

Uklanjanje fosfata iz otpadne vode biosorpcijom na biougljen od heljdinih ljuskica funkcionaliziran s H₂SO₄ i FeCl₃

Zovko, Maja

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:109:703305>

Rights / Prava: [Attribution-ShareAlike 4.0 International/Imenovanje-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-02**

REPOZITORIJ

PTFS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Maja Zovko

**UKLANJANJE FOSFATA IZ OTPADNE VODE BIOSORPCIJOM
NA BIOUGLJEN OD HELJDINIH LJUSKICA
FUNKCIONALIZIRAN S H_2SO_4 I $FeCl_3$**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan 2024.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za procesno inženjerstvo

Katedra za bioprocesno inženjerstvo

Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Biotehnologija

Tema rada je prihvaćena na X. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 24. srpnja 2024. godine.

Mentor: *prof. dr. sc. Natalija Velić*

UKLANJANJE FOSFATA IZ OTPADNE VODE BIOSORPCIJOM NA BIOUGLJEN OD HELJDINIH LJUSKICA FUNKCIONALIZIRAN S H_2SO_4 I $FeCl_3$

Maja Zovko, 0113148934

Sažetak: Cilj rada bio je istražiti mogućnost uklanjanje fosfata iz modelnih otopina i sintetske otpadne vode korištenjem biougljena od heljdinih ljuskica funkcionaliziranog s H_2SO_4 i $FeCl_3$. U tu svrhu provedena je karakterizacija biosorbensa koja je uključivala određivanje točke nultog naboja (pH_{pzc}), FT-IR analizu funkcijskih skupina i analizu specifične površine (BET). Nadalje, provedeni su šaržni eksperimenti u kojima je ispitana učinkovitost biosorpcije u ovisnosti o koncentraciji biosorbensa ($1 - 10 \text{ g dm}^{-3}$), vremena kontakta (15 - 360 minuta), početne koncentracije fosfata ($1 - 300 \text{ mg dm}^{-3}$) i pH (2 - 10). Povećanjem koncentracije biosorbensa povećao se postotak uklanjanja fosfata, dok se povećanjem početne koncentracije fosfata smanjivao postotak uklanjanja. Najveći postotak uklanjanja fosfata postignut je pri $pH = 2$. Uklanjanje je bilo učinkovitije u modelnim otopinama fosfata u odnosu na sintetsku otpadnu vodu. Eksperimentalni podaci dobiveni provođenjem šaržnih biosorpcijskih eksperimenata analizirani su primjenom ravnotežnih adsorpcijskih modela (Freundlich i Langmuir) te kinetičkih modela pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Elovicheva modela. Freundlichov ravnotežni model bolje opisuje proces biosorpcije fosfata na funkcionalizirani biougljen od heljdinih ljuskica u usporedbi s Langmuirovim modelom, dok Elovichev model najbolje opisuje kinetiku biosorpcije. Desorpcija fosfata s površine zasićenog biosorbensa provedena je primjenom različitih otapala, pri čemu je učinkovitost bila izrazito mala (0,13 do 6,06 %).

Ključne riječi: fosfati, otpadna voda, biougljen, heljdine ljuskice, biosorpcija

Rad sadrži:
48 stranica
14 slika
2 tablice
41 literaturna referenca

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1.	doc. dr. sc. Marija Stjepanović	predsjednik
2.	prof. dr. sc. Natalija Velić	član-mentor
3.	doc. dr. sc. Ivana Tomac	član
4.	dr. sc. Petra Matić	zamjena člana

Datum obrane: 25. rujna 2024.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u

Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Process Engineering
Subdepartment of Bioprocess Engineering
Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Biotechnology
Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. X held on July 24, 2024
Mentor: *Natalija Velić, PhD, full prof.*

PHOSPHATE REMOVAL FROM WASTEWATER BY BIOSORPTION ON BUCKWHEAT HULL BIOCHAR FUNCTIONALIZED WITH H₂SO₄ AND FeCl₃

Maja Zovko, 0113148934

Summary: The aim of this study was to investigate the potential for phosphate removal from model solutions and synthetic wastewater using biochar derived from buckwheat hulls, functionalized with H₂SO₄ and FeCl₃. To this end, biochar characterization was performed, including determination of the point of zero charge (pHpzc), FT-IR analysis of functional groups, and specific surface area analysis (BET). Furthermore, batch experiments were conducted to assess biosorption efficiency depending on biosorbent concentration (1 - 10 g dm⁻³), contact time (15 - 360 minutes), initial phosphate concentration (1 - 300 mg dm⁻³), and pH (2 - 10). Increasing the biosorbent concentration enhanced the phosphate removal percentage, whereas increasing the initial phosphate concentration resulted in a decrease in removal efficiency. The highest phosphate removal efficiency was achieved at pH = 2. Phosphate removal was more effective in model phosphate solutions compared to synthetic wastewater. Experimental data from the batch biosorption experiments were analyzed using equilibrium adsorption models (Freundlich and Langmuir) and kinetic models, including the pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich models. The Freundlich equilibrium model provided a better fit for the phosphate biosorption process on functionalized buckwheat hulls biochar compared to the Langmuir model, while the Elovich model best described the biosorption kinetics. Desorption of phosphate from the saturated biosorbent surface was attempted using different solvents, but the desorption efficiency was very low (0.13 to 6.06%).

Key words: phosphates, wastewater, biochar, buckwheat hulls, biosorption

Thesis contains: 48 pages
14 figures
2 tables
41 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | | |
|----|--|--------------|
| 1. | Marija Stjepanović, PhD, assistant prof. | chair person |
| 2. | Natalija Velić, PhD, full prof. | supervisor |
| 3. | Ivana Tomac, PhD, assistant prof. | member |
| 4. | Petra Matić, PhD | stand-in |

Defense date: 25th September, 2024

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in
Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek

DIPLOMSKI RAD JAVNO JE OBRANJEN DANA

25. rujna 2024.

TE OCIJENJEN USPJEHOM

izvrstan (5)

Pred Povjerenstvom za obranu diplomskog rada:

1. **doc. dr. sc. Marija Stjepanović**

predsjednik

Marija Stjepanović
(potpis)

2. **prof. dr. sc. Natalija Velić**

član-mentor

Natalija Velić
(potpis)

3. **doc. dr. sc. Ivana Tomac**

član

Tomac
(potpis)

Posebnu zahvalu dugujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Nataliji Velić. Velika Vam hvala na podršci i pomoći tijekom izrade ovoga diplomskoga rada. Hvala Vam što ste brojne sate, zajedno sa mnom, boravili u laboratoriju i usmjeravali me prema završetku studija. Također se želim zahvaliti i doc. dr. sc. Mariji Stjepanović na nesebičnoj pomoći tijekom izrade ovoga rada.

Najveću zahvalnost dugujem roditeljima i sestri. Hvala vam što ste mi bili najveća podrška tijekom mog petogodišnjega akademskoga obrazovanja! Bez vas ništa ne bi bilo moguće. Vi ste zaslužni za sve što danas jesam i upravo je zato ovaj rad posvećen vama!

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. FOSFATI	4
2.2. UKLANJANJE FOSFATA	5
2.2.1. Biološko uklanjanje fosfata	5
2.2.2. Kemijsko uklanjanje fosfata	6
2.2.3. Adsorpcija	7
2.2.3.1. Adsorpcijske izoterme	8
2.2.3.2. Adsorpcijska kinetika	9
2.3. BIOUGLJEN	11
2.3.1. Postupci pripreve biougljena	11
2.3.1.1. Piroliza	12
2.3.1.2. Hidrotermalna karbonizacija (HTC)	12
2.3.2. Modifikacija/funkcionalizacija biougljena	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. ZADATAK	16
3.2. MATERIJALI	16
3.2.1. Priprema biosorbensa	16
3.2.2. Kemikalije	17
3.2.3. Instrumenti	17
3.3. METODE	18
3.3.1. Karakterizacija biosorbensa	18
3.3.2. Priprema modelnih otopina fosfata	18
3.3.3. Priprema sintetske otpadne vode	19
3.3.4. Šaržni biosorpcijski eksperimenti	19
3.3.5. Desorpcija	21
3.3.6. Obrada rezultata	22
4. REZULTATI I RASPRAVA	23
4.1. KARAKTERIZACIJA BIOSORBENSA	24
4.2. ŠARŽNI BIOSORPCIJSKI EKSPERIMENTI U MODELNIM OTOPINAMA	27
4.2.1. Utjecaj masene koncentracije biosorbensa na uklanjanje fosfata biosorpcijom	27
4.2.2. Utjecaj vremena biosorpcije na uklanjanje fosfata biosorpcijom	28
4.2.3. Utjecaj pH vrijednosti otopine na uklanjanje fosfata biosorpcijom	30

4.2.4. Utjecaj početne koncentracije fosfata na uklanjanje fosfata biosorpcijom	31
4.3. ŠARŽNI BIOSORPCIJSKI EKSPERIMENTI U SINTETSKI OTPADNOJ VODI	34
4.3.1. Utjecaj vremena biosorpcije na uklanjanje fosfata biosorpcijom u sintetski otpadnoj vodi	34
4.3.2. Utjecaj početne koncentracije fosfata na uklanjanje fosfata biosorpcijom u sintetski otpadnoj vodi	35
4.4. ADSORPCIJSKE IZOTERME I KINETIKA ADSORPCIJE	37
4.6. DESORPCIJA FOSFATA SA ZASIĆENOG BIOSORBENSA	41
5. ZAKLJUČCI	43
6. LITERATURA	45

1. UVOD

Kontaminacija vode različitim onečišćujućim tvarima, poput antibiotika, teških metala, hranjivih tvari i organskih zagađivača, postala je ozbiljan problem današnjice zbog rizika za ljudsko zdravlje. Posebno zabrinjava povećana prisutnost fosfata u otpadnim vodama i vodenim ekosustavima, jer oni značajno pridonose eutrofikaciji i pogoršanju kvalitete vode (Murtaza i sur. 2022).

Fosfati su spojevi koji sadrže fosfor, esencijalni element za rast biljaka, no njihova prekomjerna količina u okolišu uzrokuje štetne posljedice za floru, faunu i ljudsko zdravlje. Glavni izvori fosfata u okolišu su ispiranje s poljoprivrednih zemljišta te otpadne vode iz domaćinstava i industrije. Fosfati se u vodi pojavljuju u nekoliko oblika, pri čemu su najčešći ortofosfati, polifosfati i organski fosfati.

Povećane koncentracije fosfata u vodenim ekosustavima izravno uzrokuju eutrofikaciju, proces prekomjernog obogaćivanja vode hranjivim tvarima. Eutrofikacija potiče prekomjerni rast algi, što smanjuje razinu kisika u vodi i dovodi do hipoksije, stanja koje negativno utječe na bioraznolikost vodenih ekosustava. Prisutnost fosfata može imati štetne učinke i na ljudsko zdravlje, osobito putem kontaminirane pitke vode (Almanassra i sur. 2021).

Učinkovito uklanjanje fosfata iz otpadnih voda ključno je za zaštitu okoliša i zdravlja ljudi. Među najčešćim metodama uklanjanja fosfata su kemijsko taloženje, biološki procesi i adsorpcija. Adsorpcija, koja koristi materijale poput biougljena, istaknula se kao jedna od najperspektivnijih metoda zbog niske cijene i visoke učinkovitosti, čak i pri niskim koncentracijama fosfata (Wu i sur. 2024)..

Biougljen je funkcionalni materijal dobiven kontroliranom toplinskom razgradnjom organskih sirovina poput ostataka iz usjeva, šumskih ostataka, kanalizacijskog mulja i biomase algi. Smatra se učinkovitim i ekološki prihvatljivim materijalom za uklanjanje širokog spektra onečišćujućih tvari iz okoliša (Murtaza i sur. 2022).

U ovom radu istražena je mogućnost primjene biougljena od heljdinih ljuskica funkcionaliziranog s H_2SO_4 i $FeCl_3$ kao biosorbensa za uklanjanje fosfata iz vode.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. FOSFATI

Jedan od glavnih izvora fosfata u vodenim ekosustavima je ispiranje s poljoprivrednih zemljišta na kojima se koriste fosfatna gnojiva. Kišnica ispire fosfate iz tla i gnojiva te se tim putem unose u rijeke, jezera i podzemne vode. Otpadne vode koje dolaze iz domaćinstava, industrije i urbanih područja također doprinose povećanju koncentracije fosfata. U domaćinstvima fosfati potječu iz sredstava za pranje rublja i detergenata, dok industrija koristi fosfate u različitim kemijskim procesima. Osim toga, pročišćene otpadne vode, iako obrađene, često sadrže tragove fosfata koji se ne mogu u potpunosti ukloniti konvencionalnim metodama pročišćavanja. Najčešći oblici fosfora, koji su prisutni u otpadnim vodama, jesu organski spojevi, ortofosfati i polifosfati. Naime, od 70 do 90 % fosfora dolazi u obliku ortofosfata ili polifosfata, pri čemu se polifosfat može hidrolizirati do ortofosfata. Ostatak fosfora se nalazi u obliku organskih spojeva (Almanassra i sur., 2021).

Povećane koncentracije fosfata u vodenim ekosustavima izravno dovode do eutrofikacije, procesa prekomjernog obogaćivanja vode hranjivim tvarima. Eutrofikacija potiče pretjerani rast algi, što smanjuje količinu kisika u vodi i dovodi do stanja hipoksije, koje negativno utječe na bioraznolikost vodenih ekosustava. Povećane razine fosfata u vodenim ekosustavima izravno utječu na floru i faunu. Pretjerani rast algi smanjuje količinu svjetlosti koja prodire u vodu, što inhibira rast podvodnih biljaka, ključnih za stabilnost ekosustava. Biljke poput trske i drugih akvatičnih vrsta ne mogu preživjeti u uvjetima male koncentracije otopljenog kisika i smanjene svjetlosti, što dodatno smanjuje brojnost vrsta u ekosustavu. Na faunu, posebno ribu i druge vodene organizme, utječe smanjenje kisika u vodi. Stanje hipoksije može uzrokovati masovna uginuća riba i drugih vodenih organizama, što narušava hranidbene mreže i dinamiku populacija (Tan i sur. 2015).

