

Uklanjanje nitrata iz vodenih otopina kemijski modificiranim pivskim tropom

Ukić, Roberto

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:887603>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-03**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Roberto Ukić

**Uklanjanje nitrata iz vodenih otopina kemijski modificiranim
pivskim tropom**

Diplomski rad

Osijek, prosinac 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za procesno inženjerstvo
Katedra za bioproceno inženjerstvo
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Biotehnologija
Nastavni predmet: Procesi obradbe otpadnih voda
Tema rada je prihvaćena na VIII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 30. svibnja 2019. godine.
Mentor: *izv. prof. dr. sc. Natalija Velić*
Pomoć pri izradi: *dr. sc. Marija Stjepanović, znan. sur.*

UKLANJANJE NITRATA IZ VODENIH OTOPINA KEMIJSKI MODIFICIRANIM PIVSKIM TROPOM

Roberto Ukić, 0113138733

Sažetak: Cilj rada bio je ispitati učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelnih vodenih otopina adsorpcijom na kemijski modificirani pivski trop, lignocelulozni nusproizvod iz proizvodnje piva. Primjenjivost modificiranog pivskog tropa kao adsorbensa istražena je provođenjem šaržnih adsorpcijskih eksperimenata, pri čemu je istražen utjecaj masene koncentracije adsorbensa (1 - 8 g/L), vremena adsorpcije (1 – 1440 min), početne masene koncentracije nitrata (25 – 200 mg/L) te pH (2 - 12) na učinkovitost adsorpcije. Učinkovitost adsorpcije, odnosno postotak uklanjanja nitrata bio je veći od 60% u svim provedenim eksperimentima (od 60% do 100%). Postotak uklanjanja povećavao se povećanjem masene koncentracije adsorbensa te produljenjem vremena kontakta između adsorbensa i adsorbata. Povećanje početne masene koncentracije nitrata dovelo je do smanjenja učinkovitosti procesa adsorpcije, dok pH nije imao značajan utjecaj na učinkovitost adsorpcije (osim u slučaju pH vrijednosti 12). Eksperimentalni podatci dobiveni provođenjem šaržnih adsorpcijskih eksperimenata analizirani su primjenom Freundlichova i Langmuirova ravnotežnog adsorpcijskog modela te je zaključeno kako oba modela dobro opisuju proces adsorpcije nitrata na modificirani pivski trop. Analiza podataka primjenom kinetičkih modela pokazala je kako navedeni proces adsorpcije dobro opisuje model pseudo-drugog reda te kako unutarčestična difuzija nije jedini korak koji ograničava proces difuzije. Kemijski modificirani pivski trop uspješno je primijenjen kao adsorbens za uklanjanje nitrata iz vodenih otopina.

Ključne riječi: nitrati, pivski trop, modificirani adsorbens, adsorpcija, uklanjanje nitrata

Rad sadrži: 39 stranica
16 slika
3 tablice
0 priloga
51 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

- | | |
|---|-----------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić | Predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. Natalija Velić | član-mentor |
| 3. dr. sc. Marija Stjepanović, znan. sur. | član – komentor |
| 4. dr. sc. Ivana Tomac, znan. sur. | zamjena člana |

Datum obrane: 18. prosinca 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Process Engineering
Subdepartment of Bioprocess Engineering
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Biotehnologija
Course title: Wastewater Treatment Processes
Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology Osijek at its session no. VIII. held on May 30, 2019.
Mentor: *Natalija Velić, PhD, associate prof.*
Technical assistance: *Marija Stjepanović, PhD, research associate*

NITRATE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY CHEMICALLY MODIFIED BREWERS' SPENT GRAIN

Roberto Ukić, 0113138733

Summary: The aim of the study was to investigate the efficiency of adsorptive removal of nitrate from model aqueous solutions using chemically modified brewers' spent grain, a lignocellulosic by-product of beer production, as adsorbent. The applicability of the modified brewers' spent grain as adsorbent was evaluated in batch adsorption experiments, whereas the effect of different parameters on the adsorption efficiency was investigated. Namely, mass concentration of adsorbent (1 - 8 g / L), adsorption time (1 - 1440 min), initial mass concentration of nitrate (25 - 200 mg / L) and pH (2 - 12). The adsorption efficiency, i.e. the percentage of nitrate removal, was greater than 60% in all the experiments performed (60% to 100%). The percentage of nitrate removal was increased by increasing the mass concentration of the adsorbent and extending the contact time between the adsorbent and the adsorbate. An increase in the initial mass concentration of nitrate led to a decrease in the efficiency of the adsorption process, whereas pH had no significant effect on the adsorption efficiency (except in the case of pH value 12). The experimental data obtained from batch adsorption experiments were analysed using the Freundlich and Langmuir equilibrium adsorption models and it was concluded that both models well describe the nitrate adsorption process on the modified brewers' spent grain. Analysis of the data using kinetic models showed that the above adsorption process is well described by the pseudo-second order model and that intracellular diffusion is not the only step limiting the diffusion process. The chemically modified brewers' spent grain has been successfully used as an adsorbent for the removal of nitrates from aqueous solutions.

Key words: nitrates, brewers' spent grains, modified adsorbent, adsorption, nitrate removal

Thesis contains: 39 pages
16 figures
3 tables
0 supplements
51 references

Original in: in Croatian

Defense committee:

- | | |
|---|---------------|
| 1. <i>Mirna Habuda-Stanić, PhD, associate prof.</i> | chair person |
| 2. <i>Natalija Velić, PhD, associate prof.</i> | supervisor |
| 3. <i>Marija Stjepanović, PhD, res. associate</i> | co-supervisor |
| 4. <i>dr. sc. Ivana Tomac, PhD, res. associate</i> | stand-in |

Defense date: December 18, 2019.

Thesis is printed and electronic (pdf format) version is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski dio	3
2.1. Nitrati - svojstva i utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi	4
2.2. Metode za uklanjanje nitrata iz vode	6
2.2.1. Adsorpcija	7
2.2.1.1. Adsorpcijske izoterme	9
2.2.1.2. Kinetički modeli	10
2.2.1.3. Difuzijski modeli	11
3. Eksperimentalni dio	13
3.1. Zadatak.....	14
3.2. Materijali i metode	14
3.2.1. Kemikalije	14
3.2.2. Instrumenti	14
3.2.3. Priprema standardnih i modelnih otopina nitrata	15
3.2.4. Kemijska modifikacija pivskog tropa	15
3.2.5. Šaržni adsorpcijski eksperimenti	16
3.2.6. Analitičke metode.....	18
4. Rezultati i rasprava	20
4.1. Priprema kemijski modificiranog pivskog tropa	21
4.1. Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na učinkovitost procesa adsorpcije	22
4.2. Utjecaj vremena na učinkovitost procesa adsorpcije	23
4.3. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na učinkovitost procesa adsorpcije	24
4.4. Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine nitrata na učinkovitost procesa adsorpcije	26
4.5. Linearni ravnotežni adsorpcijski modeli	27
4.6. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata kinetičkim modelima.....	29
5. Zaključci	33
6. Literatura	35

1. Uvod

Nitrat je poliatomski ion dušika koji se pojavljuje u prirodi, kao dio ciklusa kruženja dušika u prirodi. Kao i ostali oblici dušika koji se pojavljuju u prirodi, nitrat je važan izvor dušika za sve žive organizme. Ipak, povećane koncentracije nitrata u površinskim i podzemnim vodama, prisutne uslijed antropogenog utjecaja (prekomjerna upotreba umjetnih gnojiva, ispuštanje neobrađenih otpadnih voda u okoliš, itd.) predstavljaju globalni ekološki problem, kako zbog pojave eutrofikacije, tako i zbog negativnog utjecaja na zdravlje ljudi i stanje vodenih ekosustava (Camargo i Alonso, 2006.).

Metode za uklanjanje nitrata iz vode uključuju biološku denitrifikaciju (biološka metoda) tijekom koje se nitrat prevodi do plinovitog dušika te fizikalno - kemijske metode poput adsorpcije, ionske izmjene, reverzne osmoze, elektrodijalize, kemijske denitrifikacije i slično.

Jedna od najčešće korištenih metoda za uklanjanje nitrata je adsorpcija na aktivnom ugljenu. Učinkovitost aktivnog ugljena za uklanjanje nitrata je dobra, ali je često problem njegova visoka cijena. To je razlog zašto se sve više istražuju različiti otpadni lignocelulozni materijali kao jeftini alternativni adsorbensi. Ovi materijali mogu se koristiti u svom izvornom obliku (nemodificirani) ili se može provesti fizikalna ili kemijska modifikacija materijala s ciljem poboljšanja njegovih adsorpcijskih karakteristika (Abdolali i sur., 2014.).

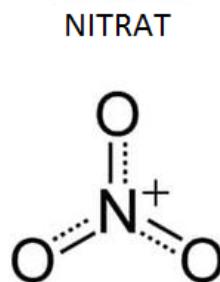
U ovom radu kao lignocelulozni materijal korišten je nusproizvod iz proizvodnje piva - pivski trop, koji je kemijski modificiran. Zadatak ovog rada bio je ispitati učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelnih otopina adsorpcijom na kemijski modificirani pivski trop, odnosno primjenjivost dobivenog materijala kao adsorbensa za uklanjanje nitrata iz modelnih vodenih otopina.

2. Teorijski dio

2.1. Nitrati - svojstva i utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi

Dušik je jedan od biogenih elemenata neophodnih za sva živa bića. U prirodi se dušik pojavljuje u više oksidacijskih stanja, pri čemu najvažniji oblici uključuju amonijak (NH_3), amonijev ion (NH_4^+), nitritni ion (NO_2^-) i nitratni ion (NO_3^-).

Nitrat je poliatomski ion dušika koji je široko rasprostranjen u okolišu i dio je biogenog ciklusa kruženja dušika u prirodi. Odlikuje ga dobra topljivost u vodi, pri čemu je njegova vodena otopina bez mirisa i okusa. Nitrati, kao i nitriti, predstavljaju važan izvor dušika za sintezu proteina u stanicama svih živih organizama. Tako nitrati predstavljaju esencijalne hranjive tvari za rast biljaka te imaju široku primjenu u poljoprivredi kao jedna od komponenti umjetnih gnojiva.



Slika 1. Prikaz nitratnog iona Lewisovom strukturom (Shrimali i Singh, 2001.)

