

# Uklanjanje nitrata iz otpadnih voda modificiranim nusproizvodima prehrambene industrije

---

Nujić, Marija

Doctoral thesis / Disertacija

2017

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:109:338184>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

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

REPOZITORIJ

PTF OS

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**

**Marija Nujić**

**UKLANJANJE NITRATA IZ OTPADNIH VODA MODIFICIRANIM  
NUSPROIZVODIMA PREHRAMBENE INDUSTRIJE**

**DOKTORSKA DISERTACIJA**

**Osijek, ožujak 2017.**



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek  
Poslijediplomski sveučilišni studij Prehrambeno-inženjerstvo

Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju

Katedra za kemiju i ekologiju

Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

UDK: 628.316.12 : 546.175

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

**Znanstvena grana** inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na IX. Sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 28. lipnja 2016.

**Voditelj:** *izv. prof. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić*

### UKLANJANJE NITRATA IZ OTPADNIH VODA MODIFICIRANIM NUSPROIZVODIMA PREHRAMBENE INDUSTRIJE

*Marija Nujić, 51/D*

#### Sažetak:

Onečišćenje vodnih resursa spojevima dušika značajan je ekološki i zdravstveni problem. Stoga ih je važno ukloniti iz vode i jedna od najčešće korištenih metoda za uklanjanje nitrata je ionska izmjena. U radu je ispitana mogućnost adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadnih voda konditorske i mliječne industrije na tri modificirana nusproizvoda prehrambene industrije: ljuške lješnjaka, pivskog tropa i sjemenki grožđa te komercijalnog anionskog izmjenjivača. Ispitivanje adsorpcijskih svojstava navedenih materijala podrazumijevalo je mijenjanje početne koncentracije nitrata, vrijeme adsorpcije, pH vrijednost, koncentraciju adsorbensa i temperaturu. Rezultati istraživanja pokazali su smanjenje učinkovitosti uklanjanja nitrata povećanjem njihove početne koncentracije. Dobiveni podaci obrađeni su matematičkim modelima Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve adsorpcijske izoterme. S ciljem opisivanja mehanizama adsorpcije ispitani su i kinetički modeli pri čemu je kinetički model pseudo-drugog reda najbolje opisao brzinu adsorpcije. Ispitivanja u koloni pokazali su dobra svojstva ispitanih materijala i nakon tri ciklusa, osobito u modelnoj otopini nitrata. Karakterizacija modificiranih nusproizvoda provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom (FE SEM) kao i IR spektroskopijom. Iz dobivenih rezultata, može se zaključiti da su modificirani materijali pogodni za uklanjanje nitrata iz otpadnih voda i da su jednako učinkoviti kao i komercijalni ionski izmjenjivači.

**Ključne riječi:** nitrati, uklanjanje nitrata, adsorpcija, ionska izmjena, otpadna voda

**Rad sadrži:** 254 stranica  
53 slike  
104 tablica  
154 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za obranu:

- |    |  |               |
|----|--|---------------|
| 1. | prof. dr. sc. Borislav Miličević         | predsjednik   |
| 2. | izv. prof. dr. sc. Lidija Jakobek Barron | član          |
| 3. | prof. dr. sc. Marin Matošić              | član          |
| 4. | izv. prof. dr. sc. Natalija Velić        | zamjena člana |

**Datum obrane:** 24. ožujka 2017.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Rektoratu Sveučilišta u Osijeku, Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu te samo u elektroničkom obliku u Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici u Osijeku



## BASIC DOCUMENTATION CARD

DOCTORAL THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek  
Faculty of Food Technology Osijek  
Postgraduate University Study – Food Engineering

Department of Applied Chemistry and Ecology

Subdepartment of Chemistry and Ecology

Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

UDC: 628.316.12 : 546.175

**Scientific area :** Biotechnical sciences

**Scientific field:** Food technology

**Thesis subject** was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology at its session no. IX held on June 28, 2016.

**Mentor:** *Mirna Habuda-Stanić, PhD, associate prof.*

### NITRATE REMOVAL FROM WASTEWATERS BY MODIFIED FOOD INDUSTRY BY-PRODUCTS

*Marija Nujić, 51/D*

#### Summary:

Pollution of water resources by nitrogenous compounds presents significant environmental and health problem. Therefore, it is important to remove them, especially from wastewater treatment effluents in order to contribute to healthier environment. The most common method for nitrate removal is ion exchange. The paper examines the possibility of nitrate adsorption from model solutions of nitrate, model wastewater and waste water from confectionery and dairy industry on three modified food industry by-products: hazelnuts shells, brewers' spent grains and grape seeds, and on commercial anion exchanger. Adsorption properties of these materials were tested by changing the initial nitrate concentration, adsorption time, pH, adsorbent dosage and temperature. The results showed a reduction of nitrate removal efficiency by increasing their initial concentration. The obtained data were fitted in Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms. To describe the mechanism of adsorption, few kinetic models were tested, and the pseudo-second order model fitted the data well. The sorption effect of tested materials sustained well during three sorption-desorption cycles, especially in model nitrate solution. Characterization of modified by-products was carried out by the scanning electron microscope (SEM) and IR spectroscopy. It can be concluded that the modified materials are suitable for nitrate removal from wastewater and might compete with commercial ion exchangers.

**Key words:** nitrates, nitrate removal, adsorption, ion exchange, wastewater

**Thesis contents:** 254 pages  
53 figures  
104 tables  
154 references

**Original in:** Croatian

#### Defense committee:

- |    |   |              |
|----|---|--------------|
| 1. | Borislav Miličević, PhD, full prof.         | chair person |
| 2. | Lidija Jakobek Barron, PhD, associate prof. | member       |
| 3. | Marin Matošić, PhD, full prof.              | member       |
| 4. | Natalija Velić, PhD, associate prof.        | stand-in     |

**Defense date:** March 24, 2017

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of the Faculty of Food Technology Osijek; University of Osijek, President's office; National and University Library in Zagreb and only in electronic version in University Library in Osijek



*Najiskrenije zahvaljujem cijenjenoj mentorici izv. prof. dr. sc. Mirni Habuda-Stanić na ukazanom povjerenju, podršci i razumijevanju kada je bilo najteže. HVALA na ugodnoj i toploj radnoj atmosferi u proteklih nekoliko godina.*

*Cijenjenim članovima Povjerenstva iskreno zahvaljujem na konstruktivnim komentarima koji su zasigurno unaprijedili kvalitetu ove disertacije.*

*Od srca zahvaljujem našoj dragoj tehničarki, Ivanki Cindrić, koja je uvijek tu i spremna za „akciju“. Hvala i dr. sc. Brankici Kalajdžić na stalnom optimizmu i ohrabrenju.*

*Hvala izv. prof. dr. sc. Nataliji Velić na ustupljenim sirovinama, savjetima, toplim riječima i čovječnosti.*

*Hvala mojim dragim kolegicama i prijateljicama dr. sc. Indiri Kosović i Blanki Bilić, mag. ing., bez kojih rad na PTF-u ne bi bio to što jeste. Cure, hvala na svim kavama, druženjima, poticajima... Hvala što ste me uvijek iznova slušale i što ste bile uz mene!*

*Dragim kolegama, doc. dr. sc. Anti Lončariću i Tihomiru Kovaču, mag. ing., zahvaljujem na druženjima, humoru i puno smijeha.*

*Hvala kolegicama dr. sc. Ivani Tomac i Petri Matić, dipl. ing., na svim savjetima i ohrabrenjima. Hvala doc. dr. sc. Dajani Gašo-Sokač na tumačenju kemijske sinteze spojeva kao i cijelom Zavodu za primijenjenu kemiju i ekologiju na toplom radnom okruženju svaki dan.*

*Zahvaljujem Antoniji Kezerle, dipl. ing., na susretljivosti i pomoći oko uzorkovanja.*

*Hvala Korani Cindrić, univ. bacc. ing. techn. aliment., na pomoći kada sam imala „gužvu“ u laboratoriju.*

*Mojoj dragoj prijateljici i cimerici Ivanki Topić, mag. ing., veeeeeliko hvala na svemu što je učinila za mene. Ivanka, velika si podrška i pravi prijatelj, hvala ti!!!*

*Prijateljicama Kristini Šimonji Jarić, mag. ing., Marini Viljevac, mag. ing., i Željki Rupčić, mag. ing., zahvaljujem na podršci i lijepim riječima – hvala vam što pazite na mene.*

*Od srca hvala prijatelju dr. sc. Urošu Novaku na ugodnom radnom okruženju tijekom mog boravka u Ljubljani. Hvala i Petri Stražar na ugodnim razgovorima i druženjima.*

*Hvala Rezi i Željku Stjepanović, koji su se brinuli da imam topao ručak na stolu ☺.*

*Neizmerno hvala mojoj mami i sestri na stalnoj podršci i razumijevanju – bez njih bi cijeli ovaj put bio puno teži. Hvala vam do neba što ste me pratili na ovom putu! Mojim anđelima, nećaku Ivanu i nećakinji Sari, zahvaljujem na svim trenucima provedenim u zabavi, veselju, igri i druženju.*

*Hvala ostaloj rodbini i prijateljima na lijepim i toplim riječima kada je bilo najpotrebnije.*

*Najveće hvala iskazujem mom Borisu koji je moje svjetlo na kraju tunela... Hvala na nesebičnoj ljubavi, strpljenju, razumijevanju, motivaciji, ohrabrenju... Hvala što si vjerovao u mene i što nisi dopustio da posustanem ni u jednom trenutku! Boki, ovaj rad posvećujem tebi!*



# Sadržaj

<b>1.</b>	<b>UVOD</b> .....	1
<b>2.</b>	<b>TEORIJSKI DIO</b> .....	4
2.1.	NITRATI .....	5
2.1.1.	Svojstva i struktura nitrata.....	5
2.1.2.	Rasprostranjenost nitrata u vodama .....	6
2.1.3.	Utjecaj nitrata na ljudsko zdravlje .....	7
2.2.	OTPADNE VODE .....	8
2.2.1.	Tehnološke otpadne vode .....	10
2.3.	METODE OBRADNE OTPADNIH VODA .....	11
2.4.	IONSKA IZMJENA .....	13
2.4.1.	Struktura i svojstva ionskih izmjenjivača .....	14
2.4.2.	Mehanizam ionske izmjene .....	16
2.4.3.	Čimbenici koji utječu na ionsku izmjenu.....	16
2.4.4.	Adsorpcijska ravnoteža .....	18
2.4.5.	Adsorpcijska kinetika .....	22
2.5.	PRIMJENA RAZLIČITIH MATERIJALA ZA UKLANJANJE NITRATA .....	26
2.5.1.	Alternativni adsorbensi za uklanjanje nitrata .....	27
<b>3.</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	31
3.1.	ZADATAK.....	32
3.2.	MATERIJALI I METODE .....	33
3.2.1.	Otopine i kemikalije .....	33
3.2.2.	Instrumenti .....	34
3.2.3.	Priprava standardnih i modelnih otopina nitrata .....	34
3.2.4.	Priprava modelne otpadne vode .....	35
3.2.5.	Otpadne vode konditorske i mliječne industrije.....	35
3.2.6.	Uzorci lignoceluloznih materijala i njihova modifikacija.....	36
3.2.7.	Karakteristike ionskog izmjenjivača Relite A490.....	38
3.2.8.	Provedba adsorpcije nitrata na pripremljene adsorbense .....	39
3.2.8.1.	Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju .....	41
3.2.8.2.	Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata.....	41
3.2.8.3.	Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na adsorpciju nitrata .....	42
3.2.8.4.	Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata .....	42
3.2.8.5.	Utjecaj temperature na adsorpciju nitrata .....	42
3.2.9.	Analitičke metode .....	42

3.2.9.1.	Određivanje koncentracije nitrata .....	42
3.2.9.2.	Mjerenje pH vrijednosti.....	43
3.2.9.3.	Određivanje morfoloških i strukturnih značajki - FE SEM .....	44
3.2.9.4.	IR spektroskopija .....	45
3.2.10.	Ispitivanja adsorpcije nitrata u koloni.....	46
<b>4.</b>	<b>REZULTATI</b> .....	<b>47</b>
4.1.	ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANE LJUSKE LJEŠNJAKA .....	48
4.1.1.	Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske lješnjaka .....	48
4.1.2.	Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske lješnjaka .....	52
4.1.3.	Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske lješnjaka .....	56
4.1.4.	Utjecaj masene koncentracije modificirane ljuske lješnjaka na adsorpciju nitrata..	60
4.1.5.	Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske lješnjaka adsorpcijskim izotermama .....	64
4.1.6.	Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske lješnjaka kinetičkim modelima .....	72
4.1.7.	Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane ljuske lješnjaka u koloni .....	80
4.1.8.	Mikrostruktura ljuske lješnjaka i modificirane ljuske lješnjaka prije i nakon adsorpcije nitrata .....	82
4.1.9.	IR spektar ljuske lješnjaka i modificirane ljuske lješnjaka prije i nakon adsorpcije nitrata.....	83
4.2.	ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANI PIVSKI TROP .....	84
4.2.1.	Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificirani pivski trop.....	84
4.2.2.	Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificirani pivski trop .....	88
4.2.3.	Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificirani pivski trop .....	92
4.2.4.	Utjecaj masene koncentracije modificiranog pivskog tropa na adsorpciju nitrata ..	96
4.2.5.	Određivanja mehanizama adsorpcije nitrata na modificirani pivski trop adsorpcijskim izotermama .....	100
4.2.6.	Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirani pivski trop kinetičkim modelima .....	108
4.2.7.	Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirani pivski trop u koloni.....	116
4.2.8.	Mikrostruktura pivskog tropa i modificiranog pivskog tropa prije i nakon adsorpcije nitrata.....	118
4.2.9.	IR spektar pivskog tropa i modificiranog pivskog tropa prije i nakon adsorpcije nitrata.....	119
4.3.	ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANE SJEMENKE GROŽĐA .....	120
4.3.1.	Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificirane sjemenke grožđa .....	120



4.3.2.	Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificirane sjemenke grožđa.....	124
4.3.3.	Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificirane sjemenke grožđa.....	128
4.3.4.	Utjecaj masene koncentracije modificiranih sjemenki grožđa na adsorpciju nitrata .....	132
4.3.5.	Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane sjemenke grožđa adsorpcijskim izotermama .....	136
4.3.6.	Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane sjemenke grožđa kinetičkim modelima.....	144
4.3.7.	Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane sjemenke grožđa u koloni .....	152
4.3.8.	Mikrostruktura sjemenki grožđa i modificiranih sjemenki grožđa prije i nakon adsorpcije nitrata .....	154
4.3.9.	IR spektar sjemenki grožđa i modificiranih sjemenki grožđa prije i nakon adsorpcije nitrata.....	155
4.4.	<b>ADSORPCIJA NITRATA NA IONSKI IZMJENJIVAČ RELITE A490 .....</b>	<b>156</b>
4.4.1.	Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490 .....	156
4.4.2.	Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490.....	160
4.4.3.	Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na ionski izmjenjivač Relite A90.....	164
4.4.4.	Utjecaj masene koncentracije ionskog izmjenjivača Relite A490 na adsorpciju nitrata .....	168
4.4.5.	Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490 adsorpcijskim izotermama .....	172
4.4.6.	Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490 kinetičkim modelima.....	180
4.4.7.	Ispitivanja adsorpcije nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490 u koloni .....	188
<b>5.</b>	<b>RASPRAVA.....</b>	<b>190</b>
5.1.	UTJECAJ POČETNE MASENE KONCENTRACIJE NITRATA NA ADSORPCIJU NITRATA.....	191
5.2.	UTJECAJ VREMENA NA ADSORPCIJU NITRATA.....	197
5.3.	UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI NA ADSORPCIJU NITRATA .....	204
5.4.	UTJECAJ KONCENTRACIJE ADSORBENSA NA ADSORPCIJU NITRATA.....	209
5.5.	ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE NITRATA ADSORPCIJSKIM IZOTERMAMA ..	214
5.6.	ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE NITRATA KINETIČKIM MODELIMA.....	221
5.7.	ISPITIVANJA ADSORPCIJE NITRATA U KOLONI.....	228
5.8.	MIKROSTRUKTURE LIGNOCELULOZNIH MATERIJALA I NJIHOVIH MODIFIKACIJA PRIJE I NAKON ADSORPCIJE .....	234
5.9.	IR SPEKTAR LIGNOCELULOZNIH MATERIJALA I NJIHOVIH MODIFIKACIJA PRIJE I NAKON ADSORPCIJE .....	235
<b>6.</b>	<b>ZAKLJUČCI .....</b>	<b>237</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>241</b>

## Popis oznaka, kratica i simbola

EFSA	Europska agencija za sigurnost hrane (eng. <i>European Food Safety Authority</i> )
ETM metoda	etpiklorohidrin – trietilamin metoda
PZC	potencijal nultog naboja (eng. <i>point of zero charge</i> )
US EPA	Američka agencija za zaštitu okoliša (eng. <i>US Environmental Protection Agency</i> )
WHO	Svjetska zdravstvena organizacija (eng. <i>World Health Organization</i> )

## **1. UVOD**

U mnogim zemljama vodni resursi često su onečišćeni spojevima dušika kao što su nitrati ( $\text{NO}_3^-$ ), nitriti ( $\text{NO}_2^-$ ) i amonijak ( $\text{NH}_4^+$ ), koji mogu prouzročiti poremećaje u okolišu uključujući eutrofikaciju, smanjenje biološke raznolikosti, eroziju tla i slične poremećaje (Chiban i sur. 2012., Filipović i sur., 2013.). Razne aktivnosti u industrijama, poljoprivredi i domaćinstvima utječu na okoliš na način da se stvaraju velike količine otpadnih voda s visokim koncentracijama onečišćujućih tvari (Gupta i sur., 2009.). Granične vrijednosti emisije ukupnog dušika propisane su Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/15, 27/15, 3/16) i za tehnološke otpadne vode koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje ili u površinske vode iznose 50 mg/L, odnosno od 10 do 15 mg/L ukupnog dušika, ovisno o veličini aglomeracije. Iz razloga što su nitrati vrlo stabilni i topivi ioni, teško ih je ukloniti konvencionalnim metodama za obradu voda (Kapoor i Viraraghavan, 1997.; Hendricks., 2006; Islam i Patel, 2010.; Loganathan i sur., 2013.). U tu svrhu, ispitano je nekoliko fizikalno-kemijskih metoda za uklanjanje povećanih koncentracija nitrata iz vode: adsorpcija (Bhatnagar i Silanpää, 2011.), ionska izmjena (Öztürk i Bektaş, 2004.; Hekmatzadeh i sur., 2004.), reverzna osmoza (Schoeman i Steyn, 2003.), elektrodijaliza (Abou-Shady i sur., 2012.), denitrifikacija (Pintar i sur., 2001.a), katalitička redukcija (Reddy i Lin, 2000.) i druge. Uklanjanje nitrata iz vode vrlo je bitno te je optimizacija postojećih tehnologija nužna (Archana i sur., 2012.).

U posljednjih nekoliko godina sve je veće zanimanje za tzv. „low-cost“ adsorpcijske materijale, koji se dobivaju iz nusproizvoda poljoprivredne i prehrambene industrije (voće, povrće, hrana) i jeftinih materijala iz kojih se modifikacijama dobiju kompleksni adsorbensi (primjerice, aktivni ugljen nakon pirolize nekih poljoprivrednih nusproizvoda) (Kyzas i Kostoglou, 2014.). Piljevina, ljuska kokosa, šećerna trska, list čaja, ljuska riže i drugi, primjeri su otpadnih materijala poljoprivredne proizvodnje koji se, nakon odgovarajuće modifikacije, koriste kao ionski izmjenjivači. Takozvani inertni kruti biomaterijali-adsorbensi, pokazali su značajan potencijal za uklanjanje različitih anorganskih kontaminanata iz modelnih otopina ili realnih uzoraka otpadnih voda (Morghi i sur., 2015.). Navedeni materijali sačinjeni su od  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ -celuloze, hemiceluloze (ksilana), ekstrakata biljnih tvari (ulja, masti, smole, tanina, pektina i voska), pojedinih tipova lignina i nekih drugih kiselih polisaharida (Orlando i sur., 2003.). Da bi se omogućilo vezivanje aniona na lignocelulozne materijale, potrebno je materijal kemijski modificirati tzv. postupkom kationizacije. U tu svrhu, predloženo je nekoliko metoda

uključujući inkorporaciju kvaternih amonijevih grupa (Keränen i sur., 2015.). Stoga je i u ovom radu provedena kemijska modifikacija nusproizvoda prehrambene industrije (ljuske lješnjaka, pivskog tropa i sjemenki grožđa) kako bi se povećao njihov adsorpcijski kapacitet prema nitratnim ionima. Učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadnih voda konditorske i mliječne industrije, ispitana je ovisno o vrsti adsorpcijskog materijala, početnoj koncentraciji nitrata, pH vrijednosti vode, vremenu i temperaturi adsorpcije. Mehanizam adsorpcije nitrata određen je pomoću Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme, dok je brzina određena kinetičkim modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, Elovichevim modelom i modelom međučestične difuzije. Također su provedena ispitivanja u koloni, a morfološka karakterizacija adsorbenasa provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom (FE SEM) i IR spektroskopijom.



## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. NITRATI

### 2.1.1. Svojstva i struktura nitrata

Nitrati se prirodno nalaze u okolišu i čine dio ciklusa kruženja dušika u prirodi. Kemijski su spojevi koji se koriste kao gnojiva, rodenticidi, ali i kao aditivi u hrani. Mogu se pronaći u zraku, tlu, vodi i hrani (osobito u povrću) i prirodno se sintetiziraju u ljudskom tijelu (Santamaria, 2006.).

Nitrati nastaju djelovanjem nitratne kiseline na metale, njihove okside, hidrokside i karbonate. Svi nitrati su topljivi u vodi zbog čega se i ne mogu naći u prirodi. Zbog  $sp^2$ -hibridizacije atoma dušika struktura nitratnog iona je planarna i može se prikazati kao rezonantni hibrid triju struktura (Filipović i Lipanović, 1995.).



**Slika 1** Rezonantna struktura nitratnog iona (Filipović i Lipanović, 1995.)

Nitrati su sveprisutni u okolišu, hrani, industrijskim i fiziološkim sustavima (Moorcroft i sur., 2001.). Onečišćujuće tvari su vode i podzemne vode koje mogu uzrokovati zdravstvene probleme kod dojenčadi i životinja, kao i eutrofikaciju vodnih sustava. Također, najčešće se povezuju s poljoprivrednim aktivnostima zbog korištenja umjetnih gnojiva (Wakida i Lerner, 2005.). Utvrđeno je da 70 – 80% nitrata u površinskim i podzemnim vodama potječe od poljoprivrednih aktivnosti, međutim, to nije jedini izvor onečišćenja. Istjecanje iz septičkih jama i neodgovarajuće izgrađeni kanalizacijski sustavi, atmosferska depozicija i primjena organskih gnojiva doprinose onečišćenju nitratima kao i problemima povezanim s tim onečišćenjem (Wakida i Lerner, 2005.; Rivett i sur., 2008.).

Kemija dušika je složena jer se dušik pojavljuje u više oksidacijskih stanja. Najvažniji oblici su amonijak ( $NH_3$ ), nitriti ( $NO_2^-$ ) i nitrati ( $NO_3^-$ ) (Shrimali i Singh, 2001.). Ciklus dušika kreće u trenutku kada dušik-fiksirajuće bakterije započinju s procesom biološke fiksacije dušika kako slijedi:  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ . Nadalje, biološki dušik također se mineralizira u anorganski oblik putem razgradnje biološkog materijala. Općenito govoreći, molekula dušika ( $N_2$ ) vrlo je stabilna i lako se prevodi u nitrate i nitrite u atmosferi.

Nitrati ( $\text{NO}_3^-$ ) i nitriti ( $\text{NO}_2^-$ ) glavni su izvori elementarnog dušika potrebnog za proizvodnju aminokiselina i proteina kako u biljkama, tako i u životinjama. I nitrati i fosfati esencijalne su hranjive tvari za rast biljaka, pa se koriste i u proizvodnji gnojiva. Visoke koncentracije nitrata i fosfata u otpadnim vodama dovode do povećanja količine hranjivih tvari u vodama što stimulira prekomjeran rast fitoplanktona te dolazi do cvjetanja vodenih površina, koje u konačnici remete normalno funkcioniranje ekosustava. Velika populacija algi potrošit će sav kisik iz vode te onemogućiti život flore i faune. Ova pojava zove se eutrofikacija. Eutrofikacija se očituje smanjenjem kakvoće vode u vidu smanjenja koncentracije kisika u vodi, mutnoće vode, lošeg mirisa i velikoj gustoći algi (Scholten i sur., 2005.).

### 2.1.2. Rasprostranjenost nitrata u vodama

Određivanje koncentracije prisutnog dušika u vodi koji se pojavljuje u obliku amonijaka, nitrata ili nitrita, od velike je važnosti, jer se ovi spojevi stvaraju razgradnjom organskih tvari (proteina, uree i dr.), spontanom kemijskim reakcijama ili djelovanjem bakterija.

U posljednjih nekoliko godina zabilježeno je sve češće onečišćenje podzemnih voda nitratima. Na područjima intenzivne poljoprivredne proizvodnje zabilježene su najveće koncentracije nitrata u podzemnim vodama (Filipović i sur., 2013.). Koncentracije nitrata u podzemnim vodama ovise o vrsti tla i geologiji. Bakterije iz tla prevode različite oblike dušika u nitrata, što je poželjan proces jer se većina dušika kojeg koriste biljke apsorbira u obliku nitrata u tlu. Međutim, nitrati se izuzetno lako ispiru i lako s vodom migriraju kroz profil tla. Ukoliko su oborine jake, ili ako je navodnjavanje učestalo i obilno, nitrati će dospjeti ispod korijena biljke i tako prodrijeti u podzemne vode (Oram, 2015.) U Hrvatskoj je granična vrijednost nitrata u vodi za piće propisana Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (MZ, 2013.) i iznosi 50 mg/L izraženo kao  $\text{NO}_3^-$ , koja je također granična vrijednost propisana Nitratnom direktivom u zemljama EU (EC, 1991.). U Sjedinjenim Američkim Državama, koncentracije nitrata u vodi za piće iznose od 4 do 9 mg/L, a u poljoprivrednim područjima i do 100 mg/L. Najčešće voda za piće bogata nitratima potječe iz privatnih bunara, osobito plitkih (< 15 m dubine) u regijama s propusnim tlima (Fewtrell, 2014.).

U aerobnim uvjetima, nitrati se mogu procijediti u relativno visokim količinama u vodonosnik, kada nema biljaka koje će apsorbirati nitrate. Razgradnja ili denitrifikacija odvija se samo u malom opsegu u tlu i stijenama koji formiraju vodonosnik. U anaerobnim uvjetima, nitrati se u potpunosti mogu reducirati do plinovitog dušika. Prisutnost visoke ili niske granice podzemne vode, količina oborina, prisutnost organskih tvari i ostale fizikalno-kemijske karakteristike važni su pri određivanju nitrata u tlu. U površinskim vodama, nitrifikacija i denitrifikacija se također mogu odvijati, ovisno o temperaturi i pH. Smanjenja količine nitrata u površinskim vodama ovisi najčešće o samoj vegetaciji (WHO, 2011.).

### 2.1.3. Utjecaj nitrata na ljudsko zdravlje

Premda je unos nitrata i nitrita u organizam učestala pojava, jer su prisutni u hrani, njihova prekomjerna količina u organizmu može izazvati neželjene posljedice po zdravlje.

Štetna djelovanja nitrata zabilježena su još 1940. zbog pojave dječje methemoglobinemije ('sindrom plavog djeteta'), a koja je bila povezana s unosom vode za piće s visokom koncentracijom nitrata. Analize slučajeva dječje methemoglobinemije pokazale su da su takvi slučajevi bili rijetki kad je koncentracija nitrata u podzemnoj vodi iznosila 44 mg/L i manje. Pojedini autori smatraju da nitrati nisu jedini uzrok methemoglobinemiji te da je ograničenje od 45 do 50 mg/L nitrata u vodi za piće nepotrebno (Lundberg i sur., 2008; Gilchrist i sur., 2010.).

Toksičnost nitrata u vodi za piće manifestira se kada se nitrat transformira u nitrit u probavnom sustavu. Nitratni ion oksidira željezo u hemoglobinu crvenih krvnih stanica tvoreći methemoglobin koji nema sposobnost prenošenja kisika do stanica u tijelu pri čemu krvne žile i koža poplave. Potencijalni rizik pojave raka zbog nitrata (nitrita) postoji kada nitrati reagiraju s aminima u tijelu i na taj način stvaraju nitrozamine koji su poznati karcinogeni. U tom slučaju, nitrati se moraju prevesti u nitrite prije nego nastane nitrozamin (Oram, 2015.).

Zabilježene letalne doze nitratnog iona za čovjeka kreću se od 67 do 833 mg nitratnog iona/kg tjelesne težine. Toksične količine, uz formiranje methemoglobina kao kriterija toksičnosti, kretale su se od 33 do 350 mg nitratnog iona/kg tjelesne težine. Oralna letalna doza za ljude kreće se od 33 do 250 mg nitratnog iona/kg tjelesne težine (niže doze primjenjive su za djecu i starije osobe). Doze od 1 do 8,3 mg nitratnog iona/kg tjelesne težine, dovode do pojave

methemoglobinemije. Usporedbom toksičnih doza za ljude i životinje, dolazi se do zaključka da je toksičnost nitrata slična za ljude i eksperimentalne životinje. U odnosu na ljude, štakori su 10 – 100 puta manje osjetljivi na nitrata jer nemaju mehanizam pretvorbe nitrata u nitrite (Boink i Speijers, 2001.).

Ekološka studija povezanosti povećanih koncentracija nitrata u vodi za piće i ne-Hodginkova limfoma (NHL) te raka probavnog i urinarnog trakta provedena je u Slovačkoj Republici. Podaci o povećanim koncentracijama nitrata u vodi za piće u mjestima koji koriste vodu za piće iz javnih vodoopskrbnih mreža korelirani su s pojavom raka u periodu od 1986. do 1995. godine. Uočena je povišena stopa pojave kolorektalnog raka, kao i ne-Hodginkovog limfoma kod žena i muškaraca. Nije zabilježen slučaj raka bubrega i mjehura. Osim toga, izloženost nitratima povezuje se s povećanim rizikom raka crijeva i rakom želudca (EFSA, 2008.).

## 2.2. OTPADNE VODE

Otpadne vode su vode kojima je promijenjena kakvoća utjecajem ljudskog djelovanja, odnosno unošenjem, ispuštanjem ili odlaganjem u vode hranjivih i drugih tvari, toplinske energije te drugih uzročnika onečišćenja, pri čemu dolazi do promjena njenih prvotnih značajki: fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških (Ružinski i Anić Vučinić, 2010.). U otpadne vode ubrajaju se:

- *kućanske otpadne vode* – nastaju u seoskim i gradskim naseljima, a nazivaju se još komunalne, gradske ili fekalne otpadne vode. Njihova kakvoća ovisi o načinu življenja, klimatskim uvjetima, sustavu snabdijevanja i odvodnje. Ove vode se često miješaju s otpadnim vodama iz različitih malih obrta, podzemnim vodama i oborinskim vodama.
- *tehnološke (industrijske) otpadne vode* – nastaju provedbom različitih tehnoloških postupaka. Ovisno o sirovinama koje se uporabljaju u procesu i dobivenom proizvodu ovisit će i kakvoća otpadnih voda. Većina industrijskih otpadnih voda se ne može međusobno uspoređivati jer nemaju zajedničke pokazatelje kakvoće.

U **Tablici 1** prikazani su podaci kategorizacije onečišćujućih tvari vode.

**Tablica 1** Kategorizacija onečišćujućih tvari vode i primjeri (Priestley, 1995.)

Veličina čestica u $\mu\text{m}$	Anorganski	Organski	Biološki
Topljivi <0,001	otopljene soli (npr. NaCl, $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{NO}_3^-$ )	fulvinske kiseline, fenoli, šećeri, škrob	DNA
Koloidi 0,001 – 1,0	dispergirane gline, precipitati metalnih oksida	huminske kiseline, proteini	virusi, bakterije
filtrirajuće 1 -100	suspendirani sedimenti glina ili minerala	drvena ili papirna vlakna, emulgirana ulja ili masti	protozoa, alge
taložive 100 - 1000	šljunak	grube čestice hrane	crvi i drugi paraziti
čestice > 1000	kamenje, stijene itd.	plastični spremnici	mrtve životinje

Sirova otpadna voda često sadrži velike količine organskog dušika i amonijaka, a nakon određenog vremena, ovi spojevi u aerobnim uvjetima prelaze u nitrat. Nitratni ion je najviše oksidirani oblik dušika i kemijski nije reaktivan u razrijeđenim vodenim otopinama. Obično nitrata u prirodnim vodama nalazimo u umjerenim količinama, no ta količina se povećava prekomjernom upotrebom dušičnih gnojiva i ispuštanjem nedovoljno pročišćenih otpadnih voda u okoliš. Iz tih razloga, u mnogim krajevima svijeta nemoguće je koristiti podzemnu vodu za ljudsku potrošnju (Shrimali i Singh, 2001.).

Kako bi se zaštitili prijemnici (recipijenti), otpadne vode moraju se pročistiti prije ispuštanja u okoliš. Granične vrijednosti emisija otpadnih voda koje se ispuštaju u površinske vode ili u sustav javne odvodnje, utvrđene su Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (MP, 2013.a).

U pogledu provedbe zaštite voda u Republici Hrvatskoj, temeljni dokumenti su Zakon o vodama (NN 153/09, 130/11, 56/13, 14/14) (HS, 2009.), Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (MP, 2013.a), Državni plan za zaštitu voda NN 8/99 (VRH, 1999.), Strategija upravljanja vodama (NN 91/08) (Hrvatski sabor, 2008.), koji na nacionalnoj razini uključuju aktivne i pasivne mjere zaštite voda od onečišćenja te Akcijski program zaštite voda od onečišćenja uzrokovanog nitratima poljoprivrednog podrijetla (MP, 2013.b) (Hrvatske vode, 2016.). Potrebni stupanj pročišćavanja ovisi prvenstveno o ekološkom statusu prijemnika (vodotoka) u koji se ispuštaju pročišćene otpadne vode te o veličini uređaja za pročišćavanje.

Ciljevi obrade otpadnih voda su:

- prevođenje onečišćujućih tvari iz otpadne vode u sigurne krajnje proizvode koji nemaju negativan utjecaja na okoliš
- zaštititi zdravlje ljudi
- recikliranje vrijednih komponenti iz otpadne vode
- priuštiti isplativ proces obrade i tehniku zbrinjavanja
- biti u skladu s propisanim zakonom i standardima vezanim uz obradu i zbrinjavanje otpadnih voda (Samer, 2015.).

### **2.2.1. Tehnološke otpadne vode**

Tehnološke otpadne vode nastaju u tvornicama i industrijskim pogonima nakon upotrebe vode u procesu proizvodnje kao i prilikom održavanja i pranja uređaja, odnosno, to su sve vode koje nastaju u tehnološkim postupcima, osim sanitarnih otpadnih voda i oborinskih voda.

Otpadne vode prehrambene industrije sadrže veliku količinu onečišćujućih tvari koji mogu biti biološki lako ili teško razgradivi spojevi (Patwardhan, 2008.). Otpadne vode iz industrije dijele se na:

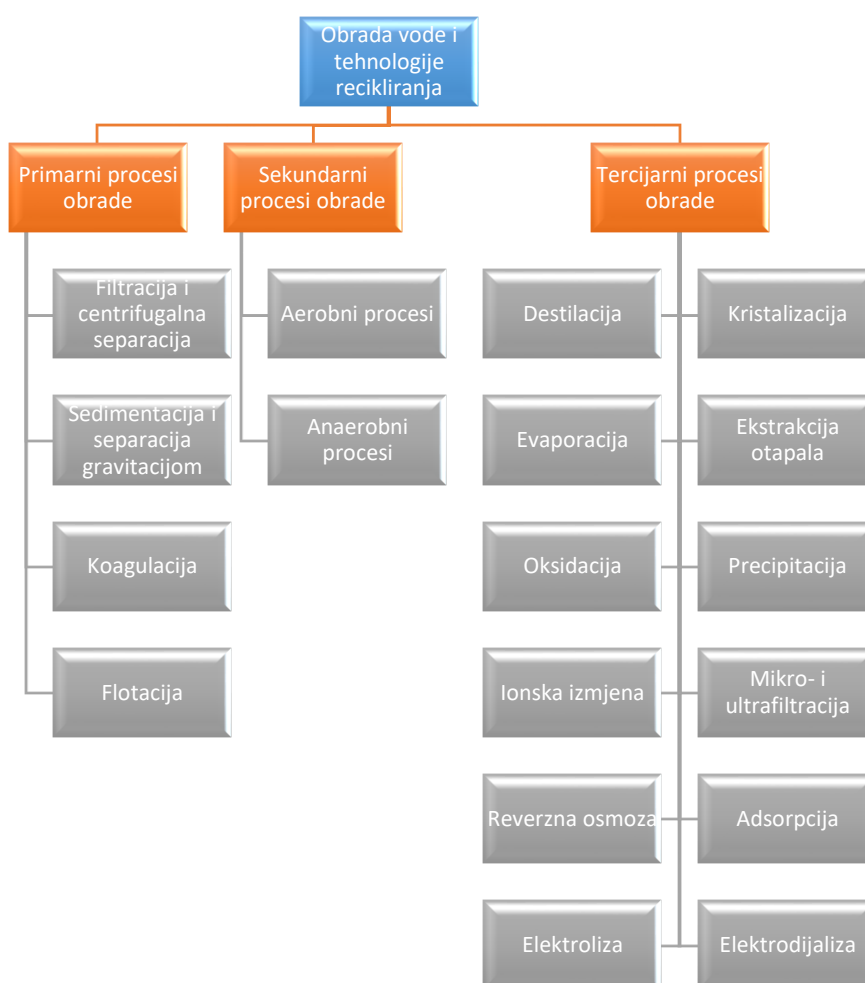
- biološki lako razgradive, primjerice podrijetlom iz prehrambene i fermentativne industrije
- biološki teško razgradive, podrijetlom iz kemijske, farmaceutske i celulozne industrije (Glancer-Šoljan i sur., 2001.; Tušar, 2004.).

Ispuštanjem otpadnih voda s onečišćujućim tvarima u određenim koncentracijama mogu štetno djelovati na okoliš. Iz tih razloga, imperativ je smanjiti potrošnju vode i pročistiti otpadnu vodu kako bi bilo sigurnije ispustiti takvu vodu u okoliš (Ranade i Bhandari, 2014.).

### 2.3. METODE OBRADJE OTPADNIH VODA

Komunalne, poljoprivredne, industrijske ili oborinske otpadne vode danas sadrže sve veće koncentracije onečišćujućih tvari koje prirodni okoliš ne može asimilirati. Zbog toga su razvijene različite tehnologije za pročišćavanje i obradu otpadnih voda prije njihova ispuštanja u okoliš (Ružinski i Anić Vučinić, 2010.).

Metode obrade otpadnih voda mogu se podijeliti na fizikalne, kemijske i biološke postupke i u većini slučaja se ovi postupci kombiniraju (FAO, 2016.), a najčešće se dijele na primarnu, sekundarnu i tercijarnu obradu otpadnih voda. Primarna obrada uključuje preliminarni proces pročišćavanja fizikalne i kemijske prirode, dok sekundarna obrada podrazumijeva biološku obradu otpadnih voda. Nakon tercijarne obrade, otpadna voda (obrađena primarnim i sekundarnim procesima) je takve kakvoće da se može upotrijebiti u različite svrhe (primjerice, vodu za piće, u industriji, medicini i sl.) (Gupta i sur., 2012.).



**Slika 2** Klasifikacije kemijske obrade i tehnologija recikliranja vode (Gupta i sur., 2012.)



Najčešće metode za uklanjanje/smanjenje nitrata iz vode uključuju kemijsku denitrifikaciju s elementarnim željezom ( $\text{Fe}^0$ ), elementarnim magnezijem ( $\text{Mg}^0$ ), ionsku izmjenu, reverznu osmozu, elektrodijalizu, katalitičku denitrifikaciju i biološku denitrifikaciju. Svjetska zdravstvena organizacija predlaže ionsku izmjenu i biološku denitrifikaciju kao metode za uklanjanje nitrata, dok Američka agencija za zaštitu okoliša (US EPA) smatra ionsku izmjenu, reverznu osmozu i elektrodijalizu najboljim dostupnim tehnologijama. Međutim, svaka od ovih tehnologija ima svoje prednosti i ograničenja, a poneke od njih se smatraju i preskupe, neučinkovite ili generiraju puno nusproizvoda (Primo i sur., 2009., Bhatnagar i Sillanpää, 2011.).

Adsorpcija na aktivnom ugljenu nedvojbeno je jedna od najšire korištenih metoda obrade otpadnih voda za uklanjanje teško razgradivih organskih spojeva te anorganskih onečišćujućih tvari kao što su nitrati, sulfati i teški metali. U literaturi su dostupni rezultati brojnih istraživanja obrade otpadnih voda adsorpcijom na aktivnom ugljenu od kojih mnogi ističu učinkovitost uklanjanja različitih spojeva (Bhatnagar i Minocha, 2006.). Potrebno je naglasiti kako je odabir odgovarajućeg materijala za uklanjanje specifičnih aniona od izuzetne važnosti kako bi se postigla optimalna učinkovitost.

Nitrati se iz otpadnih voda mogu ukloniti adsorpcijom na aktivni ugljen koji je proizveden iz različitih materijala kao što su koks, ostatci drvne industrije, rižina ljuska, palmina ljuska, lignin, koštice šljive, kokosa i drugih (Bhatnagar i Minocha, 2006.). Iako je upotreba jeftinih otpadnih materijala ekonomski isplativa, ograničavajući čimbenik je nemogućnost ili relativno loša regeneracija navedenih materijala (Chiban i sur., 2012.).

Kod reverzne osmoze, neželjeni ioni iz vode uklanjanju se propuštanjem vode kroz polupropusnu membranu koja služi kao barijera prolasku otopljenih tvari na principu sita. U tu svrhu, najčešće se koriste membrane načinjene od celuloznog acetata, poliamida ili kompozitne membrane. Membrane nemaju afinitet prema pojedinačnim ionima, nego je stupanj zadržavanja soli proporcionalan valenciji iona prisutnih u vodi. Problemi koji se tijekom reverzne osmoze javljaju su začepljenje pora membrane i oštećenje tijekom vremena. Navedeni problemi nastaju zbog taloženja topljivih i organskih tvari, koloidnih čestica i drugih onečišćujućih tvari, a osim toga, proces reverzne osmoze zahtijeva predtretman vode (Kapoor i Viraraghavan, 1997.).

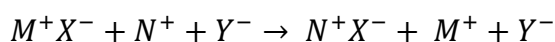
Elektrodijaliza je manje osjetljiva na začepljenje pora membrane u odnosu na reverznu osmozu, pa se stoga može očekivati i veći stupanj recikliranja vode, a problemi zbrinjavanja slane vode sveden je na minimum. U posljednje vrijeme sve se više uređaja za elektrodijalizu instalira u svrhu uklanjanja nitrata iz vode za piće. U Izraelu je instaliran uređaj za smanjenje koncentracije nitrata u vodi sa 100 mg/L na 45 mg/L te se 94% vode ponovno koristi. Međutim, kao i kod svake druge tehnologije i elektrodijaliza ima negativan aspekt, a to je retentat koji se također mora na adekvatan način zbrinuti (Bosko i sur., 2014.).

Od svih navedenih metoda, ionska izmjena prepoznata je kao najjednostavnija i sigurna metoda koja se koristi za uklanjanje nitrata iz vode i otpadne vode. Iz tih razloga sve je veći interes za tzv. „low cost“ materijale te su dosadašnja istraživanja na nusproizvodima prehrambene industrije i poljoprivredne djelatnosti kao adsorbenasa/ionskim izmjenjivačima pokazala zavidne rezultate.

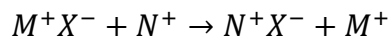
## 2.4. IONSKA IZMJENA

Ionska izmjena je kemijski proces koji je učinkovit za koncentriranje i uklanjanje molekula male molekularne mase i otopljenih iona. Kod ionske izmjene, ioni iz otopine se vežu na kruti ionski izmjenjivač koji otpušta stehiometrijski ekvivalentnu količinu iona istovrsnog naboja (Tedeschi, 1997.). Ionski izmjenjivač je građen kao trodimenzionalni kostur na kojem su fiksirani pozitivni ili negativni električni naboj. Kostur tvori polupropusni sustav u koji difundiraju ioni. Izmjenjivač je električki neutralan jer su nepokretni ioni vezani za kostur izmjenjivača kompenzirani pokretnim ionima suprotnog električnog naboja. Kada ionski izmjenjivač dođe u doticaj s otopinom iona koji su različiti od pokretnih iona vezanih na izmjenjivač, ioni će difundirati u zrno ionskog izmjenjivača do uspostave ravnotežnog stanja koja je poznata pod nazivom Donannova ravnoteža. Izmjena iona događa se samo između iona istog naboja i to je reverzibilan proces (Mijatović i Matošić, 2007; Park, 2012.).

Ako ionski izmjenjivač prikažemo kao  $M^+X^-$ , pri čemu je  $M^+$  topljivi ion, i ako se pretpostavi da je u otopini soli  $NY$ , odnosno  $N^+$  i  $Y^-$ , reakcija izmjene može se napisati kako slijedi:



Navedeno podsjeća na jednostavnu reakciju supstitucije između dvije soli MX i NY. Obzirom da Y<sup>-</sup> ne sudjeluje u reakciji, može se izostaviti s obje strane jednadžbe, što se pojednostavljeno može prikazati ovako:



U ovom primjeru izmjenjuju se kationi, a analogno tome može se napisati jednadžba za ionski izmjenjivač kada je netopljivi ion u izmjenjivaču kation (Kumar i Jain, 2013.).

Čvrsta faza ili izmjenjivači netopljivi su i mogu biti od prirodnih (kaolinit, silikati i prirodni minerali) ili sintetskih materijala (polimeri). Uglavnom se preferiraju sintetski organski izmjenjivači zbog njihove trajnosti, velikog kapaciteta i jednostavne regeneracije.

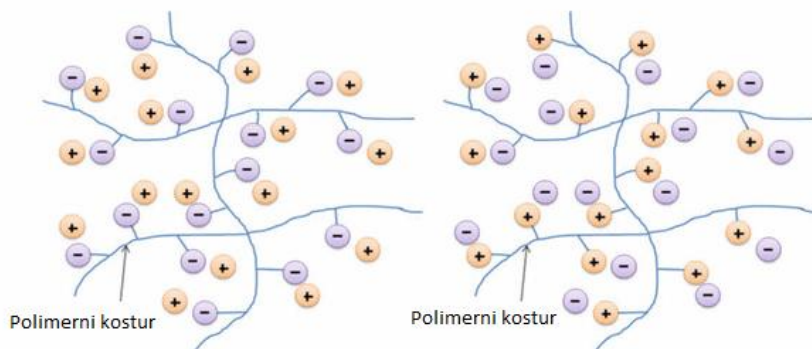
Odabir ionskog izmjenjivača u prvom redu ovisi o prirodi onečišćujućih tvari koje se žele ukloniti, pa se prema tome negativno nabijeni ioni uklanjaju anionskim, a pozitivno nabijeni ioni kationskim izmjenjivačima. Obzirom na njihovu funkcionalnu skupinu, ionske izmjenjivače dijelimo u četiri grupe: jako kiseli kationski, slabo kiseli kationski, jako bazni anionski i slabo bazni anionski.

Jako kiseli kationski izmjenjivači imaju sulfonsku (SO<sub>3</sub>H) aktivnu grupu vezanu na benzenski prsten koja se uvodi u inaktivni polimer sulfoniranjem s koncentriranom sulftanom kiselinom. Slabo kiseli kationski izmjenjivači proizvode se kondenzacijom divinil-benzena i metaakrilne kiseline. Kod jako baznih ionskih izmjenjivača, aktivne grupe su kvaterni amini, a kod slabo baznih primarni, sekundarni ili tercijarni amini (Mijatović i Matošić, 2007.).

Osim toga, vrlo se jednostavno regeneriraju kiselinama ili lužinama. Iz tih razloga, smatra se da su ionski izmjenjivači ekonomski isplativiji u odnosu na aktivni ugljen, koji se mora termički regenerirati ili odbaciti nakon zasićenja (Vigneswaran i sur., 2009.).

### 2.4.1. Struktura i svojstva ionskih izmjenjivača

Ionski izmjenjivači su kruti u vodi netopljivi makromolekularni polielektroliti koji pokazuju sposobnost izmjene iona (Park, 2012.). Na **Slici 3** shematski je prikazana kemijska struktura kationskog i anionskog izmjenjivača.



**Slika 3** Shematski prikaz kemijske strukture kationskog izmjenjivača (lijevo) i anionskog izmjenjivača (desno) (Park, 2012.)

U trodimenzionalnom polimeru poprečne veze onemogućavaju razdvajanje lanaca utjecajem polarne molekule vode tako da izmjenjivač u dodiru s vodom nabubri zbog hidrofilnosti aktivnih skupina. Nabubrenje je jače što je umreženost manja (Mijatović i Matošić, 2007.).

Prema fizikalnom karakteru, izmjenjivači se ubrajaju u adsorbense s intramicelarnom strukturom, koji posjeduju ogromnu unutrašnju površinu (oko 400 – 600 m<sup>2</sup>/g). Stoga u unutrašnjosti izmjenjivača koncentracije iona mogu biti i do 10 mol/L. To je moguće jer je kostur izmjenjivača prostorno tako građen da kod primanja vode ili hidratiziranih molekula nabubri u sva tri smjera (Korać, 1985.).

Osnovna svojstva ionskih izmjenjivača mogu se podijeliti na kemijske i fizikalne. Kemijska svojstva uključuju vrstu matriksa, stupanj unakrsnog povezivanja (eng. *cross-linking*), funkcionalne grupe, kapacitet ionske izmjene i ionski oblik, dok fizikalna svojstva uključuju fizikalnu strukturu i morfologiju, veličinu čestica, veličinu pora i morfologiju, površinu, djelomični volumen u nabubrenom stanju (Zagrodni, 2007.).

Nekada su se prirodni i sintetski aluminosilikati, odnosno zeoliti jedini koristili kao ionski izmjenjivači. Danas su oni zamijenjeni sintetskim izmjenjivačima. Sintetski izmjenjivači su netopivi polimeri kojima se kemijskim reakcijama dodaju kisele ili bazne grupe, tj. funkcionalne grupe. Te grupe imaju sposobnost reverzibilno izmjenjivati ione, a ukupan broj tih grupa određuju kapacitet izmjene, dok tip funkcionalne grupe određuje ionsku selektivnost (Sincero i Sincero, 2002.).

### 2.4.2. Mehanizam ionske izmjene

Ionska izmjena vrlo je slična adsorpciji, ali ipak postoje bitne razlike između ta dva procesa. U prvom slučaju izmjena se obavlja u stehiometrijskim odnosima, dakle reverzibilno, dok u drugom slučaju adsorbens može vezati elektrolit ili neelektrolit, a da ništa ne otpušta od sebe. To znači da se za svaki uklonjeni ion, drugi istovrsnog naboja otpušta u otopinu (Inglezakis i Pouloupoulos, 2006.). Koliko god ta razlika izgleda jasna, u praksi nije jednostavno povući razliku jer je gotovo svaka izmjena praćena adsorpcijom, dok s druge strane ima izrazitih adsorbensa koji mogu djelovati i kao ionski izmjenjivači (Korać, 1985.). Upotreba ionske izmjene za uklanjanje nitrata iz vode temelji se na izmjeni nitratnih iona kloridnim ionima (Matošić i sur., 2000.).

Najčešći sustav ionske izmjene uključuje nabubren materijal okružen vodenim medijem. Ionska izmjena, kao i svaki drugi heterogeni proces, postiže se transferom iona u i iz međufazne veze, a to je difuzija unutar materijala i difuzija u okolnu otopinu. Pored ove dvije glavne faze, tanki film otopine na površini ionskog izmjenjivača treba se razmatrati zasebno. Svojstva filma razlikuju se od svojstva otopine koja okružuje izmjenjivač. Stvaranje filma je neizbježno, a čak i snažno miješanje samo smanjuje debljinu međufaznog filma (Kumar i Jain, 2013.).

Kada se želi razumjeti mehanizam ionske izmjene, bitno je razlikovati nekoliko pojmova. Pojam *protuion* označava sastavni dio samog izmjenjivača ili se nalazi u otopini elektrolita. Protuioni iz otopine nisu sami, nego su praćeni tzv. koionima koji imaju isti predznak kao i funkcionalne skupine (Kumar i Jain, 2013.).

### 2.4.3. Čimbenici koji utječu na ionsku izmjenu

Da bi se izmjena protuiona između mase izmjenjivača i otopine mogla izvršiti što kvantitativnije, izmjenjivač mora ispunjavati dva osnovna uvjeta:

- mora u vodi bubriti
- nakon bubrenja njegove pore moraju poprimiti takav promjer da protuioni iz otopine mogu difundirati u unutrašnjost zrna i izmijeniti se protuionima s aktivnih grupa izmjenjivača (Korać, 1985.).

Kad je izmjenjivač suh, njegove grupe nisu ionizirane, ali su polarne, a prema tome i hidrofobne. Sorpcija početne količine vode rezultirat će ionizacijom grupa povećavajući njihovu hidrofilitnost. Međutim, solvatacija funkcionalnih grupa i protuiona nisu jedini uzrok bubrenju. Naime, zbog velike koncentracije iona u porama izmjenjivača, stvara se razlika osmotskog tlaka između središta materijala i otopine, a kao rezultat, molekule vode imaju tendenciju ulaska u izmjenjivač (Zagorodni, 2006.).

Priroda ionskih izmjenjivača također ima značajnu ulogu:

- valencija iona: pri niskim koncentracijama i sobnoj temperaturi stupanj izmjene povećava se povećanjem valencije iona  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Th}^{4+}$
- veličina iona: za jednako nabijene ione, izmjena se povećava smanjenjem veličine hidratiziranog iona  $\text{Li} < \text{H}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$
- polaritet: izmjena je jača kod iona većeg polariteta  $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$
- koncentracija otopine: u razrijeđenim otopinama, polivalentni anioni uglavnom se preferencijalno adsorbiraju
- koncentracija i naboj iona: ako izmjenjivač ima više pozitivnog naboja, a otopina manje pozitivnog naboja, izmjena je veća pri većim koncentracijama, a ukoliko izmjenjivač ima manje pozitivnog naboja, a otopina više pozitivnog naboja, bolja izmjena će se odvijati pri manjim koncentracijama.

Također, temperatura i pH utječu na učinkovitost ionske izmjene budući da je pH povezan s brojem iona raspoloživih za izmjenu, a temperatura regulira kinetičke procese (DuHamel i Graczyk, 1997.). Općenito, temperatura ima kompleksan učinak na selektivnost ionske izmjene jer su izmjene topline i entalpije relativno male i približne onima razrjeđivanja i koncentriranja iona u otopinama. Prema dosadašnjim saznanjima vrlo je teško teoretski predvidjeti utjecaj temperature na selektivnost ionske izmjene u nepoznatom sustavu pa ga je potrebno eksperimentalno utvrditi (Mijatović i Matošić, 2007.). Sowmya i Meenakshi (2014.a) navode da je pH bitan parametar koji utječe na adsorbens, ali i na adsorbant, te da je adsorpcija nitrata na protoniran i karboksiliran kitozan bila veća pri nižim pH vrijednostima. Pored navedenoga, bitno je naglasiti da i drugi čimbenici poput mase adsorbensa, mase adsorbanta i drugih iona utječu na učinkovitost ionske izmjene. Naime, Kalaruban i sur. (2016.a) navode kako prisutnost sulfatnih, fosfatnih i kloridnih iona značajno smanjuju učinkovitost uklanjanja nitrata iz vode pomoću modificiranih sjemenki kokosa i klipa kukuruza.

Navedeno se događa iz razloga što sulfati imaju dvostruki naboj, pa prema tome i jaču tendenciju da se adsorbiraju, u odnosu na kloride koji imaju jednovalenti naboj i fosfate koji pretežno imaju također jednovalentan naboj pri pH 6,5.

#### 2.4.4. Adsorpcijska ravnoteža

Kao što je prethodno navedeno, ionska izmjena slična je adsorpciji, međutim, ipak postoje značajne razlike. Kod ionske izmjene ioni se ne uklanjaju iz otopine, nego zamjenjuju drugim ionima, vezanim na čvrstu fazu elektrostatskim silama. Shodno tome, postoje dva toka: jedan u ionski izmjenjivač, a drugi u suprotnom smjeru, iz ionskog izmjenjivača u otopinu. U većini slučajeva, adsorpcija i ionska izmjena se ne razlikuju u praktičnoj primjeni, i većini teorija i modela pristupilo se pomoću adsorbenasa. To se događa iz razloga što je ionski izmjenjivač lakše promatrati kada se izuzme funkcionalna skupina (Kammerer i sur., 2011.).

Slično kao i kod adsorpcije, ravnotežne izoterme ionske izmjene opisuju distribuciju ciljanih komponenti između čvrste i tekuće faze u ravnotežnom stanju. Za razliku od adsorpcije, ionska izmjena može pokazati više od jedne izoterme pri određenoj temperaturi (Kammerer i sur., 2011.). Iako se često koriste iste jednadžbe za modeliranje adsorpcije i ionske izmjene, treba imati u vidu da je ionska izmjena stehiometrijska reakcija, a adsorpcija ne-stehiometrijski fenomen (Gupta i sur., 2009.). Modeliranje eksperimentalnih adsorpcijskih izoterma, ključan je način predviđanja mehanizama adsorpcije, koji dovodi do poboljšanja na području znanosti adsorpcije (Chen, 2015.). Primjerice, Chen i sur. (2015.) ispitali su različite Fe(III) silika adsorbente funkcionalizirane aminima za uklanjanje fosfata. Primijenili su tri linearna i nelinearna matematička modela (Langmuirov, Freundlichov i Dubinin-Radushkevichev) kako bi korelirali eksperimentalne podatke dobivene šaržnim pokusima. Modeliranjem su došli do zaključka da nelinearni Langmuirov model najbolje opisuje dobivene eksperimentalne podatke. Na taj način, pružili su određenu teorijsku podlogu za operativni dizajn i praksu za uklanjanje fosfata adsorpcijom.

Prema prirodi sila koje zadržavaju adsorbirane čestice na površini krute faze razlikuju se dvije vrste adsorpcije. Ako su čestice vezane na površinu silama koje odgovaraju Van der Waalsovima silama kohezije, dipol-dipolnim silama, silama disperzije i indukcije (ispod 50 kJ/mol), kojima se molekule u plinovima i tekućinama uzajamno privlače, tada je adsorpcijska veza razmjerno

slaba, i u tom slučaju se govori o Van der Waalsovoj ili fizikalnoj adsorpciji. Ukoliko su kemijske sile uzrok adsorpcije, govorimo o kemijskoj adsorpciji ili kemisorpciji i ovdje su sile nešto jače (60 – 450 kJ/mol) (Brdička, 1969., Gupta i sur., 2009., Kammerer i sur., 2011.). I pri fizikalnoj i pri kemijskoj adsorpciji uspostavlja se nakon kraćeg ili duljeg vremena neko određeno ravnotežno stanje. Adsorpcijska ravnoteža općenito je opisana funkcijom:

$$f(n_a a, p, T) = 0 \quad (1)$$

gdje je  $n_a$  broj molova adsorbirane tvari koji se odnose na jedinicu mase ili površine,  $p$  je tlak, a  $T$  temperatura. Kod otopina tlak  $p$  zamjenjuje se koncentracijom  $c$ . Pri mjerenju ravnoteža uvijek jednu varijablu držimo konstantnom, tako da pri konstantnoj temperaturi dobijemo adsorpcijsku izotermu, pri konstantnom tlaku adsorpcijsku izobaru i pri konstantnom broju adsorbiranih molova adsorpcijsku izosteru. Najčešće se primjenjuje i teoretski je najbolje obrađena adsorpcijska izoterma (Brdička, 1969.).

Adsorpcijske izoterme grafički prikazuju odnos količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa i količine adsorbata preostalog u mediju koji se ispituje pri konstantnoj temperaturi i u ravnotežnim uvjetima (Rangabhashiyam i sur., 2014.).

Distribucija nitrata između tekuće i krute faze opisane su Langmuirovom, Freundlichovom i Dubinin-Radushkevichevom adsorpcijskom izotermom. Freundlichova jednadžba smatra se čisto empirijskom, a ostale dvije pretpostavljaju da se adsorpcija odvija kada je površina prekrivena funkcionalnim grupama (Samatya i sur., 2006.).

### **Langmuirova adsorpcijska izoterma**

Langmuirova adsorpcijska izoterma najviše je korištena jednadžba, a pretpostavlja sljedeće: ujednačena adsorpcijska energija po čitavoj površini adsorbensa, jednak afinitet otopljene tvari na svim stranama adsorpcije, nema interakcije između adsorbiranih molekula, jedan mehanizam adsorpcije, stvaranje monomolekularnog sloja na slobodnoj površini. U praksi postoji nekoliko tipova adsorpcijskih strana, i mehanizam nije isti za prvu i zadnju adsorbiranu molekulu (Hall i sur., 1966., Soto i sur., 2011.).

Eksponencijalni oblik Langmuirove jednadžbe je sljedeći:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$



Linearni oblik:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

gdje je:

$q_e$  - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

$q_m$  - maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

$C_e$  - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

$K_L$  - Langmuirova konstanta (L/mg)

Podaci opisani Langmuirovom jednadžbom prikazuju se krivuljom ovisnosti  $C_e/q_e$  i  $C_e$  gdje se linearni parametri  $q_m$  i  $K_L$  mogu izračunati iz odsječka i nagiba krivulje (Keränen i sur., 2013.).

### **Freundlichova adsorpcijska izoterma**

Freundlichova ravnotežna izoterma je empirijska jednadžba koja se koristi za opisivanje adsorpcije u višemolekularnom sloju gdje postoji interakcija među adsorbiranim molekulama:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Linearizacijom Freundlichove jednadžbe (4) dobije se sljedeća jednadžba:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

gdje je:

$q_e$  - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

$C_e$  - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

$n$  - parametar koji se odnosi na jačinu adsorpcije

$K_F$  - Freundlichova konstanta (mg/g)(mg/L)<sup>-1/n</sup>

Podaci opisani Freundlichovom jednadžbom prikazuju se krivuljom ovisnosti  $\ln q_e$  i  $\ln C_e$  gdje se linearni parametri  $n$  i  $K_L$  mogu izračunati iz odsjeka i nagiba krivulje (Keränen i sur., 2013.).

Model je primjenjiv za adsorpcije na heterogenim površinama s jednakom energijom distribucije i reverzibilnom adsorpcijom. Freundlichova jednadžba ukazuje da se energija adsorpcije eksponencijalno smanjuje na završnim točkama adsorpcijskih centara na adsorbensu. Freundlichove konstante su empirijske konstante koje ovise o vanjskim čimbenicima. Vrijednost  $1/n$  između 0 i 1 govori o stupnju nelinearnosti između koncentracije otopine i adsorpcije. Ako je vrijednost  $1/n$  jednaka 1, adsorpcija je linearna (Rangabhashiyam i sur., 2014.).

### **Dubinin-Radushkevicheva adsorpcijska izoterma**

Dubinin-Radushkevicheva izoterma može se primijeniti za procjenu prividne slobodne energije i karakteristika adsorpcije. Dubinin-Radushkevicheva jednadžba definirana je na sljedeći način:

$$q_e = q_m \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (6)$$

Linearni oblik jednadžbe:

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (7)$$

pri čemu je:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (8)$$

gdje je:

$q_e$  - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

$q_m$  - maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

$C_e$  - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

$K_{DR}$  - Dubinin-Radushkevicheva konstanta ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )

$\varepsilon$  - Polanyiev potencijal

$T$  - temperatura (K)

$R$  - opća plinska konstanta (J/mol K)

$E$  - slobodna energija (kJ/mol)

Dubinin-Radishkevicheva izoterma obično se primjenjuje kada se želi odrediti radi li se o fizikalnoj ili kemijskoj adsorpciji pomoću slobodne energije ( $E$ ), koja je definirana kao promjena slobodne energije potrebne za uklanjanje molekule s njenog trenutnog mjesta na beskonačnu udaljenost u otopini (Babaeiveli i Khodadoust, 2013.). Ovaj model općenitiji je od Langmuirove izoterme jer se devijacije ne temelje na idealnoj pretpostavci kao što su jednak potencijal adsorpcijskih strana, odsustvo steričkih smetnji između adsorbiranih i neadsorbiranih čestica i homogenost površine na mikroskopskoj razini (Itodo i Itodo, 2010.).

Količinu slobodne energije moguće je izračunati iz sljedeće jednadžbe:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K}} \quad (9)$$

Dubinin-Radushkevichev model temperaturno je ovisan i ako se podaci adsorpcije pri različitim temperaturama grafički prikažu kao funkcija  $\ln q_e$  i  $\varepsilon^2$ , svi raspoloživi podaci ležat će na istoj krivulji koja se naziva karakteristična krivulja (Rangabhashiyam i sur., 2014.).

#### 2.4.5. Adsorpcijska kinetika

Adsorpcijska kinetika opisuje vremenski ovisan razvoj procesa adsorpcije sve dok se ne postigne ravnoteža. Proces adsorpcije podijeljen je na prijenos mase i topline. Prijenos mase dijeli se na četiri grupe: a) prijenos adsorbanta iz tekuće faze na potpovršinu, koja se tvori oko adsorbensa; 2) prijenos kroz potpovršinu, koja se također naziva i difuzija u filmu; 3) nasumičan prijenos u pore adsorbensa difuzijom pomoću fluida pora (difuzija kroz pore); 4) interakcije s aktivnim stranama adsorbensa. Prijenos topline dijeli se na transfer energije unutar adsorbensa i transfer energije kroz potpovršinu koja okružuje čestice izmjenjivača (Kammerer i sur., 2011.).

Ispitivanje kinetike je nužno kod dizajniranja ionskih izmjenjivača, jer opisuju količinu adsorbiranih iona na ionski izmjenjivač koji je povezan s vremenom zadržavanja. Štoviše, kinetičke studije mogu dati predodžbu o realnom mehanizmu procesa. Različiti kinetički modeli su ispitani s ciljem opisivanja učinkovitosti ionske izmjene, a najčešći su model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda, Elovichev model i model međučestične difuzije (Ho, 2006.; Zewail i Yousef, 2015.).

Kinetika ionske izmjene puno je kompliciranija nego kod adsorpcije jer se ovdje ne događa samo maseni protok prema ionskom izmjenjivaču, nego i protustrujna izmjena različito nabijenih iona. Osim toga, korak koji određuje brzinu adsorpcije ovisan je o čestičnoj difuziji ili difuziji u filmu, koji također ovise o različitim brzinama difuzije izmijenjenih iona i ciljanih spojeva. Upravo takvi nejednaki protoci iona uzrokuju devijacije elektroneutralnosti pri tome uzrokujući električni potencijal (difuzijski potencijal) (Kammerer i sur., 2011.).

### **Model pseudo-prvog reda**

Kako bi se razlikovala kinetička jednadžba temeljena na kapacitetu adsorpcije iz otopina, Lagergrenova jednadžba prvog reda nazvana je jednadžba pseudo-prvog reda (Ho i McKay, 1998., Qiu i sur., 2009.). Fenomen adsorpcije pseudo-prvog reda je jednomolekularni proces koji se temelji na reverzibilnoj ravnotežnoj reakciji (Kammerer i sur., 2011.) koja se može karakterizirati na sljedeći način:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{m1} - q_t) \quad (10)$$

Integriranjem jednadžbe (10) pri graničnim uvjetima  $q_t = 0$  i  $q_t = q_t$  pri  $t = t$ , dobije se:

$$\ln\left(\frac{q_{m1}}{q_{m1} - q_t}\right) = k_1 t \quad (11)$$

Jednadžba (11) može se zapisati kao:

$$\ln(q_{m1} - q_t) = \ln q_{m1} - k_1 t \quad (12)$$

gdje je:

$q_{m1}$  - 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 ( $\text{min}^{-1}$ )

**Model pseudo-drugog reda**

Kinetički model pseudo-drugog reda pretpostavlja da se adsorpcija temelji na kemisorpciji drugog reda. Jednadžba pseudo-drugog reda uspješno je primijenjena na adsorpciju metala, bojila, herbicida, ulja i organskih tvari iz vodenih otopina (Qiu i sur., 2009.)

Ho (2003.) je model pseudo-drugog reda prikazao sljedećom jednadžbom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{m2} - q_t)^2 \quad (13)$$

Razdvajanjem varijabli iz jednadžbe (13) dobije se:

$$\frac{dq_t}{(q_{m2} - q_t)^2} = k_2 t \quad (14)$$

Integriranjem jednadžbe (14) pri graničnim uvjetima  $t = 0$  do  $t = t$  i  $q_t = 0$  do  $q_t = q_t$ :

$$\frac{1}{(q_{m2} - q_t)} = \frac{1}{q_{m2}} + k_2 t \quad (15)$$

Jednadžba (15) može se napisati na sljedeći način:

$$q_t = \frac{k_2 q_{m2}^2 t}{1 + k_2 q_{m2} t} \quad (16)$$

Linearizacijom jednadžbe (15) dobije se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{m2}^2} + \frac{t}{q_{m2}} \quad (17)$$

gdje je:

$q_{m2}$  - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

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

$t$  - vrijeme (min)

$k_1$  - konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda (g/mg min)

**Elovichev model**

Jednadžba prvobitno predložena od Roginsky i Zeldovich (McLintock, 1967), danas poznata kao Elovichev-a jednadžba primjenjuje se za kemijske adsorpcijske procese i prikladna je za sustave s heterogenim površinama. Ova jednadžba se i danas uvelike koristi u adsorpcijskoj kinetici koja opisuje mehanizam kemijske adsorpcije (kemijske reakcije) u prirodi (Wu i sur., 2009.).

Elovichev kinetički model opisan je jednadžbom (Chabani, 2007., Chen i sur., 2010., Ghanim i Ajjam, 2013.):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (18)$$

gdje je:

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

$\alpha$  - početna brzina adsorpcije (mg/g min)

$\beta$  - desorpcijska konstanta (g/mg)

Elovicheva jednadžba (18) može se pojednostaviti pod pretpostavkom da je  $\alpha\beta \gg 1$  i primjenom graničnih uvjeta ( $q_t = 0$  u vremenu  $t = 0$  i  $q_t = q_t$  u vremenu  $t = t$ ):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (19)$$

Dobiveni visoki koeficijenti korelacije pokazatelj je kemisorpcije. Vrijednosti  $\alpha$  i  $\beta$  mogu se izračunati iz nagiba i odsječka pravca koji prikazuje ovisnost  $q_t$  i  $\ln t$  (Chen i sur., 2010.).

**Model međučestične difuzije**

Model međučestične difuzije može se opisati sljedećom jednadžbom (Guler i Sarioglu, 2014.):

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (20)$$

gdje je:

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

$k_{id}$  - konstanta brzine međučestične difuzije (mg/g min<sup>1/2</sup>)

$C$  - odsječak

Konstante prisutne u modelu međučestične difuzije, mogu se odrediti iz nagiba i odsjeka pravca koji prikazuje ovisnost  $q_t$  i  $t^{0.5}$ . Prema ovoj jednadžbi, ovisnost  $q_t$  i  $t^{0.5}$ , trebala bi biti linearna ( $C = 0$ ), ukoliko je međučestična difuzija jedini proces koji utječe na brzinu adsorpcije. Ukoliko pravac ne prolazi kroz ishodište ( $C \neq 0$ ), adsorpcijski proces odvija se u više koraka različitim brzinom (međučestična difuzija i utjecaj graničnog sloja). Što je veći  $C$ , veći je utjecaj graničnog sloja (Guler i Sarioglu, 2014.).

