J., Pahl, S., Thompson, R.C., Wyles, K.J. (2016a) Microplastics in personal care products: Exploring perceptions of environmentalists, beauticians and students. *Mar. Pollut. Bull.*, **113**, 454–460.
7. Anderson, J.C., Park, B.J., Palace, V.P. (2016b) Microplastics in aquatic environments: Implications for Canadian ecosystems. *Environ. Pollut.*, **218**, 269–280.
8. Andrady, A.L. (2011) Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 1596–1605.
9. Anon (1999), Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for chlorophenols
10. APHA (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. In: *Am. Public Heal. Assoc. Am. Water Work. Assoc. Water Environ. Fed.* Pristupljeno: 16.05.2020
11. Arias, A.H., Spetter, C.V., Freije, R.H., Marcovecchio, J.E. (2009) Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, mussels (*Brachidontes* sp., *Tagelus* sp.) and fish (*Odontesthes* sp.) from Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.*, **85**, 67–81.
12. Auta, H.S., Emenike, C.U., Fauziah, S.H. (2017) Distribution and importance of microplastics in the marine environment A review of the

- sources, fate, effects, and potential solutions. *Environ. Int.*, **102**, 165–176.
13. Avio, C.G., Gorbi, S., Regoli, F. (2017) Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. *Mar. Environ. Res.*, **128**, 2-11
 14. Azizian, S. (2004) Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J. Colloid. Interface. Sci.*, **276**, 47–52.
 15. Badawy, M.I., Ghaly, M.Y., Gad-Allah, T.A. (2006) Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination*, **194**, 166–175.
 16. Bakir, A., O'Connor, I.A., Rowland, S.J., Hendriks, A.J. Thompson, R.C. (2016) Relative importance of microplastics as a pathway for the transfer of hydrophobic organic chemicals to marine life. *Environ. Pollut.*, **219**, 56–65.
 17. Bakir, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C. (2014) Transport of persistent organic pollutants by microplastics in estuarine conditions. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.*, **140**, 14–21.
 18. Bakir, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C. (2012) Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.*, **64**, 2782–2789.
 19. Balati, A., Shahbazi, A., Amini, M.M., Hashemi, S.H. (2015) Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater by using silica-based organic–inorganic nanohybrid material. *J. Wat. Res. Desalin.*, **5**, 50–63.
 20. Barber, J., Sweetman, A., Jones, K. (2005) Hexachlorobenzene - Sources , environmental fate and risk characterisation Professor Kevin Jones
 21. Bardestani, R., Patience, G.S., Kaliaguine, S. (2019) Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements-BET, BJH, and DFT. Canada, *J. Chem. Eng.*, **97**, 2781–2791.
 22. Barnes, D.K.A., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz, M. (2009) Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc B. Biol. Sci.*, **364**, 1985–1998.
 23. Batool, F., Akbar, J., Iqbal, S., Noreen, S., Bukhari, S.N. (2018) Study of Isothermal, Kinetic, and Thermodynamic Parameters for Adsorption of Cadmium: An Overview of Linear and Nonlinear Approach and Error Analysis. *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2018:11.
 24. Bello-Currás, D., Bello, D., Trasar-cepeda, C. (2018) Extraction and quantification of chlorophenolate molecules in soils spiked Science of the

- Total Environment Extraction and quantification of chlorophenolate molecules in soils spiked with 2,4-dichlorophenol and 2,4,5-trichlorophenol. *Sci. Total. Environ.*, **616–617**, 179–186.
25. Bennet, O. (2016) Microbeads and microplastics in cosmetic and personal care products.
 26. Blad, M.C., Gutierrez-Wing, M.T., Constant, W.D. (2012) Characterization of mass transfer of lower chlorinated benzenes from contaminated sediment into water. *J. Hazard. Mater.*, **221**, 109–117.
 27. Bowner, T., Kershaw, P.J. (2010) Microplastic particles as a vector in transporting persistent, bio-accumulating and toxic substances in the ocean. Proc GESAMP Int Work Microplastic Part as a vector Transp persistent, bio-accumulating toxic substances Ocean 68
 28. Brennecke, D., Duarte, B., Paiva, F., Caçador, I., Canning-Clode, J. (2016) Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.*, **178**, 189–195.
 29. Browne, M.A., Crump, P., Niven, S.J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., Thompson, R. (2011) Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 9175–9179.
 30. Browne, M.A., Niven, S.J., Galloway, T.S., Rowland, S.J., Thompson, R.C. (2013) Report Microplastic Moves Pollutants and Additives to Worms, Reducing Functions Linked to Health and Biodiversity. CURBIO, **23**, 2388–2392.
 31. Cao, Z., Zhang, M., Zhang, J., Zhang, H. (2016) Impact of continuous and intermittent supply of electric assistance on high-strength 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) degradation in electro-microbial system. *Bioresour. Technol.*, **212**, 138–143.
 32. Carr, S.A., Liu, J., Tesoro, A.G. (2016) Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water. Res.*, **91**, 174–182.
 33. Caupos, E., Touffet, A., Mazellier, P., Croue, J.P. (2015) Partitioning of the pesticide trifluralin between dissolved organic matter and water using automated SPME-GC/MS. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **22**, 4201–4212.
 34. Chae, Y., An, Y-J. (2017) Effects of micro- and nanoplastics on aquatic ecosystems: Current research trends and perspectives. *Mar. Pollut. Bull.*, **124**, 624–632.
 35. Chen, A.H., Chen, S.M. (2009) Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans. *J. Hazard. Mater.*, **172**, 1111–1121.
 36. Chesters, S.P., Pena, N., Gallego, S., Fazel, M., Armstrong, M. W., del

- Vigo, F. (2013) Results from 99 seawater RO membrane autopsies. *IDA J. Desalin. Wat.Reu.*, **5**, 40–47.
37. Cheung, W.H., Szeto, Y.S., McKay, G. (2006) Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Biores. Tech.*, **98**, 2897–2904
38. Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S. (2011) Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Mar. Pollut. Bull.*, **62**, 2588–2597.
39. Cole, M., Webb, H., Lindeque, P.K., Fileman, E.S., Halsband, C., Galloway, T.S. (2014) Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. *Sci. Rep.*, **4**, 1–8.
40. Cooper, D.A., Corcoran, P.L. (2010) Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii. *Mar. Pollut. Bull.*, **60**, 650–654.
41. Crawford, C.B., Quinn, B. (2017) Microplastic identification techniques. In: *Microplastic Pollutants. Elsevier Inc.*, 219–267
42. Crisafulli, R., Milhome, M.A.L., Cavalcante, R.M., Silveira, E.R., De Keukeleire, D., Nascimento, R.F. (2008) Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresour. Technol.*, **99**, 4515–4519.
43. Czaplicka, M. (2004) Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. *Sci. Total. Environ.*, **322**, 21–39.
44. D'Amelia, R.P., Gentile, S., Nirode, W.F., Huang, L. (2016) Quantitative Analysis of Copolymers and Blends of Polyvinyl Acetate (PVAc) Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Elemental Analysis (EA). *J. Chem. Educ.*, **4**, 25–31.
45. da Costa, J.P., Duarte, A.C., Rocha-Santos T.A.P. (2017) Microplastics – Occurrence, Fate and Behaviour in the Environment., *Elsevier Inc.*
46. Da Silva, T.F., Azevedo, D.D.A., Neto, F.R.D.A. (2007) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, **18**, 628–637.
47. Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., Barczak, M. (2005) Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review. *Chemosphere*, **58**, 1049–1070.
48. Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A., Dada, O. (2012) Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR J. Appl. Chem.*, **3**, 38–45.

49. Das, B., Mondal, N.K., Bhaumik, R., Roy, P (2014) Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of lead onto alluvial soil. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **11**, 1101–1114.
50. de Oliveira, B., Pereira, L.C., Pazin M., Franco-Bernanrdes, M.F., Dorta, D.J. (2020) Do trifluralin and tebuthiuron impair isolated rat liver mitochondria? *Pestic. Biochem. Physiol.*, **163**, 175–184.
51. Dehghani, S., Moore, F., Akhbarizadeh, R. (2017) Microplastic pollution in deposited urban dust, Tehran metropolis, Iran. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **24**, 20360–20371
52. Desforges, J-P.W., Galbraith, M., Dangerfield, N., Ross, P.S. (2014) Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the Pacific Ocean. *Mar. Pollut. Bull.*, **79**, 94–99.
53. Dhodapkar, R., Borde, P., Nandy, T. (2009) Super absorbent polymers in environmental remediation. *Glob. Nest. J.*, **11**, 223–234.
54. Di, M., Liu, X., Wang, W., Wang, J. (2019) Manuscript prepared for submission to environmental toxicology and pharmacology pollution in drinking water source areas: Microplastics in the Danjiangkou Reservoir, China. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **65**, 82–89.
55. Directive (2013) Directives of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. Eur Union 2013:1–17.
56. Dos Santos Pereira, A.P., Da Silva, M.H.P., Lima, É.P., Dos Santos Paula, A., Tommasini, F.J. (2017) Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymer concrete waste. *Mater. Res.*, **20**, 411–420.
57. Dowaidar, A.M., El-Shahawi, M.S., Ashour, I. (2007) Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto activated carbon from non-aqueous media: 1. the influence of the organic solvent polarity. *Sep. Sci. Technol.*, **42**, 3609–3622.
58. Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Saad, Mohammed, Renault, N., Tassin, B., (2015) Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. *Environ Chem. CSIRO Publishing*, pp.2015.
59. Duemichen, E., Braun, U., Senz, R., Fabian, G., Sturm, H. (2014) Assessment of a new method for the analysis of decomposition gases of polymers by a combining thermogravimetric solid-phase extraction and thermal desorption gas chromatography mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **1354**, 117–128.
60. Đurkić, T., Molnar Jazić, J., Kragulj Isakovski, M., Maletić, S., Tubić, A.,

- Dalmacija, B., Agbaba, J. (2019) Ultraviolet/Hydrogen Peroxide Oxidative Degradation of 1,2,3-Trichlorobenzene: Influence of Water Matrix and Toxicity Assessment. *Environ. Eng. Sci.*, **36**, 947–957.
61. Dyachenko, A., Mitchell, J., Arsem, N. (2017) Extraction and identification of microplastic particles from secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent. *Anal. Methods.*, **9**, 1412–1418.
62. European Environment Agency (2014) Progress in management of contaminated sites - Indicator Assessment Data and maps. 1–51
63. Eerkes-Medrano, D., Thompson, R.C., Aldridge, D.C. (2015) Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water. Res.*, **75**, 63–82.
64. Elizalde-Velázquez, A., Subbiah, S., Anderson, T.A, Green, M.J., Zhao, X., Cañas-Carrell, J.E. (2020) Sorption of three common nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) to microplastics. *Sci. Total. Environ.*, **715**, 136974.
65. Endo, S., Takizawa, R., Okuda, K., Takada, H., Chiba, K., Kanehiro, H., Ogi, H., Yamashita, R., Date, T. (2005) Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences. *Mar. Pollut. Bull.*, **50**, 1103–1114.
66. Eriksen M, Lebreton LCM, Carson H.S., Thiel, M., Moore, C.J., Borerro, J.C., Galgani, F., Ryan, P.G., Reisser, J. (2014) Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons. *Afloat. at Sea.* **9(12)**, e111913.
67. Eriksen M, Mason S, Wilson S, Box, C., Zellers, A., Edwards, W., Farley, H., Amato, S. (2013) Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Mar. Pollut. Bull.*, **77**, 177–182.
68. Fendall, L.S., Sewell, M.A. (2009) Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. *Mar. Pollut. Bull.*, **58**, 1225–1228.
69. Fernandes, T.C.C., Pizano, M.A., Marin-Morales, M.A. (2013) Characterization, Modes of Action and Effects of Trifluralin: A Review. *Herbic - Curr Res Case Stud Use.*
70. Fok, L., Cheung, P.K. (2015) Hong Kong at the Pearl River Estuary: A hotspot of microplastic pollution. *Mar. Pollut. Bull.*, **99**, 112–118.
71. Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, **156**, 2–10.
72. Fotopoulou, K.N., Karapanagioti, H.K. (2012) Surface properties of