Kao posljedica intenzivne poljoprivredne proizvodnje, odnosno prekomjerne upotrebe dušičnih gnojiva, kao i zbog ispuštanja neobrađenih komunalnih i industrijskih otpadnih voda u prirodne recipijente, ozbiljan globalni ekološki problem predstavljaju povećane koncentracije nitrata u površinskim i podzemnim vodama. To, nadalje, izaziva pojavu eutrofikacije vodenih tijela te opasnost po zdravlje ljudi i životinja (Camargo i Alonso, 2006.).

U procesu eutrofikacije vodenih sustava intenzivno rastu alge, smanjuje se količina kisika i postupno izumiru životinjske vrste, a vodeni ekosustavi mijenjaju boju u tamnozelenu i smeđu (**slika 2.**). U prirodi taj proces traje tisućama godina dok se pod čovjekovim utjecajem skraćuje na samo nekoliko godina (<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=18675>).



Slika 2. Eutrofikacija površinskih voda (<http://globalproblems.nyf.hu/wp-content/uploads/2011/05/halottto.jpg>)

Osim umjetnih gnojiva, značajan izvori nitrata u vodi predstavljaju i biljni, životinjski i ljudski otpad koji se razgrađuje, različiti drugi otpadni materijali (npr. aktivni mulj s uređaja za obradu otpadnih voda), sustavi septičkih jama te pesticidi (Hell i sur., 1998., Luk i Au-Yeung, 2002., Nataraj i sur., 2006., Samatya i sur., 2006.).

Zbog dobre topljivosti u vodi, višak nitrata prodire kroz podlogu tla te migrira do podzemnih voda i uzrokuje njihovo onečišćenje. S problemom onečišćenja površinskih i podzemnih voda nitratima, suočavaju se mnogi dijelovi svijeta (Kapoor i Viraraghavan, 1997., Shrimali i Singh, 2001.) te u pojedinim područjima koncentracije nitrata prelaze prekoračenja standarda za pitku vodu (Dhoble i Peechattukudy, 2017.). Uobičajena koncentracija nitrata izražena u NO_3^-/L u vodama do 1980-ih godina je bila od 0,1 do 1 mg/L, danas te vrijednosti prelaze 50 mg/L, što je ujedno i granična vrijednost u vodi za piće kako je definira Svjetska zdravstvena organizacija (WHO, 2004.) te Nitratna direktiva za zemlje EU (EC, 1991). U Republici Hrvatskoj je granična vrijednost nitrata u vodi za piće propisana Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (MZ, 2013.) i također iznosi 50 mg/L.

Vode onečišćene nitratima, osim već spomenute pojave eutrofikacije, mogu uzrokovati zdravstvene probleme kod ljudi i životinja (Wakida i Lerner, 2005.).

U ljudskom organizmu, nitrat se uobičajeno eliminira u bubrezima prije pretvaranja u nitrit (Greer i Shannon, 2005.). Visoki unos nitrata kod trudnica može izazvati spontani pobačaj ili malformacije ploda (Ward i sur., 2005., van Grinsven, 2006.). Zdrave odrasle osobe mogu konzumirati veće količine nitrata bez većih zdravstvenih tegoba, jer se nitrati izlučuju urinom. Međutim, produljeni unos velikih koncentracija nitrata može uzrokovati želučane probleme zbog stvaranja nitrozamina. Istraživanja su pokazala kako povećane koncentracije nitrata u pitkoj vodi uzrokuju proljev, bolove u trbuhu, hipertenziju, poremećaje središnjeg živčanog sustava, infekcije dišnih putova, dijabetes te razne vrste karcinoma u ljudi koji piju takvu vodu (Chiu i sur., 2007., Fewtrell, 2004., Lohumi i sur., 2004., Tate i Arnold, 1990.).

Unos povećanih koncentracije nitrata kod beba ili dojenčadi može izazvati sindrom "plave bebe" (*blue baby* sindrom) ili methemoglobinemiju. Methemoglobinemija je naziv za hematološki poremećaj kod kojega je hemoglobin u oksidiranom obliku i ne može vezati kisik. Rezultat toga je nedovoljna količina kisika u stanicama te lokalno ili opće modrilo sluznica i kože, osobito usana, vrška nosa, ušiju i prstiju. Visoka koncentracija nitrata utječe i na probavni i dišni sustav djeteta te može dovesti do oštećenja mozga ili smrti (Kross i sur., 1992., Majumdar i Gupta, 2000.).

Povećane koncentracije nitrata u vodi uzrokovale su i zdravstvene probleme kod stoke. Simptomi trovanja nitratima kod stoke uključuju cijanozu bez pigmentiranih područja (usta i oči), skraćenje daha, ubrzan rad srca, postupni giht, učestalo mokrenje i kolaps (Canter 1997.). U teškim slučajevima, koma i smrt mogu rezultirati u roku od nekoliko sati (Islam i Patel, 2010.).

2.2. Metode za uklanjanje nitrata iz vode

Metode za uklanjanje nitrata iz vode i otpadne vode mogu se podijeliti na biološke metode i fizikalno-kemijske metode.

Biološka metoda za uklanjanje nitrata uključuje proces (biološke) denitrifikacije. Denitrifikacija je disimilacijska transformacija nitrata ili nitrita u plinoviti dušik, uz očuvanje energije (Zumft, 1997.) i uključuje nekoliko redukcijskih koraka kataliziranih odgovarajućim enzimima, pri čemu se nitrat ili nitrit u slijedu reakcija reduciraju do dušikovog(II) oksida

(NO), dušikovog(I) oksida (N_2O) i konačno do plinovitog dušika. Denitrifikacija, koju provode denitrificirajuće bakterije, je važan biogeokemijski proces, jer kao dio globalnog ciklusa dušika vraća fiksirani dušik u atmosferu, gdje on ponovo postaje dostupan za fiksaciju diazotrofnim bakterijama (Heylen, 2007.).

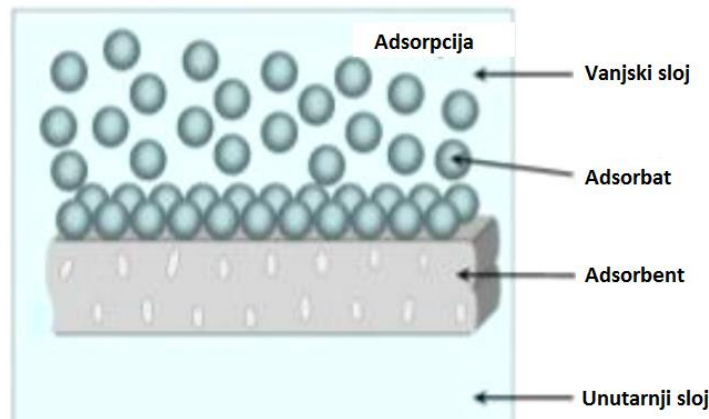
Fizikalno-kemijske metode za uklanjanje nitrata iz vode uključuju adsorpciju, ionsku izmjenu, reverznu osmozu, elektrodijalizu, kemijsku denitrifikaciju s elementarnim željezom (Fe^0) ili elementarnim magnezijem (Mg^0), itd.

Svjetska zdravstvena organizacija ističe ionsku izmjenu i biološku denitrifikaciju kao najbolje metode za uklanjanje nitrata, za razliku od Američke agencije za zaštitu okoliša (US EPA) koja kao najbolje dostupne tehnologije navodi ionsku izmjenu, reverznu osmozu i elektrodijalizu (Nujić, 2017.). Svaka od tehnologija za uklanjanje nitrata ima svoje prednosti i ograničenja.

Jedna od najčešće korištenih i najjednostavnijih metoda za uklanjanje nitrata je adsorpcija na aktivnom ugljenu.

2.2.1. Adsorpcija

Adsorpcija je nakupljanje neke tvari (adsorbata) na površini krute tvari (adsorbensa) (**slika 3.**), koja se odvija u graničnom području faza (na granici faza krutina/plin ili krutina/tekućina). Adsorpcija može biti fizikalna ili kemijska, ovisno o načinu vezanja adsorbata za adsorbens. Fizikalna adsorpcija uključuje međudjelovanje slično van der Waalsovima silama koje su slabe, što može uzrokovati desorpciju adsorbata s površine adsorbensa. Kod kemisorpcije dolazi do kemijske reakcije između adsorbensa i adsorbata (nastaje kemijska veza, pa je ovakvo vezivanje puno jače od fizikalne adsorpcije (Gupta i Suhas, 2009).



Slika 3. Proces adsorpcije (<https://www.intechopen.com/books/>)

Na proces adsorpcije utječe površina adsorbensa, veličina čestica adsorbensa, kemijski sastav adsorbensa (prisutne funkcijske skupine), karakteristike adsorbata, pH, temperatura i drugo. Konvencionalni adsorbensi koji se koriste za uklanjanje onečišćujućih tvari (uključujući i nitrata) iz vode uključuju ionsko izmjenjivačke smole, zeolite, aluminijev oksid (glinica) te aktivni ugljen kao najčešće korišteni adsorbens (Bhatnagar i Minocha, 2006).

Za uklanjanje nitrata iz vode upotrebljavaju se adsorbensi s pozitivnim površinskim nabojem što omogućuje veću učinkovitost uklanjanja. Materijali s Al i Fe ionima su učinkovitiji za uklanjanje aniona zbog njihove amfoterne prirode (Peechattukudy i sur., 2017.).

Učinkovitost konvencionalnih adsorbensa je velika, ali je često problem njihova visoka cijena. To je razlog zašto se sve više istražuju različiti otpadni lignocelulozni i drugi materijali, kao jeftini alternativni adsorbensi.

Primjena lignoceluloznih materijala kao alternativnih adsorbensa

Tijekom proizvodnje i prerade hrane često nastaju velike količine lignoceluloznog (organskog) otpada i nusproizvoda. Zbog svog sastava, ovi se materijali mogu primijeniti kao alternativni adsorbensi za uklanjanje različitih onečišćujućih tvari iz vode. Primjena lignoceluloznih materijala kao adsorbensa postiže se interakcijom adsorbata s funkcijskim skupinama prisutnim u tim materijalima. Ove skupine su zajedničke većini lignoceluloznih materijala (npr. $-OH$ i $-COOH$), jedino njihov broj ovisi o vrsti materijala. Lignocelulozni materijali mogu se primijeniti u svom nativnom obliku ili se može provesti modifikacija

materijala radi povećanja broja i dostupnosti funkcijskih skupina na koje se veže adsorbat te druge promjene svojstava materijala, koje utječu na adsorpciju. Modifikacija se može provesti obradom s anorganskim i organskim kiselinama, lužinama, otopinama soli, oksidacijskim sredstvima te drugim organskim i anorganskim spojevima (formaldehid, glutaraldehid, metanol, epiklorohidrin) (Abdolali i sur., 2014.).