## 2.5. PRIMJENA RAZLIČITIH MATERIJALA ZA UKLANJANJE NITRATA

Aktivni ugljen najviše je proučavan adsorbens koji ima sposobnost adsorbirati razne onečišćujuće tvari iz vode poput metalnih iona, bojila, fenola i drugih organskih tvari. Iz tih razloga, koristi se za uklanjanje onečišćujućih tvari iz otpadnih voda. Provedba procesa obrade vode adsorpcijom je jednostavna i operativni troškovi su relativno niski. Međutim, adsorbensi se često ne mogu regenerirati ili je regeneracija ekonomski neisplativa. Iz navedenih razloga, potražilo se rješenje u alternativnim materijalima koji uključuju prirodne materijale i nusproizvode raznih industrija (Gupta i sur., 2009.).

Za uklanjanje nitrata iz vode ispitivani su adsorbensi na bazi pepela, cementa, površinski modificiranog zeolita, alunita, polimernih ionskih izmjenjivača, poljoprivrednih nusproizvoda i sl. (Nur i sur., 2014.).

Nekoliko je komercijalno dostupnih anionskih izmjenjivača ispitano s ciljem selektivnog uklanjanja nitrata: Purolite A520E (Samatya i sur., 2006., Primo i sur., 2009.), Purolite A100 (Bulgariu i sur., 2010.), Purolite A300 (Primo i sur., 2009.) i Amberlite IRA900 (Pintar i sur., 2001.). Svi oni pokazali su obećavajuće rezultate s visokim adsorpcijskim kapacitetima. Međutim, neki autori ipak daju prednost modificiranim prirodnim materijalima jer su pokazali sličnu ili veću učinkovitost u odnosu na komercijalne izmjenjivače s visokim adsorpcijskim kapacitetima (Orlando i sur., 2002.b, Keränen i sur., 2013.).

Nusproizvodi poljoprivrede atraktivni su kao supstrat za razvoj novih biosorbenata iz nekoliko razloga: nalazimo ih u velikim količinama, jeftini su i nisu toksični. Pored toga, kao lignocelulozni materijali, posjeduju značajan broj funkcionalnih grupa (primjerice, -OH, -CHO)

u celulozi, hemicelulozi i ligninu. Iz navedenih razloga lako stupaju u kemijske reakcije kondenzacije, esterifikacije i polimerizacije. Na taj se način mnogi nusproizvodi prevode u funkcionalne polimere, osobito kada se –OH grupa kombinira s ligandima alkoksiamina i na taj način poboljšavaju svojstva anionskih izmjenjivača (Nguyen i sur., 2014.).

Odabir prekursora za razvoj jeftinih adsorbenasa ovisi o mnogo čimbenika. Prekursor bi trebao biti lako dostupan, jeftin i da nije štetan za okoliš. Štoviše, za bolje rezultate adsorpcije, poželjan je veći sadržaj ugljika i kisika. Druge poželjne karakteristike su visoka otpornost na habanje, visoka temperaturna stabilnost i mala veličina pora, koja rezultira većom površinom, a samim time i većim kapacitetom za adsorpciju. Prekursori se prema svom porijeklu dijele na organske i anorganske. Organski prekursori uključuju biljne, životinjske i druge materijale s visokim udjelom ugljika, poput nejestivih dijelova voća, rižinih ljuskica, kore drveta, morskih trava, tresetnica, kose i keratina i drugih. Anorganski prekursori su najčešće zemlja, glina, blato, zeoliti, materijali iz ruda, metalni oksidi i hidroksidi (Ali i sur., 2012.).

### *Zeoliti*

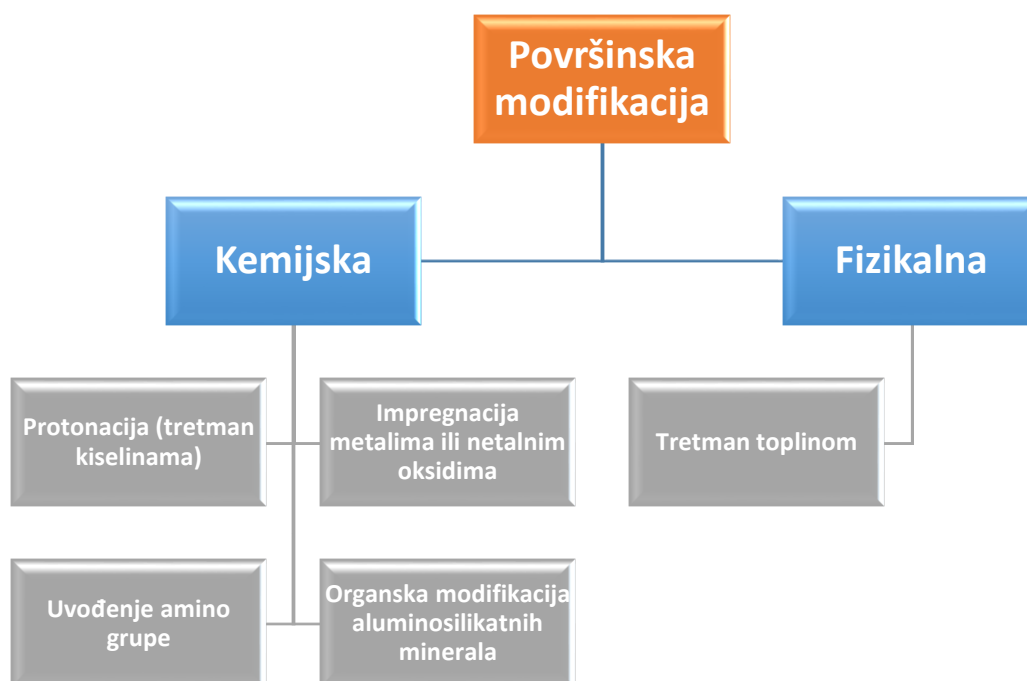
Zbog svojih adsorpcijskih, ionsko izmjenjivačkih i katalitičkih svojstava, zeoliti su privukli veliku pozornost. Štoviše, prirodni zeoliti prepoznati su kao visoko učinkoviti materijali za uklanjanje raznih onečišćujućih tvari iz vode. Klinoptilolit, kao najrasprostranjeniji prirodni zeolit, često se primjenjuje zbog svoje ekonomske isplativosti, osobito u zemljama u razvoju. Pavlović i sur. (2014.) ispitali su modificirane zeolite na uklanjanje nitrata iz vode. Modifikacije zeolita proveli su s  $MnCl_2$ ,  $MgCl_2$  i  $FeCl_3$ . Kod svih adsorbenasa učinkovitost uklanjanje nitrata povećavala se s povećanjem temperature, a utvrđeno je da tip oksida ima utjecaj na mehanizam adsorpcije. Nusproizvodi poljoprivrede imaju velik afinitet za ione metala te ih uspješno uklanjaju iz vodenih medija, pri čemu učinkovitost uklanjanja ovisi o kapacitetu, afinitetu i fizikalno-kemijskim karakteristikama samog materijala (Sud i sur., 2008.).

#### **2.5.1. Alternativni adsorbensi za uklanjanje nitrata**

Za uklanjanje nitrata iz vode korišteno je nekoliko adsorbenasa, primjerice, aktivni ugljen, poljoprivredni ostatci, industrijski otpad, ionski izmjenjivači i drugi organski ili sintetski spojevi.



Većina njih nije pokazala značajnu učinkovitost te ima nizak adsorpcijski kapacitet (Bhatnagar i Sillanpää, 2011.). Kako bi se poboljšao kapacitet i selektivnost, neki prirodni organski ionski izmjenjivači se modificiraju, kao primjerice ionski izmjenjivači na bazi celuloze koji se modificiraju uvođenjem fosfatnih, karbonskih ili drugih kiselih funkcionalnih skupina (Kumar i Jain, 2013.). Površinska modifikacija uključuje niz kemijskih i fizikalnih metoda, a pregled modifikacija koje se najčešće provode u cilju povećanja učinkovitosti adsorpcije je dan na **Slici 4.**



**Slika 4** Tehnike površinske modifikacije za povećanje učinkovitosti adsorbenata (Loganathan i sur., 2013.)

Površinska protonacija je postupak kojim se adsorbensi tretiraju kiselinama kako bi se povećala gustoća pozitivnog površinskog naboja. Veći broj pozitivno nabijenih grupa adsorbirat će više negativno nabijenih nitrata elektrostatskom privlačnošću (Loganathan i sur., 2013.). Öztürk i Baktaş (2004.) su sa sepiolitom (magnezijev silikat) modificiranog s 400 mL 0,75 M HCl, povećali adsorpciju nitrata iz otopine koncentracije 100 mg  $\text{NO}_3^-/\text{L}$  za tri puta pri čemu je adsorpcijski kapacitet iznosio 10 mg/g u odnosu na nmodificirani sepiolit kada je adsorpcijski kapacitet iznosio 3,5 mg/g. Neki autori su također modificirali crveni mulj s klorovodičnom kiselinom i tako, prema Langmuiru, povećali kapacitet zasićenja sa 114 na 363 mg  $\text{NO}_3^-/\text{g}$ . Do povećanja adsorpcijskog kapaciteta došlo je uslijed povećanja specifične površine i potencijala nultog naboja (PZC) (Cengeloglu, 2006.).

Orlando i sur. (2002.a) proizveli su slabo bazni anionski izmjenjivač za uklanjanje nitrata iz vode iz lignoceluloznog otpada poljoprivrede na način da su uveli epoksi- i amino-grupe u šećernu trsku i ljuskice riže. U drugom istraživanju, od ljuske kokosa, borove kore, lišća čaja draguna, konjske rotkvice i drugih, također su pomoću iste metode dobili anionske izmjenjivače čiji su se adsorpcijski kapaciteti kretali od 63 do 74 mg/g, što je otprilike jednako komercijalnom anionskom izmjenjivaču IRA-900 (74 mg/g) (Orlando i sur., 2002.b).

Gao i sur. (2009.) sintetizirali su anionski izmjenjivač s epiklorohidrinom i trietilaminom u prisustvu *N,N*-dimetilformamida. Istraživali su optimalne uvjete sinteze mijenjajući katalizator (piridin ili NaOH) te njegovu dozu te iste ispitali na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vode. Rezultati su pokazali da je veća učinkovitost (89,1%) postignuta s piridinom, dok je s NaOH iznosila 35,3%. Utvrđeno je da izmjenjivač u svojoj strukturi sadrži puno amino skupina pozitivnog naboja.

Xu i sur. (2010.a) modificirali su ostatke pšenice ETM metodom i na taj način pripremili anionski izmjenjivač koji je učinkovito uklonio fosfate iz vodenih otopina. Navedeni izmjenjivač imao je veći kapacitet adsorpcije (1,8 mmol/g, prema Langmuirovoj izotermi) od komercijalnih anionskih izmjenjivača (0,45 – 1,36 mmol/g) i aktivnog ugljena (0,19 mmol/g). Također, regeneracijom materijala utvrđeno je da se isti mogao koristiti i do deset ciklusa sorpcije i desorpcije pri čemu je smanjenje u kapacitetu adsorpcije neznatno. Modifikaciju pšenične slame s piridinom izveli su Xu i sur. (2010.b) te postigli kapacitet adsorpcije za nitrata od 52,8 mg/g, a za fosfate 45,7 mg/g. Regeneraciju materijala provodili su s klorovodičnom kiselinom i natrijevim kloridom te utvrdili da se regeneracija može provesti i do četiri puta, a da se pri tome ne smanji adsorpcijski kapacitet modificirane pšenične slame. Također, Wang i sur. (2010.) su modifikacijom običnog trsta (lat. *Arundo donax*) ETM metodom, koja obiluje lako dostupnim hidroksilnim grupama u celulozi, hemicelulozi i ligninu, uklonili preko 85% fosfata iz modelnih otopina. U navedenom radu, mijenjan je omjer koncentracija epiklorohidrina, *N,N*-dimetilformamida (DMF), etilendiamina (EDA) i trietilamina te je zaključeno da je optimalan omjer navedenih reaktanata za pripravljanje adsorbensa sljedeći: trst : epiklorohidrin : DMF : EDA : trietilamin = 4 g : 10 mL : 5 mL : 2 mL : 10 mL, pri temperaturi od 60 do 70 °C. Navode da je doza EDA ključan faktor koji utječe na reakciju sinteze.

Grupa autora (Xu i sur., 2013.), modificirali su stabljike pšenice i pamuka te u pilot-postrojenju ispitali njihov adsorpcijski kapacitet na uklanjanje nitrata iz vode. Utvrđeno je da je

adsorpcijski kapacitet približno jednak u širokom rasponu pH (4-10), a visoka učinkovitost desorpcije postignuta je s klorovodičnom kiselinom. Adsorpcijski kapaciteti pri uklanjanju nitrata iz vode postupkom adsorpcije u koloni kretali su se od 29,3 do 41,2 mg/g.

Katal i sur. (2012.) ispitali su adsorpciju nitrata na modificirane rižine ljuske postupkom aminacije slično kao i Orlando i sur. (2002.b) pri čemu je utvrđen adsorpcijski kapacitet prema Langmuiru od 56 mg/g pri pH 7. Najučinkovitija adsorpcija postignuta je pri pH 6, a najmanje učinkovita adsorpcija pri nižim pH vrijednostima uslijed disocijacije funkcionalnih grupa u adsorbensu, dok je pri višim pH vrijednostima došlo do kompeticije zbog visokih koncentracija  $\text{OH}^-$ . U realnim uzorcima vode onečišćene nitratima, očekuje se da će biti veća koncentracija nitrata u odnosu na druge ione, pa bi i kompeticija trebala biti niska. Katal i sur. (2012.) su uočili da je učinak uklanjanja nitrata iz komunalne otpadne vode u Iranu bila 91,8% što je usporedivo s 95% pri istim eksperimentalnim uvjetima iz modelne otopine bez prisustva drugih iona.

Kitozan se također koristio za uklanjanje nitrata. Kitozan je prirodni proizvod dobiven deacetilacijom polisaharida kitina. Kitin se može pronaći u egzoskeletu škampi, rakova i drugih morskih organizama. Kitozan sadrži amino grupe koje su idelane za adsorpciju aniona. No, kako bi se poboljšala adsorptivna svojstva, ispitano je nekoliko kemijskih modifikacija, kao što je tzv. unakrsno povezivanje (eng. *cross-linking*) i protonacija amino grupa (Jaafari i sur., 2001.; Chatterjee i sur., 2009.a). Jafaari i sur. (2004.) otkrili su da protonirani unakrsno povezani kitozan pri pH 6,2 linearno povećava ravnotežnu koncentraciju nitrata. Pri ravnotežnoj koncentraciji od 30 mg/L, adsorpcijski kapacitet iznosio je 0,1 mg nitrata/g. Navedeni adsorpcijski kapacitet postignut je pri pH od 2 do 7, a najveći adsorpcijski kapacitet postignut je pri pH 3 - 5. S druge strane, Chatterjee i sur. (2009.a), postigli su adsorpcijski kapacitet od 104 mg/g za protonirani unakrsno povezani kitozan kojeg su sintetizirali. Adsorpcijski kapacitet dosegno je maksimum također u pH području od 3 do 5.

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je ispitati mogućnost i učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelnih otopina nitrata, modelnih otpadnih voda te realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mliječne industrije primjenom modificiranih nusproizvoda prehrambene industrije te komercijalno dostupnog ionskog izmjenjivača Relite A490.

Ispitivanja su obuhvatila sljedeće nusproizvode prehrambene industrije:

- ljuske lješnjaka
- pivski trop
- sjemenke grožđa

Učinkovitost adsorpcije nitrata na navedene materijale ispitana je u ovisnosti o sljedećim čimbenicima:

- početnoj masenoj koncentraciji nitrata
- pH vrijednosti modelnih otopina nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda
- masenoj koncentraciji adsorbensa
- vremenu adsorpcije
- temperaturi adsorpcije
- vrsti adsorbenasa
- te su provedena ispitivanja u koloni.

Adsorpcijska svojstva svakog pojedinog prethodno navedenog adsorbensa te učinkovitost provedene adsorpcije nitrata ispitana su u ovisnosti o:

- određivanju parametara adsorpcijske ravnoteže pomoću tri različita modela adsorpcijskih izoterma
- određivanju parametara kinetike adsorpcije pomoću četiri različita kinetička modela
- određivanju adsorpcijskih parametara s obzirom na različite čimbenike.

## 3.2. MATERIJALI I METODE

### 3.2.1. Otopine i kemikalije

U eksperimentalnom dijelu ovog rada korištene su sljedeće kemikalije:

- kalijev nitrat,  $\text{KNO}_3$  p.a. (Alkaloid, Makedonija)
- sumporna kiselina,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , p.a., konc. 96% (Carlo Erba Reagents, Italija)
- fosforna kiselina,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , p.a., konc. 85% (Carlo Erba Reagents, Italija)
- 2,6-dimetilfenol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ , p.a., (Merck, Njemačka)
- ledena octena kiselina,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , p.a., konc. (J.T. Baker, Nizozemska)
- *N,N*-dimetilformamid, p.a. (GramMol, Hrvatska)
- epiklorohidrin, p.a. (Sigma Aldrich, Njemačka)
- trietilamin, p.a. (Fisher Scientific, Ujedinjeno Kraljevstvo)
- etilendiamin, p.a. (Sigma-Aldrich, SAD)
- natrijev klorid, p.a. (Kemika, Hrvatska)
- pufer otopina pH 7,00 (Reagecon Diagnostics Ltd., Irska)
- pufer otopina pH 4,01 (Reagecon Diagnostics Ltd., Irska)
- ekstrakt kvasca (Biolife, Italija)
- tripton (Biolife, Italija)
- goveđi ekstrakt (Biolife, Italija)
- amonijev acetat,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , p.a. (Kemika, Hrvatska)
- amonijev klorid,  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- dikalijev fosfat,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$
- kalijev dihidrogen fosfat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$
- kalcijev karbonat,  $\text{CaCO}_3$
- magnezijev karbonat,  $\text{MgCO}_3$
- željezov sulfat heptahidrat,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- selektivni ionski izmjenjivač Relite A490 (Resindion S. r. l.)

### 3.2.2. Instrumenti

U eksperimentalnom dijelu ovog rada korišteni su sljedeći uređaji:

- Termostatska tresilica Polytest 20, Bioblock Scientific
- Laboratorijski pH metar Seven Easy, Mettler Toledo
- Laboratorijski konduktometar Seven Easy, Mettler Toledo
- Laboratorijski mlin, IKA A11 basic, IKA
- Analitički vibrirajući uređaj za prosijavanje AS200, Retsch GmbH
- Magnetska termostatska miješalica, MR 3001, Heidolph
- Analitička vaga, AW 220 M, Shimadzu
- Spektrofotometar Specord 200, Analytic Jena
- Staklena kolona unutarnjeg promjera 13 mm i visine 15 cm
- Peristaltička pumpa Masterflex L/S 77200-62, Cole-Parmer, SAD
- Cary 630 FTIR, Agilent Technologies
- Visokorezolucijski pretražni elektronski mikroskop, JSM-7000F, JOEL

### 3.2.3. Priprava standardnih i modelnih otopina nitrata

Standardna otopina nitrata masene koncentracije od 1000 mg/L pripravljena je otapanjem 7,218 g kalijeva nitrata (Alkaloid, Makedonija) prethodno osušenog na 105° C u 1 L demineralizirane vode.

Razrjeđivanjem standardne otopine, pripravljene su modelne otopine masenih koncentracija 30, 50 i 100 mg/L s ciljem ispitivanja adsorpcijskih svojstava adsorbensa pri različitim početnim masenim koncentracijama.

Podešavanje pH vrijednosti praćeno je pomoću pH-metra Seven Easy (Mettler Toledo, Švicarska) koji ima mjerni raspon od 0 do 14 s mogućnošću određivanja 0,01 pH jedinice. pH metar je svakodnevno kalibriran s puferima 4,01 i 7,00 (Reagecon Diagnostics Ltd., Irska).

### 3.2.4. Priprava modelne otpadne vode

Modelne otpadne vode pripremljene su otapanjem nutritivno mineralnih sastojaka u demineraliziranoj vodi prema Kosjek i sur. (2007.). Korištene kemikalije su: ekstrakt kvasca (130 mg/L), tripepton (130 mg/L), goveđi ekstrakt (130 mg/L), amonijev acetat (317 mg/L), amonijev klorid (40 mg/L), kalijev dihidrogenfosfat (8 mg/L), kalijev hidrogenfosfat (24 mg/L), kalcijev karbonat (100 mg/L), magnezijev karbonat (100 mg/L) natrijev klorid (40 mg/L) i željezov sulfat heptahidrat (5 mg/L).

Kako bi se dobile početne masene koncentracije nitrata od 10, 30, 50, 100, 200 i 300 mg/L, u pripremljenu modelnu otpadnu vodu dodavana je potrebna količina standardne otopine  $\text{KNO}_3$  (1000 mg/L).

### 3.2.5. Otpadne vode konditorske i mliječne industrije

Otpadne vode konditorske i mliječne industrije uzorkovani su automatskim uzorkivačem tijekom 24 sata po 1 L. Tako prikupljeni kompozitni uzorci otpadne vode konditorske i mliječne industrije su čuvane u PVC spremnicima od 5 L u hladnjaku na 4 °C. Kemijski i pojedini fizikalni pokazatelji kakvoće otpadne vode konditorske i mliječne industrije prikazani su **Tablicom 2**, a izgled otpadne vode navedenih industrija prikazani su **Slikom 5**.



**Slika 5** Uzorci otpadne vode konditorske industrije (lijevo) i mliječne industrije (desno)



**Tablica 2** Usporedba kemijskih i fizikalnih pokazatelja kakvoće otpadne vode konditorske industrije i mliječne industrije

<b>Pokazatelj</b>	<b>Konditorska industrija</b>	<b>Mliječna industrija</b>
KPK (mgO <sub>2</sub> /L)	14488	16896
N <sub>ukupni</sub> (mg/L)	83	116
N-NH <sub>4</sub> (mg/L)	35	10
N-NO <sub>3</sub> (mg/L)	50	39
N-NO <sub>2</sub> (mg/L)	<0,002	0,36
P-PO <sub>4</sub> (mg/L)	16	30
pH	5,7	9,4
boja	sivo-smeđa	sivo-bijela
izgled	mutno	mutno

Za postizanje određenih koncentracija nitrata u uzorcima otpadnih voda (10, 30, 50, 100, 200 i 300 mg/L), ukoliko je bilo potrebno, dodavana je potrebna količina standardne otopine KNO<sub>3</sub> (1000 mg/L) ili su uzorci razrijeđivani demineraliziranom vodom.

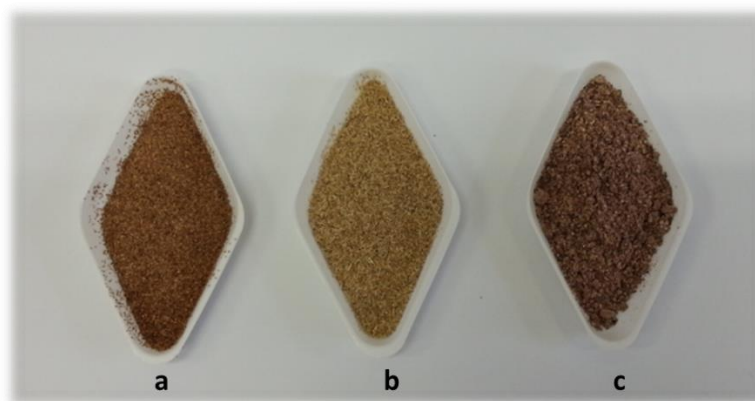
### 3.2.6. Uzorci lignoceluloznih materijala i njihova modifikacija

Za potrebe eksperimentalnog dijela ovog rada uzorci su samljeveni na laboratorijskom mlinu IKA A11 basic te klasirani prosijavanjem na standardnoj seriji sita (Retsch GmbH).

Nakon klasiranja, odabrane su frakcije od 200 – 300 µm (ljuske lješnjaka i pivski trop), odnosno 380 µm kada je riječ o sjemenkama grožđa<sup>1</sup>. Navedene frakcije odabrane su kako bi veličinom odgovarale komercijalnom ionskom izmjenjivaču Relite A490 čija veličina iznosi oko 300 µm.

**Slika 6** prikazuje uzorke za modifikaciju nakon mljevenja i klasiranja.

<sup>1</sup> U radu su korištene sjemenke grožđa nakon ekstrakcije superkritičnim CO<sub>2</sub>, čiji je postupak detaljno objašnjen u radu Jokić i sur. (2016.).



**Slika 6** Uzorci za modifikaciju nakon mljevenja i klasiranja (a) ljuske lješnjaka, (b) pivski trop i (c) sjemenke grožđa

Navedeni materijali su odabrani jer su bogati ligninom, hemicelulozom i celulozom, a poznato je da se anionski izmjenjivači i drugi funkcionalni polimeri konvencionalno proizvode iz celuloznih materijala (Orlando i sur., 2003.). U **Tablici 3** prikazane su usporedbe kemijskog sastava ljuske lješnjaka, pivskog tropa i sjemenki grožđa (Demirbaş, 1999.; Mussatto i sur., 2006.; Brebu i sur., 2013.).

**Tablica 3** Kemijski sastav ljuske lješnjaka, pivskog tropa i sjemenki grožđa

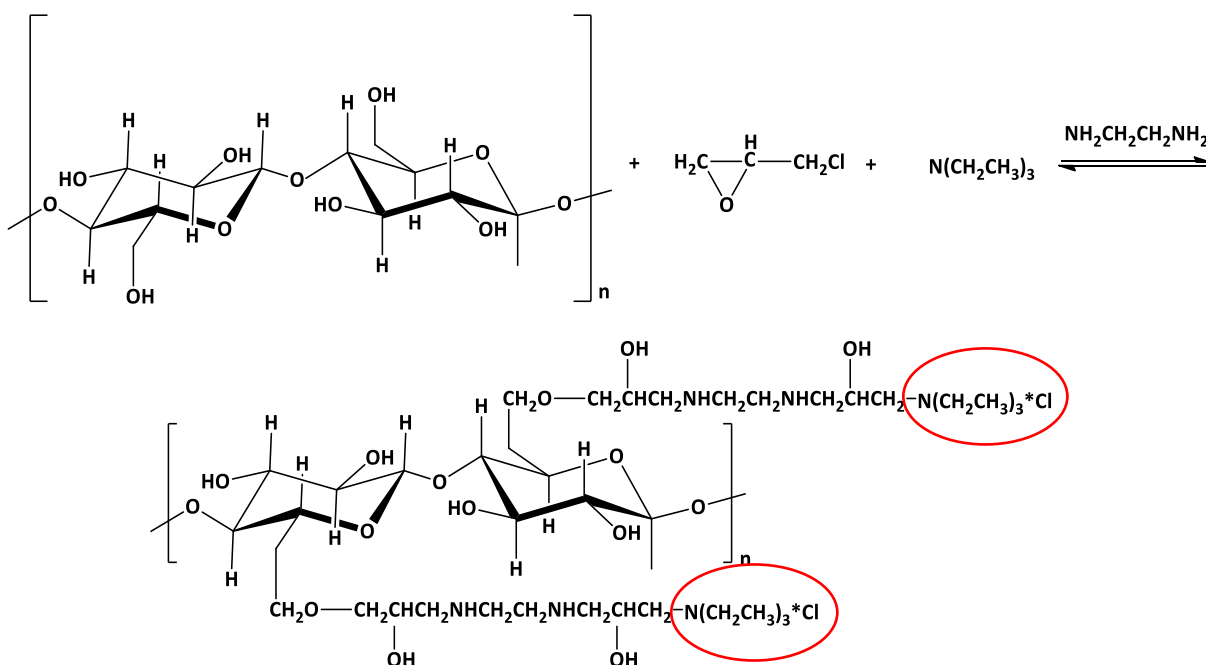
Strukturne komponente	Lignin	Hemiceluloza	Celuloza
	% suhe težine bez pepela i ekstraktibilnih tvari		
Ljuske lješnjaka	44,4	28,7	42,6
Pivski trop	27,8	28,4	16,8
Sjemenke grožđa	24,9	37,6	32,7

Kemijska modifikacija lignoceluloznih materijala provedena je prema Wang i sur. (2010.) i Keränen i sur. (2013.) na sljedeći način:

Odvagano je 2 g lignoceluloznog materijala (ljuske lješnjaka, pivskoga tropa ili sjemenki grožđa) u trogrlu tikvicu spojenu na Liebigovo hladilo. Potom je dodano 16 mL N,N-dimetilformamida (DMF) i 13 mL epiklorohidrina. Tikvica je potom uronjena u vodenu kupelj te je na magnetnoj miješalici uz neprestano miješanje ostavljena 45 minuta na 70 °C. Zatim je dodano 2,5 mL etilendiamina te se nastavilo s miješanjem sljedećih 45 minuta. Nakon toga,

dodano je 13 mL trietilamina te je miješanje nastavljeno idućih 120 minuta na 70 °C. Finalni proizvod (modificirana lignoceluloza) isprana je s 1 L demineralizirane vode visoke čistoće (milli-Q, Merck) kako bi se isprao višak kemikalija. Zatim je materijal osušen na 105 °C tijekom 24 sata. Obzirom da je došlo do unakrsnog povezivanja funkcionalnih grupa s epiklorohidrinom, etilendiaminom i trietilaminom, iz 2 g polaznog materijala, dobilo se oko 11 g adsorbensa.

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 kvaternu amonijevu sol. Anion iz kvaterne amonijeve soli je kloridni ion (Slika 7).



Slika 7 Shematski prikaz sinteze modificirane lignoceluloze (Xu i sur., 2010.a)

### 3.2.7. Karakteristike ionskog izmjenjivača Relite A490

Relite A490 je jako lužnata ionsko izmjenjivačka smola koja ima visoku selektivnost za nitrate. Porozna struktura Relite A490 omogućuje dobru kinetiku izmjene i otpornost prema fizikalnim, termičkim i osmotskim promjenama te prema organskim onečišćenjima.

Afinitet Relite A490 prema ionima je sljedeći:  $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ .

Nitrati su čvršće povezani s ionsko izmjenjivačkom smolom. Kao posljedica toga, tijekom procesa nitrati istiskuju sulfate, kloride i bikarbonate van iz smole. U **Tablici 4** prikazane su karakteristike ionskog izmjenjivača Relite A490 (Resindion S.r.l., TDS, 2014.).

**Tablica 4** Svojstva ionskog izmjenjivača Relite A490 (Resindion S.r.l., TDS, 2014.)

Matriks	Porožan kopolimer DVB-stiren
Funkcionalna grupa	Kvarterna amonijeva grupa
Boja i oblik	Svijetlo žućkaste neprozirne
Raspon veličine čestica	0,30 – 1,18 mm
Ionski oblik	Cl <sup>-</sup>
Ukupni kapacitet izmjene	1,3 eq/L
Zadržavanje vode	38 - 44%
Kemijska stabilnosti (pH)	0 – 14
pH djelovanja	1 – 12
Otpremna težina	690 g/L
Preporučeni radni uvjeti	
Brzina linearnog operativnog toka	5 - 50 m/h
Ekspanzija pri protustujnom ispiranju	50 - 80%
Sredstvo za regeneraciju	NaCl
Raspon količine sredstva za regeneraciju	100 - 200 g/L NaCl
Koncentracija sredstva za regeneraciju	10% NaCl

Prije provedbe adsorpcije nitrata, komercijalni ionski izmjenjivač Relite A490 ostavljen je u 1 M otopini NaCl tijekom sat vremena, nakon čega je ispran demineraliziranom vodom i osušen na 60 °C. Za provedbu pokusa, odvagana je suha masa izmjenjivača.

### 3.2.8. Provedba adsorpcije nitrata na pripremljene adsorbense

Učinkovitost uklanjanja nitrata na navedenim adsorbensima i komercijalno dostupnim ionskim izmjenjivačem Relite A490, ispitana je kroz različite čimbenike koji utječu na adsorpciju nitrata poput početne masene koncentracije nitrata u modelnoj otopini nitrata, modelnoj otpadnoj vodi i realnim uzorcima otpadnih voda konditorske i mliječne industrije,

masene koncentracije adsorbensa, pH vrijednosti modelne otopine, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mliječne industrije, vremena adsorpcije te temperature. Ispitivanje adsorpcijskih svojstava navedenih adsorbensa provedeno je na način da se u plastične kivete dodalo 50 mL modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode, uzorak (suspenzija) otpadne vode konditorske industrije ili uzorak (suspenzija) otpadne vode mliječne industrije. Nakon toga, dodana je određena masa adsorbensa te je postupak proveden u termostatskoj tresilici (**Slika 8**) sa 130 protresanja u minuti kroz određeno vrijeme i pri zadanoj temperaturi. Nakon provedene adsorpcije, uzorci su profiltrirani na grubom filter papiru te je određena koncentracija nitrata nakon adsorpcije. Pokusi su odrađeni u dvije paralele.



**Slika 8** Termostatska tresilica Polytest 20 (Bioblock Scientific)

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

$$q_e = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e)}{m} \cdot V \quad (21)$$

gdje je:

$q_e$  – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

$\gamma_0$  – početna masena koncentracija nitrata (mg/L)

$\gamma_e$  – ravnotežna masena koncentracija nitrata (mg/L)

$V$  – volumen modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode ili realnih uzoraka otpadnih voda (L)

$m$  – masa adsorbensa (g)

Učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode ili realnih uzoraka otpadnih voda na adsorbens izračunat je iz sljedeće jednadžbe:

$$R = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e)}{\gamma_0} \cdot 100 \quad (22)$$

gdje je:

R – udio uklonjenih nitrata (%)

$\gamma_0$  – početna masena koncentracija nitrata (mg/L)

$\gamma_e$  – ravnotežna masena koncentracija nitrata (mg/L)

#### **3.2.8.1. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju**

Adsorpcija nitrata na adsorbense provedena je pri početnim masenim koncentracijama nitrata od 10, 30, 50, 100, 200 i 300 mg/L. Učinak početnih masenih koncentracija nitrata ispitan je pri temperaturama 25, 35 i 45 °C tijekom 120 minuta uz 130 protresanja u minuti. pH vrijednost uzoraka vode nije podešavana. Masena koncentracija svakog pojedinog adsorbensa iznosila je 4 g/L.

#### **3.2.8.2. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata**

Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode, otpadne vode konditorske i mliječne industrije na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske lješnjaka, pivski trop i sjemenke grožđa te na ionski izmjenjivač Relite A490 ispitan je u rasponu vrijednosti pH od 2 do 10. pH vrijednost je podešavana pomoću 0,1 mol/L otopine NaOH i 0,1 mol/L otopine HCl. Ispitivanje je provedeno na temperaturama 25, 35 i 45 °C tijekom 120 min uz 130 protresanja u minuti, pri čemu je masena koncentracija adsorbensa iznosila 4 g/L.

### **3.2.8.3. Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na adsorpciju nitrata**

Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na adsorpciju nitrata provedena je s 1, 2, 4, 6, 8 i 10 g/L pojedinog adsorbensa. Ispitivanje je provedeno kroz 120 minuta uz 130 protresanja u minuti na temperaturama 25, 35 i 45 °C, a pH uzoraka vode bio je izvoran za svaki uzorak vode, odnosno nije podešavan.

### **3.2.8.4. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata**

Kinetika adsorpcije ispitana je s početnom masenom koncentracijom nitrata od 30 mg/L u modelnoj otopini nitrata, modelnoj otpadnoj vodi, otpadnoj vodi konditorske i mliječne industrije. Masena koncentracija adsorbensa iznosila je 4 g/L. Temperature su podešavane na 25, 35 i 45 °C. Ispitivanje se provelo u sljedećim vremenskim intervalima: 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 240, 360 i 1440 minuta uz 130 protresanja u minuti. Dobiveni podaci obrađeni su kinetičkim modelima: model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda, Elovichev model i model međučestične difuzije.

### **3.2.8.5. Utjecaj temperature na adsorpciju nitrata**

Utjecaj temperature na vezanje nitrata svih prethodno navedenih čimbenika provedena je na tri različite temperature 25, 35 i 45 °C pomoću termostatske tresilice Polytest 20 uz 130 protresanja u minuti.

## **3.2.9. Analitičke metode**

### **3.2.9.1. Određivanje koncentracije nitrata**

Koncentracija nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ) 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.

Postupak:

#### *2,6-dimetilfenol otopina*

Otopi se 1,2 g 2,6-dimetilfenola ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ ) u 1000 mL ledene octene kiseline ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )  $\rho = 1.05 \text{ g/mL}$ .

#### *Mješavina kiseline*

Oprezno je pomiješano 500 mL sumporne kiseline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ( $\rho = 1,84 \text{ g/mL}$ ) s 500 mL orto-fosforne kiseline ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ( $\rho = 1,69 \text{ g/mL}$ ).

U tikvicu je pipetirano 15 mL mješavine kiseline, a zatim dodano 2 mL uzorka ili priređenog razrjeđenja i 2 mL 2,6-dimetilfenolne otopine te dobro promiješano. Nakon 30 minuta očitana je apsorbancija na 324 nm u kivetama od 10 mm.

#### **3.2.9.2. Mjerenje pH vrijednosti**

Koncentracija vodikovih iona, odnosno pH, određuju se mjerenjem elektromotorne sile u članku koji sadrži indikatorsku elektrodu (elektroda koja reagira na vodikove ione, staklena elektroda), koja se stavlja u ispitivani uzorak, i referentnu elektrodu. Kontakt između ispitivane i referentne elektrode postiže se spajanjem tekućina koje su sastavni dio referentne elektrode. Razlika od jedne pH jedinice stvara potencijalnu promjenu od 58,16 mV na 20 °C ili 59,16 mV na 25 °C. Elektromotorna sila mjeri se pH-metrom, odnosno voltmetrom visokog otpora podešenim na pH vrijednost (Kuleš i Habuda-Stanić, 2000.).

pH vrijednost određena je upotrebom mjerača pH-vrijednosti Seven Easy (Mettler Toledo) metodom HRN ISO 10523:1998. pH-metar Seven easy ima mjerni raspon pH-vrijednosti od 0 do 14, sa mogućnošću određivanja od 0,01 pH jedinice<sup>211</sup>. pH-metar je svakodnevno kalibriran, prije početka mjerenja, puferima pH 4,01 i pH 7,00 (Reagecon, Irska).



### 3.2.9.3. Određivanje morfoloških i strukturnih značajki - FE SEM

Površinska morfologija i strukturne značajke svih ispitivanih adsorbenasa - nemodificiranih uzoraka ljuske lješnjaka, pivskog tropa i sjemenki grožđa te njihov modificirani oblik, snimljen je visokorezolucijskim pretražnim elektronskim mikroskopom s emisijom polja elektrona JOEL JSM-7000F (Jeol, Japan) (Slika 9).

Za FE SEM analizu potrebna je vrlo mala količina uzoraka (nekoliko mg). Tanki sloj uzorka fiksiran je na električki vodljivu, dvostruko ljepljivu ukljivku (grafitnu) traku koja je s druge strane fiksirana na metalni nosač (Zn-Cu slitina) promjera 1 cm<sup>2</sup>. Nosač s uzorkom je zatim učvršćen u odgovarajući držač kojim se unosi u komoru za uzorke mikroskopa. Vakuum u komori za uzorke iznosi 10<sup>-5</sup> Pa pa je bitno da su uzorci stabilni u vakuumu. Budući da se analiza izvodi pod elektronskim snopom potrebno je da je ispitivani materijal električki vodljiv. Ukoliko su uzorci električki nevodljivi pri snimanju dolazi do nagomilavanja električnog naboja na površini uzorka (električnog izbijanja) zbog čega se smanjuje kvaliteta SEM slike. Uzorci se obično naparavaju sa zlatom ili ugljikom. FE SEM 7000 F ima mogućnost snimanja uzoraka pri vrlo niskim naponima ubrzanja elektrona, od svega nekoliko stotina volti do 20 kV. Slabo električki vodljivi uzorci snimaju se pri niskim naponima te se na taj način minimiziraju efekti električnog izbijanja i nije potrebno naparavati uzorke s vodljivim slojem zlata ili ugljika što je bio slučaj s lignoceluloznim materijalima ljuski lješnjaka, pivskog tropa i sjemenki grožđa te njihovim modificiranim oblicima.



**Slika 9** Pretražni elektronski mikroskop JOEL JSM-7000F

#### 3.2.9.4. IR spektroskopija

FT-IR spektroskopija (eng. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy Technique*) je nedestruktivna i lako primjenjiva analitička metoda kemijske analize. Veliko značenje IR spektroskopije temelji se na visokoj informacijskoj vrijednosti spektra i na raznovrsnim mogućnostima mjerenja uzoraka. Položaj i intenzitet adsorpcijskih vrpca neke tvari jesu njezine izuzetno specifične karakteristike. Prilikom IR spektroskopije koriste se infracrvene zrake koje ili uzorak apsorbira ili prolaze kroz uzorak. Ovisno o tome koliko pojedina frekvencija prođe kroz uzorak, dobije se postotak transmisije. Iz IR sepkra može se kvantitativno odrediti svaki sastojak neke smjese, ako se pronađe dovoljno intenzivna vrpca, koju znatnije ne ometaju ostali sastojci smjese ili otapalo (Günzler i Gremlich, 2006.). U ovome radu, koristio se uređaj Cary 630 FTIR, Agilent Technologies (**Slika 10**). Budući da je na uređaju korištena ATR (eng. *Attenuat ed total reflection*) tehnika, za snimanje IR spektara korištena je mala količina (20 mg) fino usitnjenog materijala, (ljuske lješnjaka, pivski trop, sjemenke grožđa te njihove modificirane oblike i modificirane oblike nakon adsorpcije), koja je nanescna direktno na mjerni uređaj. Prilikom mjerenja uzorak je u bliskom kontaktu s prizmom materijala (dijamant) s relativno visokim indeksom loma, a infracrveno zračenje se reflektira od međupovršine prizma/uzorak pri čemu se mjeri transmisija u spektru od 4000 do 650  $\text{cm}^{-1}$ . Za detekciju je korišten DTGS (eng. *Deuterated triglycine sulfate*) detektor, a za korekciju spektra korištena je Happ Genzelova apodizacija.



**Slika 10** FT-IR spektroskop Cary 630, Agilent Technologies

### 3.2.10. Ispitivanja adsorpcije nitrata u koloni

Ispitivanja adsorbenasa u koloni provedena su u staklenoj koloni unutarnjeg promjera 13 mm i duljine 20 cm (**Slika 11**). Korišteno je po 1 g od svakog adsorbensa, a ispitivanja su provedena kroz tri ciklusa sorpcije i desorpcije. U svakom ciklusu propušteno je po 2 L uzorka vode (modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode te realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mliječne industrije) početnih koncentracija nitrata od 30 mg/L. Nakon svakog ciklusa, adsorbens je regeneriran s 200 mL 0,1 M NaCl, a zatim ispran s 500 mL destilirane vode. Kako bi se osigurali kontinuirani uvjeti protoka, koristila se peristaltička pumpa Masterflex L/S 77200-62 (Cole-Parmer, SAD), a protoci su bili podešeni na 10 mL/min kako za adsorpciju, tako i za desorpciju. Efluenti su se prikupljali u frakcijama od po 250 mL te je u njima određena koncentracija nitrata kako je opisano u poglavlju 3.2.6. te završna pH vrijednost.

Kapacitet zasićenja računat je na sljedeći način:

$$q_s = \frac{\gamma_0 V_0 - \sum \gamma_n V_n}{m} \quad (23)$$

gdje je:

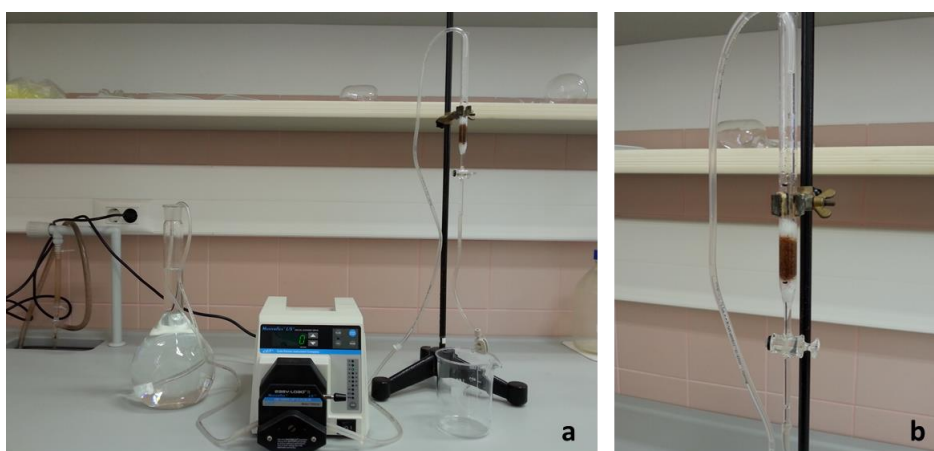
$\gamma_0$  – početna koncentracija nitrata u uzorku (mg/L)

$V_0$  – početni volumen uzorka (L)

$\gamma_n$  – koncentracija nitrata u frakciji n (mg/L)

$V_n$  – volumen frakcije n

$m$  – masa adsorbensa (g).



**Slika 11** Prikaz (a) sustava za ispitivanje adsorpcije nitrata u koloni i (b) kolona napunjena adsorbensom

## **4. REZULTATI**

#### 4.1. ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANE LJUSKE LJEŠNJAKA

##### 4.1.1. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske lješnjaka

Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mliječne industrije na modificirane ljuske lješnjaka, ispitana je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.7.1., a dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 5 – 8**.

**Tablica 5** Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane ljuske lješnjaka ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_0(\text{mg/L})$	$\gamma_e(\text{mg/L})$	$R/(%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	10,25	0,46	95,56	0,04	2,45	5,60	6,01
	29,35	3,77	87,15	0,13	6,39	5,60	6,04
	46,15	9,82	78,72	0,21	9,08	5,63	6,27
	94,39	33,17	64,86	0,35	15,30	5,61	6,30
	186,83	103,50	44,60	0,55	20,83	6,00	6,47
	278,29	175,12	37,07	0,63	25,79	6,1	6,45
35	10,77	0,48	95,55	0,04	2,57	5,61	5,41
	31,46	4,07	87,08	0,13	6,85	5,63	5,63
	49,79	9,89	80,14	0,20	9,98	5,61	5,67
	98,62	33,58	65,95	0,34	16,26	6,00	6,5
	188,78	109,43	42,03	0,58	19,84	6,01	6,56
	334,55	205,85	38,47	0,62	32,17	6,01	6,63
45	10,77	0,77	92,83	0,07	2,50	5,61	6,17
	31,46	4,47	85,79	0,14	6,75	5,63	6,17
	49,79	10,57	78,77	0,21	9,80	5,61	6,08
	98,62	34,63	64,88	0,35	16,00	6,00	6,03
	188,78	108,94	42,29	0,58	19,96	6,01	6,15
	334,55	209,92	37,25	0,63	31,16	6,01	6,30

**Tablica 6** Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske lješnjaka ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_o/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_o$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	10,12	6,98	31,00	0,69	0,78	6,97	7,55
	31,14	18,37	40,99	0,59	3,19	7,00	7,68
	48,62	30,02	38,26	0,62	4,65	7,40	7,69
	98,13	61,71	37,12	0,63	9,11	7,45	7,69
	183,90	134,47	26,88	0,73	12,36	7,59	7,73
	281,83	235,54	16,43	0,84	11,57	7,60	7,61
35	10,12	6,57	35,10	0,65	0,89	6,97	7,86
	31,14	17,95	42,35	0,58	3,30	7,00	7,78
	48,62	29,20	39,93	0,60	4,85	7,40	7,84
	98,13	61,06	37,78	0,62	9,27	7,45	7,84
	183,90	133,33	27,50	0,73	12,64	7,59	7,84
	281,83	208,46	26,03	0,74	18,34	7,60	7,74
45	10,12	6,56	35,18	0,65	0,89	6,97	7,48
	31,14	16,89	45,74	0,54	3,56	7,00	7,67
	48,62	28,75	40,87	0,59	4,97	7,40	7,85
	98,13	60,08	38,77	0,61	9,51	7,45	7,86
	183,90	132,68	27,85	0,72	12,80	7,59	7,78
	281,83	207,38	26,42	0,74	18,61	7,60	7,68

**Tablica 7** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske lješnjaka ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_o/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_o$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
<b>25</b>	13,64	8,14	40,37	0,60	1,38	5,80	5,84
	33,11	19,90	39,90	0,60	3,30	5,91	6,12
	56,57	45,42	19,71	0,80	2,79	6,01	6,30
	105,49	77,12	26,89	0,73	7,09	6,23	6,38
	213,31	145,09	31,98	0,68	17,05	6,41	6,47
	301,97	216,09	28,44	0,72	21,47	6,45	6,51
<b>35</b>	13,64	7,72	43,41	0,57	1,48	5,80	5,55
	33,11	21,05	36,43	0,64	3,02	5,91	5,68
	56,57	45,51	19,56	0,80	2,77	6,01	5,76
	105,49	65,47	37,93	0,62	10,00	6,23	5,94
	213,31	142,43	33,23	0,67	17,72	6,41	5,99
	301,97	206,95	31,47	0,69	23,76	6,45	6,09
<b>45</b>	13,64	7,80	42,80	0,57	1,46	5,80	5,50
	33,11	20,55	37,94	0,62	3,14	5,91	5,56
	56,57	44,59	21,18	0,79	3,00	6,01	5,62
	105,49	57,99	45,03	0,55	11,88	6,23	5,66
	213,31	135,94	36,27	0,64	19,34	6,41	5,79
	301,97	203,07	32,75	0,67	24,73	6,45	5,84

**Tablica 8** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirane ljuske lješnjaka ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_o/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_o$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	13,54	5,33	60,60	0,39	2,05	6,39	6,97
	28,27	19,44	31,23	0,69	2,21	7,12	8,47
	51,01	37,18	27,12	0,73	3,46	8,23	9,24
	85,55	68,46	19,98	0,80	4,27	8,23	9,22
	162,91	145,80	10,50	0,89	4,28	9,53	9,20
	272,90	217,98	20,12	0,80	13,73	10,18	9,15
35	13,54	5,82	56,98	0,43	1,93	6,39	6,80
	28,27	19,36	31,52	0,68	2,23	7,12	8,17
	51,01	40,07	21,45	0,79	2,74	8,23	9,05
	85,55	69,27	19,03	0,81	4,07	8,23	8,98
	162,91	156,88	3,70	0,96	1,51	9,53	9,03
	272,90	225,23	17,47	0,83	11,92	10,18	8,90
45	13,54	5,25	61,20	0,39	2,07	6,39	6,71
	28,27	18,53	34,45	0,66	2,43	7,12	8,21
	51,01	38,58	24,38	0,76	3,11	8,23	9,02
	85,55	68,53	19,90	0,80	4,26	8,23	9,01
	162,91	148,17	9,05	0,91	3,69	9,53	8,99
	272,90	218,89	19,79	0,80	13,50	10,18	8,94



#### 4.1.2. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske lješnjaka

U ovom dijelu rada prikazani su rezultati utjecaja vremena adsorpcije na učinak uklanjanja nitrata na modificirane ljuske lješnjaka iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorke i mliječne industrije (Tablice 9 – 12).

**Tablica 9** Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina na modificirane ljuske lješnjaka ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ( $\gamma_0 = 29,93$  mg/L,  $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 6,4,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	2	21,45	28,35	0,72	2,12	6,32
	5	18,42	38,46	0,62	2,88	6,27
	10	13,28	55,62	0,44	4,16	6,19
	15	10,65	64,42	0,36	4,82	6,19
	20	8,54	70,94	0,29	5,31	6,17
	30	7,14	76,15	0,24	5,70	6,23
	60	4,50	84,95	0,15	6,36	6,08
	120	4,24	85,82	0,14	6,42	6,15
	240	4,18	86,04	0,14	6,44	6,03
	360	3,30	88,97	0,11	6,66	5,95
	1440	2,94	90,17	0,10	6,75	6,03
35	2	21,71	27,49	0,73	2,06	6,30
	5	14,62	51,17	0,49	3,83	6,29
	10	14,75	50,73	0,49	3,80	6,20
	15	10,68	64,31	0,36	4,81	6,15
	20	10,07	66,38	0,34	4,97	6,16
	30	6,62	77,89	0,22	5,83	5,94
	60	4,65	84,85	0,16	6,35	6,01
	120	4,24	86,58	0,14	6,48	6,01
	240	3,11	89,63	0,10	6,71	6,06
	360	3,07	89,73	0,10	6,72	5,96
	1440	2,98	90,06	0,10	6,74	6,03
45	2	20,49	31,56	0,68	2,36	6,33
	5	16,24	45,74	0,54	3,42	6,32
	10	13,59	54,59	0,45	4,09	6,19
	15	10,65	64,42	0,36	4,82	6,17
	20	9,09	69,64	0,30	5,21	6,20
	30	7,01	76,59	0,23	5,73	6,26
	60	4,78	84,03	0,16	6,29	6,17
	120	4,33	85,55	0,14	6,40	6,09
	240	3,95	86,80	0,13	6,50	6,13
	360	3,66	87,78	0,12	6,57	5,98
	1440	3,30	88,97	0,11	6,66	6,05

**Tablica 10** Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske lješnjaka ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ( $\gamma_0 = 29,54$  mg/L,  $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 7,2,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	2	26,16	11,15	0,89	0,82	7,06
	5	20,37	30,81	0,69	2,27	6,92
	10	18,68	36,55	0,63	2,69	6,97
	15	17,09	41,97	0,58	3,09	6,97
	20	15,82	46,27	0,54	3,41	7,00
	30	15,85	46,16	0,54	3,40	6,88
	60	14,13	52,02	0,48	3,83	6,95
	120	12,47	57,65	0,42	4,24	6,68
	240	12,31	58,20	0,42	4,28	6,71
	360	11,82	59,86	0,40	4,41	6,70
	1440	11,69	60,30	0,40	4,44	6,70
35	2	20,80	30,53	0,69	2,28	6,92
	5	16,41	45,19	0,55	3,38	6,90
	10	17,87	40,30	0,60	3,02	6,97
	15	15,43	48,45	0,52	3,63	6,89
	20	14,55	51,39	0,49	3,85	6,94
	30	14,16	52,69	0,47	3,94	6,86
	60	11,40	61,92	0,38	4,63	6,88
	120	11,95	60,08	0,40	4,50	6,84
	240	11,92	60,18	0,40	4,50	7,02
	360	11,30	62,25	0,38	4,66	6,82
	1440	11,20	62,57	0,37	4,68	6,82
45	2	21,19	27,57	0,72	2,02	7,42
	5	19,40	33,69	0,66	2,46	7,43
	10	14,68	49,81	0,50	3,64	7,32
	15	13,80	52,81	0,47	3,86	7,30
	20	13,64	53,36	0,47	3,90	7,39
	30	14,55	50,25	0,50	3,67	7,25
	60	13,54	53,70	0,46	3,93	7,30
	120	13,45	54,03	0,46	3,95	7,29
	240	13,41	54,14	0,46	3,96	7,26
	360	12,76	56,36	0,44	4,12	7,23
	1440	12,67	56,70	0,43	4,15	7,11

**Tablica 11** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske lješnjaka ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ( $\gamma_{0, 25^{\circ}\text{C}} = 29,17 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{0, 35^{\circ}\text{C}} = 30,65 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{0, 45^{\circ}\text{C}} = 34,61 \text{ mg/L}$ ,  $m_{ad} = 0,2 \text{ g}$ ,  $V_{uz} = 50 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 5,5$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $\text{rpm} = 130/\text{min}$ )

$T/^{\circ}\text{C}$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	2	27,56	5,57	0,94	0,41	5,58
	5	25,77	11,70	0,88	0,85	5,56
	10	22,68	22,28	0,78	1,63	5,61
	15	18,29	37,33	0,63	2,72	5,65
	20	16,18	44,57	0,55	3,25	5,70
	30	17,14	41,28	0,59	3,01	5,63
	60	18,97	35,01	0,65	2,55	5,51
	120	17,30	40,71	0,59	2,97	5,80
	240	15,47	46,98	0,53	3,43	5,93
	360	15,64	46,41	0,54	3,39	5,89
	1440	13,98	52,11	0,48	3,80	6,03
35	2	28,37	7,43	0,95	0,57	5,92
	5	27,40	10,61	0,92	0,81	5,90
	10	25,77	15,92	0,86	1,22	5,97
	15	22,36	27,06	0,75	2,07	5,89
	20	18,78	38,73	0,63	2,97	5,94
	30	20,63	32,69	0,69	2,50	5,94
	60	19,63	35,94	0,66	2,75	6,01
	120	18,47	39,74	0,62	3,05	6,01
	240	19,13	37,57	0,62	2,88	6,06
	360	17,80	41,91	0,59	3,21	5,96
	1440	15,22	50,33	0,51	3,86	6,03
45	2	32,95	4,81	0,95	0,42	5,75
	5	32,95	4,81	0,95	0,42	5,80
	10	30,95	10,58	0,89	0,92	5,74
	15	30,12	12,98	0,87	1,12	5,64
	20	29,62	14,42	0,86	1,25	5,65
	30	28,45	17,79	0,82	1,54	5,70
	60	29,78	13,94	0,86	1,21	5,62
	120	27,79	19,71	0,80	1,71	5,50
	240	25,79	25,48	0,75	2,20	5,49
	360	23,46	32,21	0,68	2,79	5,49
	1440	23,13	33,17	0,67	2,87	5,30

**Tablica 12** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mljekarske industrije na modificirane ljuske lješnjaka ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ( $\gamma_0 = 28,86$  mg/L,  $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 9,9,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	2	23,01	20,28	0,80	1,46	9,75
	5	21,54	25,35	0,75	1,83	9,67
	10	22,03	23,66	0,76	1,71	9,62
	15	20,41	29,30	0,71	2,11	9,56
	20	20,24	29,86	0,70	2,15	9,45
	30	19,43	32,68	0,67	2,36	9,40
	60	15,20	47,32	0,53	3,41	8,47
	120	15,37	46,76	0,53	3,37	8,45
	240	15,53	46,20	0,54	3,33	8,49
	360	15,04	47,89	0,52	3,46	8,74
	1440	14,88	48,45	0,52	3,50	7,91
35	2	22,85	20,85	0,79	1,50	9,73
	5	20,89	27,61	0,72	1,99	9,57
	10	20,41	29,30	0,71	2,11	9,58
	15	19,92	30,99	0,69	2,24	9,46
	20	18,62	35,49	0,65	2,56	9,42
	30	14,96	48,17	0,53	3,48	9,35
	60	14,55	49,58	0,52	3,58	8,58
	120	15,28	47,04	0,53	3,39	8,47
	240	15,45	46,48	0,53	3,35	8,40
	360	17,48	39,44	0,66	2,85	8,50
	1440	12,68	56,06	0,45	4,04	8,24
45	2	23,79	19,66	0,80	1,46	9,65
	5	22,96	22,47	0,78	1,66	9,62
	10	22,63	23,60	0,76	1,75	9,11
	15	21,63	26,97	0,73	2,00	9,49
	20	21,30	28,09	0,72	2,08	9,39
	30	21,84	26,25	0,74	1,94	9,30
	60	22,00	25,72	0,74	1,90	9,09
	120	23,32	21,25	0,79	1,57	9,17
	240	22,41	24,32	0,76	1,80	9,23
	360	21,34	27,95	0,72	2,07	9,22
	1440	20,27	31,57	0,68	2,34	8,76

### 4.1.3. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske lješnjaka

Dobiveni eksperimentalni podaci o utjecaju pH vrijednosti modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mliječne industrije na modificirane ljuske lješnjaka prikazani su u **Tablicama 13 – 16**.

**Tablica 13** Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane ljuske lješnjaka ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$y_0/(\text{mg/L})$	$y_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$Y_e/Y_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	2	32,31	4,71	85,43	0,15	6,90	2,27
	4	30,03	2,61	91,31	0,09	6,86	5,80
	6	29,77	2,45	91,78	0,08	6,83	5,90
	7	31,01	2,42	92,19	0,08	7,15	5,92
	8	29,58	2,30	92,22	0,08	6,82	6,06
	10	28,73	2,40	91,65	0,08	6,58	6,29
35	2	32,31	4,81	85,10	0,15	6,87	2,29
	4	30,03	2,50	91,66	0,08	6,88	5,69
	6	29,77	2,33	92,19	0,08	6,86	5,87
	7	31,01	2,26	92,71	0,07	7,19	5,32
	8	29,58	2,15	92,74	0,07	6,86	7,06
	10	28,73	2,28	92,08	0,08	6,61	6,84
45	2	32,31	5,33	83,49	0,17	6,74	2,29
	4	30,03	2,48	91,74	0,08	6,89	5,74
	6	29,77	2,43	91,84	0,08	6,84	5,92
	7	31,01	2,26	92,71	0,07	7,19	5,79
	8	29,58	2,41	91,84	0,08	6,79	5,84
	10	28,73	2,28	92,08	0,08	6,61	6,02

**Tablica 14** Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske lješnjaka ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$y_0/(\text{mg/L})$	$y_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$Y_e/Y_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	2	31,50	9,02	71,35	0,29	5,62	2,38
	4	34,81	10,59	69,59	0,30	6,06	6,37
	6	32,83	9,83	70,06	0,30	5,75	7,32
	7	27,85	9,70	65,18	0,35	4,54	7,78
	8	26,42	10,11	61,75	0,38	4,08	8,08
	10	25,74	12,50	51,42	0,49	3,31	9,44
35	2	31,50	9,49	69,88	0,30	5,50	2,33
	4	34,81	9,71	72,12	0,28	6,28	6,84
	6	32,83	9,56	70,88	0,29	5,82	7,48
	7	27,85	9,59	65,56	0,34	4,57	8,00
	8	26,42	9,94	62,37	0,38	4,12	8,06
	10	25,74	11,84	54,01	0,46	3,48	9,42
45	2	31,50	9,77	68,97	0,31	5,43	2,33
	4	34,81	10,07	71,09	0,29	6,19	6,31
	6	32,83	9,63	70,68	0,29	5,80	7,26
	7	27,85	9,87	64,57	0,35	4,50	7,80
	8	26,42	9,98	62,22	0,38	4,11	8,05
	10	25,74	12,34	52,05	0,48	3,35	9,49

**Tablica 15** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuške lješnjaka ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_o/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$Y_e/Y_o$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	2	31,50	20,24	35,73	0,64	2,81	2,26
	4	34,81	23,50	32,51	0,67	2,83	5,75
	6	32,83	23,33	28,93	0,71	2,37	5,82
	7	29,67	19,76	33,42	0,67	2,48	6,00
	8	31,53	23,82	24,45	0,76	1,93	6,02
	10	30,75	24,23	21,21	0,79	1,63	6,22
35	2	31,50	20,65	34,43	0,66	2,71	2,27
	4	34,81	23,98	31,11	0,69	2,71	5,63
	6	32,83	22,36	31,90	0,68	2,62	5,91
	7	29,67	20,73	30,14	0,70	2,24	5,92
	8	31,53	22,60	28,31	0,72	2,23	7,00
	10	30,75	23,50	23,59	0,76	1,81	6,80
45	2	31,50	21,46	31,85	0,68	2,51	2,29
	4	34,81	24,31	30,17	0,70	2,63	5,99
	6	32,83	24,72	24,72	0,75	2,03	5,96
	7	29,67	22,28	24,93	0,75	1,85	5,86
	8	31,53	24,80	21,35	0,79	1,68	5,84
	10	30,75	22,76	25,97	0,74	2,00	6,01

**Tablica 16** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirane ljske lješnjaka ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_o/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$Y_e/Y_o$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	2	29,57	14,03	52,57	0,47	3,89	2,50
	4	28,76	13,70	52,36	0,48	3,76	6,23
	6	29,41	13,54	53,98	0,46	3,97	6,74
	7	29,25	16,07	45,05	0,55	3,29	7,24
	8	33,34	13,29	60,14	0,40	5,01	7,27
	10	28,43	13,94	50,95	0,49	3,62	7,58
35	2	33,50	14,27	57,40	0,43	4,81	2,32
	4	33,34	13,94	58,17	0,42	4,85	5,88
	6	33,18	13,78	58,46	0,42	4,85	6,49
	7	32,85	14,60	55,56	0,44	4,56	7,08
	8	33,83	15,66	53,70	0,46	4,54	7,13
	10	32,68	15,34	53,08	0,47	4,34	7,59
45	2	33,50	32,19	3,91	0,96	0,33	2,25
	4	33,34	23,60	29,21	0,71	2,43	6,22
	6	33,18	24,91	24,91	0,75	2,07	7,75
	7	32,85	23,85	27,40	0,73	2,25	8,18
	8	33,83	24,50	27,58	0,72	2,33	8,31
	10	32,68	25,24	22,78	0,77	1,86	9,25



#### 4.1.4. Utjecaj masene koncentracije modificirane ljuske lješnjaka na adsorpciju nitrata

Utjecaj različitih koncentracija modificirane ljuske lješnjaka na adsorpciju nitrata iz modelnih otopina nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mliječne industrije prikazan je u **Tablicama 17 – 20**.

**Tablica 17** Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane ljuske lješnjaka ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ( $\gamma_0 = 31,04$  mg/L,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 5,6,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$Y_{ad}/(\text{g/L})$	$Y_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$Y_e/Y_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	1	12,73	58,98	0,41	4,58	4,75
	2	7,95	74,38	0,26	5,77	6,07
	4	4,21	86,43	0,14	6,71	5,95
	6	2,98	90,41	0,10	7,02	5,80
	8	2,33	92,51	0,07	7,18	5,70
	10	2,00	93,56	0,06	7,26	5,29
35	1	12,78	58,83	0,43	4,25	5,74
	2	8,07	74,02	0,27	5,43	5,71
	4	4,39	85,86	0,15	6,35	6,00
	6	3,06	90,15	0,10	6,68	5,96
	8	2,39	92,30	0,08	6,85	5,77
	10	2,28	92,67	0,08	6,87	5,87
45	1	12,31	60,35	0,41	4,46	5,53
	2	7,43	76,06	0,25	5,67	5,72
	4	3,97	87,22	0,13	6,54	5,74
	6	2,96	90,47	0,10	6,79	5,78
	8	1,95	93,71	0,06	7,04	5,77
	10	1,61	94,81	0,05	7,13	5,75

**Tablica 18** Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske lješnjaka ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ( $\gamma_0 = 28,73$  mg/L,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 7,7,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$Y_{ad}/(\text{g/L})$	$Y_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$Y_e/Y_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	1	26,89	6,40	0,94	0,46	8,03
	2	24,20	15,79	0,84	1,13	7,99
	4	19,37	32,60	0,67	2,34	7,89
	6	16,42	42,84	0,57	3,08	7,78
	8	14,49	49,58	0,50	3,56	7,73
	10	13,22	53,99	0,46	3,88	7,70
35	1	27,11	5,66	0,94	0,41	8,15
	2	24,67	14,15	0,86	1,02	8,07
	4	19,89	30,79	0,69	2,21	8,05
	6	16,88	41,26	0,59	2,96	7,88
	8	13,51	52,97	0,47	3,80	7,82
	10	14,42	49,80	0,50	3,58	7,79
45	1	27,72	3,51	0,96	0,25	8,10
	2	25,19	12,34	0,88	0,89	7,98
	4	20,88	27,33	0,73	1,96	7,84
	6	17,30	39,78	0,60	2,86	7,70
	8	15,17	47,20	0,53	3,39	7,63
	10	13,22	53,99	0,46	3,88	7,56

**Tablica 19** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske lješnjaka ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ( $\gamma_0 = 35,36$  mg/L,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 5,5,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

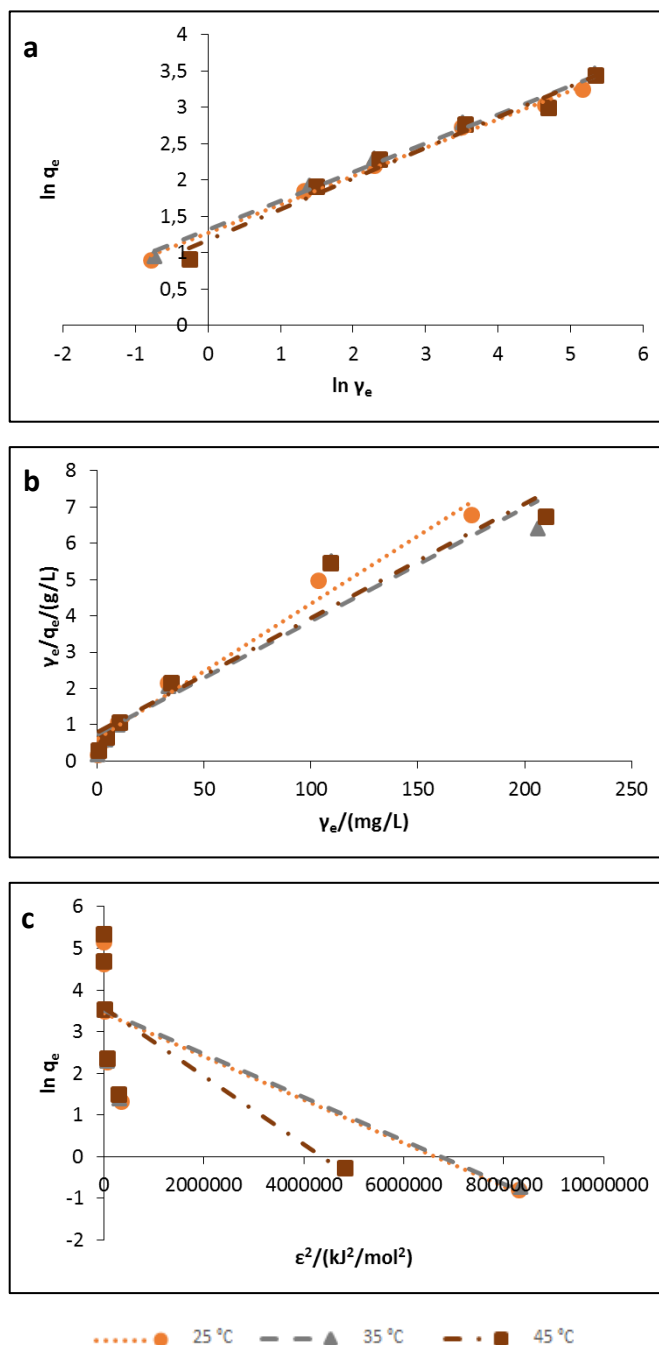
$T/(^{\circ}\text{C})$	$Y_{ad}/(\text{g/L})$	$Y_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$Y_e/Y_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{završni}$
25	1	25,62	13,41	0,87	1,19	5,55
	2	29,93	15,36	0,85	1,36	5,549
	4	27,43	22,43	0,78	1,98	5,67
	6	27,00	23,65	0,76	2,09	5,77
	8	26,22	25,84	0,74	2,28	5,83
	10	26,66	24,62	0,75	2,18	5,81
35	1	27,70	21,66	0,86	1,14	5,78
	2	25,21	28,71	0,78	1,76	5,79
	4	23,52	33,50	0,73	2,19	5,86
	6	21,89	38,09	0,68	2,59	5,87
	8	23,75	32,84	0,74	2,13	5,94
	10	24,69	30,19	0,77	1,89	5,98
45	1	28,96	18,10	0,90	0,82	5,65
	2	29,19	17,47	0,90	0,77	5,88
	4	27,86	21,21	0,86	1,10	5,67
	6	26,66	24,61	0,83	1,40	5,72
	8	26,03	26,38	0,81	1,56	5,80
	10	23,93	32,32	0,74	2,08	5,92

**Tablica 20** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirane ljuške lješnjaka ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ( $\gamma_0 = 30,88$  mg/L,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 10,5,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$Y_{ad}/(\text{g/L})$	$Y_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$Y_e/Y_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{završni}$
25	1	29,90	3,18	0,97	0,25	11,47
	2	29,25	5,30	0,95	0,41	11,29
	4	28,43	7,95	0,92	0,61	11,03
	6	27,28	11,66	0,88	0,90	10,84
	8	25,81	16,43	0,84	1,27	10,65
	10	22,70	26,50	0,74	2,05	10,42
35	1	25,73	16,69	0,83	1,29	8,70
	2	23,52	23,85	0,76	1,84	8,51
	4	19,02	38,42	0,62	2,97	8,16
	6	14,84	51,93	0,48	4,01	7,81
	8	14,11	54,32	0,46	4,19	7,86
	10	11,16	63,86	0,36	4,93	7,72
45	1	26,96	12,72	0,87	0,98	8,79
	2	24,34	21,20	0,79	1,64	8,51
	4	18,94	38,69	0,61	2,99	8,20
	6	15,42	50,08	0,50	3,87	7,99
	8	13,54	56,17	0,44	4,34	7,81
	10	10,10	67,30	0,33	5,20	7,79

#### 4.1.5. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljske lješnjaka adsorpcijskim izotermama

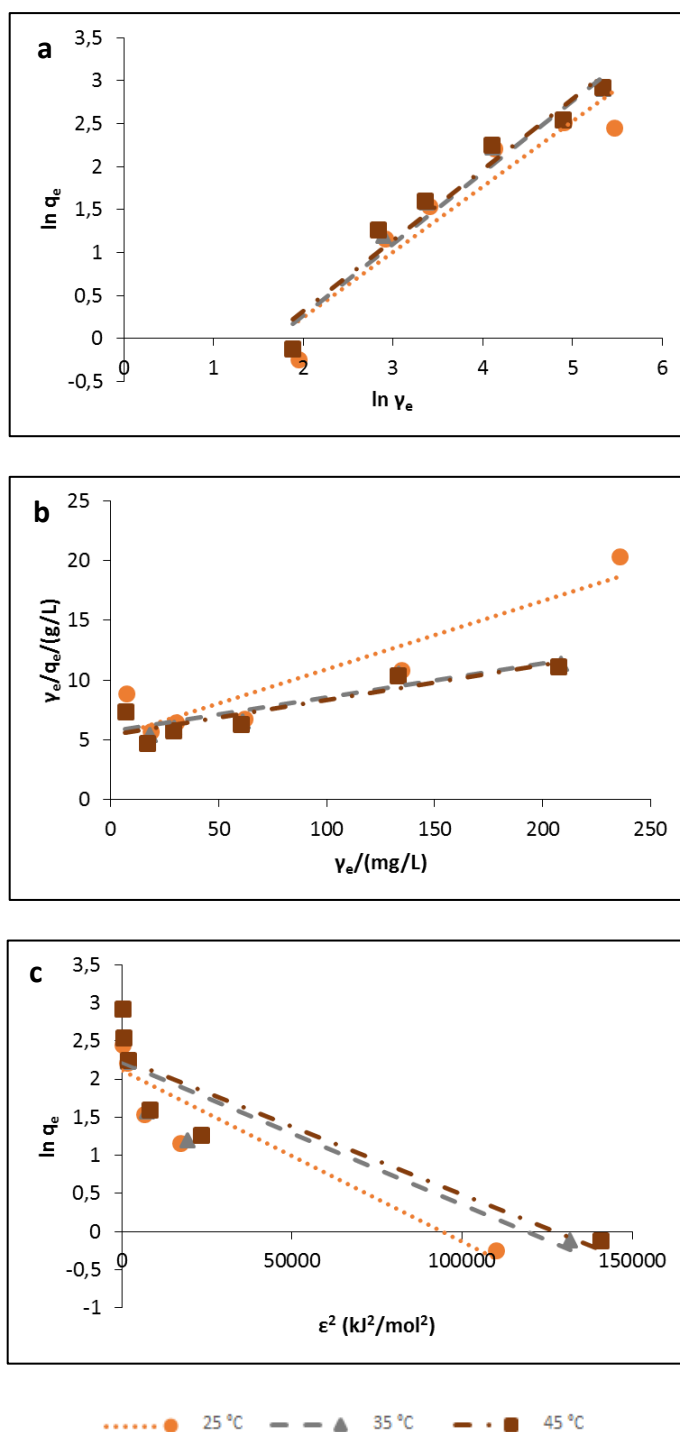
Freundlichove, Langmuirove i Dubinin-Radushkevicheve konstante izračunate su pomoću grafičkih prikaza (Slike 12 – 15), a izračunate vrijednosti konstanti prikazane su u **Tablicama 21 – 24**.



