

Uklanjanje nitrata iz vodenih otopina modificiranom piljevinom topole

Kvaternik, Šimun

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:109:906371>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-15**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Šimun Kvaternik

**UKLANJANJE NITRATA IZ VODENIH OTOPINA MODIFICIRANOM
PILJEVINOM TOPOLE**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan 2021.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za procesno inženjerstvo
Katedra za bioprocesno inženjerstvo
Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Procesno inženjerstvo**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti**Znanstveno polje:** Biotehnologija**Nastavni predmet:** Procesi obradbe otpadnih voda**Tema rada** je prihvaćena na VII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 30. svibnja 2019. godine.**Mentor:** izv. prof. dr. sc. *Natalija Velić***Pomoć pri izradi:** dr. sc. Indira Kosović**UKLANJANJE NITRATA IZ VODENIH OTOPINA MODIFICIRANOM PILJEVINOM TOPOLE***Šimun Kvaternik, 0113136349*

Sažetak: Onečišćenje vodnih resursa spojevima dušika značajan je ekološki i zdravstveni problem te se stoga nastoje ukloniti iz vode. Adsorpcija kao učinkovita metoda za uklanjanje nitrata iz otpadnih voda, kao i primjena otpadnih lignoceluloznih materijala kao adsorbensa (biosorbensa), predmet su brojnih istraživanja. Cilj rada bio je istražiti mogućnost korištenja kemijski modificirane piljevine topole kao biosorbensa za uklanjanje nitrata iz modelnih vodenih otopina. Ispitivanje adsorpcijskih svojstava navedenog materijala uključivalo je utjecaj početne koncentracije biosorbensa (1 - 8 g/L), vrijeme adsorpcije (1 – 1440 min), početnu koncentraciju nitrata (25 – 200 mg/L) te pH vrijednost modelnih otopina (2 – 12). Analiza eksperimentalnih podataka pokazuje da je učinkovitost uklanjanja nitrata, odnosno adsorpcije bila veća od 79,24% (od 79,24% do 100%). Povećanjem masene koncentracije adsorbensa i produljenjem vremena kontakta između adsorbata i adsorbensa rezultiralo je povećanjem postotka uklanjanja nitrata. Smanjenje učinkovitosti procesa adsorpcije rezultat je povećanja početne masene koncentracije nitrata. Modelna otopina nitrata u ispitivanom pH području od 2 do 10 nema pretjeranog utjecaja na proces adsorpcije nitrata na modificiranu piljevinu topole dok u području pH 12 dolazi do značajnijeg smanjenja učinkovitosti procesa adsorpcije. Dobiveni rezultati modelirani su primjenom šaržnih linearnih ravnotežnih adsorpcijskih modela (Freundlich i Langmuir) koji dobro opisuju proces adsorpcije na modificiranu piljevinu topole; osim toga proces adsorpcije najbolje je opisan kinetičkim modelom pseudo-drugog reda. Izvodimo zaključak kako unutarstanična difuzija nije jedini ograničavajući korak u procesu difuzije te kako je uspješno primijenjena modificirana piljevina topole kao adsorbens u procesu uklanjanja nitrata iz vodenih otopina.

Ključne riječi: Nitrati, piljevina topole, adsorpcija, uklanjanje nitrata**Rad sadrži:** 41 stranica
9 slika
2 tablica
35 literaturnih referenci**Jezik izvornika:** hrvatski**Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:**

- | | |
|--|---------------|
| 1. Izv. prof. dr. sc. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. <i>Natalija Velić</i> | član-mentor |
| 3. dr. sc. <i>Marija Stjepanović</i> | član-komentor |
| 4. doc. dr. sc. <i>Ivana Tomac</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 27. rujan 2021.**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek

Faculty of Food Technology Osijek

Department of Process Engineering

Subdepartment of Bioprocess Engineering

Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Process Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Biotechnology

Course title: Wastewater Treatment Processes

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. VIII. held on May 30, 2019.

Mentor: *Natalija Velić, PhD, associate prof.*

Technical assistance: *Indira Kosović, PhD*

NITRATE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY MODIFIED POPLAR SAWDUST

Šimun Kvaternik, 0113136349

Summary: Nitrogen contamination of water resources poses major issue in ecology and health and should therefore be removed from water. Efficient methods for nitrate removal from wastewater are a subject of research, and adsorption and utilization of lignocellulosic waste materials as adsorptive agents, *e.g.* biosorbents have shown promising results. The goal of this thesis was to investigate the biosorptive potential of chemically modified poplar tree sawdust for the purposes of nitrate elimination from model water solutions. Adsorptive properties were examined by implementation of different processing conditions in certain value range, such as initial adsorbent concentrations (1-8 g/L), time of adsorption (1-1440 min), initial nitrate concentration (25-200 mg/L) and pH value of model liquids (2-12). Adsorption efficiency, *e.g.* nitrate removal efficiency acquired by experimental data analysis was in the 79.24 - 100% range. Increase of the mass concentration of adsorbent and prolongation of the adsorption time had resulted in higher efficiency in nitrate removal. Efficiency decrease was due to higher starting concentration of nitrate. Model nitrate liquid in the examined pH range of 2 to 10 has shown no particular influence in nitrate adsorption, but at the pH 12 a significant process deterioration has occurred. Results were analysed using linear Langmuir and Freundlich batch adsorption models. These models adequately describe the nitrate adsorption process on chemically modified poplar tree sawdust. In addition, the pseudo-second order reaction fitted the experimental data well. The intraparticle diffusion is not the only limiting factor in the diffusion process. The utilization of chemically modified poplar tree sawdust showed to be an efficient adsorbent for nitrate removal from model nitrate solutions

Key words: Nitrates, adsorption, poplar tree sawdust, nitrate removal

Thesis contains: 37 pages
9 figures
2 tables
35 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

Defense date: September 27th, 2021.

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

Zahvaljujem svojoj obitelji koja se puno žrtvovala radi mene i bez koje ovo ne bi bilo moguće, posebice majci koja je bila nezamjenjiva. Također hvala mojim prijateljima, posebno Ivanu i Korani koji su omogućili da ovaj put bude lakši te puno hvala mentorici izv. prof. dr. sc. Nataliji Velić i komentorici dr. sc. Mariji Stjepanović na strpljivosti i ukazanom povjerenju.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. POJAVA NITRATA U VODI ZA PIĆE	4
2.1.1. Nitrati u podzemnim vodama.....	5
2.1.2. Nitrati u otpadnim vodama	6
2.2. METODE ZA UKLANJANJE NITRATA IZ VODE	7
2.2.1. Biološke metode za uklanjanje nitrata	7
2.2.2. Fizikalno-kemijske metode za uklanjanje nitrata	7
2.3. ADSORPCIJSKE IZOTERME	10
2.4. KINETIČKI MODELI	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
3.1. ZADATAK	14
3.2. MATERIJALI I METODE	14
3.2.1. Kemikalije	14
3.2.2. Instrumenti	14
3.2.3. Priprava standardnih i modelnih otopina nitrata.....	15
3.2.4. Kemijska modifikacija piljevine topole	15
3.2.5. Šaržni adsorpcijski eksperimenti	16
3.2.6. Analitičke metode.....	18
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1. PRIPREMA KEMIJSKI MODIFICIRANE PILJEVINE TOPOLE	22
4.2. UTJECAJ MASENE KONCENTRACIJE ADSORBENSA NA UČINKOVITOST PROCESA ADSORPCIJE	22
4.3. UTJECAJ VREMENA NA UČINKOVITOST PROCESA ADSORPCIJE.....	24
4.4. UTJECAJ POČETNE MASENE KONCENTRACIJE NITRATA NA UČINKOVITOST PROCESA ADSORPCIJE	25
4.5. UTJECAJ PH VRIJEDNOSTI MODELNE OTOPINE NITRATA NA UČINKOVITOST PROCESA ADSORPCIJE	27
4.5.1. Linearni ravnotežni adsorpcijski modeli	29
4.5.2. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata kinetičkim modelima	31
5. ZAKLJUČCI	35
6. LITERATURA.....	37

1. UVOD

Voda je neophodna za održavanje svih oblika života na zemlji. Kvaliteta života izravno ovisi o kvaliteti vode. Voda predstavlja jednu od najvažnijih industrijskih sirovina i jeftin izvor energije. Razvoj gospodarstva (poljoprivreda, industrija) i rast populacije zahtijevaju čistu i pitku vodu, ali istodobno dovode do pretjeranog onečišćenja vode, što postaje ograničavajući čimbenik za rast i razvoj gospodarstva pa rješavanje ovog problema postaje sve važnije.

Po kemijskoj strukturi, nitrat je poliatomski ion dušika. Pojavljuje se u prirodi kao dio ciklusa kruženja dušika i kao takav važan je izvor dušika za sve žive organizme.

Mnoge onečišćujuće tvari u vodi imaju dugoročan negativan učinak na kvalitetu vode, što je ujedno i opasnost za zdravlje ljudi. Zaštita vodnih resursa mnogo je jeftinija od pročišćavanja nakon onečišćenja. Kao posljedica antropološke aktivnosti i geološkog sastava tla, povećane koncentracije nitrata javljaju se i u podzemnim i u površinskim vodama. Ako se nitrati koriste za prehranu biljaka u koncentracijama većim od 50 mg/L, kod odraslih osoba mogu izazvati zdravstvene probleme, dok za djecu do 6 mjeseci mogu biti smrtonosni.