- beached plastic pellets. *Mar. Environ. Res.*, **81**,70–77.
73. Frederiksen, H., Aksglaede, L., Sorensen, K., Nielsen, O., Main, K.M., Skakkebaek, N.E., Juul, A., Andersson, A-M. (2013) Bisphenol A and other phenols in urine from Danish children and adolescents analyzed by isotope diluted TurboFlow-LC-MS/MS. *Int. J. Hyg. Environ. Health.* **216**, 710–720.
 74. Fries, E., Dekiff, J.H., Willmeyer, J., Nuelle, M-T, Ebert, M., Remy, D. (2013) Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Process. Impacts.*, **15**, 1949–1956.
 75. Fries, E., Zarfl, C. (2012) Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to low and high density polyethylene (PE). *Env. Sci. Pollut. Res.*, **19**, 1296–1304.
 76. Gall, S.C., Thompson, R.C. (2015) The impact of debris on marine life. *Mar. Pollut. Bull.* **92**, 170–179.
 77. GESAMP (2015) Sources, fate and effects of MP in the marine environment. *J. Ser. GESAMP Reports. Stud.*, **90**, 98
 78. Goedecke, C., Stollin, U.M., Hering, S., Richter, J., Piechotta, C., Paul, A., Braun, U. (2017) A First Pilot Study on the Sorption of Environmental Pollutants on Various Microplastic Materials. *J. Environ. Anal. Chem.*, **4**, 1–8.
 79. Gorycka, M. (2009) Environmental risks of microplastics
 80. Gulliver, T. (2017) Degradation of PHB and PE microbeads in aerobic and anaerobic biological wastewater treatment microcosms
 81. Gunawardana, B., Swedlund, P. (2012) Dechlorination of Pentachlorophenol by Zero Valent Iron and Bimetals : Effect of Surface Characteristics and Bimetal Preparation Procedure. *Water and Energy*, **17**, 67–81
 82. Güney, A., Özdilek, C., Kangal, M.O., Burat, F. (2015) Flotation characterization of PET and PVC in the presence of different plasticizers. *Sep. Purif. Technol.*, **151**, 47–56.
 83. Guo, W., Wang, S., Wang, Y., Lu, S., Gao, Y. (2018a) Sorptive removal of phenanthrene from aqueous solutions using magnetic and non-magnetic rice husk-derived biochars. *R Soc. Open. Sci.*, **5**, 5.
 84. Guo, X., Pang, J., Chen, S., Jia, H. (2018b) Sorption properties of tylosin on four different microplastics. *Chemosphere*, **209**, 240–245.
 85. Guo, X., Wang, J. (2019) The chemical behaviors of microplastics in marine environment: A review. *Mar. Pollut. Bull.*, **142**, 1–14.

86. Guo X, Wang X, Zhou X, Kong, X., Tao, S., Xing, B. (2012) Sorption of four hydrophobic organic compounds by three chemically distinct polymers: Role of chemical and physical composition. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 7252–7259.
87. Gupta, S., Kumar, A. (2019) Removal of nickel (II) from aqueous solution by biosorption on *A. barbadensis* Miller waste leaves powder. *Appl. Water. Sci.*, **9**, 1–11.
88. Hararah, M., Ibrahim, K.A., Al-Muhtaseb, A.H., Yousef, R.I., Abu-Surrah, A., Qatatsheh, A. (2010) Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption onto Polymeric Adsorbents. *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 2658–2667.
89. Hazimah, N., Nor, M., Obbard, J.P. (2014) Microplastics in Singapore's coastal mangrove ecosystems. *Mar. Pollut. Bull.*, **79**, 278–283.
90. He, J., Hong, S., Zhang, L., Gan, F., Ho, Y-S. (2010) Equilibrium and Thermodynamic Parameters of. Fresenius. *Environ. Bull.*, **19**, 2651–2656.
91. Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R.C., Thiel, M. (2012) Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 3060–3075.
92. Hirai, H., Takada, H., Ogata, Y., Yamashita, R., Mizukawa, K., Saha, M., Kwan, C., Moore, C., Gray, H., Laursen, D., Zettler, E.R., Farrington, J.W., Reddy, C.M., Peacock, E.E., Ward, M.W. (2011) Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches. *Mar. Pollut. Bull.*, **62**, 1683–1692.
93. Ho, Y-S. (2006) Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.*, **136**, 681–689.
94. Hollender, J., Zimmermann, S.G., Koepke, S., Krauss, M., Mcardell, C.S., Ort, C., Singer, H., Von Gunten, U., Siegrist, H. (2009) Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 7862–7869.
95. Holmes, L.A., Thompson, R.C. (2014) Interactions between trace metals and plastic production pellets under estuarine conditions. *Mar. Chem.*, **167**, 25–32.
96. Holmes, L.A., Turner, A., Thompson, R.C. (2012) Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environ. Pollut.*, **160**, 42–48.
97. Horton, A.A., Walton, A., Spurgeon, D.J., Lahive, E., Svendsen, C. (2017) Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the

- current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Sci. Total. Environ.*, 586, 127–141.
98. Howe, P.D., Dobson, S., Ecology, C. (2004) IPCS Concise International Chemical Assessment Documents. Chlorobenzenes other than hexachlorobenzene: Environmental aspects. *Int. Chem. Assess. Doc.*, 1–32
 99. Hüffer, T., Hofmann, T. (2016) Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution. *Environ. Pollut.*, 214, 194–201.
 100. Igbinsosa, E.O., Odjadjare, E.E., Chigor, V.N., Igbinsosa, I.H., Emoghene, A.O., Ekhaise, F.O., Igiehon, N.O., Idemudia, O.G. (2013) Toxicological profile of chlorophenols and their derivatives in the environment: The public health perspective. *Sci. World. J.*, **2013**, 1-11.
 101. Inglezakis, V.J., Zorpas, A.A. (2012) Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems. *Desalin. Water. Treat.*, **39**, 149–157.
 102. IUPAC (1997) Compendium of Chemical Terminology
 103. Jiang, J.Q. (2018) Occurrence of microplastics and its pollution in the environment: A review. *Sustain. Prod. Consum.*, **13**, 16–23.
 104. Johnsen, A.R., Wick, L.Y., Harms, H. (2005) Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environ. Pollut.*, **133**, 71–84.
 105. Kaiser, R.P., Caivano, I., Kotora, M. (2019) Transition-metal-catalyzed methods for synthesis of fluorenes. *Tetrahedron*, **75**, 2981–2992.
 106. Kamau, J., Kamau, G. (2017) Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data for Chlorothalonil by Nairobi River Sediment. *Mod. Chem. Appl.*, **5**, 1–7.
 107. Kapsi, M., Tsoutsi, C., Paschalidou, A., Albanis, T. (2019) Environmental monitoring and risk assessment of pesticide residues in surface waters of the Louros River (N.W. Greece). *Sci. Total. Environ.*, **650**, 2188–2198.
 108. Karaca, G., Baskaya, H.S., Tasmemir, Y. (2016) Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from inorganic clay mineral: Bentonite. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **23**, 242–252.
 109. Kedzierski M, D’Almeida M, Magueresse A, Le Grand, A., Duval, H., César, G., Sire, O., Bruzard, S., Le Tilly, V. (2018) Threat of plastic ageing in marine environment. Adsorption/desorption of micropollutants. *Mar. Pollut. Bull.*, **127**, 684–694.
 110. Khairy, M., Ayoub, H.A., Rashwan, F.A., Abdel-Hafez, H.F. (2018) Chemical modification of commercial kaolin for mitigation of organic pollutants in environment via adsorption and generation of inorganic

- pesticides. *Appl. Clay. Sci.*, **153**, 124–133.
111. Kim, Y., Osako, M., Lee, D. (2002) Removal of hydrophobic organic pollutants by coagulation-precipitation process with dissolved humic matter. *Waste Manag. Res.*, **20**, 341–349.
112. Kiso, Y., Kitao, T., Nishimura, K. (1999) Adsorption properties of aromatic compounds on polyethylene as a membrane material. *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1037–1043.
113. Kragulj, M., Tričković, J., Kukovecz, Á., Jović, B., Molnar, J., Rončević, S., Kónya, Z., Dalmacija, B. (2015) Adsorption of chlorinated phenols on multiwalled carbon nanotubes. *RSC Adv.*, **5**, 24920–24929.
114. Kumar, K.V., Sivanesan, S. (2005) Prediction of optimum sorption isotherm: Comparison of linear and non-linear method. *J. Hazard. Mater.*, **126**, 198–201.
115. Kumar, N.S., Suguna, M., Subbaiah, M.V., Reddy, A.S., Kumar, N.P., Krishnaiah, A. (2010) Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto chitosan-coated perlite beads as biosorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 9238–9247.
116. Kuśmierk, K. (2016) The removal of chlorophenols from aqueous solutions using activated carbon adsorption integrated with H₂O₂ oxidation. *React. Kinet. Mech. Catal.*, **119**, 19–34
117. Song, Y.K., Hong, S.H., Jang, M., Han, G.M., Jung, S.W., Shim, W.J. (2017) Combined effects of UV exposure duration and mechanical abrasion on microplastic fragmentation by polymer type. *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 4368–4376.
118. Lares, M., Ncibi, M.C., Sillanpää, M., Sillanpää, M. (2018) Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water. Res.*, **133**, 236–246.
119. Law, K., Thompson, R.C. (2014) Microplastics in the seas - Concern is rising about widespread contamination of the marine environment by microplastics. *Science*, **345**, 144–145.
120. Lawal, A.T. (2017) Polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Cogent. Environ. Sci.*, **3**, 1–89.
121. Lee, H., Shim, W.J., Kwon, J-H.H. (2014) Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals. *Sci. Total. Environ.*, **470–471**, 1545–1552.
122. Leslie, H.A., Brandsma, S.H., van Velzen, M.J.M., Vethaak, A.D. (2017) Microplastics en route: Field measurements in the Dutch river delta and