2.2. UKLANJANJE FOSFATA

Zbog svega prethodno navedenoga, učinkovito uklanjanje fosfata iz otpadnih voda ključno je za zaštitu okoliša i zdravlja ljudi. Metode za uklanjanje fosfata uključuju i fizikalno-kemijske metode, biološke metode te kombinaciju navedenih. Najčešće korištene metode uklanjanja fosfata uključuju biološko uklanjanje pomoću mikroorganizama, kemijsko taloženje i adsorpciju. Kemijsko taloženje uključuje dodavanje kemikalija poput aluminijevih ili željeznih soli, koje vežu fosfate u netopljive spojeve koji se lako uklanjaju iz vode. Kemijske se metode općenito izbjegavaju zbog visoke cijene reagensa, te činjenice kako korištenje koagulansa stvara sekundarno onečišćenje u obliku kemijskih muljeva koja je potrebno zbrinuti na odgovarajući način. (Ruzhitskaya i Gogina 2017). Biološki procesi koriste mikroorganizme za uklanjanje fosfora iz otpadnih voda, pri čemu mikroorganizmi apsorbiraju fosfor i integriraju ga u svoju staničnu strukturu. Adsorpcija, koja koristi materijale poput biougljena, pokazala se kao jedna od najperspektivnijih metoda zbog niske cijene i visoke učinkovitosti u uklanjanju fosfata, čak i pri malim koncentracijama (Tan i sur. 2015).

2.2.1. Biološko uklanjanje fosfata

Biološko uklanjanje fosfora predstavlja održivu metodu (okolišno i ekonomski prihvatljivu) za uklanjanje fosfata iz otpadnih voda. Ovaj proces se temelji na metaboličkoj aktivnosti specifičnih mikroorganizama, prvenstveno fosfat-akumulirajućih organizama (FAO), koji imaju sposobnost asimilacije fosfora u značajno većim količinama od njihovih metaboličkih potreba (Oehmen i sur. 2007).

Sam proces biološkog uklanjanja fosfata sastoji se od naizmjeničnog izlaganje mješovite kulture aktivnog mulja obogaćene FAO anaerobnim i aerobnim uvjetima. U anaerobnoj fazi, FAO koriste intracelularne polihidroksialkanoate (PHA) kao izvor energije za unos hlapljivih masnih kiselina i njihovu konverziju u PHA, pri čemu se otpušta ortofosfat u okolni medij. Tijekom aerobne faze, akumulirani PHA se oksidira, osiguravajući energiju za rast stanica te dolazi do nagomilavanja fosfata iz okoliša unutar stanice, što za rezultat ima uklanjanje fosfata iz otpadnih voda (Mino i sur. 1998). Hlapljive masne kiseline neophodne su za učinkovito biološko uklanjanje fosfata, tako da jedan od čimbenika za uklanjanje fosfata uključuje maksimiziranje hlapljivih masnih kiselina u spremniku sustava za pročišćavanje. Za uspješan proces dotok

otpadne vode mora biti velik i što stabilniji s minimalnim fluktuacijama. Izbjegavaju se nagle, drastične, promjene sustava. Proces je osjetljiv na smetnje, kao što je razrjeđivanje otpadne vode, npr. u vrijeme velikih oborina (Mulkerrins i sur. 2004). *Candidatus Accumulibacter phosphatis* najviše je proučavan mikroorganizam iz skupine FAO i temelj je većine metaboličkih modela. Drugi FAO pronađeni su u manjim količinama na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda i uključuju neke od ovih mikroorganizama: *Pseudomonas* sp., *Paracoccus denitrificans*, *Candidatus dechloromonas* i dr. (Bunce i sur. 2018).

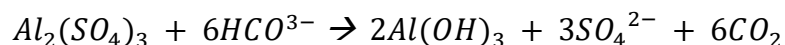
Procesom biološkog pročišćavanja uklanja se samo 20 – 40 % fosfata. Uklanjanje fosfata može se povećati na 50 % povećanjem količine korištenog mulja, ali ni to nije dovoljno jer se mora ukloniti oko 95 % fosfata. Zato se koriste različite unaprijedene tehnologije kojima se istovremeno uklanjaju i dušik i fosfat (Ruzhitskaya i Gogina 2017).

2.2.2. Kemijsko uklanjanje fosfata

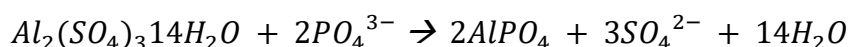
Kemijsko uklanjanje fosfata predstavlja ključnu metodu u pročišćavanju otpadnih voda, koja osigurava brzo i učinkovito smanjenje koncentracije fosfata. Proces se temelji na dodavanju kemijskih koagulanata koji reagiraju s otopljenim fosfatima, stvarajući netopljive precipitate koji se mogu fizički ukloniti iz vode (Wilfert i sur. 2015).

Najčešće korišteni koagulanti tijekom kemijskog uklanjanja fosfata iz otpadnih voda su soli aluminijska i željeza, poput aluminijskog sulfata ($Al_2(SO_4)_3$), željezovog klorida ($FeCl_3$) i željezovog sulfata ($Fe_2(SO_4)_3$). Ovi ioni metala stvaraju komplekse s fosfatima, stvarajući netopljive spojeve kao što su $AlPO_4$ i $FePO_4$. Učinkovitost precipitacije ovisi o nekoliko čimbenika, uključujući pH, alkalitet vode, koncentraciju fosfata i dozu koagulanta.

Dodavanjem aluminijskog sulfata u otpadnu vodu u prisutnosti lužine, dolazi do sljedeće reakcije:



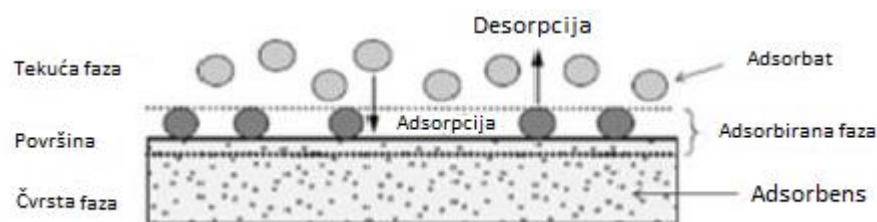
Nadalje, u prisutnosti fosfata dolazi do sljedeće reakcije:



Ove dvije reakcije natječu se za ione aluminija, nastale dodavanjem reagensa, aluminijeva sulfata. Pahuljice sedimenta aluminijevog hidroksida adsorbiraju aluminijeve fosfate i koloidne čestice čvrstih nečistoća, čime se pomaže u uklanjanju fosfora (Ruzhitskaya i Gogina 2017).

2.2.3. Adsorpcija

Adsorpcija predstavlja složen fizikalno-kemijski proces u kojem se adsorbat veže na površinu adsorbensa/biosorbensa (**Slika 1**) do postizanja termodinamičke ravnoteže (Loganathan i sur. 2014).



Slika 1 Shematski prikaz procesa adsorpcije (prema El-Baz i sur. 2020)

Proces adsorpcije fosfata iz vodenih sustava obuhvaća specifične mehanizme: a) fizikalnu adsorpciju koja je inicijalna faza u kojoj se molekule fosfata akumuliraju na vanjskoj površini adsorbensa djelovanjem van der Waalsovih sila; b) kemijsku adsorpciju (kemisorpciju) tijekom koje dolazi do stvaranja kemijskih veza između fosfata i funkcijskih skupina na površini adsorbensa, što rezultira stvaranjem površinskih kompleksa; c) unutarčestičnu difuziju koja predstavlja transport adsorbata kroz poroznu strukturu adsorbensa, uključujući difuziju kroz makropore, mezopore i mikropore; d) površinsko taloženje, odnosno precipitaciju fosfata na površini adsorbensa do kojeg može doći pri određenim uvjetima, npr. pri velikim koncentracijama fosfata (Ambaye i sur. 2020, Kumar i sur. 2019, Wilfert i sur. 2015).

Kinetika adsorpcije fosfata može se opisati kroz tri faze: a) faza bez adsorpcije, odnosno inicijalna faza u kojoj adsorbens još nije stupio u kontakt s adsorbatom; b) faza prijenosa mase (adsorpcijska faza), koja uključuje fazu aktivne adsorpcije pri kojoj se uspostavlja koncentracijski

gradijent fosfata po površini adsorbensa; c) faza zasićenja odnosno faza u kojoj je adsorbens dosegao maksimalni kapacitet adsorpcije fosfata (Ambaye i sur. 2020).

Kritična točka u procesu adsorpcije je tzv. točka proboja, koja označava trenutak kada koncentracija fosfata u vodenom sustavu počinje značajno rasti, što ukazuje da je adsorbens gotovo zasićen adsorbatom (Kumar i sur. 2019). Razumijevanje kinetike i mehanizama adsorpcije fosfata ključno je za optimizaciju procesa uklanjanja fosfora iz vodenih sustava. Čimbenici poput pH, temperature, ionske jakosti i prisutnosti konkurentnih iona utječu na učinkovitost procesa adsorpcije.

2.2.3.1. Adsorpcijske izoterme

Adsorpcijske izoterme predstavljaju matematičke izraze koji kvantitativno opisuju raspodjelu adsorbata između tekuće i čvrste faze pri stalnoj temperaturi i pri tome pružaju uvid u povezanost koncentracije slobodnog adsorbata u otopini i količine adsorbata vezanog za površinu adsorbensa (Foo i Hameed 2010). Omogućuju određivanje ključnih parametara adsorpcije, poput adsorpcijskog kapaciteta i afiniteta vezanja te pružaju informaciju o mehanizmima adsorpcije i interakcijama između adsorbata i adsorbensa. Najčešće korišteni modeli su Langmuirov i Freundlichov.

Langmuirov model temelji se na sljedećim pretpostavkama: a) adsorpcija se odvija na specifičnim, energetski ekvivalentnim adsorpcijskim mjestima na homogenoj površini adsorbensa; b) svako adsorpcijsko mjesto može vezati samo jednu molekulu adsorbata, formirajući monosloj; c) ne postoje interakcije između adsorbiranih molekula na susjednim mjestima; d) proces adsorpcije je reverzibilan, a u ravnoteži se uspostavlja dinamička ravnoteža između adsorpcije i desorpcije. Langmuirov model omogućuje procjenu maksimalnog adsorpcijskog kapaciteta adsorbensa, koji odgovara potpunoj pokrivenosti površine monoslojem adsorbata

Jednadžba (1) predstavlja matematički izraz za Langmuirovu izotermu:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (1)$$

gdje je q_m maksimalna količina adsorbata adsorbiranog po masi adsorbensa izražena u mg g^{-1} . K_L je Langmuirova konstanta ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$), a vrijednosti q_e je ravnotežni adsorpcijski kapacitet, a C ravnotežna koncentracija adsorbata (mg dm^{-3}) (Collivignarelli i sur. 2024).

Freundlichova izoterma opisuje adsorpciju na heterogenim površinama, pri čemu adsorpcija može biti višeslojna. Ova izoterma ne pretpostavlja jednoliku distribuciju energije adsorpcijskih mjesta, već sugerira da adsorpcijska energija opada eksponencijalno s povećanjem prekrivenosti površine.

Jednadžba (2) predstavlja matematički izraz za Langmuirovu izotermu:

$$q_e = K_f \cdot C^{1/n} \quad (2)$$

gdje je q_e ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg g^{-1}), K_f Freundlichova konstanta ili maksimalna količina adsorbata adsorbirana po masi adsorbensa (mg g^{-1}), a C ravnotežna koncentracija adsorbata ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$).

2.2.3.2 Adsorpcijska kinetika

Kinetičke jednadžbe pseudo-prvog i pseudo-drugog reda koriste se za približno određivanje brzine i mehanizma adsorpcije. Jednadžba (3) koja predstavlja model pseudo-prvog reda glasi:

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

gdje je q_e ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg g^{-1}), q_t adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg g^{-1}), k_1 konstanta brzine adsorpcije pseudo prvog reda (min^{-1}), t vrijeme (min).

Sljedeća je jednadžba (4) model pseudo-drugog reda koji obuhvaća sve adsorpcijske procese, uključujući vanjsku difuziju filma, adsorpciju i unutarnju difuziju čestica:

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_2^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_2 \cdot t} \quad (4)$$

gdje je q_t adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg g^{-1}), q_2 ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg g^{-1}), k_2 konstanta brzine adsorpcije pseudo drugog reda (min^{-1}), t vrijeme (min).

Elovichev model model pretpostavlja da je površina adsorbensa energetski heterogena te da je kemisorpcija mehanizam vezivanja adsorbata i da energija aktivacije raste s produljenjem vremena adsorpcije. Jednadžba koja opisuje ovaj model dana je jednadžbom **(5)**:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot (1 + \alpha \cdot \beta \cdot t) \quad (5)$$

gdje je q_t adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg g^{-1}), β desorpcijska konstanta (g mg^{-1}), α početna brzina adsorpcije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) i t vrijeme (min).

2.3. BIOUGLJEN

Biougljen je funkcionalni materijal pripremljen kontroliranom toplinskom razgradnjom organskih sirovina iz usjeva, šumskih ostataka, kanalizacijskog mulja, biomase algi itd. Zbog svojih svojstava, biougljen se naširoko koristi kao adsorbens za uklanjanje niza onečišćujućih tvari, kao što su organske onečišćujuće tvari, mikroplastika, teški metali, ali i hranjive tvari iz vode te otpadnih voda. Trenutno je jedna od najčešće korištenih metoda za pripremu biougljena piroliza, a općenito se može zadržati samo polovica ugljika (C) u pirolitičkom biougljenu (Zhou i sur. 2021).

