

PRIMJENA KEMIJSKI MODIFICIRANIH LIGNOCELULOZNIH MATERIJALA PRI UKLANJANJU NITRATA IZ OTPADNIH VODA

Kristek Janković, Antonija

Doctoral thesis / Disertacija

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:236:882494>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-03**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Doctoral School, Josip Juraj University in Osijek](#)



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

INSTITUT RUDER BOŠKOVIĆ, ZAGREB

Interdisciplinarni doktorski studij Zaštita prirode i okoliša

Antonija Kristek Janković, mag. ing. techn. aliment.

**PRIMJENA KEMIJSKI MODIFICIRANIH LIGNOCELULOZNIH
MATERIJALA PRI UKLANJANJU NITRATA IZ OTPADNIH VODA**

Doktorski rad

Osijek, 2024.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Institut Ruđer Bošković, Zagreb
Doktorski studij Zaštita prirode i okoliša

Doktorski rad

Znanstveno područje: Interdisciplinarno područje znanosti
Znanstveno polje: Kemija

**PRIMJENA KEMIJSKI MODIFICIRANIH LIGNOCELULOZNIH MATERIJALA PRI UKLANJANJU NITRATA IZ
OTPADNIH VODA**

Antonija Kristek Janković, mag.ing.techn.aliment.

Doktorski rad je izrađen na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu Osijek, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Kineskoj akademiji znanosti i tvrtki Vodovod-Osijek d.o.o.

Mentor: prof. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić, Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku

Komentor: izv. prof. dr. sc. Mario Šiljeg, Institut za vode Josip Juraj Strossmayer

Sažetak doktorskog rada:

U ovom radu ispitana je mogućnost primjene tri lignocelulozna materijala koji su nusproizvodi prehrambene industrije: ljuska bundeve, ljuska kakaovog zrna i ljuska suncokreta. Prije procesa adsorpcije uzorci navedenih lignoceluloznih materijala pripremljeni su i obrađeni procesom mljevenja, klasiranja te kemijske modifikacije u cilju povećanja broja aktivnih mjesta vezanja za uklanjanje nitrata iz modelnih i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije. Analiziran je utjecaj vremena, pH vrijednosti, početne koncentracije nitrata, početne koncentracije adsorbensa, te temperature. Eksperimentalni podatci dobiveni primjenom šaržnih adsorpcijskih eksperimenata analizirani su primjenom ravnotežnih adsorpcijskih modela (Langmuir, Freundlich i Dubinin-Radushkevich). Za istraživanje adsorpcijskog mehanizma primjenjeni su model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i model unutarčestične difuzije. Morfološka karakterizacija kemijski modificiranih i nitrata zasićenih ispitivanih adsorbenasa provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom (FE SEM), dok je utjecaj odlaganja iskorištenih zasićenih adsorbenasa na okoliš, odnosno njihova akutna i kronična toksičnost ispitana ekotoksikološkim testom pomoću planktonskog račića *Daphnia magna*. Modificirane ljuske bundeve, modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske suncokreta pokazale su vrlo dobra svojstva te bi mogle biti konkurentni uz već poznate i postojeće „low-cost“ adsorbense kao potencijalni adsorbensi za uklanjanje nitrata iz voda i otpadnih voda.

Broj stranica: 247

Broj slika: 96

Broj tablica: 31

Broj priloga: 51

Broj literaturnih navoda: 139

Jezik izvornika: Hrvatski

Ključne riječi: uklanjanje nitrata, otpadna voda, adsorpcija, kemijska modifikacija, lignocelulozni materijal

Datum obrane: 5.7.2024.

Povjerenstvo za obranu:

1. izv. prof.dr.sc. Maja Dutour Sikirić, znanstvena savjetnica
2. prof. dr. sc.Lidija Jakobek Barron
3. izv. prof. dr.sc. Martina Medvidović-Kosanović

Doktorski rad je pohranjen u: Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici Zagreb, Ul. Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb; Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici Osijek, Europska avenija 24, Osijek; Sveučilištu Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Trg sv. Trojstva 3, Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Ruđer Bošković Institute, Zagreb
Doctoral Study of Environmental Protection and Nature Conservation

PhD thesis

Scientific Area: Interdisciplinary area of science
Scientific Field: Chemistry

APPLICATION OF CHEMICALLY MODIFIED LIGNOCELLULOSIC MATERIALS FOR NITRATE REMOVAL FROM WASTEWATERS

Antonija Kristek Janković, mag. ing.techn.aliment.

Thesis performed at Faculty of Food Technology Osijek, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Chinese Academy of Science and Vodovod-Osijek d.o.o.

Supervisor: Mirna Habuda-Stanić, PhD, Full Professor, Faculty of Food Technology Osijek

Co-supervisor: Mario Šiljeg, PhD, Associate Professor, Josip Juraj Strossmayer Water Institute

Summary:

In this thesis the possibility of applying three lignocellulosic materials that are by-products of the food industry was examined: pumpkin peel, cocoa bean shell and sunflower shell. Prior to the adsorption process, samples of these lignocellulosic materials were prepared and processed by grinding, grading and chemical modification in order to increase the number of binding sites for the removal of nitrates from model and real wastewater samples of confectionery and meat industry. The influence of time, pH value, initial nitrate concentration, initial adsorbent concentration, and temperature was analyzed. Experimental data obtained using batch adsorption experiments were analyzed using equilibrium adsorption models (Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich). A pseudo-first-order model, a pseudo-second-order model, and an intraparticle diffusion model were applied to investigate the adsorption mechanism. Morphologic characterization of chemically modified and nitrate-saturated tested adsorbents was performed by scanning electron microscopy (FE SEM), while the impact of disposal of used saturated adsorbents on the environment, i.e. their acute and chronic toxicity was examined by ecotoxicological test. Modified pumpkin seed shells, modified cocoa tree shells and modified sunflower seed shells showed very good properties and could be competitive with already known and existing "low-cost" adsorbents as potential adsorbents for nitrate removal from water and wastewater.

Number of pages: 247

Number of figures: 96

Number of tables: 31

Number of supplements: 51

Number of references: 139

Original in: Croatian

Key words: nitrate removal, wastewater, adsorption, chemical modification, lignocellulosic material

Date of the thesis defense: 5.7.2024.

Reviewers:

1. Assoc. Prof. dr.sc. Maja Dutour Sikirić, Sci. Adv.
2. Prof. dr. sc. Lidija Jakobek Barron
3. Assoc. Prof. dr.sc. Martina Medvidović-Kosanović

Thesis deposited in: National and University Library in Zagreb, Ul. Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb; City and University Library of Osijek, Europska avenija 24, Osijek; Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Trg sv. Trojstva 3, Osijek

Tema rada prihvaćena je na sjednici Sveučilišnog vijeća za sveučilišne poslijediplomske studije dana 15. prosinca 2020.

Neizmjerne se zahvaljujem cijenjenoj mentorici prof. dr. sc. Mirni Habuda-Stanić na bezuvjetnoj pomoći, podršci, razumijevanju kao i lijepim riječima i postupcima kada je bilo najteže.

Hvala Ani na trudu, pomoći i podršci tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela ovog rada.

Hvala Mariji i Ivanki na susretljivosti i pomoći.

Veliko HVALA mojoj obitelji na podršci, strpljenju i razumijevanju za sve vrijeme koje nisam mogla provesti s njima. Svima hvala od srca jer moj uspjeh ne bi ništa značio bez vas.

Hvala Oliveru na strpljenju i podršci svih ovih godina.

Puno hvala roditeljima što su me odgojili da budem ono što danas jesam.

Hvala i svima onima koji su mi na bilo koji drugi način pomogli u izradi ovog doktorskog rada.

Ovaj rad posvećujem svojoj djeci Niki i Anji. Ne odustajte, početak je uvijek najteži.

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1.UVOD | 2 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 5 |
| 2.1. NITRATI | 7 |
| 2.1.1. Svojstva i struktura nitrata | 7 |
| 2.1.2. Rasprostranjenost nitrata u vodama | 8 |
| 2.1.3. Utjecaj nitrata na zdravlje | 9 |
| 2.2. ADSORPCIJA | 11 |
| 2.2.1. Mehanizam adsorpcije | 12 |
| 2.2.2. Čimbenici koji utječu na adsorpciju | 16 |
| 2.2.3. Adsorpcijska ravnoteža | 18 |
| 2.2.4. Adsorpcijska kinetika | 22 |
| 2.2.5. Adsorpcijska termodinamika | 22 |
| 2.2.6. Primjena različitih materijala za uklanjanje nitrata | 26 |
| 3.EKSPERIMENTALNI DIO | 30 |
| 3.1.ZADATAK | 31 |
| 3.2.MATERIJALI I METODE | 32 |
| 3.2.1. Otopine i kemikalije | 32 |
| 3.2.2. Instrumenti | 33 |
| 3.2.3. Priprava standardnih i modelnih otopina nitrata | 33 |
| 3.2.4. Priprava modelne otpadne vode | 34 |
| 3.2.5. Otpadne vode mesne i konditorske industrije | 34 |
| 3.3. Modifikacija lignoceluloznih materijala | 35 |
| 3.4. Provedba adsorpcije nitrata na pripremljene adsorbense | 37 |
| 3.4.1. Utjecaj masene koncentracije adsorbenasa na adsorpciju nitrata | 38 |
| 3.4.2. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata | 39 |
| 3.4.3. Utjecaj temperature na adsorpciju nitrata | 39 |
| 3.4.4. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju | 39 |
| 3.4.5. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata | 39 |
| 3.5. Analitičke metode | 40 |
| 3.5.1. Određivanje koncentracije nitrata | 40 |
| 3.5.2. Mjerenje pH vrijednosti | 40 |
| 3.5.3. Određivanje morfoloških i strukturnih značajki – SEM analiza | 41 |

| | |
|--|-----|
| 3.5.3. Ispitivanja adsorpcije nitrata u koloni..... | 41 |
| 3.5.4. <u>Određivanje akutne toksičnosti uzoraka - određivanje imobilizacije slatkovodnog račića <i>Daphnia magna</i></u> | 43 |
| 4. REZULTATI | 45 |
| 4.1. ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANE LJUSKE BUNDEVE | 46 |
| 4.1.1. <u>Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske bundeve</u> | 46 |
| 4.1.2. <u>Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske bundeve</u> | 49 |
| 4.1.3. <u>Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske bundeve</u> | 54 |
| 4.1.4. <u>Utjecaj masene koncentracije modificirane ljuske bundeve na adsorpciju nitrata</u> | 57 |
| 4.1.5. <u>Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske bundeve adsorpcijskim izotermama</u> | 60 |
| 4.1.6. <u>Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske bundeve kinetičkim modelima</u> | 68 |
| 4.1.7. <u>Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane ljuske bundeve u koloni</u> | 76 |
| 4.1.8. <u>Termodinamika adsorpcije nitrata na ljuske bundeve</u> | 77 |
| 4.1.9. <u>Mikrostruktura ljuske sjemenki bundeve i modificirane ljuske bundeve prije i nakon adsorpcije nitrata</u> | 78 |
| 4.1.10. <u>Određivanje akutne toksičnosti uzoraka nakon adsorpcije na ljuske bundeve - određivanje imobilizacije slatkovodnog račića <i>Daphnia magna</i></u> | 80 |
| 4.2. ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVCA | 82 |
| 4.2.1. <u>Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificiranu ljusku kakaovca</u> | 82 |
| 4.2.2. <u>Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificiranu ljusku kakaovca</u> | 86 |
| 4.2.3. <u>Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificiranu ljusku kakaovca</u> | 91 |
| 4.2.4. <u>Utjecaj masene koncentracije modificirane ljuske kakaovca na adsorpciju nitrata</u> | 94 |
| 4.2.5. <u>Određivanja mehanizama adsorpcije nitrata na modificiranu ljusku kakaovca adsorpcijskim izotermama</u> | 97 |
| 4.2.6. <u>Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificiranu ljusku kakaovca kinetičkim modelima</u> | 105 |
| 4.2.7. <u>Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane ljuske kakaovca u koloni</u> | 114 |
| 4.2.8. <u>Termodinamika adsorpcije nitrata na ljuske kakaovca</u> | 117 |
| 4.2.9. <u>Mikrostruktura ljuske kakaovca i modificirane ljuske kakaovca prije i nakon adsorpcije nitrata</u> | 115 |
| 4.2.10. <u>Određivanje akutne toksičnosti uzoraka nakon adsorpcije na ljuske kakaovca - određivanje imobilizacije slatkovodnog račića <i>Daphnia magna</i></u> | 117 |
| 4.3. ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANE LJUSKE SUNCOKRETA | 118 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 4.3.1. | <u>Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske suncokreta</u> | 118 |
| 4.3.2. | <u>Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske suncokreta</u> | 120 |
| 4.3.3. | <u>Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske suncokreta</u> | 127 |
| 4.3.4. | <u>Utjecaj masene koncentracije modificiranih ljuski suncokreta na adsorpciju nitrata</u> | 130 |
| 4.3.5. | <u>Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske suncokreta adsorpcijskim izotermama</u> | 133 |
| 4.3.6. | <u>Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske suncokreta kinetičkim modelima</u> | 141 |
| 4.3.7. | <u>Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane ljuske suncokreta u koloni</u> | 150 |
| 4.3.8. | <u>Termodinamika adsorpcije nitrata na ljuske suncokreta</u> | |
| 4.3.9. | <u>Mikrostruktura ljuske suncokreta i modificirane ljuske suncokreta prije i nakon adsorpcije nitrata</u> | 151 |
| 4.3.10. | <u>Određivanje akutne toksičnosti uzoraka nakon adsorpcije pomoću ljuski suncokreta – određivanje imobilizacije slatkovodnog račića <i>Daphnia magna</i></u> | 153 |
| 5. | <u>RASPRAVA</u> | 155 |
| 5.1. | <u>UTJECAJ POČETNE MASENE KONCENTRACIJE NITRATA NA ADSORPCIJU NITRATA</u> | 156 |
| 5.2. | <u>UTJECAJ VREMENA NA ADSORPCIJU NITRATA</u> | 158 |
| 5.3. | <u>UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI NA ADSORPCIJU NITRATA</u> | 162 |
| 5.4. | <u>UTJECAJ KONCENTRACIJE ADSORBENSA NA ADSORPCIJU NITRATA</u> | 165 |
| 5.5. | <u>ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE NITRATA ADSORPCIJSKIM IZOTERMAMA</u> | 167 |
| 5.6. | <u>ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE NITRATA KINETIČKIM MODELIMA</u> | 170 |
| 5.7. | <u>ISPITIVANJE ADSORPCIJE NITRATA U KOLONI</u> | 173 |
| 5.8. | <u>MIKROSTRUKTURE LIGNOCELULOZNIH MATERIJALA I NJIHOVIH MODIFIKACIJA PRIJE I NAKON ADSORPCIJE</u> | 175 |
| 5.9. | <u>ODREĐIVANJE AKUTNE TOKSIČNOSTI UZORAKA NAKON ADSORPCIJE – ODREĐIVANJE IMOBILIZACIJE SLATKOVODNOG RAČIĆA <i>Daphnia magna</i></u> | 176 |
| 6. | <u>ZAKLJUČCI</u> | 179 |
| 7. | <u>LITERATURA</u> | 182 |
| 8. | <u>PRILOZI</u> | 193 |
| 9. | <u>ŽIVOTOPIS</u> | 246 |