U eksperimentalnom dijelu ovog rada prikazano je uklanjanje nitrata iz modelnih otopina, kemijski modificiranom piljevinom topole (lignocelulozni materijal) kao nusproizvod drvne industrije.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. POJAVA NITRATA U VODI ZA PIĆE

Dušik se u atmosferi pronalazi najvećim udjelom u obliku elementarnog plina (N_2), nešto manje u obliku dušikovog oksida i vrlo malo u obliku amonijaka. Dušikov oksid se taloži u vodenim sustavima, međutim, većina dušikovitih spojeva u vodi posljedica je razgradnje organske tvari i ispiranja poljoprivrednih površina. Dušik je jedan od najvažnijih i najčešće korištenih elemenata u ishrani biljaka. Za ishranu bilja, uglavnom se koristi u obliku nitrata (NO_3^-) jer ga takvog biljke najlakše metaboliziraju. Dušik se u tlu nalazi u količinama nedostatnim za postizanje visokih prinosa, stoga se tlo često gnoji umjetnim ili stajskim gnojivom. Urea je gnojivo sve češće korišteno u poljoprivrednoj proizvodnji. Prednosti njezine primjene su pristupačna cijena i visokog sadržaja dušika. Naime, nakon što dospije u tlo, urea se brzo raspada u amonijak koji je vrlo topljiv u vodi stoga lako dopijeva u vodene površine gdje može djelovati otrovno na ribe i druge vodene organizme. Ako se voda s povećanom količinom amonijaka dezinficira klorom, nastat će kloramini koji mogu biti još otrovniji od klora za neke vodene organizme, stoga ovakva voda predstavlja i tehnološki problem kod obrade (Basu i sur., 2014). Nitrifikacija, odnosno, biološka oksidacija amonijevih iona odvija se u dvije faze: prvo, dušične bakterije amonijak iz tla razgradnjom bjelančevina iz odumrlih biljnih i životinjskih dijelova pretvaraju u nitrit, a zatim se nitrit prevodi u nitrat. Na ovaj se način tlo obogaćuje dušikom. Proces nitrifikacije provode autotrofne aerobne bakterije. Višak nitrata u tlu, koje biljke nisu uspjele iskoristiti, oborinama se ispire i dopijeva u dublje slojeve tla i podzemne vode.

Dušikovi spojevi ukazuju na organsko onečišćenje prirodnih voda i na vrijeme kada je onečišćenje nastalo. Povećana količina amonijaka ukazuje na svježije onečišćenje, nitrita razmjerno bliskog, a nitrata davnog zagađenja organskim tvarima. Nitrati su bez okusa, boje i mirisa. Zbog toga, za utvrđivanje prisutnosti nitrata, vodu je potrebno kemijski ispitati. Koncentracija nitrata u vodama pod velikim je utjecajem aktivnosti na poljoprivrednim površinama, intenziteta oborina, navodnjavanja, uzgajanih kultura i dr. Svi ovi faktori variraju tijekom godine. Najpogodnije vrijeme za određivanje količine nitrata u vodama je kada je vjerojatnost istjecanja viška nitrata u podzemne vode veća, a to je u doba navodnjavanja i jakih kiša (Basu i sur., 2014).

Prema Zakonu o vodi za ljudsku potrošnju, voda namijenjena za ljudsku potrošnju definirana je kao „sva voda koja je u svojem izvornom stanju ili nakon obrade namijenjena za piće, kuhanje, pripremu hrane ili druge potrebe kućanstava, neovisno o njezinom porijeklu te neovisno o tome potječe li iz sustava javne vodoopskrbe, iz cisterni ili iz boca odnosno posuda za vodu“ i „sva voda koja se rabi u industrijama za proizvodnju hrane u svrhu proizvodnje, očuvanja, obrade ili stavljanja na tržište proizvoda ili tvari namijenjenih za ljudsku potrošnju“(NN 64/15, 104/17, 115/18, 16/20). Prema Članku 5. (NN 16/20) istog Zakona, zdravstveno ispravnom vodom za ljudsku potrošnju smatra se voda koja:

- „ne sadrži parazite, mikroorganizme i njihove razvojne oblike u broju koji predstavlja opasnost za zdravlje ljudi,
- ne sadrži štetne tvari u koncentracijama koje same ili zajedno s drugim tvarima predstavljaju opasnost za zdravlje ljudi,
- ne prelazi maksimalne vrijednosti parametara zdravstvene ispravnosti vode, propisane pravilnikom“ (NN 56/13, 64/15, 104/17, 115/18, 16/20).

Službeni laboratoriji za obavljanje analiza vode su laboratoriji Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo i Zavoda za javno zdravstvo županije, odnosno Grada Zagreba, koji moraju biti akreditirani prema normi HRN EN ISO/IEC 1702, a objavljeni su u Narodnim novinama i na web stranicama ministarstva nadležnog za zdravstvo. Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN, 125/2013). Najveća dopuštena koncentracija nitrata u vodi za piće je 50 mg NO₃⁻/L dok je najveća dopuštena koncentracija nitrita 0,50 mg NO₂⁻/L.

2.1.1. Nitrati u podzemnim vodama

Podzemne vode nalaze se ispod površine zemlje, odnosno ispunjavaju šupljine zemljine kore. Nastaju prodorom vode kroz pjeskovito, šljunkovito ili ispucalo kameno tlo. Prolazeći kroz vodonosnik, voda prolazi kroz različite fizičke, fizikalno-kemijske, kemijske i biokemijske procese. Od ukupne količine slatke vode, oko 30% zauzima podzemna voda. Izvor su pitke

vode za oko 2 milijarde ljudi širom svijeta, a globalna zastupljenost podzemnih voda u proizvodnji hrane je 40% (Basu i sur., 2014).

Nitratni ioni ne vezuju se za adsorpcijski kompleks tla i stoga se ispiru u dublje slojeve tla i podzemne vode. Što se više nitrata nanosi u tlo to se više nakuplja u podzemnoj vodi.

Preduvjet za kontrolu i upravljanje onečišćenjem nitratima je identificiranje izvora nitrata.

Onečišćenja podzemnih voda nitratima najčešće su uzrokovana:

- poljoprivrednom aktivnošću (upotrebom umjetnih i stajskih gnojiva)
- istjecanjem iz septičkih jama i neodgovarajuće izgrađenim kanalizacijskim sustavima
- raspadanjem biljnog i životinjskog materijala i ljudskim i životinjskim otpadom
- atmosferskom depozicijom (Filipović i sur., 2013).

Kako bi se smanjilo i spriječilo onečišćenje vode uzrokovano nitratima poljoprivrednog podrijetla, usvojena je Direktiva o nitratima (Direktiva Vijeća, 91/676 / EEZ). Tim dokumentom propisana je najveća dopuštena količina unosa čistog dušika organskim gnojivom, koja iznosi 170 kg N/ha godišnje. Također su definirana i razdoblja u kojima nije primjereno ili zabranjeno primjenjivati određeno gnojivo, kapacitet i izgradnju gnojiva itd.

Osim podzemne vode, zaštićeni su i izvori podzemne vode koji uključuju sljedeće radnje: ispuštanje neobrađenih otpadnih voda, skladištenje i zbrinjavanje otpada, izgradnja zgrada koje mogu ugroziti kvalitetu podzemnih voda, formiranje groblja i proširenje postojećeg, podzemnog i površinskog iskorištavanja mineralnih sirovina i dr. (Pravilnik o uvjetima za utvrđivanje sanitarne zaštite izvorišta (NN, 153/09, 2009).

2.1.2. Nitrati u otpadnim vodama

Otpadne vode karakterizira bitno promijenjena fizikalna, kemijska i biološka svojstva koja su neuporabiva u bilo kojem reverznom smjeru ponovnog korištenja. Sve otpadne vode

(kućanske, industrijske, oborinske i dr.) potrebno je prikupiti i na adekvatan način obraditi te otpustiti u prijemnike (jezera, rijeke, mora i dr.) bez štetnih posljedica na okoliš.

Velike količine pojave nitrata u otpadnim vodama najčešće su uzorkovane prekomjernim korištenjem umjetnih gnojiva (85% svjetske proizvodnje hrane). Industrijske otpadne vode bogate su različitim amonijevim hidroksidima i solima koji bitno povećavaju razinu nitrata u otpadnim vodama. Također, otpadne vode kućanstva sadrže oko 60% dušika u obliku amonijaka, a 40% u organskom obliku (Jambrošić, 2016).

2.2. METODE ZA UKLANJANJE NITRATA IZ VODE

Metode kojima se uklanjanju nitrati prisutni u vodi i otpadnoj vodi možemo ih podijeliti na:

- biološke i
- fizikalno-kemijske metode.

2.2.1. Biološke metode za uklanjanje nitrata

Biološke metode za uklanjanje nitrata uključuju proces denitrifikacije. Denitrifikacija je kemijski proces gdje se uz očuvanje energije disimilacijski transformiraju nitrati ili nitriti u plinoviti dušik (Zumft, 1997). Ovaj proces se odvija u nekoliko redukcijskih koraka koji su katalizirani odgovarajućim enzimima. Dolazi do slijeda reakcija gdje se nitrati ili nitriti reduciraju do dušikovog(II) oksida (NO), dušikovog(I) oksida (N₂O) i plinovitog dušika. Denitrificirajuće bakterije provode biogeokemijski proces denitrifikacije u globalnom ciklusu dušika, koji fiksirani dušik vraća u atmosferu, pri čemu on postaje ponovno dostupan za fiksaciju diazotrofnim bakterijama (Heylen, 2007).