- Amsterdam canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. *Environ. Int.*, **101**, 133–142.
123. Li, H., Sheng, G., Sheng, W., Xu, O. (2002) Uptake of trifluralin and lindane from water by ryegrass. *Chemosphere*, **48**, 335–341.
124. Li, J., Liu, H., Chen, J.P. (2018a) Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water. Res.*, **137**, 362–374.
125. Li, J., Zhang, K., Zhang, H. (2018b) Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environ. Pollut.*, **237**, 460–467.
126. Li, Y., Taggart, M.A., McKenzie, C., Zhang, Z., Lu, Y., Pap, S., Gibb, S. (2019) Utilizing low-cost natural waste for the removal of pharmaceuticals from water: Mechanisms, isotherms and kinetics at low concentrations. *J. Clean. Prod.*, **227**, 88–97.
127. Liebezeit, G., Liebezeit, E. (2014) Synthetic particles as contaminants in German beers. Food Addit Contam - Part A *Chem. Anal. Control. Expo. Risk. Assess.*, **31**, 1574–1578.
128. Liu, G., Zhu, Z., Yang, Y., Sun, Y., Yu, F., Ma, J. (2019) Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater. *Environ. Pollut.*, **246**, 26–33.
129. Llorca, M., Schirinzi, G., Martínez, M., Barceló, D., Farré, M. (2018) Adsorption of perfluoroalkyl substances on microplastics under environmental conditions. *Environ. Pollut.*, **235**, 680–691.
130. Löder, M.G.J., Gerdt, G. (2015) Methodology used for the detection and identification of microplastics—a critical appraisal. In: Marine anthropogenic litter (201-227). Springer International publishing
131. Lončarski, M., Tubić, A., Kragulj Isakovski, M., Jović, B., Apostolović, T., Nikić, J., Agbaba, J. (2019) Modeling of chlorinated phenols adsorption on polyethylene and polyethylene terephthalate microplastic. *J. Serb. Chem. Soc.*, **85**, 697–709.
132. Lu, Y., Zhang, Y., Deng, Y., Jiang, W., Zhao, Y., Geng, J., Ding, L., Ren, H. (2016) Uptake and accumulation of polystyrene microplastics in zebrafish (*Danio rerio*) and toxic effects in liver. *Environ. Sci. Technol.*, **50**, 4054–4060.
133. Luo, H., Zhao, Y., Li, Y., Xiang, Y., He, D., Pan, X. (2020) Aging of microplastics affects their surface properties, thermal decomposition, additives leaching and interactions in simulated fluids. *Sci. Total. Environ.*, **714**, 136862.
134. Luo, W., Su, L., Craig, N.J., Du, F., Wu, C., Shi, H. (2019) Comparison

- of microplastic pollution in different water bodies from urban creeks to coastal waters. *Environ. Pollut.*, **246**, 174–182.
135. Lusher, A.L.; Hollman, P.C.H.; Mendoza-Hill, J.J. (2017) Microplastics in fisheries and aquaculture: status of knowledge on their occurrence and implications for aquatic organisms and food safety. FAO Fisheries and Aquaculture Technical Paper. No. 615. Royal Society of Chemistry, Rome.
136. Ma, B., Xue, W., Ding, Y., Hu, C., Liu, H., Qu, J. (2019a) Removal characteristics of microplastics by Fe-based coagulants during drinking water treatment. *J. Environ. Sci.*, **78**, 267–275.
137. Ma, B., Xue, W., Hu, C., Liu, H., Qu, J., Li, L. (2019b) Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment. *Chem. Eng. J.*, 359, 159–167.
138. Magnusson, K., Norén, F. (2014) Screening of microplastic particles in and down-stream a wastewater treatment plant
139. Mahmoud, M.A. (2015) Kinetics and thermodynamics of aluminum oxide nanopowder as adsorbent for Fe (III) from aqueous solution. *Beni-Suef Univ. J. Basic. Appl. Sci.*, **4**, 142–149.
140. Manabe, M., Tatarazako, N., Kinoshita, M. (2011) Uptake, excretion and toxicity of nano-sized latex particles on medaka (*Oryzias latipes*) embryos and larvae. *Aquat. Toxicol.*, **105**, 576–581.
141. Mason, S.A., Welch, V.G., Neratko J (2018) Synthetic Polymer Contamination in Bottled Water. *Front. Chem.*, **6**, 407.
142. McCarty, L., Lupp, M., Shea, M. (1984) Chlorinated benzenes in the aquatic environment
143. McCormick, A., Hoellein, T.J., Mason, S.A., Schlupe, J., Kelly, J.J. (2014) Microplastic is an abundant and distinct microbial habitat in an urban river. *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 11863–11871.
144. Meeker, J.D., Sathyanarayana, S., Swan, S.H. (2009) Phthalates and other additives in plastics: human exposure and associated health outcomes.
145. Michałowicz, J. (2005) The occurrence of chlorophenols, chlorocatechols and chlorinated methoxyphenols in drinking water of the largest cities in Poland. *Polish. J. Environ. Stud.*, **14**, 327–333
146. Michielssen, M.R., Michielssen, E.R., Ni, J., Duhaime, M.B. (2016) Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed. *Water Res. Technol.*, **2**, 1064.
147. Minnesota Department of Health (2015) Fluoranthene and Drinking Water
148. Mintenig, S.M., Int-Veen, I., Löder, M.G.J., Primpke, S., Gerdt, G. (2017)

- Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Res.*, **108**, 365–372.
149. Mintenig, S.M.; Löder, M.G.J.; Primpke, S.; Gerdts, G. (2019) Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Sci. Total Environ.*, **648**, 631–635.
150. Mohammadi, M., Sabbaghi, S. (2014) Photo-catalytic degradation of 2,4-DCP wastewater using MWCNT/TiO₂ nano-composite activated by UV and solar light. *Environ Nanotechnology, Monit. Manag.*, **1–2**, 24–29.
151. Mojiri, A., Zhou, J.L., Ohashi, A., Ozaki, N., Kindaichi, T. (2019) Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. *Sci Total Environ.*, **696**, 133971
152. Moore, C.J. (2008) Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. *Environ. Res.*, **108**, 131–139.
153. Mrema, E.J., Rubino, F.M., Brambilla, G., Moretto, A., Tsatsakis, A.M., Colosio, C. (2013) Persistent organochlorinated pesticides and mechanisms of their toxicity. *Toxicology*, **307**, 74–88.
154. Mubarik, S., Saeed, A., Athar, M.M., Iqbal, M. (2016) Characterization and mechanism of the adsorptive removal of 2,4,6-trichlorophenol by biochar prepared from sugarcane baggase. *J. Ind. Eng. Chem.*, **33**, 115–121.
155. Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., Quinn, B. (2016) Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.*, **50**, 5800–5808
156. Nandi, B.K., Goswami, A., Purkait, M.K. (2009) Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *J. Hazard. Mater.*, **161**, 387–395.
157. Napper, I.E., Bakir, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C. (2015) Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. *Mar. Pollut. Bull.*, **99**, 178–185.
158. Napper, I.E., Thompson, R.C. (2016) Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. *Mar. Pollut. Bull.*, **112**, 39–45
159. Naso, B., Perrone, D., Ferrante, M.C., Bilancione, M., Lucisano, A. (2005) Persistent organic pollutants in edible marine species from the Gulf of Naples, Southern Italy. *Sci. Total Environ.*, **343**, 83–95.
160. Nerland, I.L., Halsband, C., Allan, I., Thomas, K.V. (2014) Norwegian Institute for Water Research Microplastic Geographical area Oslo Distribution Printed NIVA Client(s) Miljødirektoratet Negative

- environmental impact. p 12-57
161. Niederer, C., Schwarzenbach, R.P., Goss, K.U. (2007) Elucidating differences in the sorption properties of 10 humic and fulvic acids for polar and nonpolar organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6711–6717.
 162. Novotna, K., Cermakova, L., Pivokonska, L., Cajthaml, T., Pivokonsky, M. (2019) Microplastics in drinking water treatment – Current knowledge and research needs. *Sci. Total. Environ.*, **667**, 730–740.
 163. Margarita M. McDonald, D.V.M. (1999) Toxicity studies of pentachlorobenzene
 164. Nuelle, M.T., Dekiff, J.H., Remy, D., Fries, E. (2014) A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environ. Pollut.*, **184**, 161–169.
 165. O’Brine, T., Thompson, R.C. (2010) Degradation of plastic carrier bags in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.*, **60**, 2279–2283.
 166. Ofomaja, A.E., Ho, Y.S. (2008) Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia* wood sawdust. *Bioresour. Technol.*, **99**, 5411–5417.
 167. Okkerman, P.C., van der Putte, I. (2002) Endocrine disrupters: study on gathering information on 435 substances with insufficient data, European Commission. 1–52
 168. Olaniran, A.O., Igbinsosa, E.O. (2011) Chlorophenols and other related derivatives of environmental concern: Properties, distribution and microbial degradation processes. *Chemosphere*, **83**, 1297–1306.
 169. Ormad, M.P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J.M., Ovelheiro, J.L. (2008) Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, **71**, 97–106.
 170. Oßmann, B.E., Sarau, G., Holtmannspötter, H., Pischetsrieder, M., Christiansen, S.H., Dicke, W. (2018) Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water. *Water Res.*, **141**, 307–316.
 171. Özcan, A., Öncü, E.M., Özcan, A.S. (2006) Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite. *J. Hazard. Mater.*, **129**, 244–252.
 172. Paszkiewicz, M., Sikorska, C., Leszczyńska, D., Stepnowski, P. (2018) Helical Multi-walled Carbon Nanotubes as an Efficient Material for the Dispersive Solid-Phase Extraction of Low and High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water Samples: Theoretical Study. *Water Air Soil Pollut.*, **229**, 253.
 173. Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J., Esplugas, S.

- (2004) Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. *Appl. Catal. B. Environ.*, **47**, 219–256.
174. Pflieger, M., Makorič, P., Kovač Viršek, M., Koren, Š. (2017) Extraction of organochlorine pesticides from plastic pellets and plastic type analysis. *J Vis Exp.*, **7**, 4–13.
175. Pirc, U., Vidmar, M., Mozer, A., Kržan, A. (2016) Emissions of microplastic fibers from microfiber fleece during domestic washing. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **23**, 22206–22211.
176. Pivokonsky, M., Cermakova, L., Novotna, K., Peer, P., Cajthaml, T., Janda, V. (2018) Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. *Sci. Total. Environ.*, **643**, 1644–1651.
177. Pivsa-Art, W., Pavasupree, S., O-Charoen, N., Insuan, U., Jailak, P., Pivsa-Art, S. (2011) Preparation of polymer blends between poly (L-lactic acid), poly (butylene succinate-co-adipate) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) for blow film industrial application. *Energy Procedia.*, **9**, 581–588.
178. Plastics Europe (2019) Plastics-the Facts 2019 An analysis of European plastics production, demand and waste data. Plastics Europe, Brussels, Belgium
179. Ployetchara, N., Suppakul, P., Atong, D., Pechyen, C. (2014) Blend of polypropylene/poly(lactic acid) for medical packaging application: Physicochemical, thermal, mechanical, and barrier properties. *Energy Procedia.*, **56**, 201–210.
180. Prata, J.C., da Costa, J.P., Duarte, A.C., Rocha-Santos T. (2019) Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. *TrAC - Trends Anal. Chem.*, **110**, 150-159
181. Qiu, Q., Tan, Z., Wang, J., Peng, J., Li, M., Zhan, Z. (2016) Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.*, **176**, 102–109.
182. Raoov, M., Mohamad, S., Abas, M.R. (2013) Removal of 2,4-dichlorophenol using cyclodextrin-ionic liquid polymer as a macroporous material: Characterization, adsorption isotherm, kinetic study, thermodynamics. *J. Hazard. Mater.*, **263**, 501–516.
183. Razanajatovo, R.M., Ding, J., Zhang, S., Jiang, H., Zou, H. (2018) Sorption and desorption of selected pharmaceuticals by polyethylene microplastics. *Mar. Pollut. Bull.*, **136**, 516–523.
184. Ren, H., Kawagoe, T., Jia, H., Endo, H., Kitazawa, A., Goto, S., Hayashi, T. (2010) Continuous surface seawater surveillance on poly aromatic