1. UVOD

Snažan rast industrije i širenje područja velegrada, doveli su do povećanja onečišćenja okoliša što je jedan od glavnih problema 21. stoljeća. Nitrati su vrlo toksični anioni koji uzrokuju značajne negativne učinke u okolišu (Sowmya i Meenakshi, 2014a.). Sastavni su dio okoliša i ciklusa kruženja dušika u prirodi. U upotrebi su kao gnojiva, rodenticidi, te aditivi u namirnicama. Nalaze se u tlu, zraku, vodi i hrani (povrću) i prirodno se stvaraju u ljudskom tijelu (Satayeva i sur., 2018.). Sintetiziraju se djelovanjem nitratne kiseline na metale, njihove okside, hidrokside i karbonate, a svi nitrati su topljivi u vodi (Nujić i Habuda-Stanić, 2017.). Ulazak nitrata i nitrita u ljudsko tijelo česta je pojava, zbog njihove prisutnosti u namirnicama. Povećana količina u tijelu može dovesti do neželjenih posljedica u pogledu zdravlja zbog njihove stabilnosti i topljivosti, pa se teško uklanjaju iz vode standardnim metodama (Loganathan i sur., 2013.; Chen i sur., 2020.). Mnogobrojna istraživanja ispitala su niz fizikalno-kemijskih metoda za uklanjanje nitrata iz vode pri čemu su se učinkovitima pokazale adsorpcija (Karthikeyan i sur. 2019b), reverzna osmoza, koagulacija (Kuokkanen i sur. 2015.), kemijska precipitacija (Quan i sur. 2010.), ionska izmjena (Lin i sur., 2013.), biodenitrifikacija (Mohseni-Bandpi i sur., 2013.) i membranski procesi (Quan i sur. 2015.). Iako učinkovita, primjena konvencionalnih metoda, uključujući katalitičku redukciju (Naushad i sur., 2017.), biološke procese (Bassin i sur., 2012.) i bioelektrokemijske procese (Naushad i sur., 2014.) zahtjeva i značajna financijska sredstva stoga je važna optimizacija metode uklanjanja nitrata iz vode (Li i sur., 2019.). Radi zamjene skupih konvencionalnih adsorbensa, velika pozornost usmjerena je na ispitivanje mnogobrojnih otpadnih lignoceluloznih materijala, nastalih tijekom tehnoloških procesa prilikom obrade poljoprivrednih, prehrambenih i šumarskih dobara, kao mogućih adsorbensa za izdvajanje nitrata iz otpadnih voda. Takozvani "low-cost" adsorbensi smatraju se oni (i) čija primjena ne zahtijeva obradu ili zahtijeva neznatnu obradu, (ii) koji su dostupni u prirodi u značajnim količinama te (iii) da su kao nusproizvodi ili otpad prilikom tehnološkog procesa dostupni u dostatnim količinama kroz cijelu godinu (Li i sur., 2019.). Lignocelulozni materijali poput lista čaja, ljuske riže, kore banane, piljevine, ljuske kokosa, šećerne trske i ljuske jajeta primjeri su nusprodukata poljoprivredne proizvodnje i moguće ih je modifikacijom prenamijeniti u ionske izmjenjivače. Konvencionalni inertni biološki materijali - adsorbensi, ukazali su na respektabilnu učinkovitost eliminacije raznih anorganskih zagađivača iz modelnih otopina ili realnih uzoraka otpadnih voda (Morghi i sur., 2015.). Ljuska bundeve, ljuska suncokreta i ljuska kakovca, otpadni lignocelulozni materijali prehrambene industrije, mogu se smatrati jeftinim adsorbensima. Nabrojani materijali

građeni su od α , β i γ -celuloze, ksilana, ulja, masti, smole, tanina, pektina i voska, nekih vrsta lignina i kiselih polisaharida (Li i sur., 2019.). Vezivanje aniona na lignocelulozne materijale moguće je nakon kemijske modifikacije materijala procesom kationizacije koja rezultira kemijskom i fizikalnom promjenom materijala. Kemijske metode uključuju protonizaciju, impregnaciju metala ili metalnih oksida, cijepjenje amino skupina i organsku modifikaciju aluminosilikata. Fizikalne metode najčešće podrazumijevaju termičku obradu materijala te povećanje površine i poroznosti (Kim i Choi, 2012., Stjepanović i sur. 2019.). Kao jedna od učinkovitih reakcija, koja se primjenjuje u svrhu povećanja adsorpcijskog kapaciteta organskih materijala, primjenjuje se inkorporacija kvaternih amonijevih grupa (Keränen i sur., 2015.). Ljuske bundeve, suncokreta i kakaovca dostupni su otpadni materijal koji nastaju u značajnim količinama u prehrambenoj industriji, a benefit njihove upotrebe kao adsorbensa za tretiranje onečišćenih voda u usporedbi sa skupim klasičnim adsorbensima je niska cijena i učinkovitost adsorpcije bez čestih ciklusa regeneracije materijala.

Ciljevi rada:

- a) Provesti fizikalno-kemijsku karakterizaciju i modifikaciju ljuske bundeve, ljuske kakaovca i ljuske suncokreta te ispitati mogućnost i učinkovitost upotrebe navedenih materijala kao adsorbenasa za uklanjanje nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode kao i realnih uzoraka otpadnih voda mesne i konditorske industrije.
- b) Ustanoviti učinak različitih uvjeta izvedbe adsorpcije na efikasnost eliminacije nitrata te sagledati dobivene podatke upotrebom odgovarajućih kinetičkih i ravnotežnih adsorpcijskih modela.
- c) Karakterizacijskim analizama kemijski modificiranih i nitratima zasićenih ispitivanih adsorbenasa utvrditi mikrostrukture ispitivanih adsorpcijskih materijala mikroskopom (FE SEM).
- d) Ekotoksikološkim testom pomoću planktonskog račića *Daphnia magna* odrediti utjecaj odlaganja iskorištenih i zasićenih ispitivanih adsorbenasa na okoliš, odnosno njihovu akutnu i kroničnu toksičnost.

Temeljna hipoteza:

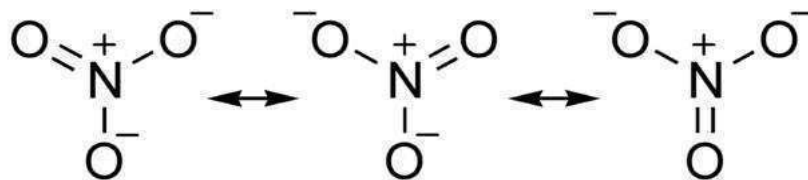
Ljuske bundeve, ljuske kakaovca i ljuske suncokreta korištene kao adsorbensi učinkovito uklanjaju nitrate iz otpadnih voda, pri tome se mehanizam adsorpcije može interpretirati odgovarajućim kinetičkim i ravnotežnim adsorpcijskim modelima. S obzirom da su korišteni adsorbensi prirodni materijali, odlaganje zasićenih i iskorištenih adsorbenasa trebalo bi imati minimalni negativan utjecaj na okoliš.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. NITRATI

2.1.1. Svojstva i struktura nitrata

Nitrati čine prirodni dio ekosustava, te predstavljaju dio ciklusa kruženja dušika u prirodi. Mikrobiološkom aktivnošću mogu se reducirati u nitrite ili druge forme (Satayeva i sur., 2018.). Stvaraju se kada nitratna kiselina djeluje na metale, metalne okside, hidrokside i karbonate. Topljivi su u vodi i ne nalazimo ih u krutom stanju u okolišu. Nitrat je poliatomski anion s molekularnom formulom NO_3^- . Anion je konjugirana baza dušične kiseline, građena od jednog centralnog atoma dušika okruženog s tri identično povezana atoma kisika u trigonalnom planarnom uređenju. Nitratni ion se pojavljuje u tri rezonantne strukture (Slika 1., Filipović i Lipanović, 1995.)



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

Nitrati i fosfati su esencijalni nutrijenti potrebni za rast biljaka, međutim, u suvišku postaju onečišćivači (Qiao i sur., 2019.). Visoki unos nitrata u organizam kod ljudi može prouzročiti niz zdravstvenih problema poput povraćanja, hipertenzije, respiratornih infekcija te tzv. "baby blue" sindroma ili methemoglobinemije (Fewtrell 2014.; Palko i sur., 2018.). Povišene koncentracije nitrata u površinskim i podzemnim vodama često su uzrokovane pretjeranom upotrebom nitratnih gnojiva te neadekvatnim odlaganjem komunalnog i industrijskog otpada. Prisutni u povišenim koncentracijama u vodama, nitrati uzrokuju pojačan rast algi i fitoplanktona što ugrožava život riba i drugih vodenih životinja, kao i kvalitetu vode (Loganathan i sur., 2013.) Eutrofikacija se manifestira smanjenjem kvalitete vode jer uzrokuje smanjenje koncentracije kisika u vodi te uzrokuje mutnoću i loš miris vode te povećanje gustoće algi (Yao i sur., 2023.).

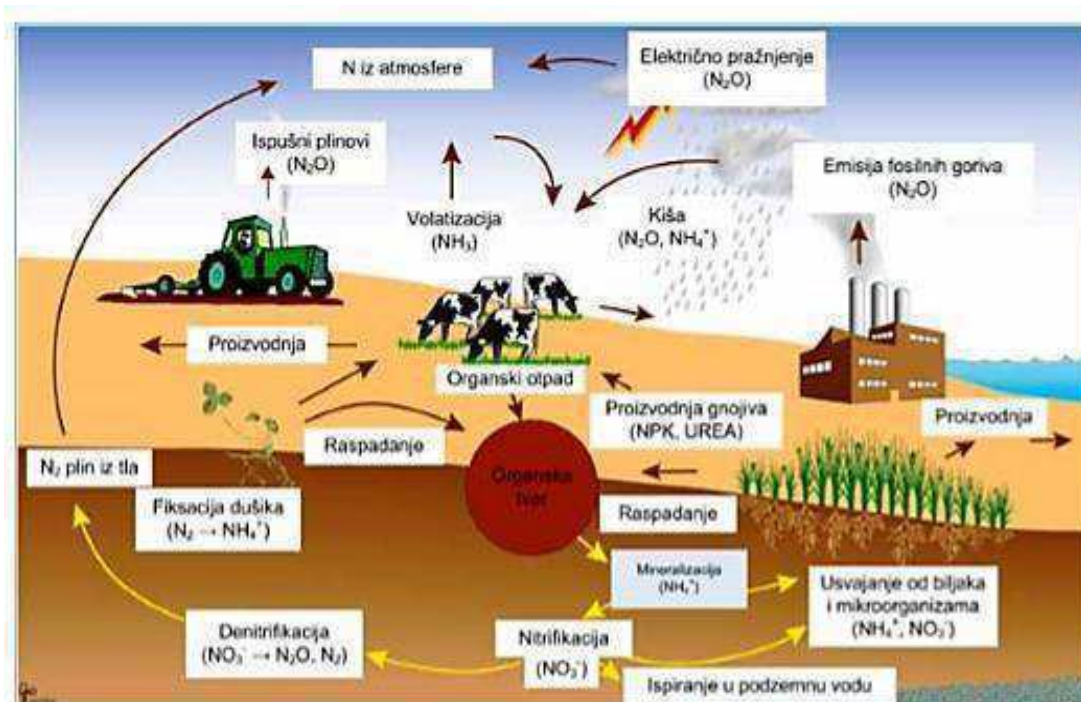
Dušik se kao esencijalni nutrijent koristi za ishranu bilja i, općenito se dodaje u tlo u velikim količinama. U prirodi može biti prisutan kao izotop ^{14}N – 99,62 % i ^{15}N – 0,38 % (Filipović i sur., 2013.). Stvaranje i kemijsko djelovanje dušika je složeno jer se javlja u više oksidacijskih stanja.

Najbitniji i najzastupljeniji tipovi dušikovih spojeva u prirodi su amonijak (NH_3), nitriti (NO_2) i nitrati (NO_3) (Dai i sur., 2018.).