U ovom radu kao lignocelulozni materijal korišten je nusproizvod iz proizvodnje piva - pivski trop, koji je kemijski modificiran.

Glavne komponente pivskog tropa te općenito lignoceluloznih materijala su hemiceluloza, lignin i celuloza (**tablica 1.**). Ti polimeri tvore strukturu koja štiti biljku od mikrobiološke razgradnje. Njihovi udjeli su različiti za pojedine vrste biljaka. Polisaharidi tropa se sastoje od celuloze, β -glukana i tragova škroba (Kontkanen i sur., 2008.).

Tablica 1. Kemijski sastav pivskog tropa (% suhe tvari) prema različitim autorima

Komponenta	Bogar i sur. (2002.)	Mussatto i sur. (2005.)	Dehnavi (2009.)
Celuloza	15	16,8	15,1
Hemiceluloza	23	28,4	32,5
Lignin	22	27,8	13,4
Proteini	18	15,3	-
Minerali	-	4,6	3,4
Škrob	12	-	12,5

2.2.1.1. Adsorpcijske izoterme

Langmuirova adsorpcijska izoterma

Langmuirov model adsorpcije temelji se na pretpostavci kako sva aktivna mjesta imaju isti afinitet za adsorbat te je adsorpcija ograničena na formiranje monomolekularnog sloja adsorbata i molekule ne djeluju međusobno jedna na drugu (Faust and Aly, 1987.).

Linearni oblik Langmuirove jednadžbe je kako slijedi:

$$\frac{\gamma_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot \gamma_e + \frac{1}{K_L \cdot q_m}$$

gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

q_m – maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

γ_e – ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

K_L – Langmuirova konstanta (L/mg)

Freundlichova adsorpcijska izoterma

Ovaj je empirijski model koji opisuje adsorpciju na heterogenoj površini, odnosno za opisivanje adsorpcije u višemolekularnom sloju gdje postoji međudjelovanje molekula adsorbata (Namasivayam i Sangeetha, 2005.).

Linerani oblik ove Freundlichove jednadžbe glasi:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln \gamma_e$$

gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

γ_e – ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

n – parametar koji se odnosi na jačinu adsorpcije

K_F – Freundlichova konstanta (mg/g)(mg/L)^{-1/n}

2.2.1.2. Kinetički modeli

Model pseudo-prvog reda

Adsorpcija pseudo-prvog reda je jednomolekularni proces koji se temelji na reverzibilnoj ravnotežnoj reakciji (Kammerer i sur., 2011.).

Jednadžba za kinetički model pseudo-prvog reda:

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

gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

q_t – adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg/g)

t – vrijeme (min)

k_1 - konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (1/min).

Model pseudo-drugog reda

Prikladniji kinetički model procesa adsorpcije u otopinama predložili su Ho i McKay (1996.). Kinetički model pseudo-drugog reda pretpostavlja da se adsorpcija temelji na kemisorpciji drugog reda.

Ovaj model su prikazali sljedećom jednadžbom:

$$\frac{1}{q_t} - \frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}$$

gdje je:

k_2 - konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda (g/mg min)

q_e - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

q_t - adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg/g)

t – vrijeme (min)

2.2.1.3. Difuzijski modeli

Model unutarčestične difuzije (Weber-Morrisov model)

Kako se gore opisani kinetički modeli ne mogu koristiti za opisivanje mehanizma difuzije, Weber i Morris predložili su model unutarčestične difuzije.

Model je opisan jednadžbom:

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C$$

Gdje je:

q_t – adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg/g)

k_i – konstanta brzine međučestične difuzije (mg/g min^{1/2})

C – odsječak

3. Eksperimentalni dio

3.1. Zadatak

Zadatak ovog rada bio je ispitati učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelnih otopina adsorpcijom na kemijski modificirani pivski trop, lignocelulozni nusproizvod iz proizvodnje piva. Učinkovitost adsorpcije nitrata na modificirani pivski trop ispitana je u ovisnosti o masenoj koncentraciji adsorbensa, vremenu adsorpcije, početnoj masenoj koncentraciji nitrata te pH vrijednosti modelnih otopina nitrata.

3.2. Materijali i metode

3.2.1. Kemikalije

U radu su korištene sljedeće kemikalije :

- natrijev nitrat, p.a. (GramMol, Hrvatska)
- N,N-dimetilformamid, p.a (GramMol, Hrvatska)
- epiklorohidrin, p.a. (Sigma Aldrich, Njemačka)
- trietilamin, p.a. (Fisher Scientific, Ujedinjeno Kraljevstvo)
- ledena octena kiselina, p.a. (J.T. Baker, Nizozemska)
- 2,6-dimetilfenol, p.a. (Merck, Njemačka)
- sumporna kiselina (96%), p.a. (Carlo Erba Reagents, Italija)
- fosforna kiselina (85%), p.a. (Carlo Erba Reagents, Italija)
- etilendiamin, p.a. (Sigma-Aldrich, SAD)

3.2.2. Instrumenti

- termostatska tresilica Polytest 20, Bioblock Scientific
- laboratorijski pH metar Seven Easy, Mettler Toledo
- laboratorijski konduktometar Seven Easy, Mettler Toledo
- magnetska termostatska miješalica, MR 3001, Heidolph
- analitička vaga, AW 220 M, Shimadzu
- spektrofotometar Specord 200, Analytic Jena
- laboratorijski mlin, IKA Labortechnik
- fluorescentni svjetlosni mikroskop, Olympus BX51 system microscope, camera DP 25

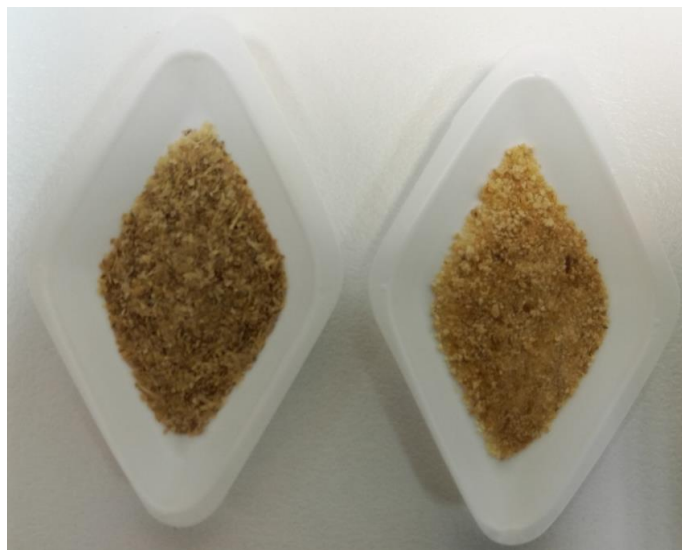
3.2.3. Priprava standardnih i modelnih otopina nitrata

1,3708 g natrijeva nitrata otopljeno je u 1 L demineralizirane vode, kako bi se pripremila standardna otopina nitrata masene koncentracije 1000 mg/L.

Modelne otopine nitrata masenih koncentracija 25, 50, 75, 100, 150 i 200 mg/L pripremljene su razrjeđivanjem standardne otopine.

3.2.4. Kemijska modifikacija pivskog tropa

U radu je korišten pivski trop dobiven iz Osječke pivovare d.o.o. Prije korištenja trop je ispiran vrućom destiliranom vodom, do neutralnog pH te osušen na 50 °C i samljeven na laboratorijskom mlinu. Kako bi se osigurala veličina čestica manja od 1mm korišteno je sito promjera 1mm. Za modifikaciju je korišten prethodno pripremljen i klasiran uzorak pivskog tropa veličine čestica od 100 – 400 µm (**Slika 4.**). Kemijska modifikacija pivskog tropa provedena je prema modificiranoj metodi (ETM metoda) koji su opisali Wang i sur. (2010.) i Keränen i sur. (2013.).



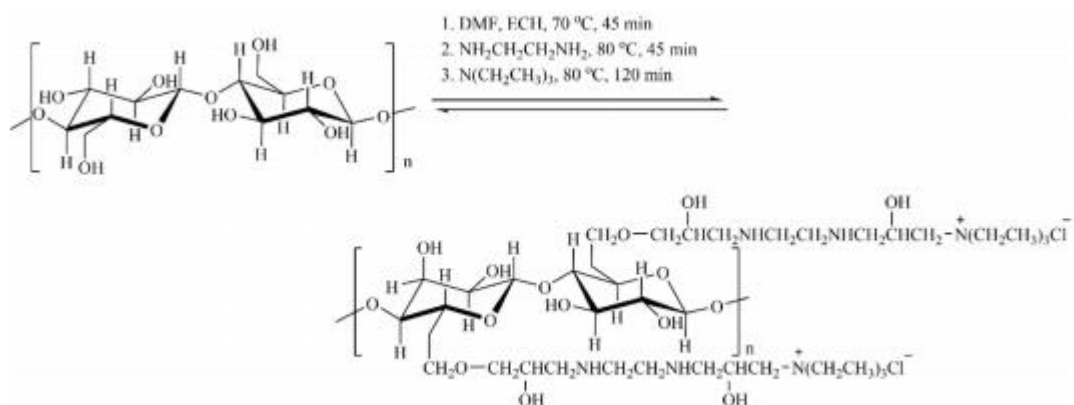
Slika 4. Uzorak za modifikaciju pivskog tropa (lijevo), modificirani pivski trop (desno)

U troglu tikvicu spojenu na Liebigovo hladilo odvagano je 2 g pivskog tropa. U tikvicu je zatim dodano 16 mL N,N-dimetilformamida (DMF) i 13 mL epiklorohidrina. Tikvica je

uronjena u vodenu kupelj te je uz neprestano miješanje na magnetnoj mješalici reakcija provođena 45 minuta na 70 °C. Nakon toga u tikvicu je dodano 2,5 mL etilendiamina te je reakcija uz miješanje nastavljena idućih 45 minuta. Nakon navedenog vremena reakcije, u tikvicu je dodano 13 mL trietilamina te se reakcija nastavila uz miješanje sljedećih 120 min na 70 °C.