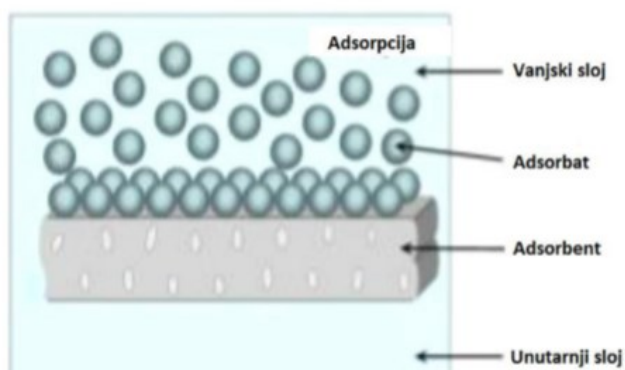
2.2.2. Fizikalno-kemijske metode za uklanjanje nitrata

Fizikalno-kemijske metode pomoću kojih se uklanjanju nitrati iz vode uključuju: ionsku izmjenu, elektrodijalizu, reverznu osmozu, kemijsku denitrifikaciju s elementarnim željezom

(FeO) ili elementarnim magnezijem (MgO), itd. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji jedna od najboljih metoda za uklanjanje nitrata navode se ionska izmjena i biološka denitrifikacija, dok Američka agencija za zaštitu okoliša (US EPA) ionsku izmjenu, reverznu osmozu i elektrodijalizu navodi kao najbolje dostupne tehnologije (Nujić, 2017.). Sve navedene tehnologije za izdvajanje nitrata imaju svoje prednosti i nedostatke. Adsorpcija na aktivnom ugljenu najjednostavnija je od korištenih metoda koja se koristi za uklanjanje nitrata dok s druge strane postoje različiti adsorbensi za uklanjanje nitrata poput:

- Prirodni adsorbensi: zeoliti, sepioliti i dr.
- Industrijski otpad: pepeo, crveni mulj i dr.
- Biološki adsorbensi: kitosan, bamusov prah i dr.
- Poljoprivredni otpad: ljuske badema, šećerna repa i dr.

Proces adsorpcije odvija se u graničnom području faza gdje dolazi do nagomilavanja adsorbata (tvari iz plina ili tekućine) na površinu krute tvari (adsorbens), što je prikazano na **Slici 1** Adsorpcija se odvija na granici faza krutina/tekućina ili krutina/plin. Prema načinu vezanja adsorbata za adsorbens adsorpcija može biti: fizikalna i kemijska. Fizikalna adsorpcija nastaje kao posljedica međudjelovanja sila (van Der Waalsova sila) koje su slabe i mogu uzrokovati desorpciju adsorbata s površine adsorbensa. Kemijska adsorpcija (kemisorpcija) je jača od fizikalne adsorpcije jer nastaje kemijska veza između adsorbensa i adsorbata (Gupta i sur., 2009).



Slika 1 Prikaz procesa adsorpcije (Sharma i Saini, 2016.)

Čimbenici koji utječu na proces adsorpcije su sljedeći: kemijski sastav adsorbensa (prisutnost funkcijskih skupina), površina adsorbensa, veličina čestica adsorbensa, karakteristike adsorbensa, pH, temperatura i drugo. Aktivni ugljen je najčešće korišteni adsorbens, dok se od konvencionalnih adsorbensa za uklanjanje onečišćujućih tvari, pa tako i nitrata iz vode koriste: ionsko izmjenjivačke smole, aluminijski oksid (glinica) i zeoliti (Bhatnagar i Minocha, 2006.). Koriste se adsorbensi s pozitivnim površinskim nabojem jer omogućuju veću učinkovitost uklanjanja nitrata iz vode. Za uklanjanje aniona učinkovitiji su materijali s Al i Fe zbog njihove amfoterne prirode (Peechattukudy i sur., 2017.). Konvencionalni adsorbensi koji se koriste pokazuju veliku učinkovitost, a nedostatak je njihova visoka cijena zbog čega se istražuju različiti otpadni lignocelulozni i drugi materijali, kao jeftinije, alternativno rješenje.

Primjena lignoceluloznih materijala kao alternativnih adsorbensa

Lignocelulozni materijali su jeftini i obnovljivi izvori energije koji nastaju kao organski otpad i nusproizvodi različitih industrija poput drvne, agro-poljoprivredne i dr. Ovi materijali se zbog svog sastava mogu primijeniti za uklanjanje različitih onečišćujućih tvari iz vode kao alternativni adsorbensi. Kod primjene lignoceluloznih materijala kao adsorbensa adsorpcija se postiže interakcijom adsorbata s funkcijskim skupinama koje su prisutne u tim materijalima. Broj skupina (npr. $-OH$ i $-COOH$) koje su zajedničke većini lignoceluloznih materijala ovisi o vrsti materijala koji se upotrebljava. Lignocelulozni materijali mogu se upotrebljavati u nativnom obliku, te se često podvrgavaju različitim modifikacijama radi povećanja dostupnosti i broja funkcijskih skupina u svrhu boljeg vezanja adsorbata i promjene svojstava materijala u procesu adsorpcije. Modifikacija lignoceluloznih materijala može se provesti obradom s organskim i anorganskim kiselinama, lužinama, otopinama soli, oksidacijskim sredstvima te drugim organskim i anorganskim spojevima (formaldehid, glutaraldehid, metanol, epiklorhidrin) (Abdolali i sur., 2014).

U ovom radu korištena je piljevina topole kao lignocelulozni materijal koji je kemijski modificirana, podrijetlom iz drvne industrije. Glavna komponenta drva je celuloza i čini 40-50% suhe tvari drva, okružuju je hemiceluloza (30%) i lignin (20-30%) koji daje čvrstoću materijalu (Sjostrom, 1993).

2.3. ADSORPCIJSKE IZOTERME

Langmuirova adsorpcijska izoterma

Kako bih se shvatila Langmuirova adsorpcijska izoterma moramo uzeti u obzir da se proces adsorpcije odvija u dvije faze istovremeno. Prva faza je adsorpcija plina na površinu adsorbensa, a druga faza predstavlja proces desorpcije (isparavanje adsorbiranog plina).

Pretpostavka na kojoj se temelji Langmuirovog model je isti afinitet svih aktivnih mjesta za adsorbat, zbog čega je adsorpcija ograničena na formiranje monomolekularnog sloja adsorbata, pri čemu molekule ne djeluju međusobno jedna na drugu (Faust and Aly, 1987.).

Langmuirova jednadžba prikazana je linearnom formulom:

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

gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

q_m – maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

Y_e – ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

K_L – Langmuirova konstanta (L/mg)

Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlichova adsorpcijska izoterma primjenjuje se u procesima kada nije moguće predvidjeti učinkovitost adsorpcije za sva mjesta površine adsorbensa.

Freundlichova izoterma je dobivena empirijskim modelom koji opisuje adsorpciju na heterogenoj površini gdje u višemolekularnom sloju postoji međudjelovanje molekula adsorbata (Namasivayam i Sangeetha, 2005).

Linearni oblik Freundlichove jednadžbe prikazan je formulom:

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

gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

γ_e – ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

n – parametar koji se odnosi na jačinu adsorpcije

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

2.4. KINETIČKI MODELI

Model pseudo-prvog reda

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

Kinetički model pseudo-prvog reda opisuje se jednadžbom:

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

gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

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

t – vrijeme (min)

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

Model pseudo-drugog reda

Ho i McKay (1998.) predložili su prikladniji kinetički model adsorpcije u otopinama. Kinetički model pseudo-drugog reda temelji se na pretpostavci kemisorpcije drugog reda.

Kinetički model pseudo-drugog reda opisuje se jednadžbom:

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

gdje je:

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

q_e - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

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

t – vrijeme (min)

Model unutarčestične difuzije (Weber-Morrisov model)

Za opisivanje mehanizma difuzije ne mogu se koristiti kinetički modeli kao što je opisano gore u modelima zbog toga se koristi jednostavna grafička metoda koju su predložili Weber i Morris kojom se dokazuje je li brzina difuzije kroz česticu najsporiji stupanj (Svilović, 2009.)

Model unutarčestične difuzije opisan je jednadžbom:

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

gdje je:

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

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

C – konstanta unutarčestičnog modela povezana s debljinom graničnog sloja.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je ispitati učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelnih otopina adsorpcijom na kemijski modificiranu piljevinu topole, lignocelulozni nusproizvod iz drvne industrije. Učinkovitost adsorpcije nitrata na modificiranu piljevinu topole ispitana je u ovisnosti o početnoj masenoj koncentraciji nitrata, masenoj koncentraciji adsorbensa, vremenu adsorpcije te pH vrijednosti modelnih otopina nitrata.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Kemikalije

U radu su korištene sljedeće kemikalije:

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

3.2.2. Instrumenti

U radu su korišteni sljedeći instrumenti:

- laboratorijski mlin, IKA Labortechnik
- analitička vaga, AW 220 M, Shimadzu

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

3.2.3. Priprava standardnih i modelnih otopina nitrata

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

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

3.2.4. Kemijska modifikacija piljevine topole

U ovom diplomskom radu korištena je piljevina topole dobivena iz drvne industrije. Prije korištenja piljevina topole isprana je do neutralnog pH vrućom destiliranom vodom te osušena na 50 °C i nakon toga samljevena u laboratorijskom mlinu. Za modifikaciju piljevine topole korištene su čestice veličine 100 – 400 µm. Veličinu čestica manjih od 1 mm dobivene su korištenjem sita promjera 1 mm. Kemijska modifikacija piljevine topole provedena je prema metodi s etilendiaminom i trietilaminom - (ETM metoda) koji su opisali Wang i sur. (2009.) i Keränen i sur. (2013.).