2.1.2. Rasprostranjenost nitrata u vodama

Kontinuirani rast poljoprivredne produktivnosti po jedinici površine, standardizacija agrotehničkih mjera i rast proizvodnje, doveli su do negativnih okolišnih posljedica kao što je erozija tla, smanjenje biološke raznolikosti, onečišćenja tla te površinskih i podzemnih voda. Najveći negativni učinak nastao je neumjerenim korištenjem pesticida te organskih i anorganskih gnojiva za osiguravanje plodnosti tla i očuvanje biljaka. Dušik se ubraja u najvažnije i najviše upotrebljavane tvari za prehranu biljaka te je sastavni element gnojiva i pesticida (Wolfe i Patz, 2002., Dai i sur, 2018.).

U posljednje vrijeme sve se više pažnje pridaje problemu zagađenja podzemnih voda nitratima. Najviše nitrata u podzemnim vodama javlja se na mjestima neprekidne poljoprivredne proizvodnje a (Slika 2., Filipović i sur.2013.). Uz izravnu primjenu dušičnih gnojiva na poljoprivrednim površinama, značajan izvor spojeva dušika u prirodnim vodama mogu biti i istjecanja iz septičkih jama, neodgovarajuće izgrađeni kanalizacijski sustavi, atmosferska depozicija te primjena organskih gnojiva (gnojnice, gnojovke i krutog stajskog gnojiva) (Chen i sur., 2020.). Jedan od čestih uzroka pojave spojeva dušika u prirodnim vodama je i nekontrolirano ispuštanje industrijskih otpadnih voda, odnosno ispuštanje nepročišćenih ili nedovoljno pročišćenih otpadnih voda prehrambene, mliječne ili mesne industrije (Nujić i sur., 2017.)



Slika 2. Ciklus dušika i rezultati njegove razgradnje koji utječu na kvalitetu podzemnih i površinskih voda (preuzeto iz Filipović i sur., 2013.).

Vrsta i geologija tla utječu na koncentracije nitrata u podzemnim vodama. Vrlo poželjan proces pretvorbe dušika u nitrata provode bakterije iz tla, pri čemu je većina dušika kojeg koriste biljke apsorbirana kao nitrat u tlu. No, nitrati se vrlo lako ispiru i s vodom prolaze kroz slojeve tla. Prilikom jakih oborina ili kod učestalog i obilnog navodnjavanja, nitrati su pod korijenom biljke i prodiru u podzemne vode (Oram, 2015.).

Europska unija i Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) su postavile granicu koncentracije od 11,3 mg dušika (N) po litri, što je jednako 50 mg NO_3^- / L (Drinking Water Directive 98/83/EC; WHO, 2004.), koja je jednaka i u Republici Hrvatskoj, a određena je Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode vode za ljudsku potrošnju (NN 64/2023 i 88/2023). Europska unija je prepoznala potrebu za integriranom zaštitom i upravljanjem vodnim resursima te je Direktiva o zaštiti voda od onečišćenja uzrokovanog nitratima iz poljoprivrednih izvora (91/676/EEC) postavila granicu od 50 mg NO_3^- / L za sve prirodne slatkovodne izvore podzemnih voda bez obzira na njihovu upotrebu, iako je poznato da mnogo niže koncentracije, od 4,4 – 8,8 mg NO_3^- / L dovode do početka eutrofikacije u oligotrofnim područjima površinskih voda (Chen i sur., 2020).

2.1.3. Utjecaj nitrata na zdravlje

Obogaćivanje biosfere reaktivnim dušikom antropogenog porijekla u kombinaciji s povećanom potrošnjom povrća i konzerviranih životinjskih proizvoda dovelo je kod ljudi do povećanog unosa nitrata i nitrita (Brian i Grinsven, 2013.). Značajne koncentracije NO_3^- u slatkovodnim režimima očituju se pojavom vodenih biljki i i štetnih algi pri čemu one troše kisik iz vode i razaraju ostale biljne vrste (Oram, 2015.).

Nitrat u ljudskom organizmu čini stabilnu inertnu molekulu bez mogućnosti razgradnje ljudskim enzimima. Ulaskom u ljudski organizam, nitrat se jednostavno upija u gornjem dijelu probavnog trakta. Tijekom probave, do 25 % nitrata se izlučuje slinom, pri čemu 20 % konverzijom pomoću bakterija u usnoj šupljini prelazi u nitrite. Tijekom probave, u stomaku, pri niskim vrijednostima pH, nitrit se protonira u HNO_2 iz koje nastaje N_2O_3 , NO i NO_2 . NO ima bitnu ulogu u širenju krvnih žila i tijekom obrane od periodontalnih bakterija i ostalih patogena. Snažan nitrizirajući spoj N_2O_3 ima mogućnost doniranja NO^+ sekundarnim i tercijarnim aminima pri čemu nastaju potencijalni kancerogeni N-nitrozoamini. Pokazalo se kako su navedeni procesi odgovorni za 40-75 % ljudske izloženosti N-nitroznim spojevima (Geng i sur., 2022.).

Povećana koncentracija NO_3^- u vodi za piće kod ljudi može uzrokovati 'sindrom plavog djeteta' (methemoglobinemiju) i potencijalno formacije kancerogenih stanica (Bhantnagar i Sillanpää, 2011.). Istraživanjem slučajeva dječje methemoglobinemije utvrđeno je kako se navedeni slučajevi rijetko javljaju ukoliko koncentracija nitrata u podzemnoj vodi ne prelazi 44 mg/L. Pri tome neki od autora vjeruju da nitrati nisu najveći uzrok methemoglobinemije i da postavljanje granice od 45 do 50 mg/L nitrata u pitkoj vodi nije potrebno (Lundberg i sur., 2008.; Gilchrist i sur., 2010.).

Izloženost ljudi nitratima ovisi o individualnom unosu povrća i koncentraciji nitrata u lokalnoj pitkoj vodi kao i o ukupnoj količini nitrata proizvedenoj u tijelu. Nitrati uneseni ishranom brzo se apsorbiraju u tankom crijevu, miješaju se s endogenim nitratima nastalim procesom oksidacije i transportiraju se po tijelu (Oram, 2015.). Generalno, nitrati se u malim koncentracijama smatraju bezopasnim. Nitriti su s druge strane reaktivniji, posebno u kiselim sredinama poput probavnog trakta (Gilchrist i sur. 2010.).

Transformacija nitrata u nitrit u probavnom sustavu javlja se kao posljedica toksičnosti nitrata u vodi za piće. Hemoglobinsko željezo uz nitratni ion oksidira stvarajući methemoglobin bez mogućnosti transporta kisika stanicama u tijelu i uzrokuje plavljenja kože i krvnih žila. Rak nastao zbog nitrata i nitrita posljedica je reakcije nitrata s aminima u tijelu pri čemu nastaju nitrozamini poznati kancerogeni. Kako bi se to izbjeglo, potrebno je prije nastanka nitrozamina nitrata prevesti u nitrite (Oram, 2015.).

Pokazalo se i da nitrati iz prehrane pozitivno utječu na krvožilni sustav, uključujući sniženje krvnog tlaka, poboljšavaju endotelne disfunkcije i poboljšavaju izvedbe vježbi kod zdravih ljudi kao i kod pacijenata s perifernom arterijskom bolesti (Lidder i Webb, 2013.).

Smrtonosne količine nitratnog iona za ljudski organizam u rasponu su od 67 do 833 mg nitratnog iona / kg tjelesne težine. Prilikom stvaranja methemoglobina kao mjerila toksičnosti, toksične vrijednosti bile su u rasponu od 33 do 350 mg nitratnog iona / kg tjelesne težine. Smrtonosna oralna doza za ljudski organizam nalazi se između 33 i 250 mg nitratnog iona / kg tjelesne težine. Doze od 1 do 8,3 mg nitratnog iona / kg tjelesne težine, odgovorne su za pojavu methemoglobinemije. Uvidom u toksične doze za ljude i životinje, uočeno je da je toksičnost nitrata skoro ista za ljude i eksperimentalne životinje. U usporedbi s ljudima, štakori su otporniji na nitrata zbog nedostatka mehanizama za prevođenje nitrata u nitrite (Boink i Speijers, 2001., Khan i sur., 2013.).

Životinje koje se hrane biljkama ili uzimaju vodu s visokom koncentracijom NO_3^- , akutno trovanje doživjet će u rasponu od 30 minuta do 4 sata. Početni pokazatelj je slinjenje popraćeno učestalim mokrenjem. Vrlo brzo zatim, stoka teško diše, pri čemu krv poprima tamno smeđu ili „boju čokolade“. Na kraju oslabe, postanu teško pokretne, javljaju se febrilni napadi prije nego uginu (Khan i sur., 2013.).

2.2. ADSORPCIJA

Adsorpcija je separacijska metoda koja se temelji na privlačnim silama između adsorbensa i adsorbata koji je u plinovitom ili kapljevitom stanju. Ovaj proces se koristi za uklanjanje malih koncentracija tvari iz plina ili otopine tako da se nečistoće vežu na kruti adsorbens. Adsorpcija je u biti površinski fenomen kojim se smanjuje površinska slobodna energija. Proces uključuje dvije komponente: adsorbat i adsorbens. Adsorbens je tvar na čijoj površini

se odvija proces adsorpcije, a adsorbat je tvar koja se adsorbira na površinu adsorbensa (Thalasso F. i sur, 1997.). Smatra se kao najbolja i vrlo često korištena metoda uklanjanja u industrijskom mjerilu, radi jednostavne primjene, efikasnosti, neosjetljivosti prema toksičnim tvarima te obnovljivosti (Bhatnagar i Sillanpää, 2011. Albadarin i sur., 2017., Stjepanović i sur. 2021.). Pomoću nje mogu se ukloniti topljive i netopljive organske tvari, pri čemu je uspješnost uklanjanja kontaminanata na ovaj način do 99,9 %. Ove činjenice dovele su do toga da se adsorpcija upotrebljava za eliminiranje organskih kontaminanata iz raznih onečišćenih voda.

Adsorpcija je pokazatelj nejednako raspoređenih molekularnih sila prisutnih na površini svih čvrstih tijela. Prilikom kontakta krutine i tekuće faze ili plina, javljaju se interakcije među česticama na površini krutine kao i u tekućini ili plinu. Sile koje se javljaju na površini krute tvari privlače molekule, atome i ione iz tekućine ili plina, nastojeći ih vezati na površinu. Tijekom adsorpcije javljaju se dvije vrste sila: fizičke sile, poput dipolnog momenta, polarizacijske i disperzijske sile i kemijske koje se pojavljuju zbog preraspodjele elektrona između površine krutine i adsorbiranih atoma. Ovisno o prirodi sila, adsorpcija se dijeli na dva tipa: kemisorpcija i fizička adsorpcija. Kemisorpcija obuhvaća izmjenu ili dijeljenje elektrona među molekulama adsorbata i površine adsorbensa u kemijskoj reakciji. Veza nastala među adsorbatom i adsorbensom jest kemijska i daleko je jača od fizičke adsorpcije. Tijekom fizičke adsorpcije, adsorbat se vezuje na površinu relativno slabim van der Waals-ovim silama, silama sličnim onima koje se javljaju tijekom procesa kondenzacije plinova u tekućine. Vrsta adsorpcije ponajviše ovisi o prirodi adsorbensa i adsorbata, reaktivnosti površine adsorbensa, tlaku i temperaturi na kojoj se provodi proces adsorpcije (Bansal i Goyal, 2005.; Mehrabinia i sur., 2019.).

2.2.1. Mehanizam adsorpcije

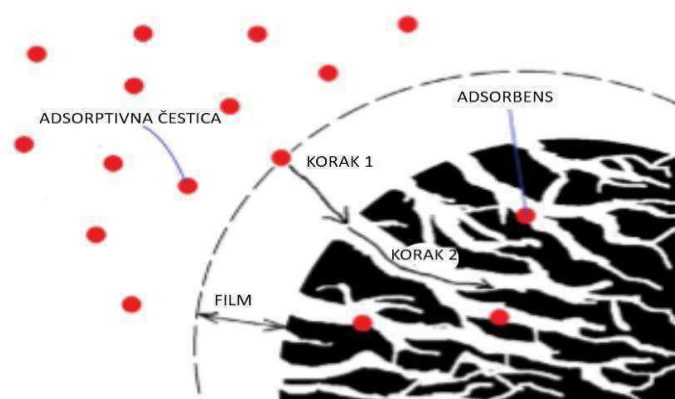
Adsorpcija se općenito smatra najboljim procesom u tretiranju voda zbog niza pogodnosti, lakog izvođenja, sigurna je za okoliš, nema rizika za izvođača, nije destruktivan proces jer se zagađivači mogu odvojiti i reciklirati (Ahmad i sur., 2011; Albadrin i sur. 2017.). To znači da je ovim procesom moguće ukloniti/minimizirati različite tipove organskih i anorganskih zagađivača iz vode i otpadne vode (Babel i Kurniawan, 2003., Mehdinejadani i sur. 2019.).

Makropore, mezopore i mikro pore adsorbensa također mogu poslužiti kao molekularna sita, pa se stoga mogu koristiti za adsorpciju topljivih i netopljivih zagađivača s velikim kapacitetom adsorpcije (Bansal i Goyal, 2005.). Proces sorpcije uključuje kombinaciju nekoliko mehanizama, uključujući elektrostatsko privlačenje, kompleksaciju, ionsku izmjenu, kovalentno vezivanje, Van der Waals-ovo vezivanje, adsorpciju i mikroprecipitaciju (MontazerRahmati i sur., 2011.; Witek-Krowiak, 2012.). Shvaćanjem samog procesa adsorpcije može se kontrolirati kapacitet adsorpcije, energija vezanja te kinetika adsorpcije iona na adsorbens. Osim toga, bitno je razumjeti proces adsorpcije zbog optimizacije mehanizma pročišćavanja vode kao i regeneriranja adsorbensa zbog uspostavljanja ekonomski isplativijeg procesa (Loganathan i sur. 2013.; Mehrabinia i sur., 2019.).