Biougljen je stabilan, porozan, materijal koji je bogat ugljikom, a proizveden je pirolizom biomase u uvjetima ograničene koncentracije kisika. Temperatura pirolize kreće se od 350 do 1500 °C, pri čemu se brza piroliza odvija na temperaturi od 400 do 600 °C. Spora se piroliza odvija na temperaturi od 350 do 800 °C, dok se rasplinjavanje odvija na temperaturi od 700 do 1500 °C. Biougljen sadrži obilje elemenata, kao što su dušik, fosfor, sumpor, kalcij, magnezij i kalij. Tijekom pirolize biougljena, kako se temperatura povećava, a male se molekule rasplinjavaju, postupno se formira struktura pora i povećava se specifična površina biougljena. Istodobno, raspored slojeva postaje uredniji, što dovodi do poboljšane aromatizacije biougljena te stvaranja funkcijskih skupina (kao što su karbonilna, karboksilna i hidroksilna) na matrici baziranoj na ugljiku (Dong i sur. 2024). Prisutne ključne funkcijske skupine na površini biougljena, koje poboljšavaju njegove sorpcijske mogućnosti, uključuju laktanske, amidne, karboksilne, aminske i hidroksilne skupine. Glavni su čimbenici koji utječu na površinske funkcijske skupine biougljena temperatura i vrsta sirovine (Murtaza i sur. 2022).

2.3.1. Postupci pripreme biougljena

Prinos krutog proizvoda u sporoj pirolizi obično iznosi oko 35 %, što upućuje na to da se ova metoda može smatrati glavnom tehnikom za proizvodnju biougljena. Hidrotermalna karbonizacija (HTC) predstavlja još jednu metodu za dobivanje biougljena, pri čemu je dobiveni biougljen učinkovitiji u uklanjanju onečišćujućih tvari iz vodenih medija. Ovaj proces ne proizvodi štetne nusproizvode. Ipak, glavni nedostaci metode uključuju visoke zahtjeve za

tlakom, povezane s visokim temperaturama, kao i troškove procesa. Hidrougljen dobiven HTC-om smatra se stabilnijim (Ambaye i sur., 2020).

2.3.1.1. Piroliza

Proces proizvodnje biougljena sastoji se od tri faze: predpirolize, pirolize i postpirolize. U prvoj fazi, pri temperaturi do 200 °C, dolazi do isparavanja hlapljivih tvari i vlage. To isparavanje uzrokuje pucanje veza i stvaranje hidroperoksida, kao i funkcijskih skupina poput -CO i -COOH. U drugoj fazi, između 200 °C i 500 °C, dolazi do brze razgradnje celuloze i hemiceluloze. U posljednjoj fazi, pri temperaturama iznad 500 °C, razgrađuju se organske tvari s jačim kemijskim vezama, poput lignina. Temperatura pirolize značajno utječe na strukturu i fizikalno-kemijska svojstva biougljena, uključujući funkcijske skupine, strukturu pora, elementarni sastav i površinu. Povećanje temperature pirolize dovodi do većeg udjela karbonizirane frakcije, povećanja površine, pH vrijednosti i sadržaja hlapljivih tvari, dok se smanjuje broj površinskih funkcijskih skupina. Također, pri većim temperaturama, esterske skupine, alifatski alkili i aromatski lignin pridonose povećanju površine. Kod brze pirolize (iznad 600 °C), biougljen postaje termički stabilan i razvija hidrofobnija svojstva. Tijekom procesa pirolize stvaraju se amorfne strukture ugljika uslijed razgradnje celuloze, a povećanjem temperature pojačava se aromatičnost, što poboljšava otpornost biougljena na mikrobnu razgradnju. Biougljen dobiven brzom pirolizom pokazuje bolju učinkovitost u uklanjanju anorganskih i organskih onečišćivala, prvenstveno zbog veće površine i razvoja mikropora. Nasuprot tome, biougljen dobiven sporom pirolizom pri nižim temperaturama zadržava više polimorfnih organskih karakteristika, zahvaljujući prisutnosti celuloze i alifatskih struktura (Murtaza i sur., 2022).500 °C)

2.3.1.2. Hidrotermalna karbonizacija (HTC)

Hidrotermalna karbonizacija (HTC) obično provodi pirolizu biomase na temperaturama između 180 i 300 °C, u vodenom mediju, tijekom 30 minuta do 16 sati, s prinosom biougljena od 36 % do 72 %. HTC proces postaje sve popularniji za proizvodnju biougljena iz lignocelulozne biomase, osobito zbog mogućnosti obrade vlažne biomase. Spora piroliza i hidrotermalna karbonizacija dvije su od najučinkovitijih termokemijskih tehnologija za proizvodnju biougljena,

zahvaljujući širokom rasponu sirovina i visokom udjelu ugljika u konačnom proizvodu. U usporedbi sa sporom pirolizom, HTC troši manje energije i omogućuje korištenje nekonvencionalnih, vlažnih izvora biomase, kao što su kanalizacijski mulj, komunalni otpad te životinjski i ljudski izmet, bez potrebe za prethodnim sušenjem. Osim toga, biougljen proizveden HTC-om sadrži veći broj kisikovih funkcionalnih skupina nego biougljen dobiven sporom pirolizom. Temperatura je jedan od ključnih čimbenika koji utječe na svojstva biougljena u procesu hidrotermalne karbonizacije. Povećanjem temperature raste sadržaj ugljika u biougljenu, ali opada prinos biougljena, sadržaj hlapljivih tvari, kapacitet ionske izmjene, kisikove funkcionalne skupine te specifična površina (Tan i sur., 2015).

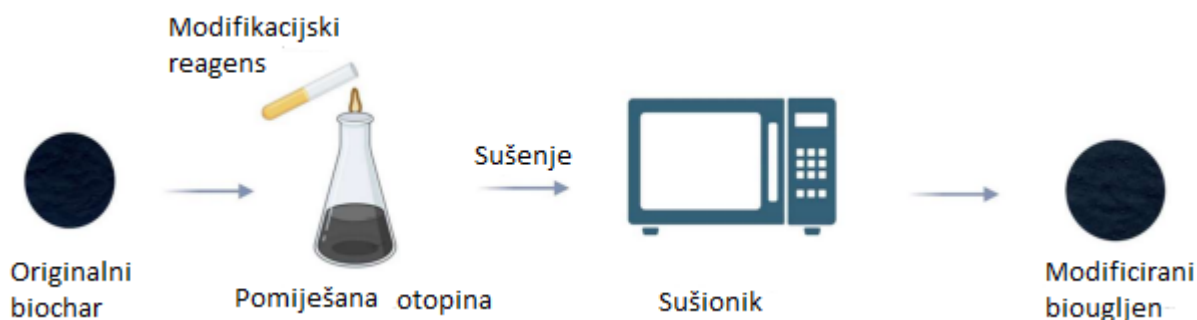
2.3.2. Modifikacija/funkcionalizacija biougljena

Poboljšanje adsorpcijskih karakteristika biougljena osigurava veću učinkovitost pročišćavanja otpadnih voda. Kemijska se modifikacija učestalo koristi zbog toga što se relativno jednostavnim tehnikama mogu modificirati određeni materijali (**slike 2 i 3**). Modifikacija biougljena kiselinom važna je metoda, jer se na taj način biougljenu smanjuje pepeo te se povećava specifična površina i mikroporoznost. Glavne korištene kiseline u modifikaciji biougljena su HCl, H₃PO₄, H₂SO₄ i HNO₃ (Wang i sur. 2023).

Kuglično mljevenje i aktivacija parom najčešće su korištene fizikalne modifikacije za biougljen. Obje metode učinkovito povećavaju površinu i broj unutarnjih pora (uglavnom mikropora) biougljena. Modificirani biougljen posjeduje više funkcijskih skupina koje sadrže kisik, kao što su karboksilne i hidroksilne skupine. Fizikalna se modifikacija također može postići uvođenjem plinova, kao što su CO₂ i NH₃, tijekom pirolize. Navedeni plinovi reagiraju s biougljenom kako bi se postigla željena modifikacija ili se prethodno piroliziran, sirov, biougljen može modificirati izlaganjem UV zrakama. Modifikacija može dati biougljenu veći broj funkcijskih skupina, veću površinu i veći volumen pora, a to je povoljno za adsorpciju fosfata. Nadalje, modifikacija biougljena s pomoću kugličnog mljevenja i aktivacije parom ne uzrokuje sekundarno onečišćenje okoliša.

Kod biološke modifikacije, mikroorganizmi mogu imobilizirati karboksilne, hidroksilne i druge funkcijske skupine na površini biougljena, čime se povećava učinkovitost adsorpcije.

Međutim, biomodifikacija biougljena složen je proces, a na aktivnost mikroorganizama mogu utjecati okolišni čimbenici, poput temperature. Općenito govoreći, postoje tri tehnike za imobilizaciju bakterija na biougljenu: rast na biougljenu, adsorpcija nakon rasta mikroba i predaktivacija prije imobilizacije. Međutim, ove metode mogu izazvati veće troškove, a u usporedbi s kemijskim i fizikalnim modifikacijama, biološke su modifikacije složenije (Wu i sur. 2024).



Slika 2 Postupak modifikacije biougljena nakon procesa pirolize (prema Wu i sur. 2024)



Slika 3 Postupak modifikacije biougljena prije procesa pirolize (prema Wu i sur. 2024)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Cilj ovoga rada bio je ispitati biosorpcijski potencijal biougljena od heljdinih ljuskica aktiviranog s H_2SO_4 i FeCl_3 za uklanjanje fosfata iz modelnih otopina i sintetske otpadne vode.

3.2. MATERIJALI

3.2.1. Priprema biosorbensa

U ovom radu korišten je biougljen od heljdinih ljuskica (dobiven i proizveden u Laboratory of Production Technology and Quality Assessment of Biofuels, Department of Mechanical Engineering and Agrophysics, University of Agriculture in Krakow, Poljska). Biougljen je proizveden procesom torefakcije heljdinih ljuskica pri $220\text{ }^\circ\text{C}$. Dobiveni biougljen modificiran je, na način da je provedena aktivacija 97 %-tnom sumpornom kiselinom u omjeru 1:1 u trajanju od 24 h. Po završetku je biougljen ispran demineraliziranom vodom preko staklenog sinter filtarskog lončića do vrijednosti $\text{pH} = 4$ te sušen u sušioniku pri temperaturi $105\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 24 h. Oksidirani i demineraliziranom vodom isprani biougljen zasićen je željezovim ionima pomoću otopine FeCl_3 ($0,1\text{ mol dm}^{-3}$) prethodno stabilizirane acetatnim puferom $\text{pH} = 3,6$ kroz naredna 24 sata na sobnoj temperaturi uz neprestano miješanje na magnetnoj miješalici. Potom je biougljen profiltriran preko Büchnerovog lijevka te višestruko ispran demineraliziranom vodom, sušen na $105\text{ }^\circ\text{C}$ u sušioniku i čuvan u odgovarajućoj posudi u eksikatoru.

3.2.2. Kemikalije

Prilikom izrade diplomskog rada korištene su sljedeće kemikalije:

- Sumporna kiselina (H_2SO_4 , p.a., LabExpert, Kefo d.o.o., Slovenija)
- Natrijev hidroksid (NaOH , p.a., Kemika d.d., Hrvatska)
- Klorovodična kiselina (HCl , p.a., Kemika d.d., Hrvatska)
- Pepton, bakteriološki (Liofilchem, Italija)
- Mesni ekstrakt (Merck, Njemačka)
- Urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, p.a., Kemika d.d., Hrvatska)
- Kalijev dihidrogen fosfat (KH_2PO_4 , p.a., Kemika, Hrvatska)
- Natrijev klorid (NaCl , p.a., Kemika d.d., Hrvatska)
- Kalcijev klorid dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, p.a., Merck, Njemačka)
- Magnezijev sulfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, p.a., Kemika, Hrvatska)
- Limunska kiselina 1-hidrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, p.a., Gram-Mol d.o.o., Hrvatska)
- Etanol 96 %-tni ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, p.a., Gram-Mol d.o.o., Hrvatska)
- L – askorbinska kiselina (Fisher Scientific, Ujedinjeno Kraljevstvo)
- CH_3COOH (J.T. Baker, Gliwice, Poljska)
- Na-acetat (Kemika, Zagreb)
- $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (VWR, Leuven, Belgija)

3.2.3. Instrumenti

Prilikom izrade diplomskog rada korišteni su sljedeći instrumenti:

- analitička vaga (Nimbus NBL 84i, Belgija)
- termostatska tresilica (Julabo SW22, Njemačka)
- laboratorijski pH metar (Seven Easy, Mettler Toledo, Švicarska)
- magnetska termostatska miješalica (SLR, Schott, Njemačka)
- spektrofotometar (Hach Lange DR3900, Sjedinjene Američke Države)
- plinski adsorpcijski porozimetar (Surfer, Thermo Scientific, Sjedinjene Američke Države)
- FTIR spektrometar (Alpha, Bruker, Sjedinjene Američke Države).

- magnetska miješalica (Schott, Duran)
- sušionik (Instrumentaria, Zagreb, Hrvatska)

3.3. METODE

3.3.1. Karakterizacija biosorbensa

Određivanje točke nultog naboja (pH_{PZC}). Za pripremu 500 cm³ otopine NaCl (0,01 mol dm⁻³) izvagano je 0,2922 g NaCl. U Erlenmayerove tikvice volumena 100 cm³ dodao je 40 cm³ 0,01 M NaCl te su podešene pH vrijednosti otopina na 2, 4, 6, 8, 10 i 12 pomoću 0,05 M NaOH i 0,05 M HCl. Potom je u tikvice dodano 0,2 g biosorbensa te su tikvice smještene u termostatsku tresilicu na 24 h ($\Theta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{miješanja}} = 150\text{ o min}^{-1}$). Zatim su uzorci profiltrirani te su pomoću pH metra izmjerene finalne pH vrijednosti. Razlika između početne i konačne pH vrijednosti predstavljena je kao funkcija početnog pH. Točka nultog naboja određena je grafički.