Na Liebigovo hladilo spojena je trogrla tikvica u koju je odvagano 2 g piljevine topole. Zatim je u tikvicu dodano 16 mL *N,N*-dimetilformamida (DMF) i 13 mL epiklorhidrina. Nakon toga tikvica je uronjena u vodenu kupelj uz neprestano miješenje na magnetskoj miješalici te je reakcija provođenja 45 minuta na 70 °C. Nakon 45 minuta u tikvicu je dodano 2,5 mL

etilendiamina i reakcija se nastavlja idućih 45 minuta. Nakon reakcije, u tikvicu je dodano 13 mL trietilamina te se reakcija nastavila uz miješanje sljedećih 120 minuta na 70 °C.

Nastali modificirani lignocelulozni materijal (piljevina topole) potom je ispran s 1 L demineralizirane vode, kako bi se uklonile zaostale kemikalije na dobivenom materijalu. Nakon toga materijal se suši tijekom 24 sata na 105 °C te se usitni u tarioniku s tučkom.

3.2.5. Šaržni adsorpcijski eksperimenti

Tijekom rada, dodana je izvagana masa adsorbensa i 50 mL modelne otopine nitrata određene koncentracije u Erlenmeyerove tikvice od 100 mL. Vremenski period adsorpcije bio je u intervalu od 5 do 1440 minuta. Proces se odvija u termostatskoj tresilici pri 130 rpm i pri 25 °C. U pripremljenim modelnim otopinama pH nije podešen, nego je podešen prilikom ispitivanja utjecaja pH na učinkovitost procesa adsorpcije. Uzorci su profiltrirani na grubom filter papiru nakon provedene adsorpcije. Spektrofotometrijski (Specord 200, Analytic Jena) na 324 nm određena je koncentracija nitrata u dobivenom filtratu. Postotak učinkovitost uklanjanja nitrata određen je prema jednadžbi:

$$\% \text{ uklanjanja nitrata} = x = \frac{(Y_o - Y_t)}{Y_o} \cdot 100$$

gdje je:

Y_o – početna masena koncentracija nitrata (mg/L)

Y_t – masena koncentracija nitrata nakon određenog vremena adsorpcije (mg/L)

Iz sljedeće jednadžbe izračunat je adsorpcijski kapacitet upotrijebljenog adsorbensa iz razlike početne i ravnotežne masene koncentracije nitrata:

$$q_e = \frac{(Y_o - Y_e)}{m} \cdot V$$

gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

Y_0 –početna masena koncentracija nitrata (mg/L)

Y_e –ravnotežna masena koncentracija nitrata (mg/L)

V–volumen modelne otopine nitrata (L)

m–masa adsorbensa (g)

Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na postotak uklanjanja nitrata iz modelne otopine

U eksperimentima koji su opisani za ispitivanje utjecaja masene koncentracije adsorbensa, masena koncentracija modelne otopine nitrata iznosio 100 mg/L, dok masene koncentracije adsorbensa iznose 1, 2, 4, 6 i 8 g/L adsorbensa.

Utjecaj vremena na postotak uklanjanja nitrata iz modelne otopine

U eksperimentima koji su opisani za ispitivanje utjecaja vremena kontakta adsorbensa i adsorbata, masena koncentracija modelne otopine iznosi 100 mg/L, masena koncentracija adsorbensa 4 g/L, a vrijeme iznosi 1, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 360 i 1440 minuta.

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

U eksperimentima koji su opisani za ispitivanje utjecaja početne masene koncentracije nitrata, masena koncentracija adsorbensa iznosila 4 g/L, vrijeme adsorpcije 180 minuta, a početne masene koncentracije nitrata iznose 25, 50, 75, 100, 150, 200, mg/L.

Utjecaj pH vrijednosti na postotak uklanjanja nitrata iz modelne otopine

U eksperimentima koji su opisani za ispitivanje utjecaja pH vrijednosti, masena koncentracija adsorbensa iznosila 4 g/L, vrijeme adsorpcije 180 minuta, a početna masena koncentracija nitrata je 100 mg/L. U rasponu od 2 do 12 ispitivan je utjecaj pH vrijednosti.

Kako bismo korigirali pH vrijednost koristili smo 0,1 mol/L otopine NaOH, 0,05 mol/L NaOH, 0,1 mol/L otopine HCl i 0,05 mol/L otopine HCl.

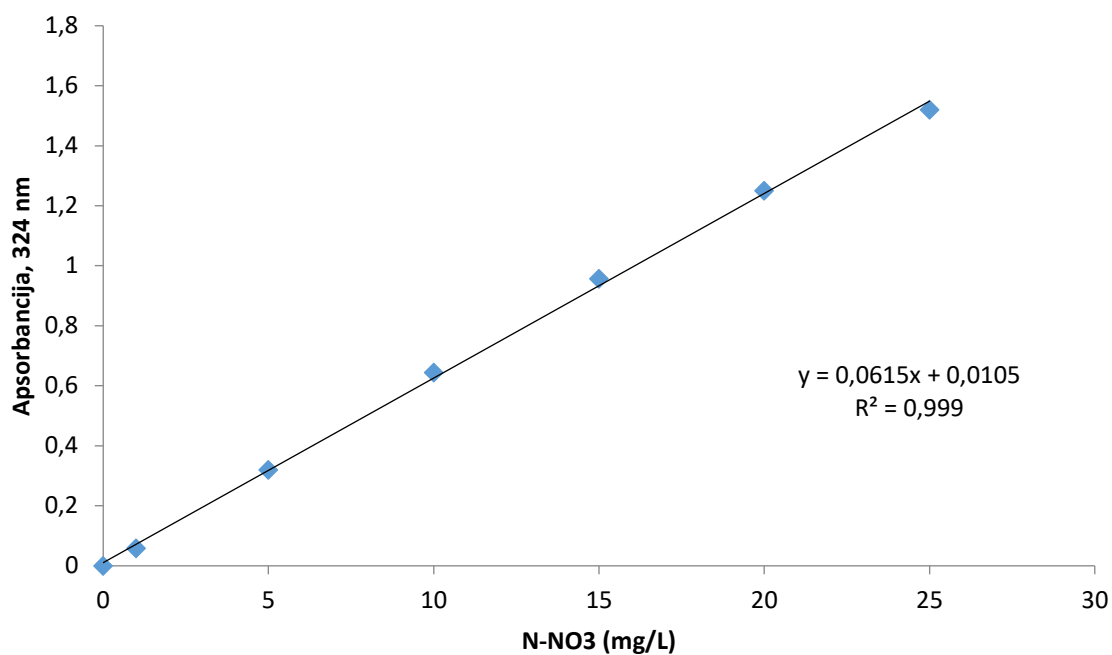
3.2.6. Analitičke metode

Određivanje koncentracije nitrata

Spektrofotometrijskom metodom ISO 7890-1:1998 (HZN, 1998) određena je koncentracija nitrata (NO_3^-). Na temelju reakcije nitrata s 2,6-dimetilfenolom u prisutnosti sumporne i fosforne kiseline, nastaju 4-nitro-2,6-dimetilfenol. Vremenski period u kojem se odvija reakcija je 5 minuta. Vrijednosti apsorbancije očitavaju se pri 324 nm, dok se koncentracija nitrata izražava se u mg/L.

Otopina 2,6-dimetilfenola priprema se na način tako da se otapa 1,2 g 2,6-dimetilfenola u 1000 mL ledene octene kiseline ($\rho = 1,05 \text{ g/mL}$). Mješavina kiseline priprema se oprezno miješanjem 500 mL sumporne kiseline (H_2SO_4) ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$) i 500 mL orto-fosforne kiseline (H_3PO_4) ($\rho = 1,69 \text{ g/mL}$).

Nakon toga 15 mL mješavine kiseline, 2 mL uzorka (modelna otopina nitrata) i 2 mL 2,6-dimetilfenolne otopine je dodano u tikvicu i dobro pomiješano. Apsorbancija na 324 nm u kivetama od 10 mm (Slika 2.) očitava se nakon 30 minuta.



Slika 2 Baždarena krivulja za određivanje koncentracije nitrata

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. PRIPREMA KEMIJSKI MODIFICIRANE PILJEVINE TOPOLE

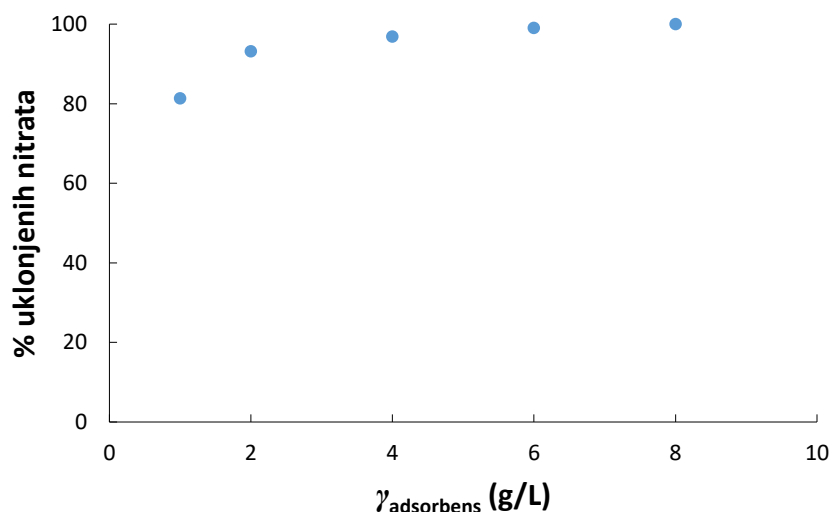
Piljevina topole je lignocelulozni nusproizvod koji nastaje u drvnjoj industriji. Modificirana piljevina topole pripremljena je ETM metodom, a dobiveni adsorbens je korišten u daljnjim šaržnim adsorpcijskim eksperimentima.. Primjenom ETM metode iz 2 g nemodificirane piljevine topole, dobiveno je 16 g modificiranog materijala. Povećanje mase lignoceluloznog materijala uzrokovano je unakrsnim povezivanjem epiklorhidrina, etilendiamina i trietilamina s funkcionalnim skupinama celuloze (i lignina).