- hydrocarbons (PAHs) and mutagenicity of East and South China Seas. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.*, **86**, 395–400.
185. Retamal Marín, R.R.R., Babick, F., Stintz, M. (2017) Ultrasonic dispersion of nanostructured materials with probe sonication – practical aspects of sample preparation | Elsevier Enhanced Reader. In: Powder Technol.
186. Rillig, M.C. (2012) Microplastic in terrestrial ecosystems and the soil? *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 6453–6454
187. Rios, L.M., Jones, P.R., Moore, C., Narayan, U.V. (2010) Quantitation of persistent organic pollutants adsorbed on plastic debris from the Northern Pacific Gyre’s “eastern garbage patch.” *J. Environ. Monit.*, **12**, 2226–2236.
188. Rios, L.M., Moore, C., Jones, P.R. (2007) Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment. *Mar. Pollut. Bull.*, **54**, 1230–1237.
189. Ritter, L., Solomon, K.R., Forget L. (1995) A Review of Selected Persistent Organic Pollutants: ddt-Aldrin-Dieldrin-Endrin Chlordane; Heptachlor-Hexachlorobenzene- mirex-Toxaphene; Polychlorinated Biphenyls; Dioxins and Furans, Canadian Network of Toxicology Centres, Canada.
190. Rocha-Santos, T., Duarte, A.C. (2015) A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. *TrAC-Trends Anal. Chem.*, **65**, 47–53.
191. Rochman, C.M., Hentschel, B.T., Teh, S.J. (2014) Long-Term Sorption of Metals Is Similar among Plastic Types: Implications for Plastic Debris in Aquatic Environments. *PLoS One*, **9**, 85433.
192. Rochman, C.M., Hoh, E., Kurobe, T., Teh, S.J. (2013) Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. *Sci. Rep.*, **3**, 1–7.
193. Roex, E., Vethaak, D., Leslie, H., De Kreuk, M. (2011) Potential risk of microplastics in the fresh water environment
194. Roy, P.K., Hakkarainen, M., Varma, I.K., Albertsson, A-C. (2011) Degradable Polyethylene: Fantasy or Reality. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 4217–4227.
195. Savaris, M., Braga, G.L., Dos Santos, V., Carvalho, G.A., Falavigna, A., Machado, D.C., Viezzer, C., Brandalise, R.N., (2017) Biocompatibility Assessment of Poly(lactic acid) Films after Sterilization with Ethylene Oxide in Histological Study in Vivo with Wistar Rats and Cellular Adhesion of Fibroblasts in Vitro. *Int. J. Polym. Sci.*, 1-9
196. Schymanski, D., Goldbeck, C., Humpf, H-U., Fürst, P. (2018) Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic

- particles from different packaging into mineral water. *Water Res.*, **129**, 154–162.
197. Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S. (2008) Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.*, **26**, 246–265.
198. Sharma, R., Craig, S. (2019) Experimental analysis of microplastics in beach sediment samples by density separation and microscopic examination
199. Shim, J., Hee Hong, S., Eo Eo, S. (2017) Identification methods in microplastic analysis: a review. *Anal. Methods*, **9**, 1384
200. Silva, A.B., Bastos, A.S., Justino, C.I.L., da Costa, J.P., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T.A.P. (2018) Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review. *Anal. Chim. Acta.*, **1017**, 1–19.
201. Simon, M., van Alst, N., Vollertsen, J. (2018) Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. *Water Res.*, **142**, 1–9.
202. Simonin, J-P. (2016) On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *J. Chem. Eng.*, 1-10
203. Song, Y.K., Hong, S.H., Jang, M., Han, G.M., Rani, M., Lee, J., Shim, W.J. (2015) A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples. *Mar. Pollut. Bull.*, **93**, 202–209.
204. Sørensen, L., Rogers, E., Altin, D., Salaberria, I., Booth, A.M. (2020) Sorption of PAHs to microplastic and their bioavailability and toxicity to marine copepods under co-exposure conditions. *Environ. Pollut.*, **258**, 113844
205. Soto, M.L., Moure, A., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2011) Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *J. Food Eng.*, **105**, 1–27.
206. Sousa, J.C.G., Ribeiro, A.R., Barbosa, M.O., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T. (2018) A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *J. Hazard. Mater.*, **344**, 146–162.
207. Stockholm Convention (2008) Pentachlorobenzene draft risk management evaluation.
208. Stuart, B.H. (2007) Analytical Techniques in Materials Conservation
209. Su, L., Xue, Y., Li, L., Yang, D., Kolandhasamy, P., Li, D., Shi, H. (2016)

- Microplastics in Taihu Lake, China. *Environ. Pollut.*, **216**, 711–719.
210. Sun, J., Dai, X., Wang, Q., van Loosdrecht, M.C.M., Ni, B.-J. (2019) Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal. *Water Res.*, **152**, 21–37.
211. Sutherland, W.J., Clout, M., Côté, I.M., Daszak, P., Depledge, M.H., Fellman, L., Fleishman, E., Garthwaite, R., Gibbons, D.W., De Lurio, J., Impey, A.J., Lickorish, F., Lindenmayer, D., Madgwick, J., Margerison, C., Maynard, T., Peck, L.S., Pretty, J., Prior, S., Redford, K.H., Scharlemann, J.P.W., Spalding, M., Watkinson, A.R. (2010) A horizon scan of global conservation issues for 2010. *Trends Ecol. Evol.*, **25**, 1–7.
212. Talvitie, J., Mikola, A., Koistinen, A., Setälä, O. (2017) Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Res.*, **123**, 401–407.
213. Thompson, R.C., Swan, S.H., Moore, C.J., Vom Saal, F.S. (2009) Our plastic age. *Philos. Trans. R. Soc. B. Biol. Sci.*, **364**, 1973–1976.
214. Tourinho, P.S., Kočí, V., Loureiro, S., van Gestel, C.A.M (2019) Partitioning of chemical contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation. *Environ. Pollut.*, **252**, 1246–1256.
215. Tran, H.N., You, S-J.J., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H-P.P. (2017) Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review | Elsevier Enhanced Reader. In: *Water Res.* Pristupljeno: 12.03.2020
216. Tsygankov, V.Y. (2019) Organochlorine pesticides in marine ecosystems of the Far Eastern Seas of Russia (2000-2017).
217. Tubić A, Lončarski M, Maletić S, Molnar Jazić, J., Watson, M., Tričković, J., Agbaba, J. (2019) Significance of Chlorinated Phenols Adsorption on Plastics and Bioplastics during Water Treatment. *Water*, **11**, 2358.
218. UNEP (2005) Marine Litter An analytical overview
219. USEPA (2004) 2004 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories.
220. USEPA (2014) Priority Pollutant List. Effl Guidel
221. USEPA (2015) Update of Human Health Ambient Water Quality Criteria: 2,4-Dichlorophenol
222. Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., Janssen, C.R. (2013) Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environ. Pollut.*, **182**, 495–499.

223. Van Der Bruggen, B., Vandecasteele, C. (2003) Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: Overview of possible applications in the drinking water industry. *Environ. Pollut.*, **122**, 435–445.
224. Velzeboer, I., Kwadijk, C.J.A.F., Koelmans, A.A. (2014) Strong Sorption of PCBs to Nanoplastics, Microplastics, Carbon Nanotubes, and Fullerenes. *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 4869–4876.
225. Vianello, A., Boldrin, A., Guerriero, P., Moschino, V., Rella, R., Sturaro, A., Da Ros, L. (2013) Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.*, **130**, 54–61.
226. Vidal, C.B., Barros, A.L., Moura, C.P., de Lima, Ari C.A., Dias, F.S., Vasconcellos, L.C.G., Fechine, Pi.B.A., Nascimento, R.F. (2011) Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *J. Colloid. Interface. Sci.*, **357**, 466–473.
227. Von Moos, N., Burkhardt-Holm, P., Kö, A. (2012) Uptake and Effects of Microplastics on Cells and Tissue of the Blue Mussel *Mytilus edulis* L. after an Experimental Exposure. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 11327–11335
228. Vymetal, U.S. (2016) Microplastics in bankfiltrated danube water
229. Wang, F., Shih, K.M., Li, X.Y. (2015) The partition behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanesulfonamide (FOSA) on microplastics. *Chemosphere*, **119**, 841–847.
230. Wang, F., Wong, C.S., Chen, D., Lu, X., Wang, F., Zeng, E.Y. (2018a) Interaction of toxic chemicals with microplastics: A critical review. *Water Res.*, **139**, 208–219.
231. Wang, J., Liu, X., Liu, G. (2019) Sorption behaviors of phenanthrene, nitrobenzene, and naphthalene on mesoplastics and microplastics. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **26**, 12563–12573.
232. Wang, J., Tan, Z., Peng, J., Qiu, Q., Li, M. (2016) The behaviors of microplastics in the marine environment. *Mar. Environ Res.*, **113**, 7–17.
233. Wang, Q., Li, Q., Tsuboi, Y., Zhang, Y., Zhang, H., Zhang, J. (2018b) Decomposition of pyrene by steam reforming: The effects of operational conditions and kinetics. *Fuel. Process. Technol.*, **182**, 88–94.
234. Wang, W., Wang, J. (2018a) Comparative evaluation of sorption kinetics and isotherms of pyrene onto microplastics. *Chemosphere*, **193**, 567–573.
235. Wang, W., Wang, J. (2018b) Different partition of polycyclic aromatic hydrocarbon on environmental particulates in freshwater: Microplastics in

- comparison to natural sediment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **147**, 648–655.
236. Wang, W., Yuan, W., Chen, Y., Wang, J. (2018c) Microplastics in surface waters of Dongting Lake and Hong Lake, China. *Sci. Total. Environ.*, **633**, 539–545.
237. Wang, Z., Chen, M., Zhang L, Wang, K., Yu, X., Zheng, Z., Zheng, R. (2018d) Sorption behaviors of phenanthrene on the microplastics identified in a mariculture farm in Xiangshan Bay, southeastern China. *Sci Total. Environ.*, **628–629**, 1617–1626.
238. Wolff, S., Kerpen, J., Prediger, J., Barkmann, L., Müller, L. (2019) Determination of the microplastics emission in the effluent of a municipal waste water treatment plant using Raman microspectroscopy. *Water Res.* **X**, **2**, 100014.
239. Worch, E. (2012) Adsorption Technology in Water Treatment
240. World Health Organization (2004) Trichlorobenzenes in Drinking-water. WHO 1–9.
241. Wu, C., Zhang, K., Huang, X., Liu, J. (2016) Sorption of pharmaceuticals and personal care products to polyethylene debris. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **23**, 8819–8826.
242. Wu, P., Cai, Z., Jin, H., Tang, Y. (2019) Adsorption mechanisms of five bisphenol analogues on PVC microplastics. *Sci. Total. Environ.*, **650**, 671–678.
243. Xu, B., Liu, F., Brookes, P.C., Xu, J. (2018a) The sorption kinetics and isotherms of sulfamethoxazole with polyethylene microplastics. *Mar. Pollut. Bull.*, **131**, 191–196.
244. Xu, B., Liu, F., Brookes, P.C., Xu, J. (2018b) Microplastics play a minor role in tetracycline sorption in the presence of dissolved organic matter. *Environ. Pollut.*, **240**, 87–94.
245. Yagub, M.T., Kanti, S.T., Afroze, S., Ang, H. (2014) Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid. Interfac.*, **209**, 172–184.
246. Yang, D., Shi, H., Li, L., Li, J., Jabeen, K., Kolandhasamy, P. (2015) Microplastic Pollution in Table Salts from China. *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 13622–13627.
247. Yu, F., Yang, C., Zhu, Z., Bai, X., Ma, J. (2019) Adsorption behavior of organic pollutants and metals on micro/nanoplastics in the aquatic environment. *Sci. Total. Environ.*, **694**, 133643.
248. Yuan, Y., Ning, X., Zhang, Y., Lai, X., Li, D., He, Z., Chen, X. (2020) Chlorobenzene levels, component distribution, and ambient severity in