Dobiveni modificirani lignocelulozni materijal (pivski trop) ispran je s 1 L demineralizirane vode, radi uklanjanja kemikalija zaostalih na dobivenom materijalu. Materijal je zatim osušen na 105 °C tijekom 24 sata te usitnjen u tarioniku s tučkom.

Slika 5. prikazuje tijek kemijske modifikacije lignoceluloznog materijala – pivskog tropa. Prilikom ove modifikacije najprije dolazi do vezanja epiklorohidrina na šećernu komponentu, odnosno monosaharidne jedinice, a zatim se dodaje amin koji reakcijom s funkcionaliziranom celulozom prelazi u kvarternu amonijevu sol. Anion iz kvarterne amonijeve soli je kloridni ion (Nujić, 2017.).



Slika 5. Tijek kemijske modifikacije pivskog tropa (Stjepanović i sur., 2019.)

3.2.5. Šaržni adsorpcijski eksperimenti

U Erlenmeyerove tikvice od 100 mL dodana je određena masa adsorbensa i 50 mL modelne otopine nitrata određene koncentracije. Vrijeme adsorpcije iznosilo je od 5 do 1440 minuta. Postupak je proveden u termostatskoj tresilici pri 130 rpm i pri 25 °C. pH pripremljenih

modelnih otopina nije podešavan, osim u slučaju kada je ispitivan utjecaj pH na učinkovitost procesa adsorpcije. Nakon provedene adsorpcije uzorci su profiltrirani na grubom filter papiru te je u dobivenom filtratu određena koncentracija nitrata spektrofotometrijski (Specord 200, Analytic Jena) pri 324 nm. Učinkovitost uklanjanja nitrata, odnosno postotak uklanjanja nitrata određen je prema jednadžbi :

$$\% \text{ uklanjanja nitrata} = \frac{(\gamma_0 - \gamma_t)}{\gamma_0} \cdot 100$$

gdje je:

γ_0 – početna masena koncentracija nitrata (mg/L)

γ_t – masna koncentracija nitrata nakon određenog vremena adsorpcije (mg/L)

Adsorpcijski kapacitet upotrijebljenog adsorbensa izračunat je iz razlike početne i ravnotežne masene koncentracije nitrata prema sljedećoj jednadžbi:

$$q_e = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e)}{m} \cdot V$$

gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

γ_0 – početna masena koncentracija nitrata (mg/L)

γ_e – ravnotežna masna koncentracija nitrata (mg/L)

V – volumen modelne otopine nitrata (L)

m – masa adsorbensa (g)

Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na postotak uklanjanja nitrata iz modelne otopine

Za ispitivanje utjecaja masene koncentracije adsorbensa provedeni su eksperimenti kako je opisano, pri čemu je masena koncentracija modelne otopine nitrata iznosila 100 mg/L, dok su masene koncentracije adsorbensa iznosile 1, 2, 4, 6 i 8 g/L adsorbensa.

Utjecaj vremena na postotak uklanjanja nitrata iz modelne otopine

Za ispitivanje utjecaja vremena kontakta adsorbensa i adsorbata provedeni su eksperimenti kako je opisano, pri čemu je masena koncentracija modelne otopine nitrata iznosila 100 mg/L, masena koncentracija adsorbensa 4 g/L, dok je vrijeme iznosilo 1, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 360 i 1440 minuta.

Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na postotak uklanjanja nitrata iz modelne otopine

Za ispitivanje utjecaja početne masene koncentracije nitrata provedeni su eksperimenti kako je opisano, pri čemu je masena koncentracija adsorbensa 4 g/L, vrijeme adsorpcije 180 min, dok su početne masene koncentracije nitrata iznosile 25, 50, 75, 100, 150, 200 mg/L.

Utjecaj pH vrijednosti na postotak uklanjanja nitrata iz modelne otopine

Za ispitivanje utjecaja pH vrijednosti provedeni su eksperimenti kako je opisano, pri čemu je masena koncentracija adsorbensa iznosila 4 g/L, vrijeme adsorpcije 180 min, početna masena koncentracije nitrata 100 mg/L. Utjecaj pH vrijednosti je ispitivan u rasponu od 2 do 12. pH vrijednost je podešavana pomoću 0,1 mol/L otopine NaOH, 0,05 mol/L otopine NaOH, 0,1 mol/L otopine HCl i 0,05 mol/L otopine HCl.

3.2.6. Analitičke metode

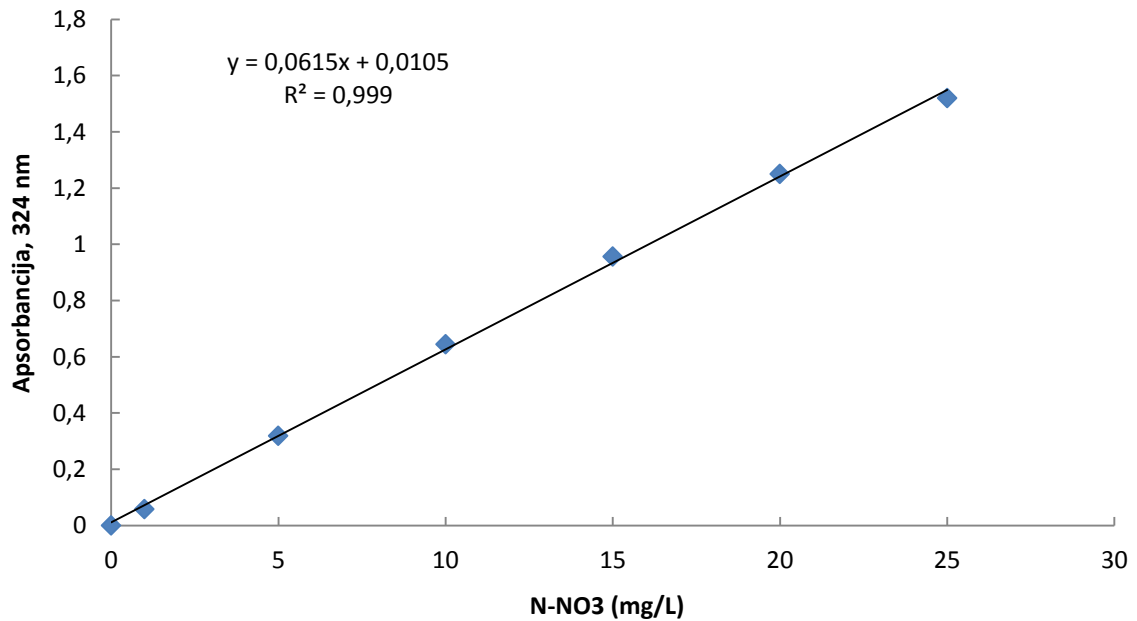
Određivanje koncentracije nitrata

Koncentracija nitrata (NO_3^-) je određivana spektrofotometrijskom metodom ISO 7890-1:1998 (HZN, 1998). Metoda se temelji na reakciji nitrata s 2,6-dimetilfenolom u prisutnosti sumporne i fosforne kiseline pri čemu nastaju 4-nitro-2,6-dimetilfenol. Reakcija se odvija u roku od 5 min. Vrijednost apsorbancije očitava se pri 324 nm, a koncentracija nitrata izražava se u mg/L.

Priprema otopine 2,6-dimetilfenola provedena je na način da je otopljeno 1,2 g 2,6-dimetilfenola u 1000 mL ledene octene kiseline ($\rho = 1.05 \text{ g/mL}$). Mješavina kiseline

pripravljena je na način da je oprezno pomiješano 500 mL sumporne kiseline (H_2SO_4) ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$) s 500 mL orto-fosforne kiseline (H_3PO_4) ($\rho = 1,69 \text{ g/mL}$).

U tikvicu je dodano 15 mL mješavine kiseline i nakon toga 2 mL uzorka (modelna otopina nitrata) i 2 mL 2,6-dimetilfenolne otopine te dobro promiješano. Nakon 30 minuta očitana je apsorbanca na 324 nm u kivetama od 10 mm (**slika 6.**).



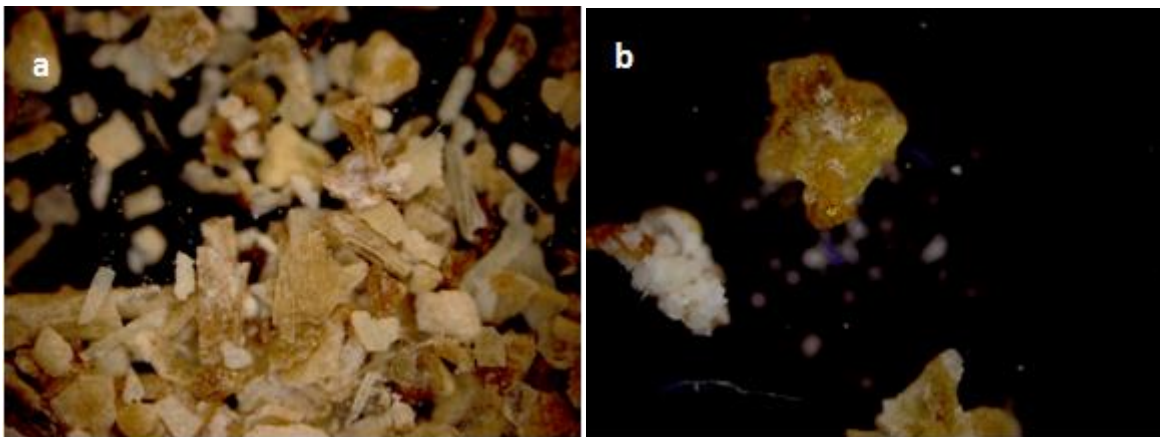
Slika 6. Baždarna krivulja za određivanje koncentracije nitrata

4. Rezultati i rasprava

4.1. Priprema kemijski modificiranog pivskog tropa

Iz pivskog tropa, lignoceluloznog nusproizvoda u proizvodnji piva, primjenom ETM metode pripremljen je modificirani pivski trop, koji je kao adsorbens korišten u daljnjim šaržnim adsorpcijskim eksperimentima. Iz 2 g nemodificiranog pivskog tropa, dobiveno je 10 g modificiranog materijala, pri čemu do povećanja mase lignoceluloznog materijala dolazi uslijed unakrsnog povezivanja funkcijskih skupina celuloze (i lignina) s epiklorohidrinom, etilendiaminom i trietilaminom.