Model unutarčestične difuzije opisuje ukupan proces adsorpcije. Za provođenje moraju biti zadovoljena tri uvjeta: proizvoljan stupanj adsorpcije, kontrola brzine procesa difuzijom ili adsorpcijom i proizvoljna koncentracija adsorbata u otopini (Wang i sur., 2020.). U šaržnim sustavima, unutarčestična difuzija je generalno važan korak u procesu uz veličinu adsorbensa kao glavnog parametra o kojem ovisi proces biosorpcije (Ahmad i sur., 2009., Stjepanović i sur., 2019.). S druge strane, u kontinuiranim sustavima, difuzija u filmu jest ograničavajući korak procesa biosorpcije (Rangabhashiyam i sur., 2013.).

Proces adsorpcije može se opisati s tri koraka (**Slika 3.**):

1. vanjska difuzija predstavlja transport adsorbata kroz tekući film koji okružuje adsorbens;
2. unutarčestična difuzija predstavlja difuziju adsorbata u porama adsorbensa; 3. adsorpcija adsorbata na aktivna mjesta adsorbensa.

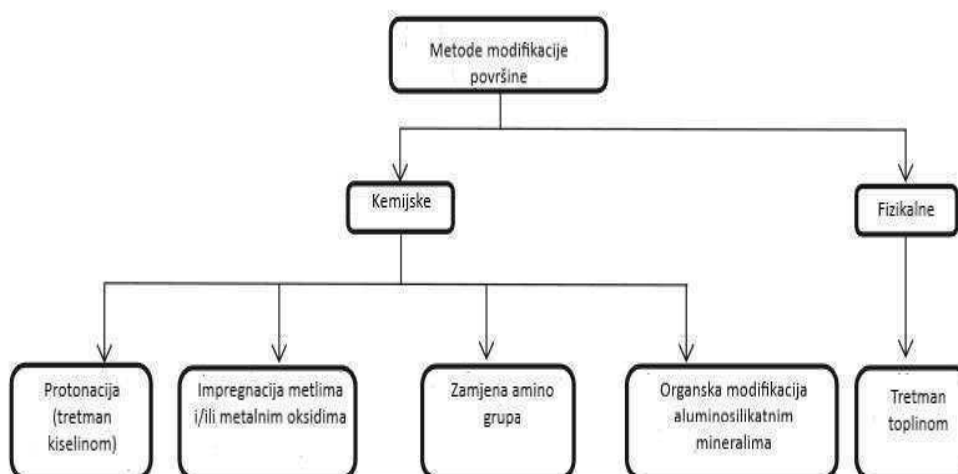


Slika 3. Grafički prikaz mehanizma adsorpcije (konstruirano prema Tan i Hameed, 2017.).

Jednoslojni kapacitet adsorbensa je njegov kapacitet adsorpcije jednog sloja adsorbirane vrste na površinu adsorbensa. Često, kada je koncentracija adsorbata velika, zbog intermolekularnih veza, dodatni sloj veže se na prvi jednoslojni rezultirajući u višeslojnoj adsorpciji (Keller i Staudt, 2005.; Tan i Hameed 2017.)

Heterogenost površine adsorbensa značajno utječe na ravnotežu i kinetiku adsorpcije. Heterogeni adsorbensi sadrže više od jedne vrste mjesta za adsorpciju koje može vezati adsorbat (Foo i Hameed, 2010.).

Tijekom godina, mnogi autori nastojali su fizički i kemijski modificirati površinu adsorbensa kako bi im povećali kapacitet adsorpcije. Bhatnagar i Sillanpää (2011., Stjepanović i sur. 2019.) istražili su neke od adsorbensa gdje je nakon modifikacije povećan kapacitet adsorpcije.



Slika 4. Metode modifikacije za poboljšanje uklanjanja nitrata adsorbensima

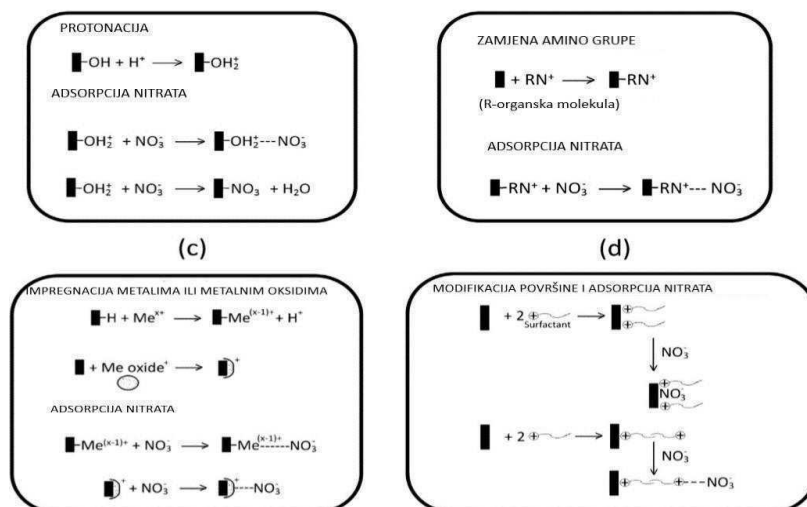
(Prevedeno iz Loganathan i sur., 2013.).

Modifikacija površine uključuje različite kemijske i fizikalne metode (**Slika 4.**). Kemijske metode uključuju protonaciju, impregnaciju metalima ili metalnim oksidima, cijepanje aaminskih skupina i organske modifikacije aluminosilikata. Fizikalna metoda uključuje termalni tretman adsorbensa, čime se povećava područje aktivne površine i poroznosti i omogućeno je uklanjanje nečistoća. Kemijska modifikacija površine adsorbensa omogućuje poboljšano uklanjanje nitrata prvenstveno zbog povećanja pozitivnog naboja površine i stvaranja novih

površinskih funkcionalnih skupina koje imaju veći afinitet za nitrata (Biesheuvel i sur., 2011.; Lee i sur., 2011.; Kim i Choi, 2012.). Jedna od metoda poboljšanja adsorpcije nitrata uključuje tretiranje adsorbensa kiselinama. Veći broj pozitivno nabijenih iona adsorbirat će više negativno nabijenih nitratnih iona elektrostatskim interakcijama. Modifikacija adsorbensa protonacijom omogućuje poboljšano uklanjanje i drugih zagađivača. (Yin i sur., 2007.).

Impregnacija metala ili metalnih oksida na površinu adsorbensa ima efekte slične površinskoj protonaciji. Većina metala, posebno teških metala, može se snažno adsorbirati na adsorbens elektrostatskim silama između pozitivno nabijenih metalnih iona i negativno nabijenih grupa na površini i/ili mehanizmom izmjene liganda (Loganathan i sur., 2012.; Mehdinejadani i sur. 2019.). Pozitivno nabijeni adsorbirani metalni ioni privlače i adsorbiraju anione poput nitrata. Vezanje metala može također povećati površinu i pore adsorbensa što povećava njihov adsorpcijski kapacitet (Demiral i Gündüzoglu, 2010.).

Različitim fizikalnim ili kemijskim metodama modifikacije postižu se poboljšanja performansi adsorbenasa (Slika 5., Bhandagar i Sillanpää, 2011.). Također, prethodna istraživanja dokazala su da nemodificirani adsorbensi pretvoreni u anionske izmjenivače nakon reakcije s epiklorhidrinom i dimetilaminom u prisustvu N,N-dimetilformamida i piridina kao katalizatora imaju bolje performanse (Orlando i sur., 2002.; Stjepanović i sur., 2019.). Rezultati prethodnih studija također su pokazali da je stupanj adsorpcije modificiranih adsorbenasa viši nego kod nemodificiranih (Ikovleva i sur., 2015.; Rangabhashiyam i Selvaraju, 2015.).



Slika 5. Shematska prikaz modifikacije adsorbensa (•nemodificirani adsorbens za uklanjanje nitrata) a) protonacija površine, b) impregnacija površine metalom ili metalnim oksidom, c) cijepljenje površine amino grupom, d) kationska modifikacija surfaktantom (preuzeto iz Loganathan i sur., 2013.).

2.2.2. Čimbenici koji utječu na adsorpciju

Efikasnost eliminacije zagađivača iz vode adsorpcijom ovisi o raznim čimbenicima, poput početne koncentracije nitrata, temperature, vremena trajanja adsorpcije, pH vrijednosti, granulacije i doze adsorbensa, načina aktiviranja i modificiranja adsorbensa, te prisutnosti drugih iona. Čimbenici su međusobno ovisni, te je osnovni cilj ispitivanja najpogodnijih pokazatelja kao i pravilna optimizacija adsorpcije u praksi te njezine ekonomske isplativosti.

pH otopine važan je čimbenik u studijima o adsorpciji jer ne samo da utječe na naboj površine i disocijaciju funkcionalnih grupa adsorbensa, nego također i na kemijsku specijaciju i stupanj difuzije otopljene tvari (Rahmani i sur., 2010.). Ovisnost adsorpcije o pH vrijednosti suspenzije povezana je s vrstom funkcionalne grupe prisutne na adsorbensu (Chang i sur., 2014.). Banu i sur., 2019. uz koru banane kao adsorbens varirali su pH vrijednost od 2-12, pri čemu je kapacitet adsorpcije nitrata i fosfata rastao od pH 3-7, i već kod pH 8 počeo se smanjivati. Mondel i sur., 2019. uz obrađenu ljusku luka kao adsorbens, varirali su pH od 3-13. Maksimalna vrijednost adsorbirane količine nitrata bila je na pH 13, čak 81,15%. Utvrdili su da je adsorpcija nitrata učinkovita kad je površina adsorbensa negativna zbog nastajanja vodikovih veza između adsorbirane površine hidroksilnih iona i nitratnih iona (Teimouri i sur., 2016.). Slične rezultate dobili su Yang i sur., 2017.

Koncentracija adsorbata važan je čimbenik i nužno ju je poznavati zbog ispravnog i djelotvornog provođenja procesa adsorpcije jer raznovrsni adsorbensi posjeduju drugačiji afinitet za adsorbat (Dwivedi i sur., 2010, Stjepanović i sur. 2022.). U ovisnosti o vrsti funkcionalnih skupina, specifičnoj aktivnoj površini i volumenu pora, raznovrsni adsorbensi raznoliko će se ponašati u doticaju s adsorbantom. Generalno, povećanjem koncentracije adsorbensa, povećava se količina adsorbirane tvari iz suspenzije radi većeg broja aktivnih mjesta i povećanja aktivne površine adsorbensa (Hu i sur., 2015., Ighalo i sur., 2022.). Termodinamički gledano, upotrebom manje koncentracije adsorbensa adsorpcija se odvija jer je kompletna specifična aktivna površina dostupna adsorbantu i na taj način se vrlo brzo dostigne stanje zasićenosti površine adsorbensa. Porastom koncentracije adsorbensa

smanjuju se broj aktivnih mjesta na površini i stvara se veliki broj mjesta s nižom energijom vezanja iz čega proizlazi smanjenje ukupne energije vezanja na površini adsorbensa i time vezanja nitrata postaje reverzibilno (Sepehri i sur., 2013.). Mehdinejadiani i sur. (2019.) istražili su adsorpciju nitrata na modificiranoj pšeničnoj slami. Tijekom adsorpcije količina adsorbensa bila je u rasponu od 0,25-3,00 g/L. Kapacitet adsorpcije nitrata povećao se od 50,0 % na 82,5% povećanjem koncentracije adsorbensa od 0,25-1,00 g/L. Daljnjim povećanjem koncentracije adsorbensa kapacitet adsorpcije povećao se samo sa 82,5 % na 85,0 %.

Bitan čimbenik koji djeluje na učinkovitost adsorpcije nitrata je i prisustvo drugih iona. Poznato je da se u prirodi osim nitratnih iona nalaze i brojni drugi poput PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- koji se također mogu adsorbirati. Stupanj sposobnosti adsorpcije drugih aniona u prisustvu fluoridnih iona ovisi o njihovoj koncentraciji, ali i o afinitetu adsorbensa za određeni anion (Loganathan i sur., 2012.; 2013.). Mehdinejadiani i sur. (2019.) proučavali su utjecaj sulfata, klorida, bikarbonata i fosfata na adsorpciju nitrata. Utvrdili su da anioni slijedećim redoslijedom utječu na povećanje efikasnosti uklanjanja nitrata: sulfati > kloridi > bikarbonati > fosfati što su ranije utvrdili i Cho i suradnici (2011.). Inhibicijski efekt sulfata može se povezati sa činjenicom da dvovalentni anioni imaju veću tendenciju adsorpcije od monovalentnih iona (Rezaei Kalantary i sur., 2016.).

Promjena temperature različito djeluje na adsorpciju jer je uočeno da povećanje temperature može rezultirati povećanjem ili smanjenjem adsorpcijskog kapaciteta odgovarajućeg adsorbensa, a adsorpcijski kapacitet može i ostati nepromijenjen (Loganathan i sur., 2013.). Pošto je adsorpcija spontani proces, prati ga smanjenje slobodne energije sustava. Također dolazi i do smanjenja entropije radi gubitka stupnjeva slobode otopljene tvari tijekom adsorpcije. Proces adsorpcije odvija se uz smanjenje entropije sustava pa iz jednadžbe za promjenu Gibbsove energije proistječe kako adsorpcija treba biti egzotermna da bi proces bio spontan, tj. kako bi ΔG bila negativna, odnosno, ΔH (promjena entalpije) mora uvijek imati negativnu vrijednost te apsolutna vrijednost ΔH mora biti veća od apsolutne vrijednosti umnoška $T\Delta S$:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Promjena entalpije za fizikalnu adsorpciju kreće se od 8,4 – 62,8 kJ/mol. U ranijoj studiji, Hafshejani i sur. (2016.) utvrdili su da se prilikom adsorpcije nitrata povećanjem temperature od 10°C do 30°C kapacitet adsorpcije nitrata poveća od 10,99 mg/g na 20,10 mg/g. Uzrok tome može biti povećanje interakcije između nitratnih iona i aktivnih mjesta na površini modificiranog adsorbensa. Ovi rezultati također indiciraju da je proces adsorpcije u prirodi endoterman. Slični rezultati dobiveni su i u drugim studijama gdje je kapacitet adsorpcije nitrata rastao povećanjem temperature (Ganesan i sur., 2013.).