**Slika 12** (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelnih otopina na modificirane ljske lješnjaka pri različitim temperaturama ( $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 5,6 - 6,1,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

**Tablica 21** Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljuske lješnjaka pri različitim temperaturama

<b>Langmuirove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	$R^2$	
25	26,738	0,062	0,9801	
35	32,051	0,042	0,9181	
45	31,746	0,040	0,9351	
<b>Freundlichove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$n$	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	$R^2$	
25	2,556	3,585	0,9942	
35	2,528	3,727	0,9852	
45	2,353	3,218	0,9797	
<b>Dubinin-Radushkevicheve konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E/(\text{kJ/mol})$	$R^2$
25	31,287	$5 \cdot 10^{-7}$	1000	0,6177
35	33,192	$5 \cdot 10^{-7}$	1000	0,6069
45	35,485	$8 \cdot 10^{-7}$	790,57	0,5801

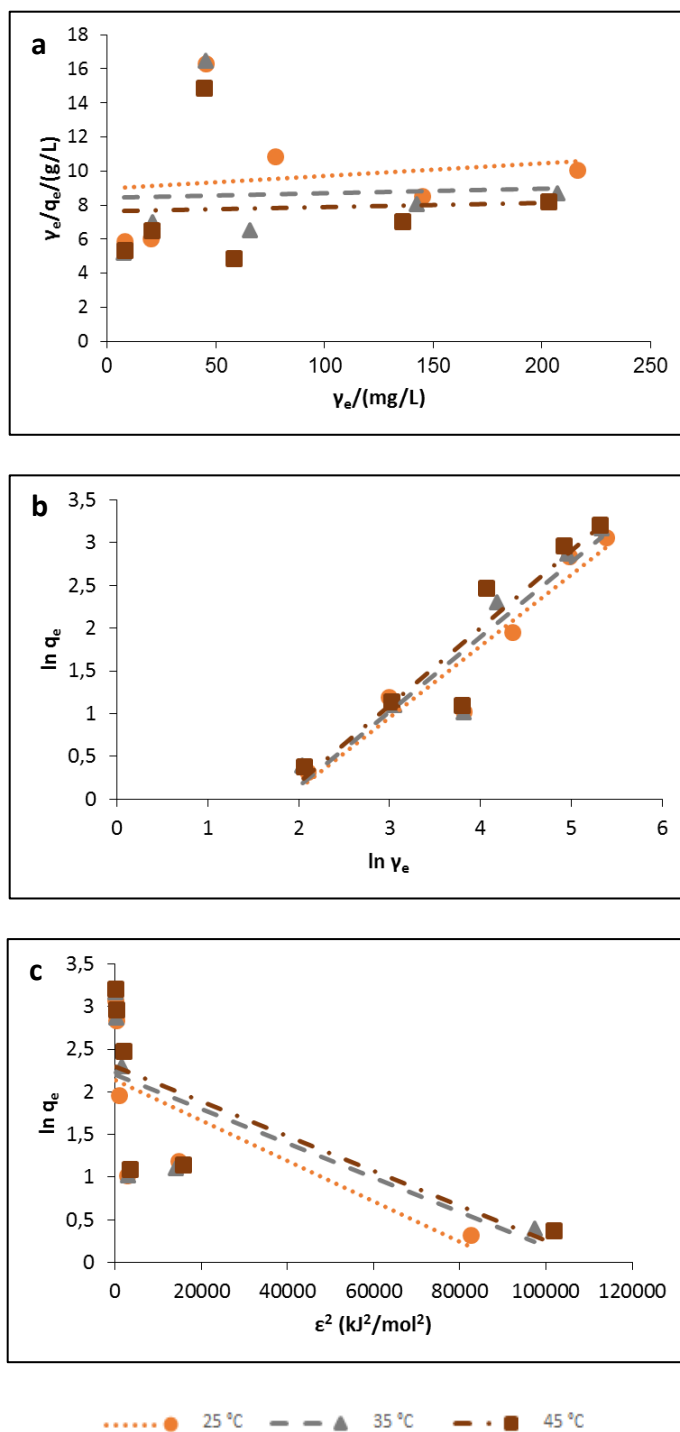


**Slika 13** (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne odpadne vode na modificirane ljuske lješnjaka pri različitim temperaturama ( $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 6,97 - 7,6,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

**Tablica 22** Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske lješnjaka pri različitim temperaturama

<b>Langmuirove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	$R^2$	
25	17,483	0,011	0,8531	
35	35,088	0,005	0,8356	
45	34,247	0,005	0,7998	
<b>Freundlichove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$n$	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	$R^2$	
25	1,314	0,278	0,8897	
35	1,200	0,246	0,9626	
45	1,215	0,266	0,9502	
<b>Dubinin-Radushkevicheve konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E/(\text{kJ/mol})$	$R^2$
25	8,265	$2 \cdot 10^{-5}$	158,11	0,8524
35	9,229	$2 \cdot 10^{-5}$	158,11	0,7845
45	9,629	$2 \cdot 10^{-5}$	158,11	0,8092

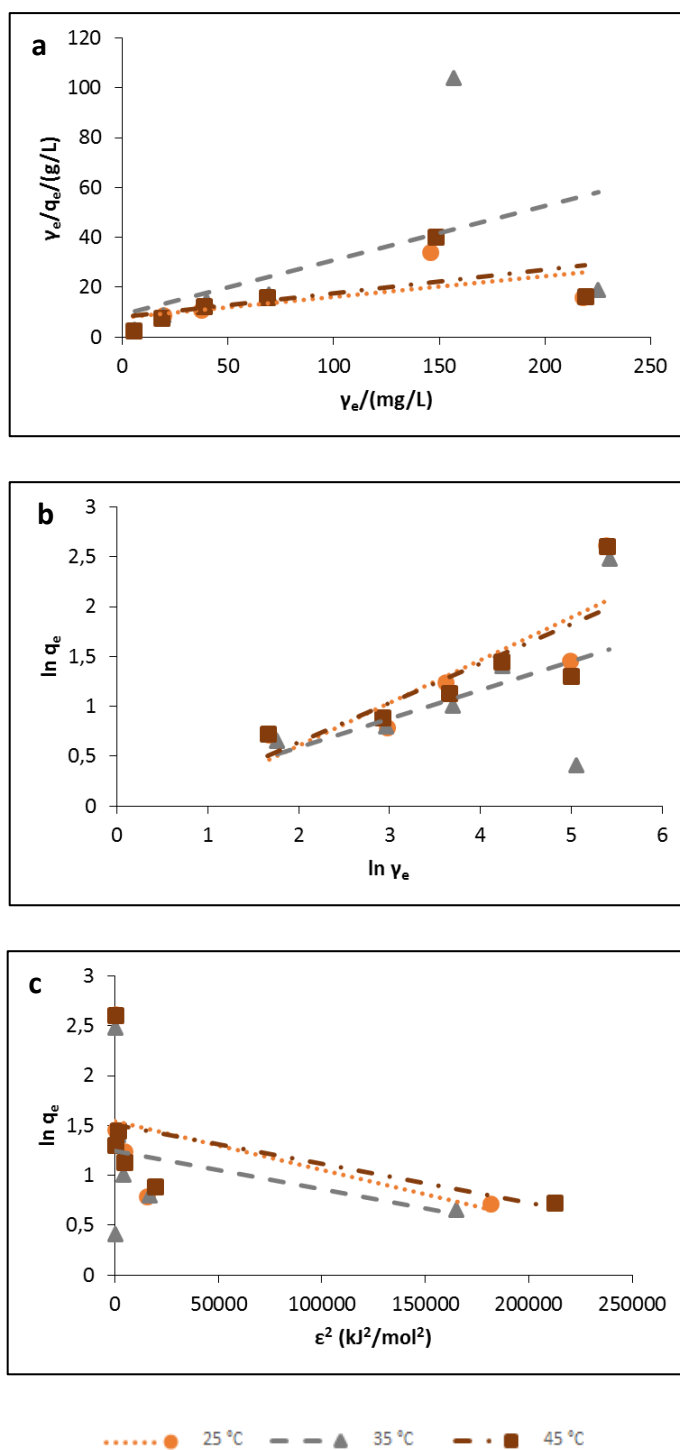




**Slika 14** (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske lješnjaka pri različitim temperaturama ( $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 5,9 - 6,4,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

**Tablica 23** Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije modificirane ljuske lješnjaka pri različitim temperaturama

<b>Langmuirove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	$R^2$	
25	136,99	0,0008	0,0231	
35	384,62	0,0003	0,0025	
45	400,00	0,0003	0,0028	
<b>Freundlichove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$n$	$K_f/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	$R^2$	
25	1,199	0,213	0,9087	
35	0,639	0,007	0,958	
45	0,423	0,000	0,7562	
<b>Dubinin-Radushkevicheve konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E/(\text{kJ/mol})$	$R^2$
25	8,457	$2 \cdot 10^{-5}$	158,11	0,5115
35	9,027	$2 \cdot 10^{-5}$	158,11	0,4712
45	9,956	$2 \cdot 10^{-5}$	158,11	0,5031



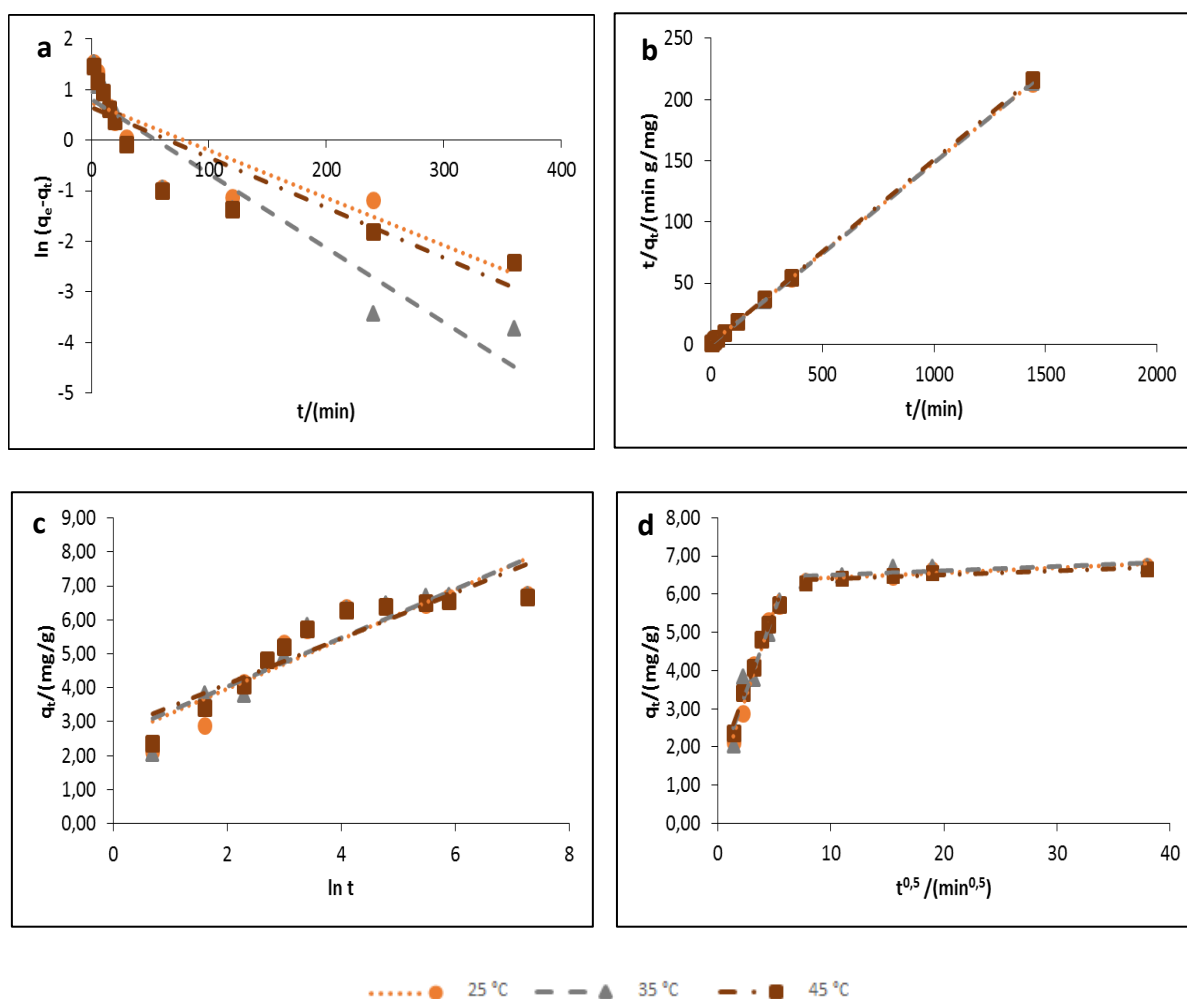
**Slika 15** (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirane ljuske lješnjaka pri različitim temperaturama ( $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 6,4 - 10,2,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

**Tablica 24** Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirane ljske lješnjaka pri različitim temperaturama

<b>Langmuirove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	$R^2$	
25	12,107	0,010	0,4092	
35	4,589	0,024	0,2499	
45	10,471	0,012	0,3765	
<b>Freundlichove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$n$	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	$R^2$	
25	2,332	0,776	0,7306	
35	3,481	1,019	0,2764	
45	2,542	0,864	0,662	
<b>Dubinin-Radushkevicheve konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E/(\text{kJ/mol})$	$R^2$
25	4,690	$5 \cdot 10^{-6}$	316,23	0,2705
35	3,475	$4 \cdot 10^{-6}$	353,55	0,1153
45	4,516	$4 \cdot 10^{-6}$	353,55	0,2512

#### 4.1.6. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljske lješnjaka kinetičkim modelima

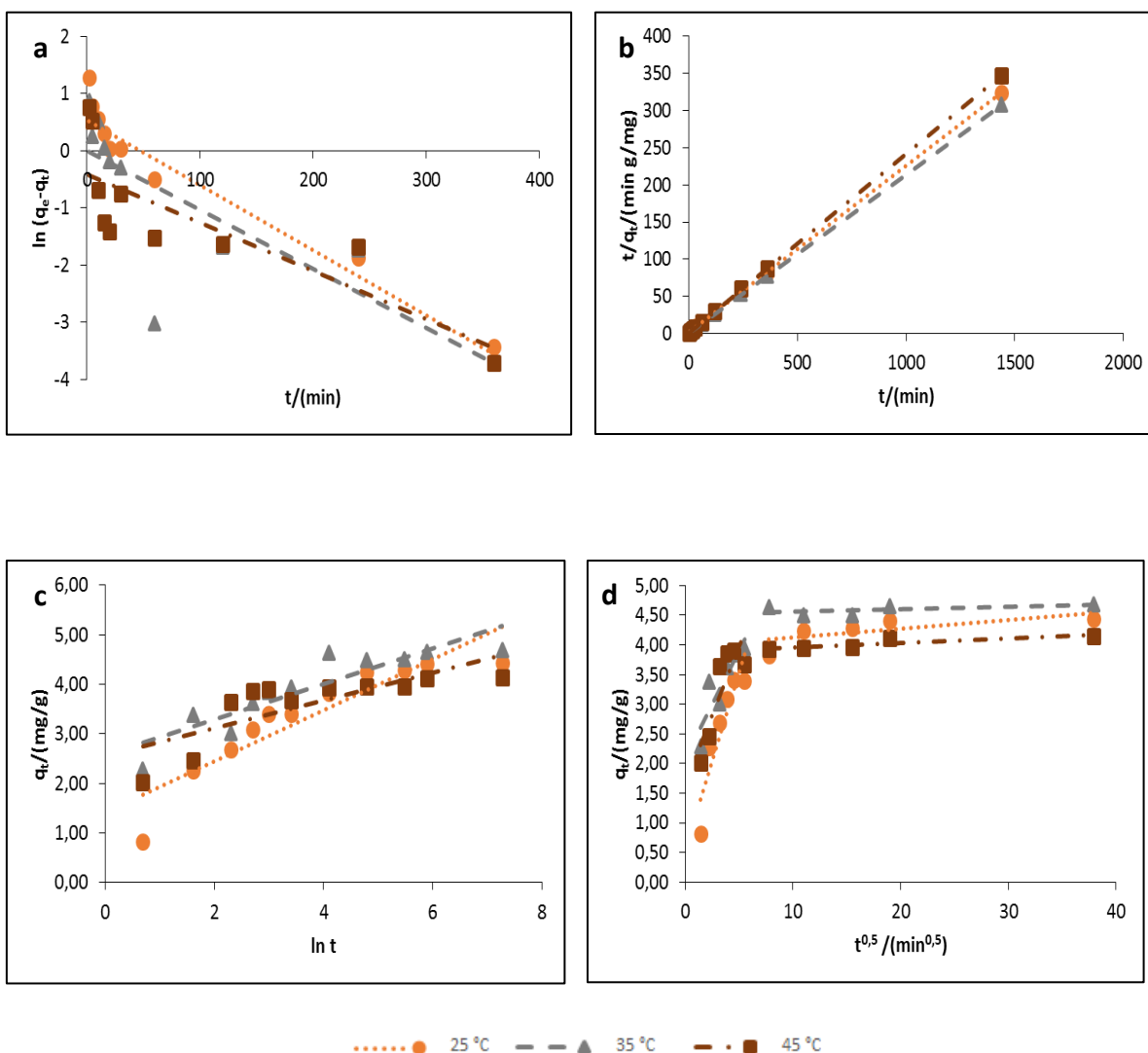
S ciljem što uspješnijeg određivanja mehanizama adsorpcije dobiveni eksperimentalni podaci obrađeni su kroz četiri različita kinetička modela. Četiri kinetička modela (model pseudo prvog i pseudo drugog reda. Elovichev model i model međučestične difuzije) ispitani su u ovisnosti o tri različite temperature (25 °C, 35 °C i 45 °C). Rezultati su prikazani **Slikama 16 – 19**, a izračunate konstante vidljive su u **Tablicama 25 – 28**.



**Slika 16** Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) Elovichev model i (d) model međučestične difuzije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljske lješnjaka pri različitim temperaturama ( $\gamma_0 = 29,93$  mg/L,  $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 6,4, rpm = 130/min)

**Tablica 25** Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljuske lješnjaka pri različitim temperaturama

<b>Model pseudo-prvog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$			
25	2,077	0,009	0,7759			
35	2,233	0,015	0,9022			
45	1,904	0,010	0,7924			
<b>Model pseudo-drugog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	$R^2$			
25	6,775	0,023	1			
35	6,766	0,030	1			
45	6,680	0,028	1			
<b>Elovichev model</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\alpha/(\text{mg/g min})$	$\beta/(\text{g/mg})$	$R^2$			
25	22,665	1,372	0,8207			
35	27,579	1,395	0,8301			
45	40,278	1,486	0,8354			
<b>Model međučestične difuzije</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i1}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_1$	$R^2_1$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_2$	$R^2_2$
25	0,932	0,961	0,9651	0,013	6,290	0,8235
35	0,841	1,324	0,9164	0,011	6,401	0,5379
45	0,827	1,428	0,9776	0,011	6,284	0,8079

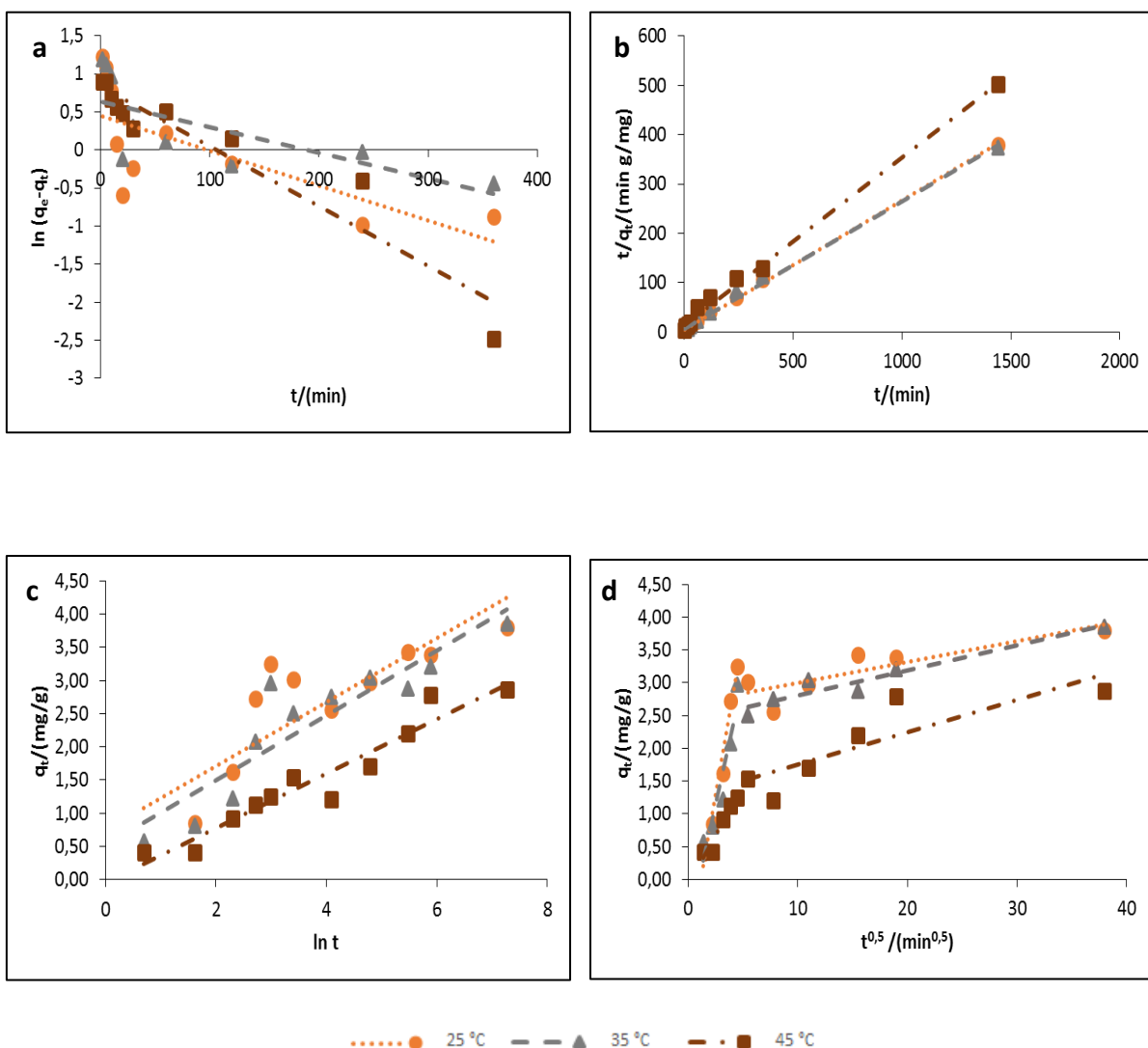


**Slika 17** Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) Elovichev model i (d) model međučestične difuzije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske lješnjaka pri različitim temperaturama ( $\gamma_0 = 29,54$  mg/L,  $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 7,2, rpm = 130/min)

**Tablica 26** Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske lješnjaka pri različitim temperaturama

<b>Model pseudo-prvog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$			
25	1,711	0,011	0,9097			
35	0,999	0,010	0,6427			
45	0,664	0,008	0,6699			
<b>Model pseudo-drugog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	$R^2$			
25	4,462	0,031	1			
35	4,695	0,050	1			
45	4,153	0,067	0,9999			
<b>Elovichev model</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\alpha/(\text{mg/g min})$	$\beta/(\text{g/mg})$	$R^2$			
25	8,261	1,947	0,8375			
35	479,758	2,796	0,8058			
45	2838,320	3,600	0,6141			
<b>Model međučestične difuzije</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i1}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_1$	$R^2_1$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_2$	$R^2_2$
25	0,603	0,540	0,8331	0,015	3,974	0,5052
35	0,367	2,087	0,7745	0,004	4,519	0,3118
45	0,466	1,658	0,7316	0,008	3,884	0,7291

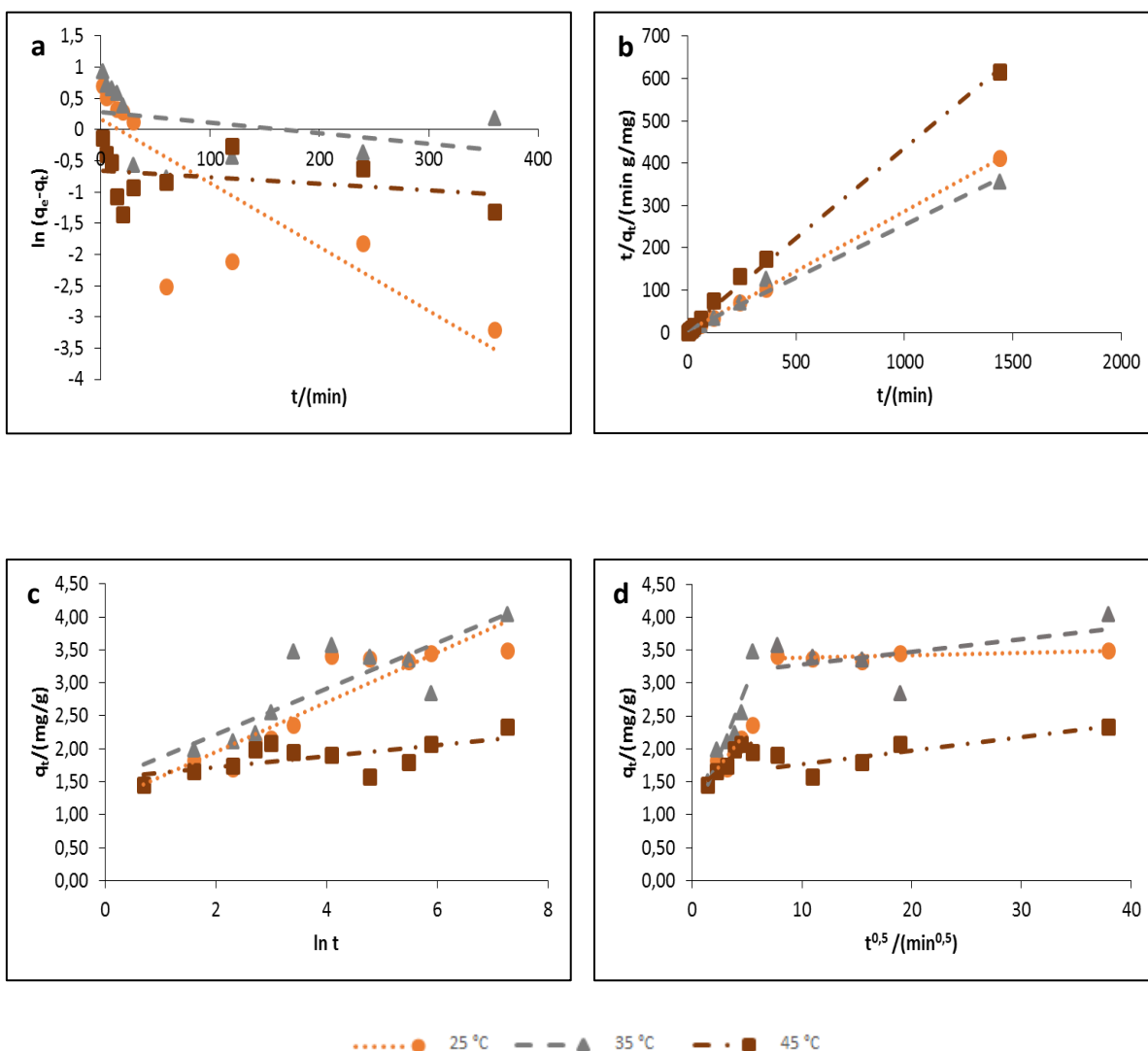




**Slika 18** Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) Elovichev model i (d) model međučestične difuzije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljske lješnjaka pri različitim temperaturama ( $\gamma_{0, 25^\circ\text{C}} = 29,17$  mg/L,  $\gamma_{0, 35^\circ\text{C}} = 30,65$  mg/L,  $\gamma_{0, 45^\circ\text{C}} = 34,61$  mg/L,  $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 5,5, rpm = 130/min)

**Tablica 27** Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuške lješnjaka pri različitim temperaturama

<b>Model pseudo-prvog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$			
25	1,560	0,005	0,5057			
35	1,892	0,003	0,4914			
45	2,298	0,008	0,8974			
<b>Model pseudo-drugog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	$R^2$			
25	3,830	0,013	0,999			
35	3,879	0,009	0,9962			
45	2,940	0,008	0,9955			
<b>Elovichev model</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\alpha/(\text{mg/g min})$	$\beta/(\text{g/mg})$	$R^2$			
25	2,225	2,072	0,7393			
35	1,416	2,044	0,8304			
45	0,370	2,441	0,926			
<b>Model međučestične difuzije</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_1$	$R^2_1$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_2$	$R^2_2$
25	0,968	0	0,9721	0,032	2,680	0,7385
35	0,762	0	0,9026	0,038	2,429	0,925
45	0,307	0	0,9357	0,049	1,260	0,7215



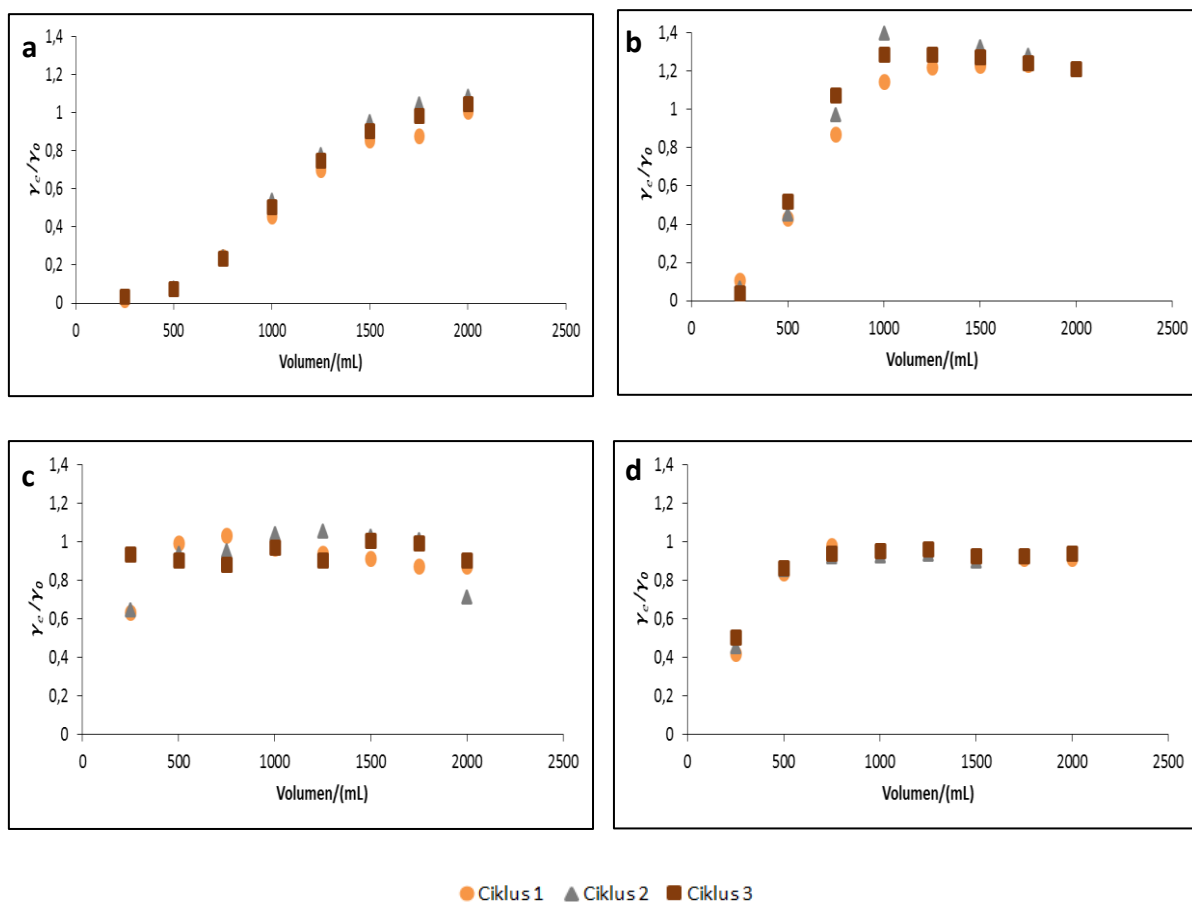
**Slika 19** Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) Elovichev model i (d) model međučestične difuzije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirane ljuske lješnjaka pri različitim temperaturama ( $\gamma_0 = 28,86$  mg/L,  $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 9,9, rpm = 130/min)

**Tablica 28** Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirane ljuske lješnjaka pri različitim temperaturama

<b>Model pseudo-prvog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$			
25	1,190	0,010	0,6752			
35	1,326	0,002	0,113			
45	0,520	0,001	0,092			
<b>Model pseudo-drugog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	$R^2$			
25	3,516	0,035	0,999			
35	4,018	0,010	0,9895			
45	2,339	0,022	0,9961			
<b>Elovichev model</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\alpha/(\text{mg/g min})$	$\beta/(\text{g/mg})$	$R^2$			
25	9,024	2,654	0,7393			
35	27,889	2,877	0,8304			
45	$1,26 \cdot 10^7$	12,077	0,926			
<b>Model međučestične difuzije</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i1}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_1$	$R^2_1$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_2$	$R^2_2$
25	0,210	1,217	0,8895	0,004	3,345	0,5006
35	0,424	0,858	0,8925	0,019	3,098	0,2692
45	0,140	1,334	0,781	0,020	1,567	0,6983

#### 4.1.7. Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane ljuske lješnjaka u koloni

Na **Slici 20** prikazani su eksperimentalni podaci adsorpcije nitrata na modificirane ljuske lješnjaka iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode te realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mliječne industrije kontinuiranim postupkom u koloni, a u **Tablici 29** prikazani su rezultati učinkovitosti uklanjanja nitrata iz vodenih medija kroz tri ispitana ciklusa.



**Slika 20** Krivulje proboja vezanja nitrata na modificirane ljuske lješnjaka iz (a) modelne otopine nitrata, (b) modelne otpadne vode, (c) otpadne vode konditorske industrije i (d) otpadne vode mliječne industrije (volumen sloja 4 mL (1g), početna koncentracija nitrata ~ 30 mg/L)

**Tablica 29** Parametri ispitivanja adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mliječne industrije na modificiranu ljusku lješnjaka u koloni ( $\gamma_0 \sim 30 \text{ mg/L}$ ,  $m_{ad} = 1 \text{ g}$ ,  $V_{uz} = 2000 \text{ mL}$ , protok kroz kolonu  $10 \text{ mL/min}$ )

Uzorak	$V_{uz}/(\text{mL})$	1. ciklus			2. ciklus			3. ciklus		
		$R/(\%)$	$\text{pH}_{\text{završni}}$	$q_s/(\text{mg/g})$	$R/(\%)$	$\text{pH}_{\text{završni}}$	$q_s/(\text{mg/g})$	$R/(\%)$	$\text{pH}_{\text{završni}}$	$q_s/(\text{mg/g})$
SO	250	98,22	5,74		96,72	5,78		96,49	5,70	
	500	92,49	6,00		91,85	5,89		92,26	5,82	
	750	75,76	6,07		75,65	6,17		76,51	5,94	
	1000	54,11	6,13		45,97	6,03		49,55	6,02	
	1250	29,99	6,09	<b>30,04</b>	21,88	6,01	<b>26,27</b>	25,01	6,01	<b>27,88</b>
	1500	14,24	6,10		4,40	5,98		9,26	5,98	
	1750	12,04	6,08		0	6,01		1,27	6,04	
	2000	0	6,03		0	5,97		0	6,02	
OV	250	89,33	6,53		93,52	6,79		96,15	5,7	
	500	56,77	6,70		54,84	7		47,85	5,82	
	750	13,00	6,80		2,47	7,04		0	5,94	
	1000	0	6,82		0	7,01		0	6,02	
	1250	0	6,81	<b>4,15</b>	0	6,98	<b>0</b>	0	6,01	<b>0,41</b>
	1500	0	6,83		0	6,96		0	5,98	
	1750	0	6,84		0	6,94		0	6,04	
	2000	0	6,82		0	6,98		0	6,02	
KI	250	36,52	7,11		35,36	7,15		6,48	6,91	
	500	0,55	7,36		5,89	7,27		9,43	6,96	
	750	0	7,22		4,71	7,30		11,79	7,02	
	1000	3,32	7,19		0	7,37		2,95	7,27	
	1250	6,09	7,08	<b>5,73</b>	0	7,41	<b>7,86</b>	9,43	7,20	<b>7,04</b>
	1500	8,85	7,07		0	7,43		0	7,18	
	1750	12,73	6,99		0	7,48		0,59	7,02	
	2000	12,73	7,00		28,87	7,42		9,43	7,02	
MI	250	58,06	8,00		54,67	8,14		49,83	8,35	
	500	16,45	8,33		14,51	8,61		13,55	8,49	
	750	1,94	8,59		7,74	8,68		6,29	8,58	
	1000	4,84	8,52		7,26	8,72		4,84	8,47	
	1250	3,87	8,73	<b>9,29</b>	6,77	8,76	<b>9,74</b>	3,87	8,60	<b>8,39</b>
	1500	7,26	8,75		10,16	8,78		7,26	8,60	
	1750	8,71	8,79		7,74	8,78		7,26	8,65	
	2000	8,71	8,76		6,29	8,77		6,29	8,66	

SO – standardna otopina nitrata

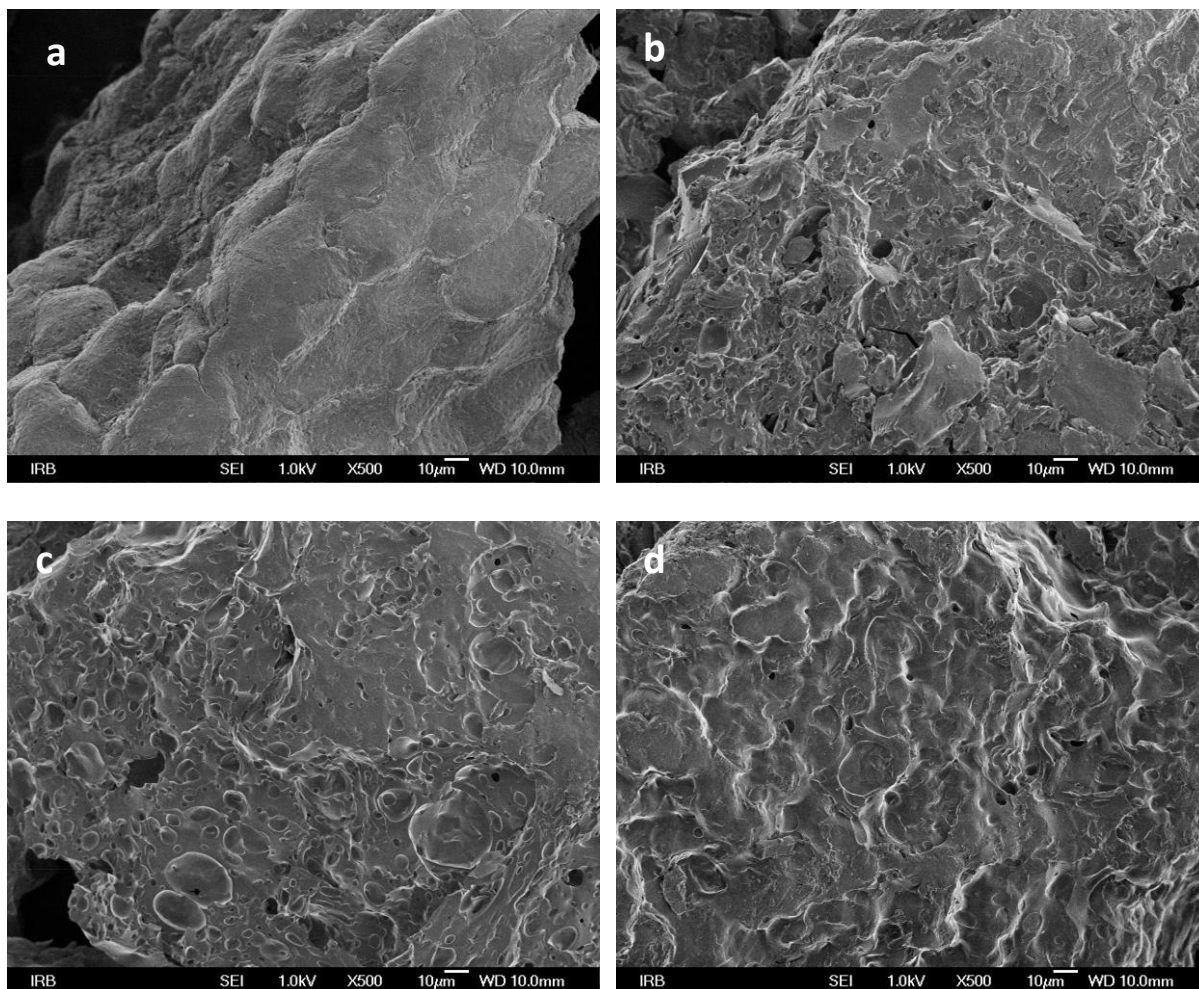
OV – modelna otpadna voda

KI – otpadna voda konditorske industrije

MI – otpadna voda mliječne industrije

#### 4.1.8. Mikrostruktura ljuske lješnjaka i modificirane ljuske lješnjaka prije i nakon adsorpcije nitrata

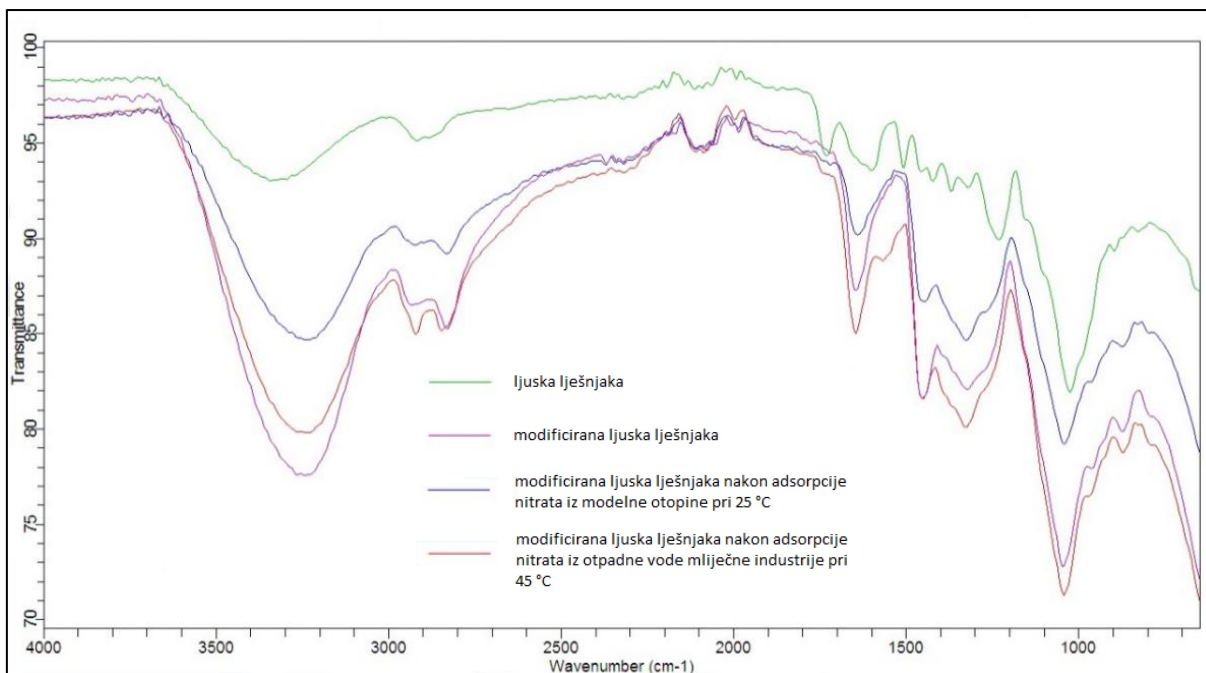
Određivanje morfoloških i strukturnih značajki ljuski lješnjaka i njene modifikacije provedena je visokorezolucijskim elektronskim mikroskopom, a pripadajuće mikrofotografije prikazane su na Slici 21.



**Slika 21** FE SEM mikrofotografija (povećanje 500x) (a) ljuske lješnjaka, (b) modificirane ljuske lješnjaka, (c) modificirane ljuske lješnjaka nakon adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata pri 25 °C i (d) modificirane ljuske lješnjaka nakon adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije pri 45 °C

#### 4.1.9. IR spektar ljuske lješnjaka i modificirane ljuske lješnjaka prije i nakon adsorpcije nitrata

Položaj i intezitet apsorpcijskih vrpca neke tvari jesu njezine izuzetno specifične odlike. Zbog toga je IR spektar kao vrlo karakteristično svojstvo, kakvo su i otisci prstiju kod ljudi, moguće koristiti za identificiranje (Günler i Gremlich, 2006.). Na **Slici 22** prikazani su IR spketri ljuske lješnjaka te modificirane ljuske lješnjaka prije i nakon adsorpcije.



**Slika 22** IR spektar ljuske lješnjaka, modificirane ljuske lješnjaka i modificirane ljuske lješnjaka nakon adsorpcije u modelnoj otopini nitrata i otpadnoj vodi mliječne industrije



## 4.2. ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANI PIVSKI TROP

### 4.2.1. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificirani pivski trop

Modificirani pivski trop ispitan je u cilju određivanja adsorpcijskih kapaciteta na nitratne ione. Adsorpcijske karakteristike određene su postupkom opisanim u poglavlju 3.2.7.1., a dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 30 – 33**.

**Tablica 30** Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirani pivski trop ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_o/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	R/(%)	$\gamma_e/\gamma_o$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>početni</sub>	pH <sub>završni</sub>
<b>25</b>	10,02	0,94	90,61	0,09	2,27	5,92	6,21
	29,72	4,78	83,93	0,16	6,24	5,92	6,15
	50,58	11,75	76,78	0,23	9,71	6,01	6,20
	101,83	39,77	60,95	0,39	15,52	5,99	6,13
	200,67	115,81	42,29	0,58	21,21	6,03	6,13
	291,44	200,85	31,08	0,69	22,65	6,21	6,17
<b>35</b>	10,02	0,97	90,37	0,10	2,26	5,89	6,02
	29,72	4,79	83,87	0,16	6,23	5,93	6,20
	50,58	12,01	76,25	0,24	9,64	6,00	6,14
	101,83	39,27	61,44	0,39	15,64	6,00	6,06
	200,67	116,97	41,71	0,58	20,92	6,01	6,04
	291,44	195,87	32,79	0,67	23,89	6,00	6,11
<b>45</b>	10,02	0,99	90,12	0,10	2,26	5,90	6,25
	29,72	4,93	83,43	0,17	6,20	6,01	6,51
	50,58	16,07	68,22	0,32	8,63	6,00	6,20
	101,83	37,85	62,83	0,37	15,99	6,01	6,15
	200,67	106,82	46,77	0,53	23,46	5,99	6,09
	291,44	197,81	32,13	0,68	23,41	5,99	6,02

**Tablica 31** Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirani pivski trop ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_o/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_o$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
<b>25</b>	12,90	7,05	45,35	0,55	1,46	8,25	7,70
	32,88	18,62	43,37	0,57	3,56	8,25	7,74
	53,64	30,22	43,67	0,56	5,86	8,27	7,83
	106,49	64,56	39,38	0,61	10,48	8,28	7,80
	204,66	144,43	29,43	0,71	15,06	8,27	7,88
	309,73	236,87	23,52	0,76	18,22	8,29	7,91
<b>35</b>	12,90	7,35	43,03	0,57	1,39	8,22	7,84
	32,88	19,20	41,60	0,58	3,42	8,27	7,88
	53,64	31,68	40,94	0,59	5,49	8,25	7,89
	106,49	68,97	35,23	0,65	9,38	8,25	7,87
	204,66	145,76	28,78	0,71	14,73	8,29	7,94
	309,73	234,93	24,15	0,76	18,70	8,30	7,95
<b>45</b>	12,90	8,38	35,03	0,65	1,13	8,29	7,91
	32,88	20,82	36,69	0,63	3,02	8,29	7,93
	53,64	34,61	35,48	0,65	4,76	8,31	7,96
	106,49	72,71	31,72	0,68	8,44	8,31	7,98
	204,66	161,06	21,30	0,79	10,90	8,29	8,01
	309,73	247,40	20,13	0,80	15,58	8,31	8,11

**Tablica 32** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirani pivski trop ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_o/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_o$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>početni</sub>	pH <sub>završni</sub>
25	9,82	8,15	16,95	0,83	0,42	6,32	6,86
	46,76	7,07	84,88	0,15	9,92	6,53	7,11
	62,73	16,57	73,58	0,26	11,54	6,53	7,12
	116,64	68,97	40,87	0,59	11,92	6,55	7,17
	210,65	158,40	24,80	0,75	13,06	6,61	7,22
	337,43	258,48	23,40	0,77	19,74	6,60	7,28
35	9,82	8,15	16,95	0,83	0,42	6,32	6,91
	46,76	9,85	78,93	0,21	9,23	6,53	7,18
	62,73	23,16	63,08	0,37	9,89	6,53	7,27
	116,64	84,53	27,53	0,72	8,03	6,55	7,23
	210,65	168,89	19,83	0,80	10,44	6,61	7,24
	337,43	299,76	11,17	0,89	9,42	6,60	7,20
45	9,82	8,15	16,95	0,83	0,42	5,19	5,38
	43,59	9,20	78,89	0,21	8,60	5,36	5,49
	67,89	22,66	66,62	0,33	11,31	5,32	5,49
	117,80	83,94	28,74	0,71	8,47	5,49	5,61
	231,95	164,89	28,91	0,71	16,76	5,51	5,74
	345,74	249,06	27,96	0,72	24,17	5,52	5,85

**Tablica 33** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirani pivski trop ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_o/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_o$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
<b>25</b>	12,15	5,57	54,11	0,46	1,64	6,60	6,59
	27,12	17,55	35,28	0,65	2,39	7,23	8,28
	50,25	34,61	31,13	0,69	3,91	7,56	8,98
	85,36	64,56	24,37	0,76	5,20	7,89	9,02
	162,40	144,43	11,07	0,89	4,49	7,88	8,99
	274,21	216,56	21,03	0,79	14,41	8,01	8,82
<b>35</b>	12,15	5,57	54,11	0,46	1,64	6,60	6,93
	27,12	18,14	33,13	0,67	2,25	6,78	8,05
	50,25	37,85	24,67	0,75	3,10	7,62	8,66
	85,36	68,30	19,98	0,80	4,26	7,95	8,70
	162,40	147,92	8,91	0,91	3,62	7,89	8,60
	274,21	222,13	18,99	0,81	13,02	7,95	8,56
<b>45</b>	12,15	5,74	52,74	0,47	1,60	6,02	6,79
	27,12	18,22	32,82	0,67	2,23	7,77	8,03
	50,25	37,19	25,99	0,74	3,27	8,32	8,73
	85,36	67,80	20,57	0,79	4,39	8,29	8,66
	162,40	114,31	29,61	0,70	12,02	8,30	8,68
	274,21	170,72	37,74	0,62	25,87	8,26	8,45

#### 4.2.2. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificirani pivski trop

Ispitan je utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadnih voda konditorske i mliječne industrije. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 34 – 37**.

**Tablica 34** Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina na modificirani pivski trop ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ( $\gamma_0 = 29,93$  mg/L,  $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 6,5,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	2	20,44	31,72	0,68	2,37	6,3
	5	16,21	45,84	0,54	3,43	6,45
	10	12,73	57,47	0,43	4,30	6,43
	15	11,30	62,25	0,38	4,66	6,34
	20	8,57	71,37	0,29	5,34	6,32
	30	6,88	77,02	0,23	5,76	6,26
	60	5,09	82,99	0,17	6,20	6,2
	120	5,09	82,99	0,17	6,22	6,19
	240	5,09	82,99	0,17	6,24	6,15
	360	5,01	83,27	0,17	6,29	6,15
	1440	4,69	84,33	0,16	6,31	6,15
35	2	20,31	32,16	0,68	2,41	6,52
	5	20,86	30,31	0,70	2,27	6,65
	10	19,43	35,09	0,65	2,63	6,53
	15	14,65	51,06	0,49	3,82	6,46
	20	10,42	65,18	0,35	4,88	6,33
	30	6,62	77,89	0,22	5,83	6,35
	60	5,44	81,82	0,18	6,26	6,25
	120	5,42	81,88	0,18	6,26	6,2
	240	5,02	83,21	0,16	6,36	6,18
	360	4,99	83,32	0,16	6,37	6,17
	1440	4,93	83,55	0,16	6,39	6,18
45	2	21,06	29,66	0,70	2,24	6,43
	5	17,97	39,98	0,60	3,01	6,44
	10	13,80	53,88	0,46	4,05	6,32
	15	13,67	54,32	0,46	4,08	6,28
	20	9,02	69,85	0,30	5,24	6,26
	30	6,11	79,60	0,20	6,09	6,16
	60	5,96	80,10	0,20	6,13	6,16
	120	5,46	81,77	0,18	6,26	6,15
	240	5,46	81,77	0,18	6,26	6,14
	360	5,36	82,10	0,18	6,28	6,15
	1440	5,12	82,88	0,17	6,34	6,13

**Tablica 35** Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirani pivski trop ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ( $\gamma_0 = 29,2$  mg/L,  $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 7,22,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	2	26,78	9,06	0,91	0,67	6,37
	5	25,32	14,03	0,86	1,03	6,90
	10	19,24	34,68	0,65	2,55	6,88
	15	15,95	45,83	0,54	3,37	6,81
	20	20,50	30,37	0,70	2,24	6,88
	30	15,72	46,60	0,53	3,43	6,79
	60	17,64	40,09	0,60	2,95	6,82
	120	12,05	59,08	0,41	4,35	6,4
	240	12,44	57,76	0,42	4,25	6,47
	360	11,72	60,19	0,40	4,43	6,47
	1440	11,69	60,30	0,40	4,44	6,40
35	2	20,21	30,67	0,69	2,24	6,87
	5	16,80	42,39	0,58	3,09	6,82
	10	17,90	38,59	0,61	2,81	6,86
	15	18,55	36,36	0,64	2,65	6,89
	20	12,50	57,11	0,43	4,16	6,8
	30	13,93	52,20	0,48	3,80	6,77
	60	11,95	59,01	0,41	4,30	6,73
	120	11,95	59,01	0,41	4,30	6,62
	240	11,95	59,01	0,41	4,30	6,91
	360	11,85	59,34	0,41	4,33	6,66
	1440	11,69	59,90	0,40	4,37	6,60
45	2	22,65	22,57	0,77	1,65	7,38
	5	17,09	41,58	0,58	3,04	7,29
	10	16,47	43,69	0,56	3,20	7,31
	15	14,10	51,81	0,48	3,79	7,08
	20	18,78	35,80	0,64	2,62	7,29
	30	14,03	52,03	0,48	3,80	7,14
	60	13,45	54,03	0,46	3,95	7,13
	120	12,80	56,25	0,44	4,11	7,18
	240	13,54	53,70	0,46	3,93	7,10
	360	11,72	59,92	0,40	4,38	7,00
	1440	11,69	60,03	0,40	4,39	7,00

**Tablica 36** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirani pivski trop ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ( $\gamma_{0, 25^{\circ}\text{C}} = 29,17 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{0, 35^{\circ}\text{C}} = 30,65 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{0, 45^{\circ}\text{C}} = 34,61 \text{ mg/L}$ ,  $m_{ad} = 0,2 \text{ g}$ ,  $V_{uz} = 50 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 5,5$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $\text{rpm} = 130/\text{min}$ )

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	2	28,13	3,62	1,01	0,26	5,50
	5	26,91	7,80	0,97	0,57	5,50
	10	25,61	12,26	0,92	0,89	5,49
	15	23,98	17,83	0,86	1,30	5,65
	20	21,71	25,63	0,78	1,87	5,46
	30	16,47	43,56	0,59	3,18	5,54
	60	15,31	47,55	0,55	3,47	5,61
	120	13,89	52,40	0,50	3,82	5,56
	240	13,89	52,40	0,50	3,82	5,62
	360	14,06	51,83	0,50	3,78	5,62
	1440	13,23	54,68	0,47	3,99	5,62
35	2	28,37	7,43	0,95	0,57	5,45
	5	27,40	10,61	0,92	0,81	5,40
	10	25,77	15,92	0,86	1,22	5,45
	15	22,36	27,06	0,75	2,07	5,33
	20	18,78	38,73	0,63	2,97	5,25
	30	19,22	37,30	0,64	2,86	5,29
	60	18,64	39,20	0,64	3,00	5,34
	120	18,89	38,39	0,69	2,94	5,54
	240	18,97	38,11	0,64	2,92	5,62
	360	15,64	48,97	0,52	3,75	5,60
	1440	13,31	56,57	0,45	4,33	5,50
45	2	32,95	4,81	0,95	0,42	5,76
	5	30,62	11,54	0,88	1,00	5,73
	10	29,45	14,90	0,85	1,29	5,57
	15	25,37	26,68	0,73	2,31	5,73
	20	24,04	30,53	0,69	2,64	5,53
	30	21,96	36,54	0,63	3,16	5,49
	60	21,30	38,46	0,62	3,33	5,37
	120	19,88	42,55	0,57	3,68	5,10
	240	19,55	43,51	0,56	3,76	4,99
	360	19,05	44,95	0,55	3,89	5,92
	1440	13,14	62,02	0,38	5,37	5,90

**Tablica 37** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirani pivski trop ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ( $\gamma_0 = 28,86$  mg/L,  $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 9,9,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	2	22,68	21,41	0,79	1,54	9,67
	5	21,38	25,92	0,74	1,87	9,64
	10	18,46	36,06	0,64	2,60	9,50
	15	20,24	29,86	0,70	2,15	9,46
	20	20,24	29,86	0,70	2,15	9,34
	30	20,16	30,14	0,70	2,17	9,30
	60	14,96	48,17	0,52	3,48	9,20
	120	14,63	49,30	0,51	3,56	9,10
	240	14,72	49,01	0,51	3,54	9,07
	360	14,23	50,70	0,49	3,66	9,01
	1440	13,98	51,55	0,48	3,72	8,98
35	2	23,58	18,31	0,84	1,32	9,72
	5	21,30	26,20	0,75	1,89	9,57
	10	20,81	27,89	0,74	2,01	9,41
	15	19,84	31,27	0,68	2,26	9,32
	20	19,02	34,08	0,67	2,46	9,34
	30	16,91	41,41	0,67	2,99	9,18
	60	15,37	46,76	0,54	3,37	9,16
	120	16,59	42,54	0,57	3,07	9,11
	240	14,96	48,17	0,52	3,48	9,05
	360	15,28	47,04	0,53	3,39	9,05
	1440	13,74	52,39	0,46	3,78	9,00
45	2	23,79	19,66	0,80	1,46	9,68
	5	24,96	15,73	0,84	1,16	9,65
	10	21,96	25,84	0,74	1,91	9,56
	15	22,96	22,47	0,78	1,66	9,36
	20	21,13	28,65	0,71	2,12	9,21
	30	21,13	28,65	0,71	2,12	9,19
	60	20,13	32,02	0,68	2,37	9,01
	120	20,63	30,34	0,70	2,25	8,95
	240	23,13	21,91	0,78	1,62	8,96
	360	19,63	33,71	0,66	2,50	8,90
	1440	19,30	34,83	0,65	2,58	8,76



### 4.2.3. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificirani pivski trop

Ispitan je utjecaj pH vrijednosti modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadnih voda konditorske i mliječne industrije u području od 2,0 do 10,0 na adsorpciju nitrata na modificirani pivski trop u korelaciji s temperaturom vode. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 38 – 41**.

**Tablica 38** Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirani pivski trop ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
<b>25</b>	2	29,62	8,87	70,06	0,30	5,19	2,32
	4	29,58	5,47	81,50	0,19	6,03	5,94
	6	31,05	5,36	82,74	0,17	6,42	6,21
	7	31,41	5,32	83,05	0,17	6,52	6,22
	8	30,22	5,26	82,60	0,17	6,24	6,16
	10	31,51	5,06	83,95	0,16	6,61	6,34
<b>35</b>	2	29,62	9,53	67,81	0,32	5,02	2,32
	4	29,58	5,54	81,27	0,19	6,01	6,15
	6	31,05	5,32	82,85	0,17	6,43	6,20
	7	31,41	5,17	83,53	0,16	6,56	6,13
	8	30,22	5,29	82,49	0,18	6,23	6,07
	10	31,51	5,06	83,95	0,16	6,61	6,41
<b>45</b>	2	29,62	9,37	68,37	0,32	5,06	2,29
	4	29,58	5,51	81,38	0,19	6,02	5,83
	6	31,05	5,72	81,56	0,18	6,33	6,05
	7	31,41	6,67	78,76	0,21	6,19	6,29
	8	30,22	5,69	81,17	0,19	6,13	6,39
	10	31,51	5,37	82,95	0,17	6,53	6,27

**Tablica 39** Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirani pivski trop ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	2	29,05	14,91	48,68	0,51	3,54	2,26
	4	29,18	11,93	59,12	0,41	4,31	5,03
	6	28,82	11,95	58,55	0,41	4,22	6,72
	7	29,85	12,21	59,09	0,41	4,41	7,15
	8	28,75	12,18	57,64	0,42	4,14	7,38
	10	27,85	16,21	41,82	0,58	2,91	9,06
35	2	29,05	15,66	46,11	0,54	3,35	2,20
	4	29,18	12,40	57,53	0,42	4,20	5,13
	6	28,82	13,73	52,37	0,48	3,77	7,29
	7	29,85	13,83	53,68	0,46	4,01	7,40
	8	28,75	13,28	53,82	0,46	3,87	7,44
	10	27,85	16,42	41,04	0,59	2,86	8,69
45	2	29,05	16,11	44,56	0,55	3,24	2,18
	4	29,18	13,24	54,62	0,45	3,99	5,04
	6	28,82	14,18	50,81	0,49	3,66	6,90
	7	29,85	14,28	52,17	0,48	3,89	7,33
	8	28,75	14,01	51,27	0,49	3,69	7,39
	10	27,85	17,89	35,78	0,64	2,49	8,61

**Tablica 40** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirani pivski trop ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
<b>25</b>	2	38,41	24,75	35,58	0,64	3,42	2,34
	4	37,92	25,07	33,88	0,66	3,21	4,53
	6	36,94	25,73	30,35	0,70	2,80	6,77
	7	34,48	24,66	28,48	0,72	2,45	7,32
	8	34,98	24,09	31,12	0,69	2,72	7,59
	10	35,47	23,03	35,07	0,65	3,11	8,97
<b>35</b>	2	38,41	25,32	34,09	0,66	3,27	2,37
	4	37,92	25,32	33,23	0,67	3,15	4,48
	6	36,94	26,96	27,03	0,73	2,50	6,78
	7	34,48	26,30	23,73	0,76	2,05	7,41
	8	34,98	25,89	25,97	0,74	2,27	7,55
	10	35,47	26,96	24,00	0,76	2,13	8,66
<b>45</b>	2	38,41	30,88	19,60	0,80	1,88	2,30
	4	37,92	30,23	20,28	0,80	1,92	4,47
	6	36,94	30,72	16,84	0,83	1,55	6,88
	7	34,48	30,39	11,87	0,88	1,02	7,36
	8	34,98	31,46	10,06	0,90	0,88	7,66
	10	35,47	30,39	14,31	0,86	1,27	8,42

**Tablica 41** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirani pivski trop ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
<b>25</b>	2	29,57	14,84	49,81	0,50	3,68	2,32
	4	28,76	14,84	48,38	0,52	3,48	5,91
	6	29,41	14,93	49,25	0,51	3,62	6,65
	7	29,25	14,93	48,96	0,51	3,58	7,00
	8	33,34	13,37	59,89	0,40	4,99	7,07
	10	28,43	14,19	50,09	0,50	3,56	7,41
<b>35</b>	2	33,50	14,76	55,94	0,44	4,68	2,30
	4	33,34	14,52	56,46	0,44	4,71	5,68
	6	33,18	12,47	62,41	0,38	5,18	6,26
	7	32,85	14,76	55,06	0,45	4,52	6,72
	8	33,83	17,05	49,59	0,50	4,19	6,94
	10	32,68	15,50	52,58	0,47	4,30	7,45
<b>45</b>	2	33,50	22,05	34,20	0,66	2,86	2,17
	4	33,34	23,93	28,23	0,72	2,35	5,64
	6	33,18	25,24	23,93	0,76	1,98	7,16
	7	32,85	23,76	27,65	0,72	2,27	7,67
	8	33,83	24,66	27,09	0,73	2,29	7,93
	10	32,68	23,85	27,04	0,73	2,21	9,11

#### 4.2.4. Utjecaj masene koncentracije modificiranog pivskog tropa na adsorpciju nitrata

Utjecaj koncentracije modificiranog pivskog tropa na adsorpciju nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mliječne industrije prikazani su u **Tablicama 42 – 45**.