Određivanje funkcijskih skupina FTIR analizom . Provedena je FTIR analiza kako bi se pobliže odredile funkcijske skupine na površini biosorbensa. Rezultati su prikazani u obliku FTIR spektra tj. % apsorpcije je prikazan kao funkcija valne duljine.

Određivanje specifične površine pomoću BET analize. Pomoću plinskog adsorpcijskog porozimetra određene su specifične površine biosorbensa prije i poslije desorpcije. Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoda obično se primjenjuje za izračunavanje specifične površine na temelju mjerenja izoterme adsorpcije dušika pri temperaturi vrelišta (77 K). Nakon vaganja i otplinjavanja ($\Theta = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 2\text{ h}$), pomoću BET jednadžbe izračunate su specifične površine zasićenog i nezasićenog biosorbensa.

3.3.2. Priprema modelnih otopina fosfata

Otopljeno je 0,2197 g KH₂PO₄ u 1 dm⁻³ demineralizirane vode kako bi se dobila standardna otopina fosfatnog iona od 50 mg dm⁻³. Takva je otopina razrijeđena s pomoću demineralizirane vode kako bi se dobile željene koncentracije za daljnji rad (1 – 300 mg dm⁻³).

3.3.3. Priprema sintetske otpadne vode

Sintetska je otpadna voda pripremljena tako da su u demineraliziranoj vodi otopljene sljedeće kemikalije: pepton (160 mg dm^{-3}), mesni ekstrakt (110 mg dm^{-3}), urea (30 mg dm^{-3}), NaCl (7 mg dm^{-3}), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4 mg dm^{-3}), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2 mg dm^{-3}). U ovako pripremljenu otopinu dodana je odgovarajuća količina KH_2PO_4 kako bi se pripremilo 50 cm^3 sintetske otpadne vode s konačnom koncentracijom fosfata od 1 do 300 mg dm^{-3} .

3.3.4. Šaržni biosorpcijski eksperimenti

U Erlenmayerove tikvice od 100 cm^3 dodana je izvagana količina biosorbensa, kao i 25 cm^3 otopine fosfata željene koncentracije. Tikvice su potom stavljene su u termostatsku tresilicu kako bi se povećala kontaktna površina između biosorbensa i fosfata, uz brzinu od 150 okretaja u minuti kroz određeno vrijeme (ovisno o ispitivanju), te pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Nakon biosorpcije, uzorci su profiltrirani preko grubog filter papira te je spektrofotometrijski ($\lambda = 720 \text{ nm}$) određena rezidualna koncentracija fosfata.

Kontinuirano praćenje koncentracije fosfata (i fosfornih spojeva općenito) u uzorcima vode temelji se na formiranju fosfomolibden plavog spoja te zatim spektrofotometrijskom detekcijom (Doku i sur. 2020). To je jednostavna spektrofotometrijska metoda za određivanje malih koncentracija ortofosfata (PO_4^{3-}) u vodenim sustavima. Kako je već navedeno, metoda se temelji na formiranju fosfomolibdata iz kondenzacije molibdata i ortofosfata u vodenom kiselom mediju, nakon čega slijedi redukcija s natrijevim tiosulfatom kako bi nastao plavi fosfomolibden. Sustav prati Beerov zakon na 880 nm (λ_{max}) u rasponu koncentracija fosfata od $0,005 - 0,06 \text{ mg P cm}^{-3}$

Količina fosfata adsorbiranog po jedinici mase biosorbensa izračunata je prema jednadžbi (6):

$$q_e = \frac{(\gamma_0 - \gamma_t) \cdot V}{m} [\text{mg g}^{-1}] \quad (6)$$

gdje je:

q_e – količina fosfata adsorbiranog po jedinici mase (mg g^{-1})

γ_0 – početna masena koncentracija fosfata (mg dm^{-3})

γ_t – masena koncentracija fosfata nakon biosorpcije (mg dm^{-3})

V – volumen otopine (dm^3)

m – masa biosorbensa (g).

Postotak uklanjanja fosfata primjenom biougljena izračunat je korištenjem jednadžbe (7):

$$R = \frac{(\gamma_0 - \gamma_t)}{\gamma_t} \cdot 100 [\%] \quad (7)$$

gdje je:

R – postotak uklanjanja fosfata biosorpcijom (%)

γ_0 – početna masena koncentracija fosfata (mg dm^{-3})

γ_t – masena koncentracija fosfata nakon biosorpcije (mg dm^{-3}).

Utjecaj masene koncentracije biosorbensa na biosorpciju fosfata. Ispitane su masene koncentracije biosorbensa 1, 2, 4, 6, 8 i 10 g dm^{-3} . Ostali eksperimentalni uvjeti bili su: $V_{\text{otopine}} = 25 \text{ cm}^3$, $\gamma_{\text{fosfat}} = 20 \text{ mg dm}^{-3}$, $t = 180 \text{ min}$, $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ o min}^{-1}$, pH = nativni.

Utjecaj vremena biosorpcije – vrijeme kontakta između biosorbensa i fosfata. Uzeta su sljedeća vremena za ispitivanje utjecaja vremena na učinkovitost uklanjanja fosfata: 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min, 210 min, 240 min, 270 min, 300 min i 360 min. Ostali eksperimentalni uvjeti bili su: $V_{\text{otopine}} = 25 \text{ cm}^3$, $\gamma_{\text{fosfat}} = 20 \text{ mg dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 8 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 180 \text{ min}$, $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ o min}^{-1}$, pH = nativni.

Utjecaj pH vrijednosti otopine. Za ispitivanje utjecaja pH vrijednosti na učinkovitost uklanjanja fosfata, eksperimenti su provedeni u modelnim otopinama fosfata pH vrijednosti 2, 4, 6, 8, 10 i 12. Za podešavanje pH korištene su sljedeće otopine: 0,1 M i 0,01 M NaOH te 0,1 M i 0,05 M HCl. Ostali eksperimentalni uvjeti bili su: $V_{\text{otopine}} = 25 \text{ cm}^3$, $\gamma_{\text{fosfat}} = 20 \text{ mg dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 8 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 180 \text{ min}$, $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ o min}^{-1}$.

Utjecaj početne koncentracije fosfata. Ispitane su sljedeće koncentracije fosfata: 1 mg dm^{-3} , 5 mg dm^{-3} , 10 mg dm^{-3} , 20 mg dm^{-3} , 30 mg dm^{-3} , 40 mg dm^{-3} , 50 mg dm^{-3} , 100 mg dm^{-3} , 200 mg dm^{-3} i 300 mg dm^{-3} . Ostali eksperimentalni uvjeti bili su: $V_{\text{otopine}} = 25 \text{ cm}^3$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 8 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 180 \text{ min}$, $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{miješanja}} = 150 \text{ o min}^{-1}$, pH = nativni.

Utjecaj vremena biosorpcije u sintetski otpadnoj vodi. Eksperiment je proveden s ciljem usporedbe učinkovitosti uklanjanja fosfata biosorpcijom iz modelne otopine i sintetske otpadne vode. Biosorpcije su provedene u vremenskim intervalima: 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 i 360 min. Ostali uvjeti eksperimenta su bili: $V_{otopine} = 25 \text{ cm}^3$, $\gamma_{fosfati} = 20 \text{ mg dm}^{-3}$, $\gamma_{biosorbens} = 8 \text{ g dm}^{-3}$, $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{miješanja} = 150 \text{ o min}^{-1}$, pH = nativni.

Utjecaj početne koncentracije fosfata u sintetski otpadnoj vodi. Za provođenje ispitivanja je pripremljena sintetska otpadna voda s koncentracijom fosfata od 1 – 300 mg dm^{-3} . Ostali su uvjeti eksperimenta bili kako slijedi: $V_{otopine} = 25 \text{ cm}^3$, $\gamma_{fosfati} = 20 \text{ mg dm}^{-3}$, $\gamma_{biosorbens} = 8 \text{ g dm}^{-3}$, $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{miješanja} = 150 \text{ o min}^{-1}$, pH = nativni.

3.3.5. Desorpcija

Odvagano je po 0,1 g zasićenog biosorbensa, koji je prethodno korišten za proces biosorpcije. Za desorpciju su korištene sljedeće otopine (25 cm^3): demineralizirana voda, otopina limunske kiseline (2 %), klorovodična kiselina (0,1 M), natrijev hidroksid (0,1 M) i otopina etanola (50 %). Ostali uvjeti bili su: $t = 3 \text{ h}$, $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{miješanja} = 150 \text{ o min}^{-1}$, pH = nativni. Za NaOH nije mjerena apsorbancija jer je obojao uzorke.

Količina desorbiranog fosfata po masi zasićenog biosorbensa računata je prema jednažbama (8) i (9):

$$q_d = \frac{\gamma_{fosfati} \cdot V}{m} [\text{mg g}^{-1}] \quad (8)$$

$$d_E = \frac{q_d}{q_e} \cdot 100 [\%] \quad (9)$$

gdje je:

q_d – količina fosfata desorbiranog po masi zasićenog biosorbensa (mg g^{-1})

$\gamma_{fosfati}$ – masena koncentracija fosfata u otopini nakon desorpcije (mg dm^{-3})

V – volumen otopine (dm^3)

m – masa zasićenog biosorbensa (g)

d_E – postotak desorpcije (%)

q_e – količina fosfata adsorbirana po masi biosorbensa (mg g^{-1}).

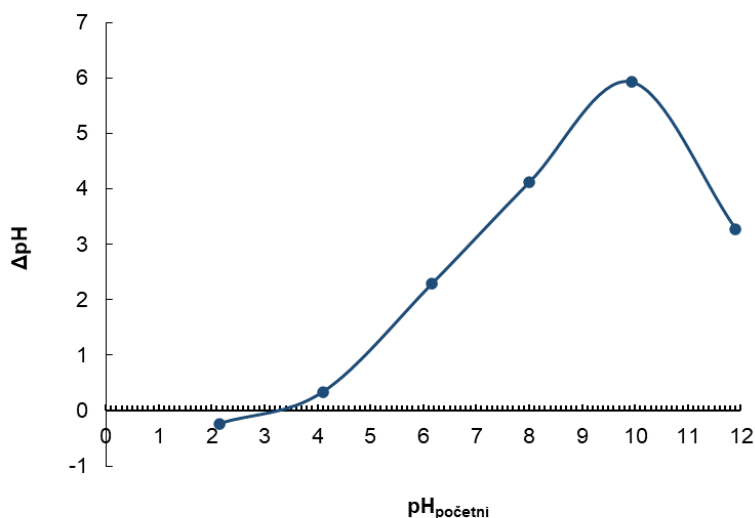
3.3.6. Obrada rezultata

Za obradu dobivenih rezultata korišten je programski paket Microsoft Excel 2016 (Redmond, Washington, Sjedinjene Američke Države).

4. REZULTATI I RASPRAVA

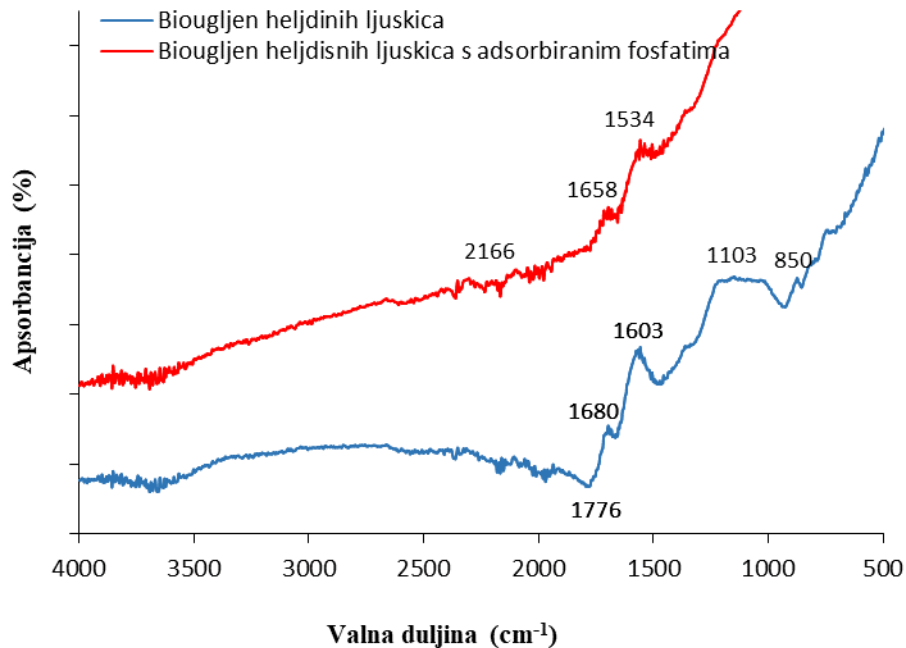
4.1. KARAKTERIZACIJA BIOSORBENSA

Točka nultog naboja biosorbensa (pH_{pzc}) odnosi se na pH vrijednost pri kojoj je površinski naboj biosorbensa neutralan, odnosno jednak nuli. Kada je pH veći od pH_{pzc} , površina biosorbensa poprima negativan naboj, dok će pri pH manjem od pH_{pzc} površina biosorbensa biti pozitivno nabijena (Almanassra i sur. 2021). Iz grafa prikazanog na **Slici 4**, vidljivo je da je pH_{pzc} funkcionaliziranog biougljena od heljdinih ljuskica oko 3,5. Kada je pH veći od pH_{pzc} biougljena, javlja se elektrostatsko odbijanje između fosfatnih iona i negativno nabijene površine biougljena. Kada je pH manji od pH točke nultog naboja, negativno nabijeni fosfatni ioni privučeni su na pozitivno nabijenu površinu biougljena, odnosno pozitivno nabijena površina biougljena pogoduje adsorpciji anionskih vrsta fosfata putem elektrostatskog privlačenja. Kada je pH otopine između 3 i 6, dominantna vrsta fosfata u otopini je $H_2PO_4^-$. Povećanjem pH, mijenja se dominantna vrsta i smanjuje se učinkovitost biosorpcije fosfata (Luo i sur. 2023).