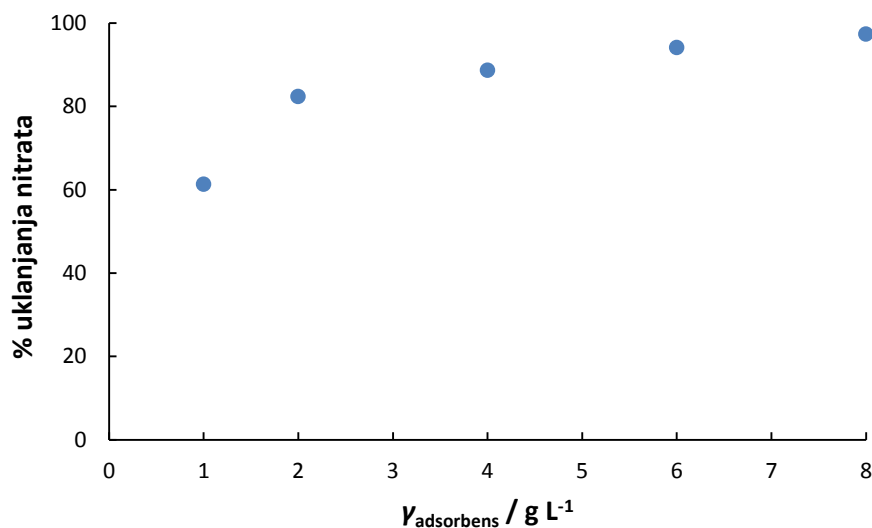
Mikroskopski izgled pivskog tropa prije i nakon kemijske modifikacije prikazan je na **slici 7**.



Slika 7. Mikroskopski prikaz (povećanje 5x) nemodificiranog (a) i kemijski modificiranog pivskog tropa (b)

4.1. Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na učinkovitost procesa adsorpcije

Kako bi se ispitaio utjecaj masene koncentracije adsorbensa na učinkovitost adsorpcije, odnosno na postotak uklanjanja nitrata iz modelnih otopina, provedeni su šaržni adsorpcijski eksperimenti pri sljedećim uvjetima: $\gamma_{\text{nitrat}} = 100 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, 130 rpm , $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\gamma_{\text{adsorbens}} = 1 - 8 \text{ g/L}$. Rezultati su prikazani na **slici 8.** kao ovisnost postotka uklanjanja nitrata o masenoj koncentraciji adsorbensa.



Slika 8. Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na postotak uklanjanja nitrata iz vodenih otopina adsorpcijom na modificirani pivski trop ($\gamma_{\text{nitrat}} = 100 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, 130 rpm , $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Iz **slike 8.** vidljivo je kako se povećanjem masene koncentracije adsorbensa, povećao i postotak uklanjanja nitrata zbog povećanog broja dostupnih adsorpcijskih mjesta. Povećanjem masene koncentracije adsorbensa od 1 g/L do 8 g/L , dolazi do povećanja postotka uklanjanja nitrata iz modelne otopine nitrata početne koncentracije 100 mg/L , pri čemu postotak uklanjanja iznosi od $61,30\%$ do $97,36\%$. Značajna promjena postotka uklanjanja nitrata (25% veći postotak uklanjanja) primijećena je u slučaju kada je masena koncentracija adsorbensa povećana s 1 g/L na 2 g/L , dok je daljnje povećanje masene

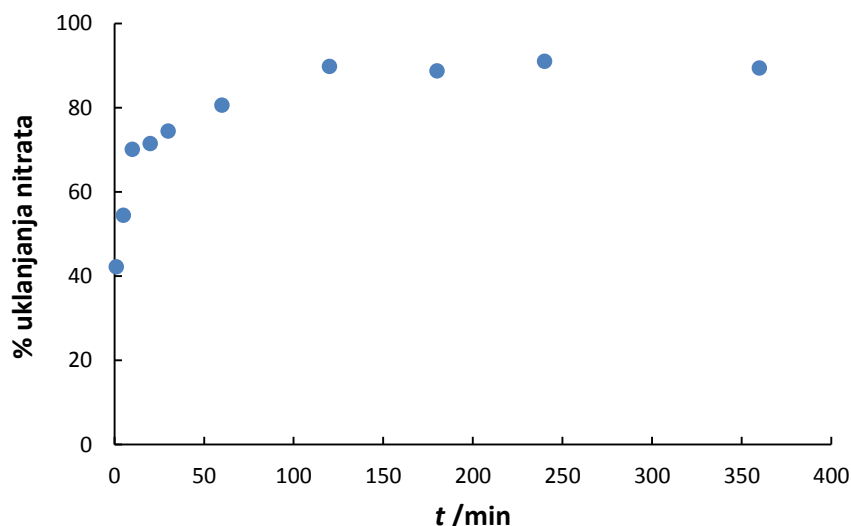
koncentracije adsorbensa na 4, 6 i 8 g/L dovelo do sve manje izražene promjene postotka uklanjanja nitrata u odnosu na prethodnu koncentraciju adsorbensa (7, 6 i 3% povećanje postotka uklanjanja). Ovo je u skladu s rezultatima Keränen i suradnika (2013.) koji navode kako se postotak uklanjanja nitrata iz vodenih otopina povećao s povećanjem koncentracije modificiranog lignoceluloznog adsorbensa (modificirana piljevina bora).

Adsorpcijski kapacitet smanjuje se povećanjem masene koncentracije adsorbensa. Pri masenoj koncentraciji adsorbensa od 1 g/L, adsorpcijski kapacitet iznosi 61,02 mg/g, dok daljnjim povećanjem masene koncentracije adsorbensa adsorpcijski kapacitet opada i pri najvećoj masenoj koncentraciji adsorbensa od 8 g/L iznosi 12,11 mg/g.

Na osnovu dobivenih rezultata za provedbu daljnjih adsorpcijskih eksperimenata odabrana je masena koncentracija adsorbensa od 4 g/L.

4.2. Utjecaj vremena na učinkovitost procesa adsorpcije

Utjecaj vremena učinkovitost adsorpcije, odnosno na postotak uklanjanja nitrata iz modelnih otopina ispitan je pri sljedećim uvjetima: $\gamma_{\text{nitrat}} = 100 \text{ mg/L}$, $\gamma_{\text{adsorbens}} = 4 \text{ g/L}$, 130 rpm, 25 °C i $t = 1-1440 \text{ min}$. Rezultati su prikazani na **slici 9**. kao ovisnost postotka uklanjanja nitrata o vremenu adsorpcije.



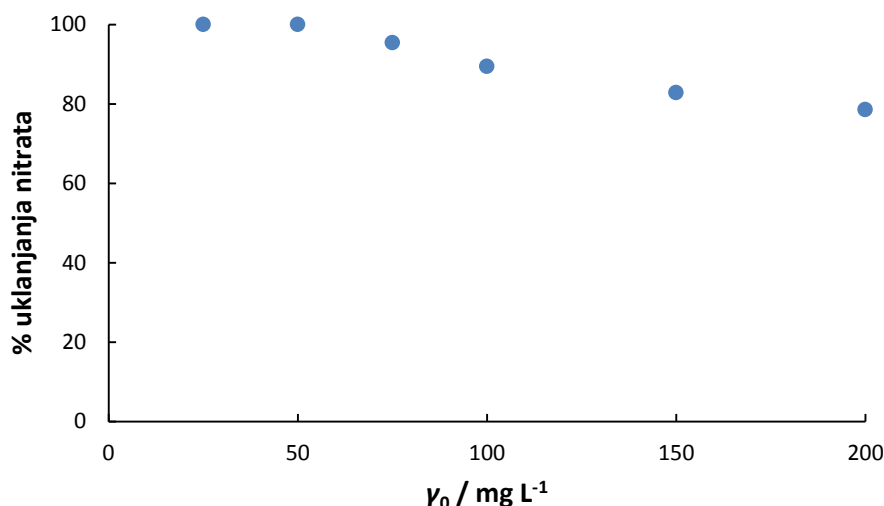
Slika 9. Utjecaj vremena na postotak uklanjanja nitrata iz vodenih otopina adsorpcijom na modificirani pivski trop ($\gamma_{\text{nitrat}} = 100 \text{ mg/L}$, $\gamma_{\text{adsorbens}} = 4 \text{ g/L}$, $t = 180 \text{ min}$, 130 rpm, 25 °C)

Vrijeme kontakta između adsorbensa i adsorbata važan je čimbenik koji utječe kako na postotak uklanjanja adsorbata, tako i na adsorpcijski kapacitet adsorbensa. Rezultati ukazuju na zaključak kako je adsorpcija nitrata na modificirani pivski trop relativno brz proces. Postotak uklanjanja nitrata se povećava s povećanjem vremena kontakta između adsorbensa i adsorbata, do postizanja ravnotežnog stanja. Pri tome su vidljive dvije faze uklanjanja: početno brzo uklanjanje tijekom prvih 10 minuta provođenja eksperimenta (postotak uklanjanja nitrata veći od 70 %), nakon čega slijedi druga faza kada se intenzitet uklanjanja s vremenom smanjuje do postizanja adsorpcijskog ravnotežnog stanja nakon 120 min eksperimenta. Brže uklanjanje nitrata u početnim fazama procesa adsorpcije može se pripisati većem broju slobodnih mjesta dostupnih za adsorpciju, dok je u kasnijim fazama manje preostalih slobodnih adsorpcijskih mjesta te je brzina uklanjanja nitrata sporija (Wanyonyi i sur., 2014.). Postotak uklanjanja nakon uspostavljanja ravnotežnog stanja iznosio je oko 90%. Nakon 24 h, odnosno 1440 min adsorpcije (rezultati nisu prikazani u grafu) nije došlo do značajnijeg povećanja postotka uklanjanja u odnosu na postotak uklanjanja postignut nakon uspostavljanja ravnotežnog stanja.

Kako bi se osiguralo postizanje ravnotežnog stanja za provođenje daljnjih eksperimenata odabrano je vrijeme kontakta između adsorbensa i adsorbata od 180 min.