**Tablica 42** Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirani pivski trop ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ( $\gamma_0 = 29,71$  mg/L,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 6,3,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{g/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	1	13,29	55,26	0,45	4,11	6,24
	2	8,39	71,78	0,28	5,33	6,10
	4	5,34	82,03	0,18	6,09	6,05
	6	4,11	86,17	0,14	6,40	6,01
	8	3,53	88,13	0,12	6,55	6,06
	10	2,98	89,98	0,10	6,68	6,08
35	1	13,69	53,92	0,46	4,01	6,12
	2	9,05	69,54	0,30	5,17	6,08
	4	5,22	82,42	0,18	6,12	5,99
	6	4,53	84,77	0,15	6,30	6,01
	8	3,49	88,24	0,12	6,56	6,06
	10	3,26	89,03	0,11	6,61	6,10
45	1	13,34	55,10	0,45	4,41	6,22
	2	8,79	70,44	0,30	5,55	6,23
	4	5,57	81,24	0,19	6,35	6,21
	6	4,34	85,98	0,14	6,66	6,26
	8	3,81	87,70	0,12	6,79	6,20
	10	3,23	89,58	0,10	6,94	6,16

**Tablica 43** Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirani pivski trop ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ( $\gamma_0 = 30,82$  mg/L,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 7,6,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{g/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	1	24,04	21,98	0,78	1,69	7,85
	2	20,15	34,61	0,65	2,67	7,80
	4	14,88	51,73	0,48	3,99	7,71
	6	11,55	62,53	0,37	4,82	5,56
	8	9,85	68,03	0,32	5,24	7,57
	10	8,64	71,98	0,28	5,54	7,55
35	1	26,77	13,12	0,87	1,01	7,88
	2	22,95	25,54	0,74	1,97	7,89
	4	17,35	43,68	0,56	3,37	7,79
	6	14,13	54,16	0,46	4,17	7,64
	8	11,91	61,34	0,39	4,73	7,58
	10	10,40	66,25	0,34	5,10	7,52
45	1	30,38	1,40	0,99	0,11	7,89
	2	25,84	16,14	0,84	1,24	7,75
	4	19,73	35,96	0,64	2,77	7,61
	6	15,77	48,81	0,51	3,76	7,43
	8	14,08	54,32	0,46	4,18	7,37
	10	11,93	61,29	0,39	4,72	7,31

**Tablica 44** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirani pivski trop ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ( $\gamma_0 = 35,36$  mg/L,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 5,3,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{g/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	1	27,17	16,58	0,77	2,05	5,59
	2	26,05	22,43	0,74	2,33	5,63
	4	25,10	26,82	0,71	2,56	5,82
	6	24,33	26,82	0,69	2,76	5,91
	8	23,55	29,25	0,67	2,95	6,01
	10	22,00	39,01	0,62	3,34	6,11
35	1	27,20	11,76	0,87	1,05	5,16
	2	26,53	13,90	0,85	1,22	5,12
	4	27,86	11,22	0,89	0,89	5,16
	6	28,21	8,55	0,90	0,80	5,21
	8	27,37	11,22	0,87	1,01	5,31
	10	28,04	9,09	0,89	0,84	5,35
45	1	34,48	8,40	0,88	1,13	5,11
	2	34,12	4,42	0,88	1,22	5,08
	4	33,57	10,17	0,86	1,35	5,11
	6	38,76	0,00	0,99	0,06	5,14
	8	39,96	0,00	1,03	0,00	5,22
	10	35,27	10,17	0,90	0,93	5,30

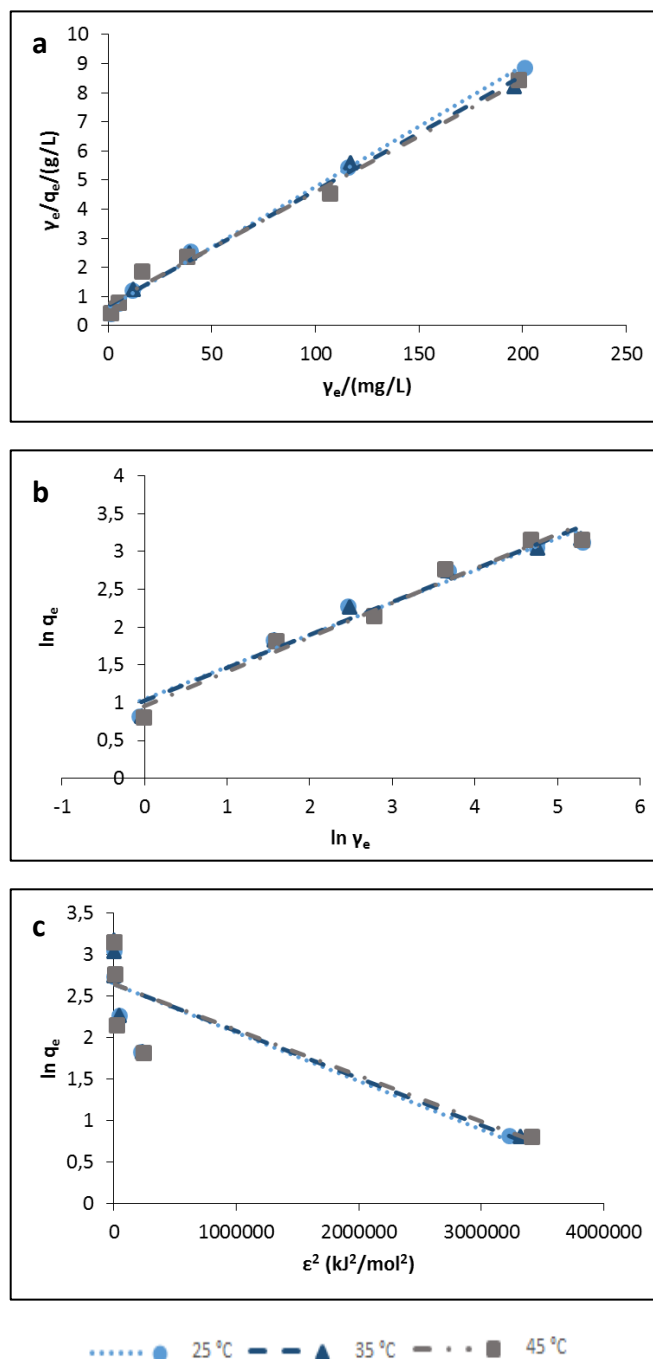
**Tablica 45** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirani pivski trop ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ( $\gamma_0 = 30,88$  mg/L,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 9,2 – 11,54,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{g/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{završni}$
25	1	29,17	5,56	0,94	0,43	11,49
	2	28,27	8,48	0,92	0,65	11,35
	4	27,12	12,19	0,88	0,94	11,05
	6	25,07	18,81	0,81	1,45	10,72
	8	24,83	19,61	0,80	1,51	10,44
	10	21,64	29,94	0,70	2,31	10,20
35	1	27,53	10,86	0,89	0,84	8,76
	2	24,34	21,20	0,79	1,64	8,55
	4	19,43	37,10	0,63	2,86	8,26
	6	15,74	49,02	0,51	3,78	7,99
	8	15,01	51,40	0,49	3,97	7,90
	10	12,31	60,15	0,40	4,64	7,80
45	1	18,36	40,54	0,59	3,13	8,80
	2	24,42	20,93	0,79	1,62	8,58
	4	19,43	37,10	0,63	2,86	8,22
	6	15,83	48,75	0,51	3,76	7,99
	8	14,84	51,93	0,48	4,01	8,14
	10	11,33	63,33	0,37	4,89	7,71



#### 4.2.5. Određivanja mehanizama adsorpcije nitrata na modificirani pivski trop adsorpcijskim izotermama

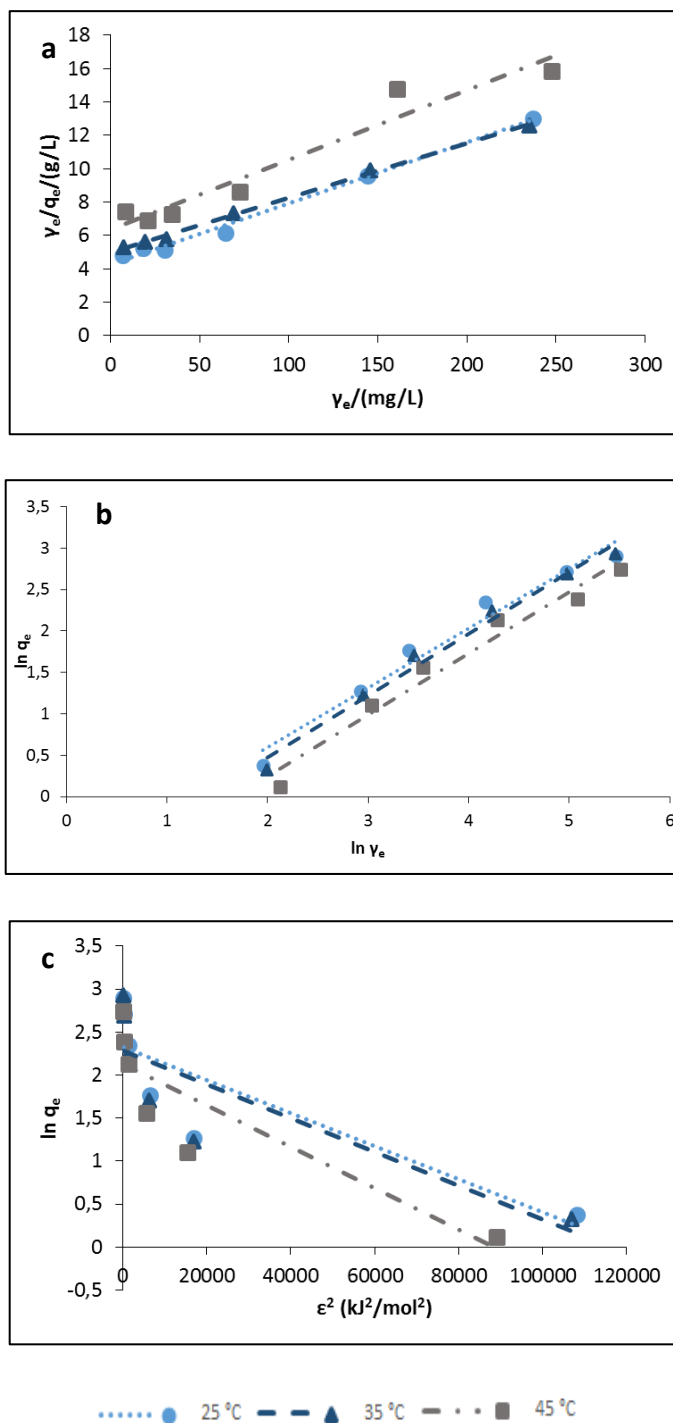
Adsorpcijske konstante prema Freundlichu, Langmuiru i Dubinin-Radushkevichevu izračunate su pomoću grafičkih prikaza (**Slike 23 – 26**), a izračunate vrijednosti konstanti prikazane su u **Tablicama 46 – 49**.



**Slika 23** (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelnih otopina na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama ( $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 5,9 - 6,1,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

**Tablica 46** Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama

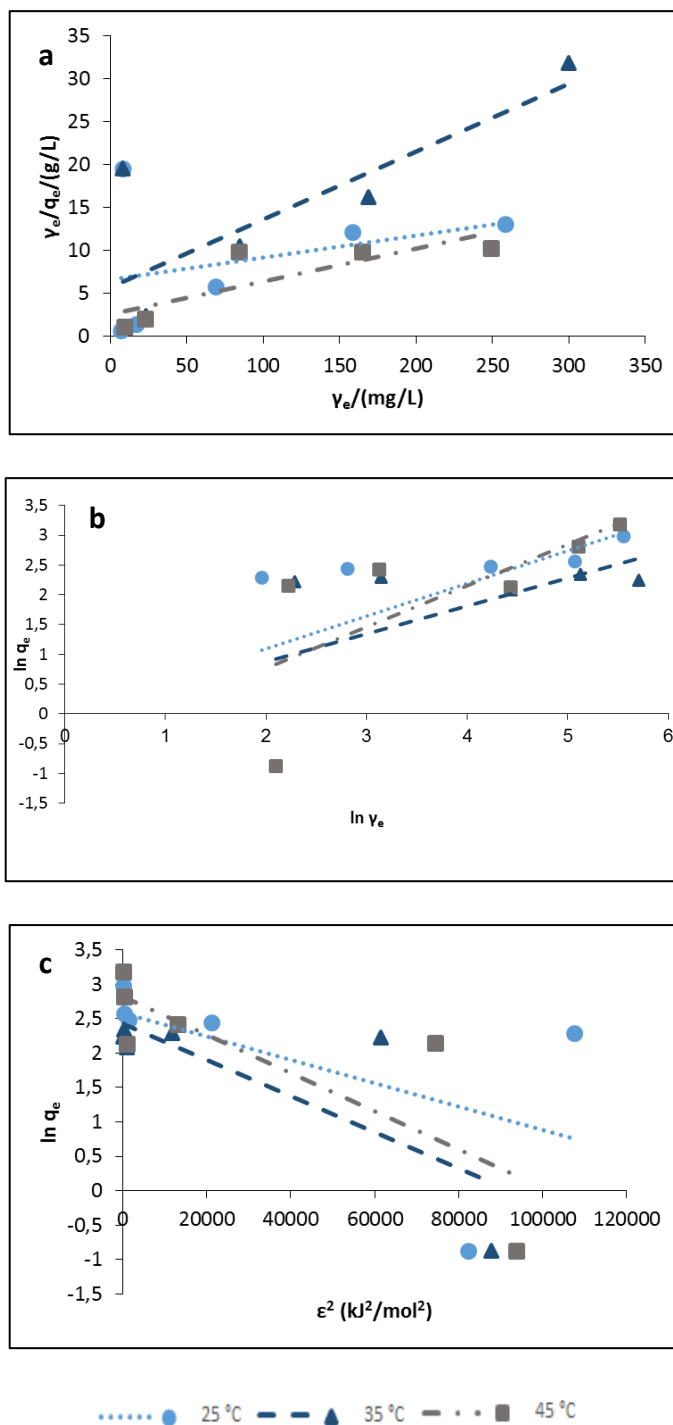
<b>Langmuirove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	$R^2$	
25	24,155	0,065	0,997	
35	25,316	0,057	0,9935	
45	25,974	0,052	0,9886	
<b>Freundlichove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$n$	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	$R^2$	
25	2,352	2,864	0,9647	
35	2,304	2,802	0,9698	
45	2,204	2,597	0,9713	
<b>Dubinin-Radushkevicheve konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E/(\text{kJ/mol})$	$R^2$
25	14,089	$6 \cdot 10^{-7}$	912,87	0,741
35	14,224	$6 \cdot 10^{-7}$	912,87	0,7355
45	14,187	$6 \cdot 10^{-7}$	912,87	0,7005



**Slika 24** (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne odpadne vode na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama ( $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 8,25 - 8,31,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

**Tablica 47** Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama

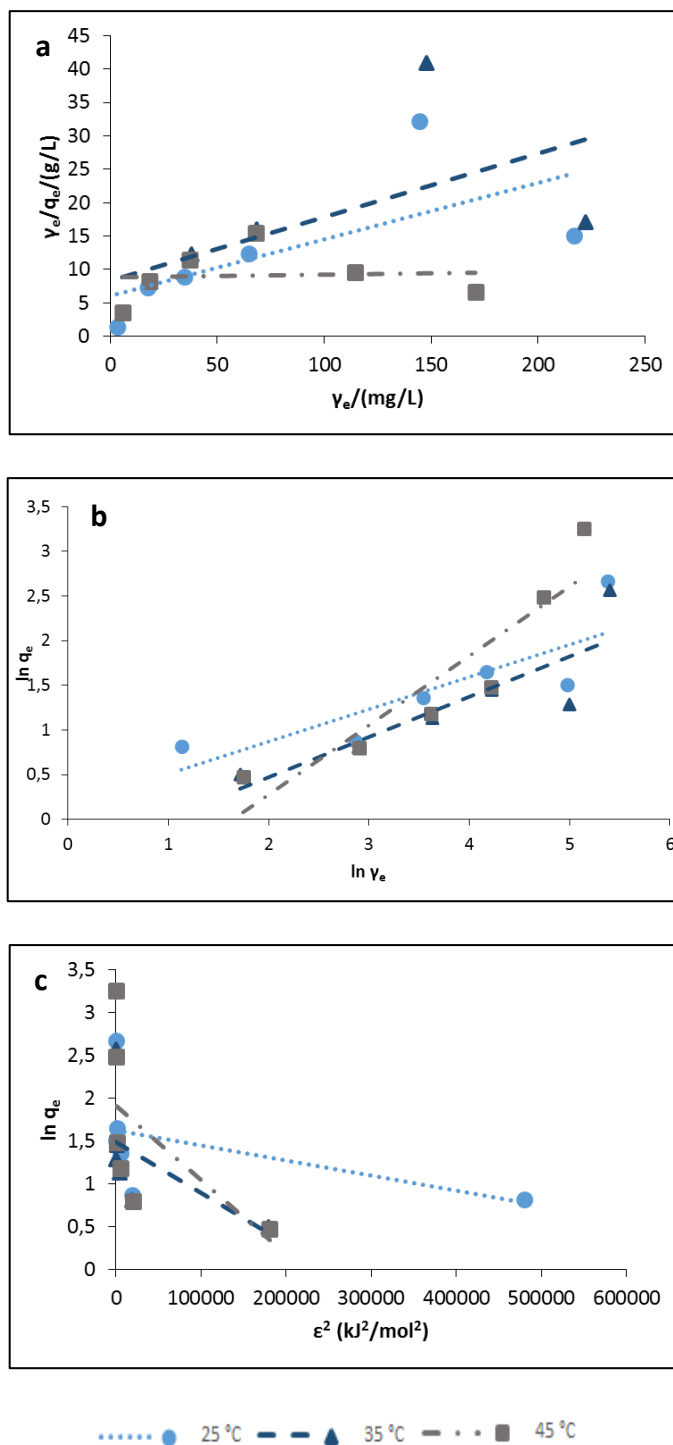
<b>Langmuirove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	$R^2$	
25	27,473	0,009	0,992	
35	30,581	0,007	0,9973	
45	23,923	0,007	0,9392	
<b>Freundlichove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$n$	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	$R^2$	
25	1,391	0,429	0,9713	
35	1,342	0,363	0,9856	
45	1,351	0,291	0,9672	
<b>Dubinin-Radushkevicheve konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E/(\text{kJ/mol})$	$R^2$
25	10,226	$2 \cdot 10^{-5}$	158,11	0,7317
35	9,816	$2 \cdot 10^{-5}$	158,11	0,7178
45	8,360	$2 \cdot 10^{-5}$	158,11	0,7642



**Slika 25** (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz odpadne vode konditorske industrije na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama ( $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 5,5 - 7,1,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

**Tablica 48** Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama

<b>Langmuirove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	$R^2$	
25	39,063	0,004	0,125	
35	12,690	0,014	0,6265	
45	26,042	0,015	0,6925	
<b>Freundlichove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$n$	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	$R^2$	
25	1,827	1,001	0,3554	
35	2,136	0,941	0,308	
45	1,443	0,535	0,4951	
<b>Dubinin-Radushkevicheve konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E/(\text{kJ/mol})$	$R^2$
25	13,245	$2 \cdot 10^{-5}$	158,11	0,3217
35	11,320	$3 \cdot 10^{-5}$	129,10	0,6129
45	16,695	$3 \cdot 10^{-5}$	129,10	0,6473



**Slika 26** (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama ( $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 6,6 - 8,7,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

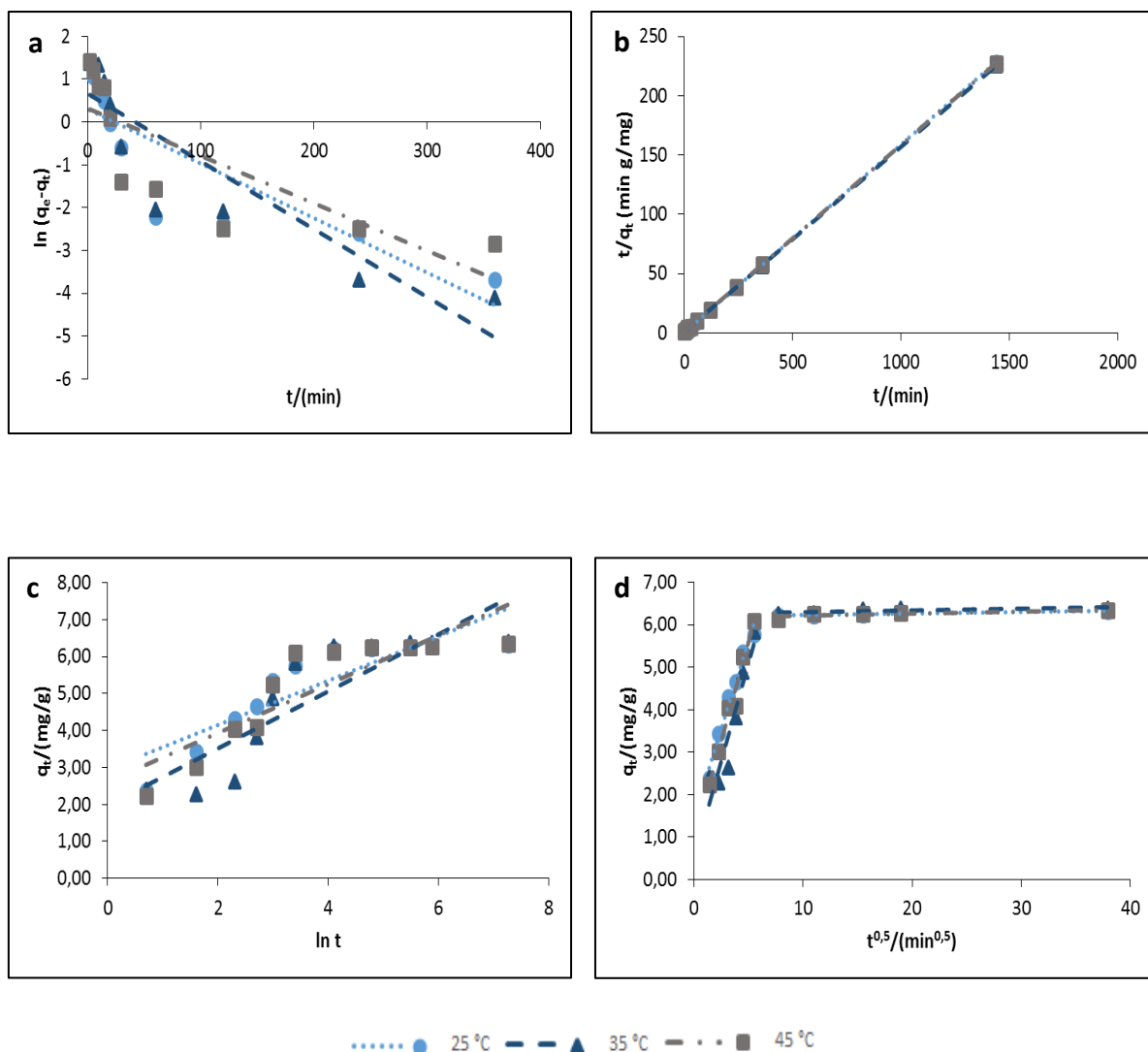
**Tablica 49** Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama

<b>Langmuirove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	$R^2$	
25	11,806	0,014	0,4504	
35	10,526	0,011	0,3801	
45	256,410	0,000	0,0037	
<b>Freundlichove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$n$	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	$R^2$	
25	2,762	1,159	0,6925	
35	2,216	0,650	0,7497	
45	1,287	0,277	0,8451	
<b>Dubinin-Radushkevicheve konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E/(\text{kJ/mol})$	$R^2$
25	5,084	$2 \cdot 10^{-6}$	500	0,2551
35	4,447	$6 \cdot 10^{-6}$	288,68	0,3544
45	6,767	$9 \cdot 10^{-6}$	235,70	0,3447



#### 4.2.6. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirani pivski trop kinetičkim modelima

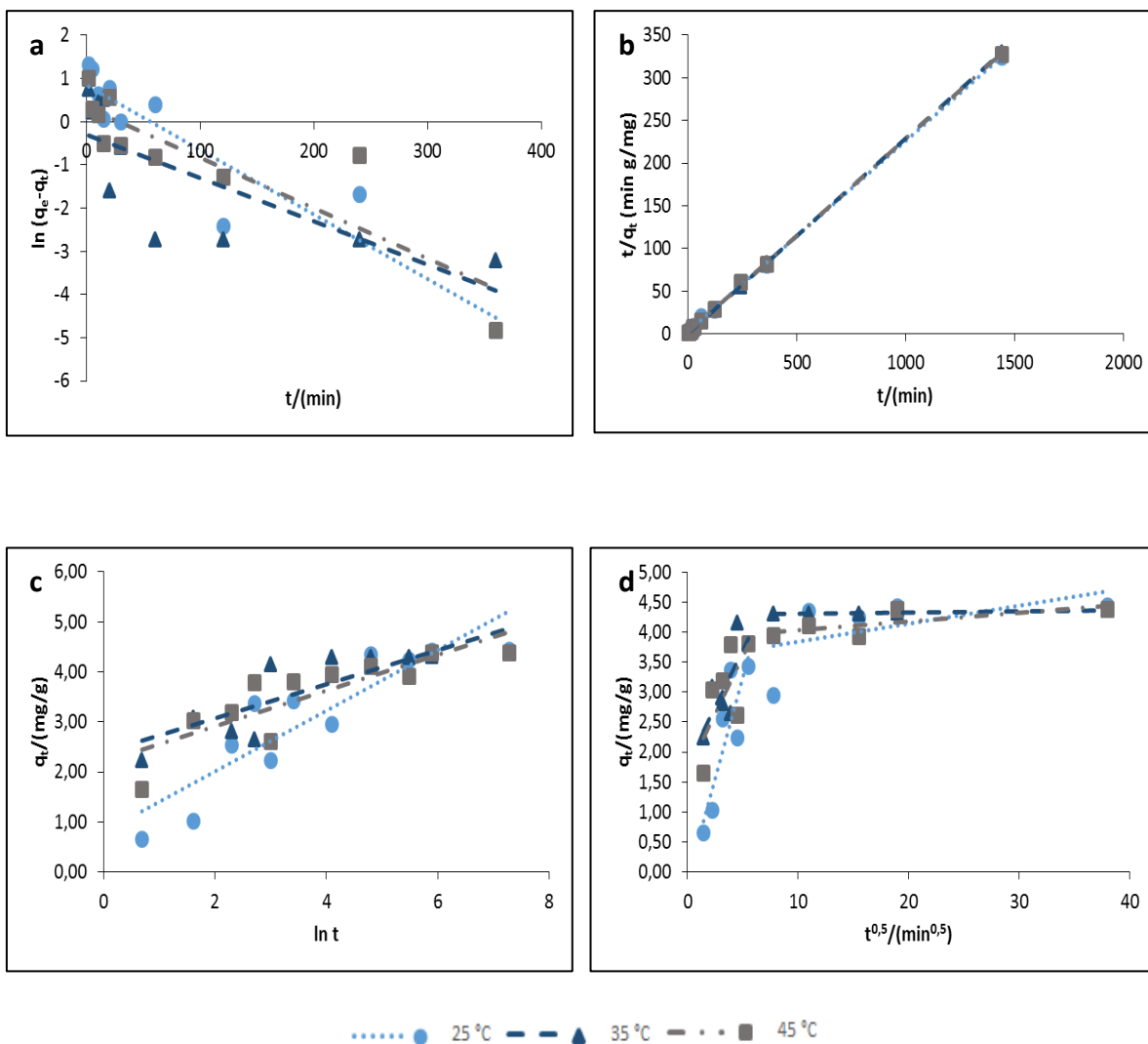
Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mliječne industrije proveden je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.7.4.. a rezultati su prikazani na **Slikama 27 – 30**, a kinetički parametri adsorpcije u **Tablicama 50 – 53**.



**Slika 27** Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) Elovichev model i (d) model međučestične difuzije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama ( $\gamma_0 = 29,93$  mg/L,  $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 6,45, rpm = 130/min)

**Tablica 50** Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama

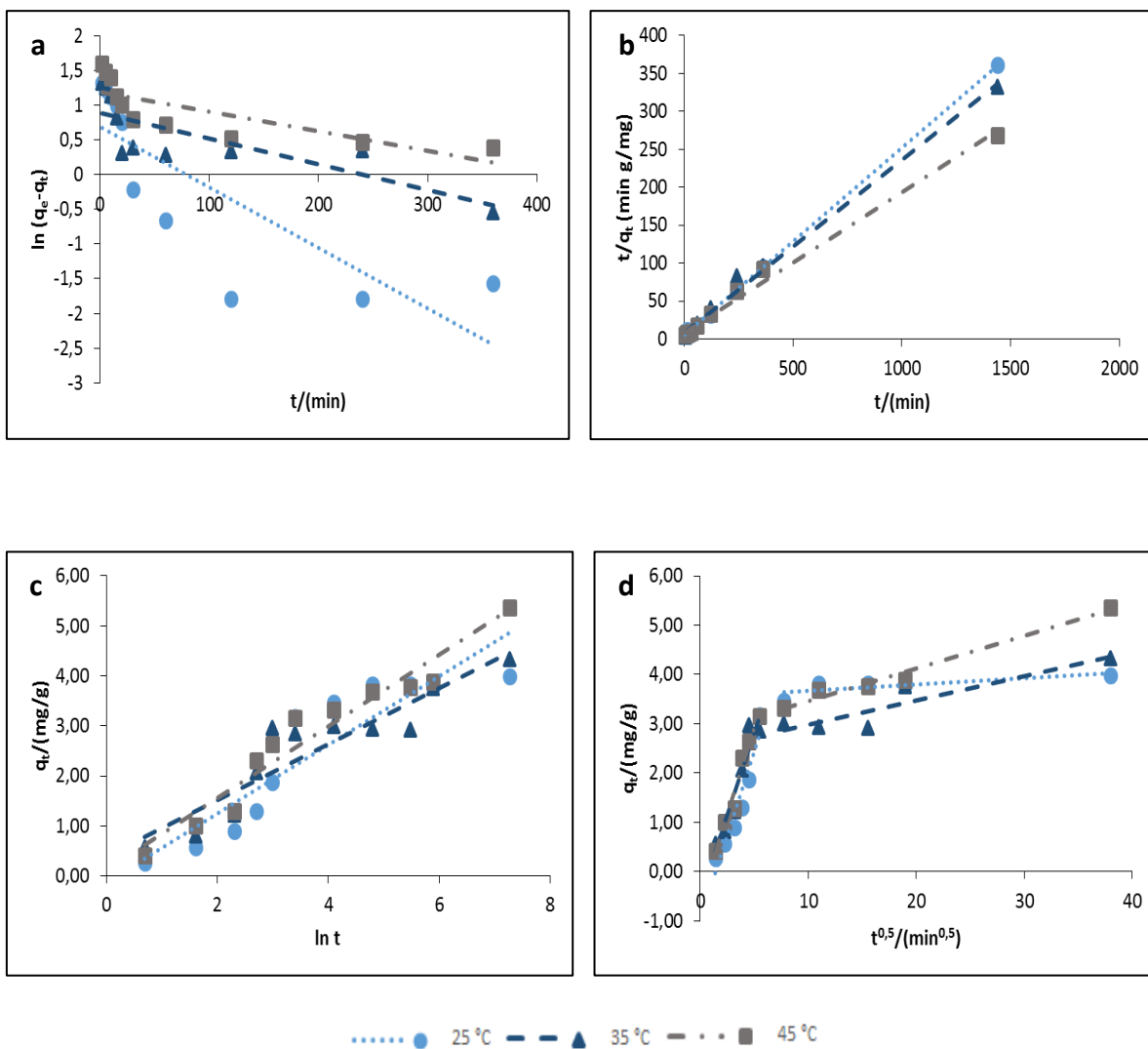
<b>Model pseudo-prvog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$			
25	1,358	0,013	0,743			
35	1,943	0,016	0,8101			
45	1,365	0,011	0,6371			
<b>Model pseudo-drugog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	$R^2$			
25	6,329	0,047	1			
35	6,423	0,027	0,9999			
45	6,357	0,038	1			
<b>Elovichev model</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\alpha/(\text{mg/g min})$	$\beta/(\text{g/mg})$	$R^2$			
25	80,093	1,664	0,7781			
35	9,714	1,291	0,7644			
45	33,857	1,510	0,7631			
<b>Model međučestične difuzije</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i1}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_1$	$R^2_1$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_2$	$R^2_2$
25	0,830	1,456	0,9725	0,004	6,186	0,8411
35	0,929	0,444	0,8822	0,004	6,255	0,6109
45	0,937	0,896	0,9736	0,005	6,156	0,6821



**Slika 28** Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) Elovichev model i (d) model međučestične difuzije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama ( $\gamma_0 = 29,44$  mg/L,  $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 7,2, rpm = 130/min)

**Tablica 51** Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama

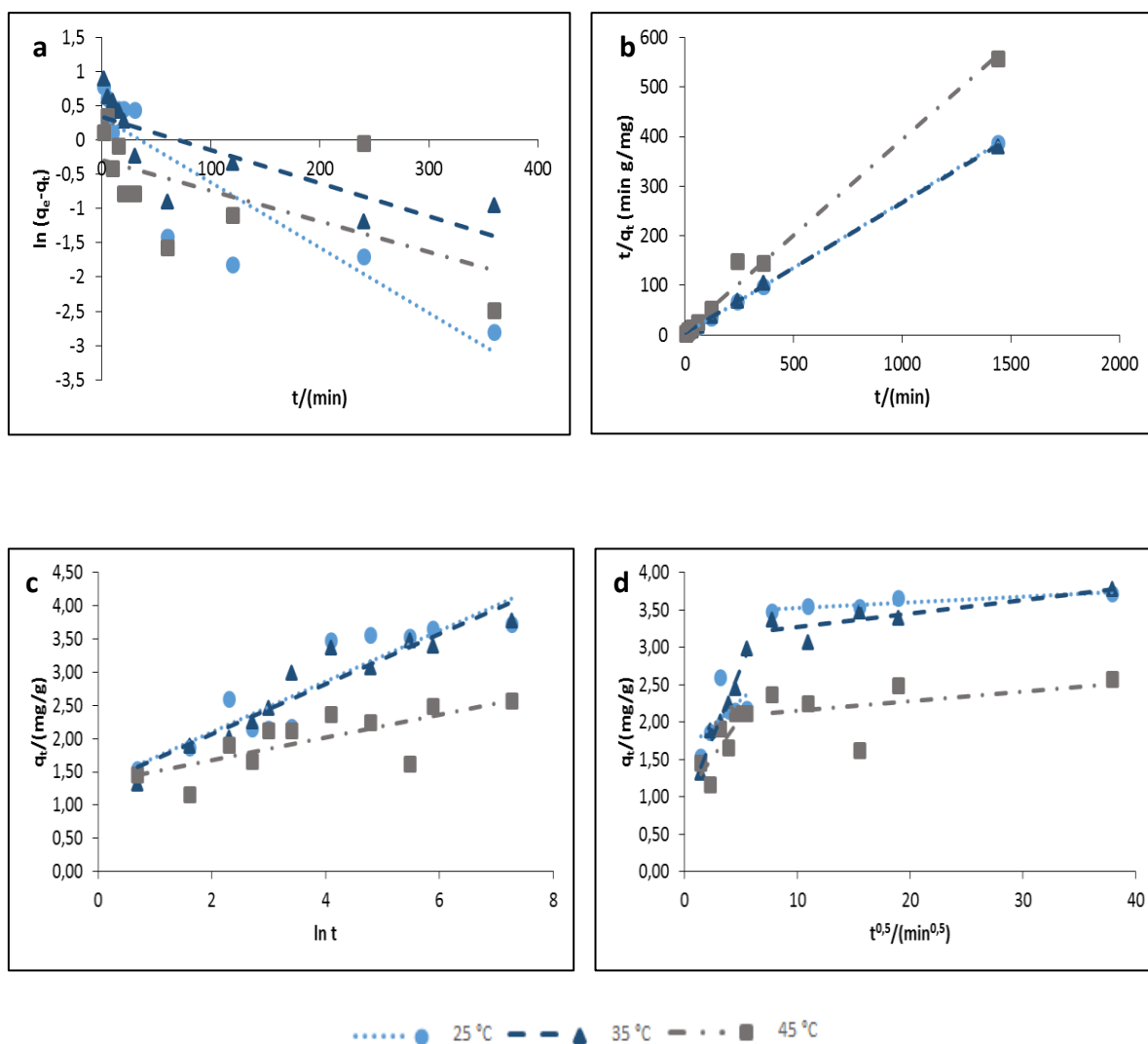
<b>Model pseudo-prvog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$			
25	2,328	0,015	0,867			
35	0,748	0,010	0,5797			
45	1,407	0,012	0,7691			
<b>Model pseudo-drugog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	$R^2$			
25	4,482	0,018	0,9996			
35	4,376	0,063	1			
45	4,405	0,030	0,9996			
<b>Elovichev model</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\alpha/(\text{mg/g min})$	$\beta/(\text{g/mg})$	$R^2$			
25	2,208	1,643	0,8063			
35	366,484	2,924	0,6973			
45	169,042	2,805	0,7072			
<b>Model međučestične difuzije</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i1}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_1$	$R^2_1$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_2$	$R^2_2$
25	0,677	0	0,7506	0,030	3,539	0,3076
35	0,379	1,823	0,5972	0,002	4,276	0,9379
45	0,382	1,702	0,4923	0,014	3,897	0,5471



**Slika 29** Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) Elovichev model i (d) model međučestične difuzije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama ( $\gamma_{0, 25^\circ\text{C}} = 29,17$  mg/L,  $\gamma_{0, 35^\circ\text{C}} = 30,65$  mg/L,  $\gamma_{0, 45^\circ\text{C}} = 34,61$  mg/L,  $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 5,4 – 5,6, rpm = 130/min)

**Tablica 52** Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama

<b>Model pseudo-prvog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$			
25	1,994	0,009	0,653			
35	2,427	0,004	0,6202			
45	3,292	0,003	0,6042			
<b>Model pseudo-drugog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	$R^2$			
25	4,055	0,011	0,9994			
35	4,376	0,007	0,994			
45	5,408	0,004	0,9907			
<b>Elovichev model</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\alpha/(\text{mg/g min})$	$\beta/(\text{g/mg})$	$R^2$			
25	0,574	1,456	0,8402			
35	2,974	1,784	0,8553			
45	0,841	1,393	0,9397			
<b>Model međučestične difuzije</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i1}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_1$	$R^2_1$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_2$	$R^2_2$
25	0,680	0	0,91	0,012	3,551	0,6004
35	0,664	0	0,905	0,049	2,495	0,8471
45	0,705	0	0,9711	0,066	2,806	0,9763



**Slika 30** Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) Elovichev model i (d) model međučestične difuzije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama ( $\gamma_0 = 28,86$  mg/L,  $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 9,9, rpm = 130/min)

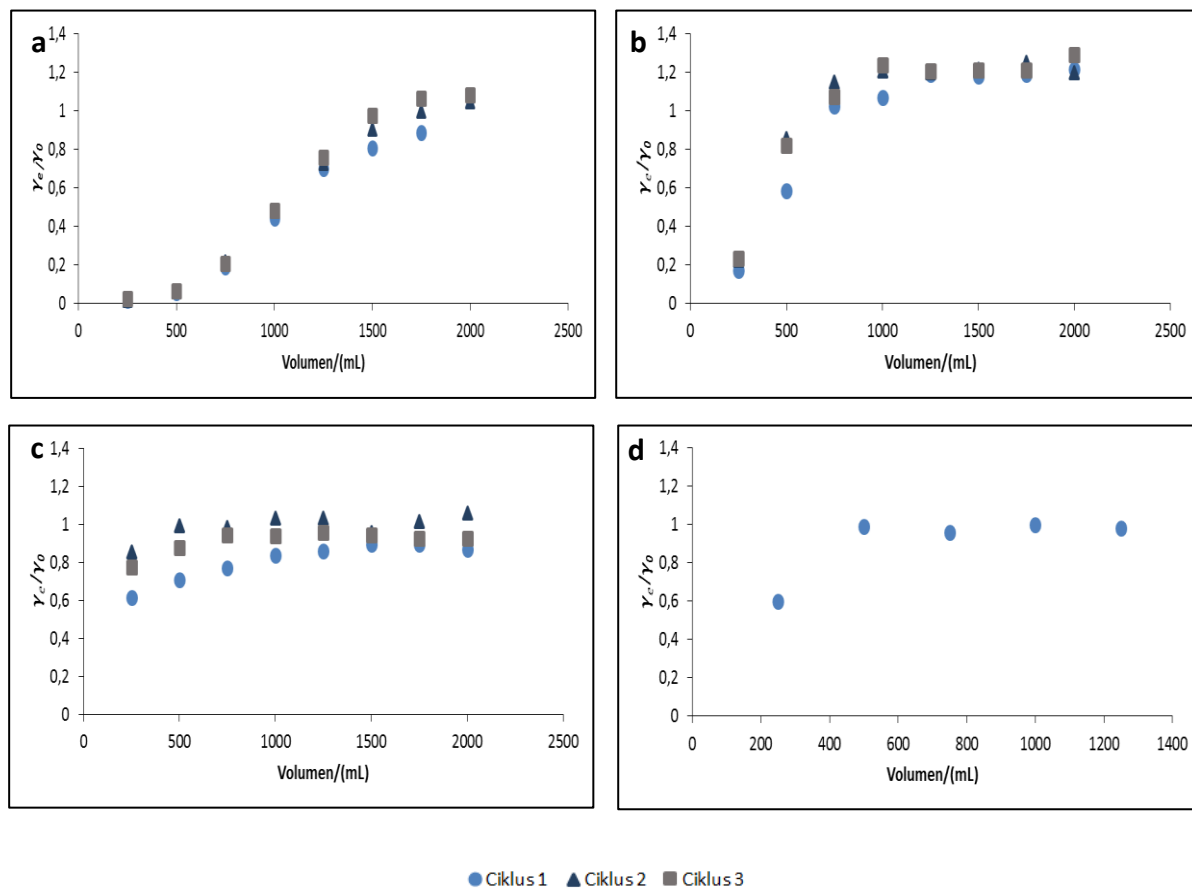
**Tablica 53** Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama

<b>Model pseudo-prvog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$			
25	1,393	0,010	0,79			
35	1,397	0,005	0,6098			
45	0,743	0,004	0,386			
<b>Model pseudo-drugog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	$R^2$			
25	3,743	0,029	0,9998			
35	3,792	0,019	0,9992			
45	2,582	0,020	0,9907			
<b>Elovichev model</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\alpha/(\text{mg/g min})$	$\beta/(\text{g/mg})$	$R^2$			
25	12,747	2,622	0,8275			
35	12,127	2,644	0,8988			
45	454,481	5,886	0,5461			
<b>Model međučestične difuzije</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i1}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_1$	$R^2_1$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_2$	$R^2_2$
25	0,136	1,617	0,3251	0,008	3,453	0,8151
35	0,372	0,876	0,9639	0,018	3,094	0,6861
45	0,214	1,005	0,6822	0,013	2,030	0,1583



#### 4.2.7. Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirani pivski trop u koloni

Ispitivanje adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mliječne industrije na modificirani pivski trop provedeni su postupkom opisanim u poglavlju 3.2.9., a rezultati su prikazani u **Slici 31** te u **Tablici 54**.



**Slika 31** Krivulje proboga vezanja nitrata na modificirani pivski trop iz (a) modelne otopine nitrata, (b) modelne otpadne vode, (c) otpadne vode konditorske industrije i (d) otpadne vode mliječne industrije (volumen sloja 4 mL (1g), početna koncentracija nitrata  $\sim 30$  mg/L)

**Tablica 54** Parametri ispitivanja adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mliječne industrije na modificirani pivski trop u koloni ( $Y_0 \sim 30$  mg/L,  $m_{ad} = 1$  g,  $V_{uz} = 2000$  mL, protok kroz kolonu 10 mL/min )

Uzorak	$V_{uz}/(mL)$	1. ciklus			2. ciklus			3. ciklus		
		$R/(\%)$	$pH_{završni}$	$q_s/(mg/g)$	$R/(\%)$	$pH_{završni}$	$q_s/(mg/g)$	$R/(\%)$	$pH_{završni}$	$q_s/(mg/g)$
SO	250	98,45	5,38		98,50	5,82		97,50	6,03	
	500	94,58	5,55		94,14	5,89		93,86	6,02	
	750	81,25	5,76		78,68	5,94		79,29	6,05	
	1000	55,67	5,79		51,98	6,19		51,98	6,12	
	1250	30,25	5,99	<b>28,1</b>	27,67	6,12	<b>26,03</b>	24,31	6,16	<b>24,48</b>
	1500	19,60	6,00		9,63	6,07		2,69	6,12	
	1750	11,54	5,94		0,45	6,00		0	6,16	
	2000	0	5,96		0	6,1		0	6,20	
OV	250	82,85	6,4		77,79	6,85		76,83	6,82	
	500	41,53	6,64		14,35	6,92		18,32	6,92	
	750	0	6,75		0	6,90		0	6,94	
	1000	0	6,73		0	6,91		0	6,95	
	1250	0	6,81	<b>2,79</b>	0	6,91	<b>0</b>	0	6,96	<b>0</b>
	1500	0	6,83		0	6,91		0	7,00	
	1750	0	6,83		0	6,91		0	7,00	
	2000	0	6,87		0	6,93		0	7,04	
KI	250	38,63	6,51		14,57	6,72		22,47	6,58	
	500	29,17	6,76		0,61	6,75		12,14	6,61	
	750	22,86	6,82		1,82	6,74		5,46	6,57	
	1000	16,55	6,86		0	6,75		6,07	6,55	
	1250	14,19	6,89	<b>16,2</b>	0	6,79	<b>0,53</b>	4,25	6,56	<b>4,75</b>
	1500	10,64	6,89		0	6,75		5,46	6,47	
	1750	10,64	6,94		0	6,72		7,29	6,48	
	2000	13,40	7,34		0	6,70		7,29	6,50	
MI	250	40,15	9,96		-	-		-	-	
	500	0,94	10,46		-	-		-	-	
	750	4,25	10,61		-	-		-	-	
	1000	0,00	10,66		-	-		-	-	
	1250	1,89	10,61	<b>30,08</b>	-	-	-	-	-	-
	1500	-	-		-	-		-	-	
	1750	-	-		-	-		-	-	
	2000	-	-		-	-		-	-	

SO – standardna otopina nitrata

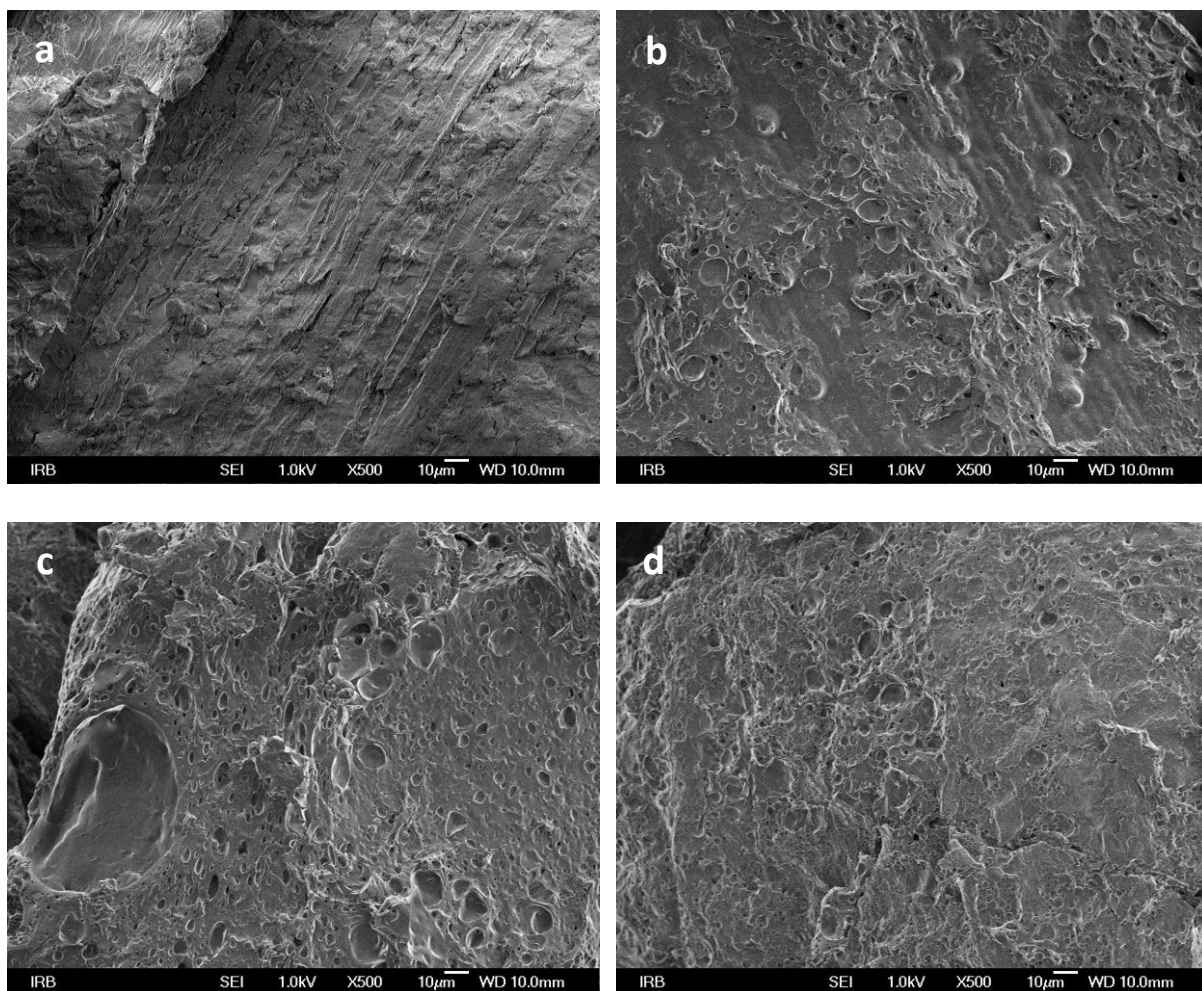
OV – modelna otpadna voda

KI – otpadna voda konditorske industrije

MI – otpadna voda mliječne industrije

#### 4.2.8. Mikrostruktura pivskog tropa i modificiranog pivskog tropa prije i nakon adsorpcije nitrata

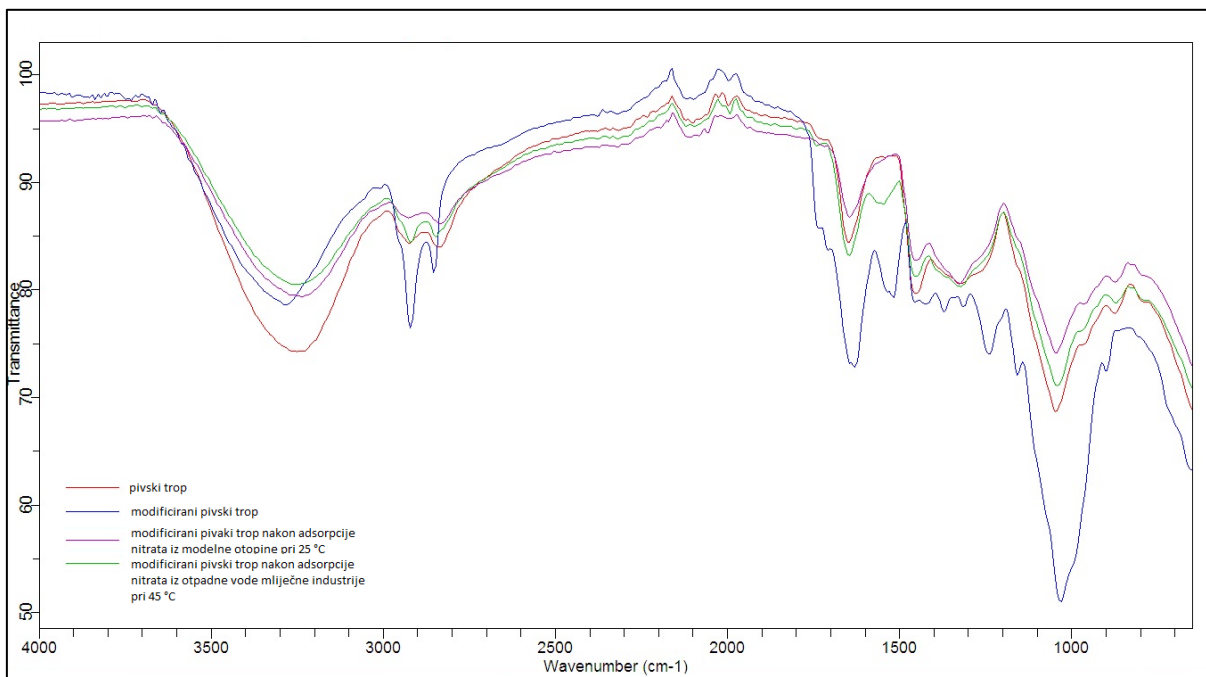
Mikrofotografije pivskog tropa i modificiranog pivskog tropa prije i nakon adsorpcije prikazane su na **Slici 32**.



**Slika 32** FE SEM mikrofotograf (povećanje 500x) (a) pivskog tropa, (b) modificiranog pivskog tropa, (c) modificiranog pivskog tropa nakon adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata pri 25 °C i (d) modificiranog pivskog tropa nakon adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije pri 45 °C

#### 4.2.9. IR spektar pivskog tropa i modificiranog pivskog tropa prije i nakon adsorpcije nitrata

Na **Slici 33** prikazan je IR spektar pivskog tropa te njegovog modificiranog oblika prije i nakon adsorpcije.



**Slika 33** IR spektar pivskog tropa, modificiranog pivskog tropa i modificiranog pivskog tropa nakon adsorpcije u modelnoj otopini nitrata i otpadnoj vodi mliječne industrije

### 4.3. ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANE SJEMENKE GROŽĐA

#### 4.3.1. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificirane sjemenke grožđa

U **Tablicama 55 – 58** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja početne masene koncentracije nitrata u modelnoj otopini nitrata, modelnoj otpadnoj vodi i otpadnim vodama konditorske i mliječne industrije na adsorpciju nitrata na modificirane sjemenke grožđa.

**Tablica 55** Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane sjemenke grožđa ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	10,02	0,88	91,20	0,09	2,28	5,92	5,81
	29,72	4,64	84,38	0,16	6,27	5,92	6,02
	50,58	12,15	75,99	0,24	9,61	6,01	6,06
	101,83	38,69	62,01	0,38	15,79	5,99	6,17
	200,67	111,98	44,20	0,56	22,17	6,03	6,032
	291,44	188,94	35,17	0,65	25,63	6,21	6,39
35	10,02	1,16	88,37	0,12	2,21	5,89	5,55
	29,72	5,14	82,70	0,17	6,14	5,93	5,55
	50,58	13,28	73,75	0,26	9,33	6,00	5,66
	101,83	42,26	58,50	0,42	14,89	6,00	5,85
	200,67	118,14	41,13	0,59	20,63	6,01	5,97
	291,44	208,89	28,33	0,72	20,64	6,00	6,15
45	10,02	1,10	89,04	0,11	2,23	5,90	5,53
	29,72	5,04	83,03	0,17	6,17	6,01	5,82
	50,58	13,34	73,62	0,26	9,31	6,00	5,87
	101,83	40,43	60,29	0,40	15,35	6,01	5,83
	200,67	119,63	40,38	0,60	20,26	5,99	6,02
	291,44	215,81	25,95	0,74	18,91	5,99	5,95

**Tablica 56** Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane sjemenke grožđa ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
<b>25</b>	12,90	7,24	43,87	0,56	1,41	8,25	7,78
	32,88	18,62	43,37	0,57	3,56	8,25	7,75
	53,64	31,31	41,63	0,58	5,58	8,27	7,81
	106,49	66,06	37,97	0,62	10,11	8,28	7,82
	204,66	143,26	30,00	0,70	15,35	8,27	7,88
	309,73	256,26	17,26	0,83	13,37	8,29	7,93
<b>35</b>	12,90	8,30	35,61	0,64	1,15	8,22	7,85
	32,88	20,47	37,75	0,62	3,10	8,27	7,83
	53,64	34,11	36,41	0,64	4,88	8,25	7,88
	106,49	70,30	33,98	0,66	9,05	8,25	7,84
	204,66	150,42	26,50	0,73	13,56	8,29	7,94
	309,73	239,92	22,54	0,77	17,45	8,30	8,00
<b>45</b>	12,90	9,12	29,29	0,71	0,94	8,29	8,01
	32,88	21,88	33,45	0,67	2,75	8,29	7,86
	53,64	34,98	34,80	0,65	4,67	8,31	7,89
	106,49	77,20	27,50	0,73	7,32	8,31	7,95
	204,66	158,24	22,68	0,77	11,61	8,29	8,00
	309,73	254,04	17,98	0,82	13,92	8,31	8,05

**Tablica 57** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane sjemenke grožđa ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	R/(%)	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>početni</sub>	pH <sub>završni</sub>
<b>25</b>	10,65	8,15	23,44	0,77	0,62	5,62	6,72
	38,44	7,49	80,52	0,19	7,74	5,98	7,06
	58,90	18,24	69,04	0,31	10,17	6,15	7,14
	116,64	74,04	36,52	0,63	10,65	6,16	7,20
	210,65	155,07	26,38	0,74	13,89	6,23	7,25
	314,16	258,48	17,72	0,82	13,92	6,48	7,33
<b>35</b>	10,65	8,57	19,53	0,80	0,52	5,62	6,88
	38,44	9,98	74,03	0,26	7,11	5,98	7,22
	58,90	22,96	61,02	0,39	8,99	6,15	7,25
	116,64	89,35	23,40	0,77	6,82	6,16	7,27
	210,65	158,40	24,80	0,75	13,06	6,23	7,28
	314,16	250,72	20,19	0,80	15,86	6,48	7,11
<b>45</b>	10,65	8,40	21,09	0,79	0,56	5,62	5,43
	38,44	9,48	75,32	0,25	7,24	5,98	5,44
	58,90	23,39	60,28	0,40	8,88	6,15	5,49
	117,80	84,69	28,11	0,72	8,28	6,16	5,58
	210,65	168,05	20,22	0,80	10,65	6,23	5,71
	314,16	249,33	20,63	0,79	16,21	6,48	5,83

**Tablica 58** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirane sjemenke grožđa ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 6,4 – 10,1,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	R/(%)	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>početni</sub>	pH <sub>završni</sub>
<b>25</b>	12,15	3,51	71,10	0,29	2,16	6,60	6,68
	27,12	18,80	30,67	0,69	2,08	7,23	8,05
	50,25	36,77	26,82	0,73	3,37	7,56	8,67
	85,36	67,55	20,86	0,79	4,45	7,89	8,74
	162,40	146,09	10,04	0,90	4,08	7,88	8,68
	274,21	215,89	21,27	0,79	14,58	8,01	8,66
<b>35</b>	12,15	5,24	56,85	0,43	1,73	6,60	6,58
	27,12	19,13	29,45	0,71	2,00	6,78	7,84
	50,25	37,85	24,67	0,75	3,10	7,62	8,48
	85,36	70,13	17,84	0,82	3,81	7,95	8,48
	162,40	139,43	14,14	0,86	5,74	7,89	8,43
	274,21	229,28	16,38	0,84	11,23	7,95	8,36
<b>45</b>	12,15	6,24	48,63	0,51	1,48	6,02	6,45
	27,12	19,30	28,83	0,71	1,96	7,77	7,85
	50,25	38,94	22,52	0,77	2,83	8,32	8,59
	85,36	71,46	16,28	0,84	3,47	8,29	8,43
	162,40	139,43	14,14	0,86	5,74	8,30	8,32
	274,21	232,95	15,05	0,85	10,32	8,26	8,22



### 4.3.2. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificirane sjemenke grožđa

Ispitan je utjecaj vremena na adsorpciju nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode, otpadne vode konditorske i mliječne industrije na modificirane sjemenke grožđa te su rezultati prikazani u **Tablicama 59 – 62**.

**Tablica 59** Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina na modificirane sjemenke grožđa ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ( $\gamma_0 = 29,93$  mg/L,  $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 6,45,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	2	28,54	4,67	0,95	0,35	6,30
	5	20,47	31,61	0,68	2,37	6,45
	10	16,70	44,22	0,56	3,31	6,43
	15	11,82	60,51	0,39	4,53	6,34
	20	10,85	63,77	0,36	4,77	6,32
	30	7,59	74,52	0,25	5,58	6,26
	60	4,21	85,93	0,14	6,43	6,20
	120	4,26	86,15	0,14	6,45	6,19
	240	4,05	86,26	0,14	6,46	6,15
	360	4,05	86,47	0,14	6,47	6,15
1440	3,98	86,69	0,13	6,49	6,15	
35	2	23,46	21,62	0,78	1,62	6,52
	5	14,94	50,08	0,50	3,75	6,65
	10	15,98	46,61	0,53	3,49	6,53
	15	11,17	62,68	0,37	4,69	6,46
	20	9,97	66,70	0,33	4,99	6,33
	30	6,16	79,41	0,21	5,94	6,35
	60	5,12	82,89	0,17	6,20	6,25
	120	5,09	83,00	0,17	6,21	6,20
	240	5,06	83,11	0,17	6,22	6,18
	360	4,76	84,08	0,16	6,29	6,17
1440	4,54	84,85	0,15	6,35	6,18	
45	2	24,66	17,80	0,82	1,34	6,43
	5	23,59	21,35	0,79	1,60	6,44
	10	16,94	43,54	0,56	3,27	6,32
	15	13,24	55,85	0,44	4,19	6,28
	20	11,58	61,40	0,39	4,60	6,26
	30	5,56	65,06	0,19	4,88	6,16
	60	5,47	76,59	0,18	5,74	6,16
	120	5,50	79,59	0,18	5,97	6,15
	240	5,50	79,70	0,18	5,98	6,14
	360	5,30	79,81	0,18	5,99	6,15
1440	6,36	81,14	0,21	6,09	6,13	

**Tablica 60** Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane sjemenke grožđa ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ( $\gamma_0 = 29,44$  mg/L,  $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 7,0 – 7,3,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	2	28,05	4,75	0,95	0,35	6,88
	5	26,23	10,93	0,89	0,80	6,86
	10	22,62	23,19	0,77	1,71	6,87
	15	22,07	25,07	0,75	1,85	6,79
	20	17,06	42,08	0,58	3,10	6,85
	30	19,63	33,35	0,67	2,46	6,73
	60	19,69	33,13	0,67	2,44	6,75
	120	15,43	47,60	0,52	3,50	6,24
	240	12,47	57,65	0,42	4,24	6,30
	360	12,50	57,54	0,42	4,24	6,20
	1440	9,41	68,03	0,32	5,01	6,20
35	2	23,63	18,96	0,81	1,38	6,95
	5	21,58	25,99	0,74	1,89	6,90
	10	20,28	30,45	0,70	2,22	6,95
	15	18,26	37,37	0,63	2,72	6,85
	20	21,87	24,99	0,75	1,82	6,91
	30	15,43	47,07	0,53	3,43	6,77
	60	12,34	57,67	0,42	4,20	6,60
	120	12,31	57,78	0,42	4,21	6,60
	240	12,02	58,78	0,41	4,28	6,85
	360	11,85	59,34	0,41	4,33	6,68
	1440	11,69	59,90	0,40	4,37	6,60
45	2	18,94	35,24	0,65	2,58	7,30
	5	20,67	29,35	0,71	2,15	7,35
	10	20,47	30,02	0,70	2,20	7,41
	15	16,37	44,02	0,56	3,22	7,13
	20	15,92	45,58	0,54	3,33	7,34
	30	15,85	45,80	0,54	3,35	7,08
	60	14,85	49,25	0,51	3,60	7,12
	120	14,68	49,81	0,50	3,64	7,12
	240	14,52	50,36	0,50	3,68	7,01
	360	13,32	54,47	0,46	3,98	6,97
	1440	12,67	56,70	0,43	4,15	6,97

**Tablica 61** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane sjemenke grožđa ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ( $\gamma_{0, 25^{\circ}\text{C}} = 29,17 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{0, 35^{\circ}\text{C}} = 30,65 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{0, 45^{\circ}\text{C}} = 34,61 \text{ mg/L}$ ,  $m_{ad} = 0,2 \text{ g}$ ,  $V_{uz} = 50 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 5,5$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $\text{rpm} = 130/\text{min}$ )

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	2	29,02	0,56	0,99	0,04	7,06
	5	28,54	2,23	0,98	0,16	6,92
	10	28,05	3,90	0,96	0,28	6,97
	15	27,72	5,01	0,95	0,37	6,97
	20	27,56	5,57	0,94	0,41	7,00
	30	27,40	6,13	0,94	0,45	6,88
	60	27,24	6,69	0,93	0,49	6,95
	120	27,07	7,24	0,93	0,53	6,68
	240	26,91	7,80	0,92	0,57	6,71
	360	25,93	11,14	0,89	0,81	6,70
	1440	15,20	47,91	0,52	3,50	6,70
35	2	30,00	2,12	1,03	0,16	6,89
	5	29,19	4,77	1,00	0,37	6,92
	10	28,70	6,37	0,98	0,49	6,75
	15	27,89	9,02	0,96	0,69	6,56
	20	27,56	10,08	0,95	0,77	6,51
	30	27,24	11,14	0,93	0,85	6,43
	60	26,10	14,85	0,90	1,14	6,35
	120	27,07	11,67	0,93	0,89	6,28
	240	25,61	16,45	0,84	1,26	6,15
	360	24,88	18,83	0,83	1,44	6,02
	1440	17,40	43,24	0,58	3,31	5,99
45	2	33,61	2,88	0,97	0,25	6,76
	5	33,78	2,40	0,98	0,21	6,73
	10	32,28	6,73	0,93	0,58	6,57
	15	31,78	8,17	0,92	0,71	6,73
	20	28,95	16,35	0,84	1,41	6,53
	30	28,29	18,27	0,82	1,58	6,49
	60	28,12	18,75	0,81	1,62	6,37
	120	27,79	19,71	0,80	1,71	6,10
	240	27,62	20,19	0,80	1,75	5,99
	360	26,46	23,56	0,76	2,04	5,92
	1440	24,79	28,37	0,72	2,45	5,95

**Tablica 62** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mliječne industrije industrije na modificirane sjemenke grožđa ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ( $\gamma_0 = 28,86$  mg/L,  $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 9,9,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	2	23,17	19,72	0,80	1,42	9,78
	5	22,36	22,54	0,77	1,63	9,65
	10	21,22	26,48	0,74	1,91	9,60
	15	21,79	24,51	0,75	1,77	9,56
	20	21,22	26,48	0,74	1,91	9,49
	30	21,06	27,04	0,73	1,95	9,45
	60	18,54	35,77	0,64	2,58	9,40
	120	17,40	39,72	0,60	2,87	9,35
	240	16,02	44,51	0,55	3,21	9,36
	360	15,53	46,20	0,54	3,33	9,29
	1440	15,37	46,76	0,53	3,37	9,20
35	2	23,82	17,46	0,86	1,26	9,77
	5	20,33	29,58	0,68	2,13	9,56
	10	19,84	31,27	0,67	2,26	9,52
	15	18,94	34,37	0,62	2,48	9,36
	20	18,21	36,90	0,62	2,66	9,46
	30	16,02	44,51	0,61	3,21	9,33
	60	15,85	45,07	0,57	3,25	9,30
	120	14,88	48,45	0,53	3,50	9,27
	240	15,85	45,07	0,54	3,25	9,19
	360	14,88	48,45	0,52	3,50	9,21
	1440	14,55	49,58	0,50	3,58	9,20
45	2	23,01	20,28	0,80	1,46	9,73
	5	21,38	25,92	0,74	1,87	9,72
	10	20,57	28,73	0,71	2,07	9,44
	15	19,27	33,24	0,67	2,40	9,36
	20	18,13	37,18	0,63	2,68	9,35
	30	18,29	36,62	0,63	2,64	9,20
	60	18,13	37,18	0,63	2,68	9,17
	120	16,99	41,13	0,59	2,97	9,11
	240	16,18	43,94	0,56	3,17	9,02
	360	15,04	47,89	0,52	3,46	8,99
	1440	14,55	49,58	0,50	3,58	8,91

### 4.3.3. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificirane sjemenke grožđa

Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mliječne industrije na učinak adsorpcije nitrata na modificirane sjemenke grožđa ispitan je u korelaciji s temperaturom vode. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 63 – 66**.

**Tablica 63** Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane sjemenke grožđa ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_o/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_o$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
<b>25</b>	2	30,58	10,78	64,74	0,35	4,95	2,21
	4	30,18	5,04	83,30	0,17	6,29	5,88
	6	30,52	5,44	82,17	0,18	6,27	5,88
	7	29,75	5,32	82,10	0,18	6,11	5,96
	8	29,45	7,10	75,88	0,24	5,59	5,75
	10	29,08	5,31	81,75	0,18	5,94	5,90
<b>35</b>	2	30,58	12,60	58,81	0,41	4,50	2,21
	4	30,18	5,29	82,47	0,18	6,22	5,76
	6	30,52	5,99	80,37	0,20	6,13	5,86
	7	29,75	5,44	81,71	0,18	6,08	5,94
	8	29,45	5,36	81,81	0,18	6,02	5,95
	10	29,08	5,64	80,61	0,19	5,86	6,09
<b>45</b>	2	30,58	14,98	51,03	0,49	3,90	2,16
	4	30,18	8,07	73,26	0,27	5,53	5,39
	6	30,52	8,35	72,63	0,27	5,54	5,48
	7	29,75	7,92	73,38	0,27	5,46	5,48
	8	29,45	8,00	72,82	0,27	5,36	5,47
	10	29,08	7,97	72,60	0,27	5,28	5,49

**Tablica 64** Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane sjemenke grožđa ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
<b>25</b>	2	37,44	19,35	48,31	0,52	4,52	2,24
	4	36,09	19,19	46,84	0,53	4,23	5,97
	6	36,68	19,96	45,60	0,54	4,18	7,06
	7	33,18	17,91	46,02	0,54	3,82	7,963
	8	32,40	17,91	44,71	0,55	3,62	7,78
	10	28,93	22,05	23,76	0,76	1,72	8,99
<b>35</b>	2	37,44	19,86	46,95	0,53	4,39	2,26
	4	36,09	18,55	48,61	0,51	4,39	5,87
	6	36,68	19,83	45,95	0,54	4,21	6,89
	7	33,18	19,22	42,07	0,58	3,49	7,38
	8	32,40	19,16	40,87	0,59	3,31	7,48
	10	28,93	21,77	24,73	0,75	1,79	8,95
<b>45</b>	2	37,44	20,73	44,64	0,55	4,18	2,26
	4	36,09	18,73	48,11	0,52	4,34	5,78
	6	36,68	23,08	37,08	0,63	3,40	6,86
	7	33,18	19,74	40,50	0,60	3,36	6,94
	8	32,40	19,29	40,47	0,60	3,28	7,64
	10	28,93	23,18	19,86	0,80	1,44	8,86

**Tablica 65** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane sjemenke grožđa ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
<b>25</b>	2	33,12	28,99	12,48	0,88	1,03	2,49
	4	33,74	32,34	4,16	0,96	0,35	4,80
	6	35,62	33,82	5,04	0,95	0,45	6,83
	7	34,52	32,81	4,97	0,95	0,43	7,42
	8	35,93	35,38	1,52	0,98	0,14	7,64
	10	35,93	32,57	9,34	0,91	0,84	8,96
<b>35</b>	2	33,12	29,06	12,25	0,88	1,01	2,43
	4	33,74	25,32	24,97	0,75	2,11	4,75
	6	35,62	30,39	14,67	0,85	1,31	7,28
	7	34,52	29,45	14,69	0,85	1,27	7,75
	8	35,93	29,69	17,37	0,83	1,56	7,85
	10	35,93	30,08	16,28	0,84	1,46	8,70
<b>45</b>	2	33,12	25,55	22,85	0,77	1,89	2,41
	4	33,74	27,11	19,65	0,80	1,66	4,69
	6	35,62	26,26	26,28	0,74	2,34	7,27
	7	34,52	24,23	29,82	0,70	2,57	7,76
	8	35,93	30,23	15,85	0,84	1,42	8,19
	10	35,93	23,53	34,52	0,65	3,10	8,78

**Tablica 66** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirane sjemenke grožđa ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
<b>25</b>	2	29,57	16,07	45,66	0,54	3,38	2,32
	4	28,76	15,42	46,39	0,54	3,33	5,69
	6	29,41	15,66	46,74	0,53	3,44	6,48
	7	29,25	14,44	50,64	0,49	3,70	6,94
	8	33,34	15,42	53,76	0,46	4,48	6,91
	10	28,43	14,76	48,07	0,52	3,42	7,39
<b>35</b>	2	33,50	15,50	53,74	0,46	4,50	2,30
	4	33,34	14,52	56,46	0,44	4,71	5,45
	6	33,18	15,34	53,77	0,46	4,46	6,14
	7	32,85	15,99	51,32	0,49	4,21	6,68
	8	33,83	16,73	50,56	0,49	4,28	6,89
	10	32,68	16,40	49,82	0,50	4,07	7,49
<b>45</b>	2	33,50	23,93	28,58	0,71	2,39	2,21
	4	33,34	23,76	28,72	0,71	2,39	5,20
	6	33,18	24,42	26,39	0,74	2,19	7,23
	7	32,85	25,40	22,67	0,77	1,86	7,75
	8	33,83	25,32	25,16	0,75	2,13	7,81
	10	32,68	23,27	28,79	0,71	2,35	8,45



#### 4.3.4. Utjecaj masene koncentracije modificiranih sjemenki grožđa na adsorpciju nitrata

Različite koncentracije modificiranih sjemenki grožđa u svrhu uklanjanja nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mliječne industrije proveden je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.7.3., a rezultati su prikazani u **Tablicama 67 – 70**.