Slika 4 Točka nultog naboja (pH_{pzc}) funkcionaliziranog biougljena od heljdinih ljuskica

S ciljem daljnje karakterizacije biosorbensa, provedena je FTIR analiza kako bi se pobliže odredile funkcijske skupine na površini adsorbensa. FTIR analiza provedena je na uzorku nezasićenog biosorbensa i na uzorku biosorbensa s adsorbiranim fosfatima. Rezultati FTIR analize prikazani su na **Slici 5**.



Slika 5 FTIR spektar za biougljen od heljdinih ljuskica i biougljen od heljdinih ljuskica zasićen fosfatima

Slabi pik smješten između 3300 i 2700 cm^{-1} vjerojatno se odnosi na vibrirajuću vrpcu $-\text{COO}$ skupine. Apsorbirajući pikovi na 1680 cm^{-1} i 1534 cm^{-1} predstavljaju rastezanje $\text{C}=\text{C}$ veze aromatskog prstena. Pik 1103 pripisuje se $\text{C}-\text{O}$ vibrirajućim vrpcama, dok se vrpca na 850 cm^{-1} povezuje s $-\text{CH}_3$ asimetričnim vibrirajućim vrpcama i $\text{C}-\text{X}$ (halogen) rastezljivim vrpcama. Pikovi koji označavaju vrijednosti u rasponu od 500 – 1500 cm^{-1} pripadaju tzv. regiji „*fingerprint*“ i mogu označavati rastezanje CH skupine, uvijanje OH skupine alkohola, rastezanje $\text{S}=\text{O}$ skupina te uvijanje $\text{C}=\text{C}$ skupina alkena (Al-Odayni i sur. (2023); Aworanti i Agarry (2019); Almanassra i sur. (2021)). Promatrajući graf, vidljivo je da se kod krivulje koja prikazuje zasićeni biosorbens smanjio intenzitet pikova. To se vjerijatno događa zbog stvaranja veza između molekula fosfata i funkcijskih skupina na površini biougljena.

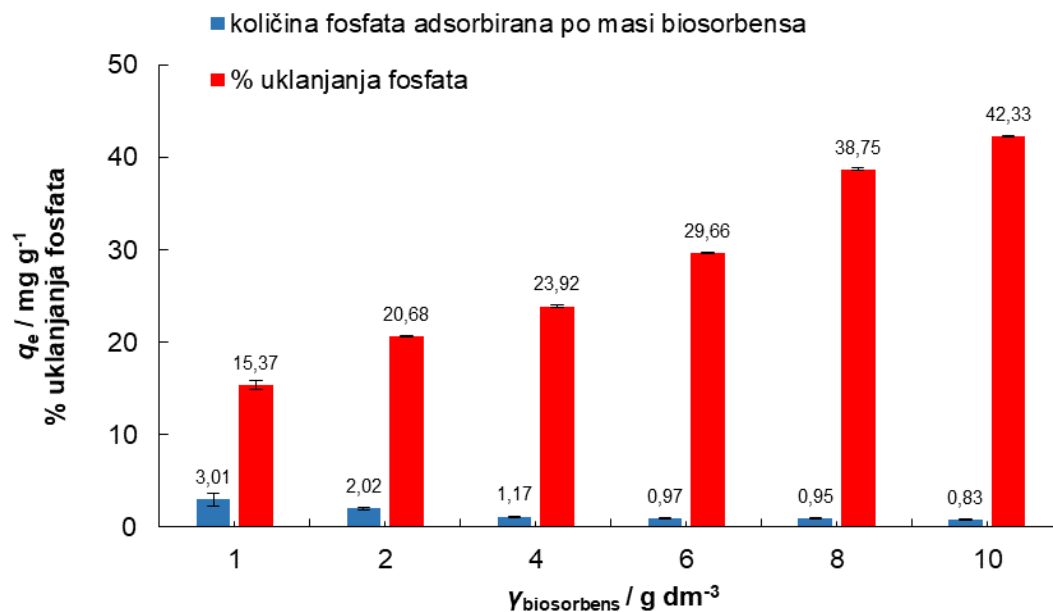
Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiza obično se primjenjuje za određivanje specifične površine na temelju mjerenja izoterme adsorpcije dušika pri 77 K. Obično se koriste podaci u rasponu relativnog tlaka od 0,05 do 0,3. BET model pretpostavlja višeslojnu adsorpciju plina na površini

adsorbensa (Jaroniec i sur. 1998). Nakon provedene analize, s pomoću BET jednadžbe izračunata je specifična površina biosorbensa (S_{BET}). Analize su provedene na zasićenom i nezasićenom biosorbensu. S_{BET} za nezasićeni biosorbens iznosi $32,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a za zasićeni biosorbens iznosi $30,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Specifična površina zasićenog biosorbensa manja jer je dio površine zasićen fosfatima. Shaikhiev i suradnici (2020), također su koristili biougljen od ljuskica heljde za uklanjanje zagađivala iz okoliša, te su izvijestili da specifična površina biosorbensa iznosi $21,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, što je u skladu s rezultatima ovog istraživanja. Trazzi i sur. (2016) objašnjavaju da povećanje temperature pirolize vodi do povećanja površine biougljena, a to olakšava adsorpciju. Navode da je biougljen od pšenične slame (piroliziran na $500 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$) bio dobro karboniziran i njegova je specifična površina relativno velika ($> 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), dok biougljeni, koji su slabije karbonizirani, imaju manju specifičnu površinu.

4.2. ŠARŽNI BIOSORPCIJSKI EKSPERIMENTI U MODELNIM OTOPINAMA

4.2.1. Utjecaj masene koncentracije biosorbensa na uklanjanje fosfata biosorpcijom

Koncentracija biosorbensa je važan čimbenik koji utječe na proces biosorpcije, jer određuje površinu biosorbensa dostupnu za vezanje adsorbata. Na **slici 6** prikazan je utjecaj koncentracije funkcionaliziranog biougljena od heljdinih ljuskica na učinkovitost biosorpcije fosfata iz modelnih otopina.



Slika 2 Utjecaj koncentracije biosorbensa na količinu fosfata adsorbiranog po masi biosorbensa i postotak uklanjanja fosfata ($V = 25 \text{ cm}^3$; $\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 - 10 \text{ g dm}^{-3}$; $\gamma_{\text{P-PO}_4^{2-}} = 20 \text{ mg dm}^{-3}$; $t = 180 \text{ min}$; $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\nu = 150 \text{ o min}^{-1}$)

Iz **slike 6** vidljivo je da se povećanjem masene koncentracije biosorbensa povećava postotak uklanjanja fosfata. Povećanjem masene koncentracije, povećava se broj aktivnih mjesta na

biosorbensu na koja se može vezati fosfat, što pozitivno utječe na povećanje postotka uklanjanja. Usman i sur. (2022) također navode kako će veća primijenjena koncentracija adsorbensa rezultirati većim postotkom uklanjanja fosfata iz vodenih otopina. U isto vrijeme, količina fosfata adsorbiranog po masi biosorbensa se smanjuje povećanjem koncentracije biosorbensa. Ovo je vjerojatno posljedica toga da se povećanjem koncentracije biosorbensa, odnosno mase biosorbensa dodane, smanjuje omjer adsorbata prema biosorbensu. To znači da je manje molekula adsorbata dostupno za vezivanje na veći broj dostupnih mjesta na biosorbensu. Kako nema dovoljno molekula adsorbata da se vežu za sva raspoloživa adsorpcijska mjesta, količina adsorbata koja se veže po jedinici mase biosorbensa se smanjuje. Potrebno je optimirati idealnu dozu (masenu koncentraciju) biougljena kako bi ekonomičnost i učinkovitost bile zadovoljene.

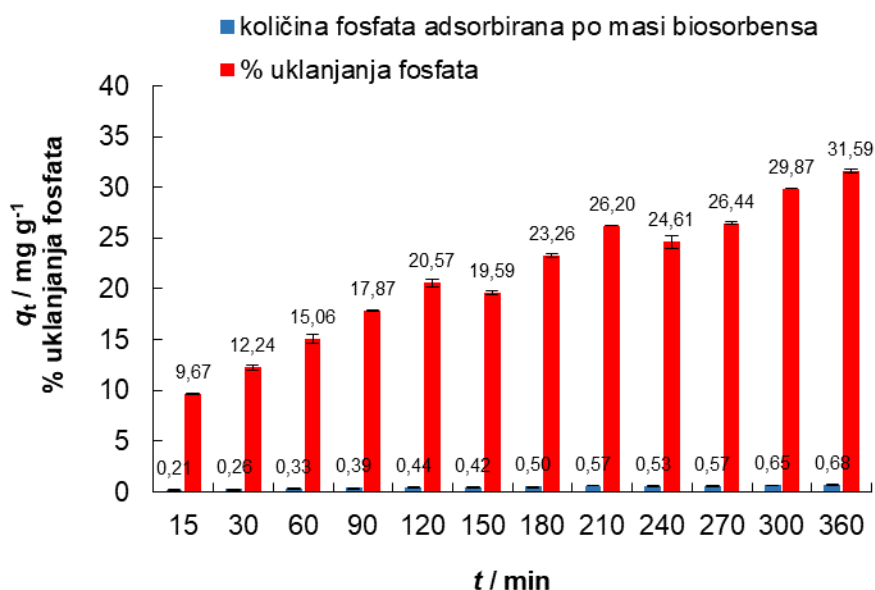
Najveći postotak uklanjanja fosfata ostvaren je pri koncentraciji biosorbensa od 10 g dm^{-3} i iznosio je 43 %, dok je količina fosfata adsorbiranog po masi biosorbensa bila najmanja i iznosila je $0,83 \text{ mg g}^{-1}$. Najmanji postotak uklanjanja postignut je pri koncentraciji biosorbensa od 1 g dm^{-3} (15,3 %), pri čemu je najveća količina fosfata bila adsorbirana po masi biosorbensa ($3,0 \text{ mg g}^{-1}$).

Zhuo i sur. (2022) istraživali su uklanjanje fosfata biosorpcijom na biougljen od kukuruzovine te navode kako se učinkovitost uklanjanja fosfata povećavala s povećanjem koncentracije biosorbensa od $0,5 \text{ g dm}^{-3}$ do $1,0 \text{ g dm}^{-3}$. Kada je masena koncentracija biosorbensa bila značajno veća od $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ to nije imalo utjecaja na učinkovitost uklanjanja fosfata, koja se više nije povećavala. S obzirom na ekonomičnost i učinkovitost, optimalna masena koncentracija biosorbensa u tom istraživanju bila je $1,0 \text{ g dm}^{-3}$.

4.2.2. Utjecaj vremena biosorpcije na uklanjanje fosfata biosorpcijom

Vrijeme kontakta između biosorbensa (adsorbensa) i adsorbata važan je čimbenik koji utječe na biosorpciju. Određivanje vremena kontakta uglavnom uključuje određivanje minimalnog vremena potrebnog za postizanje ravnotežnog stanja. Vrijeme do postizanja ravnoteže uglavnom ovisi o vrsti biosorbensa/adsorbensa, početnoj koncentraciji adsorbata (u ovom slučaju fosfata), temperaturi pri kojoj se proces biosorpcije događa te načinu i intenzitetu miješanja (Usman i sur. 2022). Rezultati istraživanja utjecaja vremena kontakta između

biosorbensa i adsorbata, odnosno utjecaja vremena biosorpcije na uklanjanje fosfata iz modelnih otopina prikazan je na **Slici 7**.



Slika 3 Utjecaj vremena adsorpcije na količinu fosfata adsorbiranog po jedinici mase biosorbensa i postotak uklanjanja fosfata ($V = 25 \text{ cm}^3$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 8 \text{ g dm}^{-3}$; $\gamma_{\text{P-PO}_4^{2-}} = 20 \text{ mg dm}^{-3}$; $t = 15\text{-}360 \text{ min}$; $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $v = 150 \text{ o min}^{-1}$)

Iz grafa je vidljivo da se povećanjem vremena kontakta povećavaju postotak uklanjanja fosfata i količina fosfata adsorbirana po masi biosorbensa. Postotak uklanjanja, nakon 15 minuta, iznosi 9,7 %, a količina fosfata adsorbiranog po masi biosorbensa $0,2 \text{ mg g}^{-1}$. Također, postotak uklanjanja, nakon 360 minuta, iznosi 31,6 %, a količina fosfata adsorbiranog po masi biosorbensa $0,7 \text{ mg g}^{-1}$, što su i najveće postignute vrijednosti

Trinh i sur. (2020) proveli su istraživanje s biougljenom dobivenim od otpada iz proizvodnje čaja i modificiranim nanočesticama srebra. Kada se vrijeme kontakta povećalo s 30 na 120 minuta, količina fosfata adsorbiranog po masi biosorbensa povećala se od $0,96 \text{ mg g}^{-1}$ do $11,50 \text{ mg g}^{-1}$, uz istovremeno povećanje postotka uklanjanja fosfata od 3,8 % do 46,0 %. Autori navode kako se nakon 120 min brze adsorpcije, proces usporio do postizanja ravnoteže nakon

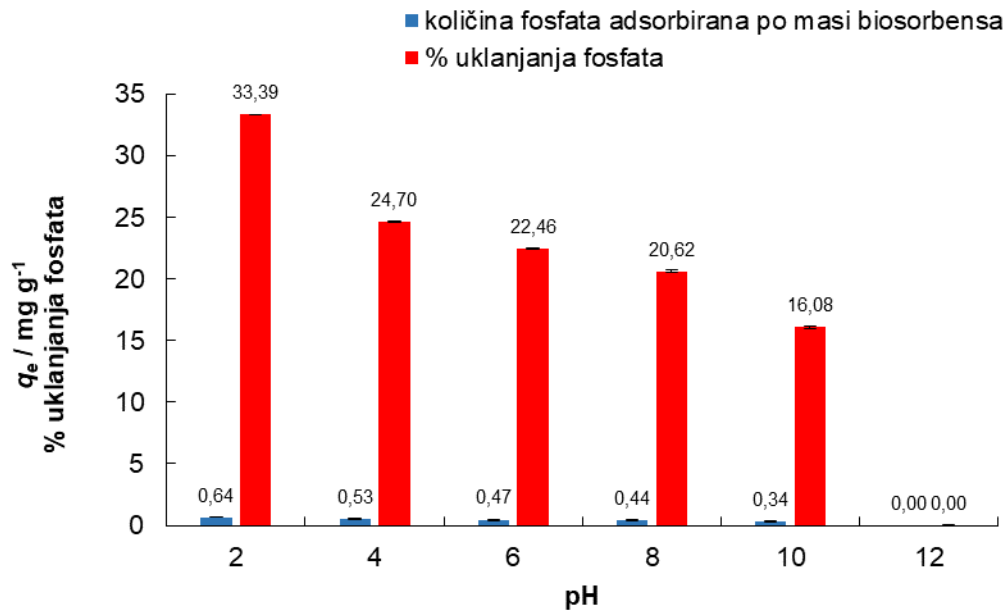
150 min te je pri tom vremenu najveća količina fosfata adsorbirana po masi biosorbensa i najveći postotak uklanjanja fosfata. Za razliku od navedenog istraživanja, u ovom istraživanju nije bio vidljiv takav jasan trend vezan za brzinu procesa biosorpcije.