Slika 3 Prikaz nemodificirane i modificirane piljevine topole

4.2. UTJECAJ MASENE KONCENTRACIJE ADSORBENSA NA UČINKOVITOST PROCESA ADSORPCIJE

U šaržnim adsorpcijskim eksperimentima pri sljedećim uvjetima: $\gamma_{\text{nitrat}} = 100 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, 130 rpm , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\gamma_{\text{adsorbens}} = 1 - 8 \text{ g/L}$, ispitana je učinkovitost adsorpcije, odnosno utjecaj masene koncentracije adsorbensa na postotak uklanjanja nitrata iz modelnih otopina. Na **slici 4** prikazani su rezultati utjecaja uklanjanja postotka nitrata o masenoj koncentraciji adsorbensa.



Slika 4 Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na postotak uklanjanja nitrata iz vodenih otopina adsorpcijom na modificiranu piljevinu topole ($\gamma_{\text{nitrat}} = 100 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, 130 rpm , $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\gamma_{\text{adsorbens}} = 1 - 8 \text{ g/L}$)

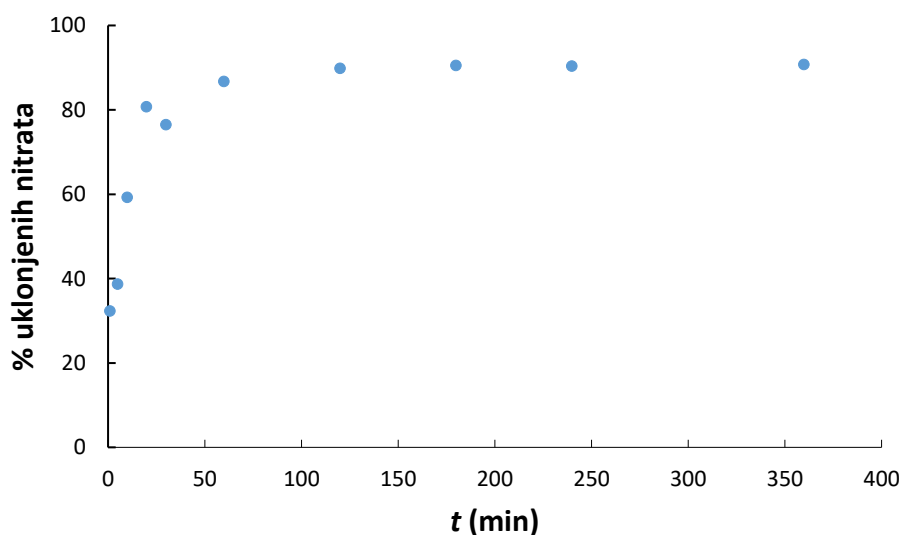
Postotak uklanjanja nitrata uzrokovan je povećavanjem masene koncentracije adsorbensa jer je povećan broj dostupnih adsorpcijskih mjesta, kao što je prikazano na slici 4. Povećavanjem masene koncentracije adsorbensa od 1 g/L do 8 g/L, povećava se postotak uklanjanja nitrata iz modelne otopine nitrata koja je početne koncentracije 100 mg/L, postotak uklanjanja pri tome iznosi od 62,74% do 100%. Povećavanjem koncentracije adsorbensa s 1 g/L na 2 g/L uočeno je značajnije uklanjanje postotka nitrata (29% je veći postotak uklanjanja), dok daljnje povećavanje masene koncentracije adsorbensa na 4, 6 i 8 g/L dovodi do manje izražene promjene uklanjanja nitrata u odnosu na prethodnu koncentraciju adsorbensa. Ovo je u skladu s rezultatima Keränen i sur. (2013.) koji navode kako se postotak uklanjanja nitrata iz vodenih otopina povećao s povećanjem koncentracije modificiranog lignoceluloznog adsorbensa (modificirana piljevina bora).

Adsorpcijski kapacitet smanjuje se povećavanjem masene koncentracije adsorbensa. Pri masenoj koncentraciji adsorbensa od 1 g/L, adsorpcijski kapacitet iznosi 93,46 mg/g, dok

daljnjim povećanjem masene koncentracije adsorbensa kapacitet opada i pri najvećoj masenoj koncentraciji adsorbensa od 8 g/L iznosi 14,36 mg/g. Na osnovi dobivenih rezultata za provedbu daljnjih adsorpcijskih eksperimenata odabrana je masena koncentracija adsorbensa od 4 g/L.

4.3. UTJECAJ VREMENA NA UČINKOVITOST PROCESA ADSORPCIJE

Pri sljedećim uvjetima: $\gamma_{\text{nitrat}} = 100 \text{ mg/L}$, $\gamma_{\text{adsorbens}} = 4 \text{ g/L}$, 130 rpm, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ i $t = 1 - 360 \text{ min}$ ispitana je ovisnost postotka uklanjanja nitrata iz modelnih otopina u ovisnosti o vremenu adsorpcije. Na **slici 5** prikazani su rezultati utjecaja vremena adsorpcije na postotak uklanjanja nitrata.



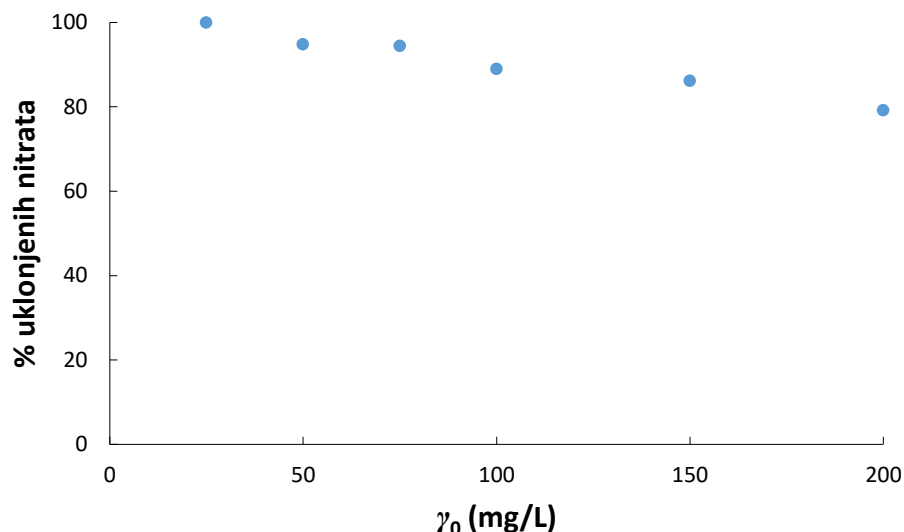
Slika 5 Utjecaj vremena na postotak uklanjanja nitrata iz vodenih otopina adsorpcijom na modificiranu piljevinu topole ($\gamma_{\text{nitrat}} = 100 \text{ mg/L}$, $\gamma_{\text{adsorbens}} = 4 \text{ g/L}$, $t = 180 \text{ min}$, 130 rpm, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Na adsorpcijski kapacitet i postotak uklanjanja adsorbata bitan utjecaj ima vrijeme kontakta između adsorbata i adsorbensa. Kao što je prikazano na **slici 5** povećanjem vremena kontakta između adsorbata i adsorbensa, povećava se i postotak uklanjanja nitrata dok se ne postigne ravnotežno stanje. Dobiveni rezultati eksperimenta ukazuju na početno brže uklanjanje

nitrate u prvih 20 minuta (postotak uklanjanja nitrata od 80%, kapacitet adsorpcije 19,16 mg/g). U drugom dijelu mjerenja eksperimenta nakon 120 minuta, postotak uklanjanja nitrata s vremenom se smanjuje dok se ne postigne ravnotežno stanje. Brzina uklanjanja nitrata je sporija u kasnijim fazama adsorpcije što se može pripisati manjem broju slobodnih adsorpcijskih mjesta. Veći broj mjesta koja su dostupna za adsorpciju omogućuje brže uklanjanje nitrata u početnim fazama procesa adsorpcije (Wanyonyi i sur., 2014.). Nakon što je postignuto ravnotežno stanje postotak uklanjanja nitrata iznosi oko 90 %, a kapacitet adsorpcije iznosi 21,55 mg/g. Kao što nije prikazano u grafu nakon 1440 minuta tj. 24 h, postotak uklanjanja nitrata nije se značajno povećao u usporedbi s postotkom uklanjanja nitrata nakon što je uspostavljeno ravnotežno stanje. Vrijeme kontakta između adsorbensa i adsorbata (180 minuta) izabrano je za provođenje daljnjih eksperimenata s ciljem da se osigura postizanje ravnotežnog stanja.

4.4. UTJECAJ POČETNE MASENE KONCENTRACIJE NITRATA NA UČINKOVITOST PROCESA ADSORPCIJE

Pri sljedećim eksperimentalnim uvjetima $\gamma_{\text{adsorbens}} = 4 \text{ g/L}$, $t = 180 \text{ min}$ 130 rpm, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ te $\gamma_{\text{nitrat}} = 25 - 200 \text{ mg/L}$ ispitan je utjecaj početne masene koncentracije nitrata na učinkovitost adsorpcije. Rezultati su prikazani na **slici 6** kao ovisnost postotka uklanjanja nitrata o početnoj masenoj koncentraciji otopine nitrata.