**Tablica 67** Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane sjemenke grožđa ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ( $\gamma_0 = 29,15$  mg/L,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 5,2,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{g/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	1	11,51	60,50	0,39	4,41	6,55
	2	7,22	75,23	0,25	5,48	6,31
	4	5,12	82,42	0,18	6,01	6,14
	6	3,83	86,87	0,13	6,33	6,07
	8	3,36	88,47	0,12	6,45	6,07
	10	2,65	90,92	0,09	6,63	5,99
35	1	12,66	56,56	0,43	4,12	6,04
	2	8,14	72,09	0,28	5,25	5,89
	4	5,07	82,59	0,17	6,02	5,87
	6	4,01	86,24	0,14	6,29	5,92
	8	3,33	88,58	0,11	6,46	5,99
	10	2,85	90,24	0,10	6,58	5,93
45	1	12,98	57,97	0,42	4,48	5,72
	2	8,20	73,44	0,27	5,67	5,61
	4	5,09	83,51	0,16	6,45	5,64
	6	3,78	87,77	0,12	6,78	5,84
	8	3,29	89,33	0,11	6,90	5,79
	10	2,61	91,54	0,08	7,07	5,82

**Tablica 68** Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane sjemenke grožđa ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ( $\gamma_0 = 27,81$  mg/L,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 7,65,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{g/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	1	23,33	16,10	0,84	1,12	7,74
	2	19,07	31,41	0,69	2,18	7,56
	4	13,83	50,26	0,50	3,49	7,33
	6	11,24	59,58	0,40	4,14	7,34
	8	9,90	64,40	0,36	4,48	7,23
	10	8,76	68,50	0,32	4,76	7,11
35	1	24,10	13,35	0,87	0,93	7,78
	2	20,68	25,64	0,74	1,78	7,50
	4	15,25	45,16	0,55	3,14	7,34
	6	14,25	48,75	0,51	3,39	7,01
	8	11,04	60,31	0,40	4,19	7,17
	10	11,40	59,01	0,41	4,10	6,69
45	1	24,80	10,83	0,89	0,75	8,01
	2	20,56	26,09	0,74	1,81	7,67
	4	15,33	44,88	0,55	3,12	7,34
	6	12,99	53,29	0,47	3,71	7,26
	8	11,29	59,41	0,41	4,13	7,08
	10	9,96	64,18	0,36	4,46	6,94

**Tablica 69** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane sjemenke grožđa ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ( $\gamma_0 = 39,16$  mg/L,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 8,36,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

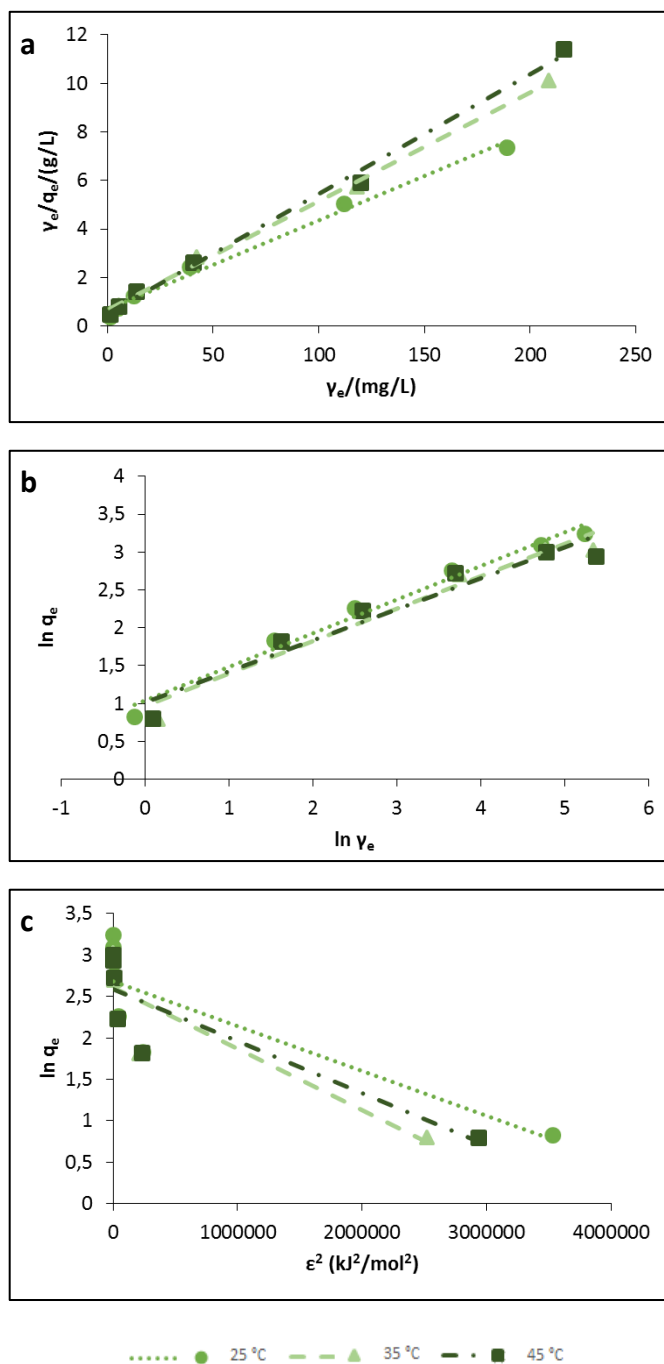
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{g/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	1	34,71	11,35	0,89	1,11	7,88
	2	32,76	16,33	0,84	1,60	7,83
	4	33,70	13,94	0,86	1,37	7,84
	6	32,92	15,94	0,84	1,56	7,84
	8	33,78	13,75	0,86	1,35	7,82
	10	35,57	9,16	0,91	0,90	7,75
35	1	30,27	22,71	0,77	2,22	7,60
	2	32,61	16,73	0,83	1,64	7,64
	4	30,89	21,12	0,79	2,07	7,80
	6	32,61	16,73	0,83	1,64	7,93
	8	27,77	29,08	0,71	2,85	7,95
	10	28,55	27,09	0,73	2,65	8,14
45	1	27,15	30,68	0,69	3,00	8,41
	2	28,32	27,69	0,72	2,71	8,34
	4	26,68	31,87	0,68	3,12	8,29
	6	24,65	37,05	0,63	3,63	8,23
	8	26,76	31,67	0,68	3,10	8,18
	10	25,66	34,46	0,66	3,37	8,22

**Tablica 70** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirane sjemenke grožđa ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ( $\gamma_0 = 30,88$  mg/L,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 9,2 – 11,54,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{g/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	1	29,25	5,30	0,95	0,41	11,47
	2	28,67	7,15	0,93	0,55	11,31
	4	28,27	8,48	0,92	0,65	10,62
	6	26,14	15,37	0,85	1,19	10,35
	8	25,81	16,43	0,84	1,27	10,16
	10	23,76	23,05	0,77	1,78	9,94
35	1	28,92	6,36	0,94	0,49	8,57
	2	26,87	12,98	0,87	1,00	8,22
	4	21,55	30,21	0,70	2,33	7,96
	6	18,20	41,07	0,59	3,17	7,73
	8	17,22	44,25	0,56	3,42	7,67
	10	15,66	49,28	0,51	3,81	7,44
45	1	29,08	5,83	0,94	0,45	8,61
	2	25,07	18,81	0,81	1,45	8,31
	4	21,72	29,68	0,70	2,29	8,14
	6	18,20	41,07	0,59	3,17	7,44
	8	17,71	42,66	0,57	3,29	7,28
	10	14,44	53,26	0,47	4,11	7,41

### 4.3.5. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane sjemenke grožđa adsorpcijskim izotermama

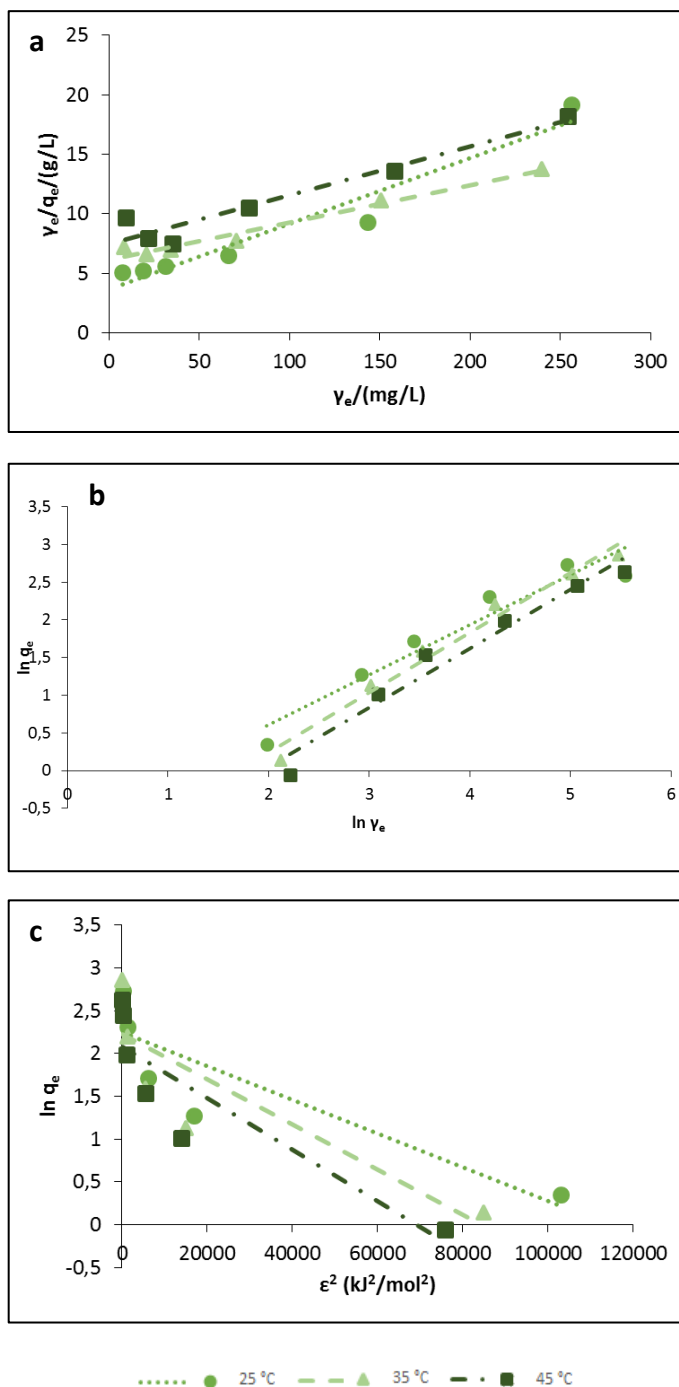
Mehanizam adsorpcije nitrata određen je iz adsorpcijskih izoterma, a rezultati su prikazani na Slikama 34 - 37 te u Tablicama 71 – 74.



**Slika 34** (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelnih otopina na modificirane sjemenke grožđa pri različitim temperaturama ( $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 5,5 - 5,7,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

**Tablica 71** Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane sjemenke grožđa pri različitim temperaturama

<b>Langmuirove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	$R^2$	
25	27,397	0,052	0,99	
35	22,272	0,067	0,997	
45	20,325	0,091	0,9954	
<b>Freundlichove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$n$	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	$R^2$	
25	2,253	2,834	0,9813	
35	2,334	2,622	0,9536	
45	2,437	2,754	0,9368	
<b>Dubinin-Radushkevicheve konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E/(\text{kJ/mol})$	$R^2$
25	14,588	$5 \cdot 10^{-7}$	1000	0,7147
35	13,580	$7 \cdot 10^{-7}$	845,15	0,7595
45	13,336	$6 \cdot 10^{-7}$	912,87	0,7681

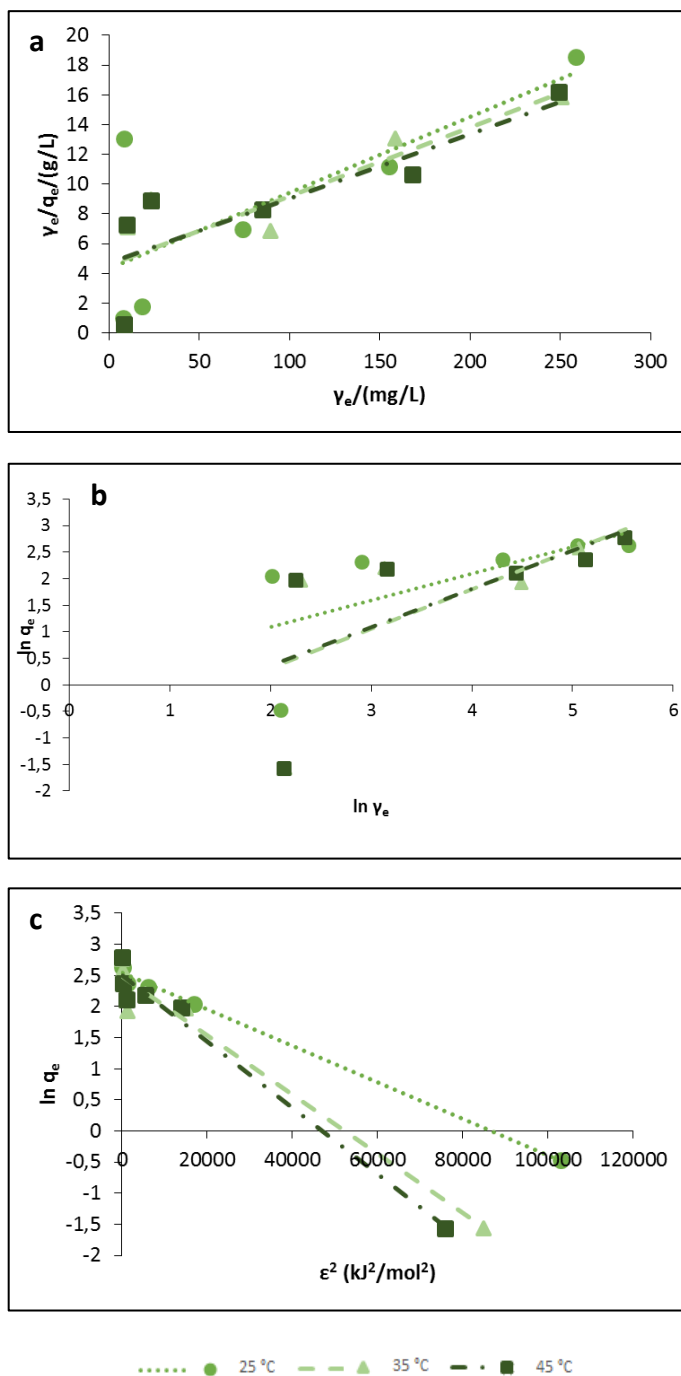


**Slika 35** (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane sjemenke grožđa pri različitim temperaturama ( $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 8,2 - 8,5,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

**Tablica 72** Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane sjemenke grožđa pri različitim temperaturama

<b>Langmuirove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	$R^2$	
25	18,215	0,015	0,9403	
35	31,949	0,005	0,9718	
45	24,450	0,005	0,9312	
<b>Freundlichove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$n$	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	$R^2$	
25	1,510	0,489	0,9252	
35	1,253	0,257	0,9781	
45	1,274	0,219	0,9591	
<b>Dubinin-Radushkevicheve konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E/(\text{kJ/mol})$	$R^2$
25	9,471	$2 \cdot 10^{-5}$	158,11	0,767
35	9,251	$3 \cdot 10^{-5}$	129,10	0,7461
45	8,019	$3 \cdot 10^{-5}$	129,10	0,7946

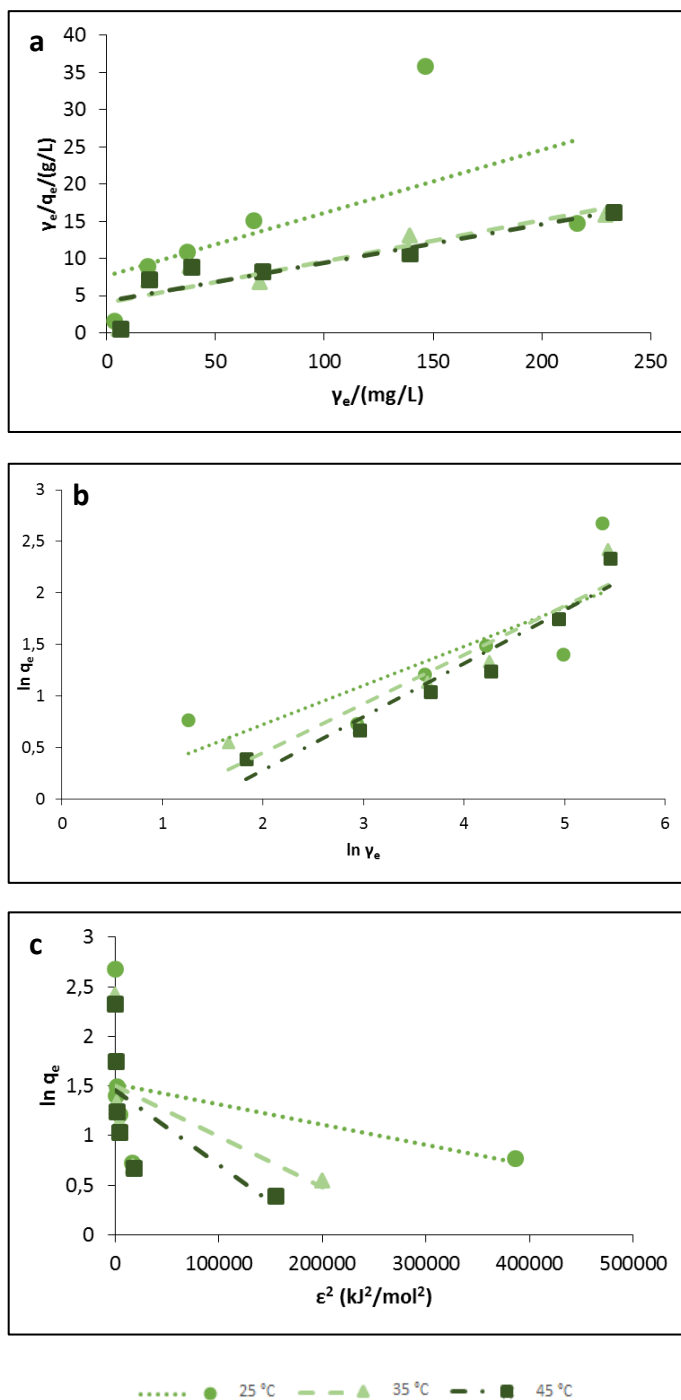




**Slika 36** (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane sjemenke grožđa pri različitim temperaturama ( $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 5,5 - 7,1,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

**Tablica 73** Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane sjemenke grožđa pri različitim temperaturama

<b>Langmuirove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	$R^2$	
25	19,608	0,012	0,5757	
35	21,598	0,010	0,7186	
45	23,148	0,009	0,7119	
<b>Freundlichove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$n$	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	$R^2$	
25	1,991	1,089	0,4133	
35	1,350	0,314	0,4448	
45	1,389	0,343	0,4348	
<b>Dubinin-Radushkevicheve konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E/(\text{kJ/mol})$	$R^2$
25	12,743	$3 \cdot 10^{-5}$	129,10	0,9945
35	12,037	$5 \cdot 10^{-5}$	100	0,9707
45	12,224	$5 \cdot 10^{-5}$	100	0,98



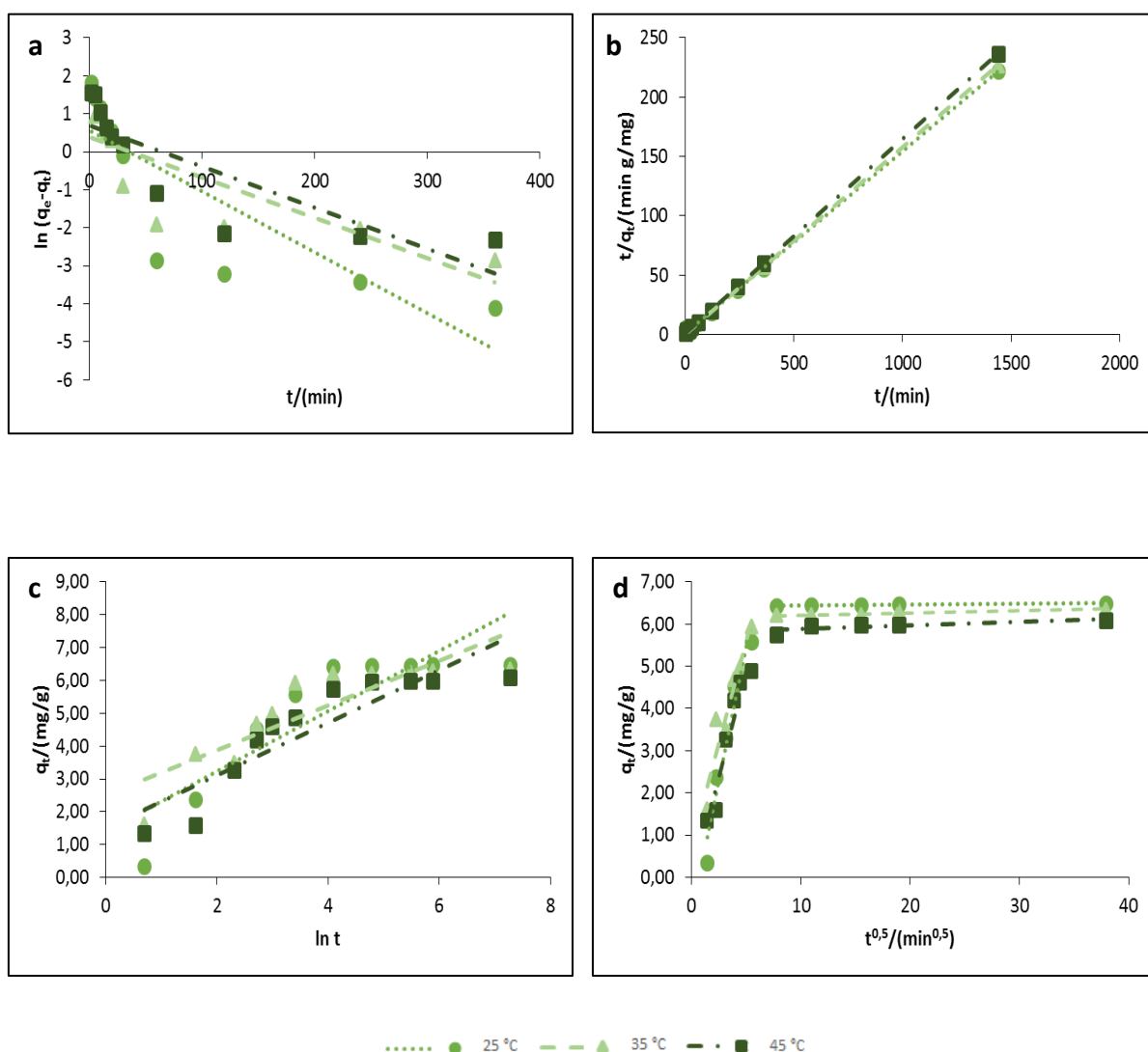
**Slika 37** (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirane sjemenke grožđa pri različitim temperaturama ( $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 6,4 – 10,1,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

**Tablica 74** Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirane sjemenke grožđa pri različitim temperaturama

<b>Langmuirove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	$R^2$	
25	11,806	0,011	0,3719	
35	18,083	0,013	0,7883	
45	19,305	0,012	0,7851	
<b>Freundlichove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$n$	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	$R^2$	
25	2,642	0,972	0,641	
35	2,107	0,608	0,8856	
45	1,933	0,470	0,9297	
<b>Dubinin-Radushkevicheve konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E/(\text{kJ/mol})$	$R^2$
25	4,578	$2 \cdot 10^{-6}$	500	0,2003
35	4,494	$5 \cdot 10^{-6}$	316,23	0,3483
45	4,311	$7 \cdot 10^{-6}$	267,26	0,4182

#### 4.3.6. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane sjemenke grožđa kinetičkim modelima

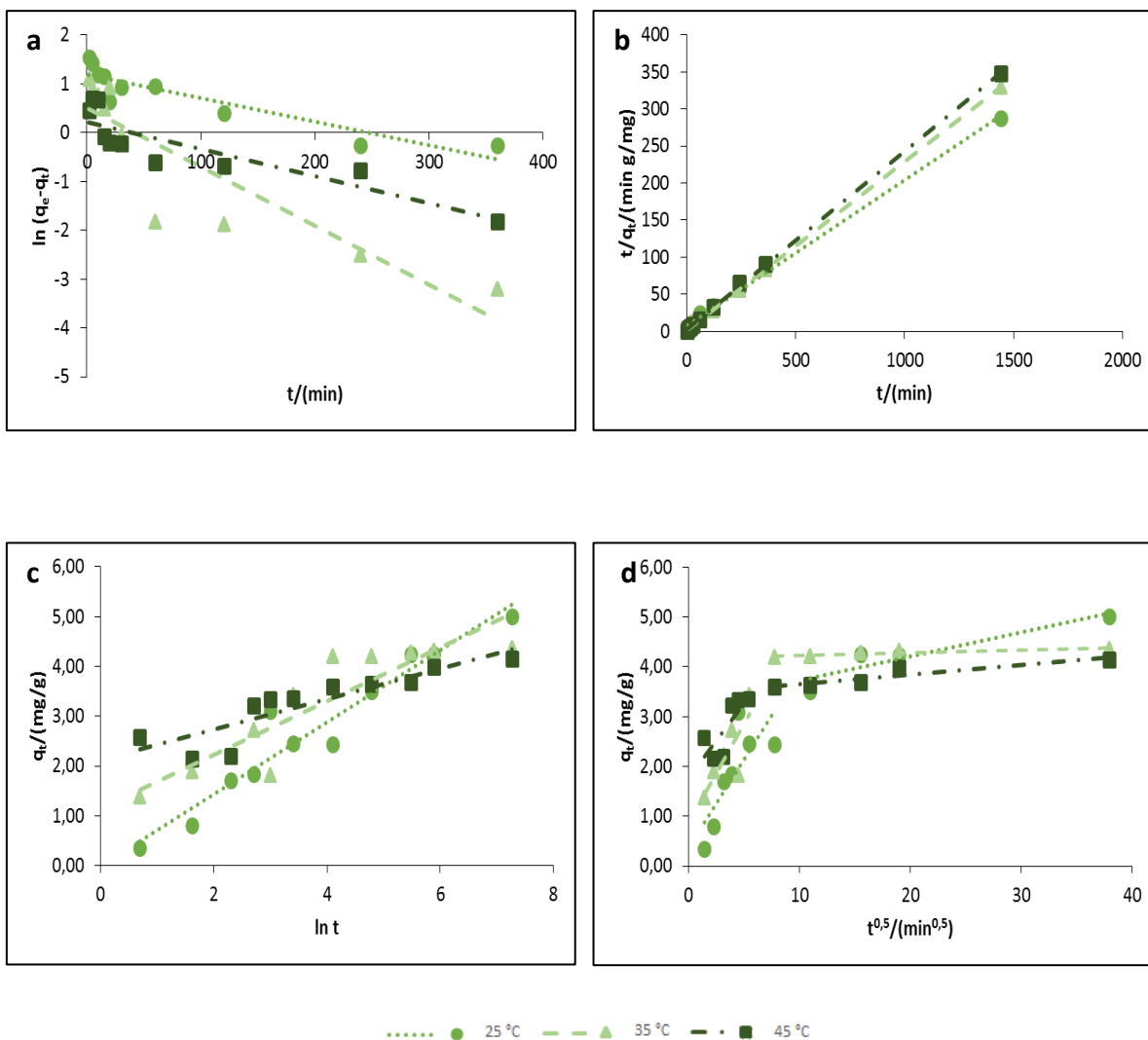
Kako bi se odredio mehanizam adsorpcije dobiveni eksperimentalni podaci obrađeni su pomoću četiri različita kinetička modela. Sva četiri kinetička modela (model pseudo prvog i pseudo drugog reda. Elovichev model i model međučestične difuzije) ispitani su u ovisnosti o tri različite temperature (25 °C, 35 °C i 45 °C). Rezultati su prikazani **Slikama 38 – 41**, a izračunate konstante prikazani su u **Tablicama 75 – 78**.



**Slika 38** Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) Elovichev model i (d) model međučestične difuzije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane sjemenke grožđa pri različitim temperaturama ( $\gamma_0 = 29,93$  mg/L,  $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 6,45, rpm = 130/min)

**Tablica 75** Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane sjemenke grožđa pri različitim temperaturama

<b>Model pseudo-prvog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$			
25	1,767	0,016	0,7079			
35	1,467	0,011	0,6591			
45	1,988	0,011	0,7094			
<b>Model pseudo-drugog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	$R^2$			
25	6,540	0,018	0,9995			
35	6,369	0,034	1			
45	6,120	0,023	1			
<b>Elovichev model</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\alpha/(\text{mg/g min})$	$\beta/(\text{g/mg})$	$R^2$			
25	4,249	1,093	0,7702			
35	27,577	1,470	0,7476			
45	5,403	1,255	0,8033			
<b>Model međučestične difuzije</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i1}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_1$	$R^2_1$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_2$	$R^2_2$
25	1,250	0	0,9451	0,002	6,427	0,868
35	0,957	0,7905	0,9013	0,005	6,163	0,8956
45	0,996	0	0,932	0,008	5,802	0,6109

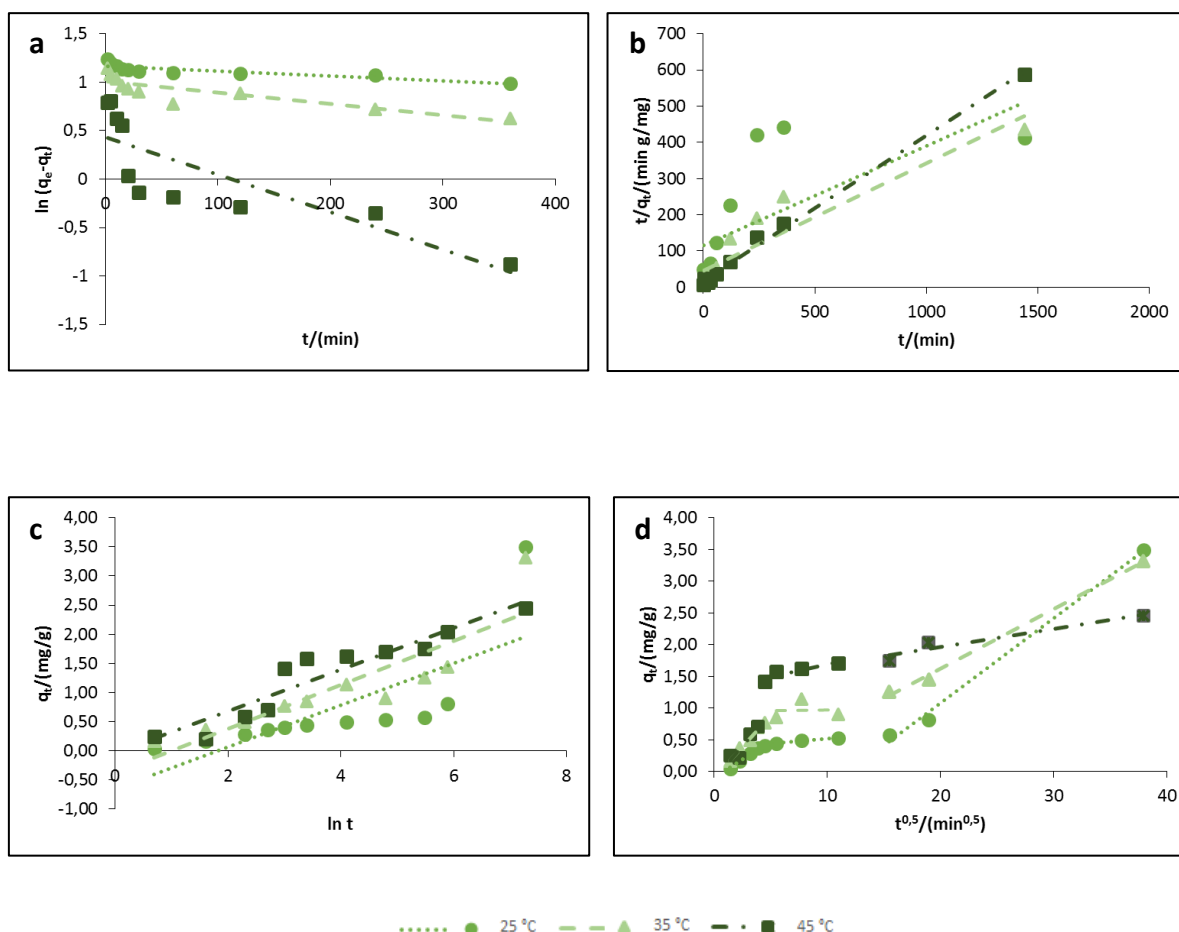


**Slika 39** Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) Elovichev model i (d) model međučestične difuzije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane sjemenke grožđa pri različitim temperaturama ( $\gamma_0 = 29,44$  mg/L,  $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 7,22, rpm = 130/min)

**Tablica 76** Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane sjemenke grožđa pri različitim temperaturama

<b>Model pseudo-prvog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$			
25	3,279	0,005	0,829			
35	1,666	0,013	0,7909			
45	1,247	0,006	0,7719			
<b>Model pseudo-drugog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	$R^2$			
25	5,094	0,005	0,9978			
35	4,398	0,026	0,9997			
45	4,160	0,024	0,9996			
<b>Elovichev model</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\alpha/(\text{mg/g min})$	$\beta/(\text{g/mg})$	$R^2$			
25	0,711	1,382	0,9337			
35	4,532	1,854	0,8108			
45	316,756	3,279	0,7867			
<b>Model međučestične difuzije</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i1}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_1$	$R^2_1$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_2$	$R^2_2$
25	0,355	0,377	0,6016	0,048	3,241	0,8709
35	0,395	0,885	0,643	0,005	4,180	0,813
45	0,295	1,788	0,5993	0,019	3,469	0,855

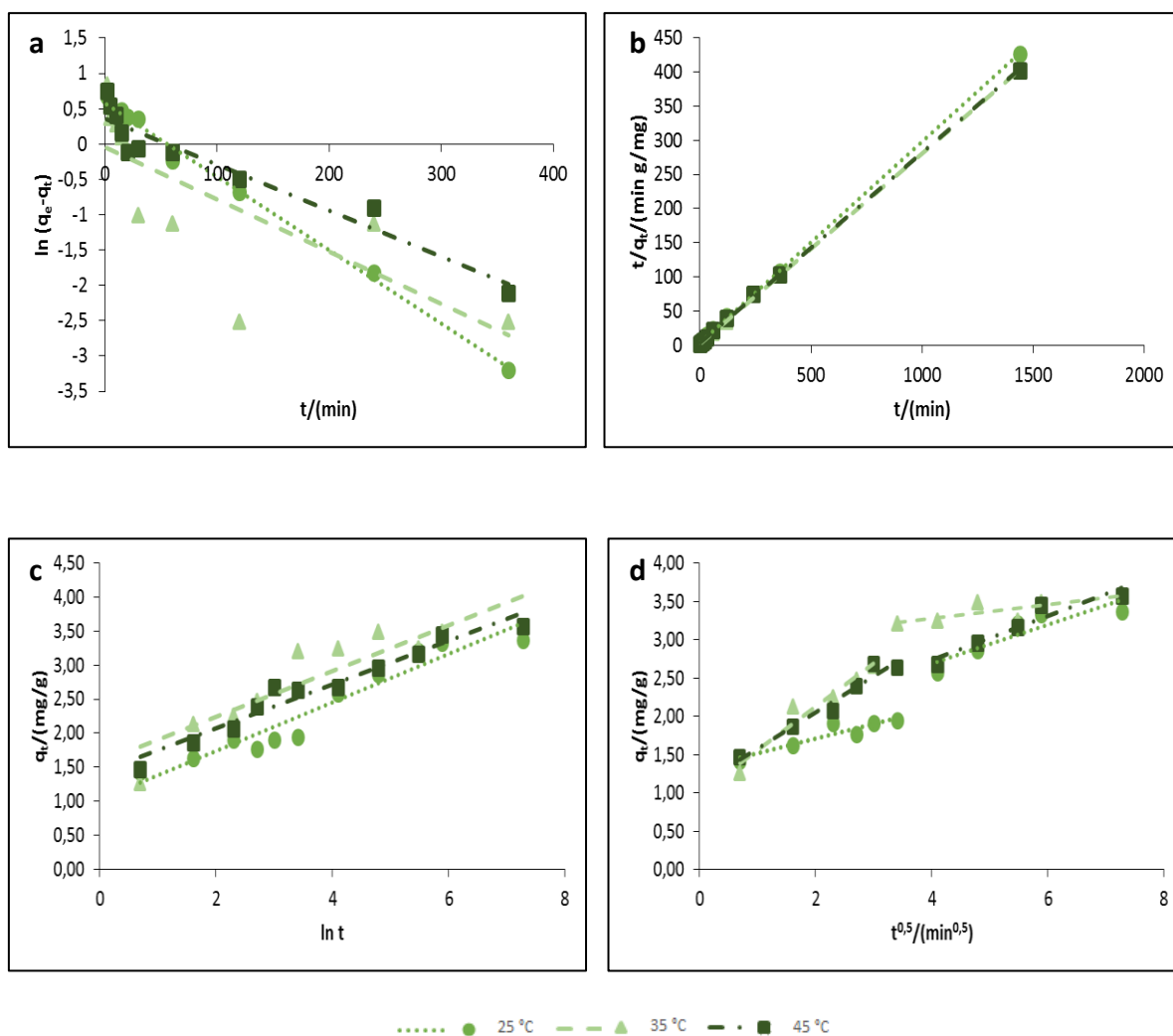




**Slika 40** Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) Elovichev model i (d) model međučestične difuzije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane sjemenke grožđa pri različitim temperaturama ( $\gamma_{0, 25^{\circ}\text{C}} = 29,17 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{0, 35^{\circ}\text{C}} = 30,65 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{0, 45^{\circ}\text{C}} = 34,61 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{ad} = 4 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 6,1 - 8,2$ ,  $\text{rpm} = 130/\text{min}$ )

**Tablica 77** Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane sjemenke grožđa pri različitim temperaturama

<b>Model pseudo-prvog reda</b>									
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$						
25	3,214	0,001	0,7348						
35	2,735	0,001	0,7323						
45	1,542	0,004	0,6821						
<b>Model pseudo-drugog reda</b>									
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	$R^2$						
25	3,632	0,001	0,4611						
35	3,370	0,002	0,8679						
45	2,495	0,009	0,9956						
<b>Elovichev model</b>									
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\alpha/(\text{mg/g min})$	$\beta/(\text{g/mg})$	$R^2$						
25	0,058	2,775	0,5571						
35	0,138	2,653	0,7726						
45	0,318	2,789	0,8945						
<b>Model međučestične difuzije</b>									
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{11}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_1$	$R^2_1$	$k_{12}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_2$	$R^2_2$	$k_{13}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_3$	$R^2_3$
25	0,122	0	0,988	0,015	0,369	0,990	0,134	0	0,995
35	0,199	0	0,988	0,002	0,947	0,001	0,094	0	0,996
45	0,212	0	0,852	0,038	1,308	0,801	0,028	1,397	0,925



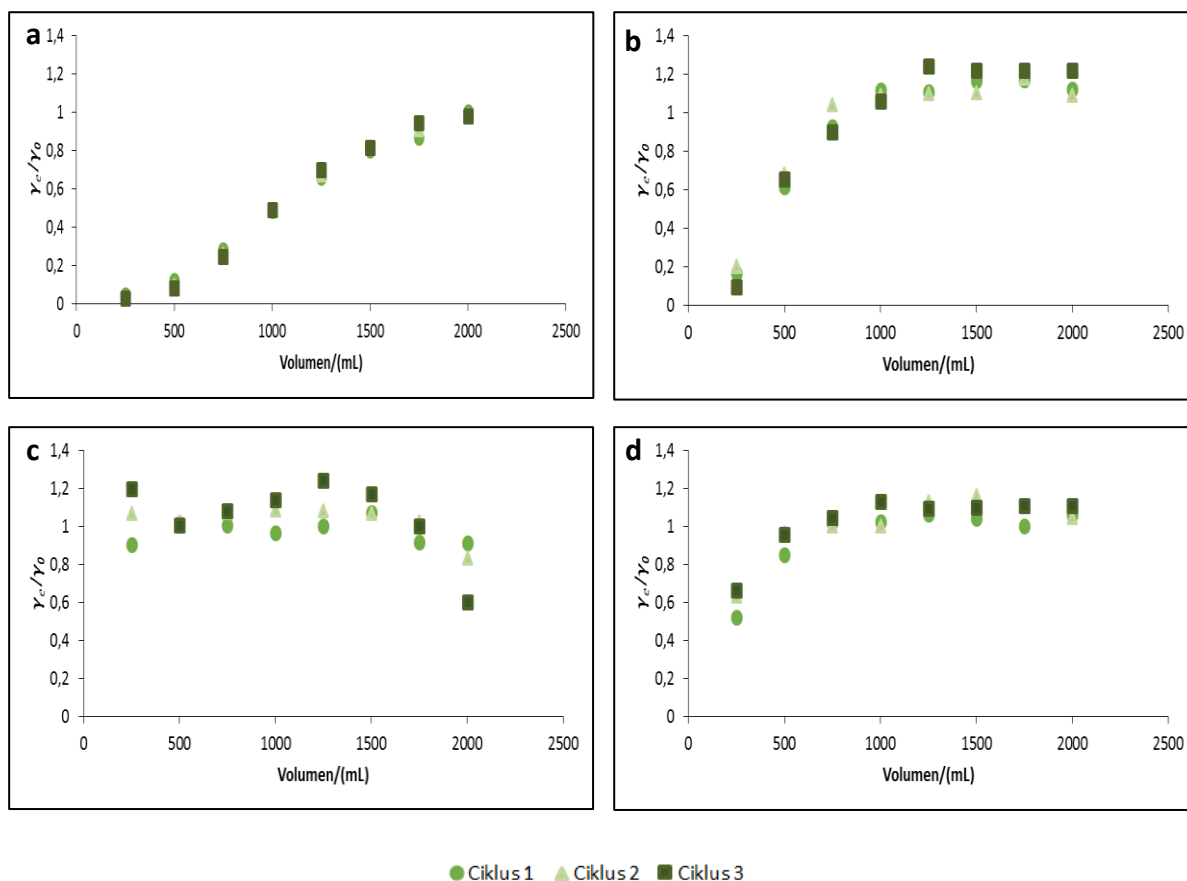
**Slika 41** Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) Elovichev model i (d) model međučestične difuzije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirane sjemenke grožđa pri različitim temperaturama ( $\gamma_0 = 28,86$  mg/L,  $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 9,9, rpm = 130/min)

**Tablica 78** Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirane sjemenke grožđa pri različitim temperaturama

<b>Model pseudo-prvog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$			
25	1,800	0,010	0,9946			
35	0,961	0,007	0,5827			
45	1,448	0,007	0,9168			
<b>Model pseudo-drugog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	$R^2$			
25	3,405	0,022	0,9998			
35	3,587	0,040	0,9998			
45	3,597	0,022	0,9995			
<b>Elovichev model</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\alpha/(\text{mg/g min})$	$\beta/(\text{g/mg})$	$R^2$			
25	6,234	2,800	0,5571			
35	35,337	2,974	0,7726			
45	26,312	3,092	0,8945			
<b>Model međučestične difuzije</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i1}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_1$	$R^2_1$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_2$	$R^2_2$
25	0,194	1,322	0,8662	0,255	1,672	0,8097
35	0,567	0,990	0,9378	0,090	2,918	0,6009
45	0,470	1,114	0,9589	0,288	1,588	0,9091

### 4.3.7. Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane sjemenke grožđa u koloni

Ispitivanje proboja nitratnih iona u koloni s modificiranim sjemenkama grožđa u modelnoj otopini nitrata, modelnoj otpadnoj vodi i otpadnim vodama konditorske i mliječne industrije prikazan je na **Slici 42**, a izračunati parametri adsorpcije nitrata u **Tablici 79**.



**Slika 42** Krivulje proboja vezanja nitrata na modificirane sjemenke grožđa iz (a) modelne otopine nitrata, (b) modelne otpadne vode, (c) otpadne vode konditorske industrije i (d) otpadne vode mliječne industrije (volumen sloja 3 mL (1 g), početna koncentracija nitrata ~30 mg/L)

**Tablica 79** Parametri ispitivanja adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mliječne industrije na modificirane sjemenke grožđa u koloni ( $Y_0 \sim 30$  mg/L,  $m_{ad} = 1$  g,  $V_{uz} = 2000$  mL, protok kroz kolonu 10 mL/min )

Uzorak	$V_{uz}/(mL)$	1. ciklus			2. ciklus			3. ciklus					
		$R/(\%)$	$pH_{završni}$	$q_s/(mg/g)$	$R/(\%)$	$pH_{završni}$	$q_s/(mg/g)$	$R/(\%)$	$pH_{završni}$	$q_s/(mg/g)$			
SO	250	95,44	5,95		97,10	5,81		97,26	5,9				
	500	88,12	6,00		90,76	5,87		91,86	5,89				
	750	72,03	6,04		74,35	5,93		75,39	5,9				
	1000	51,45	6,05	<b>27,79</b>	51,45	5,92	<b>27,90</b>	51,01	5,97	<b>27,67</b>			
	1250	34,04	6,13		32,94	5,93		30,19	6,05				
	1500	19,72	6,13		18,07	5,94		18,73	6,01				
	1750	13,44	6,09		9,36	5,96		5,84	5,89				
	2000	0	6,04		1,54	6,03		2,20	5,88				
250	83,17	6,76			79,74	6,75			90,22		6,82		
500	38,29	6,88			31,99	6,84			34,28		6,92		
750	7,36	6,93			0	6,9			10,22		6,94		
OV	1000	0	6,93	<b>4,30</b>	0	6,89	<b>3,64</b>	0	6,95	<b>2,80</b>			
	1250	0	6,95		0	6,95		0	6,96				
	1500	0	6,94		0	6,96		0	7,00				
	1750	0	6,92		0	6,99		0	7,00				
	2000	0	6,95		0	6,96		0	7,04				
	250	9,79	6,67			0		6,76			0	6,68	
	500	0	6,62			0		6,75			0	6,68	
	750	0	6,65			0		6,76			0	6,66	
KI	1000	3,45	6,66	<b>1,43</b>	0	6,75	<b>0</b>	0	6,65	<b>0</b>			
	1250	0	6,65		0	6,69		0	6,68				
	1500	0	6,7		0	6,71		0	6,64				
	1750	8,06	6,73		0	6,7		0	6,63				
	2000	8,64	6,71		16,70	6,72		39,72	6,66				
	250	48,01	8,03			36,75		8,14			33,79	8,12	
	500	14,82	8,24			3,56		8,19			4,15	8,19	
	750	0	8,28			0		8,25			0	8,25	
MI	1000	0	8,26	<b>2,91</b>	0	8,31	<b>0</b>	0	8,3	<b>0</b>			
	1250	0	8,32		0	8,28		0	8,33				
	1500	0	8,31		0	8,33		0	8,36				
	1750	0	8,32		0	8,26		0	8,34				
	2000	0	8,33		0	8,31		0	8,33				

SO – standardna otopina nitrata

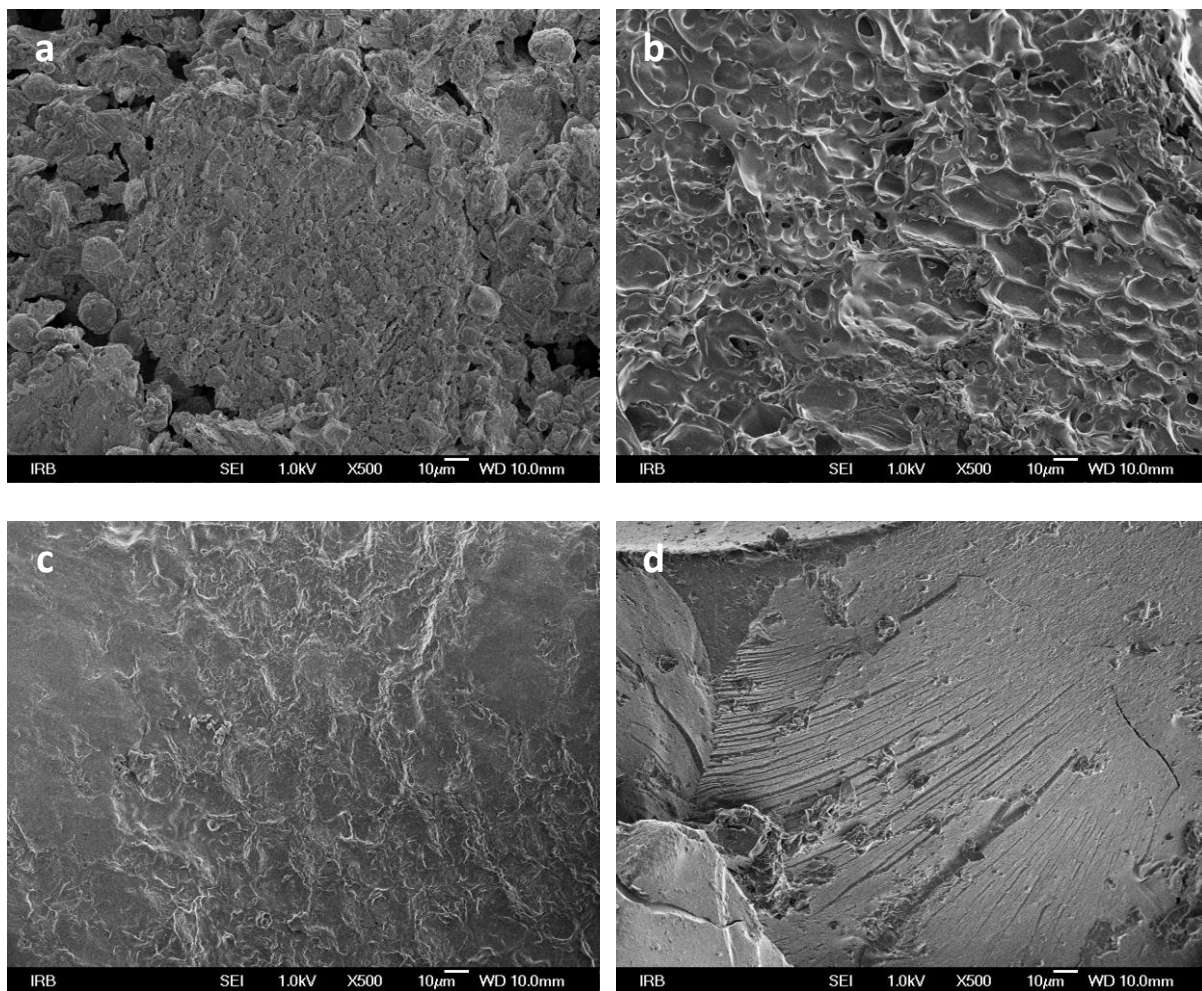
OV – modelna otpadna voda

KI – otpadna voda konditorske industrije

MI – otpadna voda mliječne industrije

#### 4.3.8. Mikrostruktura sjemenki grožđa i modificiranih sjemenki grožđa prije i nakon adsorpcije nitrata

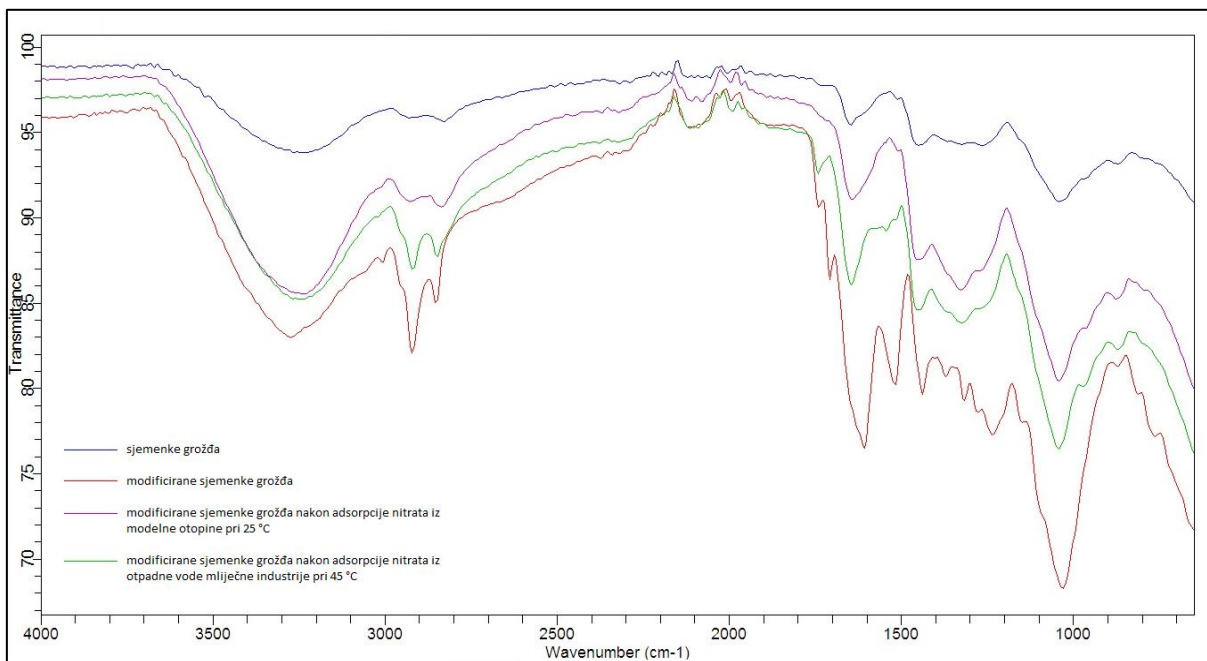
Određivanje morfoloških i strukturnih značajki sjemenki grožđa i modificiranih sjemenki grožđa prije i nakon adsorpcije provedena je visokorezolucijskim elektronskim mikroskopom, a pripadajuće mikrofotografije prikazane su na **Slici 43**.



**Slika 43** FE SEM mikrofotograf (povećanje 500x) (a) sjemenki grožđa, (b) modificiranih sjemenki grožđa, (c) modificiranih sjemenki grožđa nakon adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata pri 25 °C i (d) modificiranih sjemenki grožđa nakon adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije pri 45 °C

#### 4.3.9. IR spektar sjemenki grožđa i modificiranih sjemenki grožđa prije i nakon adsorpcije nitrata

Određivanje IR spektra sjemenki grožđa i modificiranih sjemenki grožđa prije i nakon adsorpcije proveden je IR spektroskopijom, a rezultati su prikazani na **Slici 44**.



**Slika 44** IR spektar sjemenki grožđa, modificiranih sjemenki grožđa i modificiranih sjemenki grožđa nakon adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata i otpadne vode mliječne industrije



#### 4.4. ADSORPCIJA NITRATA NA IONSKI IZMJENJIVAČ RELITE A490

##### 4.4.1. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490

Utjecaj početne masene koncentracije ionskog izmjenjivača na adsorpciju nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mliječne industrije prikazani su u Tablicama 80 – 83.

**Tablica 80** Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490 ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>početni</sub>	pH <sub>završni</sub>
25	9,77	0,36	96,33	0,04	2,35	5,74	5,74
	28,52	2,56	91,03	0,09	6,49	5,74	5,78
	44,80	12,67	71,73	0,28	8,03	5,67	5,83
	98,13	29,17	70,27	0,30	17,24	5,89	5,85
	193,14	101,40	47,50	0,53	22,93	5,87	5,97
	259,28	107,64	58,48	0,42	37,91	5,4	5,94
35	9,77	0,45	95,37	0,05	2,33	5,74	5,62
	28,52	2,93	89,72	0,10	6,40	5,74	5,69
	44,80	7,49	83,29	0,17	9,33	5,67	5,74
	98,13	30,11	69,32	0,31	17,00	5,89	5,81
	193,14	96,72	49,92	0,50	24,10	5,87	5,85
	259,28	108,27	58,24	0,42	37,75	5,4	5,92
45	9,77	0,55	94,41	0,06	2,30	5,74	5,72
	28,52	3,00	89,50	0,11	6,38	5,74	5,78
	44,80	7,68	82,87	0,17	9,28	5,67	5,78
	98,13	27,61	71,86	0,28	17,63	5,89	5,86
	193,14	97,35	49,60	0,50	23,95	5,87	5,87
	259,28	95,01	63,36	0,37	41,07	5,4	5,90

**Tablica 81** Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na ionski izmjenjivač Relite A490 ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
<b>25</b>	10,85	2,56	76,37	0,24	2,07	8,01	7,80
	29,88	8,16	72,71	0,27	5,43	7,95	7,80
	47,79	15,71	67,12	0,33	8,02	7,90	7,83
	89,18	40,28	54,83	0,45	12,23	7,92	7,82
	177,04	95,87	45,85	0,54	20,29	8,00	7,86
	234,93	152,98	34,88	0,65	20,49	8,01	7,82
<b>35</b>	10,85	1,43	86,79	0,13	2,35	8,01	7,88
	29,88	6,73	77,49	0,23	5,79	7,95	7,94
	47,79	29,56	38,15	0,62	4,56	7,90	7,92
	89,18	39,47	55,74	0,44	12,43	7,92	7,92
	177,04	94,21	46,79	0,53	20,71	8,00	7,97
	234,93	160,18	31,82	0,68	18,69	8,01	7,96
<b>45</b>	10,85	3,93	63,79	0,36	1,73	8,01	7,82
	29,88	12,55	58,01	0,42	4,33	7,95	7,91
	47,79	22,90	52,08	0,48	6,22	7,90	7,91
	89,18	45,11	49,42	0,51	11,02	7,92	7,90
	177,04	103,86	41,33	0,59	18,29	8,00	7,95
	234,93	151,87	35,35	0,65	20,76	8,01	7,97

**Tablica 82** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na ionski izmjenjivač Relite A490 ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
<b>25</b>	13,10	0,95	92,75	0,07	3,04	6,60	6,49
	32,63	5,33	83,67	0,16	6,83	5,93	6,43
	46,66	13,38	71,32	0,29	8,32	6,29	6,58
	90,20	47,60	47,22	0,53	10,65	6,24	6,59
	163,43	94,54	42,15	0,58	17,22	6,19	6,63
	270,44	189,00	30,12	0,70	20,36	6,15	6,64
<b>35</b>	13,10	1,03	92,11	0,08	3,02	6,60	6,46
	32,63	12,83	60,68	0,39	4,95	5,93	6,47
	46,66	25,31	45,76	0,54	5,34	6,29	6,84
	90,20	53,93	40,21	0,60	9,07	6,24	6,61
	163,43	93,86	42,57	0,57	17,39	6,19	6,76
	270,44	180,88	33,12	0,67	22,39	6,15	6,56
<b>45</b>	13,10	1,15	91,22	0,09	2,99	6,60	6,69
	32,63	6,39	80,41	0,20	6,56	5,93	6,60
	46,66	21,97	52,92	0,47	6,17	6,29	6,74
	90,20	56,42	37,45	0,63	8,44	6,24	6,73
	163,43	88,55	45,82	0,54	18,72	6,19	6,85
	270,44	169,05	37,49	0,63	25,35	6,15	6,75

**Tablica 83** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na ionski izmjenjivač Relite A490 ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_0/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{početni}}$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
<b>25</b>	13,57	0,55	95,98	0,04	3,26	7,40	7,51
	32,92	1,34	95,92	0,04	7,89	9,98	9,21
	55,07	2,51	95,44	0,05	13,14	10,22	9,62
	97,50	5,69	94,16	0,06	22,95	10,23	9,69
	209,05	126,05	39,70	0,60	20,75	10,21	9,70
	282,68	197,50	30,13	0,70	21,29	10,20	9,70
<b>35</b>	13,57	0,53	96,09	0,04	3,26	7,40	7,53
	32,92	1,42	95,69	0,04	7,87	9,98	9,09
	55,07	2,65	95,18	0,05	13,10	10,22	9,53
	97,50	5,05	94,82	0,05	23,11	10,23	9,57
	209,05	121,68	41,79	0,58	21,84	10,21	9,62
	282,68	184,71	34,66	0,65	24,49	10,20	9,64
<b>45</b>	13,57	0,50	96,32	0,04	3,27	7,40	7,30
	32,92	1,36	95,88	0,04	7,89	9,98	8,83
	55,07	2,64	95,21	0,05	13,11	10,22	9,34
	97,50	5,26	94,61	0,05	23,06	10,23	9,41
	209,05	116,69	44,18	0,56	23,09	10,21	9,46
	282,68	190,33	32,67	0,67	23,09	10,20	9,47

#### 4.4.2. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490

Ispitan je utjecaj vremena na učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mliječne industrije na ionski izmjenjivač Relite A490. Rezultati su prikazani u **Tablicama 84 – 87**.

**Tablica 84** Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina na ionski izmjenjivač Relite A490 ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ( $\gamma_0 = 29,15$  mg/L,  $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 6,45,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	2	28,21	4,35	0,97	0,32	6,59
	5	21,43	23,20	0,74	1,69	6,61
	10	16,88	41,49	0,58	3,02	6,69
	15	12,54	54,55	0,43	3,98	6,73
	20	11,76	56,55	0,40	4,12	6,62
	30	2,43	91,65	0,08	6,68	6,61
	60	2,37	91,87	0,08	6,70	6,57
	120	2,22	92,40	0,08	6,73	6,50
	240	2,22	92,40	0,08	6,73	6,50
	360	1,97	93,26	0,07	6,80	6,45
1440	1,93	93,36	0,07	6,80	6,43	
35	2	27,46	5,80	0,94	0,42	6,52
	5	25,71	11,82	0,88	0,86	6,65
	10	24,02	17,62	0,82	1,28	6,53
	15	21,06	27,77	0,72	2,02	6,46
	20	15,63	46,40	0,54	3,38	6,33
	30	3,62	87,59	0,12	6,38	6,35
	60	3,09	89,40	0,11	6,52	6,25
	120	2,53	91,33	0,09	6,66	6,20
	240	2,65	90,90	0,09	6,63	6,18
	360	2,53	91,33	0,09	6,66	6,17
1440	2,43	91,65	0,08	6,68	6,18	
45	2	30,33	16,55	0,83	1,50	6,43
	5	19,76	45,64	0,54	4,15	6,44
	10	19,04	47,61	0,52	4,33	6,32
	15	13,80	62,01	0,38	5,63	6,28
	20	9,41	74,09	0,26	6,73	6,26
	30	2,90	92,02	0,08	8,36	6,16
	60	2,71	92,53	0,07	8,41	6,16
	120	2,71	92,53	0,07	8,41	6,15
	240	2,65	92,70	0,07	8,42	6,14
	360	2,62	92,79	0,07	8,43	6,15
1440	2,43	93,30	0,07	8,48	6,13	

**Tablica 85** Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na ionski izmjenjivač Relite A490 ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ( $\gamma_0 = 31,5$  mg/L,  $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 7,22,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	2	30,52	3,10	0,97	0,24	6,88
	5	26,29	16,52	0,83	1,30	6,86
	10	25,06	20,44	0,80	1,61	6,87
	15	19,37	38,51	0,61	3,03	6,79
	20	18,33	41,82	0,58	3,29	6,85
	30	17,61	44,09	0,56	3,47	6,73
	60	9,12	71,04	0,29	5,59	6,75
	120	7,43	76,41	0,24	6,02	6,24
	240	6,98	77,85	0,22	6,13	6,30
	360	6,81	78,37	0,22	6,17	6,20
	1440	6,16	80,43	0,20	6,33	6,20
35	2	26,42	9,37	0,91	0,68	7,00
	5	24,99	14,28	0,86	1,04	6,97
	10	23,79	18,40	0,82	1,34	7,01
	15	21,97	24,65	0,75	1,80	6,85
	20	16,57	43,17	0,57	3,15	6,94
	30	10,39	64,36	0,36	4,69	6,95
	60	8,37	71,28	0,29	5,20	6,87
	120	7,07	75,74	0,24	5,52	6,90
	240	6,23	78,64	0,21	5,73	7,11
	360	5,61	80,76	0,19	5,89	6,97
	1440	5,51	81,09	0,19	5,91	6,90
45	2	25,02	14,45	0,86	1,06	7,45
	5	22,98	21,46	0,79	1,57	7,50
	10	19,46	33,46	0,67	2,45	7,46
	15	19,40	33,69	0,66	2,46	7,27
	20	17,64	39,69	0,60	2,90	7,50
	30	13,54	53,70	0,46	3,93	7,42
	60	11,50	60,70	0,39	4,44	7,34
	120	6,62	77,38	0,23	5,66	7,35
	240	5,93	79,71	0,20	5,83	7,37
	360	6,10	79,16	0,21	5,79	7,17
	1440	5,84	80,04	0,20	5,85	7,16

**Tablica 86** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na ionski izmjenjivač Relite A490 ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ( $\gamma_{0,25\text{ }^{\circ}\text{C}} = 30,81 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{0,45\text{ }^{\circ}\text{C}} = 34,78 \text{ mg/L}$ ,  $m_{ad} = 0,2 \text{ g}$ ,  $V_{uz} = 50 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 5,4$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $\text{rpm} = 130/\text{min}$ )

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
25	2	26,75	13,19	0,87	1,02	5,45
	5	24,31	21,11	0,79	1,63	5,41
	10	23,50	23,75	0,76	1,83	5,38
	15	22,52	26,91	0,73	2,07	5,34
	20	21,06	31,66	0,68	2,44	5,40
	30	20,24	34,30	0,66	2,64	5,38
	60	19,43	36,94	0,63	2,85	5,36
	120	18,94	38,52	0,61	2,97	5,33
	240	18,62	39,58	0,60	3,05	5,33
	360	18,29	40,63	0,59	3,13	5,29
	1440	17,80	42,22	0,58	3,25	5,26
35	2	28,54	7,39	0,98	0,57	5,80
	5	28,37	7,92	0,97	0,61	5,96
	10	27,89	9,50	0,96	0,73	6,01
	15	27,56	10,55	0,95	0,81	6,05
	20	26,91	12,66	0,92	0,98	6,12
	30	25,77	16,36	0,88	1,26	5,97
	60	26,10	15,30	0,90	1,18	6,02
	120	24,63	20,05	0,84	1,54	5,92
	240	23,01	25,33	0,79	1,95	5,73
	360	22,36	27,44	0,77	2,11	4,81
	1440	18,94	38,52	0,65	2,97	6,82
45	2	33,44	3,83	0,96	0,33	5,80
	5	31,78	8,61	0,91	0,75	5,81
	10	31,28	10,05	0,90	0,87	5,65
	15	29,95	13,88	0,86	1,21	5,74
	20	28,95	16,75	0,83	1,46	5,60
	30	28,12	19,14	0,81	1,66	5,78
	60	28,29	18,66	0,81	1,62	5,57
	120	26,62	23,44	0,77	2,04	5,42
	240	25,29	27,27	0,73	2,37	5,45
	360	24,79	28,71	0,71	2,50	5,30
	1440	24,63	29,19	0,71	2,54	5,42

**Tablica 87** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mljekarske industrije na ionski izmjenjivač Relite A490 ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ( $\gamma_0 = 29,19$  mg/L,  $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 9,9,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	2	26,26	10,14	0,90	0,73	9,82
	5	23,98	18,03	0,82	1,30	9,78
	10	21,06	28,17	0,72	2,03	9,56
	15	17,97	38,87	0,62	2,80	9,39
	20	15,53	47,32	0,53	3,41	9,32
	30	13,25	55,21	0,45	3,98	9,25
	60	10,33	65,35	0,35	4,72	9,16
	120	10,81	63,66	0,37	4,59	9,26
	240	10,16	65,92	0,35	4,76	9,24
	360	7,89	73,80	0,27	5,33	9,06
	1440	4,60	85,18	0,16	6,15	8,84
35	2	26,75	8,36	0,92	0,61	9,41
	5	23,50	19,50	0,81	1,42	9,36
	10	21,54	26,18	0,74	1,91	9,21
	15	17,15	41,23	0,59	3,01	9,11
	20	16,18	44,57	0,55	3,25	9,02
	30	14,19	51,37	0,49	3,75	8,97
	60	12,59	56,85	0,43	4,15	8,63
	120	11,80	59,59	0,41	4,35	7,98
	240	10,20	65,06	0,35	4,75	7,66
	360	8,44	71,09	0,29	5,19	7,18
	1440	4,28	85,32	0,16	6,23	7,21
45	2	27,24	6,69	0,93	0,49	8,89
	5	22,85	21,73	0,78	1,59	8,82
	10	22,52	22,84	0,77	1,67	8,79
	15	19,59	32,87	0,67	2,40	8,72
	20	17,80	39,00	0,61	2,85	8,66
	30	12,44	57,40	0,43	4,19	8,59
	60	12,12	58,49	0,42	4,27	8,52
	120	11,64	60,13	0,40	4,39	8,42
	240	11,80	59,59	0,40	4,35	8,29
	360	8,92	69,44	0,31	5,07	7,97
	1440	4,28	85,32	0,15	6,23	7,53



#### 4.4.3. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na ionski izmjenjivač Relite A90

Utjecaj različite pH vrijednosti na učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mliječne industrije proveden je postupkom opisan u poglavlju 3.2.7.2., a rezultati su prikazani u **Tablicama 88 – 91**.