- wastewater from five textile dyeing wastewater treatment plants. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **193**, 110257.
249. Zarfl, C., Fleet D, Fries E, Galgani, F., Gerdts, G., Hanke, G., Matthies, M. (2011) Microplastics in oceans. *Mar. Pollut. Bull.*, **62**, 1589–1591.
250. Zhan, Z., Wang, J., Peng, J., Xie, Q., Huang, Y., Gao, Y. (2016) Sorption of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl by microplastics: A case study of polypropylene. *Mar. Pollut. Bull.*, **110**, 559–563.
251. Zhang, H., Jiaqing, W., Zhou, B., Zhou, Y., Dai, Z., Zhou, Q., Christie, P., Lu, Y. (2018a) Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors. *Environ Pollut.*, **243**, 1550-1557.
252. Zhang, K., Xiong, X., Hu, H., Wu, C., Bi, Y., Wu, Y., Zhou, B., Lam, P.K.S., Liu, J. (2017) Occurrence and Characteristics of Microplastic Pollution in Xiangxi Bay of Three Gorges Reservoir, China. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 3794–3801
253. Zhang X, Zheng M, Wang L, Lou, Y., Shi, L., Jiang, S. (2018b) Sorption of three synthetic musks by microplastics. *Mar. Pollut. Bull.*, **126**, 606–609.
254. Zhao, S., Zhu, L., Wang, T., Li, D. (2014) Suspended microplastics in the surface water of the Yangtze Estuary System, China: First observations on occurrence, distribution. *Mar. Pollut. Bull.*, **86**, 562–568.
255. Ziajahromi, S., Neale, P.A, Rintoul, L., Leusch, F.D.L. (2017) Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics. *Water Res.*, **112**, 93–99.
256. Zubris, K.A.V., Richards, B.K. (2005) Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge. *Environ Pollut.*, **138**, 201–211.

7 PRILOG

P.1

Tabela P-1-1

Komponenta	MDL ($\mu\text{g/l}$)	PQL (ng/l)	Tačnost (%)	Preciznost (RSD%)
4-CP	0,30	0,70	82,3	6,90
2,4-DCP	0,14	0,70	112,9	3,79
2,4,6-TCP	0,11	0,56	114,7	5,79
PCP	0,53	2,67	115,4	7,69
1,2,3-TeCB	$3,72 \cdot 10^{-3}$	6,41	98,82	8,81
1,2,4-TeCB	$3,33 \cdot 10^{-3}$	5,84	102,2	7,15
1,3,5-TeCB	$3,02 \cdot 10^{-3}$	5,36	104,1	7,22
PeCB	$3,02 \cdot 10^{-3}$	7,62	108,0	12,7
HeCB	$2,18 \cdot 10^{-3}$	5,45	97,70	11,9
TFL	$3,87 \cdot 10^{-3}$	9,67	100,0	11,7
Naftalen	$2,00 \cdot 10^{-3}$	10,0	108,3	6,19
Fluoren	$1,23 \cdot 10^{-3}$	6,15	101,1	7,48
Fluorenten	$1,30 \cdot 10^{-3}$	6,50	107,9	8,00
Piren	$0,89 \cdot 10^{-3}$	4,45	104,9	9,30

P.2

Tabela P-2-1. Parametri Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju hlorovanih fenola na mikroplastici

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	K_i ($\mu\text{g/g h}^{1/2}$)	C_i ($\mu\text{g/g}$)	R^2
4-CP	PEp_S	24,6	54,83	0,823
		2,0E-06	148,5	0,802
	PEp_D	14,5	33,60	0,865
		5,45	65,31	0,754
	PE_PCPs_1_S	5,08	84,90	0,838
		1,4E-05	92,91	0,288
	PE_PCPs_1_D	15,9	5,602	0,796
		5,59	59,20	0,217
	PE_PCPs_2_S	26,3	34,30	0,843
		5,1E-05	86,70	0,015
	PE_PCPs_2_D	15,8	10,90	0,861
		1,04	106,20	0,506
	PEg_S	7,10	19,71	0,955
		2,70	40,82	0,670
	PEg_D	6,54	28,20	0,939
		3,51	44,41	0,866
	PET_S	9,35	33,80	0,948
		0,64	61,52	0,059
	PET_D	13,7	27,21	0,987
		1,00	113,6	0,986
PP_S	8,64	6,800	0,933	
	2,28	45,70	0,577	
PP_D	10,4	1,5E-05	0,992	
	4,66	10,40	0,753	
PLA_S	11,5	4,500	0,843	
	0,89	76,40	0,952	
PLA_D	11,0	24,70	0,958	
	0,59	95,60	0,993	

Nastavak tabele P.2.1.

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	K_i ($\mu\text{g/g h}^{1/2}$)	C_i ($\mu\text{g/g}$)	R^2
2,4-DCP	PEp_S	27,7	131,5	0,754
		0,82	211,4	0,142
	PEp_D	15,6	59,17	0,956
		3,72	99,60	0,779
	PE_PCPs_1_S	38,2	58,43	0,956
		5,82	159,5	0,545
	PE_PCPs_1_D	9,15	91,62	0,977
		2,50	136,4	0,998
	PE_PCPs_2_S	19,8	145,1	0,664
		8,2E-05	179,2	0,237
	PE_PCPs_2_D	10,4	82,08	0,991
		1,45	143,9	0,996
	PEg_S	7,68	49,42	0,999
		3,29	71,86	0,967
	PEg_D	8,35	53,96	0,881
		5,35	81,37	0,981
	PET_S	20,3	37,45	0,964
		2,57	100,6	0,894
	PET_D	17,0	60,11	0,936
		1,37	166,8	0,842
PP_S	21,8	24,17	0,998	
	1,62	125,4	0,734	
PP_D	22,5	0,150	0,907	
	1,65	127,9	0,156	
PLA_S	13,7	21,83	0,993	
	1,77	82,92	0,917	
PLA_D	17,7	31,26	0,630	
	0,95	107,5	0,317	

Nastavak tabele P.2.1.

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	K_i ($\mu\text{g/g h}^{1/2}$)	C_i ($\mu\text{g/g}$)	R^2
2,4,6-TCP	PEp_S	19,17	118,6	0,235
		0,38	186,8	0,025
	PEp_D	16,6	31,54	0,908
		5,25	75,74	0,919
	PE_PCPs_1_S	19,2	67,36	0,882
		0,97	189,2	0,755
	PE_PCPs_1_D	14,0	36,68	0,983
		2,35	115,2	0,720
	PE_PCPs_2_S	41,4	106,9	0,564
		4,5E-07	214,0	0,781
	PE_PCPs_2_D	10,3	54,38	0,864
		1,82	111,4	0,999
	PEg_S	8,06	52,21	0,955
		2,01	80,39	0,947
	PEg_D	9,89	47,31	0,940
		4,81	71,89	0,952
	PET_S	8,67	56,81	0,500
		3,0E-05	91,75	0,492
	PET_D	15,1	44,83	0,908
		0,86	129,6	0,379
PP_S	10,9	43,38	0,981	
	6,60	68,70	0,847	
PP_D	19,6	35,87	0,925	
	1,07	128,8	0,412	
PLA_S	14,9	28,04	0,995	
	2,30	90,36	0,997	
PLA_D	10,5	63,46	0,739	
	2,03	104,8	0,921	

Nastavak tabele P.2.1.

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	K_i ($\mu\text{g/g h}^{1/2}$)	C_i ($\mu\text{g/g}$)	R^2
PCP	PEp_S	22,3	38,49	0,478
		2,71	67,36	0,853
	PEp_D	19,7	13,46	0,993
		3,50	74,76	0,826
	PE_PCPs_1_S	29,5	22,13	0,980
		1,4E-06	129,6	0,628
	PE_PCPs_1_D	32,4	1,428	0,974
		4,04	98,55	0,940
	PE_PCPs_2_S	22,2	53,12	0,946
		1,9E-03	91,82	0,004
	PE_PCPs_2_D	15,3	21,65	0,981
		3,09	97,95	0,817
	PEg_S	12,3	10,48	0,627
		1,88	35,55	0,924
	PEg_D	12,5	22,65	0,962
		1,22	76,48	0,735
	PET_S	5,97	8,350	0,923
		1,0E-04	31,32	0,342
	PET_D	7,60	22,85	0,999
		1,26	66,80	0,977
PP_S	16,6	26,73	0,952	
	3,85	89,74	0,694	
PP_D	23,7	3,240	0,997	
	2,36	107,6	0,977	
PLA_S	30,5	25,38	0,878	
	2,13	86,27	0,440	
PLA_D	16,0	41,60	0,969	
	0,93	115,5	0,999	

Tabela P-2-2. Parametri Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju derivata benzena na mikroplastici

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	K_i ($\mu\text{g/g h}^{1/2}$)	C_i ($\mu\text{g/g}$)	R^2
1,2,3-TeCB	PEp_S	36,7	28,20	0,981
		2,00	212,0	0,950
	PEp_D	36,3	17,44	0,991
		0,82	261,1	0,996
	PE_PCPs_1_S	36,3	2,161	0,991
		0,87	219,5	0,994
	PE_PCPs_1_D	39,8	8,180	0,973
		0,08	238,5	0,878
	PE_PCPs_2_S	42,8	0,40	0,988
		2,56	209,1	0,832
	PE_PCPs_2_D	41,8	1,60	0,962
		1,40	228,8	0,780
	PEg_S	28,2	7,570	0,947
		3,16	157,9	0,623
	PEg_D	34,7	15,29	0,975
		1,10	194,7	0,999
	PET_S	31,2	0,970	0,941
		1,18	199,1	0,980
	PET_D	38,2	10,07	0,966
		0,93	228,2	0,925
PP_S	33,4	3,490	0,988	
	0,92	222,3	0,917	
PP_D	34,2	18,46	0,997	
	0,84	249,3	0,995	
PLA_S	18,2	16,12	0,942	
	2,27	82,14	0,163	
PLA_D	15,6	1,480	0,919	
	1,35	94,46	0,911	

Nastavak tabele P-2-2.