4.2.3. Utjecaj pH vrijednosti otopine na uklanjanje fosfata biosorpcijom

pH otopine ima značajan utjecaj na fosfatne vrste koje će biti prisutne u otopini i na površinske karakteristike biosorbensa/adsorbensa, odnosno na funkcijske skupine prisutne na površini biosorbensa. Tako su primjerice karboksilna i hidroksilna skupina protonirane i pozitivno nabijene pri niskom pH, dok se deprotonacija površinskih skupina događa povećanjem pH vrijednosti otopine (Luo i sur. 2023). Tako utječe i na dominantan mehanizam adsorpcije.

Rezultati dobiveni istraživanjem utjecaja pH vrijednosti otopine na uklanjanje fosfata biosorpcijom na funkcionalizirani biougljen od heljdinih ljuskica prikazani su na **Slici 8**. Iz slike je vidljivo kako je najveći postotak uklanjanja fosfata (33,39 %) postignut pri pH vrijednosti 2, što je za očekivati, jer je ta vrijednost pH manja od pH_{pzc} . Kako je već navedeno, pri takvim uvjetima negativno nabijeni fosfatni ioni privučeni su na pozitivno nabijenu površinu biougljena, što rezultira najvećim postotkom uklanjanja fosfata. Povećanjem pH vrijednosti, smanjuju se postotak uklanjanja fosfata i količina fosfata adsorbiranog po masi biosorbensa. Pri pH vrijednosti otopine 12, postotak uklanjanja iznosi 0, vjerojatno zbog elektrostatskog odbijanja između fosfatnih iona i površine biougljena.

Trazzi i sur. (2016) navode da, kako pH raste, tako se $H_2PO_4^-$ ioni počinju stvarati pri pH 4, a pri pH 7 koncentracija $H_2PO_4^-$ i HPO_4^{2-} iona otprilike je jednaka. Povećanjem pH, OH^- skupine snažno se natječu s fosfatima za aktivna mjesta, što utječe na količinu fosfata adsorbiranog po masi biosorbensa. To znači da adsorpciji pogoduju niske pH vrijednosti i da je postotak uklanjanja veći pri niskom pH.



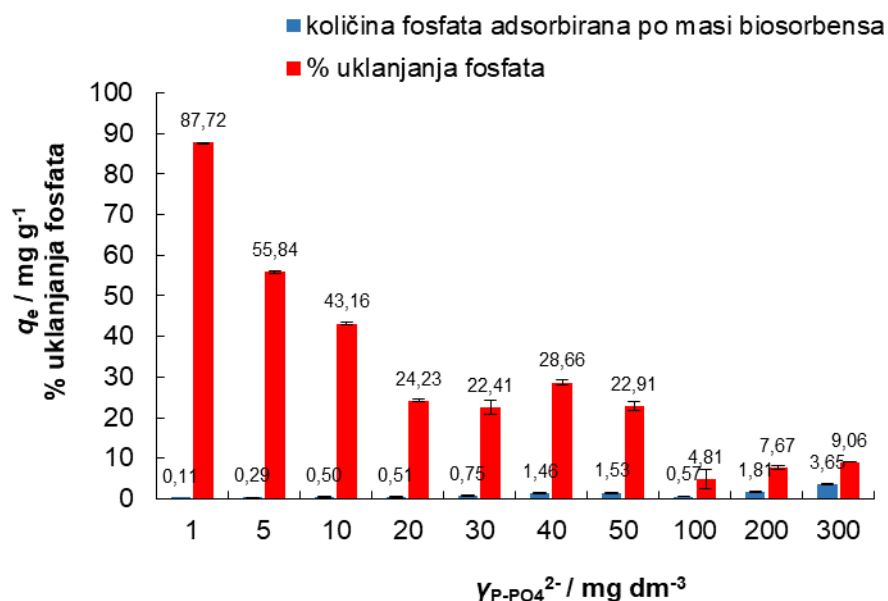
Slika 8 Utjecaj pH otopine na količinu fosfata adsorbiranog po masi biosorbensa i postotak uklanjanja fosfata ($V = 50 \text{ cm}^3$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 8 \text{ g dm}^{-3}$; $\gamma_{\text{P-PO}_4^{2-}} = 20 \text{ mg dm}^{-3}$; $t = 180 \text{ min}$; $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $v = 150 \text{ o min}^{-1}$)

4.2.4. Utjecaj početne koncentracije fosfata na uklanjanje fosfata biosorpcijom

Rezultati istraživanja utjecaja početne koncentracije fosfata na njihovo uklanjanje biosorpcijom na funkcionalizirani biougljen od heljdinih ljuskica prikazani su na **Slici 9**. Iz grafičkog je prikaza vidljivo kako se povećanjem početne koncentracije fosfata postotak uklanjanja smanjuje, a količina fosfata adsorbiranog po masi biosorbensa povećava. Najveći postotak uklanjanja postignut je pri početnoj koncentraciji fosfata od 1 mg dm^{-3} (87,7 %), a najveća količina fosfata adsorbiranog po masi biosorbensa postignuta je pri početnoj koncentraciji fosfata od 300 mg dm^{-3} (9,4 mg g^{-1}).

Početna koncentracija adsorbata u otopini daje važnu pokretačku snagu u prevladavanju otpora prijenosu mase između vodene i krute faze (Li i sur. 2019). Najveći postotak uklanjanja ostvaren je pri najmanjoj početnoj koncentraciji, jer je dostupan najveći broj nezasićenih

adsorpcijskih mjesta na koje se fosfat može vezati. Povećanjem koncentracije, dolazi do zasićenja sve većeg broja adsorpcijskih mjesta fosfatnim ionima te se postotak uklanjanja smanjuje. S druge strane, količina fosfata adsorbiranog po masi biosorbensa se povećava zbog povećanja broja fosfatnih iona koji su dostupni za interakcije.



Slika 4 Utjecaj početne koncentracije fosfata na količinu adsorbiranog fosfata po jedinici mase biosorbensa i postotak uklanjanja fosfata ($V = 25 \text{ cm}^3$; $\gamma_{\text{biosorbens}} = 8 \text{ g dm}^{-3}$; $\gamma_{P-PO_4^{2-}} = 1\text{-}300 \text{ mg dm}^{-3}$; $t = 180 \text{ min}$; $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\nu = 150 \text{ o min}^{-1}$)

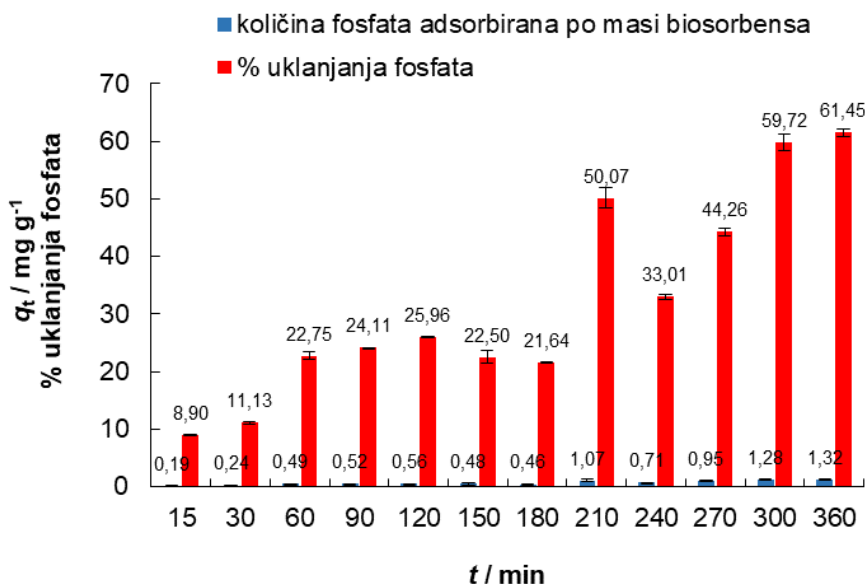
Slične rezultate navode i Trinh i sur. (2020) koji navode kako se povećanjem početne koncentracije fosfata od 10 do 50 mg dm^{-3} značajno povećala količina fosfata adsorbiranog po masi biosorbensa. Biougljenom dobivenim od otpada iz proizvodnje čaja i modificiranim nanočesticama srebra su proveli istraživanje o učinku početne koncentracije fosfata na adsorpciju. Rezultati su pokazali da se povećanjem početne koncentracije fosfata od 10 mg dm^{-3} do 40 mg dm^{-3} , povećala količina fosfata adsorbirana po masi biosorbensa, pri čemu je najveća vrijednost iznosila 10,23 mg g^{-1} . Istovremeno, postotak uklanjanja fosfata se smanjio od 78,50 % do 54,62 %. Autori ovo objašnjavaju činjenicom kako su pri manjim koncentracijama gotovo svi

fosfatni ioni stupili u interakciju s dostupnim adsorpcijskim mjestima. Pri većoj početnoj koncentraciji fosfata, adsorpcijska mjesta postala su zasićena i količina fosfata adsorbiranog po masi biosorbensa nije dodatno porasla. Nadalje, kako su masa adsorbensa i volumen otopine ostali nepromijenjeni, omjer aktivnih mjesta i koncentracije fosfatnih iona postao je manji pri većoj početnoj koncentraciji. To je dovelo do smanjenja postotka uklonjenog fosfata.

4.2. ŠARŽNI BIOSORPCIJSKI EKSPERIMENTI U SINTETSKOJ OTPADNOJ VODI

4.3.1. Utjecaj vremena biosorpcije na uklanjanje fosfata biosorpcijom u sintetski otpadnoj vodi

Osim u modelnim otopinama, ispitivanja su provedena i u sintetski otpadnoj vodi. Takva otopina predstavlja simulaciju realne otpadne vode te se s pomoću takve otopine mogu dobiti rezultati sličniji onima u realnim efluentima. Rezultati navedenih ispitivanja prikazani su na **Slici 10**. Iz **slike 10** vidljivo je kako je najveći postotak uklanjanja fosfata na funkcionalizirani biougljen od heljdinih ljuskica postignut nakon 360 minuta, pri čemu je postotak uklanjanja iznosio 61,4 %, a količina fosfata adsorbiranog po masi biosorbensa 1,3 mg g⁻¹. Iz grafa nije vidljiv jasan trend porasta postotka uklanjanja i količine fosfata adsorbirane po masi biosorbensa, već se izmjenju povećanje i smanjenje navedenih parametara, vjerojatno zbog značajnijeg procesa desorpcije fosfata. Ono što je također važno istaknuti da su postignuti postoci uklanjanja fosfata iz sintetske otpadne vode veći nego u modelnoj otopini fosfata te se čini kako prisustvo različitih otopljenih tvari (iona) utječe na proces biosorpcije. Moguće je da one s fosfatnim ionima stvaraju komplekse, pri tome povećavajući ionsku jakost i vezanje fosfatnih iona na biosorbens.

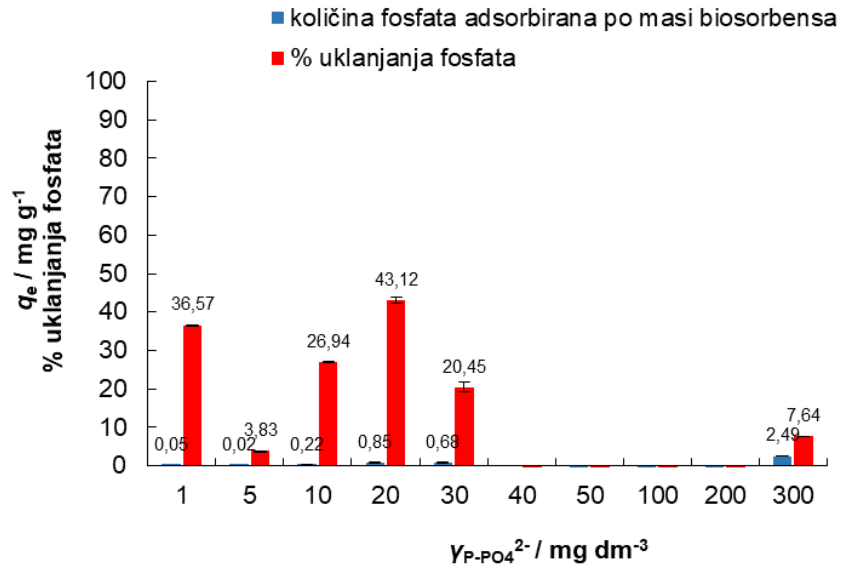


Slika 10 Utjecaj vremena adsorpcije na količinu adsorbiranog fosfata po jedinici mase biosorbensa i postotak uklanjanja fosfata iz sintetske otpadne vode ($V = 25 \text{ cm}^3$, $\gamma_{\text{biosorbens}} = 8 \text{ g dm}^{-3}$; $\gamma_{\text{P-PO}_4^{2-}} = 20 \text{ mg dm}^{-3}$; $t = 15\text{-}360 \text{ min}$; $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $v = 150 \text{ o min}^{-1}$)

4.3.2. Utjecaj početne koncentracije fosfata na uklanjanje biosorpcijom u sintetskoj otpadnoj vodi

Provedeno je ispitivanje utjecaja početne koncentracije fosfata na njihovo uklanjanje biosorpcijom na funkcionalizirani biougljen od heljdinih ljuskica u sintetskoj otpadnoj vodi, pri čemu su ispitane koncentracije fosfata bile u rasponu od 1 do 300 mg dm^{-3} . Rezultati ispitivanja prikazani su na **slici 11**. Iz slike je vidljivo kako je najveći postotak uklanjanja postignut pri početnoj koncentraciji fosfata od 20 mg dm^{-3} (43,1 %), a najveća količina fosfata adsorbiranog po masi biosorbensa postignuta je pri početnoj koncentraciji od 300 mg dm^{-3} (2,49 mg g^{-1}). Ipak, ne vidi se jasan trend, odnosno ne može se nedvojbeno zaključiti što se događa s povećanjem početne koncentracije fosfata s obzirom na proces biosorpcije. Usporedbom s istim eksperimentom provedenim u modelnoj otopini fosfata, čini se da se taj proces pokazao

učinkovitijim i da slijedi jasniji trend (smanjenja postotka uklanjanja s povećanjem početne koncentracije fosfata).