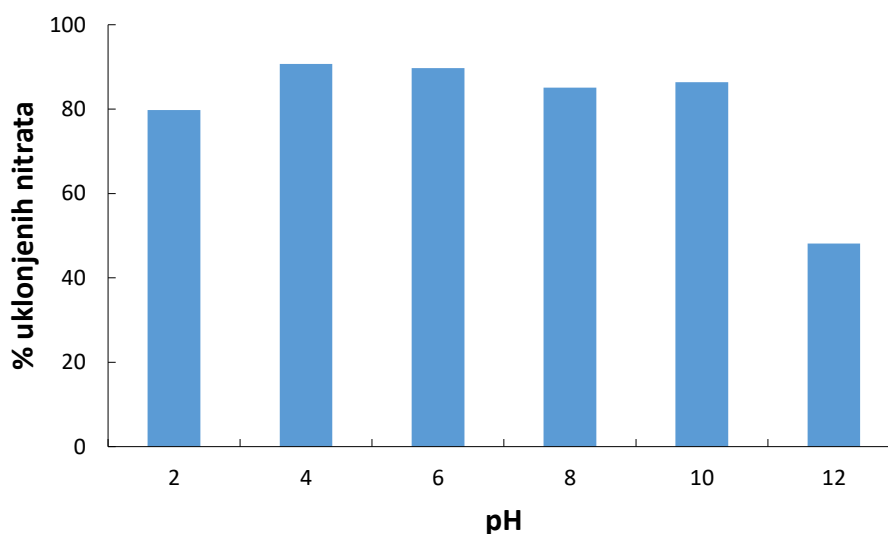


Slika 6 Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na postotak uklanjanja nitrata iz vodenih otopina adsorpcijom na modificiranu piljevinu topole ($\gamma_{\text{adsorbens}} = 4 \text{ g/L}$, $t = 180 \text{ min}$, 130 rpm , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Na **Slici 6** prikazani su rezultati eksperimenta koji prikazuju smanjenje učinkovitosti adsorpcije s povećanjem masene koncentracije nitrata pri konstantnoj masenoj koncentraciji adsorbensa. Pri početnoj masenoj koncentraciji od 25 mg/L , postotak uklanjanja nitrata iznosio je 100% , a kapacitet adsorpcije iznosio je $5,65 \text{ mg/g}$. Prilikom povećanja početne masene koncentracije nitrata dolazi do očekivanog smanjenja postotka uklanjanja nitrata. Kod najveće početne koncentracije nitrata (200 mg/L), postotak uklanjanja nitrata iznosi $79,24\%$, ali je zato kapacitet adsorpcije najveći i iznosi $37,30 \text{ mg/g}$. Rezultatima eksperimenta dolazimo do zaključka kako je uklanjanje nitrata adsorpcijom na kemijski modificiranu piljevinu topole proces koji ovisi o koncentraciji adsorbata (Naushad i sur., 2018.), a postotak uklanjanja nitrata smanjuje se zbog zasićenja aktivnih mjesta na adsorbensu. Navedeni rezultati u skladu su s istraživanjima Sowmya i Meenakshi (2014.) koji su ispitali kvaterniziranu smolu od kitozana-melamina-glutaraldehida te naveli da se kapacitet adsorpcije značajno povećava s povećanjem početne masene koncentracije nitrata (najveći postignuti je $97,5 \text{ mg/g}$), a pri tome se postotak uklanjanja nitrata smanjuje. Karachalios i sur. (2013.), Stjepanović i sur. (2019., 2021.a) navode slične trendove.

4.5. UTJECAJ PH VRIJEDNOSTI MODELNE OTOPINE NITRATA NA UČINKOVITOST PROCESA ADSORPCIJE

Pri sljedećim uvjetima $\gamma_{\text{nitrat}} = 100 \text{ mg/L}$, $\gamma_{\text{adsorbens}} = 4 \text{ g/L}$, $t = 180, 130 \text{ rpm}$ i $T = 25 \text{ °C}$ u području pH vrijednosti od 2,0 do 12,0 ispitan je utjecaj pH vrijednosti na učinkovitost procesa adsorpcije nitrata iz modelne otopine. Na slici 7 rezultati su prikazani kao ovisnost postotka uklanjanja nitrata o pH modelne otopine nitrata u obliku grafa.



Slika 7 Utjecaj pH na postotak uklanjanja nitrata iz vodenih otopina adsorpcijom na modificirani piljevinu topole ($\gamma_{\text{nitrat}} = 100 \text{ mg/L}$, $\gamma_{\text{adsorbens}} = 4 \text{ g/L}$, $t = 180 \text{ min}$, 130 rpm , $T = 25 \text{ °C}$)

Rezultat uklanjanja nitrata modificiranom piljevinom topole najviše je iznosio oko 90 % pri pH vrijednosti modelne otopine 4 i 6. Pri pH vrijednosti 12 modelne otopine uklanjanje nitrata iznosilo je 48,13% dok u cijelom eksperimentu postotak uklanjanja nitrata u ispitivanom pH području (2, 4, 6, 8, 10) iznosi više od 85%. 21 mg/g je iznos adsorpcijskog kapaciteta pri pH vrijednosti 4 i 6 dok 11,73 mg/g iznos je adsorpcijskog kapaciteta pri pH vrijednosti modelne otopine pH=12.

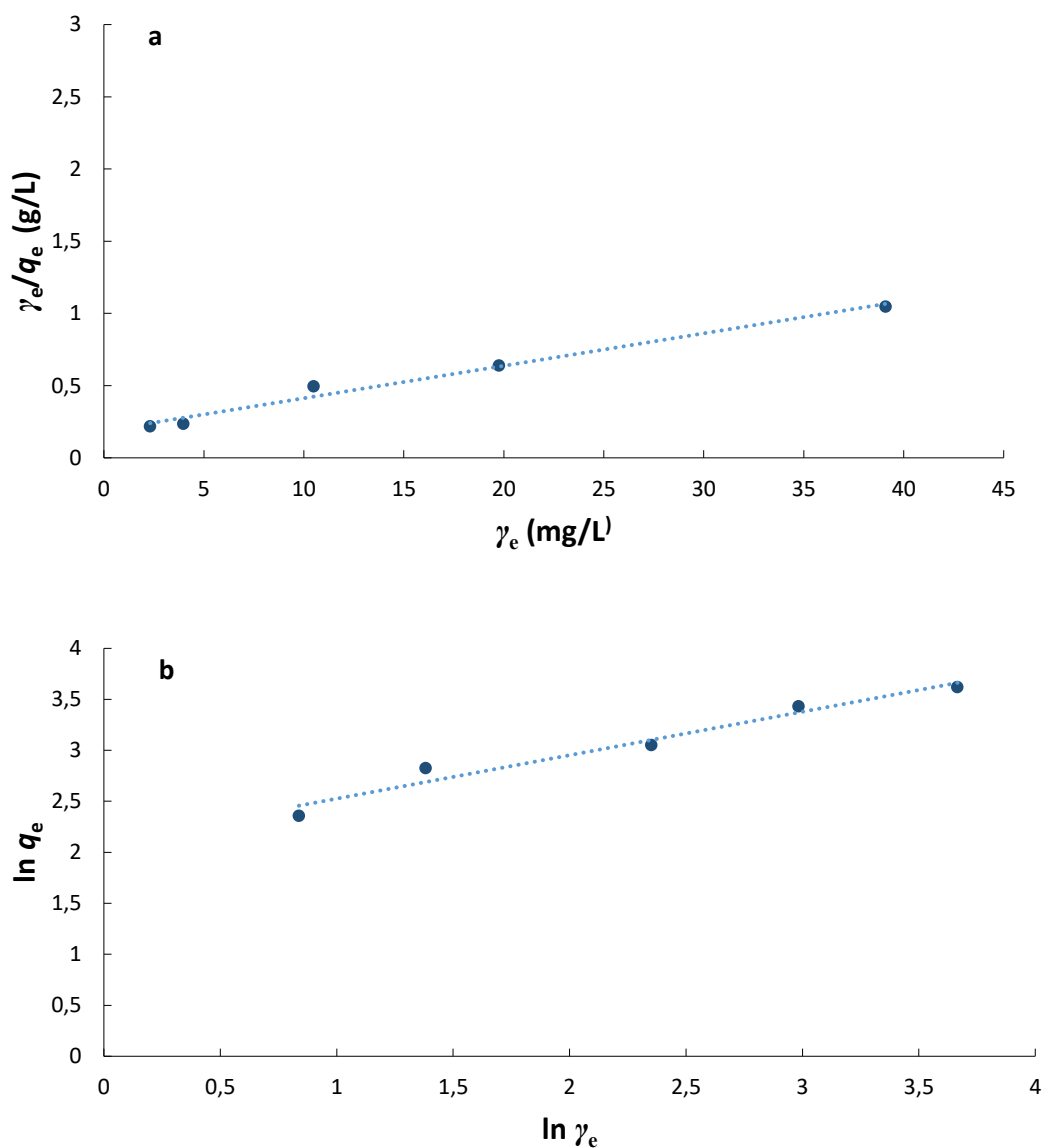
Iz prethodno navedenog vidljivo je da modelna otopina nitrata u ispitivanom pH području od 2 do 10 nema pretjeranog utjecaja na učinkovitost procesa adsorpcije nitrata na kemijski

modificiranu piljevinu topole. S druge strane kada je iznos pH vrijednosti modelne otopine nitrata 12 dolazi do značajnog smanjenja učinkovitosti procesa adsorpcije. Zastupljeno objašnjenje je da se pri većoj pH vrijednosti modelne otopine nitratni ioni natječu za slobodna adsorpcijska mjesta s prisutnim OH⁻ ionima.