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	K_i ($\mu\text{g/g h}^{1/2}$)	C_i ($\mu\text{g/g}$)	R^2
1,3,5-TeCB	PEp_S	50,9	0,210	0,964
		31,9	21,69	0,975
		1,43	234,9	0,984
	PEp_D	97,3	10,31	0,998
		26,2	73,29	0,998
		2,13	239,7	0,969
	PE_PCPs_1_S	81,9	7,150	0,987
		28,7	59,14	0,999
		0,00002	265,5	0,763
	PE_PCPs_1_D	83,7	7,480	0,993
		28,1	64,38	0,990
		0,27	260,4	0,529
	PE_PCPs_2_S	99,7	1,080	0,968
		25,4	71,36	0,970
		0,82	244,7	0,006
	PE_PCPs_2_D	83,2	0,730	0,974
		25,0	86,10	0,942
		99,7	256,7	0,961
	PEg_S	63,3	6,790	0,999
		25,9	25,01	0,988
		4,30	174,2	0,653
	PEg_D	51,4	2,120	0,998
		25,9	46,09	0,983
		1,15	216,8	0,974
	PET_S	54,3	58,16	0,873
		17,3	110,1	0,422
		1,73	207,6	0,915
	PET_D	52,7	44,68	0,804
		25,9	72,59	0,996
		0,58	247,5	0,698
PP_S	107,0	125,0	0,998	
	14,4	143,2	0,561	
	1,63	224,5	0,729	
PP_D	128,4	131,9	0,996	
	9,25	195,8	0,527	
	0,88	253,5	0,999	
PLA_S	34,4	14,66	0,907	
	4,68	161,0	0,351	
PLA_D	27,5	35,42	0,979	
	1,15	216,8	0,974	

Nastavak tabele P.2.2.

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	K_i ($\mu\text{g/g h}^{1/2}$)	C_i ($\mu\text{g/g}$)	R^2
1,2,4-TeCB	PEp_S	29,3	28,52	0,999
		2,26	216,3	0,996
	PEp_D	28,6	38,16	0,937
		0,08	252,1	0,983
	PE_PCPs_1_S	89,5	53,92	0,866
		17,6	127,0	0,982
	PE_PCPs_1_D	1,74	237,1	0,867
		92,6	53,15	0,637
	PE_PCPs_1_D	17,4	143,3	0,966
		0,04	265,1	0,636
	PE_PCPs_2_S	42,7	25,86	0,966
		23,8	81,22	0,981
	PE_PCPs_2_D	2,98	223,2	0,951
		91,9	4,400	0,892
	PEg_S	16,1	144,3	0,979
		1,13	246,9	0,968
	PEg_D	57,6	3,270	0,999
		20,5	69,71	0,973
	PEg_D	2,38	194,5	0,835
		49,2	7,740	0,956
	PET_S	18,9	99,62	0,885
		0,97	219,5	0,854
	PET_D	73,8	36,66	0,996
		17,8	106,7	0,988
PET_D	1,91	213,5	0,937	
	78,5	19,76	0,999	
PP_S	19,9	123,2	0,972	
	2,37	234,2	0,885	
PP_D	24,2	32,27	0,991	
	1,08	192,5	0,994	
PP_D	30,4	68,20	0,982	
	1,48	264,7	0,849	
PLA_S	24,9	39,26	0,887	
	1,75	192,1	0,988	
PLA_D	25,4	60,89	0,912	
	0,97	219,5	0,854	

Nastavak tabele P.2.2.

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	K_i ($\mu\text{g/g h}^{1/2}$)	C_i ($\mu\text{g/g}$)	R^2
PeCB	PEp_S	60,7	62,13	0,712
		18,1	167,7	0,896
		4,28	251,7	0,757
	PEp_D	75,4	50,43	0,972
		14,2	202,4	0,984
		2,82	280,3	0,876
	PE_PCPs_1_S	73,5	39,10	0,996
		14,6	183,6	0,998
		1,99	272,4	0,675
	PE_PCPs_1_D	97,1	28,00	0,894
		12,2	223,1	0,926
		0,01	305,8	0,986
	PE_PCPs_2_S	48,9	105,3	0,577
		16,5	184,9	0,984
		0,86	293,5	0,999
	PE_PCPs_2_D	74,0	67,27	0,793
		11,8	223,5	0,901
		0,24	302,2	0,284
	PEg_S	72,4	8,550	0,807
		31,6	77,39	0,985
		5,25	231,1	0,246
	PEg_D	24,3	110,4	0,747
		24,1	123,5	0,980
		1,07	282,4	0,997
	PET_S	82,2	1,180	0,993
		17,7	156,8	0,996
		1,17	271,0	0,994
	PET_D	86,6	22,25	0,999
		14,5	201,3	0,997
		0,12	301,5	0,798
PP_S	71,8	40,32	0,962	
	12,5	193,1	0,894	
	3,13	257,6	0,747	
PP_D	31,1	132,7	0,963	
	18,2	177,2	0,925	
	0,84	295,9	0,993	
PLA_S	25,2	86,52	0,955	
	0,99	248,4	0,792	
PLA_D	26,6	106,8	0,993	
	1,07	282,4	0,997	

Nastavak tabele P.2.2.

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	K_i ($\mu\text{g/g h}^{1/2}$)	C_i ($\mu\text{g/g}$)	R^2
HeCB	PEp_S	69,2	4,57	0,998
		17,0	143,8	0,836
		1,66	243,6	0,719
	PEp_D	63,6	28,57	0,999
		15,7	171,8	0,613
		2,69	250,5	0,888
	PE_PCPs_1_S	89,3	1,990	0,999
		9,16	197,9	0,883
		0,78	254,8	0,988
	PE_PCPs_1_D	77,2	28,03	0,998
		9,62	212,1	0,725
		0,41	280,8	0,762
	PE_PCPs_2_S	80,1	6,320	0,836
		9,51	203,0	0,885
		2,77	249,7	0,857
	PE_PCPs_2_D	79,3	15,56	0,993
		15,9	172,2	0,881
		0,80	268,3	0,082
	PEg_S	55,6	24,93	0,836
		24,9	77,75	0,988
		1,15	240,8	0,999
	PEg_D	30,4	97,24	0,782
		21,1	113,6	0,986
		0,65	256,1	0,974
	PET_S	89,6	55,17	0,925
		6,16	203,8	0,887
		1,07	240,6	0,992
	PET_D	65,2	35,16	0,877
		5,61	236,4	0,941
		0,18	275,7	0,283
PP_S	101,9	86,37	0,844	
	19,5	122,0	0,990	
	0,79	250,5	0,950	
PP_D	92,9	26,38	0,913	
	14,5	172,4	0,942	
	0,69	268,2	0,725	
PLA_S	16,8	94,19	0,836	
	0,47	227,1	0,999	
	20,9	114,8	0,986	
PLA_D	0,65	256,1	0,974	

Nastavak tabele P.2.2.

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	K_i ($\mu\text{g/g h}^{1/2}$)	C_i ($\mu\text{g/g}$)	R^2
TFL	PEp_S	72,5	49,79	0,927
		13,3	219,9	0,708
		3,69	283,3	0,881
	PEp_D	86,1	42,64	0,992
		14,1	232,1	0,916
		0,65	324,7	0,517
	PE_PCPs_1_S	69,7	51,09	0,999
		15,0	202,0	0,924
		1,31	294,6	0,771
	PE_PCPs_1_D	71,3	78,22	0,988
		16,1	220,93	0,998
		0,44	329,4	0,999
	PE_PCPs_2_S	83,5	42,35	0,990
		13,0	235,2	0,780
		3,77	292,7	0,721
	PE_PCPs_2_D	88,8	48,57	0,996
		13,1	241,2	0,972
		83,5	331,2	0,990
	PEg_S	66,4	13,13	0,969
		21,6	152,8	0,827
		4,08	272,0	0,843
	PEg_D	78,3	23,94	0,990
		17,5	200,1	0,948
		0,80	315,5	0,998
	PET_S	94,2	2,46	0,981
		14,6	195,1	0,983
		1,02	289,3	0,985
	PET_D	84,0	35,54	0,992
		19,8	192,9	0,971
		0,05	323,8	0,953
PP_S	79,8	27,35	0,969	
	17,2	187,1	0,955	
	0,71	301,1	0,266	
PP_D	55,9	87,01	0,452	
	11,3	252,4	0,898	
	0,42	327,7	0,852	
PLA_S	92,3	35,09	0,910	
	21,0	144,9	0,999	
	0,88	284,2	0,964	
PLA_D	78,3	23,94	0,990	
	17,5	200,1	0,948	
	0,80	315,5	0,998	

Tabela P-2-3. Parametri Weber-Morris-ovog modela za adsorpciju policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastici

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	K_i ($\mu\text{g/g h}^{1/2}$)	C_i ($\mu\text{g/g}$)	R^2
Naftalen	PEp_S	46,01	1,830	0,916
		10,92	110,0	1,000
		0,960	183,1	0,713
	PEp_D	50,70	2,880	0,954
		5,160	154,2	0,630
		0,003	244,5	0,437
	PE_PCPs_1_S	41,66	39,75	0,979
		8,730	157,5	0,857
	PE_PCPs_1_D	47,27	99,72	0,672
		1,030	254,4	0,456
	PE_PCPs_2_S	27,82	79,31	0,999
		3,570	198,0	0,964
	PE_PCPs_2_D	21,97	116,9	0,968
		0,590	253,8	0,952
	PEg_S	14,10	15,19	0,894
		1,900	75,19	0,663
	PEg_D	12,58	21,33	0,993
		2,580	70,63	0,925
	PET_S	14,64	15,17	0,919
		2,430	92,58	0,465
PET_D	17,97	2,390	0,917	
	1,070	114,7	0,997	
PP_S	23,17	18,86	0,783	
	1,750	102,3	0,652	
PP_D	25,39	14,03	0,978	
	5,070	86,26	0,780	
PLA_S	4,810	0,790	0,929	
	0,060	30,21	0,978	
PLA_D	4,640	0,100	0,959	
	0,190	33,79	0,942	

Nastavak tabele P.2.3.

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	K_i ($\mu\text{g/g h}^{1/2}$)	C_i ($\mu\text{g/g}$)	R^2
Fluoren	PEp_S	27,83	38,12	0,971
		5,210	114,0	0,994
		0,003	150,3	0,995
	PEp_D	54,25	3,170	0,815
		24,63	30,80	0,987
		0,003	220,5	0,932
	PE_PCPs_1_S	11,60	114,1	0,865
		0,260	188,6	0,936
	PE_PCPs_1_D	19,130	100,5	0,971
		0,460	227,4	0,928
	PE_PCPs_2_S	58,03	22,71	0,907
		8,170	131,1	0,998
		1,610	176,6	1,000
	PE_PCPs_2_D	30,01	62,06	0,993
		1,180	200,3	0,921
	PEg_S	10,93	11,16	0,736
		0,960	61,16	0,507
	PEg_D	21,46	28,44	0,958
		2,160	67,98	0,963
	PET_S	5,860	54,54	0,538
1,970		75,88	0,758	
PET_D	10,52	32,05	0,895	
	0,600	97,73	0,550	
PP_S	28,76	10,07	0,812	
	3,150	83,38	0,463	
PP_D	24,05	11,94	0,907	
	1,570	103,3	0,346	
PLA_S	4,280	2,330	0,882	
	0,430	27,59	0,376	
PLA_D	4,110	3,490	0,952	
	27,83	38,12	0,971	

Nastavak tabele P.2.3.

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	K_i ($\mu\text{g/g h}^{1/2}$)	C_i ($\mu\text{g/g}$)	R^2
Fluoranten	PEp_S	37,26	141,2	0,885
		7,430	230,0	0,191
		0,002	326,8	0,157
	PEp_D	24,42	188,8	0,910
		5,240	268,3	0,943
		0,005	339,9	0,959
	PE_PCPs_1_S	33,55	138,5	0,782
		4,450	243,5	0,229
		4,850	244,1	0,997
	PE_PCPs_1_D	19,22	186,0	0,980
		0,550	311,2	0,998
	PE_PCPs_2_S	39,53	113,1	0,771
		13,25	199,9	0,864
		0,360	293,4	0,763
	PE_PCPs_2_D	21,41	168,0	0,895
		0,500	312,7	0,994
	PEg_S	19,50	26,33	0,948
		2,840	112,7	0,472
	PEg_D	16,85	28,9	0,892
		2,370	112,7	0,609
	PET_S	13,68	59,83	0,774
		1,880	126,8	0,990
PET_D	12,08	63,99	0,928	
	0,920	140,8	0,644	
PP_S	22,17	17,75	0,957	
	5,120	100,1	0,883	
PP_D	20,72	36,38	0,912	
	4,230	117,8	0,891	
PLA_S	7,340	0,820	0,904	
	1,230	40,61	0,094	
PLA_D	37,26	141,2	0,885	
	7,430	230,0	0,191	

Nastavak tabele P.2.3.