**Tablica 88** Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490 ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
<b>25</b>	2	28,95	9,11	68,53	0,31	4,96	2,05
	4	28,49	3,49	87,73	0,12	6,25	3,82
	6	28,52	3,28	88,51	0,11	6,31	5,50
	7	28,64	3,03	89,43	0,11	6,40	6,11
	8	29,05	2,75	90,55	0,09	6,58	6,12
	10	29,42	3,03	89,71	0,10	6,60	6,58
<b>35</b>	2	28,95	8,95	69,07	0,31	5,00	2,13
	4	28,49	4,06	85,76	0,14	6,11	5,32
	6	28,52	3,37	88,18	0,12	6,29	6,09
	7	28,64	3,34	88,34	0,12	6,33	6,04
	8	29,05	3,09	89,37	0,11	6,49	6,15
	10	29,42	3,24	88,97	0,11	6,54	6,56
<b>45</b>	2	28,95	9,55	67,03	0,33	4,85	2,10
	4	28,49	3,84	86,53	0,13	6,16	3,91
	6	28,52	3,68	87,09	0,13	6,21	5,68
	7	28,64	3,46	87,91	0,12	6,29	6,19
	8	29,05	3,34	88,51	0,11	6,43	6,14
	10	29,42	3,49	88,12	0,12	6,48	6,56

**Tablica 89** Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na ionski izmjenjivač Relite A490 ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL, elektrovodljivost = 2600 – 6820  $\mu$ S/cm,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
<b>25</b>	2	30,12	12,18	59,55	0,40	4,48	1,94
	4	30,72	9,45	69,22	0,31	5,32	4,29
	6	30,25	6,86	77,33	0,23	5,85	6,77
	7	30,29	6,39	78,89	0,21	5,97	7,31
	8	30,29	6,53	78,45	0,22	5,94	7,51
	10	28,39	8,39	70,45	0,30	5,00	9,36
<b>35</b>	2	30,12	16,71	44,53	0,55	3,35	2,07
	4	30,72	10,89	64,57	0,35	4,96	4,27
	6	30,25	11,68	61,38	0,39	4,64	7,18
	7	30,29	10,59	65,05	0,35	4,93	7,59
	8	30,29	13,15	56,59	0,43	4,28	7,75
	10	28,39	12,88	54,62	0,45	3,88	9,34
<b>45</b>	2	23,10	16,48	28,67	0,71	1,66	2,14
	4	30,19	10,85	64,05	0,36	4,83	4,62
	6	29,12	12,75	56,22	0,44	4,09	8,11
	7	29,75	12,62	57,60	0,42	4,28	7,61
	8	30,39	11,78	61,22	0,39	4,65	7,85
	10	28,36	12,32	56,57	0,43	4,01	9,34

**Tablica 90** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na ionski izmjenjivač Relite A490 ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ( $m_{ad} = 0,2$  g,  $V_{uz} = 50$  mL,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	2	31,96	28,80	9,89	0,90	0,79	2,04
	4	30,47	26,97	11,47	0,89	0,87	4,04
	6	31,63	27,30	13,68	0,86	1,08	6,67
	7	30,80	26,64	13,51	0,86	1,04	7,45
	8	30,30	27,22	10,16	0,90	0,77	7,76
	10	29,80	25,64	13,96	0,86	1,04	9,43
35	2	31,96	27,14	15,10	0,85	1,21	2,00
	4	30,47	28,89	5,19	0,95	0,40	4,02
	6	31,63	28,80	8,94	0,91	0,71	6,88
	7	30,80	27,64	10,26	0,90	0,79	7,68
	8	30,30	27,14	10,43	0,90	0,79	7,87
	10	29,80	25,97	12,84	0,87	0,96	9,58
45	2	31,96	28,97	9,37	0,91	0,75	2,05
	4	30,63	26,47	13,58	0,86	1,04	3,96
	6	29,13	24,14	17,13	0,83	1,25	6,08
	7	30,13	20,15	33,13	0,67	2,50	7,19
	8	30,30	23,14	23,61	0,76	1,79	7,62
	10	31,63	20,48	35,24	0,65	2,79	8,92

**Tablica 91** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na ionski izmjenjivač Relite A490 ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ( $\gamma_0 = 30 \text{ mg/L}$ ,  $m_{ad} = 0,2 \text{ g}$ ,  $V_{uz} = 50 \text{ mL}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $\text{rpm} = 130/\text{min}$ )

$T/(^{\circ}\text{C})$	pH	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{\text{završni}}$
<b>25</b>	2	32,92	17,16	47,87	0,52	3,94	2,18
	4	32,14	14,20	55,83	0,44	4,49	4,18
	6	31,51	14,35	54,46	0,46	4,29	6,68
	7	32,61	13,73	57,89	0,42	4,72	7,28
	8	32,61	13,10	59,81	0,40	4,88	7,73
	10	32,45	13,26	59,13	0,41	4,80	9,21
<b>35</b>	2	32,92	17,47	46,92	0,53	3,86	2,22
	4	32,14	14,51	54,85	0,45	4,41	4,12
	6	31,51	14,51	53,96	0,46	4,25	6,56
	7	32,61	14,20	56,46	0,44	4,60	7,26
	8	32,61	13,57	58,37	0,42	4,76	7,64
	10	32,45	15,60	51,92	0,48	4,21	9,12
<b>45</b>	2	32,92	19,19	41,71	0,58	3,43	2,21
	4	32,14	14,51	54,85	0,45	4,41	4,12
	6	31,51	13,73	56,44	0,44	4,45	6,55
	7	32,61	13,57	58,37	0,42	4,76	7,16
	8	32,61	13,73	57,89	0,42	4,72	7,40
	10	32,45	14,35	55,77	0,44	4,52	8,89

#### 4.4.4. Utjecaj masene koncentracije ionskog izmjenjivača Relite A490 na adsorpciju nitrata

Utjecaj koncentracije ionskog izmjenjivača Relite A490 na adsorpciju nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mliječne industrije prikazani su u **Talicama 92 – 95**.

**Tablica 92** Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490 ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ( $\gamma_0 = 28,52$  mg/L,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 5,74,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{g/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	1	8,95	68,60	0,31	4,89	6,38
	2	7,02	75,38	0,25	5,37	6,01
	4	2,75	90,37	0,10	6,44	7,42
	6	2,12	92,56	0,07	6,60	6,79
	8	1,81	93,65	0,06	6,68	6,26
	10	1,62	94,31	0,06	6,72	5,81
	35	1	9,61	66,30	0,34	4,73
2		5,09	82,17	0,18	5,86	6,13
4		3,06	89,28	0,11	6,37	5,99
6		2,12	92,56	0,07	6,60	5,88
8		2,22	92,23	0,08	6,58	5,70
10		1,72	93,98	0,06	6,70	5,52
45		1	10,23	64,11	0,36	4,57
	2	5,21	81,73	0,18	5,83	5,84
	4	2,81	90,15	0,10	6,43	6,34
	6	2,12	92,56	0,07	6,60	5,71
	8	2,06	92,78	0,07	6,61	5,70
	10	1,72	93,98	0,06	6,70	5,59

**Tablica 93** Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na ionski izmjenjivač Relite A490 ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ( $\gamma_0 = 29,72$  mg/L,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 7,46,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{g/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	$\text{pH}_{završni}$
25	1	16,98	42,88	0,57	3,19	7,77
	2	17,91	39,75	0,60	2,95	7,73
	4	10,99	63,04	0,37	4,68	7,67
	6	4,73	84,09	0,16	6,25	7,63
	8	3,63	87,78	0,12	6,52	7,58
	10	3,10	89,58	0,10	6,66	7,74
35	1	24,80	27,70	0,72	2,37	7,78
	2	20,67	39,73	0,60	3,41	7,75
	4	15,08	56,03	0,44	4,80	7,86
	6	10,72	68,74	0,31	5,89	7,82
	8	9,52	72,24	0,28	6,19	7,78
	10	9,59	72,04	0,28	6,18	7,76
45	1	22,63	23,68	0,76	1,76	7,97
	2	17,61	40,62	0,59	3,01	7,93
	4	12,05	59,36	0,41	4,40	7,93
	6	7,19	75,75	0,24	5,62	7,93
	8	8,99	69,69	0,30	5,17	7,82
	10	6,46	78,22	0,22	5,80	7,80

**Tablica 94** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na ionski izmjenjivač Relite A490 ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ( $\gamma_0 = 36,72$  mg/L,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 6,07,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{g/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	1	23,79	35,29	0,65	3,24	6,91
	2	26,46	28,05	0,72	2,58	6,83
	4	30,45	17,19	0,83	1,58	6,80
	6	25,29	31,22	0,69	2,87	6,63
	8	26,46	28,05	0,72	2,58	6,59
	10	25,12	31,67	0,68	2,91	6,55
35	1	28,29	23,08	0,77	2,12	7,16
	2	32,45	11,76	0,88	1,08	7,20
	4	32,45	11,76	0,88	1,08	7,17
	6	32,28	12,22	0,88	1,12	7,14
	8	28,12	23,53	0,76	2,16	7,09
	10	28,62	22,17	0,78	2,04	7,00
45	1	29,78	20,44	0,80	1,91	6,87
	2	32,61	12,89	0,87	1,21	6,84
	4	28,95	22,67	0,77	2,12	6,56
	6	31,11	16,89	0,83	1,58	6,57
	8	27,95	25,33	0,75	2,37	6,15
	10	26,79	28,44	0,72	2,66	6,15

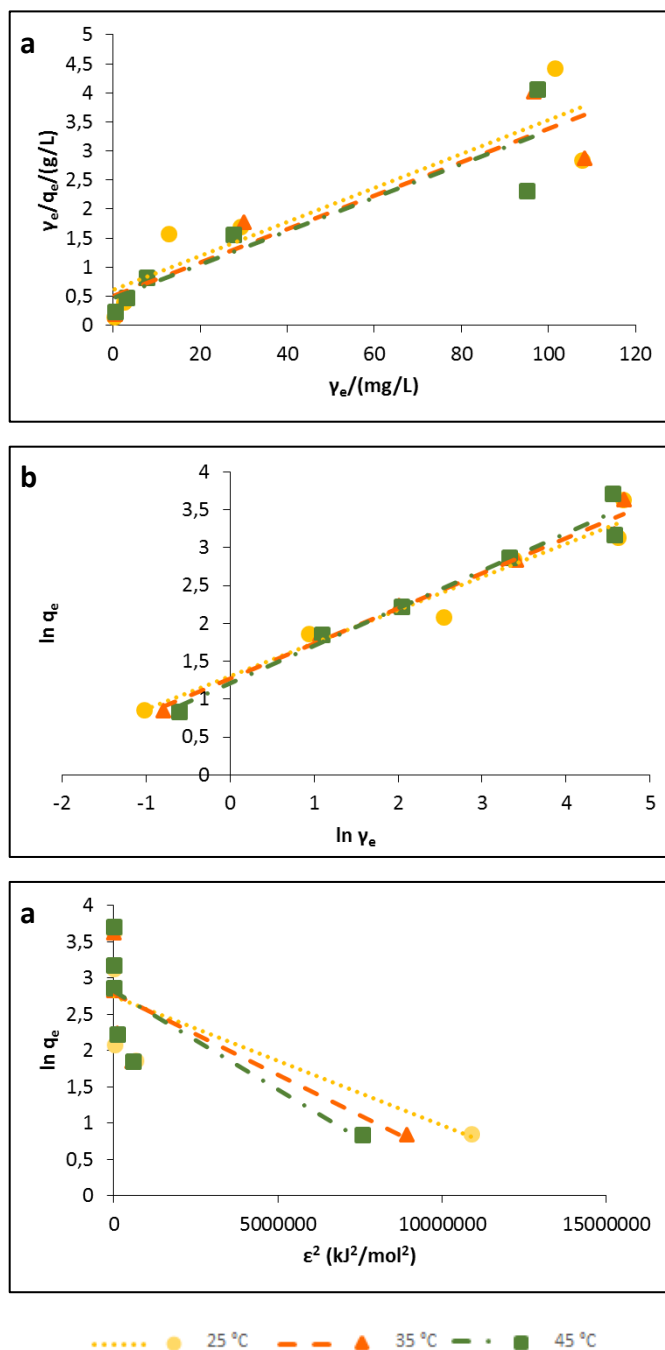
**Tablica 95** Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na ionski izmjenjivač Relite A490 ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ( $\gamma_0 = 31,51$  mg/L,  $V_{uz} = 50$  mL, pH = 9,98,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{g/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e/(\text{mg/g})$	pH <sub>završni</sub>
25	1	23,09	26,73	0,73	2,11	9,57
	2	18,72	40,59	0,59	3,20	9,46
	4	18,41	41,58	0,58	3,28	9,46
	6	10,92	65,35	0,35	5,15	9,06
	8	9,36	70,30	0,30	5,54	8,83
	10	8,58	72,77	0,27	5,73	8,73
35	1	25,74	18,32	0,82	1,44	9,51
	2	19,19	39,11	0,61	3,08	9,38
	4	13,26	57,92	0,42	4,56	9,11
	6	10,14	67,82	0,32	5,34	8,91
	8	9,83	68,81	0,31	5,42	8,78
	10	7,96	74,75	0,25	5,89	8,66
45	1	25,12	20,30	0,80	1,60	9,30
	2	20,28	35,64	0,64	2,81	9,12
	4	14,82	52,97	0,47	4,17	8,82
	6	10,14	67,82	0,32	5,34	8,70
	8	8,42	73,27	0,27	5,77	8,58
	10	8,11	74,26	0,26	5,85	8,47



#### 4.4.5. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490 adsorpcijskim izotermama

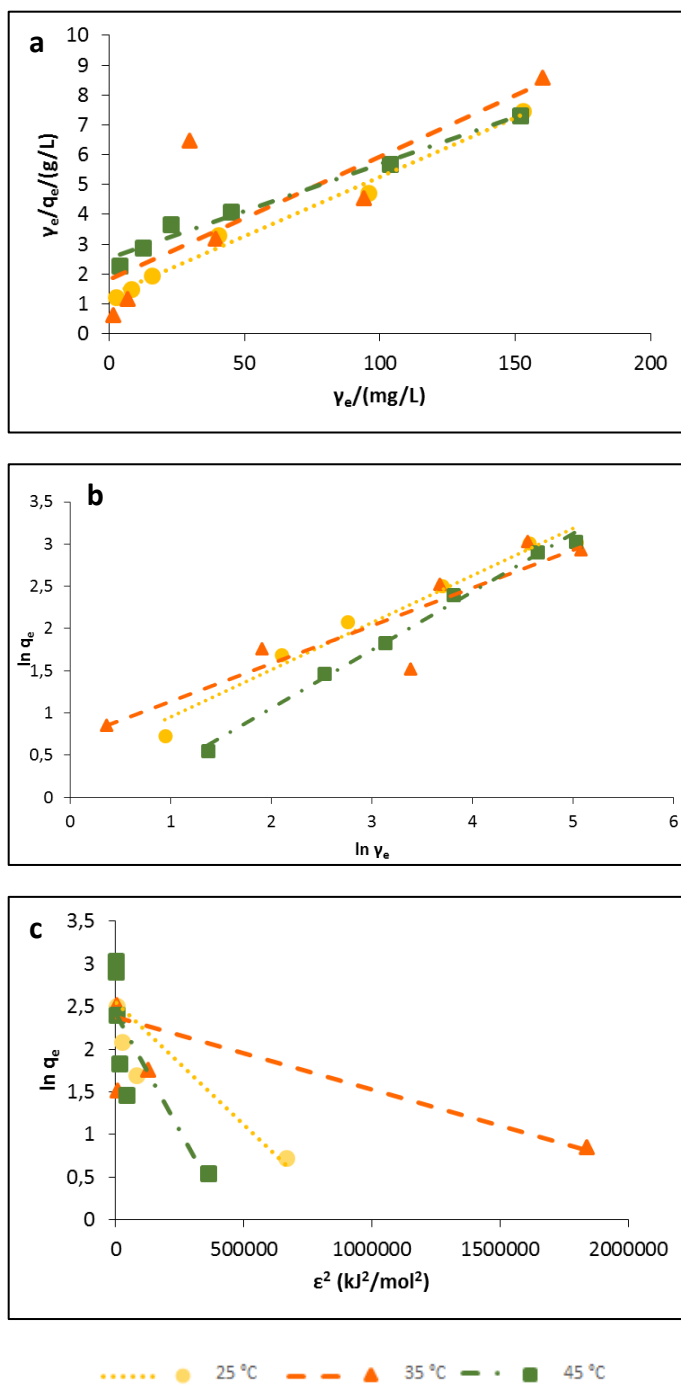
Adsorpcijske konstante prema Freundlichu, Langmuiru i Dubinin-Radushkevichevu izračunate su pomoću grafičkih prikaza (**Slike 45 – 48**), a izračunate vrijednosti konstanti prikazane su u **Tablicama 96 – 99**.



**Slika 45** (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelnih otopina na ionski izmjenjivač Relite A490 pri različitim temperaturama ( $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 5,6 – 5,8,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

**Tablica 96** Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490 pri različitim temperaturama

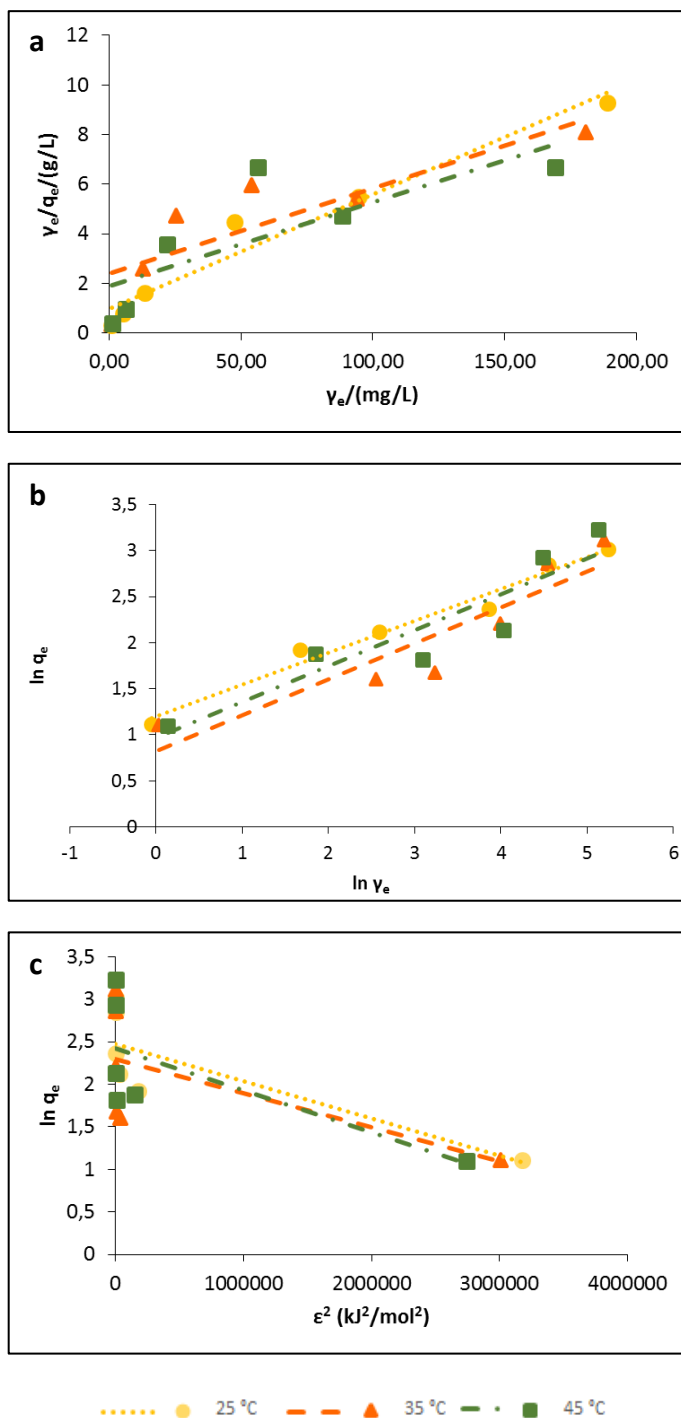
<b>Langmuirove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	$R^2$	
25	34,130	0,048	0,8211	
35	34,722	0,057	0,8782	
45	34,602	0,062	0,8447	
<b>Freundlichove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$n$	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	$R^2$	
25	2,282	3,667	0,9491	
35	2,153	3,569	0,9821	
45	2,021	3,357	0,9681	
<b>Dubinin-Radushkevicheve konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E/(\text{kJ/mol})$	$R^2$
25	15,625	$2 \cdot 10^{-7}$	1581,14	0,6111
35	16,263	$2 \cdot 10^{-7}$	1581,14	0,6429
45	16,779	$3 \cdot 10^{-7}$	1290,99	0,641



**Slika 46** (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na ionski izmjenjivač Relite A490 pri različitim temperaturama ( $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 7,9 – 8,01,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

**Tablica 97** Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na ionski izmjenjivač Relite A490 pri različitim temperaturama

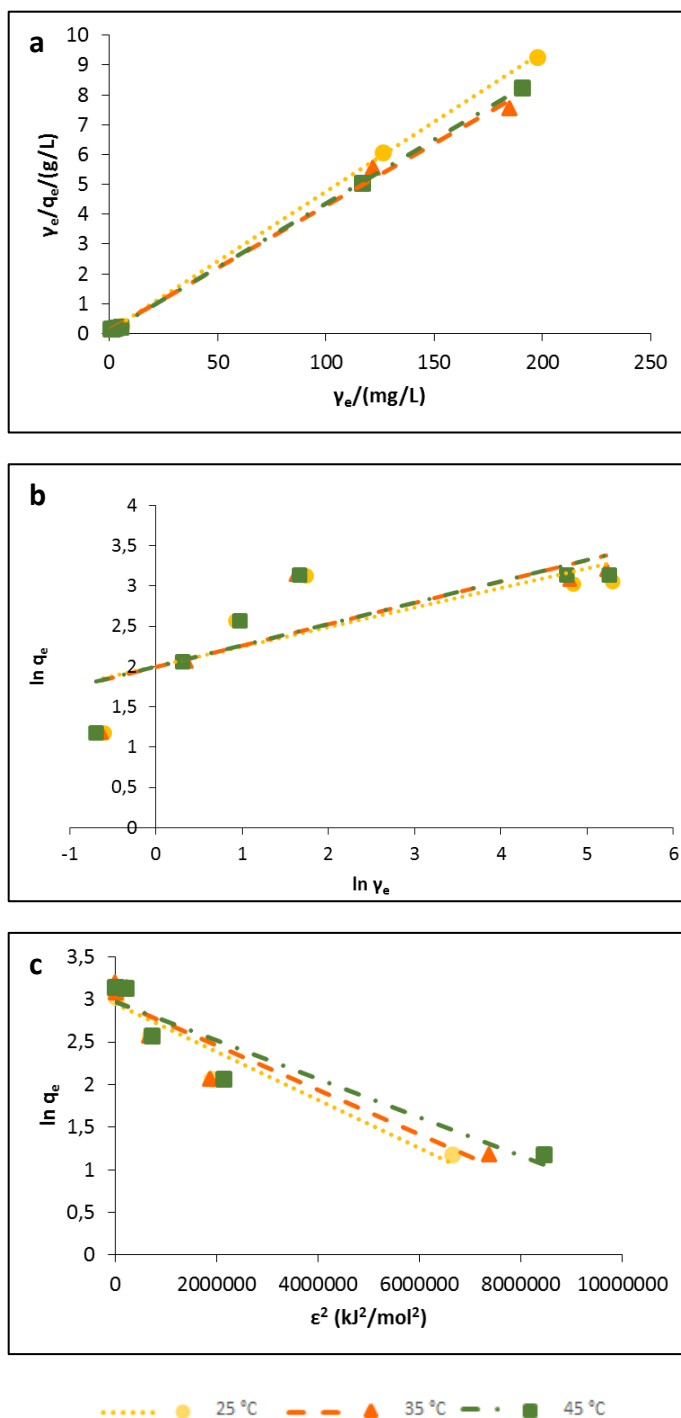
<b>Langmuirove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	$R^2$	
25	25,189	0,031	0,9878	
35	24,272	0,023	0,6679	
45	31,746	0,012	0,979	
<b>Freundlichove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$n$	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	$R^2$	
25	1,789	1,483	0,9701	
35	2,229	1,983	0,8262	
45	1,448	0,719	0,9935	
<b>Dubinin-Radushkevicheve konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E/(\text{kJ/mol})$	$R^2$
25	12,709	$3 \cdot 10^{-6}$	408,25	0,7427
35	10,820	$8 \cdot 10^{-7}$	790,57	0,5318
45	11,134	$5 \cdot 10^{-6}$	316,23	0,6797



**Slika 47** (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na ionski izmjenjivač Relite A490 pri različitim temperaturama ( $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 5,9 - 6,6,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

**Tablica 98** Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na ionski izmjenjivač Relite A490 pri različitim temperaturama

<b>Langmuirove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	$R^2$	
25	21,645	0,048	0,9566	
35	29,070	0,014	0,7325	
45	29,586	0,018	0,6296	
<b>Freundlichove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$n$	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	$R^2$	
25	2,896	3,323	0,9747	
35	2,560	2,268	0,8506	
45	2,561	2,620	0,8546	
<b>Dubinin-Radushkevicheve konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E/(\text{kJ/mol})$	$R^2$
25	11,920	$4 \cdot 10^{-7}$	1118,03	0,6699
35	9,922	$4 \cdot 10^{-7}$	1118,03	0,3952
45	11,260	$5 \cdot 10^{-7}$	1000	0,488



**Slika 48** (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na ionski izmjenjivač Relite A490 pri različitim temperaturama ( $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 7,4 – 10,2,  $t = 120$  min, rpm = 130/min)

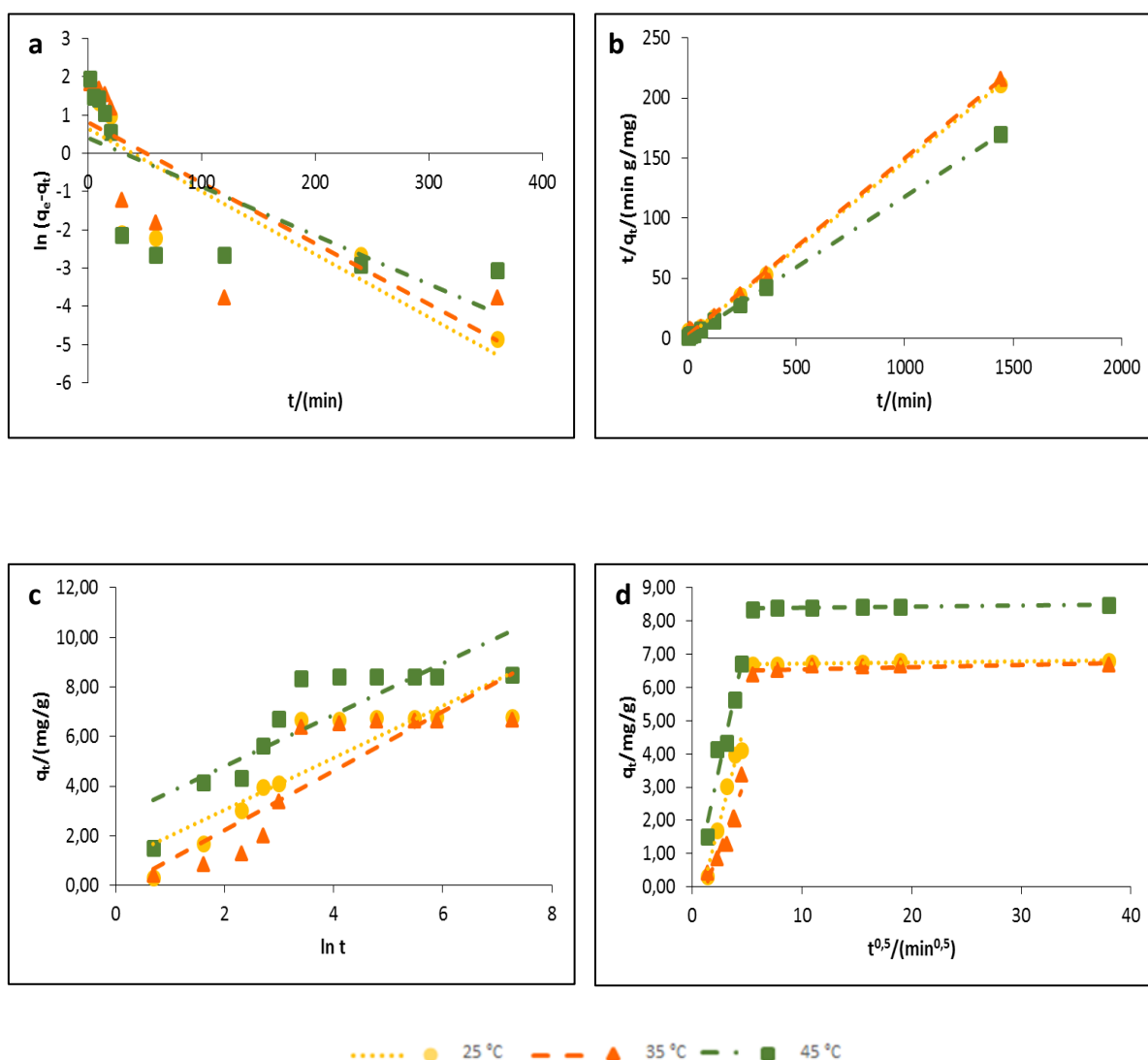
**Tablica 99** Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na ionski izmjenjivač Relite A490 pri različitim temperaturama

<b>Langmuirove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	$R^2$	
25	21,368	0,551	0,9997	
35	24,096	0,332	0,9958	
45	23,364	0,519	0,9998	
<b>Freundlichove konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$n$	$K_F/(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$	$R^2$	
25	4,088	7,385	0,6069	
35	3,751	7,331	0,653	
45	3,768	7,377	0,6608	
<b>Dubinin-Radushkevicheve konstante</b>				
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_{DR}/(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E/(\text{kJ/mol})$	$R^2$
25	19,140	$3 \cdot 10^{-7}$	1290,99	0,9199
35	19,690	$3 \cdot 10^{-7}$	1290,99	0,8865
45	19,578	$2 \cdot 10^{-7}$	1581,14	0,8876



#### 4.4.6. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490 kinetičkim modelima

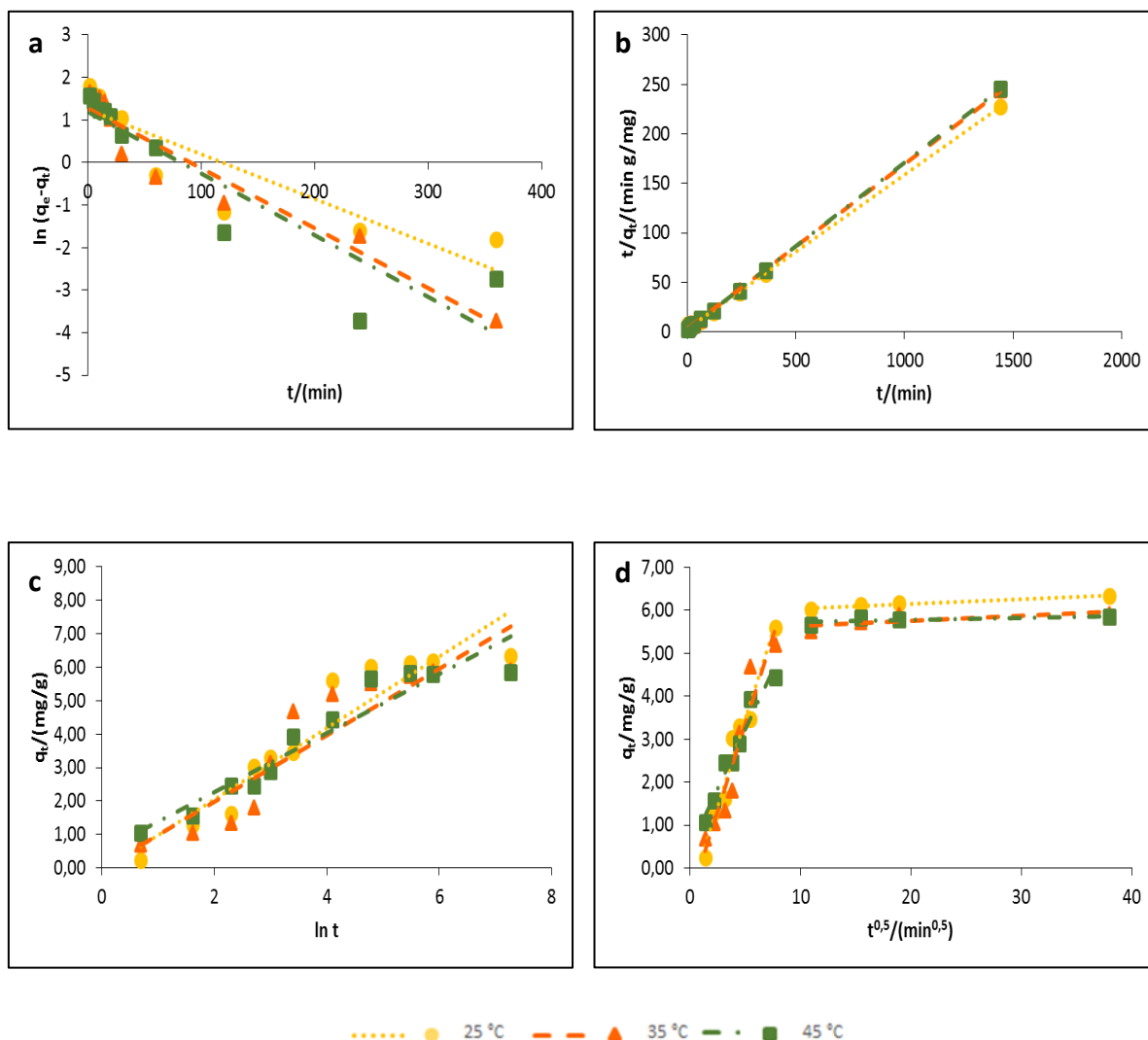
Kako bi se što objektivnije mogao definirati mehanizam adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadnih voda konditorske i mliječne industrije na ionski izmjenjivač Relite A490, primijenila su se četiri kinetička modela, a rezultati su prikazani na Slikama 49 – 52 i u Tablicama 100 – 103.



**Slika 49** Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) Elovichev model i (d) model međučestične difuzije nitrata iz modelne otopine nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490 pri različitim temperaturama ( $\gamma_0 = 29,93$  mg/L,  $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 6,45, rpm = 130/min)

**Tablica 100** Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490 pri različitim temperaturama

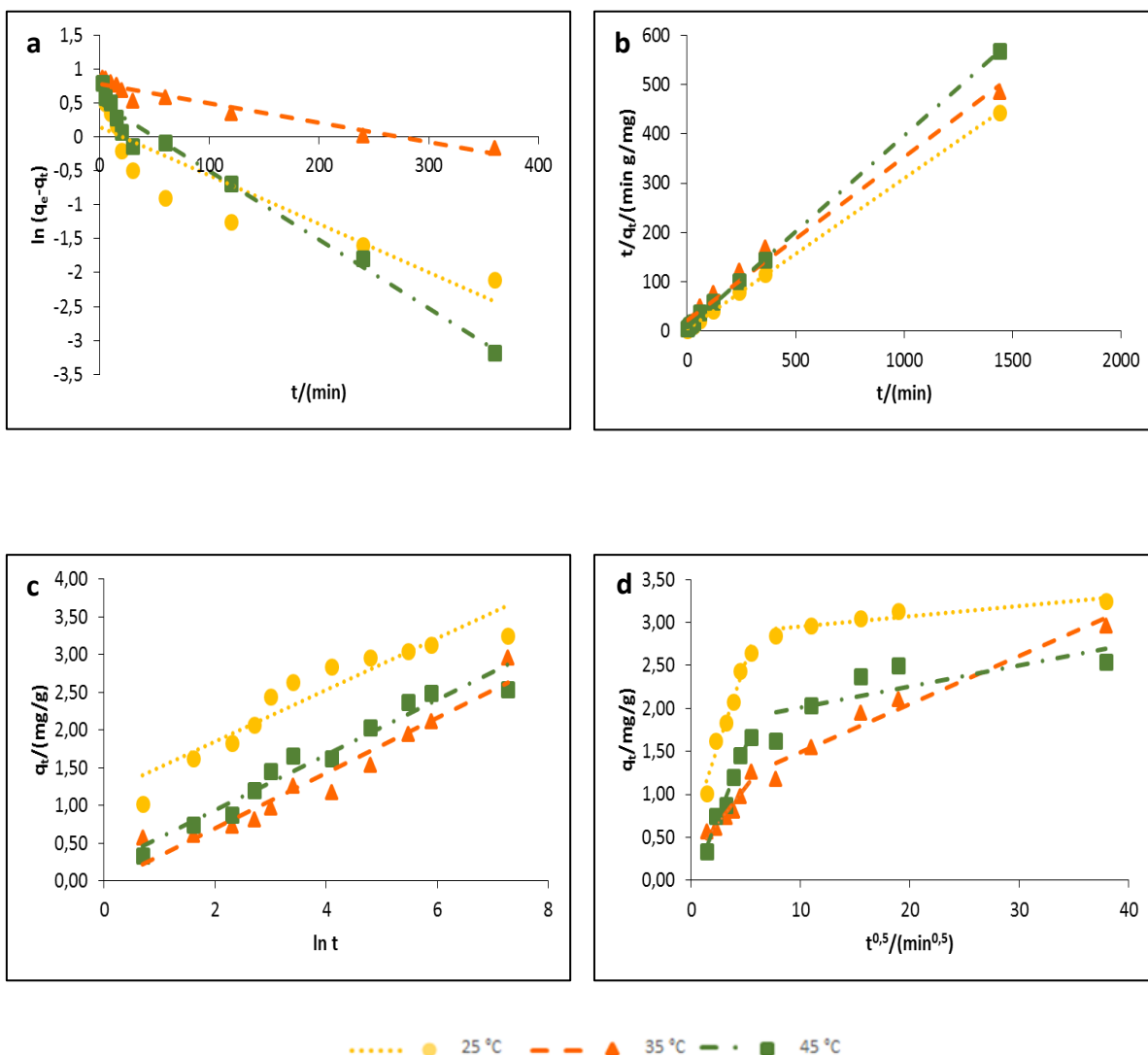
<b>Model pseudo-prvog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$			
25	1,933	0,017	0,7034			
35	2,278	0,016	0,6459			
45	1,489	0,013	0,5239			
<b>Model pseudo-drugog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	$R^2$			
25	6,878	0,013	0,9993			
35	6,803	0,008	0,9987			
45	8,511	0,025	0,9999			
<b>Elovichev model</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\alpha/(\text{mg/g min})$	$\beta/(\text{g/mg})$	$R^2$			
25	2,541	0,951	0,7613			
35	1,043	0,837	0,7583			
45	14,142	0,960	0,7299			
<b>Model međučestične difuzije</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_1$	$R^2_1$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_2$	$R^2_2$
25	1,293	0	0,9701	0,004	6,681	0,755
35	0,889	0	0,8865	0,007	6,480	0,4604
45	1,533	0	0,9235	0,003	8,369	0,8645



**Slika 50** Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) Elovichev model i (d) model međučestične difuzije nitrata iz modelne otpadne vode na ionski izmjenjivač Relite A490 pri različitim temperaturama ( $\gamma_0 = 29,44$  mg/L,  $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 7,22, rpm = 130/min)

**Tablica 101** Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na ionski izmjenjivač Relite A490 pri različitim temperaturama

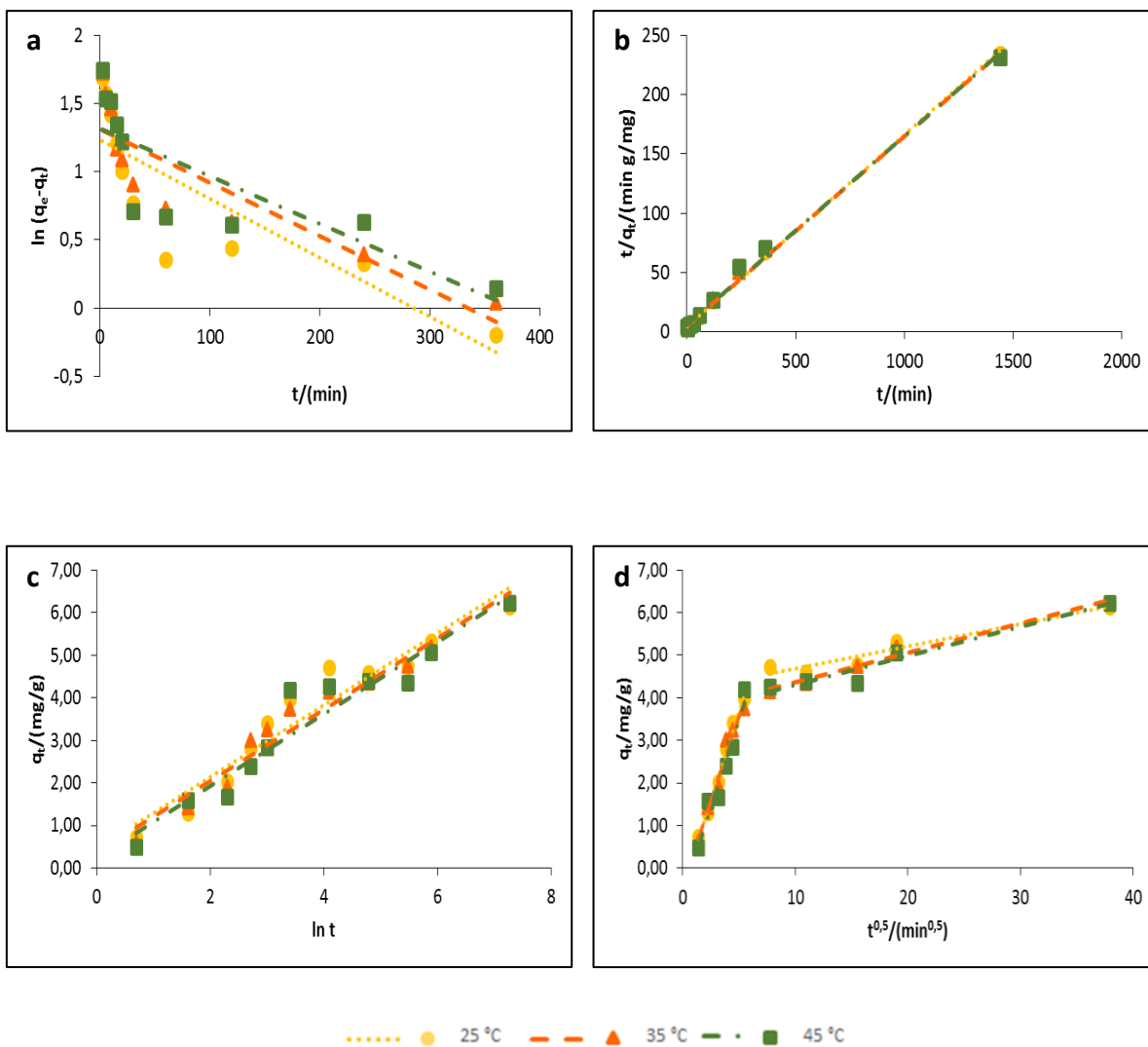
<b>Model pseudo-prvog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$			
25	3,501	0,011	0,8086			
35	3,603	0,014	0,9286			
45	3,313	0,015	0,8403			
<b>Model pseudo-drugog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	$R^2$			
25	6,447	0,007	0,9992			
35	6,002	0,009	0,9994			
45	5,921	0,013	0,9998			
<b>Elovichev model</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\alpha/(\text{mg/g min})$	$\beta/(\text{g/mg})$	$R^2$			
25	0,993	0,936	0,8885			
35	0,988	1,005	0,8386			
45	1,577	1,136	0,9119			
<b>Model međučestične difuzije</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_1$	$R^2_1$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_2$	$R^2_2$
25	1,293	0	0,9701	0,011	5,939	0,9381
35	0,889	0	0,8865	0,012	5,522	0,5777
45	0,554	0,4414	0,9527	0,005	5,675	0,4971



**Slika 51** Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) Elovichev model i (d) model međučestične difuzije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na ionski izmjenjivač Relite A490 pri različitim temperaturama ( $\gamma_{0, 25 i 35^\circ\text{C}} = 30,81$  mg/L,  $\gamma_{0, 45^\circ\text{C}} = 34,78$  mg/L,  $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 5,4 – 5,6, rpm = 130/min)

**Tablica 102** Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na ionski izmjenjivač Relite A490 pri različitim temperaturama

<b>Model pseudo-prvog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$			
25	1,149	0,007	0,7987			
35	2,178	0,003	0,9386			
45	1,658	0,010	0,9777			
<b>Model pseudo-drugog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	$R^2$			
25	3,266	0,034	0,9999			
35	3,022	0,005	0,9861			
45	2,572	0,020	0,9997			
<b>Elovichev model</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\alpha/(\text{mg/g min})$	$\beta/(\text{g/mg})$	$R^2$			
25	9,990	2,915	0,8841			
35	0,334	2,734	0,9305			
45	0,641	2,733	0,9484			
<b>Model međučestične difuzije</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i1}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_1$	$R^2_1$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_2$	$R^2_2$
25	0,388	0,6025	0,9646	0,012	2,828	0,8596
35	0,167	0,253	0,9225	0,056	0,935	0,956
45	0,327	0	0,978	0,024	1,769	0,5636



**Slika 52** Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) Elovichev model i (d) model međučestične difuzije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na ionski izmjenjivač Relite A490 pri različitim temperaturama ( $\gamma_0 = 28,86$  mg/L,  $\gamma_{ad} = 4$  g/L, pH = 9,9, rpm = 130/min)

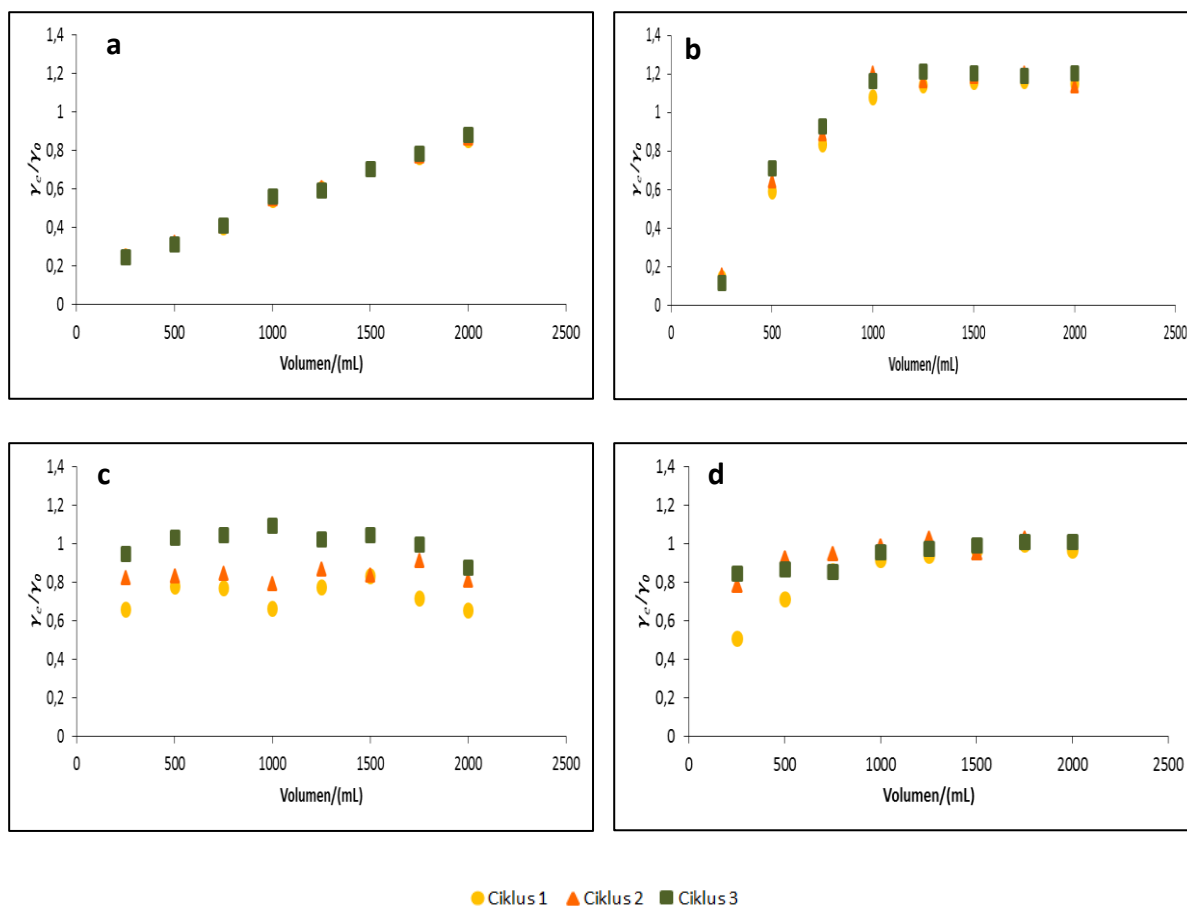
**Tablica 103** Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na ionski izmjenjivač Relite A490 pri različitim temperaturama

<b>Model pseudo-prvog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$			
25	3,425	0,004	0,7074			
35	3,699	0,004	0,776			
45	3,722	0,004	0,6524			
<b>Model pseudo-drugog reda</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$q_{m2}/(\text{mg/g})$	$k_2/(\text{g/mg min})$	$R^2$			
25	6,203	0,006	0,9977			
35	6,289	0,005	0,9967			
45	6,289	0,004	0,9946			
<b>Elovichev model</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$\alpha/(\text{mg/g min})$	$\beta/(\text{g/mg})$	$R^2$			
25	1,450	1,186	0,9300			
35	1,299	1,193	0,9598			
45	1,117	1,182	0,9265			
<b>Model međučestične difuzije</b>						
$T/(^{\circ}\text{C})$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_1$	$R^2_1$	$k_{i2}/(\text{mg/g min}^{0,5})$	$C_2$	$R^2_2$
25	0,800	0	0,9704	0,053	4,148	0,9295
35	0,839	0	0,9918	0,069	3,672	0,9794
45	0,830	0	0,9501	0,068	3,618	0,9466



#### 4.4.7. Ispitivanja adsorpcije nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490 u koloni

Ispitivanje adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadnih voda konditorske i mliječne industrije na ionski izmjenjivač Relite A90 proveden je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.9., a rezultati su prikazani na **Slici 53** i u **Tablici 104**.



**Slika 53** Krivulje proboja vezanja nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490 iz (a) modelne otopine nitrata, (b) modelne otpadne vode, (c) otpadne vode konditorske industrije i (d) otpadne vode mliječne industrije (volumen sloja 4 mL (1 g), početna koncentracija nitrata ~ 30 mg/L)

**Tablica 104** Parametri ispitivanja adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadnih voda konditorske i mliječne industrije na Relite A490 u koloni ( $Y_0 \sim 30 \text{ mg/L}$ ,  $m_{ad} = 1 \text{ g}$ ,  $V_{uz} = 2000 \text{ mL}$ , protok kroz kolonu  $10 \text{ mL/min}$ )

Uzorak	$V_{uz}/(\text{mL})$	1. ciklus			2. ciklus			3. ciklus		
		$R/(\%)$	$\text{pH}_{završni}$	$q_s/(\text{mg/g})$	$R/(\%)$	$\text{pH}_{završni}$	$q_s/(\text{mg/g})$	$R/(\%)$	$\text{pH}_{završni}$	$q_s/(\text{mg/g})$
SO	250	74,96	6,00		74,58	5,91		75,11	5,95	
	500	68,61	6,02		67,87	5,92		68,40	5,87	
	750	59,78	6,10		59,36	5,90		58,83	5,91	
	1000	45,47	6,05	<b>27,52</b>	45,15	8,95	<b>27,26</b>	43,88	5,90	<b>27,06</b>
	1250	39,65	6,15		39,34	5,96		40,39	5,97	
	1500	29,61	6,15		29,61	5,96		29,61	6,00	
	1750	23,26	6,12		22,95	5,97		21,57	5,92	
	2000	14,28	6,05		13,43	6,00		11,84	5,93	
OV	250	85,59	6,3		84,31	6,62		88,21	6,72	
	500	40,84	6,34		35,40	6,74		28,87	6,85	
	750	16,35	6,57		10,91	6,8		7,10	6,90	
	1000	0	6,56	<b>5,44</b>	0	6,78	<b>3,05</b>	0	6,87	<b>1,98</b>
	1250	0	6,62		0	6,82		0	6,88	
	1500	0	6,65		0	6,85		0	6,86	
	1750	0	6,70		0	6,9		0	6,90	
	2000	0	6,72		0	6,91		0	6,95	
KI	250	33,97	6,33		17,71	6,34		5,06	6,46	
	500	22,05	6,32		16,99	6,35		0	6,44	
	750	23,13	6,34		15,54	6,35		0	6,41	
	1000	33,61	6,35	<b>24,39</b>	20,96	6,37	<b>14,53</b>	0	6,42	<b>0</b>
	1250	22,77	6,37		13,37	6,33		0	6,39	
	1500	16,62	6,37		16,26	6,29		0	6,41	
	1750	28,55	6,35		8,67	6,27		0,36	6,40	
	2000	34,69	6,33		18,79	6,43		12,29	6,38	
MI	250	49,08	11,18		21,32	11,31		15,37	11,27	
	500	28,76	11,37		7,44	11,38		12,89	11,30	
	750	13,88	11,39		4,96	11,34		14,38	11,32	
	1000	7,93	11,39	<b>9,29</b>	0,99	11,34	<b>2,66</b>	3,97	11,34	<b>3,93</b>
	1250	5,95	11,39		0	11,36		2,48	11,35	
	1500	3,47	11,40		4,46	11,34		0,50	11,34	
	1750	0,00	11,40		0	11,34		0	11,36	
	2000	3,47	11,40		0	11,35		0	11,37	

SO – standardna otopina nitrata

OV – modelna otpadna voda

KI – otpadna voda konditorske industrije

MI – otpadna voda mliječne industrije

## **5. RASPRAVA**

## 5.1. UTJECAJ POČETNE MASENE KONCENTRACIJE NITRATA NA ADSORPCIJU NITRATA

Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na učinkovitost adsorpcije nitrata ispitan je sa svim modificiranim adsorpcijskim materijalima, kao i s komercijalnim ionskim izmjenjivačem Relite A490. Šaržni pokusi provedeni su pri konstantnim eksperimentalnim uvjetima ( $t = 120$  min,  $m_{ad} = 4$  g/L,  $V_{uz} = 50$  mL, rpm = 130/min). Masene koncentracije nitrata u modelnoj otopini nitrata, modelnoj otpadnoj vodi, otpadnoj vodi konditorske industrije i otpadnoj vodi mliječne industrije, iznosile su 10, 30, 50, 100, 200 i 300 mg/L. Dobiveni rezultati prikazani su tablično kroz učinak uklanjanja ( $R$ ), omjer ravnotežne i početne masene koncentracije nitrata ( $\gamma_e/\gamma_0$ ), količine nitrata vezanu na 0,2 g primijenjenog adsorbensa ( $q_e$ ) te finalne pH vrijednosti uzoraka, pri čemu su u **Tablicama 5-8** (poglavlje 4.1.1.) prikazani rezultati adsorpcije nitrata na modificirane ljsuke lješnjaka, u **Tablicama 30-33** (poglavlje 4.2.1.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na modificirani pivski trop, u **Tablicama 55-58** (poglavlje 4.3.1.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na modificirane sjemenke grožđa, a u **Tablicama 80-83** (poglavlje 4.4.1.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490.

### ***Modelna otopina nitrata***

Poznato je da se brzina i adsorpcijski kapacitet lignoceluloznog materijala može povećati modifikacijom i to uvođenjem amino skupina na epiklorohidrin, koje nadalje reagiraju s celulozom (Xing i sur., 2011.). Ispitivanje učinkovitosti modificirane ljsuke lješnjaka u svrhu uklanjanja nitrata iz modelnih otopina nitrata različitih koncentracija (**Tablica 5**) pokazalo je kako povećanje masene koncentracije nitrata u otopini dovodi do smanjenja učinkovitosti na sve tri ispitne temperature. Pri temperaturi 25 °C, učinak uklanjanja nitrata iz modelnih otopina smanjio se s početnih 95,56% na 37,07% pri povećanju koncentracije nitrata s 10 mg/L na 300 mg/L, dok je pri istim eksperimentalnim uvjetima, došlo do povećanja adsorpcijskog kapaciteta s 2,45 mg/g na 25,79 mg/g. Jednak trend slijedi i omjer ravnotežne i početne masene koncentracije nitrata (0,04 – 0,63). pH vrijednost raste s porastom koncentracije nitrata u otopini s 6,01 na 6,45. Povećanjem temperature na 35 °C, učinkovitost uklanjanja nitrata ostala je gotovo nepromijenjena. Kao i na nižoj temperaturi, učinkovitost uklanjanja nitrata opada s porastom početne masene koncentracije nitrata pri čemu je najmanje nitrata uklonjeno pri koncentraciji od 300 mg/L (38,47%). Omjer ravnotežne i početne masene

koncentracije nitrata također je ostao nepromijenjen, odnosno i ovdje se uočava široki raspon omjera ravnotežne i početne koncentracije nitrata (0,04 – 0,62). Kapacitet adsorpcije na 35 °C nešto je viši u odnosu na nižu temperaturu i pri najvećoj početnoj masenoj koncentraciji nitrata i iznosio je 32,17 mg/g. I na temperaturi od 35 °C, pH vrijednost bilježi blagi porast s povećanjem početne masene koncentracije nitrata, no najviša vrijednost je zabilježena pri početnoj koncentraciji nitrata od 50 mg/L. Povećanjem temperature za još 10 °C, učinkovitost uklanjanja nitrata se blago smanjuje u odnosu na učinkovitost pri nižim temperaturama. Pri ovoj temperaturi najviše je uklonjeno 92,83% nitrata iz modelne otopine koncentracije 10 mg/L pri čemu se adsorbira 2,5 mg/g nitrata. Međuovisnost porasta koncentracije nitrata u otopini i povećanja adsorpcijskog kapaciteta uočili su i Chatterjee i Woo (2009.b), koji su ispitali učinak uklanjanja nitrata pomoću kuglica kitozana pri čemu su također uočili da se adsorpcijski kapacitet povećava povećanjem početne koncentracije nitrata u otopini. Olgun i sur. (2013.) također su ispitali utjecaj početne masene koncentracije nitrata na učinkovitost uklanjanja nitrata na krutom otpadu onečišćenim borom. Povećanje adsorpcijskog kapaciteta i smanjenje učinkovitost uklanjanja nitrata s povećanjem početne koncentracije nitrata pripisuju dostupnim aktivnim mjestima na adsorbensu i koncentraciji otopine (Olgun i sur., 2013.).

Rezultati ispitivanja adsorpcijskih svojstava modificiranog pivskog tropa, prikazani su **Tablicom 30**. Pri temperaturi 25 °C i početnoj masenoj koncentraciji nitrata u modelnoj otopini (10 mg/L) uklonjeno je 90,61% nitrata, što je za 4,95% niže u odnosu na modificiranu ljusku lješnjaka. Međutim, i ovdje se uočava trend smanjenja učinkovitosti povećanjem koncentracije nitrata u otopini te za najveću koncentraciju 300 mg/L iznosila 31,08%. Količina adsorbiranih nitratnih iona po jedinici mase adsorbensa povećava se s 2,27 na 22,65 mg/g za spomenuti raspon koncentracija modelnih otopina, dok je pH vrijednost u blagom padu. Pri temperaturi adsorpcije od 35 °C nema značajnih promjena u porastu ili padu učinkovitosti, naime najveća postignuta učinkovitost uočena je kod najmanje početne koncentracije nitrata i iznosila je 90,37% što je neznatno niže u odnosu na onu dobivenu na 25 °C, a najmanja je iznosila 32,79% kod najveće početne koncentracije. I u ovom slučaju, povećanje kapaciteta adsorpcije je u rasponu od 2,26 do 23,89 mg/g. Daljnjim povećanjem temperature na 45 °C, adsorpcijski kapacitet kreće se od 2,26 do 23,41 mg/g, a učinkovitost uklanjanja nitrata je u rasponu od 90,12 do 32,13%. Utjecaj temperature na adsorpciju isti je kao i kod modificirane ljuske

lješnjaka i najviše je izražen kod 25 °C, dok svako daljnje povećanje temperature ne uzrokuje znatan porast učinkovitosti u odnosu na modificirane ljuske lješnjaka.

U **Tablici 55** prikazana je učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelnih otopina na modificirane sjemenke grožđa. Vidljivo je da se kapacitet adsorpcije smanjuje povećanjem temperature pri čemu je trend smanjenja vrlo sličan kao i kod modificirane ljuske lješnjaka i modificiranog pivskog tropa. Pri temperaturi 25 °C, postiže se najveći učinak od 91,20% pri najmanjoj početnoj koncentraciji (10 mg/L) dok svako sljedeće povećanje koncentracije modelne otopine uzrokuje pad učinkovitosti sve do 35,17%. Povećanjem temperature, učinkovitost opada i najmanja je (25,95%) pri 45 °C i najvećoj koncentraciji nitrata (300 mg/L). Shodno tome, adsorpcijski kapacitet ( $q_e$ ) s povećanjem temperature opada te je najviši pri 25 °C iznosio 25,63 mg/g, a najniži pri 45 °C i iznosio je 18,91 mg/g. Smanjenje vezanja nitrata uslijed povećanja temperature uočili su i Chatterjee i Woo (2009.b) prilikom ispitivanja kitozana za uklanjanje nitrata. Navedenu pojavu objašnjavaju uništavanjem aktivnih strana adsorbensa ili povećanjem tendencije da se nitrati desorbiraju s granične površine u otopinu. pH vrijednost, kod sve tri temperature, s porastom koncentracije nitrata raste, a same vrijednosti u odnosu na početnu pH vrijednost (5,5) neznatno su promijenjene.

Komercijalni ionski izmjenjivač, Relite A490 pokazao je najveće adsorpcijske kapacitete koji su se povećavali povećanjem temperature. Tako primjerice, na 25 °C najveći kapacitet iznosio je 37,91 mg/g, kod 35 °C 37,75 mg/g te kod 45 °C 41,07 mg/g. Trend smanjenja učinkovitosti uklanjanja nitrata sličan je kao i kod prethodna tri adsorbensa – s porastom koncentracije nitrata, učinkovitost opada. Kod 45 °C najmanja učinkovitost iznosila je 63,36% što je skoro dvostruko više u odnosu na ostale pri istim eksperimentalnim uvjetima (koncentracija nitrata od 300 mg/L). Pravilnost uočenu pri ovom ispitivanju o povećanju adsorpcijskog kapaciteta ionskog izmjenjivača Relite A490 s povećanjem koncentracije nitrata u otopini, objasnili su Hekmatzadeh i sur. (2013.), koji su ispitali komercijalni izmjenjivač IND NSSR. Navedeno tumače na način da je povećanjem početne masene koncentracije nitrata u otopini potrebna veća sila za svladavanje otpora prijenosa mase kroz čestice izmjenjivača. Štoviše, sudaranje nitrata i čestica ionskog izmjenjivača poboljšan je pri višim koncentracijama otopine. Međutim, povećanje početne masene koncentracije nitrata u konačnici dovodi do smanjenja učinkovitosti uklanjanja nitrata. Također, vidljivo je da je i omjer ravnotežne i početne koncentracije pri 25 °C u rasponu od 0,24 do 0,65 što je znatno manje nego u ostalim

primjerima. Promjena pH vrijednosti nije znatno utjecala na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vode na ionski izmjenjivač Relite A490, štoviše, pri svim temperaturama ima vrlo blage oscilacije.

### ***Modelna otpadna voda***

Adsorpcijske karakteristike modificiranih ljusti lješnjaka, pivskog tropa i sjemenki grožđa te ionskog izmjenjivača Relite A490 pri učinku uklanjanju nitrata iz modelnih otpadnih voda prikazane su **Tablicama 6, 31, 56 i 81**. Učinak uklanjanja nitrata iz modelne otpadne vode primjenom svih uzoraka povećava se s porastom temperature, a smanjuje povećanjem početne koncentracije nitrata. Količina vezanih nitrata po jedinici mase adsorbensa također se u svim eksperimentima povećava povećanjem početne masene koncentracije nitrata. Pri temperaturi od 25 °C moguće je pomoću modificirane ljuste lješnjaka ukloniti najviše 40,99% nitrata pri njihovoj početnoj koncentraciji od 30 mg/L pri čemu je najviše moguće vezati 3,19 mg nitrata po g adsorbensa. Međutim, najveći kapacitet je postignut pri 35 °C (12,64 mg/g), a porastom temperature na 45 °C opet se smanjuje na 9,51 mg/g. Primjenom modificiranog pivskog tropa najveća učinkovitost (45,35%) postignuta je pri 25 °C i najmanjoj koncentraciji nitrata, dok je najveći adsorpcijski kapacitet bio 18,22 mg/g pri čemu je učinkovitost iznosila svega 23,52%. Nešto veći kapacitet adsorpcije (18,70 mg/g) je ipak postignut pri većoj temperaturi (35°C). Učinkovitost uklanjanja nitrata pri temperaturi od 45 °C niža je u odnosu na ostale dvije temperature, a sukladno tome niži je i adsorpcijski kapacitet (15,58 mg/g pri 300 mg/L nitrata). Navedeno se može pripisati povećanjem mobilnosti nitratnih iona ili uništenjem aktivnih strana adsorbensa čime se tendenciozno nitratni ioni desorbiraju s površine adsorbensa u otopinu (Chatterjee i Woo, 2009.). Učinkovitost uklanjanja nitrata primjenom modificiranih sjemenki grožđa opada s porastom temperature i s povećanjem početne masene koncentracije nitrata u otopini. Kod 35 °C taj pad je najmanje izražen, pa je, prema tome postignut i najveći kapacitet adsorpcije od 17,45 mg/g pri najvećoj početnoj koncentraciji nitrata. Zanimljivo je da adsorpcijski kapacitet komercijalnog izmjenjivača Relite A490 približno jednak kapacitetima modificiranog pivskog tropa, što upućuje na činjenicu da su modificirani lignocelulozni materijali konkurentni komercijalnim izmjenjivačima. Ipak, veća učinkovitost uklanjanja nitrata postignuta je upravo komercijalnim izmjenjivačem i iznosila je 86,79 (35 °C, 10 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L). pH vrijednost u svim slučajevima je jednaka, odnosno uočava se

vrlo blagi porast pH vrijednosti povećanjem početne koncentracije nitrata, dok povećanje temperature ne utječe na promjenu pH vrijednosti.

### ***Otpadna voda konditorske industrije***

U **Tablicama 7, 32, 57 i 82** prikazani su rezultati uklanjanja nitrata na modificirane ljuske lješnjaka, modificirani pivski trop, modificirane sjemenke grožđa i ionski izmjenjivač Relite A490. Najveću učinkovitost uklanjanja pokazao je ionski izmjenjivač Relite A490 jer je pri koncentraciji od 30 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L uklonjeno oko 92% kod sve tri temperature, dok je učinkovitost uklanjanja nitrata modificirane ljuske lješnjaka dvostruko niža i iznosila je oko 39% pri istim eksperimentalnim uvjetima. Pri početnoj masenoj koncentraciji od 50 mg/L uočava se pad učinkovitosti uklanjanja nitrata što se može objasniti kompeticijom drugih iona koji se nalaze u otopini za aktivna mjesta na adsorbensu. Također, porastom temperature, veća je i učinkovitost uklanjanja nitrata. Povećanje temperature generiralo je više energije potrebne za savladavanje barijere, pa se vezalo više nitrata na adsorbense, odnosno, pri višim temperaturama, veća je spontanost reakcije (Hafshejani i sur., 2016.). Zanimljivo je istaknuti kako učinkovitost uklanjanja nitrata s modificiranim pivskim tropom i modificiranim sjemenkama grožđa prati sličan trend, odnosno kod najmanje početne koncentracije (10 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L) uklonjeno je svega 16,95%, odnosno 23,44%, a povećanjem koncentracije raste i učinkovitost uklanjanja nitrata te je najveća kod početne koncentracije nitrata od 30 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L i iznosila je 84,88%, odnosno 80,52%. Kod najviših koncentracija nitrata od 200 i 300 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L, učinkovitost opada na oko 20% kod sve tri temperature. Manja učinkovitost kod nižih koncentracija u razrijeđenim otopinama, objašnjava se na način da se polivalentni anioni preferencijalno adsorbiraju prije nego monovalentni anioni. Usporedbom dobivenih vrijednosti za adsorpcijski kapacitet ( $q_e$ ) navedenih adsorbenasa, vidljivo je da se na modificiranu ljusku lješnjaka veže najviše 24,73 mg/g, na modificirani pivski trop 24,17 mg/g, na modificirane sjemenke grožđa 16,21 mg/g te na ionski izmjenjivač Relite A490 25,35 mg/g pri temperaturi 45 °C i istim eksperimentalnim uvjetima. pH vrijednost, kao i u prethodnim slučajevima, blago raste s povećanjem početne koncentracije nitrata.



### ***Otpadna voda mliječne industrije***

Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na modificirane ljuske lješnjaka, modificirani pivski trop, modificirane sjemenke grožđa i ionski izmjenjivač Relite A490 prikazani su u **Tablicama 8, 33, 58 i 83**. I u ovom primjeru najbolju učinkovitost pri uklanjanju nitrata pokazao je komercijalni ionski izmjenjivač Relite A490 kojim je uklonjeno više od 94% nitrata do početne koncentracije nitrata 100 mg/L i kod sve tri ispitane temperature. Kod najviše dvije početne koncentracije nitrata, učinkovitost se smanjuje na približno 30 i 40%. Obrnuto proporcionalno početnim masenim koncentracijama, učinak adsorpcije opada s 95,98 na 30,13% pri 25 °C, s 96,09 na 34,66% pri 35 °C te s 96,32 na 32,67% pri 45 °C. Najveći adsorpcijski kapacitet postignut je kod 35 °C i iznosio je 24,49 mg/g, a učinkovitost uklanjanja nitrata je 34,66%.

Najveća učinkovitost modificirane ljuske lješnjaka pri uklanjanju nitrata postignuta je pri temperaturi od 25 °C i 50 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L i iznosila je 27,12% dok je adsorpcijski kapacitet 3,46 mg/g. Najveći adsorpcijski kapacitet postignut je kod najviše početne koncentracije nitrata i iznosio je 13,73 mg/g. I u ovom slučaju učinak adsorpcije opada s povećanjem masene koncentracije nitrata i to s 60,60% pri 10 mg/L nitrata na 20,12% 300 mg/L nitrata na 25 °C. Na 35 °C i početnoj koncentraciji nitrata 10 mg/L učinkovitost uklanjanja nitrata je iznosila 56,98%, a pri koncentraciji nitrata od 300 mg/L 17,47%, dok je na temperaturi od 45 °C učinkovitost uklanjanja nitrata iznosila 61,20% pri 10 mg/L nitrata, a pri najvišoj početnoj koncentraciji od 300 mg/L nitrata učinkovitost uklanjanja nitrata iznosila je 19,79%.

Najveći učinak uklanjanja nitrata ostvaren s modificiranim pivskim tropom pri 45 °C i 300 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L iznosila je 37,74 pri čemu je adsorpcijski kapacitet iznosio 25,87 mg/g. Adsorpcija nitrata na modificirane sjemenke grožđa pokazala se najučinkovitijom pri 25 °C i iznosila je 21,27% pri čemu je zabilježen adsorpcijski kapacitet 14,58 mg/g.

Općenito, učinkovitost uklanjanja nitrata iz vode kod svih ispitanih adsorbenasa opada s porastom početne koncentracije nitrata što je u skladu s rezultatima brojnih studija. Bhatnagar i sur. (2008.) priredili su aktivni ugljen iz kokosa obrađenim s cinkovim kloridom za uklanjanje nitrata. Ispitivanja su proveli s dvije početne koncentracije nitrata (25 i 50 mg/L), a rezultati su pokazali da učinkovitost uklanjanja nitrata opada s povećanjem koncentracije nitrata, dok

adsorpcijski kapaciteti rastu. Alikhani i Moghbeli (2014.) priredili su poroznu membranu od vinilbenzil klorid/divinilbenzen (VBC/DVB) polyHIPE (polimeriziranu) emulziju s ciljem uklanjanja nitrata. Povećanjem početne koncentracije nitrata s 25 na 100 mg/L, učinkovitost se smanjila sa 100 na 62,9%, a  $q_e$  vrijednost se kretala od 26,2 do 10,1 mg/g. Drugim riječima, nije bilo više aktivnih mjesta za izmjenu iona u otopinama s većim početnim koncentracijama nitrata.

Hafshejani i sur. (2016.) ispitali su utjecaj uklanjanja nitrata iz vode na aktivni ugljen proizvedenim iz šećerne trske. Početna koncentracija nitrata bila je u rasponu od 1 do 100 mg/L, doza adsorbensa 2 g/L, a vrijeme kontakta 60 min. Iz rezultat je vidljivo da se povećanjem početne masene koncentracije nitrata s 1 na 80 mg/L, povećao i adsorpcijski kapacitet s 0,5 na 23,7 mg/g, a daljnje povećanje početne koncentracije nitrata iznad 80 mg/L nije dalje utjecalo na kapacitet adsorpcije. Ovaj fenomen, kao i prethodno navedeno, pripisuje se brojem dostupnih aktivnih mjesta na modificiranom aktivnom ugljenu za uklanjanje nitrata. Slične rezultate dobili su i Milmile i sur. (2011.) ispitivanjem adsorpcijskog kapaciteta komercijalnog ionskog izmjenjivača Indion NSSR, a Olgun i sur. (2013.) ispitivanjem učinkovitosti uklanjanja nitrata iz vode na otpadni materijal bogat borom.