Vrijeme trajanja adsorpcije također utječe na kapacitet adsorpcije nitrata. Povećanje koncentracije adsorbiranih iona proporcionalno je s vremenom do određenog maksimalnog adsorpcijskog kapaciteta upotrijebljenog adsorbensa, kada se popune sva slobodna adsorpcijska mjesta pri danim uvjetima, te se kapacitet adsorpcije više ne mijenja s vremenom (Babaeiveli i Khodadoust 2013.) Razne studije na modificiranoj šećernoj trsci kao adsorbensu pokazale su da kapacitet adsorpcije brzo raste na početku reakcije adsorpcije. Nakon 15 minuta, kapacitet adsorpcije se smanjuje i postiže ravnotežnu vrijednost nakon 60 minuta. Ovaj fenomen objasnili su prisutnošću velikog broja aktivnih mjesta na modificiranom adsorbensu tijekom početne faze adsorpcije (Hafshejani i sur., 2016.). Broj aktivnih mjesta i koncentracijski gradijent smanjuje se postepeno tijekom vremena trajanja eksperimenta što dovodi do smanjenja kapaciteta adsorpcije i postizanja ravnoteže (Mehdinejadani i sur., 2019.).

2.2.3. Adsorpcijska ravnoteža

Adsorpcijska ravnoteža opisuje se sljedećom funkcijom (Brdička, 1969.):

$$f(n_a, p, T) = 0 \quad (2)$$

pri čemu je je n_a broj molova adsorbirane tvari koji se odnose na jedinicu mase ili površine, p je tlak, a T temperatura. U otopinama tlak p zamijenjuje se koncentracijom c . Tijekom određivanja ravnoteža jedna varijabla mora biti konstantna, pa se kod konstantne temperature dobiva adsorpcijska izoterma, kod konstantnog tlaka adsorpcijska izobara i kod konstantog broja molova adsorbirane tvari adsorpcijska izostera. Uglavnom se koristi i teoretski je najbolje pojašnjena adsorpcijska izoterma (Foo i Hameed, 2010.).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

gdje je:

q_e - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

q_m - maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g) C_e

- ravnotežna koncentracija adsorbirane

tvori u otopini (mg/L)

K_L - Langmuirova konstanta (L/mg)

Iz krivulje ovisnosti C_e/q_e o C_e linearni parametri q_m i K_L izračunavaju iz nagiba i odsječka pravca (Keränen i sur., 2013.).

2.2.3.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlichova izoterma opisuje adsorpciju u sustavima s vrlo heterogenom površinom. Pretpostavka je kako se adsorpcija ne odvija striktno nastajanjem monomolekularnog sloja već postoji mogućnost nastanka i višemolekularnog sloja adsorbiranih tvari, kao i da postoji međudjelovanje između adsorbiranih molekula gdje je energija adsorpcije ovisna o stupnju prekrivenosti površine adsorbensa adsorbatom (Soto i sur., 2011.). Freundlichov model pretpostavlja da aktivna mjesta na površini adsorbensa imaju različite energije, te se aktivna mjesta veće energije pounjavaju prva opisuje se jednadžbom (Babaeiveli i sur., 2013.):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Linearizacijom Freundlichove jednadžbe (4) dobije se sljedeća jednadžba:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

gdje je:

q_e - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

C_e - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari u otopini (mg/L)

n - parametar koji se odnosi na jačinu adsorpcije

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

Rezultati modelirani Freundlichovom jednadžbom opisuju se krivuljom ovisnosti $\ln q_e$ o $\ln C_e$ pri čemu se linearni parametri n i K_F izračunavaju iz nagiba i odsječka pravca (Keränen i sur., 2013.).

Model se može upotrijebiti za adsorpcije na složenim površinama s jednakom energijom raspodjele i reverzibilnom adsorpcijom. Vrijednost $1/n$ između 0 i 1 kazuje o stupnju nelinearnosti među koncentracijama otopine i adsorpcije. Ukoliko je rezultat $1/n$ jednak 1, adsorpcija je linearna (Rangabhashiyam i sur., 2014.).

2.2.3.3. Dubinjin-Raduškjevičeva adsorpcijska izoterma

Dubinjin-Raduškjevičeva izoterma upotrijebljava se kod procjene prividne slobodne energije i obilježja adsorpcije, a opisuje se kao:

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

Linearni oblik jednadžbe jest:

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR}\varepsilon^2 \quad (8)$$

pri čemu je:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (9)$$

te 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} - Dubinjin-Raduškjevičeva konstanta (mol²/kJ²)

ε - Polanyiev potencijal

T - temperatura (K)

R - opća plinska konstanta (J/mol K)

Dubinjin-Raduškjevičeva izoterma uglavnom se koristi ukoliko se želi odrediti je li u pitanju fizikalna ili kemijska adsorpcija uz pomoć slobodne energije (E), koja je određena kao promjena slobodne energije neophodne za odvođenje molekule s njenog aktualnog mjesta na beskonačnu udaljenost u otopini (Babaeiveli i Khodadoust, 2013.). Ako je vrijednost slobodne energije, E , ispod 8 kJ/mol adsorpcija je fizikalna. Za kemisorpciju karakteristične su vrijednosti slobodne energije u rasponu između 8 i 16 kJ/mol (Babaeiveli i sur., 2013.). Slobodna energija može se odrediti prema sljedećem izrazu :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2KK_{DR}}} \quad (10)$$

Dubinjin-Raduškjevičev model ovisi o temperaturi i ukoliko se rezultati adsorpcije kod raznih temperatura grafički prikažu funkcijom $\ln q_e$ i ε^2 , svi dostupni rezultati biti će na istoj krivulji koja se naziva karakteristična krivulja (Rangabhashiyam i sur., 2014.).

2.2.4. Kinetika adsorpcije

Adsorpcijska kinetika prikazuje o vremenu ovisan razvoj procesa adsorpcije do postizanja ravnoteže. Mehanizam adsorpcije dijeli se na transfer mase i topline. Transfer mase podijeljen je na četiri grupe: a) transfer adsorbata iz tekuće faze na površinu, koja se stvara oko adsorbensa; 2) transfer kroz film oko čestica adsorbensa; 3) nasumični transfer u pore adsorbensa difuzijom uz pomoću difuzije kroz pore; 4) interakcije s aktivnim mjestima adsorbensa. Transfer topline sastoji se od prijenosa energije unutar adsorbensa i prijenosa energije kroz film koja okružuje čestice adsorbensa (Kammerer i sur., 2011.).

2.2.4.1. Model pseudo-prvog reda

Model pseudo-prvog reda opisao je Lagergren 1898. godine da prikaže kinetički mehanizam adsorpcije oksalne i malonske kiseline na drvenom ugljenu (Ho i McKay, 1999.; Qiu i sur.,

2009.). Adsorpcije pseudo-prvog reda je monomolekularna reakcija bazirana na povratnoj ravnotežnoj jednadžbi (Kammerer i sur., 2011.) koja se može prikazati kao:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (11)$$

Integriranjem jednadžbe (11) kod graničnih uvjeta $q_t = 0$ i $q_t = q_t$ pri $t = t$, dobije se:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (12)$$

Jednadžba (12) se zapisuje kao:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (13)$$

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 (min^{-1})

2.2.4.2. Model pseudo-drugog reda

Kinetički model pseudo-drugog reda pretpostavlja da je brzina adsorpcije određena brzinama procesa adsorpcije i desorpcije. Pokretačka sila adsorpcije, razlika između ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta i adsorpcijskog kapaciteta u vremenu t , proporcionalna je broju aktivnih mjesta na adsorbensu. Jednadžba pseudo-drugog reda učinkovito je upotrebljena za modeliranje kinetike adsorpcije raznih tvari iz vode (Qiu i sur., 2009.).

Model pseudo-drugog reda prikazan je sljedećom jednadžbom (Ho, 2003.):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

njezinim preuređenjem dobije se:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 t \quad (15)$$

Integriranjem jednadžbe (15) kod graničnih uvjeta $t = 0$ do $t = t$ i $q_t = 0$ do $q_t = q_t$:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (16)$$

Jednadžbu (15) možemo prikazati na sljedeći način:

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

Linearizacijom jednadžbe (15) dobije se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (18)$$

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-drugog reda (g/mg min)

2.2.4.3. Model unutarčestične difuzije

Kod modela unutarčestične difuzije, adsorbant iz otopine prelazi na površinu adsorbensa u jednom ili u nekoliko koraka što predstavlja vanjsku difuziju ili difuziju u filmu, difuziju u porama adsorbensa. Ovakav model adsorpcije reguliran je koeficijentom prijenosa mase kao i brzinom pomoću koje adsorbant difundira ka adsorbensu (Sivasankar i sur., 2010.; Alagumuthu i sur., 2011., Sivasankar i sur., 2013.).

Model unutarčestične difuzije prikazuje se kao (Guler i Sarioglu, 2014.):

$$q_t = k_i a t^{1/2} + C \quad (19)$$

gdje je:

q_t - adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg/g) k_{id} -

konstanta brzine unutarčestične difuzije (mg/g min^{1/2})

C - odsječak na ordinati

Konstante zastupljene u modelu unutarčestične difuzije, određuju se iz nagiba i odsječka pravca koji opisuje ovisnost q_t i $t^{0.5}$. Iz ove jednadžbe, ovisnost q_t i $t^{0.5}$, morala bi biti linearna ($C = 0$), ako je unutarčestična difuzija jedini proces koji utječe na brzinu adsorpcije. Ako pravac ne prolazi kroz ishodište ($C \neq 0$), adsorpcijski proces je kontroliran brzinama većeg broja koraka u procesu adsorpcije (unutarčestična difuzija i utjecaj graničnog sloja). Što je veći C , veći je utjecaj graničnog sloja (Guler i Sarioglu, 2014.).

2.2.5. Adsorpcijska termodinamika

Pomoću promjene Gibbsove energije procesa adsorpcije (ΔG) moguće je utvrditi spontanost interakcija adsorbata i adsorbensa. Interakcija adsorbensa i adsorbata može se odrediti pomoću standardne entropije procesa ΔS , dok se iz standardne entalpije procesa ΔH može ustanoviti je li proces egzoterman ili endoterman. ΔG se može izračunati pomoću jednadžbe (20) (Marsal i sur., 2012) gdje je K_A predstavlja termodinamičku konstantu.

$$\Delta G = -RT \ln K_A \quad (20)$$

Kod slabih ili neutralno nabijenih adsorbata, K_A se može zamijeniti konstantom slobodne energije adsorpcije ili konstantom afiniteta K_L izraženom u L/mol (Matić, 2021).

ΔS i ΔH određuju se iz van 't Hoffova dijagrama (Marsal i sur., 2012) tj. dijagrama ovisnosti $\ln K_L$ o $1/T$ pomoću jednadžbe:

$$\ln K_L = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (21)$$

pri čemu je K_L konstanta slobodne energije adsorpcije ili konstanta afiniteta (L/mol). **2.2.6. Primjena različitih materijala za uklanjanje nitrata**

Aktivni ugljen

Aktivni ugljen smatra se generalno univezalnim adsorbensom za uklanjanje različitih tipova vodenih zagađivača, posebno organskih. Međutim, ima mali kapacitet adsorpcije za anionske zagađivače (Bhatnagar i Sillanpää, 2011.). Realizacija procesa tretiranja vode adsorpcijom praktična je, a i izvedbeni troškovi su prilično jeftini. Veliki nedostatak im je što nerijetko adsorbens nije moguće regenerirati ili je postupak regeneriranja ekonomski neisplativ. Zbog toga se u novije vrijeme velika pažnja posvećuje alternativnim materijalima, poput prirodnih i nusproizvoda raznih industrija (Gupta i sur., 2009.; Stjepanović i sur., 2019.).

Afkhami i suradnici (2007.) proučavali su učinke funkcionalnih grupa pri adsorpciji nitrata s karbonskom krpom. Karbonske krpe obrađene su sulfatnom kiselinom i nakon procesa deionizacije korištene su za adsorpciju NO_3^- i NO_2^- iona iz vode pri pH 7. Utvrdili su da je kapacitet adsorpcije veći kod karbonskih krpa tretiranih sulfatnom kiselinom od krpa tretiranih destiliranom vodom.

Glina

Glinu čine aluminosilikati, široko definirani kao minerali koji čine koloidnu frakciju tla, sedimenta, stijena i vode (Pinnavaia, 1983.). Može biti sastavljena od fino granuliranih minerala gline i gline s kristalima drugih minerala poput kvarca, karbonata i metalnih oksida (Bhattacharyya i Gupta, 2008.).

U ranijoj studiji, Xi i sur. (2010.) ispitivali su glinu modificiranu surfaktantima za adsorpciju nitrata. Utvrdili su da nemodificirani bentonit ne može adsorbirati nitratne ione iz otopine, dok je adsorbens tretiran surfaktantom pokazao značajano poboljšanje kapaciteta adsorpcije.

Zeoliti

Zeoliti su u prirodi detektirani kao vrlo učinkovite tvari za uklanjanje različitih zagađivača iz vode. Jedan od najrasprostranjenijih prirodnih zeolita je klinoptilolit, koji se upotrebljava zbog ekonomske isplativosti. Masukume i sur. (2010.) pripremili su zeolit modificiran surfaktantom heksideciltrimetilamonij bromidom te su ustanovili da zeoliti modificirani surfaktantom imaju značajno veći kapacitet adsorpcije tj. učinkovitost uklanjanja NO_3^- iona.