Jedinjenje	Vrsta mikroplastike	K_i ($\mu\text{g/g h}^{1/2}$)	C_i ($\mu\text{g/g}$)	R^2
Piren	PEp_S	16,43	80,74	0,994
		0,002	210,1	0,980
	PEp_D	23,44	92,81	0,911
		7,260	147,1	0,774
	PE_PCPs_1_S	0,003	218,6	0,981
		37,59	119,2	0,953
	PE_PCPs_1_D	16,48	178,0	0,927
		2,510	309,8	0,962
	PE_PCPs_2_S	20,17	158,6	0,992
		1,180	289,4	0,927
	PE_PCPs_2_D	16,43	95,64	0,923
		0,560	191,3	0,436
	PEg_S	35,82	117,6	0,986
		1,780	284,6	0,951
	PEg_D	17,65	30,52	0,976
		1,650	119,8	0,189
	PET_S	20,33	23,51	0,898
		0,740	121,3	0,771
	PET_D	13,52	45,83	0,972
		0,570	134,2	0,115
PP_S	10,57	66,51	0,838	
	1,020	132,3	0,808	
PP_D	19,07	35,41	0,926	
	2,250	120,3	0,560	
PLA_S	23,66	17,65	0,936	
	1,830	135,1	0,952	
PLA_D	8,800	4,250	0,676	
	0,140	41,70	0,904	
	6,600	12,60	0,974	
	0,660	47,00	0,228	

8 BIOGRAFIJA



Maja Lončarski je rođena 23.05.1989. godine u Zrenjaninu. Pohađala je osnovnu školu “Petar Petrović Njegoš” u Zrenjaninu i Zrenjaninsku gimnaziju. Osnovne studije hemije, opšti smer, završila je 2012. godine na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine. Iste godine upisuje master akademske studije hemije, smer analitička hemija, na istom fakultetu. Master rad odbranila je 2013. godine sa ocenom 10.

Školske 2013/2014. godine upisala je doktorske studije zaštite životne sredine na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu. Od 2014. godine Maja Lončarski je kao stipendista, a od 2017. kao zaposlena, uključena u realizaciju projekta "Unapređenje remedijacionih tehnologija i razvoj metoda za procenu rizika zagađenih lokaliteta" (III43005), Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Od 2020. godine zaposlena je na programu naučnoistraživačkog rada. U naučnom radu bavi se izučavanjem uticaja fizičko-hemijskih svojstava mikroplastike i perzistentnih organskih polutanata na interakcije u vodenom matriksu. U zvanje istraživača saradnika izabrana je 2020. godine. Autor i koautor je jednog tematskog zbornika, dva rada u časopisima međunarodnog značaja i više od 20 radova i saopštenja na domaćim i međunarodnim skupovima. Na doktorskim studijama je položila sve ispite predviđene planom studijskog programa, sa prosečnom ocenom 9,83. Stručni rad je realizovala kroz aktivno učešće u nekoliko projekata za potrebe privrede koji su obuhvatali monitoring vode i sedimenta i procese pripreme vode za piće. Učestvovala je na naučno-studentskom skupu „Primatijada“ sa radom iz oblasti korelacione analize gde je osvojila treće mesto. Dobitnica je nagrade Srpskog hemijskog društva i Sekcije za hemiju i zaštitu životne sredine za najbolje postersko saopštenje na 8. Simpozijumu Hemija i zaštita životne sredine, EnviroChem 2018, pod nazivom „Interaction of chlorophenols with microplastic in water“.

Pored naučnog rada, bila je uključena u realizaciji praktične nastave na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne. Takođe je učestvovala u promociji Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, kroz niz aktivnosti od kojih su najzapaženija Otvorena vrata Departmana i Hemijski vikend. Član je Srpskog hemijskog društva, IWA Young Water Professionals i Young Water Professionals Serbia.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: doktorska disertacija

VR

Autor: Maja Lončarski

AU

Mentor: dr Aleksandra Tubić, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu

MN

Naslov rada: Uticaj fizičko-hemijskih svojstava mikroplastike i odabranih perzistentnih organskih polutanata na interakcije u vodenom matriksu

NR

Jezik publikacije: srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: s/e

JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija

ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina

ZGP

Godina: 2020.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

MA

Fizički opis rada: (7/280/256/17/104/-/-)

(broj poglavlja/strana/lit,citata/tabela/slika/grafika/priloga)

FO

Naučna oblast: Zaštita životne sredine

NO

Naučna disciplina: Zaštita životne sredine

ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: mikroplastika, bioplastika, organski polutanti, hlorovani fenoli, derivati benzena, policiklični aromatični ugljovodonici, adsorpcija, uticaj vodenog matriksa

UDK:

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine PMF-a u Novom Sadu

ČU

Važna napomena:

VN

Izvod:

Mikroplastika je sveprisutna u vodenom ekosistemu pri čemu se često ističe značaj ispitivanja njihovog uticaja na ponašanje drugih jedinjenja u vodi. Pod pojmom mikroplastika podrazumevaju se plastične čestice manje od 5 mm. Imajući u vidu potrebu za unapređenjem znanja o štetnom uticaju mikroplastike u životnoj sredini u ovom radu sproveden je set eksperimenata u kom je ispitivan mehanizam interakcija koje se uspostavljaju prilikom adsorpcije hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastici u vodenom matriksu. Kako bi se što detaljnije razumeo uticaj mikroplastike i osobina vodenog matriksa na ponašanje organskih polutanata, laboratorijska ispitivanja su sprovedena u sintetičkom i realnom vodenom

matriksu. Takođe je sprovedena optimizacija izolovanja i karakterizacije mikroplastike iz kozmetičkih sredstava u cilju procene uticaja osobina primarne mikroplastike na uspostavljanje interakcija sa organskim polutantima.

Na osnovu dobijenih rezultata istraživanja može se zaključiti da se optimalna metoda izolovanja mikroplastike iz kozmetičkih sredstava zasniva na dodatnom tretiranju osušenog materijala 30% vodonik-peroksidom, nakon ekstrakcije sredstva u destilovanoj vodi, u cilju dobijanja čistijih uzoraka mikroplastike. Promena brzine mešanja ima značajan uticaj na promenu stepena adsorpcije ispitivanih grupa organskih jedinjenja. Uticaj se ogleda u povećanju stepena adsorpcije sa porastom brzine mešanja, a maksimalni procenat adsorpcije postignut je pri brzini mešanja od 150 o/min. Dodatno, disperzija praškastih materijala u vodi nema značajan uticaj na promenu stepena adsorpcije hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastici.

Ravnotežno stanje između koncentracije hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika u vodi i odabranih predstavnika mikroplastike (PEp, PE_PCPs_1, PE_PCPs_2, PEg, PET, PP i PLA) uspostavlja se nakon 24 i 48 h kontakta u zavisnosti od vrste jedinjenja. Na promenu adsorpcionog afiniteta hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika prema mikroplastici utiču kako fizičko-hemijske osobine jedinjenja tako i karakteristike mikroplastike. Na osnovu kinetičkih eksperimenata, najveći adsorpcioni afinitet ka mikroplastici ispoljili su derivati benzena ($q_t=103-350 \mu\text{g/g}$), dok je najmanji uočen kod hlorovanih fenola ($q_t=25-225 \mu\text{g/g}$). Dobijeni rezultati adsorpcije derivata benzena na ispitivanim česticama mikroplastike takođe su ukazali na veći afinitet ovih jedinjenja ka mikroplastici, u poređenju sa jedinjenjima iz grupe policikličnih aromatičnih ugljovodonika i hlorovanih fenola sličnih $\log K_{ow}$ vrednosti. Dodatno, uticaj vodenog matriksa na adsorpciju hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika na mikroplastici zavisi od same grupe jedinjenja kao i od vrste mikroplastike pri čemu je najmanje izražen u slučaju ispitivanih policikličnih aromatičnih ugljovodonika, a najviše kod hlorovanih fenola.

Visoke vrednosti koeficijenta determinacije kinetičkog modela pseudo-drugog reda za adsorpciju hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika na čestice mikroplastike ukazuju da je hemisorpcija mogući mehanizam. Pored visokih vrednosti koeficijenata determinacije u slučaju svih odabranih organskih jedinjenja dobijena konstanta brzine drugog reda bila je manja od početne brzine adsorpcije što ukazuje na znatno brže odvijanje adsorpcije pri kraćim vremenima kontakta (12-24 h) nakon čega je dolazilo do usporavanja procesa adsorpcije.

Mehanizam adsorpcije hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika ispitivan je primenom Freundlich-ovog, Langmuir-ovog, Redlich-Peterson-ovog i Dubinine-Radusckevich-evog adsorpcionog modela. Vrednosti Freundlich-ovog eksponenta za adsorpciju hlorovanih fenola, derivata benzena i policikličnih aromatičnih ugljovodonika bile su manje od 1, što ukazuje na to da je slobodna energije adsorpcije na mikroplastci opadala sa povećanjem inicijalne koncentracije ispitivanih polutanata. Vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta dobijene za adsorpcione procese PAH na česticama mikroplastike bile su u opsegu od 29,7-2596,5 $\mu\text{g/g}$. Visoke vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta dobijene su takođe za adsorpciju derivata benzena na ispitivanim vrstama mikroplastike 39,3-2010,1 $\mu\text{g/g}$. S druge strane, uočeno je različito adsorpciono ponšanje hlorovanih fenola u zavisnosti od vodenog matriksa u kom su eksperimenti sprovedeni pri čemu su q_{max} vrednosti iznosile 20,00-205,6 $\mu\text{g/g}$.

Značajan uticaj pH vrednosti vodenog matriksa utvrđen je za adsorpciju hlorovanih fenola na mikroplastici, dok u slučaju derivata benzena i PAH promena pH vrednosti vodenog matriksa nije pokazala značajan uticaj. Rezultati dobijeni za adsorpciju hlorovanih fenola na mikroplastici ukazuju na nižu tendenciju ka formiranju interakcija hlorovanih fenola sa česticama mikroplastike pri pH 4 i pH 10, pri čemu se stepen adsorpcije kretao u opsegu od 8-35% i 15-35%, respektivno, u odnosu na pH 7 (55-65%).

Najniži adsorpcioni afinitet uočava se pri adsorpciji ispitivanih grupa jedinjenja na PLA. Može se pretpostaviti da će se organski polutanti, ukoliko ova vrsta mikroplastike dospe u vodene sisteme, slabo vezivati na ovaj materijal pri čemu će značajno manje uticati na njihov transport kroz životnu sredinu, u odnosu na druge ispitivane vrste mikroplastike.