Kemijski modificiran (kvarterniziran) kitozan koristili su kao adsorbens Sowmya i Meenakshi (2013.) gdje su prikazali slične rezultate. Shojaipour i sur. (2020.) proučavali su adsorpciju nitrata na funkcionalizirani hidrogel (GT) u pH rasponu 3-10 te zaključili da je najveći postotak uklanjanja nitrata u neutralnom pH području, a u kiselom pH području ono opada zbog hidracije hidroksilnih grupa na GT-u.

4.5.1. Linearni ravnotežni adsorpcijski modeli

Adsorpcijske izoterme daju informaciju o distribuciji između tekuće i čvrste faze u ravnotežnom stanju i daju uvid u maksimalni adsorpcijski kapacitet nekog adsorbensa (Stjepanović i sur., 2021.b). U tu svrhu obično se koriste Langmuirova i Freundlichova adsorpcijska izoterma. Na **slici 8** prikazane su adsorpcijske izoterme za nitrata adsorbirane na modificiranu piljevinu topole, dok su u **tablici 1** prikazani ravnotežni parametri Langmuirovog i Freundlichovog modela adsorpcije.



Slika 8 Langmuirova (a) i Freundlichova (b) izoterma adsorpcije nitrata na kemijski modificiranu piljevinu topole

Tablica 1 Prikazuje ravnotežne parametre Langmuirova i Freundlichova adsorpcijskog modela za adsorpciju nitrata na kemijski modificiranu piljevinu topole pri temperaturi od 25 °C.

Langmuirov model		
$q_m / (\text{mg/g})$	$K_L / (\text{L/mg})$	R^2
44,444	0,119	0,983
Freundlichov model		
n	$K_F / (\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$	R^2
2,347	8,166	0,964

Langmuirov adsorpcijski model pretpostavlja da se na površini adsorbensa stvara monomolekularni sloj, ujednačena energija adsorpcije na cijeloj površini i da nema interakcije između molekula. Da bi se opisala višeslojna adsorpcija na heterogenim površinama, gdje postoji interakcija između molekula adsorbata, koristi se Freundlichov adsorpcijski model.

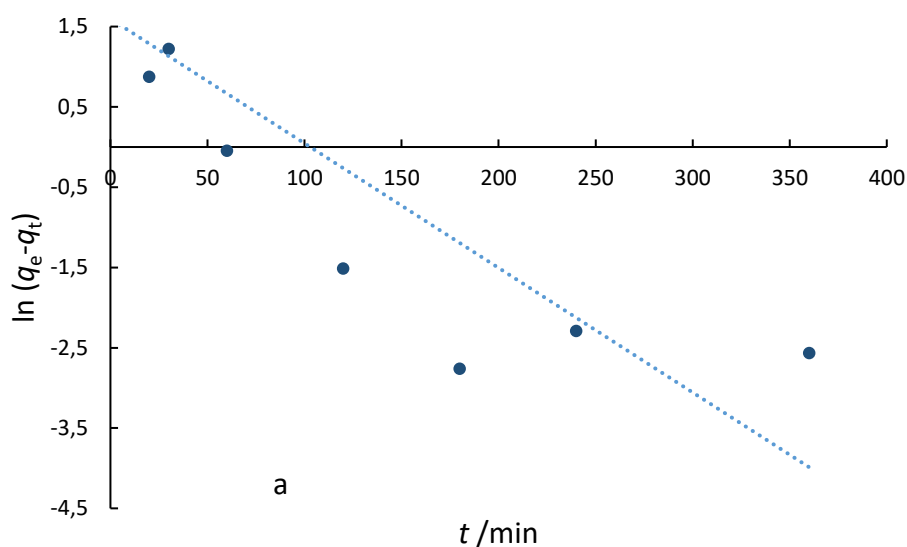
U **tablici 1** prikazani su parametri izračunati pomoću Langmuirovog i Freundlichovog adsorpcijskog modela. Prema koeficijentima korelacije (R^2), vidljivo je da je kod oba modela dobro opisan proces adsorpcije nitrata na kemijski modificiranu piljevinu topole. Kapacitet adsorpcije izračunat pomoću Langmuirovog modela ($q_m = 44,44 \text{ mg/g}$) nešto je veći od eksperimentalno određenog kapaciteta adsorpcije ($q_{m \text{ exp}} = 37,30 \text{ mg/g}$).

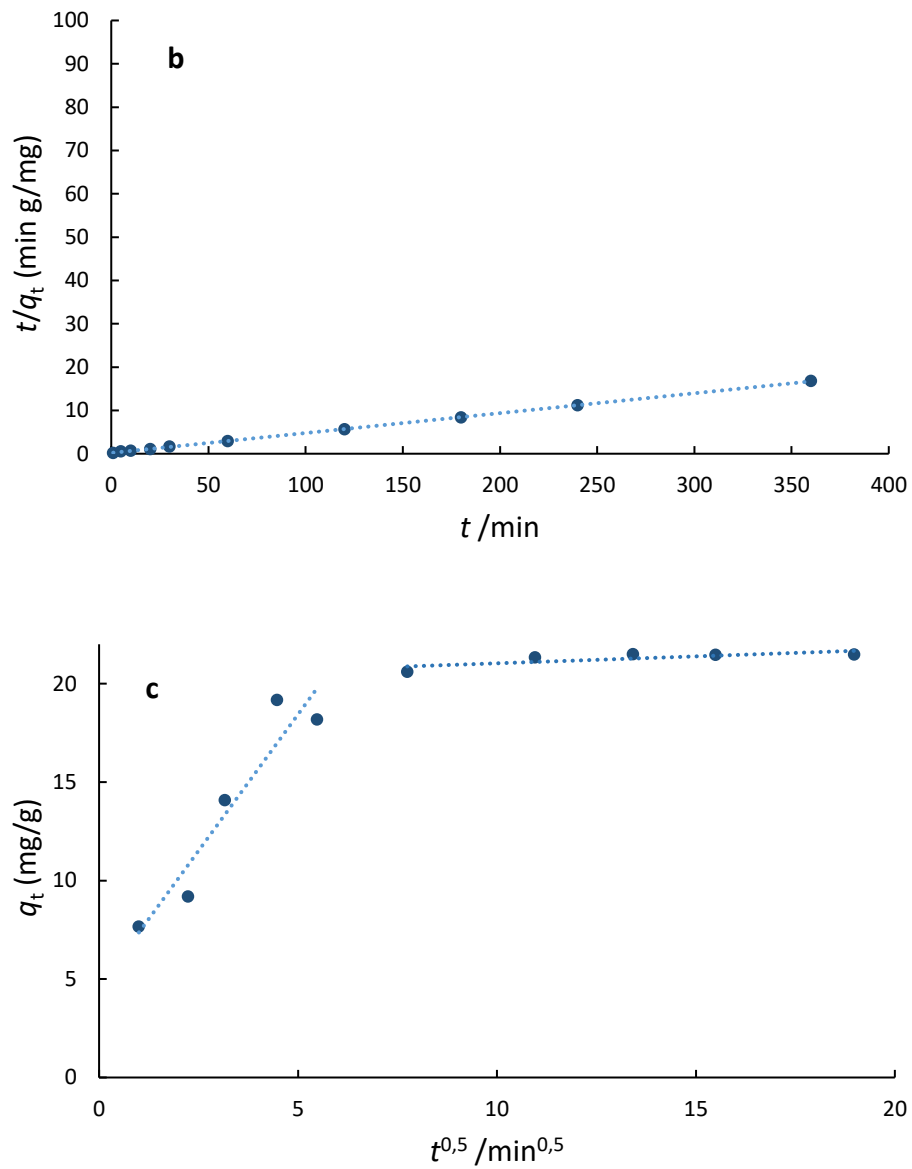
Kapacitet vezanja adsorbata prikazuje parametar K_F dok afinitet adsorbensa prema adsorbatu prikazuje parametar n . Adsorpcija je kemijski proces ako je $n < 1$, adsorpcija je linearna ako je $n = 1$, a adsorpcija je fizikalni proces ako je $n > 1$ (Desta, 2013). Također, adsorpcija se smatra uspješnom, ako je vrijednost parametra n između 2 i 10, a adsorpcija je neuspješna

kada je parametra n vrijednosti manji od 1. U ovom radu, vrijednost n je 2,347 što dokazuje da se radi o fizikalnom procesu koji je učinkovit s kapacitetom vezanja od $K_F = 8,166 \text{ mg/g(L/mg)}^{1/n}$.

4.5.2. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata kinetičkim modelima

Za utvrđivanje mogućih adsorpcijskih mehanizama, primjenjuju su modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda te model unutarčestične difuzije. Kinetikom se opisuje brzina adsorpcije na granici čvrsto-tekuće te se može koristiti u dizajniranju adsorpcijskih tehnologija. Na slici 9 prikazani u ravnotežni kinetički modeli za adsorpciju nitrata, a u tablici 2 izračunate vrijednosti kinetičkih parametara.