4.3. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na učinkovitost procesa adsorpcije

Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na učinkovitost adsorpcije ispitan pri sljedećim eksperimentalnim uvjetima: $\gamma_{\text{adsorbens}} = 4 \text{ g/L}$, $t = 180 \text{ min}$ 130 rpm, 25 °C te $\gamma_{\text{nitrat}} = 25 - 200 \text{ mg/L}$. Rezultati su prikazani na **sluci 10.** kao ovisnost postotka uklanjanja nitrata o početnoj masenoj koncentraciji otopine nitrata.



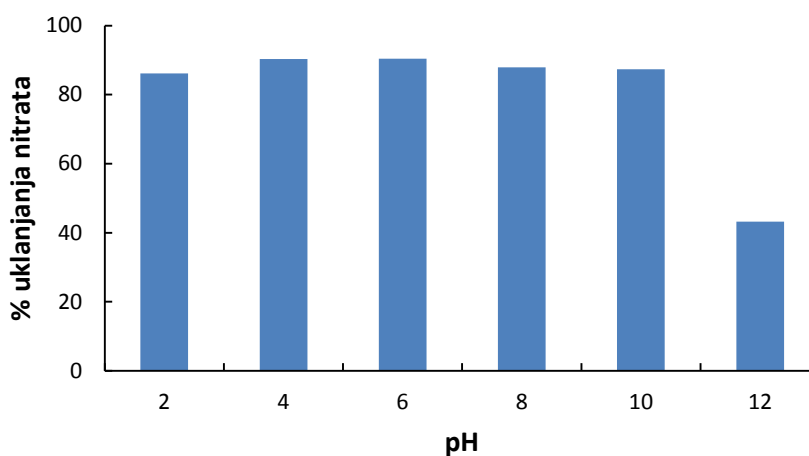
Slika 10. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na postotak uklanjanja nitrata iz vodenih otopina adsorpcijom na modificirani pivski trop ($\gamma_{\text{adsorbens}} = 4 \text{ g/L}$, $t = 180 \text{ min}$, 130 rpm, 25 °C)

Iz dobivenih rezultata prikazanih na **slici 10.** vidljivo je kako je povećanjem početne masene koncentracije nitrata došlo do smanjenja učinkovitosti adsorpcije pri konstantnoj masenoj koncentraciji adsorbensa. Pri početnim masenim koncentracijama nitrata od 25 mg/L i 50 mg/L postotak uklanjanja nitrata iznosio je 100%, dok je daljnje povećanje početne masene koncentracije nitrata došlo do smanjenja postotka uklanjanja. Pri najvećoj primijenjenoj početnoj koncentraciji nitrata od 200 mg/L, postotak uklanjanja iznosio je 78,60%.

Za razliku od postotka uklanjanja nitrata, adsorpcijski kapacitet raste s povećanjem početne masene koncentracije nitrata od 5,65 mg/g (početna koncentracija nitrata od 25 mg/L) do 37,00 mg/g (početna koncentracija nitrata od 200 mg/L). Ovi rezultati ukazuju na zaključak kako je uklanjanje nitrata adsorpcijom na kemijski modificirani pivski trop proces ovisan o koncentraciji adsorbata, što je u skladu s rezultatima drugih autora (Stjepanović i sur., 2019.; Karachalios i sur., 2013.)

4.4. Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine nitrata na učinkovitost procesa adsorpcije

Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine nitrata na učinkovitost adsorpcije ispitan je u području pH vrijednosti od 2,0 do 12,0. Ostali eksperimentalni uvjeti bili su kako slijedi: $\gamma_{\text{nitrat}} = 100 \text{ mg/L}$, $\gamma_{\text{adsorbens}} = 4 \text{ g/L}$, $t = 180, 130 \text{ rpm}$ i $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Dobiveni rezultati prikazani su grafički na **slici 11.**, kao ovisnost postotka uklanjanja nitrata o pH modelne otopine nitrata.



Slika 11. Utjecaj pH na postotak uklanjanja nitrata iz vodenih otopina adsorpcijom na modificirani pivski trop ($\gamma_{\text{adsorbens}} = 100 \text{ mg/L}$, $\gamma_{\text{adsorbens}} = 4 \text{ g/L}$, $t = 180 \text{ min}$, 130 rpm , $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

pH vrijednost modelne otopine nitrata važan je čimbenik koji utječe na proces adsorpcije djelujući na funkcijske skupine adsorbensa, odnosno na elektrostatski naboj adsorbensa i adsorbata (Vijayaraghavan i Yun, 2008.).

Najveći postotak uklanjanja nitrata modificiranim pivskim tropom postignut je pri pH vrijednosti modelne otopine $\text{pH} = 6$ i iznosio je 90,45%. Postotak uklanjanja nitrata veći od 85% postignut je za cijelo ispitivano pH područje, osim u slučaju kada je pH vrijednost modelne otopine nitrata iznosila 12. Pri $\text{pH} = 12$ postotak uklanjanja nitrata iznosio je samo 43,24%. Jedno od mogućih objašnjenja je kako se pri ovako velikoj pH vrijednosti modelnih otopina prisutni OH^- ioni natječu za slobodna adsorpcijska mjesta s nitratnim ionom. Slične

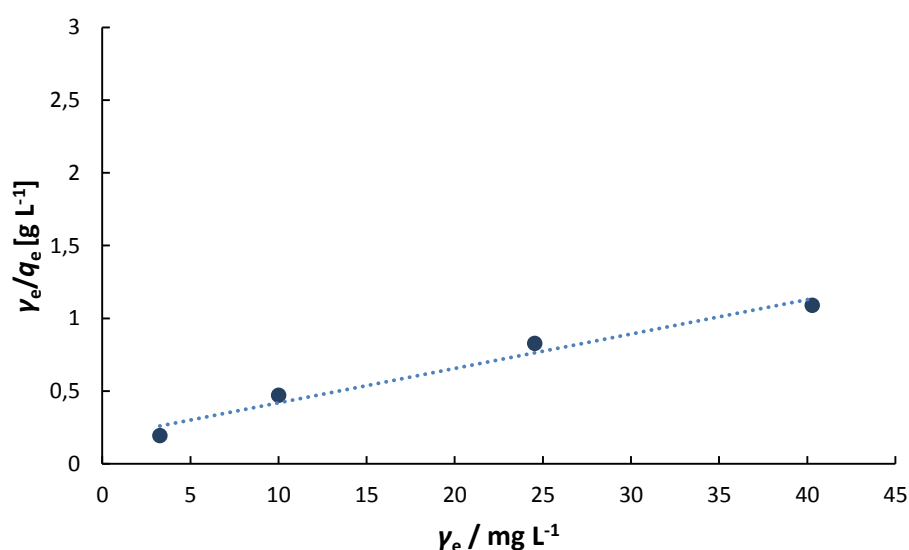
rezultate prikazali su Sowmya i Meenakshi (2013.) koji su kao adsorbens koristili kemijski modificiran (kvarterniziran) kitozan.

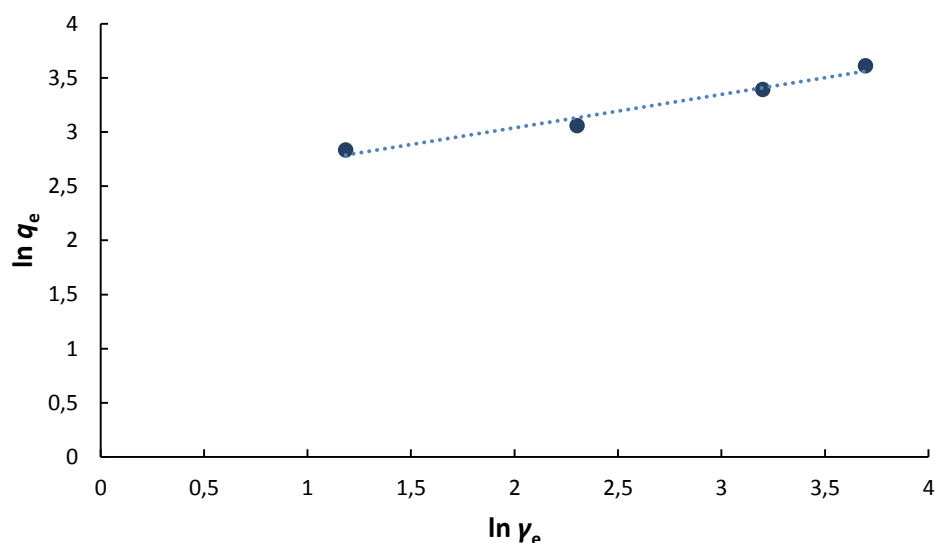
Adsorpcijski kapacitet iznosio je preko 21 mg/g (maksimalna vrijednost iznosila je 21,65 pri pH vrijednosti 6), osim u slučaju pH vrijednosti modelne otopine pH =12, pri kojoj je adsorpcijski kapacitet iznosio 10,54 mg/g.

Dobiveni rezultati ukazuju kako pH vrijednost modelne otopine nitrata za ispitano pH područje od 2-10 nije značajno utjecala na učinkovitost procesa adsorpcije nitrata na kemijski modificirani pivski trop, osim u slučaju pH vrijednost modelne otopine pH= 12, koja je dovela do značajnog smanjenja učinkovitosti.

4.5. Linearni ravnotežni adsorpcijski modeli

Eksperimentalni podatci dobiveni provođenjem šaržnih adsorpcijskih eksperimenata analizirani su primjenom odgovarajućih linearnih ravnotežnih adsorpcijskih modela (Freundlich i Langmuir) opisanih u poglavlju 2.2.1.1. Na **slikama 12. i 13.** prikazani su eksperimentalni podatci i adsorpcijske izoterme dobivene računski primjenom Langmuirova i Freundlichova modela za adsorpciju nitrata na kemijski modificirani pivski trop. U **tablici 2.** dani su ravnotežni parametri Langmuirova i Freundlichova adsorpcijskog modela za adsorpciju nitrata na kemijski modificiranom pivskom tropu pri temperaturi od 25 °C.



Slika 12. Langmuirova izoterma adsorpcije nitrata na kemijski modificirani pivski trop**Slika 13.** Freundlichova izoterma adsorpcije nitrata na kemijski modificirani pivski trop**Tablica 2.** Ravnotežni parametri Langmuirova i Freundlichova adsorpcijskog modela za adsorpciju nitrata na kemijski modificiranom pivskom tropu pri temperaturi od 25 °C.