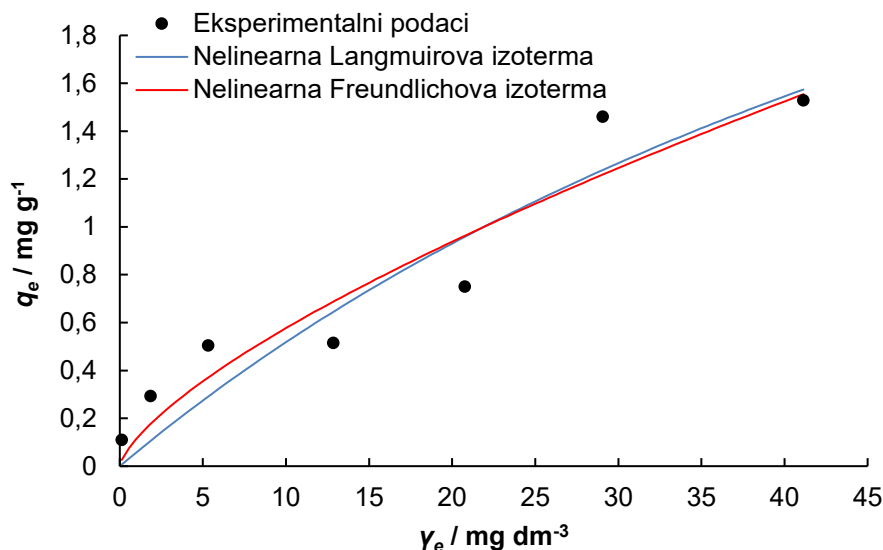
Slika 5 Utjecaj početne koncentracije fosfata na količinu adsorbiranog fosfata po jedinici mase biosorbensa i postotak uklanjanja fosfata iz sintetske otpadne vode ($V = 25 \text{ cm}^3$; $\gamma_{\text{biosorbens}} = 8 \text{ g dm}^{-3}$; $\gamma_{P-PO_4^{2-}} = 1\text{-}300 \text{ mg dm}^{-3}$; $t = 180 \text{ min}$; $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $v = 150 \text{ o min}^{-1}$)

4.4. ADSORPCIJSKE IZOTERME I KINETIKA ADSORPCIJE

Dobiveni eksperimentalni podaci analizirani su primjenom Langmuirove i Freundlichove adsorpcijske izoterme, koji mogu pružiti uvid u adsorpcijski kapacitet primijenjenog biosorbensa te u mehanizam biosorpcije. **Tablica 1** daje prikaz vrijednosti parametara adsorpcijskih izotermi, dok **Slika 12** daje usporedni grafički prikaz eksperimentalno dobivenih podataka te krivulja adsorpcijskih izotermi koje su dobivene modeliranjem prikazanih eksperimentalnih podataka. Nadalje, kao pokazatelji sukladnosti modela s eksperimentalnim podacima u **tablici 1** su dani koeficijent korelacije (R^2), korijen srednje kvadratne pogreške ($RSME$) i srednja kvadratna pogreška (MSE).

Tablica 1 Parametri adsorpcijskih izotermi za biosorpciju fosfata na funkcionalizirani biougljen od heljdinih ljuskica

	Freundlich		Langmuir
KF / (mg g⁻¹ (L/mg)^{1/n})	0,115	q_L	4,550
n	1,427	K_L / L mg⁻¹	0,013
R²	0,907	R²	0,890
RMSE	0,157	RMSE	0,170
MSE	0,025	MSE	0,029



Slika 6 Langmuirova i Freundlichova adsorpcijska izoterma za fosfate

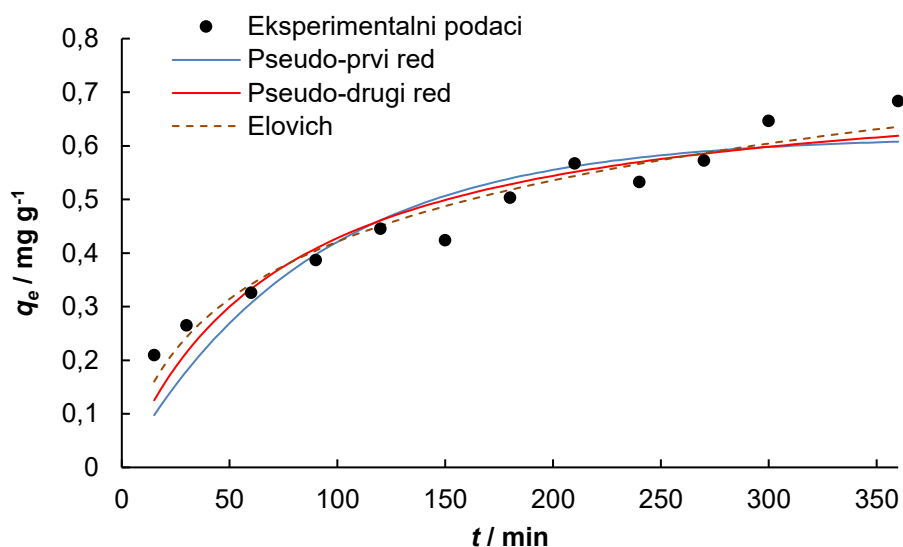
Langmuirov adsorpcijski model pretpostavlja jednoliku adsorpciju na svim adsorpcijskim mjestima koja se događa u monosloju, dok Freundlichov adsorpcijski model pretpostavlja da se adsorbat vezuje u više slojeva na heterogenu površinu adsorbensa, s nejednolikom raspodjelom topline adsorpcije preko površine (Trazzi i sur. 2016). S obzirom na rezultate čini se da Freundlichov model nešto bolje opisuje biosorpciju fosfata na funkcionalizirani biougljen od heljdinih ljuskica. Karakterističan parametar n Freundlichovog modela govori o odstupanju od linearnosti biosorpcije i biosorpciju opisuje kao linearnu ($n = 1$), kemijsku ($n < 1$) ili fizikalnu ($n > 1$) (Luo i sur. 2023). Kako je n u ovom istraživanju iznosio 1,427, ovo upućuje na zaključak kako je proces uklanjanja fosfata biosorpcijom na funkcionalizirani biougljen od heljdinih ljuskica fizikalni proces. Nadalje, na intenzitet biosorpcije ukazuje čimbenik heterogenosti $1/n$, pri čemu ovisno o njegovoj vrijednosti, biosorpcija može biti povoljna ($0 < 1/n < 1$), ireverzibilna ($1/n = 0$), ili nepovoljna ($1/n > 1$) (Krishnaveni i sur. 2022, Boukhelkhal i dr. 2016). U ovom slučaju, vrijednost faktora iznosi 0,7, što ukazuje da je biosorpcija fosfata na funkcionalizirani biougljen od ljuskica heljde povoljna.

Tri kinetička modela – modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda te Elovichev model, korišteni su za analizu eksperimentalno dobivenih podataka, kako bi se dobio uvid u način kako se istraživani proces biosorpcije odvija u ovisnosti o vremenu. U **tablici 2** prikazani su kinetički

parametri modela te su također izračunati i prikazani pokazatelji sukladnosti modela s eksperimentalnim podacima: koeficijent korelacije (R^2), korijen srednje kvadratne pogreške ($RMSE$) i srednja kvadratna pogreška (MSE). Nadalje, **slika 13** daje grafički prikaz eksperimentalno dobivenih podataka te krivulja dobivenih njihovim modeliranjem korištenjem odabranih kinetičkih modela.

Tablica 2 Kinetički parametri biosorpcije fosfata na funkcionalizirani biougljen od heljdinih ljuskica

	PSEUDO-PRVI RED	PSEUDO-DRUGI RED		ELOVICH	
$q_{t1} / \text{mg g}^{-1}$	0,618	$q_{t2} / \text{mg g}^{-1}$	0,747	α	0,017
k_1 / min^{-1}	0,011	$k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,018	β	5,654
R^2	0,838	R^2	0,897	R^2	0,943
$RMSE$	0,057	$RMSE$	0,046	$RMSE$	0,034
MSE	0,003	MSE	0,002	MSE	0,001



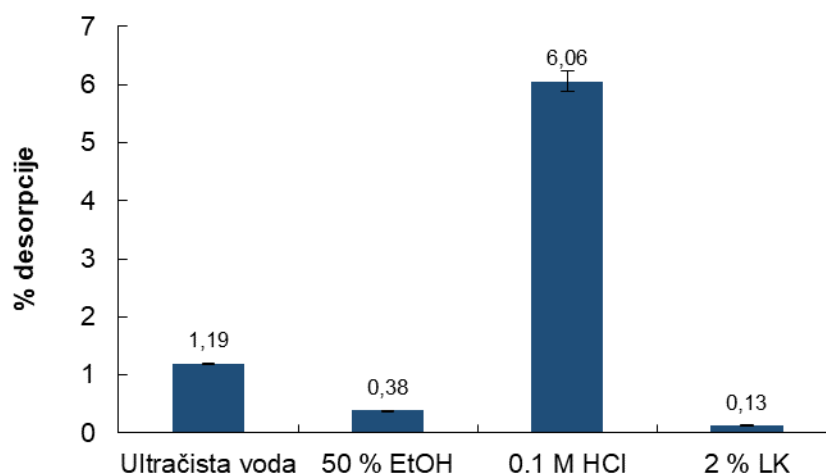
Slika 7 Kinetički modeli biosorpcije fosfata na funkcionalizirani biougljen od heljdinih ljuskica.

Iz rezultata je vidljivo kako prikladnost modela za opisivanje kinetike biosorpcije fosfata na funkcionalizirani biougljen od heljdinih ljuskica opada u sljedećem nizu: Elovichev model ($R^2=0,943$) > Model pseudo-drugog reda ($R^2=0,897$) > Model pseudo-prvog reda ($R^2=0,838$).

Model pseudo-prvog reda pretpostavlja da brzina adsorpcije ovisi o koncentraciji adsorbata u otopini te da je proces adsorpcije proporcionalan broju slobodnih mjesta na adsorbentu te sugerira da je proces kontroliran difuzijom mase ili vanjskom difuzijom, odnosno da se radi o fizisorpciji. Model pseudo-drugog reda temelji na pretpostavci da brzina adsorpcije ovisi o kvadratu broja slobodnih mjesta na adsorbentu, što znači da je adsorpcija kontrolirana kemijskom reakcijom (kemisorpcijom) (Luo i sur. 2023, Al-Odayni i sur. 2023). Elovichev model se koristi za opisivanje kinetike heterogene adsorpcije na površinama gdje je brzina adsorpcije smanjena zbog povećanja pokrivenosti površine adsorbensa (radi se o kemisorpciji), pri čemu parametar α pokazuje inicijalnu brzinu adsorpcije (veća vrijednost ukazuje na brži početni adsorpcijski proces), dok parametar β govori o smanjenju brzine adsorpcije zbog povećanja pokrivenosti površine (manja vrijednost sugerira da adsorpcija dulje ostaje brza) (Aworanti i Agarry 2019). Prema rezultatima, odnosno uzimajući u obzir da je model koji najbolje opisuje proces Elovichev model, proces biosorpcije fosfata na funkcionalizirani biougljen od heljdinih ljuskica vjerojatno bi mogao biti kemisorpcija koja odgovara heterogenoj prirodi aktivnih mjesta.

4.6. DESORPCIJA FOSFATA SA ZASIĆENOG BIOSORBENSA

Desorpcijski eksperimenti nakon završenog procesa adsorpcije od iznimne su važnosti za procjenu reverzibilnosti procesa i mogućnosti ponovne uporabe adsorbensa. Osim toga, rezultati desorpcije mogu pružiti uvid u kretanje onečišćujućih tvari u okolišu i njihov mogući utjecaj na ekosustav. Za desorpciju fosfata sa zasićene površine adsorbensa na koju su vezani mogu se koristiti kiseline, lužine ili otopine soli. U ovom radu desorpcija fosfata sa zasićenog biosorbensa dobivenog nakon procesa biosorpcije provedena je korištenjem ultračiste voda, etanola (50 %), HCl (0,1 mol dm⁻³) te otopine limunske kiseline (2 %), a rezultati su prikazani na **Slici 14**.