Slika 9 Kinetički model pseudo-prvog reda (a), pseudo-drugog reda (b) i unutarčestične difuzije (c)

Tablica 2 Parametri primijenjenih kinetičkih modela za adsorpciju nitrata na kemijski modificiranu piljevinu topole pri temperaturi 25 °C

Model pseudo-prvog reda					
$q_{m1} / \text{mg g}^{-1}$	k_1 / min^{-1}			R^2	
4,938	0,016			0,778	
Model pseudo-drugog reda					
$q_{m2} / \text{mg g}^{-1}$	$k_2 / \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$			R^2	
21,786	0,011			0,999	
Model unutarčestične difuzije					
$k_{i1} / \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$	C_1	R^2_1	$k_{i2} / \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$	C_2	R^2_2
2,769	4,593	0,902	0,071	20,328	0,631

U korelacijama vrijednosti koeficijenta izraženim u **Tablici 2**, zaključujemo kako proces adsorpcije nitrata na kemijski modificiranu piljevinu topole je najbolje opisan kinetičkim modelom pseudo-drugog reda ($R^2 = 0,999$), koji ukazuju na činjenicu da se proces adsorpcije odvija između adsorbata i adsorbensa jednostavnim kemijskim reakcijama, što dokazuju i sljedeća istraživanja (Banu i Meenakshi., 2017; Hamoudi i sur., 2017.).

Difuzijski kinetički modeli opisuju transport mase od adsorbata do adsorbensa pri čemu pojedine faze adsorpcije utječu na njenu ukupnu brzinu. Prema Weberu (1984), prvi korak je transport u filmu (difuzija u filmu), u kojem se adsorbat prenosi iz tekućine do vanjske površine adsorbensa, drugi korak je unutarčestična difuzija, u kojem adsorbat difundira s vanjske površine adsorbensa u pore, a treći korak je adsorptivno vezanje u ravnotežnom stanju, u kojem se adsorbat veže na aktivna mjesta adsorbensa.

Slika 9c ukazuje na multilinearost procesa, a u **tablici 2** su prikazani modelirani parametri difuzije u filmu pri čemu je vrijednost k_{i1} 2,769 mg/g min, a C (debljina graničnog sloja) je 4,593. Drugi linearni dio označava ravnotežno stanje zbog niže koncentracije adsorbata u otopini, što objašnjavaju podaci za malu brzinu adsorpcije ($k_{i2} = 0,071$ mg/g min), i deblji granični sloj ($C = 20,328$). Iz navedenoga može se izvesti zaključak da utjecaj na brzinu adsorpcije ima sloj otopine oko adsorbensa, te da unutarstanična difuzija nije jedini ograničavajući korak u procesu.

5. ZAKLJUČCI

Na temelju prevedenih rezultata istraživanja u ovom radu možemo zaključiti sljedeće:

- Korištenjem ETM metode, uspješno je kemijski modificirana piljevina topole kao lignocelulozni nusproizvod. Iz 2 g nemodificirane piljevine topole dobiveno je 16 g modificiranog materijala koji se koristio kao adsorbens u uklanjanju nitrata.
- Tijekom eksperimentalnih ispitivanja u ovom radu, provedeni su različiti faktori utjecaja adsorpcije na modificiranu piljevinu topole pri čemu je postotak uklanjanja nitrata iznosio više od 62,74 %.
- Masena koncentracija adsorbensa od 1 do 4 g/L uzrokovala je povećanje postotka uklanjanja nitrata dok povećavanjem masene koncentracije adsorbensa od 4 do 8 g/L nije pokazalo značajniji postotak uklanjanja nitrata.
- Na adsorpcijski kapacitet i postotak uklanjanja nitrata, bitan utjecaj ima vrijeme kontakta između adsorbensa i adsorbata sve do postizanja ravnotežnog stanja.
- Modelna otopina nitrata u ispitivanom pH području od 2 do 10 nema pretjeranog utjecaja na proces adsorpcije nitrata na kemijski modificiranu piljevinu topole dok u pH području od 12 dolazi do značajnijeg smanjenja učinkovitosti procesa adsorpcije.
- Proces adsorpcije nitrata na modificiranu piljevinu topole dobro opisuju linearni ravnotežni adsorpcijski modeli (Freundlich i Langmuir)
- U korelacijama vrijednosti koeficijenata zaključujemo kako je proces adsorpcije nitrata na kemijski modificiranu piljevinu topole najbolje opisan kinetičkim modelom pseudo-drugog reda ($R^2=0,999$).
- Analizom podataka iz ovog rada možemo izvesti zaključak da utjecaj na brzinu adsorpcije ima sloj otopine oko adsorbensa te da unutarstanična difuzija nije jedini ograničavajući korak u procesu difuzije.

6. LITERATURA

- Abdolali A, Guo WS, Ngo HH, Chen SS, Nguyen NC, Tung KL: Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology* 160:57–66, 2014.
- Banu HT, Meenakshi S: Synthesis of a novel quaternized form of melamine–formaldehyde resin for the removal of nitrate from water. *Journal of Water Process Engineering* 16:81-89, 2017.
- Basu S, Singh SK, Tewari PK, Batra VS, Balakrishnan M: Treatment of nitrate-rich water in a baffled membrane bioreactor (MBBR) employing waste derived materials. *Journal of Environmental Management* 146:16-21, 2014.
- 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.
- Desta MB: Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (*Eragrostis tef*) Agricultural Waste. *Journal of Thermodynamics* 2013:1-6, 2013.
- EC, European Commission: *Direktiva Vijeća od 12. prosinca 1991. o zaštiti voda od onečišćenja uzrokovanog nitratima iz poljoprivrednih izvora*. Službeni list Europske unije 91/676/EEZ, 1991.
- Faust SD, Aly OM: *Adsorption Process for Water Treatment*. Butterworths Publishers, Stoneham, 1987.
- 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.
- Gupta VK, Suhas: Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review. *Journal of environmental management*, 90:2313-2342, 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.
- Heylen K: Study of the genetic basis of denitrification in pure culture denitrifiers isolated from activated sludge and soil. *Disertacija*. Faculty of Sciences, Ghent University, Ghent, Belgija, 2007.
- Ho YS, McKay G: A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 76:332-340, 1998.
- Hrvatski zavod za norme: *Kakvoća vode: Određivanje nitrata-Spektrometrijska metoda s 2,6 – dimetilfenolom*. ISO 7890-1:1998.
- Hrvatski zavod za norme: *Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija*. HRN EN ISO/IEC 17025:2017.
- Jambrušić S: *Određivanje dušikovih spojeva u otpadnim vodama s pročištača otpadnih voda. Završni rad*. Međimursko veleučilište u Čakovcu, Čakovec, 2016.
- 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.
- Karachalios A, Wazne M: Nitrate removal from water by quaternized pine bark using choline based ionic liquid analogue. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88:664–671, 2013.
- Keränen A, Leiviskä T, Gao BY, Hormi O, Tanskanen, J: Preparation of novel anion exchangers from pine sawdust and bark, spruce bark, birch bark and peat for the removal of nitrate. *Chem. Eng. Sci.* 98:59-68, 2013.
- Namasivayam C, Sangeetha D: Removal of molybdate from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *Bioresource Technology*, 10: 1194-1200, 2005.

- Naushad M, Sharma G, Kumar A, Sharma S, Ghfar AA, Bhatnagar A, Stadler FJ, Khan MR: Efficient removal of toxic phosphate anions from aqueous environment using pectin based quaternary amino anion exchanger. *Int. J. Biol. Macromol.* 106:1-10, 2018.
- NN, Narodne novine: *Zakon o vodi za ljudsku potrošnju* NN 56/13, 64/15, 104/17, 115/18, 16/20.
- Nujić M: Uklanjanje nitrata iz otpadnih voda modificiranim nusproizvodima prehrambene industrije. *Doktorski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2017.
- Peechattukudy Lizmol A, Dhoble RM: Removal of Nitrate from Groundwater by Zeolite – A Batch Study. *International Journal of Science and Research* 6:369-374, 2017.
- Svilović S: Studij kinetike ionske izmjene bakra na zeolitu NaX, *Doktorska disertacija*. Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2009.
- Sharma R, Saini P: Graphene-Based Composites and Hybrids or Water Purification Applications. In *Diamond and Carbon Composite and Nanocomposited*. Matromol, 23, 2016.
- Shojaipour M, Ghaemy M, Amininasab SM: Removal of NO₃⁻ ions from water using bioadsorbent based on gum tragacanth carbohydrate biopolymer. *Carbohydr. Polym.* 227:115367, 2020.
- Sjostrom E: *Wood Chemistry. Fundamentals and Application, 2nd ed.: Academic press*, San Diego. USA. 1993.
- Sowmya A, Meenakshi S: An efficient and regenerable quaternary amine modified chitosan beads for the removal of nitrate and phosphate anions. *J. Environ. Chem. Eng.* 1:906-915, 2013.
- Sowmya A, Meenakshi S: A novel quaternized chitosan–melamine–glutaraldehyde resin for the removal of nitrate and phosphate anions. *Int. J. Biol. Macromol.* 64:224–232, 2014.

- Stjepanović M, Velić N, Galić A, Kosović I, Jakovljević T, Habuda-Stanić M: From waste to biosorbent: Removal of congo red from water by waste wood biomass. *Water* 2021, 13:2-17, 2021.
- Stjepanović M, Velić N, Lončarić A, Gašo-Sokač D, Bušić V, Habuda-Stanić M: Adsorptive removal of nitrate from wastewater using modified lignocellulosic waste material. *J. Mol. Liq.* 285:535–544, 2019.
- Stjepanović M, Velić N, Habuda-Stanić M: Modified Grape Seeds: A Promising Alternative for Nitrate Removal from Water. *Journal of molecular liquids.* 285:535-544, 2019.
- Wanyonyi WC, Onyari JM, Shiundu PM: Adsorption of congo red dye from aqueous solutions using roots of eichhornia crassipes: Kinetic and equilibrium studies. *Energy Procedia* 50:862-869, 2014.
- Weber WJ: Jr. Evolution of a Technology. *J. Environ. Eng.* 110:899-917, 1984.
- Zumft WG: Cell Biology and Molecular Basis of Denitrification. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 61:533-616, 1997.