Langmuirov model		
$q_m / \text{mg g}^{-1}$	$K_L / \text{L mg}^{-1}$	R^2
42,373	0,129	0,971
Freundlichov model		
N	$K_F / (\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$	R^2
3,247	11,286	0,971

Kako bi se utvrdilo opisuju li primijenjeni modeli dobro adsorpciju nitrata na kemijski modificirani pivski trop, razmatrani su linearni koeficijenti korelacije (R^2) koji za oba modela iznose 0,971 (**tablica 2.**). Koeficijent korelacije govori o linearnoj povezanosti određenog

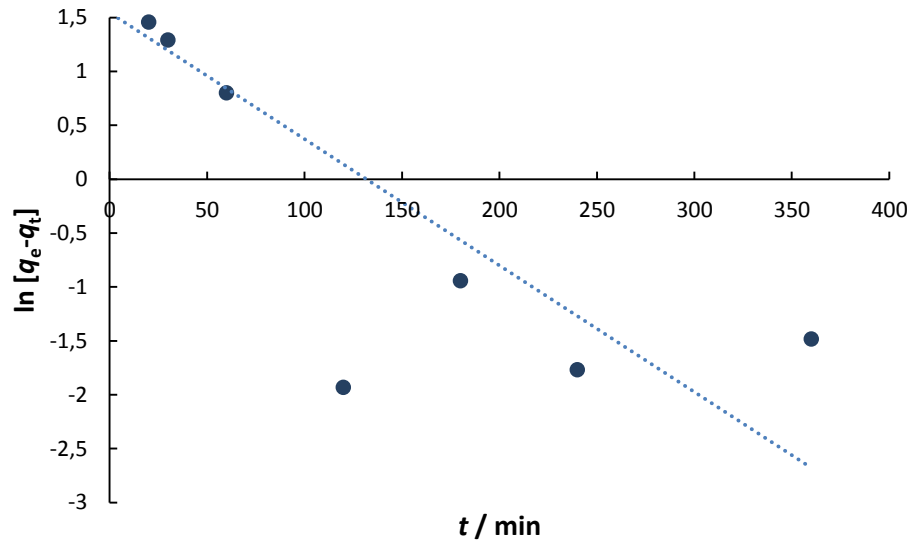
skupa podataka te što je ta vrijednost bliža broju 1, povezanost je veća. Vrijednosti koeficijenta korelacije, kao i dobro slaganje Langmuirovim modelom dobivenog ($q_m = 42,37 \text{ mg g}^{-1}$) i eksperimentalno određenog adsorpcijskog kapaciteta ($q_{m \text{ exp}} = 37,01 \text{ mg g}^{-1}$), pokazuju kako oba modela dobro opisuju proces adsorpcije nitrata na kemijski modificirani pivski trop. Slaganje rezultata s Langmuirovim modelom pretpostavlja da se nitrat veže formirajući monomolekularni sloj na površini adsorbensa te da je ta površina homogena. Freundlichov model je empirijski model koji opisuje adsorpciju na heterogenoj površini. K_f je parametar koji se odnosi na kapacitet vezanja adsorbata, dok vrijednost parametra n opisuje afinitet adsorbensa prema adsorbatu. Adsorpcija je uspješna ukoliko je vrijednost n iznosi od 2 do 10, umjereno uspješna kada je n u rasponu od 1 do 2 i neuspješna, ako je vrijednost parametra n manja od 1 (Treybal, 1981.). Parametar n također upućuje na stupanj nelinearnosti između koncentracije otopine i adsorpcije: ukoliko je $n = 1$, adsorpcija je linearna, ukoliko je $n < 1$, adsorpcija je kemijski proces, a ukoliko je $n > 1$, adsorpcija je fizikalni proces (Desta, 2013.).

Za kemijski modificirani pivski trop vrijednost parametra n iznosi 3,247 što ukazuje na uspješnost procesa adsorpcije te da se radi o fizikalnom procesu.

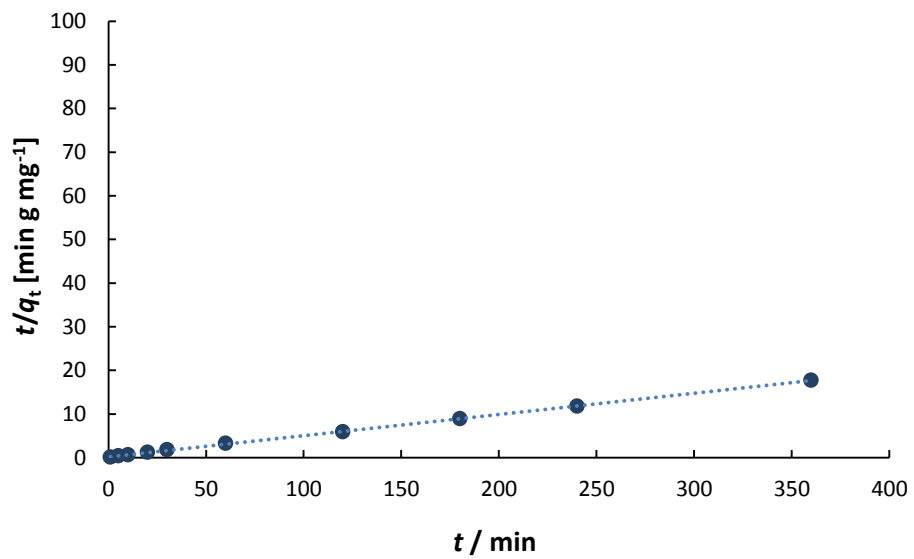
4.6. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata kinetičkim modelima

Kako bi se istražili mogući adsorpcijski mehanizmi primijenjeni su odgovarajući modeli za analizu eksperimentalno dobivenih podataka: model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda te model unutarčestične difuzije. Proces adsorpcije odvija se u više faza, pri čemu se svaka od njih odvija različitom brzinom te je najsporija faza ona koja ograničava proces. Primjenom gore navedenih kinetičkih modela, kao i difuzijskog modela, za analizu eksperimentalnih podataka, može se pretpostaviti brzina pojedinih faza procesa adsorpcije, kao i najsporija ograničavajuća faza.

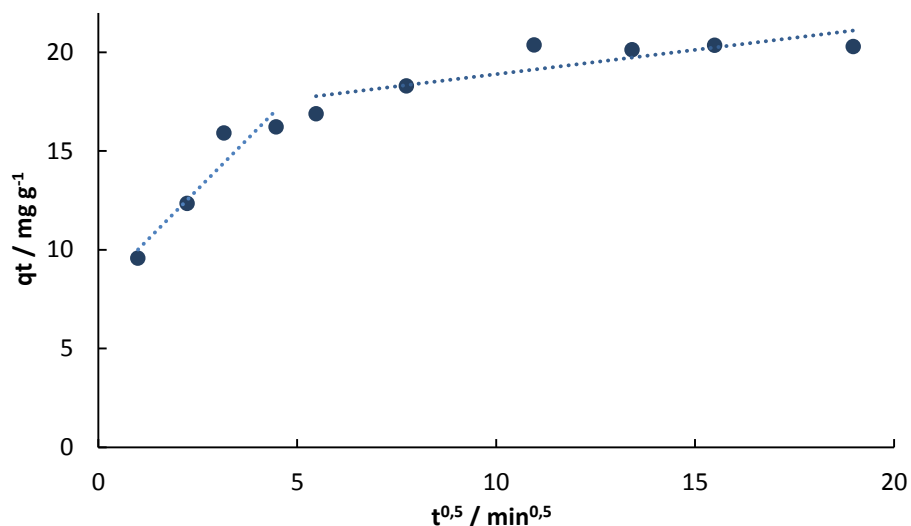
Kinetički modeli za adsorpciju nitrata na kemijski modificirani pivski trop prikazani su na **slikama 14.-16.**, dok su vrijednosti kinetičkih parametara adsorpcije nitrata dane u **tablici 3**.



Slika 14. Kinetički model pseudo-prvog reda



Slika 15. Kinetički model pseudo-drugog reda



Slika 16. Model unutarčestične difuzije

Tablica 3. Parametri primijenjenih kinetičkih modela za adsorpciju nitrata na kemijski modificirani pivski trop pri temperaturi 25 °C

Pseudo-prvi red					
$q_{m1} / \text{mg g}^{-1}$			k_1 / min^{-1}	R^2	
4,701			0,012	0,717	
Pseudo-drugi red					
$q_{m2} / \text{mg g}^{-1}$			$k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	R^2	
20,576			0,0123	0,999	
Model unutarčestične difuzije					
$k_{i1} / \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$	C_1	R^2_1	$k_{i2} / \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$	C_2	R^2_2
2,037	7,974	0,894	0,246	16,432	0,704

Prema vrijednostima koeficijenta korelacije prikazanim u **tablici 3.**, može se uočiti kako proces adsorpcije nitrata na kemijski modificirani pivski trop najbolje opisuje kinetički model pseudo-drugog reda ($R^2 = 0,999$). Ovaj model pretpostavlja kako je ograničavajući čimbenik koji utječe (kontrolira) brzinu adsorpcije kemisorpcija, odnosno kemijske veze kojima se

adsorbat veže za površinu adsorbensa. Za procese adsorpcije koji se odvijaju po modelu pseudo-drugog reda može se ustvrditi kako se oni uglavnom odvijaju jednostavnim kemijskim reakcijama između adsorbensa i adsorbata (Nethaji i sur., 2013).

Kako se kinetičkim modelima ne može opisati mehanizam difuzije, Weber i Morris predložili su model međučestične difuzije. Analiza eksperimentalno dobivenih podataka ovim modelom daje informaciju o tome koja od faza adsorpcije utječe na njenu ukupnu brzinu. U slučaju kada ovisnost q_t o $t^{0,5}$ linearna i pravac prolazi kroz ishodište, to ukazuje na činjenicu kako brzina adsorpcije ovisi samo o difuziji adsorbata u pore adsorbensa, odnosno jedini proces koji ograničava brzinu adsorpcije je međučestična difuzija. Ukoliko na brzinu adsorpcije utječe još neka od faza procesa adsorpcije, tada pravac ne prolazi kroz ishodište ili se radi o izlomljenim pravcima s dva ili tri linearna dijela.

Iz slike 15 vidljivo je da se ovisnost q^t o $t^{0,5}$ sastoji iz dva linearna dijela s različitim nagibima. Ova multilinearnost upućuje na zaključak kako unutarčestična difuzija nije jedini korak koji ograničava proces, te da sloj otopine oko čestice adsorbensa ima utjecaj na brzinu adsorpcije.