Kada se upoređuju rezultati učinkovitosti uklanjanja nitrata iz svih uzoraka vode, može se zaključiti da je komercijalni ionski izmjenjivač Relite A490 pokazao najvišu učinkovitost, dok su modificirani materijali pokazali nešto niži stupanj uklanjanja nitrata. Osim toga, kako se i očekivalo, u prosjeku je najveća učinkovitost uklanjanja nitrata pomoću svih ispitanih materijala postignuta u modelnim otopinama nitrata, dok je učinak uklanjanja nitrata iz otpadnih voda bio uglavnom niži što se može objasniti kompleksnim sastavom tih voda i kompeticijom drugih iona koji se nalaze u otpadnim vodama.

## 5.2. UTJECAJ VREMENA NA ADSORPCIJU NITRATA

Utjecaj vremena na učinak adsorpcije nitrata ispitan je s modificiranim ljuskama lješnjaka, modificiranim pivskim tropom, modificiranim sjemenkama grožđa i ionskim izmjenjivačem Relite A490 pomoću modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mliječne industrije. U **Tablicama 9-12** (poglavlje 4.1.2.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na modificirane ljuske lješnjaka, u **Tablicama 34-37** (poglavlje

4.2.2.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na modificirani pivski trop, u **Tablicama 59-62** (poglavlje 4.3.2.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na modificirane sjemenke grožđa, a u **Tablicama 84-87** (poglavlje 4.4.2.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490. Eksperimenti su provedeni na temperaturama 25, 35 i 45 °C pri konstantnim ostalim uvjetima ( $\gamma_0 = 30 \text{ mg/L}$ ,  $m_{ad} = 0,2 \text{ g}$ ,  $V_{uz} = 50 \text{ mL}$ ,  $t = 120\text{min}$ ,  $\text{rpm} = 130/\text{min}$ ) tijekom 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 240, 360 i 1440 minuta.

### ***Modelna otopina nitrata***

U **Tablicama 9, 34, 59 i 84** prikazani su rezultati ispitivanja adsorpcijskih svojstava modificirane ljuske lješnjaka, modificiranog pivskog tropa, modificiranih sjemenki grožđa i ionskog izmjenjivača Relite A490 u modelnim otopinama nitrata. Promatrajući dobivene vrijednosti učinkovitosti uklanjanja nitrata na 25 °C (**Tablica 9**) može se zaključiti kako učinkovitost uklanjanja nitrata postupno raste tijekom vremena pri čemu je brzina adsorpcije u prvih 30 minuta brža u odnosu na cjelokupno vrijeme adsorpcije od 1440 minuta. Već nakon dvije minute adsorbirano je 28,35%, dok je najviše uklonjeno 90,17% nakon 1440 minuta. Povećanjem temperature, učinak adsorpcije nitrata se neznatno smanjuje, pa je nakon dvije minute učinkovitost iznosila 27,49%. Zanimljivo je uočiti da je na temperaturi od 35 °C brzina adsorpcije znatno veća, tj. nakon dvije minute, uklonjeno je 27,49% nitrata. Uočljivo je kako je na ovoj temperaturi već nakon pet minuta, učinkovitost uklanjanja nitrata iznosila 51,17%, a najveća učinkovitost uklanjanja nitrata (90,06%) postignuta je nakon 1440 minuta. Slična situacija se događa i na 45 °C s tim da je najviše uklonjeno 88,97%. S vremenom adsorpcije se povećava i adsorpcijski kapacitet, a najviši je 6,75 mg/g na 25 °C nakon 1440 minuta.

Modificirani pivski trop također na sve tri ispitane temperature pokazuje povećanje učinkovitosti s vremenom, a samim time i povećanje adsorpcijskog kapaciteta. Tako je na 25 °C nakon 1440 minuta uklonjeno 84,33% nitrata pri čemu je adsorpcijski kapacitet iznosio 6,31 mg/g što je nešto manje u odnosu na učinkovitost uklanjanja nitrata dobivene s modificiranim ljuskama lješnjaka. Na 35 °C može se uočiti kako intenzivni porast udjela uklonjenih nitrata tijekom vremena smanjuje nakon 120 minuta što bi moglo biti vrijeme potrebno za približavanje ravnotežnom stanju. Tijekom najviše provedenog vremena adsorpcije od 1440 minuta pri temperaturi 45 °C uklonjeno je najviše 82,88% nitrata pri čemu je vezano 6,34 mg/g vezanih iona.

**Tablica 59** prikazuje podatke dobivene adsorpcijom nitrata pomoću modificiranih sjemenki grožđa. Ovdje faza intenzivne adsorpcije nitrata traje prvih 30 minuta, nakon čega se uočava usporenija adsorpcija nitrata te se postiže ravnotežno stanje. Sukladno navedenom, na 25 °C, nakon dvije minute uklonjeno je 4,67%, na 35 °C 21,62%, a na 45 °C 17,80%. Uočen je o pozitivan trend povećanja količine adsorbiranih nitratnih iona po jedinici mase adsorbensa. Nakon 1440 minuta i temperaturi 25 °C uklonjeno je 86,69% nitrata pri čemu je adsorpcijski kapacitet iznosio 6,49 mg/g, na 35 °C uklonjeno je 84,85%, a adsorpcijski kapacitet iznosio je 6,35 mg/g, dok je na 45 °C udio uklonjenih nitrata dosegno je 81,14% pri čemu je adsorpcijski kapacitet iznosio 6,09 mg/g. Povećanje temperature, dovelo je do blagog smanjenja učinkovitosti uklanjanja nitrata što su Chatterjee i Woo (2009.b) objasnili povećanjem mobilnosti nitratnih iona i učinkom bubrenja unutar strukture kuglica kitozana.

Kada se promatraju rezultati uklanjanja nitrata primjenom ionskog izmjenjivača Relite A490 (**Tablica 84**), može se zaključiti da je faza intenzivne adsorpcije kod sve tri temperature do 20. minute, nakon čega se vezanje odvija znatno sporije, te je izraženo ravnotežno stanje. Na 25 °C najviše je uklonjeno 93,36% pri čemu je adsorpcijski kapacitet 6,80 mg/g što je neznatno više u odnosu na rezultate dobivene s modificiranim ljuskama lješnjaka. Učinkovitost uklanjanja nitrata na 35 °C raste s 5,80 na 91,65% i sukladno tome raste u adsorpcijski kapacitet s 0,42 na 6,68 mg/g. Najveći učinak na 45 °C postignut je nakon 1440 minuta i iznosio je 93,30%.

Adsorpcija nitrata bila je brza već u prvom koraku, odnosno već nakon prvih nekoliko minuta, nakon čega se postiže ravnotežno stanje, a samim time i usporava adsorpcija. Povećanje temperature na učinak uklanjanja nitrata nije znatno utjecao na učinkovitost uklanjanja nitrata, osim kod modificiranih sjemenki grožđa gdje je uočen blagi pad učinkovitosti s prastom temperature. Slične rezultate potvrdili su i Mise i Bashetty (2013.) prilikom adsorpcije nitrata na crvenu zemlju.

### ***Modelna otpadna voda***

Rezultati ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane ljuske lješnjaka iz modelnih otpadnih voda pri različitim temperaturama tijekom vremena od 2 do 1440 minuta prikazani su **Tablicom 10**. Pri 25 °C uočava se najveća razlika u udjelima uklonjenih nitrata pa je tako

najmanje uklonjeno nakon dvije minute (11,15%), a najviše nakon najduže ispitanog vremena adsorpcije od 1440 minuta (60,30%) što je manje u odnosu na modelnu otopinu nitrata. Pri istim eksperimentalnim uvjetima, adsorpcijski kapaciteti su bili u rasponu od 0,82 do 4,44 mg/g. Također, ovdje je uočena najveća razlika između omjera ravnotežne i početne koncentracije koja je u rasponu od 0,40 do 0,89. pH vrijednost s vremenom opada sa 7,06 na 6,70.

Na 35 °C uočen je najbolji učinak uklanjanja od 62,57% nakon 1440 minuta. Također, u istom slučaju, postignut je i najveći kapacitet adsorpcije i iznosio je 4,68 mg/g. Usporedbom ove dvije temperature s najvišom ispitanom temperaturom od 45 °C, može se uočiti kako je najveći učinak nakon 1440 minuta nešto niži i iznosio je 56,70%, a adsorpcijski kapacitet je 4,15 mg/g.

Iz **Tablice 35** vidljivo je da se i modificiranom pivskom tropu povećava adsorpcijski kapacitet i učinak uklanjanja nitrata porastom temperature. Pri 25 °C postiže se najveći učinak od 60,30% kada se veže 4,44 mg nitrata po jedinici mase adsorbensa. Povećanjem temperature za 10 °C, povećava se udio uklonjenih nitrata nakon dvije minute, odnosno, na 35 °C učinak uklanjanja nitrata iznosio je 30,67%, dok je kapacitet adsorpcije iznosio 2,24 mg/g. Najveći učinak uklanjanja postignut je nakon 1440 minuta i iznosio je 59,90% pri čemu je vezano 4,37 mg nitrata po jedinici mase adsorbensa. Na 45 °C postignut je gotovo isti učinak uklanjanja nakon 1440 minuta (60,03%) i zabilježen je adsorpcijski kapacitet od 4,39 mg/g.

Modificirane sjemenke grožđa pokazale su još bolji učinak uklanjanja nitrata nakon najduljeg vremena adsorpcije na 25 °C (68,03%) pri čemu je adsorpcijski kapacitet iznosio 5,03 mg/g. Povećanjem temperature, učinak se neznatno smanjio pri istim eksperimentalnim uvjetima. Na 35 °C uklonjeno je 59,90%, a na 45 °C 56,70% nitrata. Na 35 °C i 45 °C, uočljivo je da je već nakon dvije minute adsorpcije postignuta najveća učinkovitost uklanjanja nitrata.

Brzina adsorpcije nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490 na 25 °C u prvih 30 minuta znatno je brža u odnosu na brzinu adsorpcije nitrata na gore navedene modificirane nusproizvode, a nakon toga brzina adsorpcije se usporava. Nakon 30 minuta, učinkovitost uklanjanja nitrata je gotovo ista do uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže. Adsorpcijski kapaciteti se također neznatno povećavaju s povećanjem vremena. Najviše je uklonjeno 80,43% nitrata nakon 1440 minuta adsorpcije. Na 35 °C najviše je uklonjeno 81,09% nitrata pri čemu je vezano 5,91 mg/g nitrata, dok je na 45 °C uklonjeno 80,04% nitrata pri čemu je adsorpcijski kapacitet iznosio 5,85 mg/g.

### ***Otpadna voda konditorske industrije***

Rezultati uklanjanja nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuške lješnjaka, modificirani pivski trop, modificirane sjemenke grožđa i ionski izmjenjivač Relite A490, ovisno o vremenu i temperaturi, prikazani su u **Tablicama 11, 36, 61 i 86**. Iz navedenih rezultata vidljivo je kako modificirani lignocelulozni materijali pokazuju veći učinak uklanjanja nitrata od komercijalnog ionskog izmjenjivača Relite A90, osobito na 25 °C. Izuzetak predstavlja modificirani pivski trop kod kojeg je najveći učinak postignut na 45 °C i iznosio je 62,02%. Iz Tablice 10 uočljivo je da je na 25 °C najviše uklonjeno 52,11% nitrata, na 35 °C 50,33%, a na 45 °C 33,17%, a najveći kapacitet adsorpcije postignut je na 35 °C i najduljem vremenu adsorpcije i iznosio je 3,86 mg/g. pH vrijednosti se na sve tri temperature mijenjaju i uglavnom su u rasponu od 5,5 do 6.

Na 25 °C učinkovitost uklanjanja nitrata pomoću modificiranog pivskog tropa nakon dvije minute iznosila je svega 3,62%, a najveća učinkovitost je postignuta nakon 1440 minuta i iznosila je 54,68% pri čemu je kapacitet vezanja iznosio 3,99 mg nitrata po jedinici mase adsorbensa. Modificirane sjemenke grožđa pokazale su nešto manju učinkovitost u odnosu na modificirane ljuške lješnjaka i modificirani pivski trop, a najveći učinak uklanjanja postignut je na 25 °C i iznosio je 47,91% pri čemu je kapacitet adsorpcije iznosio 3,5 mg/g. Ionski izmjenjivač Relite A490 pokazao je manju učinkovitost uklanjanja nitrata od modificirane ljuške lješnjaka, modificiranog pivskog tropa i modificiranih sjemenki grožđa, pri čemu je učinak uklanjanja nitrata najbliži onom ostvarenim s modificiranim sjemenkama grožđa. Tako je na 25 °C učinkovitost uklanjanja nitrata bila u rasponu od 13,19 do 42,22%, a adsorpcijski kapacitet od 1,02 do 3,25 mg/g. Porastom temperature, učinkovitost uklanjanja nitrata opada i najniža je kod 45 °C (29,19%).

### ***Otpadna voda mliječne industrije***

Usporedbom rezultata uklanjanja nitrata dobivenih primjenom modificirane ljuške lješnjaka, modificiranog pivskog tropa, modificiranih sjemenki grožđa i ionskim izmjenjivačem Relite A490, prikazanih u **Tablicama 12, 37, 62 i 87**, vidljivo je da je učinak uklanjanja nitrata primjenom modificiranih adsorbensa vrlo sličan onima dobivenih ispitivanjem s uzorkom vode iz konditorske industrije. Ionski izmjenjivač Relite A490, međutim, pokazuje vrlo visok stupanj uklanjanja nitrata što se može objasniti činjenicom da je bilo manje kompeticijskih

iona za aktivna mjesta. Također, uočljivo je da je za sva četiri adsorbensa, najbolja učinkovitost uklanjanja nitrata postignuta na 35 °C, no vrlo su slični rezultati postignuti i na 25 i na 45 °C.

Najmanja učinkovitost uklanjanja nitrata na 25 °C postignuta primjenom modificirane ljuske lješnjaka iznosila je 20,28%, dok je najveća učinkovitost uklanjanja nitrata iznosila 48,45%. Adsorpcija nitrata je bila brza prvih 60 minuta, nakon čega se brzina adsorpcije smanjuje. Isto se može zaključiti i s podacima za adsorpcijski kapacitet. Kod 35 °C, faza intenzivne adsorpcije trajala je nešto kraće (30 minuta) nakon čega je uslijedila sporija faza adsorpcije s najvećim učinkom uklanjanja nitrata nakon 1440 minuta od 56,06%. Na 45 °C faza brze adsorpcije nitrata je kraća i traje prvih 10 minuta, nakon čega je već uspostavljena ravnotežna faza.

Modificirane sjemenke grožđa prate sličan trend, odnosno povećanjem temperature, ubrzava se i ujedno skraćuje faza adsorpcije. Najveća postignuta učinkovitost uklanjanja nitrata na 25 °C iznosila je 51,55% pri čemu se vezalo 3,72 mg nitrata po jedinci mase adsorbensa. Povećanjem temperature, učinkovitost uklanjanja nitrata iznosila je 52,39%, dok je na 45 °C uklonjeno je svega 34,83% nitrata. Primjenom modificiranih sjemenki grožđa postignut je niži učinak uklanjanja nitrata. Na 25 °C nakon dvije minute, uklonjeno je 19,72%, a nakon 1440 minuta 46,76% što je manje u odnosu na rezultate dobivene s modificiranim ljuskama lješnjaka i modificiranim pivskim tropom. Na 35 °C i najduljeg vremena adsorpcije uklonjeno je 49,58% nitrata pri čemu je adsorpcijski kapacitet iznosio 3,58 mg/g. Učinak uklanjanja nitrata na 45 °C kretao se u rasponu od 20,28% tijekom dvije minute do 49,58% nakon najvišeg ispitivanog vremena (1440 minuta). Pri tome je adsorbirano 1,46 mg/g nitrata, odnosno 3,58 mg/g. Primjenom ionskog izmjenjivača Relite A490 učinkovitost uklanjanja je gotovo jednaka na sve tri temperature. Pozitivan utjecaj temperature na učinak uklanjanja nitrata primjenom ionskog izmjenjivača Relite A490 uočava se najviše nakon prve dvije minute kada je uklonjeno 10,14% nitrata pri 25 °C, 8,36% pri 35 °C te 6,69% pri 45 °C, a tendencija uspostavljanja ravnotežnog stanja započinje nakon 30 minuta adsorpcije. Najveći učinak uklanjanja nitrata postignut je nakon 1440 minuta adsorpcije i na 25 °C iznosio je 85,18%, te 85,32% na 35 °C i 45 °C.

Dobiveni rezultati u skladu su s brojnim istraživanjima koja su također pokazala da postoji faza intenzivnog vezanja/adsorpcije/izmjene iona sve do trenutka zasićenja, kada je vezanje sporije i teži k ravnotežnom stanju. Namasivayam i Sangeetha (2005.a) uklanjali su nitrata s aktivnim ugljenom aktiviranim s  $ZnCl_2$  i utvrdili da se ravnotežno stanje uspostavlja nakon četiri minute adsorpcije, a količina adsorbiranog nitrata povećala se s 1,94 na 6,24 mg/g. Također navode, da se radi o monomolekularnom sloju nitrata na površini adsorbensa. Slična opažanja opisuju i Hamoudi i Belkacemi (2013.) koji su primjenom organski funkcionaliziranih silika materijala ispitali adsorpciju nitrata i fosfata. Utvrdili su da se vrlo brza faza vezanja iona odvija unutar prvih pet minuta, nakon čega se ta faza znatno usporava i dostiže svoj maksimum s indikacijom da je došlo do ravnotežnog stanja. Do ovakvog vezivanja najvjerojatnije dolazi zbog trodimenzionalne strukture ispitanog materijala koji podržava transport aniona do površine adsorpcijskih strana. Nadalje, kod ravnotežnog stanja, temperatura je negativno utjecala na adsorpciju jer je veća učinkovitost adsorpcije postignuta pri nižim temperaturama. Najveća adsorbirana količina nitrata na 5 °C bila je 32 mg/g, a na 45 °C 26 mg/g. Slične rezultate dobili su Ensie i Samad (2014.) modifikacijom nanočestica s  $SiO_2$ -FeOOH-Fe. Najveći učinak uklanjanja postignut je tijekom prvih 30 minuta, a ravnotežno stanje uspostavljeno je za 150 minuta. Također, Golestanifar i sur. (2015.) ispitali su sorpciju nitrata na nanoaluminij tijekom vremena adsorpcije od 1 do 80 minuta. U prvih nekoliko minuta uočena je brza adsorpcija, nakon čega je od kraja adsorpcije uklanjanje nitrata bilo znatno sporije sve do postizanja ravnotežnog stanja. Sličan trend brze kinetike na nano aluminijski oksid hidroksid tijekom defluoridacije uočili su Kumar i sur. (2011.) i tijekom uklanjanja nitrata Bhatnagar i sur. (2010.).

Uspoređujući učinkovitost uklanjanja nitrata iz svih uzoraka vode pomoću svih ispitanih materijala, može se zaključiti da je Relite A490 pokazao pozitivan trend uklanjanja, pri čemu je najmanja učinkovitost uklanjanja nitrata postignuta iz otpadne vode konditorske industrije. Modificirani pivski trop, međutim, u odnosu na modificirane ljuske lješnjaka i sjemenke grožđa, pokazuje bolji učinak uklanjanja nitrata iz otpadne vode konditorske industrije, dok je učinak uklanjanj nitrata iz ostalih uzoraka vode približno jednak za sve isptane materijale.



### 5.3. UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI NA ADSORPCIJU NITRATA

Utjecaj pH vrijednosti medija na adsorpciju nitrata na četiri ispitana adsorbensa prikazan je u **Tablicama 13 – 16** (poglavlje 4.1.3.) za modificirane ljuske lješnjaka, **Tablicama 38 - 41** (poglavlje 4.2.3.) za modificirani pivski trop, **Tablicama 63 - 66** (poglavlje 4.3.3.) za modificirane sjemenke grožđa, a **Tablicama 88 – 91** (poglavlje 4.4.3.) za ionski izmjenjivač Relite A490. Početna koncentracija nitrata iznosila je 30 mg/L, masa adsorbensa 0,2 g, volumen uzorka 50 mL, vrijeme trajanja adsorpcije bilo je 120 minuta uz 130 protresanja u minuti. Eksperimenti su provedeni na tri temperature (25, 35 i 45 °C). pH vrijednost je podešavana na vrijednosti 2, 4, 6, 7, 8 i 10, a dobiveni rezultati prikazani su kao učinak uklanjanja nitrata ( $R$ ), omjer ravnotežne i početne masene koncentracije nitrata ( $\gamma_e/\gamma_0$ ) te kapacitet adsorpcije ( $q_e$ ).

#### *Modelna otopina nitrata*

Ispitan je utjecaj pH vrijednosti na učinak uklanjanja nitrata iz modelnih otopina nitrata primjenom modificirane ljuske lješnjaka, modificiranog pivskog tropa, modificiranih sjemenki grožđa i ionskog izmjenjivača Relite A490 na tri različite temperature (25, 35 i 45 °C), a rezultati ispitivanja prikazani su u **Tablicama 13, 38, 63 i 88**. Analizirajući utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata, može se zaključiti da je učinkovitost uklanjanja nitrata gotovo jednako izražena kod svih temperatura i kod svih ispitanih materijala, a u svim slučajevima, najniža je pri najmanjoj primijenjenoj pH vrijednosti (pH = 2). Osobito se ističe modificirana ljuska lješnjaka, kod koje se učinkovitost kreće u rasponu od 85,43% (pH = 2) do 91,78% (pH = 6) pri 25 °C, pri čemu je vezano 6,9 mg/g nitrata, odnosno 6,83 mg/g. Na temperaturi od 35 °C najveća učinkovitost uklanjanja postignuta je kod pH = 8 i iznosila je 92,74% pri čemu je kapacitet adsorpcije 6,86 mg/g. Povećanjem temperature dolazi do sve veće razlike između najmanje i najveće količine adsorbiranih nitrata za dani raspon pH vrijednosti. Tako se na temperaturi od 45 °C, najmanje uklonilo 83,49% nitrata (pH = 2), a najviše 92,71% (pH = 7). Međutim, značajnih razlika u učinkovitosti u korelaciji s temperaturom nema.

Promatrajući rezultate u **Tablici 38**, uočljivo je da je najveća učinkovitost uklanjanja nitrata postignuta pri najvišoj pH vrijednosti od 10 kod sve tri temperature. Iako je, kao i u prethodnom slučaju, učinak uklanjanja nitrata približno jednak u rasponu pH od 4 do 10, ipak su nešto veći postotci uklanjanja postignuti kod pH = 10. Kod 25 °C i pH = 2, postignuta je

učinkovitost od 70,06% pri čemu je kapacitet adsorpcije 5,19 mg/g, dok je kod pH = 10 uklonjeno 83,95% nitrata s kapacitetom od 6,61 mg/g. Porastom temperature, učinak uklanjanja nitrata na najniže ispitanoj pH vrijednosti se smanjivao i iznosio je 67,81% na 35 °C i 68,37% na 45 °C. Na 35 °C vezalo se 6,61 mg/g, kao i pri nižoj temperaturi, a na 45 °C 6,53 mg/g.

Rezultati uklanjanja nitrata dobivenih primjenom modificiranih sjemenki grožđa pokazuju da je najveća učinkovitost postignuta kod pH = 4 i iznosila je 83,30% pri 25 °C te 82,47% pri 35 °C. Na 45 °C, najveći učinak uklanjanja (73,38%) postignut je kod pH = 7 pri čemu je adsorpcijski kapacitet iznosio 5,46 mg/g što ukazuje na činjenicu da povećanje temperature negativno utječe na povećanje učinkovitosti jer je najveća učinkovitost postignuta kod najniže temperature, a također i adsorpcijski kapacitet koji je iznosio 6,29 mg/g (pH = 4).

Promatrajući rezultate učinkovitosti uklanjanja nitrata dobivenih pomoću ionskog izmjenjivača Relite A490, može se zaključiti da je najveći učinak uklanjanja nitrata postignut pri višim pH vrijednostima te na 25 °C i pH = 8, iznosila je 90,55% pri čemu je vezano 6,58 mg/g nitrata. Povećanjem temperature za 10 °C, učinkovitost pri istim eksperimentalnim uvjetima je opala za 1,18% i iznosila je 89,37% pri čemu je vezano 6,49 mg/g nitrata. Daljnjim povećanjem temperature na 45 °C, učinkovitost opada pri čemu je adsorpcijski kapacitet iznosio 6,43 mg/g. Uspoređujući učinkovitost navedenih adsorbentasa, može se zaključiti da su modificirane ljuske lješnjaka pokazale veća adsorptivna svojstva od ostalih ispitanih materijala.

### ***Modelna otpadna voda***

Eksperimentalni podaci učinkovitosti uklanjanja nitrata na modificirane ljuske lješnjaka, modificirani pivski trop, modificirane sjemenke grožđa i ionski izmjenjivač Relite A490 iz modelne otpadne vode prikazani su u **Tablicama 14, 39, 64 i 89**. Promatrajući rezultate uklanjanja nitrata postignute primjenom modificiranih ljuski lješnjaka, uočava se kako uklanjanju najvećeg udjela nitrata pogoduje niža pH vrijednost (pH = 4). U ovom slučaju, povećanje pH vrijednosti ima negativan utjecaj na učinak adsorpcije koji je približno jednak na svim temperaturama. Najveća količina nitrata vezana na adsorbens postignuta je pri 35 °C i iznosila je 72,12%. Na najnižoj ispitanoj temperaturi adsorpcije (25 °C) uklonjeno je najviše 6,06 mg/g nitrata pri pH = 4, dok se povećanje pH vrijednosti na 10 negativno odrazilo na

količinu uklonjenih nitrata te se ona gotovo dvostruko smanjila. Na temperaturi 35 °C najviše je uklonjeno 6,28 mg/g nitrata, a na 45 °C najviše 6,19 mg/g.

Najveća učinkovitost uklanjanja nitrata primjenom modificiranog pivskog tropa također je postignuta pri pH vrijednosti 4 (**Tablica 39**), iako u odnosu na ostale ispitane pH vrijednosti pri svim primijenjenim temperaturama nema velike razlike gledano na učinak adsorpcije. Tako je kod pH = 4 adsorbirano 4,31 mg/g nitrata pri 25 °C, 4,20 mg/g pri 35 °C i 3,99 mg/g pri 45 °C. Udio uklonjenih nitrata ovisno o pH vrijednosti također je u korelaciji s prethodno navedenim adsorbiranim količinama i temperaturama i iznosio je 59,12%, 57,53% i 54,62%.

Najveći ostvareni udjeli uklonjenih nitrata primjenom modificiranih sjemenki grožđa ostvareni su na pH = 2 pri 25 °C (48,31%) te na pH = 4 pri 35 °C (48,61) i pri 45 °C (54,62%). Najniži učinak uklanjanja ostvaren kod pH = 10 na sve tri temperature i iznosio je 23,76% (25 °C), 24,73% (35 °C) te 19,86% (45 °C). Najveći adsorpcijski kapaciteti ostvareni su pri nižim pH vrijednostima i iznose 4,52, 4,39 i 4,34 mg/g za temperature 25, 35 i 45 °C.

Promatrajući rezultate iz **Tablice 89**, vidljivo je da je najveća količina nitrata vezana na ionski izmjenjivač Relite A490 ostvarena pri pH = 7 na 25 i 35 °C, odnosno pri pH = 4 na 45 °C. Također, vidljivo je da se učinak uklanjanja smanjuje porastom temperature i pri svim pH vrijednostima. Tako je najveći učinak od 78,89% ostvaren na 25 °C pri čemu je vezano 5,97 mg/g nitrata. Povećanjem temperature, učinak uklanjanja nitrata pri 35 °C se smanjuje na 65,05% i 4,93 mg/g vezanih nitrata, a na temperaturi 45 °C učinak uklanjanja nitrata smanjuje se na 64,05% i 4,83 mg/g vezanih nitrata. Također, može se zaključiti da su veći kapaciteti adsorpcije postignuti pri nižim pH vrijednostima jer tada površina adsorbensa ima više pozitivnih naboja te se tako privlači više nitratnih iona elektrostatskim silama, dok je pri višim pH vrijednostima više negativnih naboja čime se odbijaju nitratni ioni.

### ***Otpadna voda konditorske industrije***

Utjecaj pH vrijednosti na proces uklanjanja nitrata iz otpadne vode konditorske industrije prikazani su u **Tablicama 15, 40, 65 i 90**. I u otpadnoj vodi konditorske industrije dolazi do promjene količine adsorbiranih nitrata ovisno o pH vrijednosti i temperaturi. Primjenom modificiranih ljuski lješnjaka za adsorpciju nitrata iz otpadne vode konditorske industrije (**Tablica 15**), postignut je najveći učinak uklanjanja nitrata pri pH = 2 na svim temperaturama

pri čemu se efikasnost uklanjanja smanjuje povećanjem temperature. Pri 25 °C učinak uklanjanja u rasponu je od 21,21% (pH = 10) do 35,73% (pH = 2) i izražena je tendencija opadanja učinkovitosti povećanjem pH vrijednosti, međutim, taj pad nije linearan. Pri 35 °C učinak uklanjanja kreće su u rasponu od 23,59% do 34,43% pri čemu je vezano najmanje 1,81, a najviše 2,71 mg/g nitrata. Na 45 °C najveći učinak uklanjanja iznosio je 31,85% s 2,51 mg/g vezanih nitrata.

Iz **Tablice 40**, uočljivo je da pH vrijednost ne utječe značajno na povećanje učinkovitosti, dok povećanjem temperature učinkovitost opada. Pri 25 °C najveća učinkovitost postignuta je pri pH = 2 i pH = 10 (35,58 i 35,07%), dok je kod ostalih pH vrijednosti učinkovitost u rasponu od 28,48 do 33,88%. Međutim, pri 35 °C učinkovitost na pH = 10 je najmanja i iznosila je 24,00%, a najveća učinkovitost postignuta je pri pH = 2 i iznosila 34,09%. Povećanjem temperature za 10 °C, najveća učinkovitost postignuta je kod pH = 6 i iznosila je 20,28% pri čemu je vezano 1,92 mg/g nitrata.

Pri 25 °C i primjenom modificiranih sjemenki grožđa, najveći udio uklonjenih nitrata postignut je pri pH 2 i iznosio je 12,48%, a najmanji pri pH = 8 i iznosio je 1,52%. Povećanje temperature pozitivno utječe na povećanje učinkovitosti za sve pH vrijednosti, osim za pH = 2 gdje nije uočljiva promjena. Tako je kod pH = 4 uklonjeno najviše 24,97% pri čemu je vezano 2,11 mg/g nitrata. Pri 45 °C najveća učinkovitost je postignuta pri pH = 10 (34,52%), a također je vidljivo povećanje učinkovitosti u odnosu na nižu temperaturu za pH vrijednost 2, 6 i 7.

Ionski izmjenjivač Relite A490, za razliku od prethodna tri modificirana materijala, pokazuje relativno nisku učinkovitost uklanjanja nitrata. Pri 25 °C i pH = 10 uklonjeno je 13,96% nitrata, a adsorpcijski kapacitet bio je 1,04 mg/g. Na 35 °C najveći učinak uklanjanja postignut je pri najmanjoj pH vrijednosti i iznosio je 15,10%. Na temperaturi od 45 °C i pH = 10 učinak uklanjanja nitrata iz otpadne vode konditorske industrije iznosio je 35,24% pri čemu je na ionski izmjenjivač Relite A490 vezano 2,79 mg/g nitrata.

### ***Otpadna voda mliječne industrije***

Prikaz utjecaja pH vrijednosti na učinak uklanjanja nitrata iz otpadne vode mliječne industrije prikazan je u **Tablicama 16, 41, 66 i 91**. U odnosu na otpadnu vodu konditorske industrije, vidljivo je da su svi ispitani materijali postigli bolju učinkovitost uklanjanja nitrata. Najveća

učinkovitost adsorpcijskog procesa postignuta je pri pH = 8 za modificirane ljuske lješnjaka, modificirani pivski trop, modificirane sjemenke grožđa i ionski izmjenjivač Relite A490 na 25 °C. Tako je, primjerice, uklonjeno 60,14% nitrata s modificiranim ljuskama lješnjaka, odnosno vezano je 5,01 mg/g nitrata, 59,89% s modificiranim pivskim tropom s 4,99 mg/g vezanih nitrata, 53,76% s modificiranim sjemenkama grožđa i 4,48 mg/g vezanih nitrata i 59,81% s ionskim izmjenjivačem Relite A490 s 4,88 mg/g vezanih nitrata. Povećanjem temperature na 35 °C pri pH = 6 najviše je uklonjeno 58,46% nitrata s modificiranom ljuskom lješnjaka te 62,41% s modificiranim pivskim troppm, odnosno, adsorpcijski kapacitet iznosio je 4,85 i 5,18 mg/g nitrata. Primjenom modificiranih sjemenki grožđa, najveći učinak uklanjanja postignut je pri pH = 4 (56,46%), a primjenom ionskog izmjenjivača Relite A490 pri pH = 8 (58,37%) na temperaturi od 35 °C. Povećanjem temperature za 10 °C, primjenom modificirane ljuske lješnjaka postignuta je najveća učinkovitost pri pH = 8 (27,58%, 2,33 mg/g), a primjenom modificiranog pivskog tropa pri pH = 2 (28,23%, 2,35 mg/g), dok je primjenom modificiranih sjemenki grožđa najveća učinkovitost uklanjanja nitrata postignuta pri pH = 10 (28,79%, 2,35 mg/g). Ionski izmjenjivač Relite A490 najveću učinkovitost uklanjanja nitrata postiže pri pH = 7 (58,37%, 4,76 mg/g). Iz svega navedenoga, može se zaključiti da jedino ionski izmjenjivač Relite A490 na sve tri temperature pokazuje vrlo male promjene u učinkovitosti, dok se kod modificiranih materijala, učinkovitost na 45 °C dvostruko smanjila.

Utjecaj pH vrijednosti na uklanjanje nitrata iz vode, predmet je istraživanja brojnih autora i smatra se jednim od najvažnijih varijabli u šaržnim adsorpcijskim istraživanjima. Chatterjee i Woo (2009.) ispitali su utjecaj pH otopine na uklanjanje nitrata na kuglice kitozana. Navode da se učinak uklanjanja nitrata povećava sa smanjenjem pH vrijednost jer je smanjenje pH vrijednosti rezultiralo većim brojem protona dostupnih za protonaciju amino grupe kitozana. To je rezultiralo većim postotkom adsorpcije nitrata jer su se povećale elektrostatske sile između negativno nabijenih nitratnih grupa na kitozanu i pozitivno nabijenih amino grupa. Song i sur. (2012.) mijenjali su pH od 5 do 10 tijekom adsorpcije nitrata na jako bazni anionski izmjenjivač na bazi polimera. Zaključili su da adsorpcija nitrata značajno ne ovisi o pH vrijednosti te da je njihov izmjenjivač primjenjiv u širem rasponu pH. Nadalje, Keränen i sur. (2013.) proveli su studiju o utjecaju pH vrijednosti (2 – 10) na uklanjanje nitrata primjenom modificirane kore drveta bora, smreke i breze s područja Finske. Postignuta je učinkovitost od 70 do 86% pri pH 3 – 10, a na pH 2 učinak uklanjanja je bio najniži što je u skladu s rezultatima

ovoga rada (modelna otopina nitrata). Naushad i sur. (2014.) također ističu važnost ispitivanja utjecaja pH vrijednosti tijekom studija adsorpcije. Ispitali su adsorpciju nitrata na komercijalni jako bazni anionski izmjenjivač De-Acidite FF-IP (Permutit Company, Engleska) pri čemu su mijenjali pH otopine od 2 do 10. Utvrdili su da je za uklanjanje nitrata optimalan pH bio 2 kod kojeg je uklonjeno 93% nitrata. Učinak uklanjanja se smanjivao do pH = 6, a značajan pad učinkovitosti uočen je pri višim pH vrijednostima (između 6 i 8). Pri višim pH vrijednostima, koncentracija negativno nabijenih hidroksilnih iona se povećala što je u konačnici dovelo do smanjenja adsorpcije nitratnih iona. Povećanje pH vrijednosti na 8 i 10 nije pokazalo promjene u adsorpciji. Kalaruban i sur. (2016.a) također navode da nisu utvrdili veliku razliku u učinkovitosti uklanjanja nitrata promjenom pH vrijednosti od 3 do 9 primjenom modificiranih i nemodificiranih oklasaka kukuruza. Veća učinkovitost postignuta je s modificiranim materijalom zbog pozitivnog površinskog naboja amino grupe. Nemodificirani materijali pokazali su nizak postotak adsorpcije zbog negativno nabijene površine adsorbensa.

Najveći adsorpcijski kapaciteti postignuti su s modificiranim ljuskama lješnjaka i Relite A490 u modelnoj otopini nitrata. U modelnoj otpadnoj vodi postignuti su nešto niži adsorpcijski kapaciteti. Modificirane ljuske lješnjaka pri svim pH vrijednostima i svim temperaturama pokazale su vrlo sličan adsorpcijski kapacitet, dok je s Relite A490 adsorpcijski kapacitet s porastom temperature opadao. U otpadnim vodama konditorske industrije, adsorpcijski kapaciteti približno su jednaki pri svim ispitanim temperaturama i s modificiranim ljuskama lješnjaka, dok je primjenom Relite A490 uočen veći adsorpcijski kapacitet na 45 °C i pri pH 7 i 10, a slične adsorpcijske kapacitete pri tim pH vrijednostima postignuti su i s modificiranim sjemenkama grožđa. Primjenom Relite A490 za uklanjanje nitrata iz otpadne vode mliječne industrije postignuti su najveći adsorpcijski kapaciteti koji su slični na svim ispitanim temperaturama i pri svim pH vrijednostima, dok se primjenom modificiranih materijala uočavaju najveći adsorpcijski kapaciteti pri temperaturi 35 °C i pri svim ispitanim pH vrijednostima.

#### **5.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE ADSORBENSA NA ADSORPCIJU NITRATA**

Utjecaj masene koncentracije adsorbensa ispitan je na svim odabranim materijalima, a proces adsorpcije proveden je na tri različite temperature i to na 25, 35 i 45 °C, pri masenim koncentracijama adsorbensa od 1, 2, 4, 6, 8 i 10 g/L, dok su ostali eksperimentalni uvjeti bili:

$\gamma_0 = 30$  mg/L,  $t = 120$  min, rpm = 130/min. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 17 – 20** (poglavlje 4.1.4) za modificiranu ljusku lješnjaka, u **Tablicama 42 – 45** (poglavlje 4.2.4.) za modificirani pivski trop, u **Tablicama 67 – 70** (poglavlje 4.3.4.) za modificirane sjemenke grožđa te u **Tablicama 92 – 95** (poglavlje 4.4.4.) za ionski izmjenjivač Relite A490, kao učinak uklanjanja ( $R$ ), omjer ravnotežne i početne masene koncentracije nitrata ( $\gamma_e/\gamma_0$ ) te kapacitet adsorpcije ( $q_e$ ) i završne pH vrijednosti uzoraka.

### ***Modelna otopina nitrata***

U **Tablici 17** prikazan je utjecaj masene koncentracije adsorbensa na uklanjanje nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljuske lješnjaka pri tri različite temperature. Povećanjem masene koncentracije adsorbensa od 1 g/L do 10 g/L, iz modelne otopine početne koncentracije 30 mg/L uklonjeno je 58,98% do 93,56% nitrata pri 25 °C. Daljnjim povećanjem temperature na 35 °C učinak adsorpcije nitrata iznosio od 58,83% do 92,67%, a na 45°C od 60,35% do 94,81%. Količina uklonjenih nitrata proporcionalna je povećanju koncentracije adsorbensa. Isti trend uočava se i primjenom modificiranog pivskog tropa (**Tablica 42**), a sam učinak uklanjanja nitrata najveći je pri 25 °C. Pri najnižoj masenoj koncentraciji adsorbensa (1 g/L) moguće je na 25 °C ostvariti učinak od 55,26% do 89,98% pri najvišoj masenoj koncentraciji (10 g/L), na 35 °C od 53,92% do 89,03% i na 45 °C od 55,10% do 89,58%, pri čemu se kapacitet adsorpcije kreće u rasponu od 4,11 do 6,68 mg/g pri 25 °C, od 4,01 do 6,61 mg/g pri 35 °C i od 4,41 do 6,16 mg/g pri 45 °C. Razlike između najmanjeg i najvećeg postignutog učinka uklanjanja za ispitani raspon koncentracija adsorbensa modificiranih sjemenki grožđa gotovo se ne uočavaju povećanjem temperature. Najveći postignut učinak uklanjanja iznosio je 90,92% pri 25 °C, 90,24% pri 35 °C te 91,54% pri 45 °C (**Tablica 92**). Kod komercijalnog ionskog izmjenjivača Relite A490 najmanji učinak uklanjanja iznosio je 68,68% (25 °C), 66,30% (35 °C) i 64,11% (45 °C), a najveći redom od najmanje do najveće temperature, 94,31%, 93,38% i 93,98%. Usporedbom svih ispitanih materijala, vidljivo je da je najveći adsorpcijski kapacitet postignut s modificiranim ljuskama lješnjaka na 25 °C i 10 g/L adsorbensa i iznosio je 7,26 mg/g.

### ***Modelna otpadna voda***

U odnosu na modelnu otopinu nitrata, ispitani materijali u modelnoj otpadnoj vodi općenito imaju manji adsorpcijski afinitet prema nitratnim ionima (**Tablice 18, 43, 68 i 93**). Količina uklonjenih nitrata kod svih materijala i na svim ispitanim temperaturama, povećava se povećanjem masene koncentracije adsorbensa. Povećanjem masene koncentracije adsorbensa od 1 g/L do 10 g/L na temperaturi adsorpcije 25 °C, primjenom modificirane ljuske lješnjaka može adsorbirati od 0,46 mg/g do 3,88 mg/g nitrata, primjenom modificiranog pivskog tropa od 1,69 mg/g do 5,54 mg/g, primjenom modificiranih sjemenki grožđa od 1,12 mg/g do 4,76 mg/g, a primjenom ionskog izmjenjivača Relite A490 od 3,19 mg/g do 6,66 mg/g. Pri temperaturi od 35 °C, pri jednakim eksperimentalnim uvjetima i za isti raspon početnih koncentracija nitrata (1, 2, 4, 6, 8 i 10 mg/L) količina adsorbiranih nitrata primjenom modificirane ljuske lješnjaka iznosila je od 0,41 do 3,58 mg/g, primjenom modificiranog pivskog tropa od 1,01 do 5,10 mg/g, primjenom modificiranih sjemenki grožđa od 0,93 do 4,10 mg/g te primjenom ionskog izmjenjivača Relite A490 od 2,37 do 6,18 mg/g. Pri najvećoj ispitanoj temperaturi dobiveni su sljedeći rezultati: za modificirane ljuske lješnjaka 0,25 – 3,88 mg/g, za modificirani pivski trop 0,11 – 4,72 mg/g, za modificirane sjemenke grožđa 0,75 – 4,46 mg/g i za ionski izmjenjivač Relite A490 1,76 – 5,80 mg/g.

### ***Otpadna voda konditorske industrije***

U **Tablicama 19, 44, 69 i 94** prikazani su rezultati učinkovitosti uklanjanja nitrata iz otpadne vode konditorske industrije u ovisnosti o promjeni masene koncentracije adsorbensa na tri različite temperature. Polazeći od najmanje (1 g/L) do najveće (10 g/L) masene koncentracije adsorbensa, pri temperaturi 25 °C, udio nitratnih iona koji se može ukloniti primjenom modificiranih ljuski lješnjaka iznosio je od 13,41% do 24,62% pri čemu je vezano od 1,19 do 2,18 mg/g nitrata. Povećanjem temperature, povećava se i učinak uklanjanja nitrata s 21,66% na 30,19%, a na temperaturi od 45 °C, povećao se učinak samo kod najveće primijenjene masene koncentracije adsorbensa (10 g/L) na 32,32%, dok su ostali učinci niži od onih postignuti pri 35 °C što se može opisati na način da adsorpcije nije samo fizikalna, nego i kemijska (Chen i sur., 2010.). Primjenom modificiranog pivskog tropa na temperaturi 25 °C, učinak uklanjanja se povećava povećanjem masene koncentracije adsorbensa s 16,58% na 39,01% pri čemu se vezalo do 2,05 do 3,34 mg/g nitratnih iona. Pri temperaturi 35 °C uočljive



su promjene u učinkovitosti, odnosno, povećanje mase ne utječe ili negativno utječe na učinak uklanjanja nitrata jer je s 10 g/L adsorbensa postignut najmanji učinak uklanjanja (9,09%), a s 2 g/L najviše 13,90%. Isto vrijedi i za temperaturu 45 °C, pri čemu je primjenom 4 i 10 g/L adsorbensa uklonjeno 10,17% nitrata.

Modificirane sjemenke grožđa također pokazuju trend desorpcije povećanjem masene koncentracije adsorbensa te je tako s 2 g/L modificiranih sjemenki grožđa vezano 1,6 mg/g nitrata, a s 10 g/L adsorbensa svega 0,9 mg/g. Do intenzivnijeg vezanja iona dolazi pri nižim masama adsorbensa sve do neke određene vrijednosti mase kada se intenzitet povećanj učinkovitosti smanjuje. Također je moguće da dolazi do preklapanja aktivnih mjesta čime se smanjuje ukupno raspoloživa površina adsorbensa. Povećanjem temperature, povećava se i učinak uklanjanja, međutim, i ovdje je uočljiva negativna korelacija povećanja mase i povećanja učinkovitosti uklanjanja. Najviše nitrata uklonjeno je s 8 g/L adsorbensa što znači da je uklonjeno 29,08% nitrata. Daljnjim povećanjem temperature (45 °C), najviše je uklonjeno 37,05% nitrata pri koncentraciji adsorbensa od 6 g/L. Ionski izmjenjivač Relite A490 pokazao je najveći učinak uklanjanja nitrata pri 25 (35,29%) i 35 °C (23,08%) primjenom najmanje mase adsorbensa pri čemu je vezano 3,24 mg/g, odnosno 2,12 mg/g nitrata. Međutim, pri najvišoj primjenjenoj temperaturi, najviše je uklonjeno 28,44%, ali pri koncentraciji adsorbensa od 10 g/L. Ovi rezultati ukazuju da se odvijaju snažni procesi adsorpcije i desorpcije, da je prisutan snažan utjecaj koiona te da primijenjena masa adsorbensa nema veliki utjecaj na učinak uklanjanja.

### ***Otpadna voda mliječne industrije***

Promatrajući rezultate iz **Tablica 20, 45, 70 i 95**, vidljivo je da pri svim temperaturama (25, 35 i 45 °C), učinak uklanjanja nitrata raste s povećanjem masene koncentracije adsorbensa.

Primjenom modificirane ljuške lješnjaka, uočava se trend povećanja učinkovitosti uklanjanja nitrata povećanjem temperature. Tako se na 25 °C raspon učinkovitosti kreće od 3,18% do 26,50%, na 35 °C od 16,69% do 63,86% te na 45 °C od 12,72% do 67,30%, pri čemu je vezano od 0,25 do 2,05 mg/g nitrata, 1,29 do 4,93 mg/g te 0,98 do 7,79 mg/g. Završna pH vrijednost, u odnosu na početnu pH vrijednost, ostaje gotovo nepromijenjena.

Pozitivna promjena intenziteta adsorpcije s promjenom masene koncentracije modificiranog pivskog tropa izraženija je pri svim koncentracijama adsorbensa. Tako je pri 25 °C za prvih 1 g/L uklonjeno 5,56% nitrata iz otpadne vode s početnom koncentracijom nitrata 30 mg/L, a za deset puta višu koncentraciju adsorbensa (10 g/L), učinak raste na 29,94%. Povišenjem temperature povećan je učinak uklanjanja nitrata te je u rasponu od početnih 10,86% do najviše 60,15% uklonjenih nitrata. Pri 45 °C, ističe se najmanja koncentracija adsorbensa (2 g/L) pri čemu je uklonjeno 40,54% nitrata, odnosno na adsorbens je vezano 3,13 mg/g nitrata.

Sličan trend uočljiv je i u **Tablici 70** gdje se raspon učinkovitosti uklanjanja nitrata kretao od 5,30% do 23,05% pri 25 °C, od 6,36% do 49,28% pri 35 °C te od 5,83% do 53,26% pri 45 °C. Također je uočljivo da je intenzitet vezanja pri 25 °C za 4 g/l adsorbensa sporiji nego na višim temperaturama, jer na višim temperaturama učinkovitost između 2 g/L i 4 g/L dvostruko povećala. U odnosu na prethodno navedene adsorbense, ionski izmjenjivač Relite A490 ima veći afinitet prema nitratnim ionima i pri nižim koncentracijama adsorbensa (1 g/L), osobito na 25 °C kada je učinkovitost uklanjanja nitrata iznosio 26,73% pri čemu je vezano 2,11 mg/g nitrata. Primjenom mase adsorbensa od 10 g/L učinak uklanjanja nitrata iznosio je 72,77% s 5,73 mg/g vezanih nitrata. Povećanje temperature ima pozitivan utjecaj na povećanje učinka uklanjanja nitrata samo pri najvećim koncentracijama adsorbensa i za temperaturu 35 °C iznosio je 74,75% te 74,26% pri 45 °C, pri čemu je vezano 5,89 i 5,85 mg nitrata po jedinici mase adsorbensa.

Ispitivanje učinka koncentracije adsorbensa/izmjenjivača na učinak uklanjanja nitrata vrlo je bitan parametar jer se na taj način dizajniraju kolone ionskih izmjenjivača. Nur i sur. (2014.) ispitali su četiri komercijalna ionska izmjenjivača i uočili da se učinak uklanjanja nitrata proporcionalno povećava povećanjem masene koncentracije izmjenjivača zbog povećane površine za adsorpciju. Navode da Purolite A520E i Dowex 21K postižu visoku učinkovitost (75 i 70%) kod vrlo niskih koncentracija izmjenjivača (1 g/L). Navedeni rezultati upućuju na činjenicu da i vrlo male doze izmjenjivača lako mogu ukloniti velike koncentracije nitrata iz otpadnih voda. Samatya i sur. (2006.), također su došli do slične spoznaje, a kako bi kvantitativno uklonili nitrate iz vodenih medija, odredili su optimalnu dozu izmjenjivača od 3 g/L za Purolite A520E. Kapacitet adsorpcije anionskog izmjenjivača može se povećati impregnacijom površine metalnim ionima. Povećanjem pozitivnih naboja na površini izmjenjivača, povećat će adsorpciju negativno nabijenih iona poput nitrata elektrostatskim

privlačnim silama. Zato su Kalaruban i sur. (2016.b) ispitali Dowex 21K XLT te njegov modificirani oblik sa željezom (Dowex-Fe). Adsorpcija nitrata povećala se s većom dozom adsorbensa, a Dowex-Fe pokazao je još i veći adsorpcijski kapacitet pri svim dozama. Veći adsorpcijski kapacitet postignut je uslijed impregnacije željeznih iona pri čemu je postignut veći pozitivan naboj na površini što potvrđuju podaci zeta-potencijala. Namasivayam i Sangeetha (2005.b) ispitali su adsorpcijska svojstva kokosa na čiju je površinu impregniran cink. Izračunati adsorpcijski kapacitet prema Langmuiru iznosio je 10,3 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/g te navode da se veći adsorpcijski kapaciteti postižu dodavanjem metalnih iona koji povećavaju broj pozitivnih naboja na površini.

### 5.5. ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE NITRATA ADSORPCIJSKIM IZOTERMAMA

Svojstva adsorbenasa definiraju se adsorpcijskim izotermama, koje se mogu dobiti nizom eksperimentalnih testova u laboratorijima. Modeliranjem izoterme adsorpcije ključan je način za predviđanje i uspoređivanje svojstava adsorpcije, koji je vrlo bitan za optimizaciju adsorpcijskih sustava (Thomson i sur., 2001.). Kako je spomenuto, adsorpcija se uobičajeno opisuje adsorpcijskim izotermama, odnosno, funkcijom koja povezuje količinu adsorbata na adsorbensu. Distribucija raznih tvari (metala, aniona, kationa i dr.), između tekuće i krute faze, može se opisati s nekoliko izotermnih modela kao što su Langmuirova i Freundlichova adsorpcijska izoterma (Desta, 2013.).

Eksperimentalni podaci dobiveni u ovom radu obrađeni su matematičkim modelima kojima su opisana ravnotežna stanja adsorpcijskih procesa pri konstantnim temperaturama (25, 35 i 45 °C). U tu svrhu korištene su tri adsorpcijske izoterme: Langmuirova, Freundlichova i Dubinin-Radushkevicheva. Adsorpcijske izoterme za ispitane adsorbense (modificirane ljuske lješnjaka, modificirani pivski trop, modificirane sjemenke grožđa i ionski izmjenjivač Relite A490) određene su pomoću modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode, otpadne vode konditorske i mliječne industrije početnih koncentracija nitrata 10, 30, 50, 100, 200 i 300 mg/L pri čemu pH otopine nije podešavan, kroz vrijeme adsorpcije od 120 minuta pri 130 protresanja/min. Na **Slikama 12 - 15** prikazane su adsorpcijske izoterme modificiranih ljuski lješnjaka čiji su ravnotežni parametri prikazani u **Tablicama 21 - 24**, na **Slikama 23 - 26** modificiranog pivskog tropa, a ravnotežni parametri dani su u **Tablicama 46 - 49**, na **Slikama**

**34 - 37** prikazani su podaci za modificirane sjemenke grožđa s ravnotežnim parametrima u **Tablicama 71 – 74**, dok se **Slike 45 – 48** i **Tablice 96 – 99** odnose na ionski izmjenjivač Relite A490.

### ***Modelna otopina nitrata***

Usporedbom dobivenih vrijednosti koeficijenta korelacije ( $R^2$ ), na sva tri temperaturna režima adsorpcije (25, 35 i 45 °C), uočava se da dobivene vrijednosti za modificirane sjemenke grožđa i ionski izmjenjivač Relite A490 više odgovaraju Freundlichovom modelu adsorpcijske izoterme, s obzirom da su vrijednosti koeficijenta korelacije podataka veće u odnosu na koeficijente korelacije dobivene Langmuirovim i Dubinin-Radushkevichevim modelom. Naime, koeficijent  $R^2$  ukazuje na izraženiju linearnu povezanost podataka ukoliko je njegova vrijednost bliža broju 1, odnosno slabija što je vrijednost bliža 0.  $R^2$  vrijednost se za Freundlichove konstante, kod adsorpcije nitrata na modificirane ljuske lješnjaka, kreće u rasponu od 0,9797 do 0,9942, i od 0,9681 do, 0,9491 za ionski izmjenjivač Relite A490, dok se vrijednosti istog parametra za Langmuirove konstante kreće u rasponu od 0,9181 do 0,9801, za modificirane ljuske lješnjaka, i od 0,8211 do 0,8782, za ionski izmjenjivač Relite A490. Promatrajući podatke dobivene primjenom modificiranog pivskog tropa i modificiranih sjemenki grožđa (**Tablice 46 i 71**), uočava se da je raspršenost dobivenih eksperimentalnih podataka najmanja primjenom Langmuirovog modela. Naime, dobiveni koeficijenti korelacije za Langmuirov model pri temperaturi 25 °C iznosio je 0,997, pri 35 °C 0,9935, a pri 45 °C 0,9886 za modificirani pivski trop, te 0,99, 0,997 i 0,9954 za modificirane sjemenke grožđa što podržava ideju o adsorpciji monomolekularnom sloju, a samim time i da je mehanizam baziran na ionskoj izmjeni. Vrlo blisko slaganje pokazuje i Freundlichov model izoterme rasponom koeficijenta korelacije od 0,9647 do 0,9713 (za modificirani pivski trop) te od 0,9368 do 0,9813 (za modificirane sjemenke grožđa) Najveća raspršenost dobivenih podataka s obzirom na pravac kod svih ispitanih adsorbenasa dobivena je primjenom Dubinin-Radushkevicheve izoterme (**Slika 12c**).

Iz svega navedenoga, može se zaključiti da od sva tri primijenjena modela, Freundlichov model ima najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima i predstavlja odgovarajući model za opisivanje ravnotežnog stanja adsorpcijskog procesa u danom rasponu masenih koncentracija

nitrate za modificirane ljuske lješnjaka i ionski izmjenjivač Relite A490, a Langmuirova izoterma za modificirani pivski trop i modificirane sjemenke grožđa.

Vrijednosti  $K_F$  i  $n$  opisuju kapacitet i intenzitet adsorpcije. Što su veće  $K_F$  i  $n$  vrijednosti, veći je adsorpcijski kapacitet. Prema Treybalu (1981.), uspješna adsorpcija je ukoliko je vrijednost  $n$  u intervalu od 2 do 10, umjereno uspješna kad je u rasponu od 1 do 2, i neuspješna, ako je vrijednost manja od 1. Parametar  $n$  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 sve ispitane materijale i pri svim temperaturama adsorpcije vrijednosti  $n$  su iznad jedan što ukazuje na uspješan proces adsorpcije. Najveće vrijednosti  $n$  dobivene su primjenom modificirane ljuske lješnjaka koje opadaju s porastom temperature tako da su pri 25 °C iznosile 2,556, pri 35 °C 2,528 i pri 45 °C 2,353. I kod modificiranog pivskog tropa i ionskog izmjenjivača Relite A490,  $n$  vrijednosti opadaju s povišenjem temperature, a jedino kod modificiranih sjemenki grožđa, te vrijednosti rastu i iznose 2,253 na 25 °C, a 2,334 na 35 °C te 2,437 na 45 °C.

Parametar  $K_F$  najveći je pri temperaturi od 35 °C i M-LJ (3,727 (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>), a najmanji na 45 °C (3,218 (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>), dok je kod ionskog izmjenjivača Relite A490  $K_F$  opada s povišenjem temperature i u rasponu je od 3,667 do 3,357 (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>. Općenito, kad raste  $K_F$  vrijednost, povećava se i kapacitet adsorpcije (Öztürk i Bektaş, 2004.). Najveći kapacitet adsorpcije, prema Langmuirovoj izotermi, ostvaren je pri 35 °C za modificiranu ljusku lješnjaka i iznosio je 32,05 mg/g, za modificirani pivski trop 25,97 mg/g pri 45 °C, za modificirane sjemenke grožđa 27,397 mg/g pri 25 °C i za ionski izmjenjivač Relite A490 34,72 mg/g pri 35 °C.

Keränen i sur. (2013.) pri ispitivanju uklanjanja nitrata ostvarili su adsorpcijski kapacitet od 31,55 mg/g s modificiranom piljevinom drveta bukve i podaci su bolje opisani Langmuirovim modelom. Hekmatzadeh i sur. (2012.), međutim, navode kako Langmuirov parametar  $K_L$  (energija ili entalpija adsorpcije) adekvatno opisuju ravnotežu procesa, ali da na navedeni parametar itekako ovisi o uvjetima u otopini te da je u većini slučajeva, a da kapacitet adsorpcije ( $q_m$ ) često precijenjen u odnosu na jednadžbu zakona o prijenosu mase.

### **Modelna otpadna voda**

Na **Slikama 13, 24, 35 i 46** dani su grafički prikazi ravnotežnih stanja adsorpcije nitrata na modificirane ljuske lješnjaka, modificirani pivski trop, modificirane sjemenke grožđa te ionski izmjenjivač Relite A490 izraženi Langmuirovim, Freundlichovim i Dubinin-Radushkevichevim izotermama na tri temperature (25, 35 i 45 °C). Na temelju grafičkih prikaza i jednadžbi pravaca, dobiveni ravnotežni parametri adsorpcijskih izoterma dani su u **Tablicama 22, 47, 72 i 97**.

Podaci iz **Tablice 21** za modificirane ljuske lješnjaka, kao i u prethodnom slučaju, prate Freundlichov model adsorpcije pri svim temperaturama budući da je vidljiva bolja korelacija izračunatih podataka u odnosu na ostala dva modela. Koeficijenti korelacije dobivene Langmuirovim modelom iznose od 0,7998 do 0,8531 i obrnuto su proporcionalni s porastom temperature. Prema Freundlichovom modelu, koeficijenti korelacije su u rasponu od 0,8897 do 0,9626 pri čemu je najveća vrijednost  $R^2$  postignuta pri temperaturi od 35 °C. Najniži koeficijenti korelacije dobiveni su primjenom Dubinin-Radushkevichevim modelom kada su dobivene vrijednosti od 0,7845 do 0,8524.

Relativni adsorpcijski kapacitet, odnosno konstanta  $K_F$ , najveća je pri 25 °C (0,278 (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>), dok se pri 35 °C smanjivao i iznosio je 0,246 (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>, da bi opet pri 45 °C porasla na 0,266 (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>. Slično se događa i s konstantom  $n$  koja dostiže svoj maksimum na 25 °C (1,314), nakon čega vrijednost opada (1,200 pri 35 °C) što ukazuje na slabljenje jačine adsorpcije, i u konačnici opet raste pri 45 °C (1,215).

U **Tablici 47** prikazani su izračunati ravnotežni parametri izoterma adsorpcije za modificirani pivski trop. Prema podacima iz tablice, može se zaključiti da modificirani pivski trop ima bolje slaganje s Langmuirovim modelom budući da se vrijednosti koeficijenta korelacije kreću od 0,9392 do 0,9973. Maksimalni kapacitet adsorpcije ( $q_m$ ) ostvaren je pri 35 °C i iznosio je 30,581 mg/g.

Podaci o ravnotežnim parametrima Langmuirove, Freundlichove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme za modificirane sjemenke grožđa dani su u **Tablici 72**. Koeficijenti korelacije izračunate iz Langmuirovog modela (od 0,9312 do 0,9718) i Freundlichovog modela (0,9252 i 0,9781), vrlo su slični i kod oba modela najmanja raspršenost podataka postignuta je na temperaturi 35 °C. Maksimalni kapacitet adsorpcije prema Langmuirovoj izotermi iznosio je

31,58 mg/g pri 35 °C pri čemu je energija adsorpcije 0,005 L/mg. Konstanta  $n$  najveća je pri 25 °C (1,510), nakon čega opada pri 35 °C (1,253), a zatim pri 45 °C blago raste (1,274). Kapaciteti adsorpcije opadaju s porastom temperature i u intervalu su od 0,219 do 0,489 (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>. Slično se događa i primjenom ionskog izmjenjivača Relite A490, no ipak je bolje slaganje uočeno s Freundlichovim modelom gdje su vrijednosti  $R^2$  u rasponu od 0,8262 do 0,9701.

Iako je koeficijent korelacije dobiven iz modela po Dubinin-Radushkevichu niži od dobivenih vrijednosti koeficijenta korelacije prema Langmuirovoj ili Freundlichovoj adsorpcijskog izoterma, ipak dobivamo vrijedne informacije o adsorpciji, odnosno, Dubinin-Radushkevichev model često se koristi za utvrđivanje karakteristične poroznosti i o slobodnoj energiji adsorpcije (Srihari i Das, 2008.). Naime, kod sva tri adsorbensa dobiveni koeficijenti korelacije su niži u odnosu na one dobivene Langmuirovim ili Freundlichovim modelom. Međutim, izračunata energija adsorpcije ( $E$ ), daje informacije radi li se o fizikalnoj ili kemijskoj adsorpciji. Ukoliko je energija vrlo mala, radi se o fizikalnoj adsorpciji, obzirom da se one odvijaju na energiji ispod -40 kJ/mol. Štoviše, negativne vrijednosti pokazatelj su da se radi o egzotermnoj reakciji, pa niže temperature favoriziraju proces sorpcije (Michael i Ayebaemi, 2005.). Ipak, niski faktori poroznosti mogu biti kontradiktorni konceptu fizikalne adsorpcije i na taj način pokazati prividnu povezanost koeficijenta korelacije s modelom. U ovome radu, kod svih ispitanih adsorbenasa energija je iznad 8 kJ/mol (Olgun i sur., 2013.), što upućuje na mehanizam ionske izmjene.

### ***Otpadna voda konditorske industrije***

Adsorpcijske izoterme za modificirane ljuske lješnjaka, modificirani pivski trop, modificirane sjemenke grožđa i ionski izmjenjivač Relite A490 iz otpadne vode konditorske industrije prikazane su **Slikama 14, 25, 36 i 47**, a izračunate vrijednosti ravnotežnih parametara u **Tablicama 23, 48, 73 i 98**. Adsorpciju nitrata na modificirane ljuske lješnjaka najbolje opisuje Freundlichova izoterma budući da je prisutna najmanja raspršenost izračunatih podataka u odnosu na liniju trenda (**Slika 14b**), ali i najveći koeficijenti korelacije za sve ispitane temperaturne režime. I u ovom slučaju, najveća vrijednost koeficijenta korelacije ostvarena je pri 35 °C i iznosila je 0,958, a vrijednost  $K_F$  je 0,007.  $K_F$  i  $n$  vrijednost opadaju s povećanjem

temperature i na 35 i 45 °C te vrijednosti su ispod 0 što upućuje na činjenicu da proces nije uspješan i da se najvjerojatnije radi o kemijskom procesu ( $n < 1$ ).

Iz **Tablice 48**, uočljivo je da je pri temperaturi od 25 °C izraženo vrlo slabo slaganje s Langmuirovim modelom obzirom da je  $R^2 = 0,125$ , dok je porastom temperature raspršenost podataka sve manje izražene te na 35 °C koeficijent korelacije iznosio je 0,6265, a na 45 °C koeficijent korelacije iznosio je 0,6925. Međutim, kapacitet adsorpcije najveći je pri 25 °C i iznosio je 39,06 mg/g, dok je na 35 °C iznosio 12,692 mg/g, a na 45 °C iznosio je 26,04 mg/g. Freundlichov model pokazuje veću raspršenost podataka pri čemu se koeficijent korelacije kreće od 0,308 do 0,4951, a  $n$  vrijednosti na sve tri temperature je iznad 1. Zanimljivo je da adsorpciju nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane sjemenke grožđa najbolje opisuje Dubinin-Radushkevicheva izoterma s koeficijentima korelacije 0,9945 pri 25 °C, 0,9707 pri 35 °C te 0,98 pri 45 °C. Kapaciteti adsorpcije su približno jednaki na sve tri temperature i iznose 12,74 pri 25 °C, 12,04 pri 35 °C i 12,22 pri 45 °C. Slične podatke dobili su i Samatya i sur. (2006.) pri čemu im je kapacitet adsorpcije iznosio 1387 mol/g, a slobodna energija 4082 kJ/mol. Komercijalni ionski izmjenjivač Relite A490 najbolje je opisan Freundlichovim modelom pri čemu je koeficijent korelacije 0,9747 pri 25 °C, 0,8506 pri 35 °C te 0,8546 pri 45 °C. Konstanta  $n$  opada i najveća je pri 25 °C (2,560), dok su vrijednosti pri 35 °C i 45 °C vrlo slične (2,560 i 2,561) i te vrijednosti su veće u odnosu na one dobivene u modelnoj otopini nitrata i modelnoj otpadnoj vodi. Promatrajući parametre izračunate pomoću Langmuirovog modela, vidljivo je kako se koeficijenti korelacije povećanjem temperature smanjuju, a kapacitet adsorpcije povećava i maksimalni ostvareni kapacitet pri 45 °C je 29,59 mg/g.

### ***Otpadna voda mliječne industrije***

Kao i u prethodnim slučajevima, kada je riječ o adsorpciji na modificirane ljuške lješnjaka, uočljivo je da proces adsorpcije najbolje opisuje Freundlichov model jer su koeficijenti korelacije veći u odnosu na Langmuirov i Dubinin-Radushkevichev model (**Tablica 24**). Tako pri 25 °C koeficijent korelacije iznosio je 0,7306, pri 35 °C 0,2764 i pri 45 °C 0,662. Nakon Freundlichove adsorpcijske izoterme, a na temelju vrijednosti koeficijenata korelacije, nešto lošiju povezanost predloženog modela i eksperimentalnih podataka pokazuje Langmuirova



izoterma (koeficijent korelacije u rasponu je od 0,2499 – 0,4092), a zatim Dubinin-Radushkevicheva izoterma (koeficijent korelacije u rasponu je od 0,1153 – 0,2705).

Gledano na intenzitet adsorpcije, kao i u prethodnim vodenim medijima, najveći je na temperaturi adsorpcije 35 °C ( $n = 3,481$ ) dok snižavanje i povećavanje temperature uzrokuje smanjenje konstante  $n$  (2,332 i 2,542). Kapacitet adsorpcije u ovom slučaju najviši je pri 35 °C ( $1,019 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$ ), a najmanji je pri 25 °C ( $0,776 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$ ).

Modificirani pivski trop također ima najbolju povezanost dobivenih eksperimentalnih podataka s Freundlichovim modelom (**Slika 26b**) pri čemu se vrijednosti koeficijenta korelacije kreću od 0,6925 do 0,8451. U odnosu na modificirane ljuske lješnjaka, jačina adsorpcije slabi s povećanjem temperature te se vrijednosti  $n$  kreću od 1,287 do 2,762. Relativni adsorpcijski kapacitet  $K_F$  prema nitratnim ionima kreću se od 0,277 do 0,159 ( $\text{mg/g)(L/mg)}^{1/n}$ ) pri čemu je najviša vrijednost ostvarena pri 25 °C.

Na temelju podataka iz **Tablice 74** za modificirane sjemenke grožđa i **Slike 37**, može se zaključiti da je i u ovom primjeru izraženo najbolje slaganje s Freundlichovom izotermom. Koeficijenti korelacije rastu s povišenjem temperature i u intervalu su od 0,641 do 0,9297. Jačina adsorpcije, međutim, najintenzivnija je pri 25 °C kada je konstanta  $n$  iznosila 2,642, dok svako daljnje povećanje uzrokuje pad intenziteta. Relativni adsorpcijski kapacitet također pada povećanjem temperature s  $0,972 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$  pri 25 °C na  $0,608 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$  na 35 °C dok sljedećim povećanjem temperature na 45 °C dolazi gotovo do dvostrukog pada u odnosu na najmanju temperaturu te konstanta  $K_F$  iznosi  $0,470 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$ .

Adsorpcija nitrata primjenom ionskog izmjenjivača Relite A490, za razliku od prethodna tri ispitana materijala, pokazuje najbolje slaganje s Langmuirovom izotermom uz izuzetno dobru korelaciju modela s eksperimentalnim podacima, budući da je koeficijent korelacije ( $R^2$ ) iznosio od 0,9958 do 0,9997 (**Tablica 99**). Također, i kapaciteti adsorpcije su relativno visoke i kreću se u rasponu od 21,368 mg/g do 24,096 mg/g pri čemu je najveća vrijednost ostvarena pri 35 °C. Nakon Langmuira, najbolje slaganje pokazuje i Dubinin-Radushkevichev model pri čemu je najveći koeficijent korelacije ostvaren pri 25 °C (0,9199), a najmanji pri 35 °C (0,8865). Kapaciteti adsorpcije kreću se od 19,140 mg/g do 19,690 mg/g pri čemu je najveća vrijednost ostvarena pri 35 °C. Najbolje slaganje eksperimentalnih podataka s Langmuirovim modelom, uočili su i Milmile i sur. (2011.) koji su ostvarili vrlo visoke kapacitet adsorpcije (119,3 mg/g) s

komercijalnim ionskim izmjenjivačem, kao i Rouabeh i Amrani (2012.) koji su adsorbirali nitrata na aktivni ugljen od kore šipka s kapacitetom adsorpcije 78,125 mg/g.