2.2.6.1 Alternativni adsorbensi za uklanjanje nitrata

Razvoj ekonomski isplativih kemijskih procesa za obradu vode zadnjih godina, kao adsorbense za uklanjanje nitrata uključuje jeftine lignocelulozne materijale. Kao adsorbensi koriste se aktivni ugljen, poljodjelski ostaci, industrijski otpad, ionski izmjenjivači, različiti organski ili sintetizirani spojevi (Loganathan i sur., 2013.). Mnogi od ovih adsorbensa imaju niski do srednji kapacitet adsorpcije, pa se tijekom prošlog desetljeća puno istraživalo kemijske i fizikalne modifikacije površine adsorbensa, čime im je povećan adsorpcijski limit (Bhatnagar i Sillanpää, 2011.).

Orlando i sur. (2002.a) primjenili su slabo bazni anionski izmjenjivač za odstranjivanje nitrata iz vode pomoću lignoceluloznog otpada poljoprivrede tako da su ugradili epoksi- i aminoskupine u šećernu trsku i ljuske riže. Langmuirova konstanta na 30°C iznosila je 87 i 71 mg/g.

Nešto niže vrijednosti dobili su Katal i sur. (2012.) na aminiranim rižinim ljuskicama, Langmuirova konstant za nitrata iznosila je 56 mg/g pri pH 7.

Mishra i Patel (2009.) ispitivali su kapacitet adsorpcije nitrata na ugljenu pšenične slame, ugljenu slame senfa i komercijalnom aktivnom ugljenu. Pri temperaturnom rasponu od 15-28°C, koncentraciji nitrata od 0-25 mg/L pokazalo se da ugljena slama senfa ima najveći kapacitet adsorpcije. Osim najvećeg kapaciteta, ugljena slama senfa bila je najstabilnija prilikom promjena temperatura.

Modifikaciju slame pšenice piridinom proveli su Xu i sur. (2010.b) te dosegli limit adsorpcije za nitrata od 52,8 mg/g, a za fosfate 45,7 mg/g. Materijal je regeneriran klorovodičnom kiselinom i natrijevim kloridom, a ustanovili su da se regenerirati može i do četiri puta, bez smanjenja adsorpcijskog kapaciteta modificirane pšenične slame. Mehdinejadini i sur. (2019.) u studiji modificirane pšenične slame su pri pH 7, temperaturi 25°C, početnoj koncentraciji nitrata 20 mg/L i sa 2 g/L adsorbensa, uspjeli su ukloniti 85 % nitrata iz vodene otopine. Utvrdili su da se kapacitet adsorpcije smanjio za 2,4 % tek nakon 5 regeneracija zasićenom otopinom NaCl.

Keränen i sur. (2013.) kreirali su anionski izmjenjivač od borove piljevine s epiklorhidrinom i trietilaminom u prisustvu N,N-dimetilformamida za uklanjanje nitrata iz vode. Modificirana borova piljevina pokazala se kao izuzetan adsorbens za uklanjanje nitrata. U drugom istraživanju Keränen i sur. (2015.) kationizirali su borovu piljevinu koristeći N-(3-kloro-2hidroksipropil)trimetilamonijev klorid u prisustvu NaOH. Pripremljenim uzorkom testirali su adsorpciju nitrata iz podzemne vode. Maksimalna uklonjena količina iznosila je 15,3 mg N/g, a ravnoteža je postignuta vrlo brzo, već nakon 10 minuta.

Reddy i suradnici (2015.) analizirali su adsorpciju nitrata na koru banane. Tijekom ispitivanja pratili su vrijeme trajanja, veličinu čestica adsorbensa, koncentraciju adsorbensa i koncentraciju nitrata. Postigli su 80 % učinkovitost uklanjanja nitrata sa 0,05 g kore banane, 200 mg/L koncentracijom NO_3^- i trajanju 0,5 h.

Mondal i suradnici (2019.) ispitivali su učinak praha ljuške luka na uklanjanje nitrata iz vodene otopine. Utvrdili su da ovaj adsorbens ima vrlo dobar adsorptivni kapacitet, pri pH 13 uklonio je 85 % nitrata. Tijekom ispitivanja pokazalo se da se kapacitet adsorpcije povećava vremenom trajanja same adsorpcije, pri čemu je 79 % nitrata uklonjeno već nakon 5 minuta. Vrlo jednostavno se može regenerirati 0,1 M otopinom NaOH.

Otpadni lignocelulozni materijal korišten u ovoj studiji, ljuške suncokreta, predstavlja standard za jeftine adsorbente. Ljuška suncokreta je nusprodukt industrije ulja koja proizvodi do 30% suncokretove ljuške. Tijekom proizvodnje ulja, ljuške suncokreta smatraju se bezvrijednim proizvodima i stoga se spaljuju kao izvor topline. U našem slučaju lokalna tvornica ulja koristi ljuške suncokreta za grijanje kotla; ostatak je dostupan tržištu po prosječnoj cijeni od 50 USD/toni.

Modificirane ljuške bundeve, suncokreta i kakaovca pokazale su dobre rezultate kod uklanjanja nitrata.

Moyo i sur, (2012.) za uklanjanje nitrata upotrijebili su kloridnom kiselinom modificiranu ljušku suncokreta. Maksimalna količina nitrata adsorbirana je u kiseloj sredini pri pH 2, a povećanjem vrijednosti pH kapacitet adsorpcije oštro se smanjivao. Povećanjem početne koncentracije adsorbensa od 0,5-1,5 g/L, kapacitet adsorpcije brzo se povećavao s 38,8 na 68,4%, pri čemu je kritična vrijednost koncentracije bila 2 g/L.

Suncokretova ljuska je bogata celulozom i hemicelulozom, a one su ključne za procese kvaternizacije. Suncokretova ljuska također se koristila kao adsorbent za uklanjanje kationskih boja i raznih teških metala te za uklanjanje iona bakra iz otpadnih voda. Dobiveni rezultati uveli su ljusku suncokreta kao isplativ i učinkovit adsorbent za uklanjanje bakra iz otpadnih voda (Saleh i suradnici 2016.). Osim ljuski suncokreta korištena je i ljuska kakaovca i ljuska bundeve. U industriji prerade ploda kakaovca, samo 20 % mase ploda se iskorištava, dok ostalih 80 % predstavljaju nusproizvodi: ljuska kakaovog ploda, ljuska kakaovog zrna i pulpa. Zbog bogatog sastava bioaktivnih komponenta, u kojima dominiraju polifenoli, prehrambena vlakna, metilksantini i mineralne tvari, ali i pektini, nusproizvodi kakaovca pokazuju veliki potencijal za daljnje iskorištavanje, osobito u prehrambenoj industriji, ali i kao adsorbent za teške metale te druge zagađivače. Velik potencijal primjećen je pri pročišćavanju otpadnih voda koncentriranim organskim tvarima iako se pokazala manja djelotvornost u usporedbi s polietilenskim materijalima (Turcotte i sur., 2009). Aktivni ugljen proizveden iz ljuske kakaovog zrna pokazao je potencijal za adsorpciju tvari poput 4-nitrofenola i metilen plave boje iz vode i otpadnih voda (Fisal i sur., 2011). Za razliku od ljuske bundeve koja se najčešće koristi za proizvodnju bučinog ulja, ljuska bundeve nusproizvod je koji nastaje u prehrambenoj industriji. Kako bi se smanjio otpad u prehrambenoj industriji ljuska bundeve se sve više koristi za daljnju obradu. Kowalkowska i Jóźwiak 2019. istraživali su uklanjanje anionskih i kationskih boja koje se upotrebljavaju u tekstilnoj industriji iz vode. Ustanovili su da modificirana ljuska bundeve može biti učinkovit adsorbent za kationske boje. Učinkovitost adsorpcije bojila ovisila je o kemijskom karakteru boje, pri čemu je zbog malog broja baznih funkcionalnih skupina u strukturi adsorbenta, učinkovitost adsorpcije anionskih boja bila niska u usporedbi s onom kationskih boja.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je istražiti mogućnost i učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode kao i realnih uzoraka otpadnih voda mesne i konditorske industrije upotrebom modificiranih nusproizvoda prehrambene industrije.

Istraživanja su obuhvatila sljedeće nusproizvode prehrambene industrije:

- ljuske bundeve,
- ljuske kakaovca,
- ljuske suncokreta.

Djelotvornost adsorpcije nitrata na navedene materijale istražena je u ovisnosti o sljedećim faktorima:

- 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 adsorbensa

Provedena su i sljedeća istraživanja:

- provedena su ispitivanja u koloni,
- SEM morfološka analiza,
- te ekotoksikološki testovi pomoću račića *Daphnia magna*.

Adsorpcijske karakteristike svakog pojedinog prethodno navedenog adsorbensa kao i djelotvornost provedene adsorpcije nitrata istražena su pomoću:

- parametara adsorpcijske ravnoteže određenim pomoću tri različita modela adsorpcijskih izoterma,
- parametara kinetike adsorpcije određenim pomoću tri različita kinetička modela,
- adsorpcijskih parametara određenih pri različitim uvjetima.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Otopine i kemikalije

U eksperimentalnom dijelu rada upotrijebljene su kemikalije prikazane u **Tablici 1**:

| <i>Kemikalija</i> | <i>Formula</i> | <i>Stupanj čistoće</i> | <i>Proizvođač</i> |
|------------------------------------|--|------------------------|--|
| kalijev nitrat | KNO ₃ | p.a. | Alkaloid, Makedonija |
| sumporna kiselina konc. 96% | H ₂ SO ₄ | p.a. | Carlo Erba Reagents, Italija |
| fosforna kiselina konc. 85% | H ₃ PO ₄ | p.a. | Carlo Erba Reagents, Italija |
| 2,6-dimetilfenol | (CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH | p.a. | Merck, Njemačka |
| ledena octena kiselina konc. | CH ₃ COOH | p.a. | J.T. Baker, Nizozemska |
| <i>N,N</i> -dimetilformamid | C ₃ H ₇ NO | p.a. | GramMol, Hrvatska |
| Epiklorohidrin | C ₃ H ₅ ClO | p.a. | Sigma Aldrich, Njemačka |
| Trietilamin | C ₆ H ₁₅ N | p.a. | Fisher Scientific, Ujedinjeno Kraljevstvo |
| Etilendiamin | C ₂ H ₈ N ₂ | p.a. | Sigma-Aldrich, SAD |
| natrijev klorid | NaCl | p.a. | Kemika d.d., 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 amonijev acetat | CH ₃ COONH ₄ | p.a. | Biolife, Italija |
| amonijev klorid | NH ₄ Cl | | Kemika d.d., Hrvatska |
| dikalcijev fosfat | K ₂ HPO ₄ | | Kemika d,d., Hrvatska |
| kalijev dihidrogen fosfat | KH ₂ PO ₄ | | Gram-mol d.o.o., Hrvatska |
| klacijev karbonat | CaCO ₃ | | Merck, Njemačka |
| magnezijev karbonat | MgCO ₃ | | Merck, Njemačka |
| željezov sulfat heptahidrat | FeSO ₄ ·7 H ₂ O | | Merck, Njemačka |

3.2.2. Instrumenti

U eksperimentalnom dijelu rada upotrijebljeni su slijedeći instrumenti:

- 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 LI-285, Lasany,
- staklena kolona umutarnjeg promjera 13 mm i visine 15 cm,
- peristaltička pumpa Masterflex L/S 77200-62, Cole-Parmer,
- visokorezolucijski pretražni elektronski mikroskop, JSM-7000F, JOEL.

3.2.3. Priprava standardnih i modelnih otopina nitrata

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

Modelne otopine masenih koncentracija 30, 50 i 100 mg/L pripravljene su razrjeđivanjem standardne otopine, s ciljem ispitivanja adsorpcijskih svojstava adsorbensa kod različitih početnih masenih koncentracija.

Reguliranje pH vrijednosti provedeno je uz pomoću pH-metra Seven Easy (Mettler Toledo, Švicarska) mjernog raspona od 0 do 14 s mogućnošću određivanja 0,01 pH jedinice. pH metar je svaki dan kalibriran s puferima 4,01 i 7,00 (Reagecon Diagnostics Ltd., Irska).

3.2.4. Priprava modelne otpadne vode

Modelna otpadna voda pripravljena je otapanjem mineralno hranjivih tvari s demineraliziranom vodom prema Kosjek i sur. (2007.). Upotrebene su slijedeće supstance: 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).

Za dobivanje početne masene koncentracije nitrata od 10, 15, 30, 50, 100 i 200 mg/L, u pripremljenu modelnu otpadnu vodu dodan je potrebni volumen standardne otopine KNO₃ (1000 mg/L).

3.2.5. Otpadne vode mesne i konditorske industrije

Otpadne vode mesne i konditorske industrije uzorkovane su automatiziranim uzorkivačem kroz 24 sata po 1 L. Sakupljeni kompozitni uzorci otpadne vode mesne i konditorske industrije čuvani su u PE bocama od 5 L u hladnjaku na 4 °C.

Za podešavanje potrebnih koncentracija nitrata u uzorcima otpadnih voda (10, 15, 30, 50, 100 i 200 mg/L) dodana je potrebna količinom standardne otopine KNO₃ (1000 mg/L) ili su uzorci razrijeđeni demineraliziranom vodom. Fizikalno-kemijski pokazatelji kvalitete otpadne vode mesne i konditorske industrije navedeni su u **Tablici 2.**, a izgled otpadne vode spomenutih industrija prikazni su na **Slici 6.**

Tablica 2. Usporedba fizikalno-kemijskih pokazatelja kvalitete otpadne vode konditorske industrije i mesne industrije. (KPK - Kemijska portošnja kisika – mjera kisikovog ekvivalenta sadržaja organskih i anorganskih tvari u vodi koje su podložne oksidaciji s jakim oksidansom i izražava se mg O₂ /L vode.)

| Pokazatelj | Konditorska industrija | Mesna industrija |
|----------------------------|------------------------|------------------|
| KPK (mgO ₂ /L) | 14488 | 1200 |
| N _{ukupni} (mg/L) | 83 | 48 |
| N-NH ₄ (mg/L) | 35 | 8 |
| N-NO ₃ (mg/L) | 50 | 65 |
| N-NO ₂ (mg/L) | <0,002 | 0,45 |
| P-PO ₄ (mg/L) | 16 | 42 |
| pH | 5,7 | 9,4 |
| Boja | žuto-smeđa | sivo-smeđa |
| Izgled | Mutno | mutno |



Slika 6. Uzorci otpadne vode mesne industrije (lijevo) i konditorske industrije (desno).