Slika 8 Desorpcija fosfata ($V = 20 \text{ cm}^3$; $\gamma_{\text{biosorbens}} = 8 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 180 \text{ min}$; $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\nu = 150 \text{ o min}^{-1}$)

Iz rezultata je vidljivo kako je učinkovitost desorpcije fosfata s površine zasićenog funkcionaliziranog biougljena od heljdinih ljuskica bila izuzetno mala i kretala u rasponu od 0,13 do 6,06 %. Razlog ovako maloj učinkovitosti desorpcije vjerojatno je prisutnost jakih veza između fosfata i funkcionaliziranog biougljena, što može biti dodatna potvrda kemisorpcije na koju upućuje slaganje eksperimentalnih rezultata s Elovichevim kinetičkim modelom.

Najveći postotak desorpcije postignut je primjenom otopine HCl ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Ovo je u skladu s radom Usman i sur. (2022) koji navode da kada su fosfati čvrsto vezani za adsorpcijski materijal, otopine soli nisu osobito djelotvorne u desorpciji, već se tada za desorpciju koriste kiseline i lužine.

Almanassra i sur. (2021) navode kako se za desorpciju fosfata sa zasićene površine biougljena mogu koristiti otopine različitih kiselina, poput HCl, H_2SO_4 i limunske kiseline. Pri tome je učinkovitost desorpcije s otopinom limunske kiseline bila 47 % nakon prvog adsorpcijskog ciklusa, za otopinu HCl iznosila je 37,5 %, dok je za H_2SO_4 (ovisno o eksperimentalnim uvjetima) postignuta učinkovitost i od 80 %. Sarkhot i sur. (2013) koristili su otopinu soli CaCl_2 za desorpciju fosfata s površine zasićenog biougljena i postigli učinkovitost desorpcije od 60 %. Za desorpciju fosfata iz biougljena korištene su različite otopine kiselina. Učinkovitost desorpcije bila je viša za sumpornu kiselinu i u nekim je slučajevima dosegla 80 %

5. ZAKLJUČCI

Na osnovu rezultata provedenih istraživanja mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Karakterizacija funkcionaliziranog biougljena od ljuskica heljde uključivala je određivanje točke nultog naboja (pH_{pzc}), specifične površine (BET analiza) te funkcijskih skupina na površini biosorbensa (FTIR analiza), a rezultati ukazuju kako se radi o biosorbensu koji ima potencijal za uklanjanje fosfata iz vode.
- Povećanjem masene koncentracije biosorbensa došlo je do povećanja postotka uklanjanja fosfata, uz istovremeno smanjenje količine fosfata adsorbiranog po jedinici mase biosorbensa.
- Produljenjem vremena kontakta između adsorbata (fosfata) i funkcionaliziranog biougljena od ljuskica heljde povećavao se postotak uklanjanja fosfata i količina fosfata adsorbirana po jedinici mase biosorbensa.
- Najveći postotak uklanjanja fosfata te najveća količina fosfata adsorbiranog po masi biosorbensa postignuta je pri pH vrijednosti 2. Povećanjem pH vrijednosti došlo je do smanjenja postotka uklanjanja, a pri pH vrijednosti otopine 12 postotak uklanjanja iznosio je 0.
- Postotak uklanjanja smanjivao se povećanjem početne koncentracije fosfata, dok se količina fosfata adsorbiranog po jedinici mase biosorbensa povećavala. Ovi rezultati ukazuju kako je uklanjanje fosfata biosorpcijom na funkcionalizirani biougljen od heljdinih ljuskica proces ovisan o koncentraciji adsorbata.
- Proces biosorpcije u modelnim otopinama fosfata bio je učinkovitiji od procesa u sintetski otpadnoj vodi s dodatkom fosfata.
- Freundlichov ravnotežni model bolje opisuje proces biosorpcije fosfata na funkcionalizirani biougljen od heljdinih ljuskica u usporedbi s Langmuirovim modelom, dok Elovichev model najbolje opisuje kinetiku biosorpcije.
- Učinkovitost desorpcije fosfata s površine zasićenog funkcionaliziranog biougljena od heljdinih ljuskica bila je izuzetno mala i kretala se u rasponu od 0,13 do 6,06 %, pri čemu je najveći postotak desorpcije postignut primjenom otopine HCl ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$).

6. LITERATURA

- Almanassra, I. W., Mckay, G., Kochkodan, V., Atieh, M. A. i Al-Ansari, T. (2021). A state of the art review on phosphate removal from water by biochars. *Chemical Engineering Journal* 409: 128211
- Al-Odayni, A. B., Alsubaie, F. S., Abdu, N. A. Y., Al-Kahtani, H. M. i Saeed, W. S. (2023). Adsorption Kinetics of Methyl Orange from Model Polluted Water onto N-Doped Activated Carbons Prepared from N-Containing Polymers. *Polymers* 15 (9): 1983
- Aworanti, O., i Agarry, S. (2019). Kinetics, Isothermal and Thermodynamic Modelling Studies of Hexavalent Chromium Ions Adsorption from Simulated Wastewater onto Parkia biglobosa-Sawdust Derived Acid- Steam Activated Carbon. *Applied Journal of Environmental Engineering Science* 3, str. 58-76
- Boukhelkhal, A., Benkortbi, O., Hamadache, M., Ghalem, N., Hanini, S., i Amrane, A. (2016). Adsorptive Removal of Amoxicillin from Wastewater Using Wheat Grains: Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic Studies and Mass Transfer. *Desalination and Water Treatment* 57 (56), str. 27035–27047
- Bunce, J. T., Ndam, E., Ofiteru, I. D., Moore, A. i Graham, D. W. (2018). A Review of Phosphorus Removal Technologies and Their Applicability to Small-Scale Domestic Wastewater Treatment Systems. *Frontiers in Environmental Science* 6: 8
- Collivignarelli, M., Illankoon, A., Milanese, C., Calatroni, S., Caccamo, F., Medina-Llamas, M., Girella, A. i Sorlini, S. (2024). Preparation and Modification of Biochar Derived from Agricultural Waste for Metal Adsorption from Urban Wastewater. *Water* 16
- Doku, G. N., Agbozo, W. K., Haswell, S. J. i McCreedy, T. (2020). Phosphomolybdenum Blue Detection – A Review of Characteristics, Achievements, Challenges and Future Prospects. *Ghana Journal of Science* 61 (1), str. 43-49
- Dong, X., Chu, Y., Tong, Z., Sun, M., Meng, D., Yi, X., Gao, T., Wang, M. i Duan, J. (2024). Mechanisms of adsorption and functionalization of biochar for pesticides: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 272: 116019
- Edington, S. C., Liu, S. i Baiz, C. R. (2021). Infrared spectroscopy probes ion binding geometries. *Methods in Enzymology* 651, str. 157-191
- El-Baz, A., Hendy, I., Dohdoh, A. i Srour, M. (2020). Adsorption Technique for Pollutants Removal; Current New Trends and Future Challenges – A Review. *The Egyptian International Journal of Engineering Sciences and Technology* 32 (1), str. 1-24
- Foo, K. Y. i Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156 (1), 2-10.
- Ambaye, T. G., Vaccari, M., van Hullebusch, E., Amrane, A. i Rtimi, Sami. (2020). Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater: A Review. *International journal of Environmental Science and Technology* 18, str. 3273-3294
- Hamdan, R., Mohd Arshad, N. A. N. i Ahmad, S. (2018). The Effects of PO_4^{3-} Removal from Aqueous Solution with Varied Concentrations of Metal Oxides in Steel Slag Filter System. *Journal of Physical Science* 29, str. 71–80
- Hou, L., Liang, Q. i Wang, F. (2020). Mechanisms That Control the Adsorption–Desorption Behavior of Phosphate on Magnetite Nanoparticles: The Role of Particle Size and Surface Chemistry Characteristics. *RSC Advances* 10 (4), str. 2378–2388
- Jagadeesh, N. i Sundaram, B. (2023). Adsorption of Pollutants from Wastewater by Biochar: A Review. *Journal of Hazardous Materials Advances* 9, str. 1-11
- Jaroniec, M., Kruk, M. i Sayari, A. (1998). Adsorption methods for characterization of surface and structural properties of mesoporous molecular sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis* 117, str. 325–332
- Jung, K. W., Lee, S. i Lee, Y. J. (2017). Synthesis of Novel Magnesium Ferrite (MgFe_2O_4)/Biochar Magnetic Composites and Its Adsorption Behavior for Phosphate in

- Aqueous Solutions. *Bioresource Technology* 245, str. 751–759.
- Krishnaveni, D., Kannan, P., Senthilkumar, A. N. i Raja, K. (2022). Safe Disposal of Phosphate for Eutrophication Control by Redgram Stalk Biochar with Subsequent Power Generation. *Environmental Technology and Innovation* 27 (1-3): 102389
- Kumar, P. S., Korving, L., van Loosdrecht, M. C., i Witkamp, G. J. (2019). Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis. *Water Research X*, 4, 100029.
- Li, C., Yu, Y., Li, Q., Zhong, H. i Wang, S. (2019). Kinetics and equilibrium studies of phosphate removal from aqueous solution by calcium silicate hydrate synthesized from electrolytic manganese residue. *Adsorption Science & Technology* 37, str. 547-565
- Li, R., Wang, J. J., Zhou, B., Awasthi, M. K., Ali, A., Zhang, Z., Gaston, L. A., Lahori, A. H. i Mahar, A. (2016). Enhancing Phosphate Adsorption by Mg/Al Layered Double Hydroxide Functionalized Biochar with Different Mg/Al Ratios. *The Science of the Total Environment* 559, str. 121–129
- Luo, D., Wang, L., Nan, H., Cao, Y., Wang, H., Kumar, T. V. i Wang, C. (2023). Phosphorus Adsorption by Functionalized Biochar: A Review. *Environmental Chemistry Letters* 21 (1), str. 497–524
- Mino, T., Van Loosdrecht, M. C. M., i Heijnen, J. J. (1998). Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process. *Water Research*, 32(11), 3193-3207.
- Mulkerrins, D., Dobson, A. W. D. i Colleran, E. (2004). Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters. *Environment International* 30 (2), str. 249–259
- Murtaza, G., Zeeshan, A., Dai, D. Q., Iqbal, R., Bawazeer, S., Usman, M., Rizwan, M. i ostali. (2022). A review of mechanism and adsorption capacities of biochar-based engineered composites for removing aquatic pollutants from contaminated water. *Frontiers in Environmental Science* 10: 1035865
- Nalumansi, I., Birungi, G., Moodley, B. i Tebandeke, E. (2020). Spectrophotometric Determination of Low Levels of the Orthophosphate Anion as Molybdenum Blue Using Sodium Thiosulphate Reducing Agent. *Oriental Journal Of Chemistry* 36 (6), str. 1066–1077
- Oehmen, A., Lemos, P. C., Carvalho, G., Yuan, Z., Keller, J., Blackall, L. L., i Reis, M. A. (2007). Advances in enhanced biological phosphorus removal: from micro to macro scale. *Water Research*, 41(11), 2271-2300.
- Ruzhitskaya, O. i Gogina, E. (2017). Methods for Removing of Phosphates from Wastewater. *MATEC Web of Conferences* 106: 07006
- Shaikhiev, I.G., Svergzuzova, S.V., Galimova, R.Z. i Grechina, A.S. (2020). Using Wastes of Buckwheat Processing as Sorption Materials for the Removal of Pollutants from Aqueous Media: A Review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 945 (1): 012044
- Sarkhot, D. V., Ghezzehei, T. A. i Berhe, A. A. (2013). Effectiveness of Biochar for Sorption of Ammonium and Phosphate from Dairy Effluent. *Journal of Environmental Quality* 42 (5), str. 1545–1554
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y. i Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere* 125, str. 70-85
- Trazzi, P.A., Leahy, J. J., Hayes, M.H.B. i Kwapinski, W. (2016). Adsorption and Desorption of Phosphate on Biochars. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (1), str. 37–46
- Trinh, V. T., Nguyen, T. M. P., Van, H. T., Hoang, L. P., Nguyen, T. V., Ha, L. T., Vu, X. H. i ostali (2020). Phosphate Adsorption by Silver Nanoparticles-Loaded Activated Carbon derived from Tea Residue. *Scientific Reports* 10: 3634
- Usman, M. O., Aturagaba, G., Ntale, M. i Nyakairu, G. W. (2022). A review of adsorption techniques for removal of phosphates from wastewater. *Water Science and Technology* 86 (12), str. 3113–3132

- Wang, H., Lianxi S. i Zang. S. (2023). Study on H₂SO₄-modified corn straw biochar as substrate material of constructed wetland. *Environmental Science and Pollution Research*, str. 115556-115570
- Wang, Z., Miao, R., Ning, P. He, L. i Guan, Q. (2021). From wastes to functions: A paper mill sludge-based calcium-containing porous biochar adsorbent for phosphorus removal. *Journal of Colloid and Interface Science* 593, str. 434–446
- Wilfert, P., Kumar, P. S., Korving, L., Witkamp, G. J., i van Loosdrecht, M. C. (2015). The relevance of phosphorus and iron chemistry to the recovery of phosphorus from wastewater: a review. *Environmental Science & Technology*, 49(16), 9400-9414.
- Wu, X., Quan, W., Chen, Q., Gong, W. i Wang, A. (2024). Efficient Adsorption of Nitrogen and Phosphorus in Wastewater by Biochar. *Molecules (Basel, Switzerland)* 29 (5): 1005
- Yang, Z. i Chen, J. (2017). Preparation, Characterization and Adsorption Performance of Reed Biochar. *Chemical Engineering Transactions* 62, str. 1243-1248
- Zhou, Z., Yao, D., Li, S., Xu, F., Liu, Y., Liu, R. i Chen, Z. (2021). Sustainable production of value-added sulfonated biochar by sulfuric acid carbonization reduction of rice husks. *Environmental Technology & Innovation* 24: 102025
- Zhuo, S. N., Dai, T. C., Ren, H. J. i Liu, B. F. (2022). Simultaneous adsorption of phosphate and tetracycline by calcium modified corn stover biochar: Performance and mechanism. *Bioresource Technology* 359: 127477