Iz dobivenih eksperimentalnih podataka može se zaključiti da proces adsorpcije modificiranih ljuški lješnjaka, modificiranog pivskog tropa i modificiranih sjemenki grožđa najbolje opisuje Freundlichov model adsorpcijske izoterme koji podrazumijeva višeslojnu adsorpciju na energetski heterogenoj površini. Najbolje slaganje s Freundlichovim modelom adsorpcijske izoterme pokazali su i brojni drugi adsorbensi s ciljem uklanjanja povišenih koncentracija nitrata iz vode kao što su ionski izmjenjivač Amberlite IRA 400 (Chabani i sur., 2006.), aktivni ugljen iz ljuške kaka i klipa kukuruza (Hale i sur., 2013.), kvaternizirani kitozan-melamin-glutaraldehyd (Sowmya i Meenakshi, 2014.b), kopolimer s akrilonitril/divinilbenzen/vinilbenzil kloridom (Sowmya i Meenakshi, 2014.c), kitin (Morghi i sur., 2015.) i drugi. Modificirani pivski trop i sjemenke grožđa uglavnom su pokazali najbolje slaganje s Langmuirovim modelom adsorpcijske izoterme kao što potvrđuju i ispitivanja na pšeničnoj slami (Xu i sur., 2010.b), nanoaluminiju i kamenu plavcu modificiranim željezom (Golestanifar i sur., 2016.) i drugi.

## 5.6. ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE NITRATA KINETIČKIM MODELIMA

Učinkovitost procesa adsorpcije kontrolirana je kinetikom te su iz tog razloga dostupni kinetički modeli kako bi se predvidio mehanizam procesa adsorpcije.

Iz eksperimentalno dobivenih ravnotežnih koncentracija nitrata nakon određenog vremena adsorpcije, moguće je računski dobiti određene kinetičke parametre bitne za adsorpcijski proces. Dobiveni eksperimentalni podaci obrađeni su pomoću četiri kinetička modela i to s modelom pseudo-prvog reda, modelom pseudo-drugog reda, Elovichevim modelom i modelom međučestične difuzije. Kinetički modeli ispitani su u ovisnosti o temperaturi adsorpcije (25, 35 i 45 °C), pri čemu je početna masena koncentracija nitrata u modelnoj otopini nitrata, modelnoj otpadnoj vodi i otpadnim vodama konditorske i mliječne industrije iznosila 30 mg/L, masena koncentracija adsorbensa 4 g/L, u termostatskoj tresilici sa 130 protresanja u minuti tijekom 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 240, 360 i 1440 minuta.

Na **Slikama 16 - 19** (poglavlje 4.1.6.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na modificirane ljuške lješnjaka čiji su parametri prikazani u **Tablicama 25 – 28**, na **Slikama 27 – 30** (poglavlje

4.2.6.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na modificirani pivski trop čiji su parametri dani u **Tablicama 50 - 53**, na **Slikama 38 – 41** (poglavlje 4.3.6.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na modificirane sjemenke grožđa s parametrima prikazanim u **Tablicama 75 - 78**, a na **Slikama 49 – 52** i **Tablicama 100 - 103** (poglavlje 4.4.6.) prikazani su rezultati adsorpcije nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490.

### ***Modelna otopina nitrata***

Kinetički modeli za adsorpciju nitrata primjenom modificiranih ljuski lješnjaka, modificiranog pivskog tropa, modificiranih sjemenki grožđa i ionskog izmjenjivača Relite A490 iz modelne otopine nitrata prikazani su **Slikama 16, 27, 38 i 49**, dok su izračunate vrijednosti navedenih modela dani u **Tablicama 25, 50, 75 i 100**. Prema vrijednostima koeficijenta korelacije, uočava se kako se proces adsorpcije nitrata na modificirane ljuške lješnjaka, najviše slaže s modelom pseudo-drugog reda, budući da vrijednosti koeficijenta korelacije iznose 1 za sve tri temperature, što upućuje na to da se vezanje čestica adsorbanta na površinu adsorbensa odvija uspostavljanjem kemijskih veza. Nekoliko studija na mikroporoznim sorbentima, pokazalo je da je međučestična površinska difuzija vrlo bitna za proces adsorpcije (Huang i sur., 2008.; Olgun i Atar, 2011.). Poznato je da je adsorpcija višestupanjski proces u kojem se adsorbat transportira iz otopine na čvrstu fazu u unutrašnjost adsorbensa gdje bivaju zadržani (Olgun i sur., 2013.). Vrijednosti  $C$  upućuje na debljinu graničnog sloja i što je veći, deblji je i granični sloj (Mao i sur., 2012.). Ukoliko je tijekom adsorpcije prisutna međučestična difuzija, ovisnost  $q_t$  o  $t^{1/2}$  bit će linearna, a ako navedena linija prolazi kroz ishodište, onda je proces koji ograničava brzinu samo međučestična difuzija. Iz **Slike 16d**, vidljivo je da se ovisnost  $q_t$  o  $t^{1/2}$  sastoji iz dva linearna dijela s različitim nagibima. Multilinearost upućuje na činjenicu da je više od jednog koraka utjecalo na cjelokupnu adsorpciju. Prvo, najoštrij dio pripisuje se difuziji u filmu (vrijednosti  $C_1$  rastu s povećanjem temperature i iznose pri 25 °C 0,961, pri 35 °C 1,324 te pri 45 °C 1,428, dok brzina  $k_{i1}$  opada s porastom temperature s 0,932 na 0,827 mg/g min<sup>0,5</sup>), a druga faza upućuje na ravnotežno stanje gdje međučestična difuzija usporava zbog vrlo niske koncentracije adsorbata u otopini što dokazuju podaci za brzinu  $k_{i2}$  koji iznose 0,013 mg/g min<sup>0,5</sup> pri 25 °C i 0,011 mg/g min<sup>0,5</sup> pri 35 °C i 45 °C. Vrijednosti  $C_2$  (od 6,284 do 6,401) ukazuju na debljinu sloja koji je veći u odnosu na prvu fazu. Prema koeficijentima korelacije za model pseudo-prvog reda i Elovichevog modela, vidljivo je da je raspršenost

podatak bila veća, odnosno koeficijenti korelacije iznosili su od 0,7759 do 0,9022 za model pseudo-prvog reda te od 0,8207 do 0,8354 za Elovichev model.

Iz **Tablice 50**, vidljivo je da je i u slučaju primjene modificiranog pivskog tropa najbolje slaganje s modelom pseudo-drugog reda. Vrijednosti koeficijenata kreću se od 0,9999 do 1, nešto slabije vrijednosti daje model međučestične difuzije u prvoj fazi intenzivnog vezanja iona (0,8822 do 0,9736), zatim pseudo-prvog reda (0,6371 do 0,8101), a najslabije Elovichev model (0,7631 do 0,7781). Kinetički model pseudo-drugog reda, osim vrijednosti koeficijenata korelacije, određen je i vrijednošću  $q_{m2}$  koja predstavlja ravnotežni adsorpcijski kapacitet i konstantom brzine adsorpcije  $k_2$ . Što je manja brzina kojom se nitratni ioni adsorbiraju, veća je količina nitrata koje će se adsorbirati po jedinici mase adsorbensa. Tako se pri 25 °C teoretski može adsorbirati na modificirani pivski trop 6,329 mg/g nitrata pri konstanti brzine od 0,047 g/mg min, pri 35 °C 6,423 mg/g s konstantom brzine 0,027 g/mg min te pri 45 °C 6,357 mg/g s 0,038 g/mg min.

Modificirane sjemenke grožđa, također podliježu kinetičkom modelu pseudo-drugog reda kako je vidljivo na **Slici 38b** i **Tablici 75**. Vrijednosti koeficijenata korelacije ( $R^2$ ) prema kinetičkom modelu pseudo-drugog reda kreću se od 0,9995 do 1. U odnosu na modificirane ljuške lješnjaka, modificirane sjemenke grožđa imaju niži ravnotežni adsorpcijski kapacitet pri 25 °C, a u odnosu na modificirani pivski trop nešto viši (6,540 mg/g). Pri 35 °C adsorpcijski kapacitet iznosio je 6,369 mg/g te pri 45 °C 6,120 mg/g. Navedene vrijednosti vrlo su slične onima dobivenim iz eksperimentalnih podataka (**Tablica 59**). Kao i kod modificirane ljuške lješnjaka, i ovdje se prema modelu međučestične difuzije, proces adsorpcije odvija u dva koraka (**Slika 38d**). Ono što je osobito zanimljivo je da su vrijednosti  $C_1$  pri 25 i 45 °C ispod 0 što znači da je adsorpcija kontrolirana međučestičnom difuzijom tijekom cijelog perioda adsorpcije (Hameed, 2009.).

Kao i kod prethodna tri ispitana materijala, i ionski izmjenjivač Relite A490 pokazuje najbolje slaganje se modelom pseudo-drugog reda obzirom da su koeficijenti korelacije od 0,3387 do 0,9999. Ionski izmjenjivač Relite A490 također pokazuje i najveće kapacitete adsorpcije, izračunate iz modela pseudo-drugog reda i te vrijednosti opadaju s povišenjem temperature. Tako je pri 25 °C iznosio 6,878 mg/g s konstantom brzine 0,013 g/mg min, pri 35 °C 6,803 mg/g s 0,008 g/mg min te pri 45 °C 8,511 s konstantom brzine od 0,025 g/mg min. Iz **Tablice 100**, također je uočljivo kako se proces adsorpcije odvija u dvije faze pri čemu je debljina graničnog

sloja u prvoj fazi manja od 0. Nešto slabije koeficijente korelacije dobiveni su Elovichevim modelom i te se vrijednosti kreću od 0,7299 do 0,7583, a najslabije modelom pseudo-prvog reda ( $R^2 = 0,5239 - 0,7034$ ).

### ***Modelna otpadna voda***

S ciljem opisivanja mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske lješnjaka, modificirani pivski trop, modificirane sjemenke grožđa i ionski izmjenjivač Relite A490 iz modelne otpadne vode, primijenjena su četiri kinetička modela, a rezultati su prikazani **Slikama 17, 28, 39 i 50** te **Tablicama 26, 51, 76 i 101**.

Kao što se može vidjeti iz **Slike 17**, najbolje slaganje postiže se za modificirane ljuske lješnjaka s modelom pseudo-drugog reda ukazujući da je brzina adsorpcije kontrolirana brzinom uspostavljanja određenih kemijskih veza na površini adsorbensa između nitratnih iona i pogodnih funkcionalnih skupina. Konstanta brzine povećava se svakim porastom temperature i to s 0,031 do 0,067 g/mg min, a kapaciteti adsorpcije kreću se od 4,153 do 4,695 mg/g pri čemu je najveća vrijednost postignuta pri 35 °C.

Kinetički parametri adsorpcije modificiranog pivskog tropa prikazani su u **Tablici 51**. Najbolje slaganje dobivenih vrijednosti postiže se s kinetičkim modelom pseudo-drugog reda budući da je postignuta najbolja korelacija s eksperimentalnim vrijednostima s obzirom na koeficijent korelacije ( $R^2$ ) koji je u rasponu od 0,9996 do 1. Prema primijenjenom modelu, dobivena teorijska vrijednost ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta (**Tablica 35**) približno je jednaka u odnosu na eksperimentalne vrijednosti te je za najnižu temperaturu iznosila 4,482 mg/g pri čemu je konstanta brzine adsorpcije ( $k_2$ ) 0,018 g/mg min, pri 35 °C iznosila je 4,376 mg/g uz konstantu  $k_2$  0,063 g/mg min, dok je pri najvišoj temperaturi količina adsorbiranih nitrata bila 4,405 mg/g uz konstantu brzine adsorpcije 0,030 g/mg min.

Prema vrijednostima koeficijenata korelacije u **Tablici 76** koji su također mjerilo za slaganje eksperimentalno dobivenih vrijednosti s određenim matematičkim modelom, potvrđeno je najbolje slaganje s kinetičkim modelom pseudo-drugog reda budući da se vrijednosti  $R^2$  kreću od 0,9978 do 0,9997. Međutim, mala je razlika između vrijednosti koeficijenata korelacije Elovicheva modela (osobito pri 25 °C) što ukazuje da na činjenicu da postoji mogućnost adsorpcije pod određenim uvjetima i prema nekom drugom kinetičkom modelu. I podaci

dobiveni s ionskim izmjenjivačem Relite A490 ukazuju na slaganje s modelom pseudo-drugog reda s koeficijentima korelacije od 0,9992 do 0,9998 i ujedno imaju najveće ostvarene kapacitete u odnosu na prethodna tri modificirana materijala. Naime, pri 25 °C vrijednost  $q_{m2}$  iznosila je 6,447 mg/g, a 6,002 mg/g pri temperaturi 35 °C, dok je daljnjim povećanjem temperature iznosila 5,921 mg/g. Također, i konstante brzine adsorpcije su niže u od prethodnih materijala i iznose 0,007 g/mg min pri 25 °C, 0,009 g/mg min pri 35 °C te 0,013 g/mg min pri 45 °C. Osim navedenog modela, uočljivo je da je slaganje s modelom međučestične difuzije također vrlo izraženo, osobito u prvoj fazi, pri čemu je debljina graničnog sloja pri 25 i 35 °C jednaka 0. U drugoj fazi kada se događa čestična difuzija iz otopine u pore i na stjenke adsorbensa, granični sloj (C) iznosio je od 5,522 do 5,939. Slične vrijednosti dobili su Olgun i sur. (2013.) prilikom ispitivanja učinka uklanjanja fosfata i nitrata iz vode primjenom modificiranog otpada bora.

### ***Otpadna voda konditorske industrije***

Slaganje kinetičkih modela s eksperimentalnim rezultatima s primijenjenim modificiranim ljuskama lješnjaka, modificiranim pivskim tropom, modificiranim sjemenkama grožđa i ionskim izmjenjivačem Relite A490 u otpadnoj vodi konditorske industrije prikazano je na **Slikama 18, 29, 40 i 51 i Tablicama 27, 52, 77 i 102.**

Na **Slici 18** vidljivo je da se kinetika procesa adsorpcije na modificirane ljuske lješnjaka najviše podliježe modelu pseudo-drugog reda, premda je i model međučestične difuzije u dobroj korelaciji s eksperimentalnim podacima. Iz **Tablice 27**, vidljivo je da je pri 25 °C dobivena najveća vrijednost koeficijenta korelacije ( $R^2 = 0,999$ ) primjenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda, ali i približno jednako slaganje eksperimentalno dobivenih vrijednosti za kapacitet adsorpcije (3,80 mg/g) s izračunatim maksimalnim ravnotežnim kapacitetom adsorpcije koji je iznosio 3,83 mg/g.

Kao i do sada, i modificirani pivski trop i modificirane sjemenke grožđa prilikom adsorpcije vežu nitratne ione prema zakonitostima kinetičkog modela pseudo-drugog reda (**Slike 29 i 40**) što podrazumijeva adsorpciju nitrata uspostavljanjem kemijskih veza s funkcionalnim skupinama na površini adsorbensa. Kao što je vidljivo iz **Tablice 52**, povišenje temperature pogoduje povećanju ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta koji je pri 25 °C iznosio 4,055 mg/g,

dok je pri 35 °C iznosio 4,376 mg/g, a pri 45 °C iznosio je 5,408 mg/g što je opet u skladu s eksperimentalno dobivenim podacima (**Tablica 36**). Kod modificiranih sjemenki grožđa (**Tablica 77**), povećanje temperature negativno je utjecalo na povećanje kapaciteta, odnosno ravnotežni adsorpcijski kapacitet ( $q_{m2}$ ) iznosio je 3,632 pri 25 °C s konstantom brzine od 0,001 g/mg min, pri 35 °C 3,370 mg/g s konstantom brzine od 0,002 g/mg min te pri 45 °C 2,495 s konstantom brzine 0,009 g/mg min. Promatrajući podatke dobivene računanjem pomoću modela međučestične difuzije, uočljivo je kako se isti odvija u tri faze (**Slika 40d**) što upućuje na to da se proces adsorpcije odvija sorpcijom na površini, međučestičnom difuzijom i najvjerojatnije kemijskim vezivanjem. Prvi dio grafa ukazuje na vezivanje na graničnoj površini, drugi na međučestičnu difuziju i treći na kemijsku reakciju. Isto potvrđuju i istraživanja Waranusantigul i sur. (2003.) i Ofomaja (2007.) adsorpcijom metilenskog plavila na vodenoj leći, odnosno na palmina vlakna. Izračunati koeficijent konstante brzine međučestične difuzije  $k_{11}$  su 0,122 mg/g min<sup>0,5</sup>, 0,199 mg/g min<sup>0,5</sup> i 0,212 mg/g min<sup>0,5</sup> i ima tendenciju povećanja s povećanjem temperature, a debljina graničnog sloja na sve tri temperature je 0.

### ***Otpadna voda mliječne industrije***

Promatrajući podatke iz **Tablica 28, 53, 78 i 103** te na **Slikama 19, 30, 41 i 52**, uočava se da su svi navedeni adsorbensi (modificirane ljuske lješnjaka, modificirani pivski trop, modificirane sjemenke grožđa te ionski izmjenjivač Relite A490) pokazuju najbolje slaganje s modelom pseudo-drugog reda, kao i u prethodnim vodenim medijima. Također je uočljivo da su ravnotežni adsorpcijski kapaciteti, izračunati iz modela pseudo-drugog reda, nešto niži u odnosu na ona dobivena u modelnoj otopini nitrata, modelnoj otpadnoj vodi i otpadnoj vodi konditorske industrije, ali su i dalje korelaciji s vrijednostima dobivenim iz eksperimentalnih podataka, odnosno šaržnim pokusima adsorpcije. Osim toga, promatrajući podatke za modela međučestične difuzije, također je vidljivo da se kod sva četiri ispitana adsorbensa reakcija adsorpcije odvija kroz dvije faze.

Iz **Tablice 28**, vidljivo je da su ravnotežni adsorpcijski kapaciteti veći pri nižim temperaturama, odnosno, pri 25 °C iznosili 3,516 mg/g pri čemu je konstanta brzine 0,035 g/mg min, pri 35 °C iznosili su 4,018 mg/g, što je ujedno najviša postignuta vrijednost, a brzina je 0,010 g/mg min, dok je pri 45 °C kapacitet 2,339 mg/g s brzinom adsorpcije od 0,022 g/mg min. Nakon modela pseudo-drugog reda, nešto niže koeficijente korelacije pokazuje Elovichev model, pri čemu se

može primijetiti povećanje svih parametara s povećanjem temperature. Nakon njega, ističe se model međučestične difuzije, dok je najmanje slaganje, s niskim vrijednostima koeficijenta korelacije pokazuje model pseudo-prvog reda ( $R^2 = 0,092$  do  $0,6752$ ).

Kod adsorpcije nitrata na modificirani pivski trop slaganje s kinetičkim modelom, a prema koeficijentima korelacije, kreću se od model pseudo-drugog reda > Elovichev model > model pseudo-prvog reda > model međučestične difuzije. U prvoj fazi međučestične difuzije (**Tablica 53**), uočljivo je da je na temperaturi od 25 °C prisutna velika raspršenost podataka, odnosno,  $R^2 = 0,3251$ . Pri 35 °C koeficijent korelacije iznosio je 0,9639, a pri 45 °C 0,6822. Može se reći da navedena adsorpcija temperaturno ovisna, a obzirom da se radi o realnom uzorku otpadne vode, vjerojatno se povišenjem temperature odvijaju određene reakcije u matriksu što rezultira oscilacijom rezultata. Ipak, debljina graničnog sloja je 0, dok je u drugom dijelu grafa (**Slika 30d**) granični sloj ( $C$ ) u rasponu od 2,030 do 3,453.

Iz **Tablice 78**, vidljivo je da su podaci, izračunati pomoću modela međučestične difuzije, vrlo slični. Pri 25 °C, u prvoj fazi adsorpcije nitrata, koeficijent konstante brzine međučestične difuzije iznosio je 0,194 mg/g min<sup>0,5</sup>, a u drugoj fazi 0,255 mg/g min<sup>0,5</sup>. Također, i debljina graničnog sloja je u prvoj fazi 1,322, dok je u drugoj 1,672. Porastom temperature, navedena razlika je veća te je vrijednost  $C$  pri 35 °C iznosila 0,990 u prvoj fazi i 2,918 u drugoj fazi, a pri 45 °C 1,114, odnosno 1,588. Međutim, najveće slaganje eksperimentalnih podataka ipak je s modelom pseudo-drugog reda gdje se koeficijenti korelacije kreću od 0,9995 do 0,9998.

Iz podataka u **Tablici 103**, uočava se kako je proces adsorpcije nitrata na ionski izmjenjivač Relite A490 pod mješovitom kontrolom, odnosno, ne podliježe u potpunosti niti jednom modelu. Ipak, malo bolje slaganje uočava se s modelom pseudo-drugog reda budući da su koeficijenti korelacije od 0,9946 do 0,9977. Uspoređujući ravnotežne adsorpcijske kapacitete dobivenim matematičkim modelom s vrijednostima eksperimentalnih rezultata, vidljivo je izrazito dobro slaganje. Kapacitet adsorpcije iznosio je 6,203 mg/g pri 25 °C, 6,289 mg/g pri 35 °C i 45 °C. Dakle, veće temperature rezultiraju većim kapacitetima adsorpcije. Podaci dobiveni iz modela međučestične difuzije u skladu su s rezultatima koje su dobili Chabani i sur. (2006.) ispitujući adsorpcijski kapacitet izmjenjivača Amberlite IRA 400 prema nitratnim ionima. U navedenom slučaju, kinetički parametri  $k_i$  iznosili su od 0,51 mg/g min<sup>0,5</sup> do 15,5 mg/g min<sup>0,5</sup> ovisno o početnoj koncentraciji nitrata.



Rezultati istraživanja mehanizama adsorpcije na tri modificirana adsorbensa kao i na komercijalnom izmjenjivačem Relite A490 preko kinetičkih modela, pokazali su kako je vezanja nitrata najbolje opisano kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, ionski izmjenjivač Relite A490 pokazuje mogućnost da se adsorpcija odvija i prema drugim predloženim modelima, odnosno, vezanje nitrata može biti stvaranjem kemijskih veza (model pseudo-drugog reda) ili jednostavnim prijenosom mase u unutrašnjost izmjenjivača (model međučestične difuzije).

Mnoge druge studije ispitivanja mehanizama adsorpcije također potvrđuju da adsorbensi najčešće podliježu modelu pseudo-drugog reda ne samo kod primjene ionskih izmjenjivača (Chabani i sur., 2006.), vlakana palme (Ofomaja i sur., 2007.), sjemenke papaje (Hameed i sur., 2009.), ostataka pšenice (Chen i sur., 2010.), bora (Olgun i sur., 2013.) i drugi. Wang i sur. (2007.) navode da je adsorpcija nitrata na modificirane ostatke pšenice kontrolirana modelom pseudo drugog reda i međučestičnom difuzijom, pri čemu je međučestična difuzija određuje brzinu adsorpcije.

### 5.7. ISPITIVANJA ADSORPCIJE NITRATA U KOLONI

S ciljem boljeg razumijevanja i dobivanja informacija o prikladnosti materijala (ljuske lješnjaka, pivskog tropa i sjemenki grožđa, kao i komercijalno dostupnog ionskog izmjenjivača Relite A490) za kemijsku modifikaciju i njihovoj sposobnosti da uklone nitrate iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode, otpadnih voda konditorske i mliječne industrije, provedena su ispitivanja u koloni, kontinuiranim postupkom pomoću peristaltičke pumpe. U tu svrhu, korištena je staklena kolona unutarnjeg promjera 13 mm i duljine 20 cm. Masena koncentracija svakog pojedinog adsorbensa iznosila je 1 g, početna masena koncentracija nitrata 30 mg/L, a protok je podešen na 10 ml/min. Ukupan volumen influenta iznosio je 2 L, a regeneracija je provedena s 1,5 L 0,1 M NaCl. Provedeno je po tri ciklusa sorpcije i desorpcije. Rezultati su prikazani **Slikama 20, 31, 42 i 53**, i **Tablicama 29, 54, 79 i 104** kroz učinak uklanjanja ( $R$ ), kapaciteta zasićenja ( $q_s$ ) i završne pH vrijednosti.

#### ***Modelna otopina nitrata***

Na **Slici 20a** prikazan je proboj iona kroz tri ciklusa s modificiranim ljuskama lješnjaka i modelnom otopinom nitrata. Pokazalo se da je navedeni adsorbens izdržljiv tijekom tri ciklusa

adsorpcije i desorpcije s kapacitetom adsorpcije 30,04 mg/g nakon prvog ciklusa. Regeneracijom kolone s 0,1 M NaCl, kapacitet adsorpcije smanjio se na 26,27 mg/g, a nakon trećeg ciklusa se ta vrijednost čak i povećala za 1,61% i iznosila je 27,88 mg/g. pH vrijednost kroz sva tri ciklusa raste s dodanim volumenom otopine nitrata, a sama učinkovitost opada. Na početku prvog ciklusa, učinkovitost adsorpcije iznosila je 98,22% i tek nakon 1750 mL, učinkovitost je jednaka 0 što znači da je došlo do proboja iona nitrata. Slika 31a prikazuje ovisnost omjera početne masene koncentracije i ravnotežne masene koncentracije nitrata o volumenu influenta. Uočljivo je kako se kapacitet zasićenja smanjivao s brojem ciklusa te nakon prvog ciklusa adsorpcijski kapacitet iznosio je 28,1 mg/g, nakon drugog 26,03 mg/g, a nakon trećeg 24,48 mg/g. Sukladno tome, smanjuje se i učinkovitost uklanjanja nitrata koja je, sveukupno gledajući, najbolja u prvom ciklusu. Suprotno od modificiranih ljuski lješnjaka, u ovom slučaju pH vrijednost frakcija se povećavala od 5,38 do 5,96 u prvom ciklusu, od 5,82 do 6,1 u drugom ciklusu te od 6,03 do 6,20 u trećem ciklusu (**Tablica 54**). Kod modificiranih sjemenki grožđa (**Slika 42a** i **Tablica 79**), kapacitet zasićenja gotovo nije mijenjao tijekom tri ciklusa i iznosio je nakon prvog ciklusa 27,79 mg/g, nakon drugog 27,90 mg/g te nakon trećeg 27,67 mg/g. Međutim, gledajući prema učinkovitosti, vidljivo je kako je nakon 1250 mL učinkovitost prvog ciklusa veća za razliku od drugog i trećeg, što je još intenzivnije izraženo, promatra li se zadnjih 2000 mL influenta. Eksperimentalno dobiveni podaci ispitivanja učinkovitosti uklanjanja nitrata s ionskim izmjenjivačem Relite A490 u koloni, pokazuju najmanju učinkovitost uklanjanja nitrata, ali samo za prve četiri prikupljene frakcije. Tako je primjerice, usporedbom s modificiranim ljuskama lješnjaka, učinkovitost nakon prve prikupljene frakcije iznosila 74,96% što je za 23,26% manje u odnosu na modificirane ljuske lješnjaka, dok je nakon pete frakcije, učinkovitost bila bolja i to svojstvo je zadržano do kraja ciklusa. Iz ovoga se može zaključiti, da ionski izmjenjivač Relite A490 pokazuje veću izdržljivost, osobito kada se bliži kraj ciklusa, no ipak, promatrajući kapacitet adsorpcije, odnosno, kapacitet zasićenja vidljivo je da su rezultati vrlo slični rezultatima modificiranih sjemenki grožđa i nakon prvog ciklusa iznosili su 27,52 mg/g, nakon drugog ciklusa 27,26 mg/g te nakon trećeg ciklusa 27,06 mg/g. I ovdje se vidi trend smanjenja kapaciteta adsorpcije s porastom broja ciklusa.

### ***Modelna otpadna voda***

Iz rezultata učinkovitosti adsorpcije nitrata kod svih adsorbentasa (**Slike 20b, 31b, 42b i 53b i Tablice 29, 54, 79 i 104**), može se zaključiti kako niti jedan adsorbens ne pokazuje značajnu učinkovitost uklanjanja nitrata. Naime, kod modificirane ljuske lješnjaka dolazi do proboja iona već nakon četvrte prikupljene frakcije prvog ciklusa (1000 mL) pri čemu je kapacitet zasićenja iznosio 4,15 mg/g. Iako je učinkovitost nakon prve prikupljene frakcije u drugom ciklusu iznosila visokih 93,52%, proboj iona zabilježen je vrlo brzo te se adsorbens zasitio već nakon 750 mL dodanog volumena. U trećem ciklusu, zasićenje adsorbensa nastupilo je još brže, nakon druge prikupljene frakcije, a shodno tome je i kapacitet zasićenja bio jednak 0.

Iz **Tablice 54**, vidljivo je da je zasićenje modificiranog pivskog tropa prilikom adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode jednako u sva tri ciklusa pri čemu je kapacitet zasićenja nakon prvog ciklusa iznosio 2,79 mg/g, a u naredna dva ciklusa bio je jednak 0. Kao i kod prethodna dva adsorbentasa, i modificirane sjemenke grožđa pokazuju vrlo brzo zasićenje adsorbentasa u sva tri ispitana ciklusa. Također se može uočiti i pad učinkovitosti s povećanjem broja frakcija. Tako je nakon prve frakcije učinkovitost iznosila 83,17%, a već u drugoj učinkovitost je pala na 38,29% da bi nakon treće frakcije učinkovitost uklanjanja nitrata bila smanjena za 30,93% te je iznosila 7,36%. Kapacitet zasićenja također se smanjuje iz ciklusa u ciklus i to s 4,30 mg/g na 2,8 mg/g.

Ionski izmjenjivač Relite A490 pokazao je najveći kapacitet zasićenja (5,44 mg/g), međutim, pad učinkovitosti je i ovdje izražen. Najviše je uklonjeno 85,59% nitrata u prvom ciklusu nakon prve frakcije. Regeneracija je uspješno provedena, obzirom da je učinkovitost u drugom ciklusu nakon prve frakcije iznosila 84,31%, dok je nakon trećeg ciklusa bila još veća i iznosila je 88,21%.

Sva četiri ispitana materijala pokazala su brzo zasićenje površine što se najvjerojatnije može objasniti dodatkom određenih soli (postupak opisan u poglavlju 3.2.3.) zbog njihove lošije topljivosti u vodi što je posljedično uzrokovalo brže „začepljenje“ kolone, odnosno zasićenje ispitivanog materijala.

### ***Otpadna voda konditorske industrije***

Rezultati ispitivanja učinkovitosti uklanjanja nitrata na modificirane ljuske lješnjaka, modificirani pivski trop, modificirane sjemenke grožđa i ionski izmjenjivač Relite A90 iz realnog uzoraka otpadne vode konditorske industrije, prikazani su Slikama **20c**, **31c**, **42c** i **53c** te **Tablicama 29**, **54**, **79** i **104**. U ovu svrhu, moralo se pristupiti prethodnoj obradi otpadne vode, odnosno filtraciji uzorka otpadne vode preko aktivnog ugljena kako bi se smanjila količina prisutnih suspendiranih i organskih tvari, koje onemogućavaju rad s kolonom. Suspendirane ili koloidne tvari prekrivaju ionski izmjenjivač pri čemu blokiraju aktivna mjesta, ali i pore i na taj način blokiraju rad kolone (Miller i sur., 1981.).

Nakon provedenog ispitivanja, iz **Tablice 29**, može se zaključiti kako je nakon prvog ciklusa kapacitet zasićenja iznosio 5,73 mg/g pri čemu se učinkovitost smanjila s 36,52% na 12,73% nakon zadnje frakcije. Uočljivo je kako učinkovitost neravnomjerno opada što se može objasniti na način da je došlo do procesa sorpcije i desorpcije u određenom vremenu, nakon određene količine influenta. U drugom ciklusu učinkovitost uklanjanja nitrata s povećanjem volumena dodanog influenta opada i jednaka je 0 od četvrte do sedme frakcije, dok je u zadnjoj frakciji iznosila 28,87%. Ovdje je došlo najvjerojatnije do kompeticije između nitratnih i drugih prisutnih iona koji su se zbog većeg afiniteta prema modificiranim ljuskama lješnjaka vezali na isti. U konačnici dolazi do ispiranja kompeticijskog iona što rezultira uklanjanju nitrata iz vode. Slične podatke dobili su i Song i sur. (2012.) koji su ispitali utjecaj kompeticijskih iona na učinak uklanjanja nitrata makroporozni jako bazni anionski izmjenjivač. Sukladno dobivenim rezultatima, i kapacitet zasićenja je veći u odnosu na prvi ciklus i iznosio je 7,86 mg/g, dok je u trećem nešto niži i iznosio je 7,04 mg/g.

Najveća učinkovitost uklanjanja nitrata iz otpadne vode konditorske industrije u koloni napunjenom modificiranim pivskim tropom u prvom ciklusu iznosila je 38,63% pri čemu je kapacitet zasićenja iznosio 16,2 mg/g što je više u odnosu na rezultate dobivene šaržnim pokusima. U drugom ciklusu nitrati su uspješno uklonjeni samo u prve tri frakcije, nakon čega je evidentan proboj iona. U ovom slučaju kapacitet zasićenja iznosio je 0,53 mg/g, dok je nakon uspješne regeneracije s NaCl, pri čemu je izmjenjivač opet vraćen u Cl<sup>-</sup> oblik, učinkovitost uklanjanja nitrata iznosio od 4,25 do 22,47%, a kapacitet zasićenja 4,75 mg/g. I ovdje je učinkovitost promjenjiva i ne slijedi jednostavan trend pada, što se može objasniti prisutnošću kompeticijskih iona koje u određenom trenutku bivaju eluirani te dolazi do vezanja nitrata.

Promatrajući **Sliku 42c** i **Tablicu 79**, može se zaključiti da modificirane sjemenke grožđa nisu pogodne za uklanjanje nitrata iz ove vrste otpadne vode budući da je kapacitet zasićenja nakon prvog ciklusa bio 1,43 mg/g, dok je u drugom i trećem ciklusu  $q_s = 0$ . Učinkovitost uklanjanja nitrata također se mijenja te je najviše postignuta na početku procesa 9,79%. U drugom i trećem ciklusu učinkovitost uklanjanja nitrata u svim frakcijama bila je 0%, osim u zadnjoj frakciji gdje je iznosila 16,70% (drugi ciklus) i 39,72% (treći ciklus).

Ionski izmjenjivač Relite A490 (**Tablica 104**) u prvom ciklusu postiže najveću učinkovitost od 33,97% u prvoj frakciji, nakon čega učinkovitost pada i ponovno raste nakon četvrte frakcije, a svoj maksimum od 34,69% postiže u zadnjoj frakciji. Kapacitet zasićenja iznosio je 24,39 mg/g, a u drugom ciklusu 14,53 mg/g. Regeneracijom izmjenjivača nakon prvog ciklusa, učinkovitost uklanjanja nitrata iznosila je 17,71%. Prema učinkovitosti u trećem ciklusu, može se primijetiti da regeneracija materijala nije učinkovita obzirom da je postignuta učinkovitost od 5,06%, a kapacitet zasićenja 0 mg/g.

Ispitani materijali pokazali su relativno dobru učinkovitost koja se u većini slučajeva podudara s rezultatima dobivenim šaržnim pokusima, međutim, zbog kompleksnog sustava kao što je voda konditorske industrije, u kojoj su prisutne suspendirane tvari i ostali ioni koji se natječu za aktivna mjesta, sam proces uklanjanja nitrata je poprilično otežan.

### ***Otpadna voda mliječne industrije***

U **Tablici 29** prikazani su rezultati ispitivanja učinkovitosti uklanjanja nitrata primjenom modificiranih ljski lješnjaka u koloni pri čemu je influent bila otpadna voda mliječne industrije. Promatrajući rezultate, vidljivo je da su modificirane ljske lješnjaka zadržale sposobnost izmjene iona i nakon tri ciklusa adsorpcije i desorpcije. U prvom ciklusu najveća učinkovitost uklanjanja postignuta je nakon prve frakcije (250 mL) i iznosila 58,06% nakon čega ova vrijednost opada te je naposljetku učinkovitost uklanjanja iznosila 8,71%, a kapacitet zasićenja bio je 9,29 mg/g. Regeneracijom kolone s NaCl, najveća ostvarena učinkovitost iznosila je 54,67%, a najmanja 6,29% pri čemu je kapacitet zasićenja bio 9,74 mg/g što je za 0,45 više u odnosu na prvi ciklus. Da se materijal, odnosno modificirane ljske lješnjaka polako zasićuju, što znači da je i regeneracija iz ciklusa u ciklus teža, dokazuju i podaci o učinkovitosti uklanjanja nitrata koji je iznosio 49,83% te kapacitet zasićenja 8,39 mg/g.

Modificirani pivski trop, za razliku od modificirane ljuske lješnjaka, modificiranih sjemenki grožđa i ionskog izmjenjivača Relite A490, na osnovu dobivenih podataka pokazuje vrlo visok kapacitet zasićenja (30,08 mg/g), međutim sama učinkovitost je niža u odnosu na ostale adsorbense (40,15%). Ovdje je, također, vidljivo da je nakon 1250 mL dodane otpadne vode, došlo do začepjenja i blokiranja same kolone te pokus nije mogao biti odrađen do kraja. Čak ni regeneracija s NaCl-om, nakon čega je slijedilo i ispiranje demineraliziranom vodom, nije pomoglo pri rješavanju blokiranja kolone. Jedino moguće rješenje bila bi koagulacija i/ili filtracija, kao što je učinjeno s otpadnom vodom konditorske industrije, no kako bi se što bolje mogla napraviti usporedba s ostalim materijalima (modificiranim ljuskama lješnjaka, modificiranim sjemenkama grožđa i ionskim izmjenjivačem Relite A490), predtretman je izostavljen. Postupak koagulacije i/ili filtracije uobičajen je i preporučan postupak ukoliko se radi o suspendiranim tvarima u otopinama (Miller i sur., 1981.).

Kolona napunjena s modificiranim sjemenkama grožđa (**Slika 42d** i **Tablica 79**) pokazala je slična svojstva kao i u slučaju adsorpcije s modelnom otpadnom vodom. Regeneracija je bila uspješna u svakom ciklusu, međutim, proboj iona nastupio je vrlo brzo (nakon 500 mL dodanog uzorka vode). Maksimalni kapacitet zasićenja od 2,91 mg/g postignut je u prvom ciklusu. Kod ionskog izmjenjivača Relite A490 uočljivo je kako učinkovitost s većim brojem ciklusa opada te je u prvim frakcijama iznosio 49,08% (prvi ciklus), 21,32% (drugi ciklus) i 15,37% (treći ciklus). Kapaciteti zasićenja također opadaju i to s 9,29 mg/g na 2,66 mg/g pri čemu je najveći kapacitet ostvaren u prvom ciklusu, a najmanji u drugom. pH vrijednost otpadne vode blago se povećava s povećanjem volumena dodanog influenta.

Kada se ispituju karakteristike materijala u svrhu uklanjanja određenih tvari, uobičajen je postupak ispitivanja svojstava materijala u koloni kako bi se približili i simulirali realni uvjeti procesa. Osim toga, ovaj postupak je vrlo bitan prilikom projektiranja kolona velikih dimenzija. Prilikom ispitivanja u koloni mijenjaju se parametri poput masene koncentracije materijala kojima se kolona puni, brzina protoka, visina sloja, duljina i debljina kolone, masene koncentracije adsorbata i drugi. Tako su Olgun i sur. (2013.) ispitali različite brzine protoka prilikom ispitivanja učinka uklanjanja fosfata i nitrata iz vode. Zaključili su da niži protoci uzrokuju postupno zasićenje kolone tijekom dužeg vremena trajanja procesa, dok veći protoci uzrokuju niže vrijednosti kapaciteta adsorpcije jer anioni nemaju dovoljno vremena za vezanje. Sowmya i Meenakshi (2014.) navode i do 90% uklonjenih nitrata u početnim

frakcijama, dok je proboj iona nastupio na oko 600 mL s koncentracijom nitrata od 45 mg/L. Najslabiji rezultati u ovom radu, ispitani su u radu Keränen i sur. (2013.) koji su ispitivali učinkovitost uklanjanja nitrata iz vode pomoću modificirane piljevine bora s područja Finske.

## 5.8. MIKROSTRUKTURE LIGNOCELULOZNIH MATERIJALA I NJIHOVIH MODIFIKACIJA PRIJE I NAKON ADSORPCIJE

**Slika 21** prikazuje snimku ljuske lješnjaka, modificirane ljuske lješnjaka i modificirane ljuske lješnjaka nakon adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata i otpadne vode mliječne industrije skenirajućim elektronskim mikroskopom uz povećanje od 500 puta. Uočljivo je da je nemodificirani uzorak ljuske lješnjaka po površini gladak i homogen (**Slika 21a**), dok modificirani uzorak (**Slika 21b**) sadržava jame i pore po površini. Modificirane ljuske lješnjaka nakon adsorpcije iz modelne otopine nitrata pri 25 °C prikazana je **Slikom 21c**, pri čemu se vidi povećana poroznost u odnosu na **Sliku 21b**, a nakon adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije, površina modificirane ljuske lješnjaka postaje više glatka, ali svejedno zadržava svoju poroznost. Navedene podatke potvrđuje i rad Keränen i sur. (2013.)

Promatrajući mikrostrukturu pivskog tropa i njegovog modificiranog oblika prije i nakon adsorpcije (**Slika 32**), uočljivo je kako je površina nemodificiranog oblika homogena, dok se modificirani oblik (**Slika 32b**) čini visoko poroznim. Razlika u mikrostrukturi između modificiranog pivskog tropa prije i nakon adsorpcije vidljiva je po poroznosti jer joj najvjerojatnije pogoduje viša temperatura (25 °C). Nakon adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije (**Slika 32d**) uočava se kako površina poprima ujednačen izgled, što je vjerojatno zbog naslaga koje su zaostale iz otpadne vode te ovaj uzorak izgleda manje porozan i više zasićen, što potvrđuju i podaci iz **Tablice 20** kada je postignut kapacitet adsorpcije od 5,20 mg/g.

**Slika 43** predstavlja mikrofotografije strukture sjemenki grožđa i njenog modificiranog oblika. U ovom slučaju mikrostruktura nemodificiranog materijala neujednačenog je karaktera (**Slika 43a**), a nakon modifikacije postaje uglađenija jer su se najvjerojatnije dugi lanci celuloze pokidali, a pri tome su nastale male jamice ili pukotine na površini materijala što je osobito uočljivo na **Slici 43d** nakon adsorpcije nitrata iz otpadne vode mliječne industrije na 45 °C. Isto potvrđuju i Xu i sur. (2013.) koji su modificirali stabljike pšenice i pamuka. Osim toga,

navedeno se može objasniti samom metodom modifikacije koja je najvjerojatnije dovela do uniformnosti raspodjele veličine čestica (Ensie i Samad, 2014.).

### 5.9. IR SPEKTAR LIGNOCELULOZNIH MATERIJALA I NJIHOVIH MODIFIKACIJA PRIJE I NAKON ADSORPCIJE

Mjerenje IR spektra sorbiranih nitratnih iona u strukturi nemodificiranih i modificiranih materijala obavljeno je s ciljem identifikacije prisutnosti određenih kemijskih veza. Rezultati su prikazani na **Slikama 22, 33 i 44**.

Široki pojas u spektru vidljiv je na  $3250\text{ cm}^{-1}$  (**Slika 22**) što upućuje na hidroksilne grupe i vodikove veze, koji se pojavljuju od  $3200$  do  $3600\text{ cm}^{-1}$  (Williams i Fleming, 1995.). Dvije vrpce na  $2832$  i  $2937\text{ cm}^{-1}$  povezane su s C-H vibrirajućim istežanjima metoksilne grupe ( $-\text{OCH}_3$ ), koja je prisutna u strukturi lignina. Gao i sur. (2009.) također navode da su keto grupe uočljive na vrpci intenziteta oko  $2920\text{ cm}^{-1}$ , a vrpce na  $1625\text{ cm}^{-1}$  povezuje sa specijalnim vibracijama aromatskih cikličkih grupa, što se u ovom primjeru pojavljuje na  $1647\text{ cm}^{-1}$ . Prisutnost kvaternih amonijevih grupa u modificiranim ljuskama lješnjaka evidentna je u spektru na  $1950\text{ cm}^{-1}$  (Salajková i sur., 2012.; Keränen i sur., 2013.). Jasno se može vidjeti razlika u strukturi između nemodificirane i modificirane ljuske lješnjaka. Intenzivna vibracija na  $1326\text{ cm}^{-1}$  upućuje na prisutnost velikog broja amino grupa koje su se ugradile u modificirane ljuske lješnjaka. Kvaterne amino skupine mogu se uočiti na  $1453\text{ cm}^{-1}$  što potvrđuju i rezultati Salajková i sur. (2012.).

Promatrajući IR spektar za pivski trop i njegovu modifikaciju (**Slika 33**) također se može potvrditi postojanje hidroksilnih grupa na  $3250\text{ cm}^{-1}$  (nemodificirani pivski trop), odnosno na  $3281\text{ cm}^{-1}$  (modificirani pivski trop). Za razliku od IR spektra nemodificiranog pivskog tropa, kod modificiranog pivskog tropa se uočava povećanje različitih grupa. Više keto grupa uočeno je kod modificiranog pivskog tropa na vrpci intenziteta od  $2922\text{ cm}^{-1}$ . Intenzitet vrpce na  $1632\text{ cm}^{-1}$  upućuje na povećanje aromatskih cikličkih grupa. I ovdje je na vrpci intenziteta od  $1340\text{ cm}^{-1}$  evidentna prisutnost velikog broja amino grupa. Slične rezultate prikazuje i Wang i sur. (2010.) koji je modificirao trsku ETM metodom s ciljem uklanjanja fosfata.

U IR spektru modificiranih sjemenki grožđa dobili su se vrlo slični pikovi, obzirom da je i sama modifikacija ista. Na  $3280\text{ cm}^{-1}$  radi se o prisutnosti hidroksilnih grupa, dok se na vrpci intenziteta od  $2922\text{ cm}^{-1}$  i  $2855\text{ cm}^{-1}$  najvjerojatnije radi o metoksilnim grupama. Intenzivne



vibracije na  $1438\text{ cm}^{-1}$  i  $1371\text{ cm}^{-1}$  označavaju veliki broj amino grupa koje su posljedica modifikacije, odnosno kvaternizacije sjemenki grožđa s etilendiaminom i trietilaminom.

Općenito, sekundarni amidi prepoznaju se po dvije jake vrpce na  $1680$  do  $1620\text{ cm}^{-1}$  i  $1550\text{ cm}^{-1}$  uz oštru vrpcu rastezanja (N-H) pri  $3300\text{ cm}^{-1}$ , kao i vrlo široku apsorpciju u području  $700\text{ cm}^{-1}$  (Günzler i Gremlich, 2006.), a što je vidljivo u **Slikama 22, 33 i 44**.

## **6. ZAKLJUČCI**

- U ovom radu ispitana je mogućnost uklanjanja nitrata primjenom modificiranih ljuski lješnjaka, pivskog tropa i sjemenki grožđa te komercijalnog ionskog izmjenjivača Relite A490 iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadnih voda konditorske i mliječne industrije. Rezultati su pokazali kako je navedenim materijalima moguće ukloniti nitrata iz vode, pri čemu se učinkovitost smanjuje povećanjem početne koncentracije nitrata. Najveći udio uklonjenih nitrata ostvaren je primjenom ionskog izmjenjivača Relite A490 u svim uzorcima vode. Međutim, uspoređujući rezultate modificiranih ljuski lješnjaka, modificiranog pivskog tropa i modificiranih sjemenki grožđa, može se zaključiti da je najveći udio uklonjenih nitrata postignut s modificiranim ljuskama lješnjaka (95,56% uklonjenih nitrata iz modelne otopina nitrata, 45,74% iz modelne otpadne voda, 45,03% iz otpadne voda konditorske industrije te 61,20% iz otpadne voda mliječne industrije). Povišenje temperature pozitivno je utjecalo na povećanje učinkovitosti uklanjanja nitrata iz realnih uzoraka otpadnih voda dok je bolja učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelnih otopina postignuta pri nižim temperaturama.
- Rezultati ispitivanja utjecaja vremena pokazali su da se brzina adsorpcije/vezanja iona ubrzano odvija u prvih 30 minuta, nakon čega slijedi faza usporene adsorpcije sve do postizanja ravnotežnog stanja. Vezanje iona u dvije faze uobičajena je pojava jer se u prvoj fazi ioni vežu na slobodna mjesta na adsorbensu i u prvoj fazi je vezanje iona uvijek brže jer je dostupno više slobodnih mjesta na adsorbensu. Zasićenjem aktivnih mjesta, smanjuje se i brzina samog procesa. Udio uklonjenih nitrata povećava se s vremenom, a najbolji ostvareni rezultati postignuti su primjenom modificiranih ljuski lješnjaka i ionskog izmjenjivača Relite A490, nakon kojih slijede modificirane sjemenke grožđa te modificirani pivski trop.
- Promjena pH vrijednosti medija ne utječe znatno na povećanje ili smanjenje udjela uklonjenih nitrata i najbolji rezultati ostvareni su u rasponu pH od 4 – 10, pri čemu su pri pH 2 ostvareni najniži učinci uklanjanja nitrata. Pri pH 4 postiže se optimalna učinkovitost uklanjanja nitrata za sve ispitane adsorbense u modelnim otopinama i otpadnoj vodi konditorske industrije, dok je pH vrijednost od 6 do 8 optimalna za uklanjanje nitrata iz otpadne vode mliječne industrije. Povećanje temperature ne

---

povećava učinkovitost uklanjanja nitrata u modelnim otopinama, dok u otpadnim vodama raste učinkovitost uklanjanja s povećanjem temperature.

- Ispitivanje različitih masenih koncentracija adsorbensa na učinak uklanjanja nitrata, pokazala je kako se pri najvišim koncentracijama adsorbensa postiže najveća učinkovitost uklanjanja nitrata, a proporcionalno tome, raste i kapacitet adsorpcije. Smanjenje masene koncentracije adsorbensa na učinak adsorpcije najznačajniji je primjenom modificiranih sjemenki grožđa i otpadne vode konditorske industrije na 25 °C gdje dolazi do preklapanja aktivnih mjesta na adsorbensu čime se smanjuje ukupno raspoloživa aktivna površina za vezanje nitrata.
- Mehanizam adsorpcije nitrata ispitan je pomoću adsorpcijskih izoterma. Rezultati istraživanja pokazuju najbolje slaganje rezultata s Freundlichovim modelom koji podrazumijeva višeslojnu adsorpciju, kada je riječ o modificiranim ljuskama lješnjaka i ionskom izmjenjivaču Relite A490 i svih ispitanih uzoraka vode, dok je Langmuirov model (vezanje u monomolekularnom sloju) pokazao najbolje slaganje rezultata postignut s modificiranim pivskim tropom i modificiranim sjemenkama grožđa. Iz svih dobivenih rezultata, može se zaključiti da su izračunati kapaciteti adsorpcije u korelaciji s eksperimentalno dobivenim podacima.  $n$  vrijednosti izračunate iz Freundlichovog modela kod svih ispitanih adsorbensa su iznad 1 što ukazuje na dobru vezu između adsorbensa i adsorbata.
- Primjenom kinetičkih modela, rezultati istraživanja pokazali su da je vezanje nitrata najbolje opisano modelom pseudo-drugog reda, a u nekim slučajevima proces adsorpcije kontroliran je i međučestičnom difuzijom.
- Rezultati ispitivanja adsorpcije nitrata u koloni pokazali su kako su modificirani materijali pogodni za uklanjanje nitrata iz vode s viskom učinkovitošću i dobrim kapacitetima adsorpcije. Prilikom obrade otpadne vode, preporučuje se uvođenje predtretmana kako bi se izbjeglo začepijavanje kolone. Od svih ispitanih materijala, modificirane ljuske lješnjaka pokazale su najbolju učinkovitost i stabilnost. Primjenom

---

modificiranog pivskog tropa u otpadnoj vodi mliječne industrije došlo je do blokiranja kolone te se ovaj adsorbens ne preporučuje za korištenje u koloidnim otopinama.

- Karakterizacija strukture modificiranih materijala s pretražnim elektronskim mikroskopom potvrđuju povećanje poroznosti u modificiranim uzorcima što povećava njihovu sposobnost za adsorpciju. IR spektroskopijom potvrđeno je postojanje vibrirajućih vrpca pri  $1350\text{ cm}^{-1}$  što upućuje na postojanje amino skupina koje su se uvodile tijekom modifikacije nusproizvoda prehrambene industrije u svrhu stvaranja novih i jeftinijih adsorpcijskih materijala.
- Navedeni modificirani materijali pokazali su vrlo dobra svojstva te bi mogli biti konkurentni među već poznatim i postojećim „low-cost“ adsorbensima kao potencijalni adsorbensi za uklanjanje nitrata iz voda i otpadnih voda.

## **7. LITERATURA**

- Abou-Shady A, Peng C, Bi J, Xu H, Almeria O: Recovery of Pb(II) and removal of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> from aqueous solutions using integrated electro dialysis, electrolysis, and adsorption process. *Desalination* 286:304-315, 2012.
- 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.
- Alikhani M, Moghbeli MR: Ion-Exchange polyHIPE type membrane for removing nitrate ions: Preparation, characterization, kinetics and adsorption studies. *Chemical Engineering Journal* 239:93-104, 2014.
- 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, Ji M, Choi Y-H, Jung W, Lee S-H, Kim S-J, Lee G, Suk H, Kim H-S, Min B, Kim S-H, Jeon B-H, Kang J-W: Removal of nitrate from water by adsorption onto Zinc Chloride Treated Activated Carbon. *Separation Science and Technology* 43:886-907, 2008.
- Bhatnagar A, Kumar E, Sillanpää M: Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal* 163:317-323, 2010.
- Bhatnagar A, Sillanpää M: A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal* 168:493-504, 2011.
- Boink A, Speijers G: Health effects of nitrates and nitrites. A Review. *ISHS Acta Horticulturae* 563:29-36, 2001.
- Bosko ML, Rodrigues MAS, Ferreira JZ, Miró EE, Bernardes AM: Nitrate reduction of brines from water desalination plants by membrane electrolysis. *Journal of Membrane Science* 451:276-284, 2014.

- Brdička R: *Osnove fizikalne kemije*. Školska knjiga, Zagreb, 1969.
- Brebu M, Yanik J, Uysal T, Vasile C: Thermal and catalytic degradation of grape seeds/polyethylene waste mixture.
- Bulgariu L, Ceica A, Lazar L, Cretescu I, Balasanian I: Equilibrium and kinetics study of nitrate removal from water by Purolite A100 resin. *Revista de Chimie* 61(11):1136-1141.
- Cengeloglu Y, Tor A, Ersoz M, Arslan G: Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology* 51:374-378, 2006.
- Chabani M, Amrane A, Bensmaili A: Kinetics of nitrates adsorption on Amberlite IRA 400 resin. *Desalination* 206:560-567, 2007.
- Chabani M, Amrane A, Bensmaili A: Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin. *Chemical Engineering Journal* 125:11-117, 2006.
- Chatterjee S, Lee DS, Lee MW, Woo SH: Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate. *Journal of Hazardous Materials* 166:508-513, 2009a.
- Chatterjee S, Woo SH: The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads. *Journal of Hazardous Materials* 164:1012-1018, 2009b.
- Chen S, Yue Q, Gao B, Xu X: Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr(VI) using modified wheat residue. *Journal of Colloid and Interface Science* 349:256-264, 2010.
- Chen X: Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Dana. *Information* 6:14-22, 2015.
- 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.



- DuHamel D, Graczyk K: Ion exchange, 1997. <https://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/IONEX/kathy.html> [9.11.2016.].
- 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.
- EFSA, European Food Safety Authority: Nitrate in vegetables. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. *EFSA Journal* 689:1-79, 2008.
- Ensie B, Samad S: Removal of nitrate from drinking water using nano SiO<sub>2</sub>-FeOOH-Fe core shell. *Desalination* 347:1-9, 2014.
- FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations: *Wastewater treatment*, 2016. <http://www.fao.org/docrep/t0551e/t0551e05.htm> [15.9.2016.]
- Fewtrell L: Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: A discussion. *Environmental Health Perspectives* 112:1371-1374, 2014.
- Filipović I, Lipanović S: Elementi 15. (VB) skupine. U *Opća i anorganska kemija (II. dio)*. Školska knjiga, Zagreb, 772, 1995.
- Filipović V, Petošić D, Nakić Z, Bubalo M: Prisutnost nitrata u podzemnim vodama. *Hrvatske vode* 21:119-128, 2013.
- 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.
- Gilchrist M, Winyard PG, Benjamin N: Dietary nitrate – Good or bad? *Nitric Oxide* 22:104-109, 2010.
- Glancer-Šoljan M, Landeka-Dragičević T, Šoljan V, Ban S: Biološka obrada otpadnih voda, Interna skripta. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2001.
- Golestanifar H, Asadi A, Alinezhad A, Haybati B, Vosoughi M: Isotherm and kinetic studies on the adsorption of nitrate onto nanoalumina and iron-modified pumice. *Desalination*

- and Water Treatment* 57(12):1-8, 2016.
- 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, Carrott PJM, Ribeiro Carrott MML, Suhas: Low-cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment – a Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 39:783-842, 2009.
- Gupta VK, Ali I, Saleh TA, Nayak A, Agarwal S: Chemical treatment technologies for wastewater recycling – an overview. *RSC Advances* 2:6380-6388, 2012.
- Günzler H, Gremlich H-U: *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*. Školska knjiga, Zagreb, 2006.
- Hafshejani LD, Hooshmand A, Naseri AA, Mohammadi AS, Abbasi F, Bhatnagar A: Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecological Engineering* 95:101-111, 2016.
- Hale SE, Alling V, Martinsen J, Breedveld GD, Cornelissen G: The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars. *Chemosphere* 91:1612-1619, 2013.
- Hall KR, Eagleton LC, Acrivos A, Vermeulen T: Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Fundamentals* 5(2):2212-223, 1966.
- Hameed BH: Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials* 162:939-944, 2009.
- Hamoudi S, Belkacemi K: Adsorption of nitrate and phosphate ions from aqueous solutions using organically-functionalized silica materials: Kinetic modeling. *Fuel* 110:107-113, 2013.
- Hekmatzadeh AA, Karimi-Jashani A, Talebbeydokhti N, Kløve B: Modeling of nitrate removal for ion exchange resin in batch and fixed bed experiments. *Desalination* 284:22-31, 2012.
- Hekmatzadeh AA, Karimi-Jashni A, Talebbeydokhti N, Kløve B: Adsorption kinetics of nitrate ions on ion exchange resin. *Desalination* 326:125-134, 2013.

- Hendricks D: *Water Treatment Unit Process*. Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2006.
- 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: *Strategija upravljanja vodama*. Narodne novine 91/08, 2008.
- HS, Hrvatski sabor: *Zakon o vodama*. Narodne novine 153/09, 2009.
- Hrvatske vode: *Zaštita voda i vodnog okoliša*. <http://www.voda.hr/hr/zakoni-propisi-zastita-voda-vodnog-okolisa> [16.9.2016.].
- HZN, Hrvatski zavod za norme: *Kakvoća vode – Određivanje nitrata – 1. dio Spektrometrijska metoda s 2,6-dimetilfenolom*. ISO 7890-1:1998.
- Huang W, Wang Z, Zhu L, Li L, Yao X, Rudolph V, Haghseresht F: Phosphate removal from waste water using red mud. *Journal of Hazardous Materials* 158:35-42, 2008.
- Huang JH, Wang XM, Deng X: Synthesis, characterization, and adsorption properties of phenolic hydroxyl group modified hyper-cross-linked polymeric adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science* 337:19-23, 2009.
- Inglezakis V, Poulopoulos S: *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*. Elsevier, Nizozemska, 2006.
- Islam M, Petal R: Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency. *Desalination* 256:120-128, 2010.
- Itodo AU, Itodo HU: Sorption Energies Estimation Using Dubinin-Radushkevich and Temkin Adsorption Isotherms. *Life Science Journal* 7(4):31-39, 2010.
- Jaafari K, Ruiz T, Elmaleh S, Coma J, Benkhoulja K: Equilibrium and kinetics of nitrate removal by protonated cross-linked chitosan. *Water SA* 27:9-13, 2001.
- Jokić S, Bijuk M, Aladić K, Bilić M, Molnar M: Optimization of supercritical CO<sub>2</sub> extraction of grape seed oil using response surface methodology. *International Journal of Food Science and Technology* 51:403-410, 2016.

- Kalaruban M, Loganathan P, Shim WG, Kandasamy J, Ngo HH, Vigneswaran S: Enhanced removal of nitrate from water using amine-grafted agricultural wastes. *Science of the Total Environment* 565:503-510, 2016a.
- Kalaruban M, Loganathan P, Shim WG, Kandasamy J, Naidu G, Nguyen TV, Vigneswaran S: Removing nitrate from water using iron-modified Dowex 21K XLT ion exchange resin: Batch and fluidised-bed adsorption studies. *Separation and Purification Technology* 158:62-70, 2016b.
- 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.
- Katal R, Baei MS, Rahmati HT, Esfandian H: Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18:295-302, 2012.
- Keränen A, Leiviska T, Gao B-Y, Hormi O, Tanskanen J: Preparation of novel anion exchangers from pine sawdust and bark, spruce bark, birch bark and peat for the removal of nitrate. *Chemical Engineering Science* 98:59-68, 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.

- Kuleš M, Habuda-Stanić M: *Analiza vode*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2000.
- Kyzas GZ, Kostoglou M: Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review. *Materials* 7, 333-364, 2014.
- Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J: Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents – A review. *Journal of Environmental Management* 131:363-374, 2013.
- Lundberg JO, Weitzberg E, Gladwin MT: The nitrate – nitrite – nitric oxide pathway in physiology and therapeutics. *Critical Care Medicine* 7:156-167, 2008.
- Maier RM: Biogeochemical Cycling. U *Environmental Microbiology*. Academic Press, SAD, 360-362, 2015.
- Mao N, Yang L, Zhao G, Li X, Li Y: Adsorption performance and mechanism of Cr(VI) using magnetic PS-EDTA resin from micro-polluted waters. *Chemical Engineering Journal* 200-202:480-490, 2012.
- Matošić M, Mijatović I, Hodžić E: Nitrate Removal from Drinking Water Using Ion Exchange – Comparison of Chloride and Bicarbonate Form of the Resins. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 14(4):141-146, 2000.
- McLintock IS: The Elovich Equation in Chemisorption Kinetics. *Nature* 216:1204-1205, 1967.
- Michael Jr. H, Ayebaemi IS: Equilibrium sorption study of  $Al^{3+}$ ,  $CO^{2+}$  i  $Ag^{+}$  in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK f) waste biomass. *Acta Chimica Slovenica* 52:174-181, 2005.
- Mijatović I, Matošić M: *Tehnologija vode (interna skripta)*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2007.
- Miller WS, Castagna J, Piper AW: Understanding Ion-Exchange Resins for Water Treatment Systems. *Plant Engineering*, GE Water & Process Technologies, 1981.
- Milmile SN, Pande JV, Karmakar S, Bansiwala A, Chakrabarti T, Biniwale RB: Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indian NSSR resin. *Desalination* 276:38-44, 2011.

- 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.
- MP, Ministarstvo poljoprivrede: *Akcijski program zaštite voda od onečišćenja uzrokovanog nitratima poljoprivrednog podrijetla*. Narodne novine 15/13, 2013b.
- Mussatto SI, Dragone G, Rocha GJM, Roberto IC: Optimum operating conditions for brewer's spent grain soda pulping. *Carbohydrate Polymers* 64:8-22, 2006.
- MZ, Ministarstvo zdravlja: *Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju*. Narodne novine 125/13, 2013.
- Namasivayam C, Sangeetha D: Removal and recovery of nitrate from water by ZnCl<sub>2</sub> activated carbon from coconut coir pith, an agricultural solid waste. *Indian Journal of Chemical Technology* 12:513-521, 2005a.
- Namasivayam C, Sangeetha D: Kinetic studies of adsorption of thiocyanate onto ZnCl<sub>2</sub> activated carbon from coir pith, an agricultural waste. *Chemosphere* 60:1616-1623, 2005b.
- Naushad M, Khna MA, ALOthman ZA, Khan MR: Adsorptive removal of nitrate from synthetic and commercially available bottled water samples using De-Acidite FF-IP resin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20(5):3400-3407, 2014.
- 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.
- Nur T, Shim WG, Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J: Nitrate removal using Purolite A520E ion exchange resin: batch and fixed-bed column adsorption modelling.

- International Journal of Environmental Science and Technology*. DOI 10.1007/s13762-014-0510-6.
- Ofomaja AE: Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre. *Process Biochemistry* 42:16-24, 2007.
- Olgun A, Atar N: Removal of copper and cobalt from aqueous solution onto waste containing boron impurity. *Chemical Engineering Journal* 167:140-147, 2011.
- Olgun A, Atar N, Wang S: Batch and column studies of phosphate and nitrate removal adsorption on waste solids containing boron impurity. *Chemical Engineering Journal* 222:108-119, 2013.
- Oram B: *Nitrates and Nitrites in Drinking Water and Surface waters*. Water Research Center, 2015. <http://www.water-research.net/index.php/nitrate> [25.9.2015.]
- Orlando US, Baes AU, Nishijima W, Okada M: A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials. *Bioresource and Technology* 83:195-198, 2002.a.
- Orlando US, Baes AU, Nishijima W, Okada M: Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity. *Chemosphere* 48:1041-1046, 2002.b.
- Orlando US, Okuda T, Baes AU, Nishijima W, Okada M: Chemical properties of anion-exchangers prepared from waste natural materials. *Reactive & Functional Polymers* 55:311-318, 2003.
- Öztürk N, Bektaş TE: Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials* B112:155-162, 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.
- Patwardhan AD: *Industrial Waste Water Treatment*. Prentice-Hall of India Private Limited, New Delhi, 2008.
- Pavlović JB, Milenković JK, Rajić NZ: Modification of natural clinoptilolite for nitrate removal from aqueous media. *Journal of the Serbian Chemical Society* 79(10):1309-1322, 2014.

- Pintar A, Batista J, Levec J: Catalytic denitrification and indirect removal of nitrates from potable water. *Catalysis Today* 66:503-510, 2001a.
- Pintar A, Batista J, Levec J: Integrated ion exchange/catalytic process for efficient removal of nitrates from drinking water. *Chemical Engineering Science* 56:1551-1559, 2001b.
- Priestley AJ: Introduction and overview of approaches. U *Modern Techniques in Water and Wastewater Treatment*. CSIRO, Australia, 1995.
- Primo O, Rivero MJ, Urriaga AM, Ortiz I: Nitrate removal from electro-oxidized landfill leachate by ion exchange. *Journal of Hazardous Materials* 164:389-393, 2009.
- Qiu H, LV L, Pan B-c, Zhang Q-j, Zhang W-m, Zhang Q-x: Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A* 10(5):716-724, 2009.
- Ranade VV, Bhandari VM: Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse: An Overview. U *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. Elsevier, Ujedinjeno Kraljevstvo, 1-76, 2014.
- Rangabhashiyam S, Anu N, Giri Nandagopal MS, Selvaraju N: Relevance of isotherm model sin biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2:398-414, 2014.
- Reddy KJ, Lin J: Nitrate removal from groundwater using catalytic reduction. *Water research* 34(3):995-1001, 2000.
- Resindion S.r.l.: *Technical data sheet for Relite A490*, 2014.
- Rivett MO, Buss SR, Morgan P, Smith JWN, Bemment C: Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. *Water Research* 42:4215-4232, 2008.
- Rouabeh I, Amrani M: Equilibrium modeling of adsorption of  $\text{NO}_3^-$  from aqueous solution on activated carbom produced from pomegranate peel. *Advances in Environmental Research* 1(2):143-151, 2012.
- Ružinski N, Anić Vučinić A: *Obrada otpadnih voda biljnim uređajima*. Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, 17-21, 2010.



- Salajková M, Berglund LA, Zhou Q: Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium salts. *Journal of Materials Chemistry* 22:19798-19805, 2012.
- Samatya S, Kabay N, Yüksel Ü, Arda M, Yüksel M: Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resin. *Reactive & Functional Polymers* 66:1206-1214, 2006.
- Samer M: Biological and Chemical Wastewater Treatment Processes. U *Wastewater Treatment Engineering*, InTech, Rijeka, 1, 2015.
- Santamaria P: Nitrate in vegetables: toxicity, content, intake and EC regulation. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 86:10-17, 2006.
- Schoeman JJ, Steyn A: Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. *Desalination* 155:15-26, 2003.
- Scholten MCTH, Foekema EM, Van Dokkum HP, Kaag NHBM, Jak RG: *Eutrophication Management and Ecotoxicology*. Springer, Njemačka, 2005.
- Shrimali M, Singh KP: New methods of nitrate removal from water. *Environmental Pollution* 112:351-359, 2001.
- Sincero AP, Sincero GA: *Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater*. CRC Press, Florida, 719, 2002.
- Song H, Zhou Y, Li A, Mueller S: Selective removal of nitrate from water by a macroporous strong basic anion exchange resin. *Desalination* 296:53-60, 2012.
- Soto ML, Moure A, Domínguez H, Parajó: Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *Journal of Food Engineering* 105:(1-27), 2011.
- Sowmya A, Meenakshi S: Effective removal of nitrate and phosphate anions from aqueous solutions using functionalized chitosan beads. *Desalination and Water Treatment* 52:2583-2593, 2014a.
- Sowmya A, Meenakshi S: A novel quaternized chitosan-melamine-glutaraldehyde resin for the removal of nitrate and phosphate anions. *International Journal of Biological Macromolecules* 64:224-232, 2014b.

- 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.
- 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.
- Tedeschi S: *Zaštita voda*. Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb, 191-192, 1997.
- Thompson G, Swain J, Kay M, Forster CF: The treatment of pulp and paper mill effluent: A review. *Bioresource Technology* 77:275-286, 2001.
- Treybal RE: *Mass Transfer Operations*. McGraw-Hill, New York, USA, 1981.
- Tušar B: *Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode*. CROATIANKJIGA, Zagreb, 41, 2004.
- Vigneswaran S, Davis C, Kandasamy J: Urban Wastewater Treatment: Past, Present and Future. U *Water and Wastewater Treatment Technologies*. EOLSS Publishers/UNESCO, Singapur, 1-31, 2009.
- VRH, Vlada Republike Hrvatske: *Državni plan za zaštitu voda*. Narodne novine 8/99, 1999.
- Waranusantigul P, Pokethitiyooka P, Kruatrachue M, Upatham ES: Kinetics of basic dye (Methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environmental Pollution* 125:385-392, 2003.
- Wakida FT, Lerner DN: Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study. *Water Research* 39:3-16, 2005.
- Wang YW, Gao B-Y, Yue W-W, Yue Q-Y: Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 308:1-5, 2007.

- Wang W-Y, Yue Q-Y, Xu X, Gao B-Y, Zhang J, Li Q, Xu J-T: Optimized conditions in preparation of giant reed quaternary amino anion exchanger for phosphate removal. *Chemical Engineering Journal* 157:161-167, 2010.
- Williams DH, Fleming I: *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed. McGraw-Hill, London, 1995.
- 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.
- Zagrodni AA: *Ion Exchange Materials. Properties and Applications*. Elsevier, Oxford, Ujedinjeno Kraljevstvo, 2007.
- Zewail TM, Yousef NS: Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed. *Alexandria Engineering Journal* 54:83-90, 2015.