3.3. MODIFIKACIJA LIGNOCELULOZNIH MATERIJALA

Uzorci lignocelulozних materijala potrebni za eksperimentalni dio rada samljeveni su laboratorijskim mlinom IKA A11 basic, i nakon toga su prosijani na standardnoj seriji sita (Retsch GmbH).

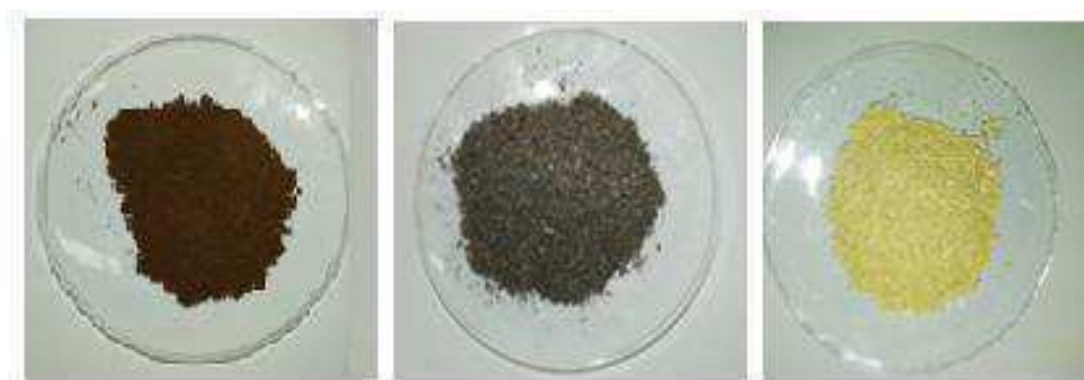
Klasiranjem su dobivene frakcije od 50 - 500 μm , a odabrana je frakcija 315 μm za sva tri ispitivana uzorka (ljuske bundeve, ljuske kakaovca i ljuske suncokreta, **Slika 7.**).

Materijali koji su ispitivani odabrani su jer su građeni od lignina, celuloze i hemiceluloze (**Tablica 3.**).

Tablica 3. prikazuje usporedbe kemijskog sastava ljuske bundeve, ljuske kakaovca i ljuske suncokreta (Evon i sur.,2007.; Lu i sur., 2018.; Saura-Calixto i sur., 1983.).

Tablica 3. Kemijski sastav ljuske bundeve, ljuske kakaovca i ljuske suncokreta (Evon i sur.,2007.; Lu i sur., 2018.; Saura-Calixto i sur., 1983.).

| Strukturne komponente | Lignin | Hemiceluloza | Celuloza |
|--------------------------|--|--------------|----------|
| | % suhe težine bez pepela i ekstraktibilnih tvari | | |
| Ljuske bundeve | 33,20 | 20,40 | 46,40 |
| Ljuske kakaovca | 28,00 | 12,80 | 26,10 |
| Ljuske suncokreta | 21,50 | 16,10 | 42,60 |



(a)

(b)

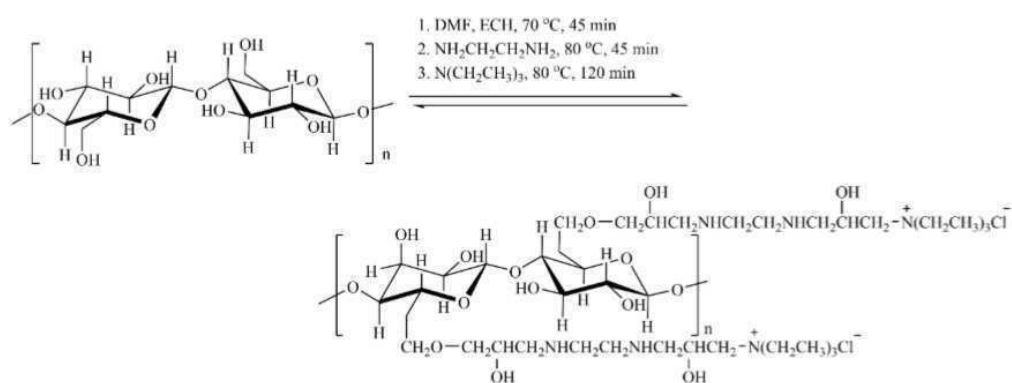
(c)

Slika 7. Uzorci za modifikaciju nakon mljevenja i klasiranja (a) ljuske kakaovca, (b) ljuske suncokreta i (c) ljuske bundeve.

Lignocelulozni materijali kemijski su modificirani prema Wang i sur. (2010.) i Keränen i sur. (2013.) na sljedeći način:

Odvagano je 2 g lignoceluloznog materijala (ljuske bundeve, ljuske kakaovca ili ljuske suncokreta) u troglu tikvicu spojenu na Liebigovo hladilo. Nakon toga dodano je 16 mL N,N-dimetilformamida (DMF) i 13 mL epiklorohidrina. Tikvica je zatim uronjena u vodenu kupelj te je uz neprestano miješanje ostavljena na magnetnoj miješalici 45 minuta na 70 °C. Nakon toga dodano je 2,5 mL etilendiamina i nastavljeno je miješanje narednih 45 minuta. Zatim je dodano 13 mL trietilamina i miješano narednih 120 minuta pri 70 °C. Krajnji proizvod (modificirana lignoceluloza) ispran je s 1 L demineralizirane vode visoke čistoće (milli-Q, Merck) zbog ispiranja viška kemikalija. Materijal se nakon toga suši na 105 °C kroz 24 sata. Zbog međusobnog povezivanja funkcionalnih skupina s epiklorohidrinom, etilendiaminom i trietilaminom, iz 2 g početnog materijala, dobiveno je oko 11 g adsorbensa.

Tijekom ovog modificiranja prvo se vezuje epiklorohidrin na šećernu komponentu, odnosno monosaharidne jedinice, a nakon toga se dodaje amin koji reakcijom s funkcionaliziranom celulozom prelazi u kvaternu amonijevu sol. Anion iz kvaterne amonijeve soli je kloridni ion (**Slika 8**).



Slika 8. Sinteza modificirane lignoceluloze (preuzeto iz Stjepanović i sur., 2019.).

2.2. PROVEDBA ADSORPCIJE NITRATA NA PRIPREMLJENE ADSORBENSE

Efikasnost uklanjanja nitrata s navednim adsorbensima istražena je kroz razne faktore koji utječu na adsorpciju nitrata kao početne masene koncentracije nitrata u modelnoj otopini nitrata, modelnoj otpadnoj vodi i realnim uzorcima otpadnih voda mesne i konditorske industrije, pH vrijednosti, masene koncentracije modelne otopine, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda mesne i konditorske industrije, temperature i vremena adsorpcije. Istraživanje adsorpcijskih mogućnosti navedenih adsorbensa izvedeno je tako da je u plastične kivete dodano 50 mL modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode, uzorak otpadne vode mesne industrije ili uzorak otpadne vode konditorske industrije. Zatim je dodan adsorbens i proces je nastavljen u termostatskoj tresilici uz 130 protresanja u minuti tijekom određenog vremena i na zadanoj temperaturi. Poslije adsorpcije, uzorci su filtrirani na grubom filter papiru i određena je koncentracija nitrata nakon adsorpcije. Eksperimenti su provedeni u dva ponavljanja.

Adsorpcijski kapacitet primjenjenog adsorbensa računat je iz razlike početne i ravnotežne masene koncentracije nitrata prema jednadžbi:

$$q_e = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e)}{m} \cdot V \quad (12)$$

gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

γ_0 – početna masena koncentracija nitrata (mg/L)

γ_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 izračunata je iz jednadžbe:

$$R = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e)}{\gamma_0} \cdot 100 \quad (23)$$

gdje je:

R – udio uklonjenih nitrata (%)

γ_0 – početna masena koncentracija nitrata (mg/L)

γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata (mg/L)

3.4.1. Utjecaj masene koncentracije različitih adsorbensa na adsorpciju nitrata

Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na adsorpciju nitrata ispitivan je pri koncentracijama 1, 2, 4, 6, 8 i 10 g/L pojedinačnog adsorbensa. Istraživanje je provedeno tijekom 120 minuta i 130 protresanja u minuti pri temperaturama 25, 35 i 45 °C, a pH uzoraka vode nije podešavan.

3.4.2. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata

Kinetika adsorpcije praćena je uz početnu masenu koncentraciju nitrata od 30 mg/L u modelnoj otopini nitrata, modelnoj otpadnoj vodi, otpadnoj vodi konditorske i mliječne industrije, pri čemu je masena koncentracija adsorbensa bila 4 g/L. Temperature su podešavane na 25, 35 i 45 °C. Testiranje je provedeno tijekom navedenih vremenskih intervala: 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 240, 360 i 1440 minuta i 130 protresanja u minuti. Rezultati istraživanja obrađeni su kinetičkim modelima: model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda, model unutarčestične difuzije.

3.4.3. Utjecaj temperature na adsorpciju nitrata

Utjecaj temperature na vezivanje nitrata svih prvotno nabrojanih faktora ispitivan je pri tri različite temperature 25, 35 i 45 °C u termostatskoj tresilici Polytest 20 uz 130 protresanja u minuti.

3.4.4. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju

Adsorpcija nitrata na adsorbense odrađena je s početnim masenim koncentracijama nitrata od 10, 30, 50, 100, 200 i 300 mg/L, pri čemu je efekt početnih masenih koncentracija nitrata istražen pri temperaturama 25, 35 i 45 °C kroz 120 minuta i 130 protresanja u minuti. pH vrijednost uzoraka vode ostala je izvorna. Masena koncentracija svakog pojedinačnog adsorbensa bila je 4 g/L.

3.4.5. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata

Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode, otpadne vode mesne i konditorske industrije na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske bundeve, ljuske kakaovca i ljuske suncokreta istražen je u rasponu vrijednosti pH od 2 do 10. pH vrijednost regulirana je s 0,1 mol/L otopinom NaOH i 0,1 mol/L otopinom HCl. Ispitivanje je provedeno pri temperaturama 25, 35 i 45 °C kroz 120 min i 130 protresanja u minuti, pri čemu je masena koncentracija adsorbensa bila 4 g/L.

3.5. ANALITIČKE METODE

3.5.1. Određivanje koncentracije nitrata

Koncentracija nitrata (NO_3^-) određena je spektrofotometrijskom metodom ISO 7890-1:1998 (HZN, 1998). Metoda se bazira na reakciji nitrata s 2,6-dimetilfenolom uz sumpornu i fosfornu kiseline gdje nastaju 4-nitro-2,6-dimetilfenol. Reakcija se odvija tijekom 5 min. Vrijednost apsorbancije očitava se kod 324 nm, a koncentracija nitrata izražena je u mg/L.

Postupak:

Priprava otopine 2,6-dimetilfenol

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 (CH_3COOH) $\rho = 1.05 \text{ g/mL}$.

Mješavina kiseline

Oprezno se pomiješa 500 mL sumporne kiseline (H_2SO_4) ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$) s 500 mL orto-fosforne kiseline (H_3PO_4) ($\rho = 1,69 \text{ g/mL}$).

15 mL mješavine kiseline pipetirano je u tikvicu, a nakon toga dodano je 2 mL uzorka ili pripremljenog razrjeđenja i 2 mL 2,6-dimetilfenolne otopine i zatim dobro pomiješano. Poslije 30 minuta očitana je apsorbancija na 324 nm u kivetama od 10 mm.

3.5.2. Mjerenje pH vrijednosti

pH, odnosno negativan logaritam aktiviteta vodikovih iona, određuje se mjerenjem elektromotorne sile u članku koji se sastoji od indikatorske elektrode (elektroda koja reagira

na vodikove ione, staklena elektroda), koja se uranja u ispitivani uzorak, i referentne elektrode. Razlika od jedne pH jedinice daje promjenu potencijala od 58,16 mV na 20 °C ili 59,16 mV na 25 °C. Elektromotorna sila mjeri se pH-metrom, odnosno voltmetrom visokog otpora (Kuleš i Habuda-Stanić, 2000.).

pH vrijednost izmjerena je mjeračem pH-vrijednosti Seven Easy (Mettler Toledo) metodom HRN ISO 10523:1998. pH-metar Seven easy ima mjernog raspona pH-vrijednosti od 0 do 14, uz sposobnost određivanja od 0,01 pH jedinice. Prije početka mjerenja pH-metar je svakodnevno kalibriran puferima pH 4,00 i pH 7,00 (Reagecon, Irska).