Na osnovu dobijenih rezultata istraživanja može se zaključiti da na adsorpciju ispitivanih grupa organskih jedinjenja i mikroplastike značajan uticaj imaju fizičko-hemijske osobine ispitivanih jedinjenja kao što su kiselinska konstanta, veličina molekula, hidrofobnost, stuktorni raspored i dr. Pored toga, karakteristike vodenog matriksa, među kojima je najvažnija pH vrednost, imaju značajan uticaj na adsorpcioni afinitet jedinjenja ka mikroplastici. Dodatno, struktura i poreklo polimera ima veliki uticaj na formiranje interakcija sa ispitivanim grupama organskih polutanata. Dobijeni rezultati takođe ukazuju na nemogućnost određivanje unifomnog mehanizma adsorpcije organskih jedinjenja na česticama mikroplastike u vodi.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 02.12.2019.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/zvanje/fakultet)

Predsednik: dr Jasmina Agbaba, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

Član (mentor): dr Aleksandra Tubić, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

Član: dr Branislav Jović, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

Član: dr Marijana Kragulj Isakovski, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

Član: dr Miljana Prica, redovan profesor Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu

KO

UNIVERSITY OF NOVI SAD

FACULTY OF SCIENCES

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: monographic publication

DT

Type of record: textual material, printed

TR

Contents code: dissertation

CC

Author: Maja Lončarski, MSc

AU

Mentor: dr Aleksandra Tubić, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

MN

Title: Impact of physicochemical properties of microplastics and selected persistent organic pollutants on interactions in the aqueous matrix

TI

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: Serbian/English

LA

Country of publication: Serbia

CP

Locality of publication: AP Vojvodina

LP

Publication year: 2020.

PY

Publisher: Authors reprint

PU

Publ. place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

PP

Physical description: (7/280/256/17/104/-/-)

(Chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)

PD

Scientific field: Environmental Protection

SF

Scientific discipline: Environmental Protection

SD

Subject/Key Words: microplastics, bioplastics, organic pollutants, chlorinated phenols, benzene derivatives, polycyclic aromatic hydrocarbon, adsorption, water matrix impact

SKW

UC:

Holding data: Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental protection (library), 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

HD

Note:

N

Abstract:

Microplastics are ubiquitous in aquatic ecosystems, so it is essential to study their impact on the behaviour of other compounds which are commonly present in water. The term microplastics refers to all plastic particles smaller than 5 mm. In order to address knowledge gaps relating to the potential harmful effects of microplastics in the environment, the experiments conducted during this thesis were designed to investigate the adsorption mechanism of chlorinated phenols, benzene derivatives, and polycyclic aromatic hydrocarbons on microplastics in water. To provide a more detailed understanding of the influence of different water matrices on adsorption properties of microplastics, experiments were conducted in both synthetic and real water matrices. In the course of this work, methods were optimised for the isolation and characterization of microplastics

from personal care products, in order to allow investigation of the influence of the properties of primary microplastics on their interactions with organic pollutants.

Based on the obtained results, it can be concluded that the optimal method of isolating microplastics from personal care products is based on treating already dried material with 30% hydrogen peroxide, after extraction of the agent in distilled water, in order to obtain cleaner microplastic samples. The mixing rate was found to have a significant effect on the degree of adsorption of the investigated organic compounds. Increasing the mixing speed led to a higher degree of adsorption, with the maximum adsorption percentage reached at a mixing speed of 150 rpm. In addition, the dispersion of powdered materials in the water had no significant effect on the degree of adsorption of chlorinated phenols, benzene derivatives, and polycyclic aromatic hydrocarbons on microplastics.

The adsorption equilibrium between the concentration of chlorinated phenols, benzene derivatives and polycyclic aromatic hydrocarbons in water and selected types of microplastics (PEp, PE_PCPs_1, PE_PCPs_2, PEg, PET, PP, and PLA) was established after 24 and 48 h of contact time, depending on the selected group of organic pollutants. The adsorption affinity of chlorinated phenols, benzene derivatives, and polycyclic aromatic hydrocarbons towards microplastics was influenced by both the physicochemical properties of the compounds and the characteristics of the microplastics. Based on the kinetic experiments, the highest adsorption affinity for microplastics was shown by benzene derivatives ($q_i=103-350 \mu\text{g/g}$), while the lowest was observed during the adsorption of chlorinated phenols ($q_i=25-225 \mu\text{g/g}$). Benzene derivatives showed higher adsorption affinities for the selected microplastic particles than the polycyclic aromatic hydrocarbons and chlorinated phenols which had similar $\log K_{ow}$ values. The influence of the water matrix on adsorption of chlorinated phenols, benzene derivatives, and polycyclic aromatic hydrocarbons on microplastics depended on the specific functional groups of the investigated compounds as well as on the type of microplastics. Water matrix had little impact on the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on microplastics but greatly impacted the adsorption of chlorinated phenols.

Fitting the pseudo-second order kinetic model to the adsorption data of chlorinated phenols, benzene derivatives, and polycyclic aromatic hydrocarbons on microplastic particles resulted in high correlation coefficients, indicating that chemisorption is the likely adsorption mechanism. In addition to the high correlation coefficients obtained for all the organic pollutants investigated, the pseudo-second order rate constants obtained were lower than the initial

adsorption rate, indicating significantly faster adsorption at shorter contact times (12-24 h), with adsorption slowing down as equilibrium was reached.

The adsorption mechanism of chlorinated phenols, benzene derivatives, and polycyclic aromatic hydrocarbons was investigated using Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Dubinin-Raduskevich, and Temkin adsorption models. The Freundlich exponent values for the adsorption of chlorinated phenols, benzene derivatives, and polycyclic aromatic hydrocarbons were less than 1 which indicates that the free energy of adsorption of these compounds on microplastics decreases as the initial concentration increases. The maximum adsorption capacities of PAHs on microplastic particles were in the range of 29.7-2596.5 $\mu\text{g/g}$. High maximum adsorption capacities were also obtained for the adsorption of benzene derivatives on the tested types of microplastics: 39.3-2010.1 $\mu\text{g/g}$. The chlorinated phenols behaved differently, and were more effected by the water matrix, with q_{max} values in the range 20.00-205.6 $\mu\text{g/g}$.

The pH of the water matrix was found to have a significant effect on the adsorption of chlorinated phenols on microplastics, whereas in the case of benzene derivatives and polycyclic aromatic hydrocarbons, the degree of adsorption was largely independent of the water pH. For the adsorption of chlorinated phenols on microplastics, neutral pH conditions resulted in the greatest degrees of adsorption (55-65% at pH 7), while adsorption was inhibited under acidic (8-35% at pH 4) and basic (15-35% at pH 10) conditions.

The microplastic type with the lowest observed adsorption affinities was PLA. It can be thus be assumed that in the event that this type of microplastic enters water systems, organic pollutants will only adsorb weakly to this material, such that it will have significantly less impact on the transport of these compounds through the environment, than the other tested types of microplastics.

The results obtained in this research demonstrate that the adsorption of the selected groups of organic pollutants on the microplastics investigated is significantly controlled by the physicochemical properties of the tested compounds, such as the dissociation constant, molecule size, hydrophobicity, structural properties, etc. In addition, the characteristics of the water matrix play an important role in controlling adsorption of organic pollutants on microplastic, especially the water pH. In addition, the structure and aging of the polymers had a major influence on their interactions with the selected organic pollutants. The obtained results also demonstrate the difficulty in determining a uniform mechanism of adsorption between the various organic compounds and microplastic particles in water.

AB

Accepted by the Scientific Board on: 02.12.2019.

ASB

Defended:

DE

Thesis defends board:

(Degree/name/surname/title/faculty)

President: dr Jasmina Agbaba, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member (mentor): dr Aleksandra Tubić, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: dr Branislav Jović, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: dr Marijana Kragulj Isakovski, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: dr Miljana Prica, Full Professor, Faculty of Technical Science, Novi Sad

DB

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

План третмана података

Назив пројекта/истраживања
УТИЦАЈ ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКИХ СВОЈСТАВА МИКРОПЛАСТИКЕ И ОДАБРАНИХ ПЕРЗИСТЕНТНИХ ОРГАНСКИХ ПОЛУТАНАТА НА ИНТЕРАКЦИЈЕ У ВОДЕНОМ МАТРИКСУ
Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање
а) Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет
Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање
Докторске академске студије заштите животне средине на Природно-математичком факултету, Универзитета у Новом Саду. Истраживања обухваћена овом докторском дисертацијом део су пројекта под називом: <i>Унапређење ремедијационих технологија и развој метода за процену ризика загађених локалитета (Ш43005)</i> финансираног од стране Министарства науке, просвете и технолошког развоја Републике Србије у периоду до 2019. године. Од 2020. године истраживање је настављено у оквиру програма број 451-03-68/2020-14/ 200125 истог Министарства.
1. Опис података
<i>1.1 Врста студије</i>
<i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i> <u>докторска дисертација</u> _____ _____ _____ _____

1.2 Врсте података

- а) квантитативни
- б) квалитативни

1.3. Начин прикупљања података

- а) анкете, упитници, тестови
- б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи
- в) генотипови: навести врсту _____
- г) административни подаци: навести врсту _____
- д) узорци ткива: навести врсту _____
- ђ) снимци, фотографије: навести врсту _____
- е) текст, навести врсту преглед литературе _____
- ж) мапа, навести врсту _____
- з) остало: лабораторијски експерименти и мерења _____

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

- а) Excel фајл, датотека .xlsx, .csv _____
- б) SPSS фајл, датотека _____
- в) PDF фајл, датотека .pdf _____
- д) Текст фајл, датотека _____
- е) JPG фајл, датотека .jpg, .tiff _____
- ф) Остало, датотека .opj _____

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

- а) број варијабли 24
- б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) велики број

1.3.3. Поновљена мерења

- а) да
- б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

- а) временски размак између поновљених мера је дефинисан примењеном методом
- б) варијабле које се више пута мере односе се на концентрације сорбената и анализираних једињења у води

в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као поновљена мерења су у истом фајлу као и прва мерења

Напомене:

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

- а) Да
 б) Не

Ако је одговор не, образложити _____

2. Прикупљање података

2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

а) експеримент испитивање анализа утицаја физичко-хемијских карактеристика микропластике и органских једињења на интеракције

б) корелационо истраживање моделовање кинетичких података и адсорпционих изотерми

ц) анализа текста, навести тип прикупљање података из литературе

д) остало, навести шта -

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

GC/MS, GC/ECD, FTIR, SEM, Svetlosni mikroskop, BET analiza

2.2 Квалитет података и стандарди

2.2.1. Третман недостајућих података

а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да Не

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) Колики је број недостајућих података?

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

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

Статистичком проценом добијених резултата, одбацивањем екстремних резултата и поређењем експерименталних и теоријских података

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу? Статистичком контролом изведеног резултата

3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

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

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

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

а) Да

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

в) Не

Ако је одговор не, навести разлог _____

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

Образложење

3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен?

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

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

3.3 Стратегија и стандарди за чување података

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

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

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

Да Не

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

Да Не

Образложити

4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

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

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података
Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности (https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

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

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

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

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

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

5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

- а) јавно доступни

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

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

Уз претходну комуникацију и писмено одобрење власника података

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

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

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

Ауторство- некомерцијално

6. Улоге и одговорност

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

Маја Лончарски, e-mail: maja.loncarski@dh.uns.ac.rs

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

Маја Лончарски, e-mail: maja.loncarski@dh.uns.ac.rs

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

Маја Лончарски, e-mail: maja.loncarski@dh.uns.ac.rs