5. Zaključci

Na osnovu rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Primjenom ETM metode, lignocelulozni nusproizvod pivski trop uspješno je kemijski modificiran te je iz 2 g nemodificiranog pivskog tropa dobiveno 10 g modificiranog pivskog tropa, koji je korišten kao adsorbens u daljnjim istraživanjima.
- Ispitani su utjecaji različitih čimbenika na proces adsorpcije nitrata na modificirani pivski trop, pri čemu je učinkovitost adsorpcije, odnosno postotak uklanjanja nitrata, bio veći od 60% u svim eksperimentima.
- Povećanjem masene koncentracije adsorbensa od 1 do 4 g L⁻¹ povećao se postotak uklanjanja nitrata, dok daljnje povećanje masene koncentracije adsorbensa od 4 do 8 g L⁻¹ nije rezultiralo značajnijim povećanjem postotka uklanjanja nitrata.
- Adsorpcija nitrata na modificirani pivski trop je brz proces, pri čemu se postotak uklanjanja povećava s produljenjem vremena kontakta između adsorbensa i adsorbata do postizanja ravnotežnog stanja.
- Povećanje početne masene koncentracije nitrata dovelo je do smanjenja učinkovitosti adsorpcije od 100% na 78,6%, pri konstantnoj masenoj koncentraciji adsorbensa.
- pH vrijednost modelne otopine nitrata za ispitano pH područje od 2-10 nije značajno utjecala na učinkovitost procesa adsorpcije nitrata na kemijski modificirani pivski trop, osim u slučaju pH vrijednost modelne otopine pH= 12, koja je dovela do značajnog smanjenja učinkovitosti.
- Analiza eksperimentalnih podataka primjenom linearnih ravnotežnih adsorpcijskih modela (Freundlich i Langmuir) pokazala je kako oba primijenjena modela dobro opisuju proces adsorpcije nitrata na modificirani pivski trop.
- Kinetički model koji bolje opisuje proces adsorpcije nitrata na kemijski modificirani pivski trop je model pseudo-drugog reda ($R^2 = 0,999$).
- Analiza eksperimentalno dobivenih podataka modelom unutarčestične difuzije upućuje na zaključak kako unutarčestična difuzija nije jedini korak koji ograničava proces difuzije.

6. Literatura

Abdolali A, Guo WS, Ngo HH, Chen SS, Nguyen NC, Tung KL: Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology*, 160:57–66, 2014.

Ali I, Asim M, Khan TA: Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management* 113:170-183, 2012.

Archana, Sharma SK, Sobti RC: Nitrate Removal from Ground Water: A review. *E-Journal of Chemistry* 9(4):1667-1675, 2012.

Babaeivelni K, Khodadoust AP: Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. *Journal of Colloid and Interface Science* 394:419-427, 2013.

Bhatnagar A, Minocha AK: Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water – A review. *Indian Journal of Chemical Technology* 13:203-217, 2006.

Bhatnagar A, Sillanpää M: A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal* 168:493-504, 2011.

Chiban M, Soudani A, Sinan F: Removal of nitrate ions by using low-cost adsorbents. Equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamic study. Nova Science Publishers, 31-48, 2012.

Demirbaş A: Properties of charcoal derived from hazelnut shell in the production of briquettes using pyrolytic oil. *Energy* 24:141-150, 1999.

Desta MB: Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (*Eragrostis tef*) Agricultural Waste. *Journal of Thermodynamics* 2013:1-6, 2013.

EC, European Commission: Uredba komisije (EU) br. 1129/2011 od 11. studenoga 2011. o izmjeni Priloga II. Uredbi (EZ) br. 1333/2008 Europskog parlamenta i Vijeća o popisu Unije prehrambenih aditiva. *Službeni list Europske unije* L295:1-177, 2011.

Gao B-Y, Xu X, Wang Y, Yue Q-Y, Xu X-M: Preparation and characteristics of quaternary amino anion exchanger from wheat residue. *Journal of Hazardous Materials* 165:461-468, 2009.

Ghanim AN, Ajjam SK: Kinetic Modelling of Nitrate Removal from Aqueous Solution during Electrocoagulation. *Civil and Environmental Research* 3(7):64-73, 2013.

Guler UA, Sarioglu M: Removal of tetracycline from wastewater using pumice stone: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Health Science & Engineering* 12(79):1-11, 2014.

Gupta VK, Suhas: Application of low-cost adsorbents for dye removal--a review. *Journal of environmental management*, 90:2313-42, 2009.

Heylen K.: Study of the genetic basis of denitrification in pure culture denitrifiers isolated from activated sludge and soil; Disertacija; Faculty of Sciences; Ghent University; Ghent; Belgija, 2007.

Ho YS, McKay G: A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 76(4):332-340, 1998.

Ho Y-S: Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* B136:681-689, 2006.

HS, Hrvatski sabor: Zakon o vodama. *Narodne novine* 153/09, 2009.

Kammerer J, Carle R, Kammerer DR: Adsorption and Ion Exchange: Basic Principles and Their Application in Food Processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59:22-42, 2011.

Kapoor A., Viraraghavan T.: Nitrate removal from drinking water – review. *Journal of Environmental Engineering* 123:371-380, 1997.

Karachalios A., Wazne M., Nitrate removal from water by quaternized pine bark using choline based ionic liquid analogue, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 664-671, 2013.

Keränen A, Leiviskä, Hormi O, Tanskanen J: Removal of nitrate by modified pine sawdust: Effects of temperature and co-existing anions. *Journal of Environmental Management* 147, 46-54, 2015.

Korać V: Tehnologija vode za potrebe industrije. *Solidarnost*, Beograd, 196, 1985.

Kosjek T, Heath E, Kompare B: Removal of pharmaceutical residues in a pilot wastewater treatment plant. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387:1379-1387, 2007.

Kumar E, Bhatnagar A, Kumar U, Sillanpää M: Defluoridation from aqueous solutions by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Journal of Hazardous Materials* 186:1042-1049, 2011.

Kumar S, Jain S: History, Introduction, and Kinetics of Ion Exchange Materials. *Journal of Chemistry* 2013, Article ID 957647, 2013.

Mise SR, Bashetty R: Study of nitrate adsorption characterisation on red soil. *International Journal of Research in Engineering and Technology* eISSN: 2319-1163:334-337, 2013.

Moorcroft MJ, Davis J, Compton RG: Detection and determination of nitrate and nitrite: a review. *Talanta* 54:785-803, 2001.

Morghi M, Abidar F, Soudani A, Zerbet M, Chiban M, Kabli H, Sinan F: Removal of nitrate ions from aqueous solution using chitin as natural adsorbent. *International journal of Resarch in Environmental Studies* 2:8-20, 2015.

MP, Ministarstvo poljoprivrede: Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. *Narodne novine* 80/13, 2013a.

MZ, Ministarstvo zdravlja: Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju. *Narodne novine* 125/13, 2013.

Nujić Marija, doktorski rad: Uklanjanje nitrata iz otpadnih voda modificiranim nusproizvodima prehrambene industrije, 2017.

Nethaji, S., Sivasamy, A., Mandal, A.B.: Adsorption isotherms, kinetics, and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass, *International Journal of Environmental Science and Technology* 10 231-242, 2013.

Nguyen TAH, Ngo HH, Guo WS, Zhang J, Liang S, Lee DJ, Nguyen PD, Bui XT: Modification of agricultural waste by-products for enhanced phosphate removal and recovery: Potential and obstacles. *Bioresource Technology* 169:750-762, 2014.

Öztürk N, Bektaş TE: Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials B*112:155-162, 2004.

Park J-S: Structure, Synthesis, and General Properties of Ion Exchangers. U *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*. Springer, Nizozemska, 211-212, 2012.

Sowmya A., Meenakshi S.: An efficient and regenerable quaternary amine modified chitosan beads for the removal of nitrate and phosphate anions, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 906–915, 2013.

Sowmya A, Meenakshi S: A novel quaternized resin with acrylonitrile/divinylbenzene/vinylbenzyl chloride skeleton for the removal of nitrate and phosphate. *Chemical Engineering Journal* 257:45-55, 2014.

Srihari V, Das A: Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agro-based carbons: Equilibrium and isotherm studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 71:274-283, 2008.

Stjepanović M., Velić N., Lončarić A., Gašo-Sokač D., Bušić V., Habuda-Stanić M.: *Journal of Molecular Liquids*: Adsorptive removal of nitrate from wastewater using modified lignocellulosic waste material, 285, 535–544, 2019.

Sud D, Mahajan G, Kaur MP: Agricultural waste material as a potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. *Bioresource Technology* 99:6017-6027, 2008.

Treybal RE: *Mass Transfer Operations*. McGraw-Hill, New York, USA, 1981.

Zumft W. G.: Cell Biology and Molecular Basis of Denitrification; Microbiol. Mol. Biol. Rev. 61 533-616, 1997.

Vijayaraghavan, K. and Y.S. Yun.: Bacterial biosorbents and biosorption. Biotechnol. Adv., 26: 266–291, 2008.

Wanyonyi, W. C., Onyari, J. M. and Shiundu, P. M. :Adsorption of congo red dye from aqueous solutions using roots of eichhornia crassipes: Kinetic and equilibrium studies, Energy Procedia. 50, 862–869, 2014.

Wu F-C, Tseng R-L, Juang R-S: Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. Chemical Engineering Journal 150:366-373, 2009.

WHO, World Health Organization: Nitrate and nitrite in drinking-water. WHO, 2011.

Xing X, Gao B, Zhong Q, Yue Q, Li Q: Sorption of nitrate onto amine-crosslinked wheat straw: characteristics, column sorption and desorption properties. Journal of Hazardous Materials 186, 206-2011.

Xu X, Gao B-Y, Yue Q-Y, Zhong Q-Q, Zhan X: Preparation, characterization of wheat residue based anion exchangers and its utilization for the phosphate removal from aqueous solution. Carbohydrate Polymers 82:1212-1218, 2010a.

Xu X, Gao B-Y, Yue Q-Y, Zhong Q-Q: Preparation of agricultural by-product based anion exchanger and its utilization for nitrate and phosphate removal. Bioresource Technology 101:8558-8564, 2010b.

Xu X, Gao B, Yue Q, Li Q, Wang L: Nitrate adsorption by multiple biomaterial based resins: Application of pilot-scale and lab-scale products. Chemical Engineering Journal 234:397-405, 2013.