3.5.3. Određivanje morfoloških značajki – SEM analiza

Izgled površine i strukturne karakteristike svih testiranih adsorbenasa - nemodificiranih uzoraka ljuske bundeve, ljuski kakaovca i ljuski suncokreta kao i njihov modificirani oblik, snimljen je pomoću visokorezolucijskog pretražnog elektronskog mikroskopa s emisijom polja elektrona JOEL JSM-7000F (Jeol, Japan)

Za SEM analizu upotrebljena je mala količina uzorka od nekoliko mg. Tanak sloj uzorka pričvršćen je na električki vodljivu, dvostruko ljepljivu ugljikovu traku s druge strane pričvršćenu na metalni nosač (Zn-Cu slitina) promjera 1 cm². Nosač s uzorkom je nakon toga pričvršćen u držač pomoću kojeg je uveden u komoru za uzorke mikroskopa. Vakuum u komori za uzorke je 10⁻⁵ Pa te je važno da su uzorci stabilni u vakuumu. Kako se ispitivanje provodi elektronskim snopom ispitivani materijal mora biti električki vodljiv. U slučaju da su uzorci električki nevodljivi tijekom snimanja javlja se nagomilavanje električnog naboja na samoj površini uzorka (električnog izbijanja) što umanjuje kvalitetu SEM slike. Uzorci se uglavnom naparavaju sa zlatom ili ugljikom. FE SEM 7000 F može snimati uzorke kod vrlo niskih napona ubrzanja elektrona, od nekoliko stotina volti do 20 kV. Uzorci slabije električke vodljivosti snimaju se kod niskog napona pri čemu se smanjuju efekti električnog izbijanja i uzorke ne treba naparavati s vodljivim slojem zlata ili ugljika kao što je trebalo s lignoceluloznim materijalima ljuski bundeve, ljuski kakaovca i ljuski suncokreta kao i njihovim modificiranim oblicima.

3.5.3. Ispitivanja adsorpcije nitrata u koloni

Istraživanja adsorbensa u koloni odrađena su u staklenoj koloni nutarnjeg promjera 13 mm i duljine 20 cm (**Slika 9.**). Upotrebjeno je 1 g svakog adsorbensa, a istraživanja su odrađena tijekom ciklusa sorpcije i desorpcije. Tijekom svakog ciklusa propušteno je po 2 L uzorka vode (modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode te realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije) početnih koncentracija nitrata od 30 mg/L. Poslije svakog ciklusa, provedena je regeneracija adsorbensa s 200 mL 0,1 M NaCl i nakon toga je ispran s 500 mL destilirane vode. Peristaltička pumpa Masterflex L/S 77200-62 (Cole-Parmer, SAD) korištena je da bi se osigurali kontinuirani uvjeti protoka od 10 mL/min za adsorpciju i za desorpciju. Efluenti su prikupljeni u frakcijama od 250 mL i u njima je određena koncentracija nitrata postupkom opisanim u poglavlju 3.2.6. kao i završna pH vrijednost.

Kapacitet zasićenja računat je prema sljedećoj jednadžbi:

$$q_s = \frac{\gamma_0 V_0 - \sum \gamma_n V_n}{m} \quad (24)$$

gdje je:

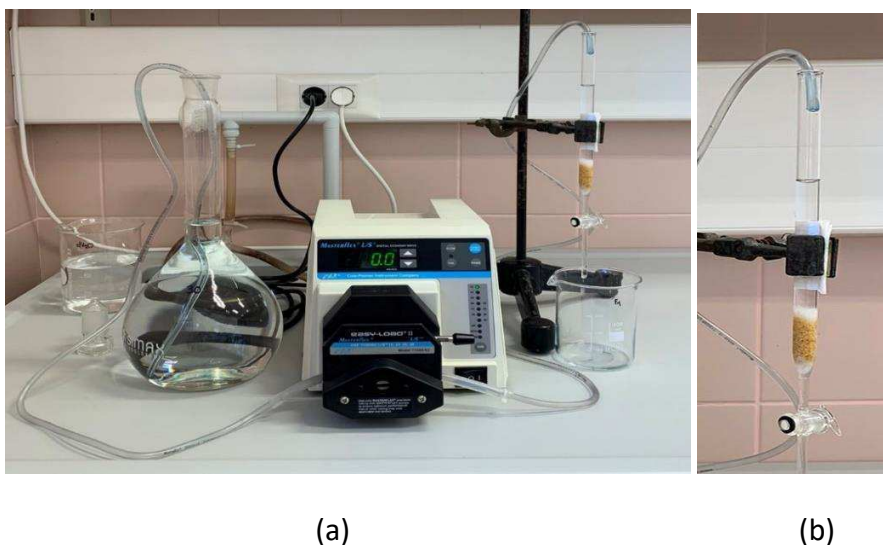
γ_0 – početna masena koncentracija nitrata u uzorku (mg/L)

V_0 – početni volumen uzorka (L)

γ_n – masena koncentracija nitrata u frakciji n (mg/L)

V_n – volumen frakcije n

m – masa adsorbensa (g).



Slika 9. Prikaz (a) sustava za ispitivanje adsorpcije nitrata u koloni i (b) kolona napunjena adsorbensom.

3.5.4. Određivanje akutne toksičnosti uzoraka – određivanje imobilizacije slatkovodnog račića *Daphnia magna*

Napravljeno je ekotoksikološko ispitivanje uzoraka ne modificiranih i modificiranih ljuski bundeve, ljuski kakakovca i ljuski suncokreta kako bi odredili akutne toksičnosti na modelni organizam slatkovodni račić *Daphnia magna*. Testiranje obuhvaća određivanje imobilizacije račića poslije izlaganja uzorku kroz 24 ili 48 sati kod uvjeta određenih standardnom metodom HRN EN ISO 6341:2013. Po 2 g uzorka ljuski bundeve, ljuski kakakovca i ljuski suncokreta stavljeno je u Erlenmeyerove tikvice te je pomiješano sa 100 cm³ destilirane vode. Tikvice su nakon toga stavljene na tresilicu (brzina miješanja $v = 150 \text{ okr min}^{-1}$) i miješane tijekom 24 h. Uzorak je zatim filtriran i centrifugiran tijekom 10 min na 3500 okr min⁻¹ (Ruiz-Hidalgo i sur., 2014). Filtrat dobiven na ovaj način korišten je za određivanje akutne toksičnosti za slatkovodni račić *Daphnia magna*. Razrijeđenja za 1,0 % i 0,5 % otopine su pripravljene s vodom za razrijeđenje. Kako bi organizmi preživjeli potrebno je pH vrijednost održavati u rasponu od pH 6 do 9, i zbog toga je trebalo regulirati pH vrijednost 2 % - tne otopine (uzoraka) za ispitivanje s 1 mol/dm³ NaOH.

3.6. Obrada podataka

Za statističku obradu rezultata korišteni su programi Microsoft Excel 2013 (Microsoft Excel 2013) i programski jezik R (Team, 2023).

U cilju određivanja mehanizama adsorpcije, rezultati dobiveni eksperimentom pri svakoj od spomenutih temperatura za svaki od korištenih adsorbensa uspoređeni su s tri teoretska, kinetička modela: modeli pseudo prvog i pseudo drugog reda i model unutarčestične difuzije. U svakom od tri spomenuta modela, adsorpcijski kapacitet q_t u vremenu t , modeliran je kao (nelinearna) funkcija vremena t .

Modeli pseudo prvog i drugog reda opisani su inicijalno diferencijalnim jednadžbama, čije je rješenje eksplicitno dano, uz poznate granične uvjete ($q_0 = 0$). Parametri u pseudo modelima prvog i drugog reda su: q_{m1}, q_{m2} - ravnotežni adsorpcijski kapacitet pseudo-prvog i drugog reda (mg/g), redom; k_1, k_2 - konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog i drugog reda (g/mg min). U modelu unutarčestične difuzije, adsorpcijski kapacitet dan je eksplicitno kao (nelinearna) funkcija vremena, pri čemu su nepoznati parametri u modelu: k_{id} - konstanta brzine unutarčestične difuzije (mg/g min^{1/2}) te C – pripadni odsječak na ordinati. Cilj analize je, u

svakom od tri spomenuta modela, procijeniti pripadne parametre te analizirati koji od modela najbolje opisuje kinetiku adsorpcije u svakom od provedenih eksperimenata. Slaganje modela s eksperimentalno dobivenim mjerenjima procijenjeno je srednje kvadratnom greškom (prosječnim srednje kvadratnim odstupanjem) mjerenih vrijednosti od onih teoretski danih modelom.

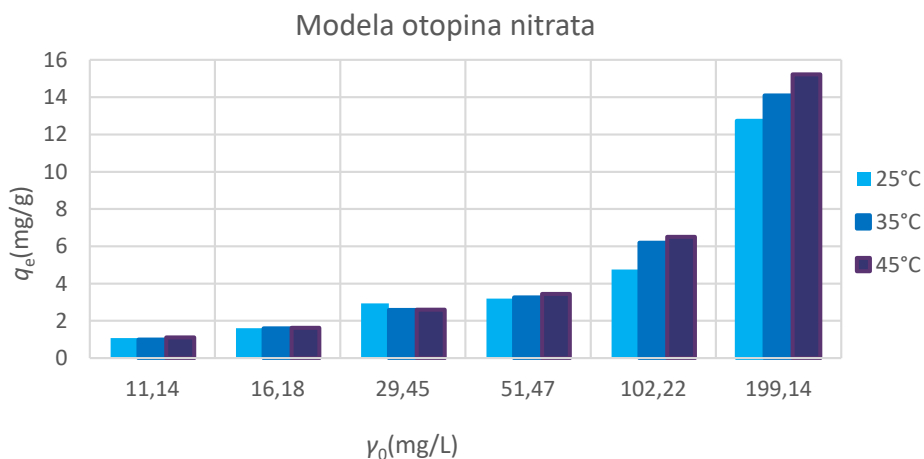
4. REZULTATI

4.1. ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANE LJUSKE BUNDEVE

4.1.1. Utjecaj početne koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske bundeve

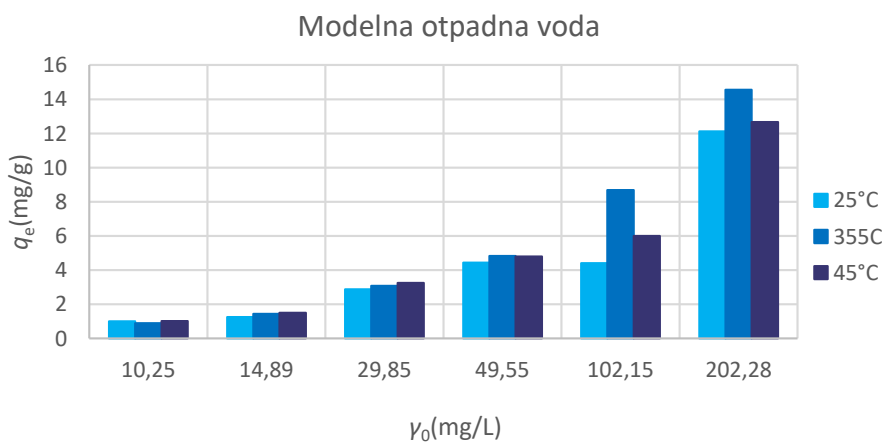
Adsorpcija nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda mesne i konditorske industrije na modificirane ljuske bundeve, istražena je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.7.4., a dobiveni rezultati prikazani su na **Slikama 10.- 13.**

Ispitivanje učinkovitosti modificirane ljuske bundeve s ciljem eliminiranja nitrata iz modelnih otopina nitrata raznih koncentracija (**Slika 10.**) ukazalo je da povećanje masene koncentracije nitrata u otopini dovodi do smanjene učinkovitosti na sve tri temperature. Kod temperature 25°C, efekt eliminacije nitrata iz modelnih otopina pao je s početnih 76,75% pri koncentraciji nitrata 10 mg/L na 37,18% pri koncentraciji nitrata 10 mg/L. Kod istih uvjeta, došlo je do porasta adsorpcijskog kapaciteta s 1,07 mg/g na 4,75 mg/g. Omjer ravnotežne i masene koncentracije nitrata povećao se od 0,23% do 0,63%, a pH vrijednost (**Prilog 1.**) također raste povećanjem koncentracije nitrata sa 5,70 na 5,86. Na temperaturi 35 °C, efekt eliminacije nitrata ostao je gotovo nepromijenjen. Učinkovitost eliminacije nitrata smanjuje se porastom početne masene koncentracije nitrata kao i pri 25 °C. Najmanje nitrata eliminirano je pri početnoj koncentraciji 100 mg/L (48,44%). Kao i pri nižoj temperaturi, vidljiv je široki raspon omjera ravnotežne i početne koncentracije nitrata (1,00 – 14,09). Porastom temperature na 35 °C pH također bilježi blagi rast s porastom početne masene koncentracije nitrata. Na temperaturi od 45 °C učinkovitost se blago povećala u odnosu na manje temperature. Kod ove temperature uklonjeno je najviše 80,36 % nitrata iz modelne otopine koncentracije 15 mg/L gdje se adsorbira 1,63 mg/g nitrata.



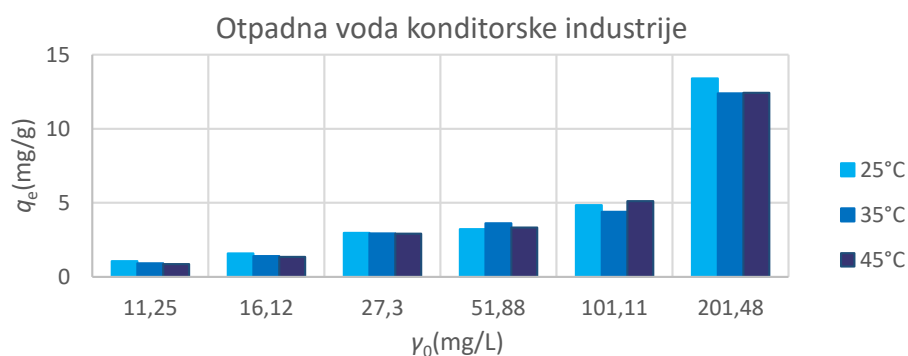
Slika 10. Adsorpcija nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata (q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g); γ_0 – početna masena koncentracija nitrata u uzorku(mg/L); $m_{ad} = 0,2$ g).

Uočeno je da čimbenik uklanjanja nitrata iz modelne otpadne vode (**Slika 11.**) kod svih testiranih uzoraka raste porastom temperature, a smanjuje se porastom početne masene koncentracije nitrata. Adsorpcijski kapacitet povećava se povećanjem početne masene koncentracije nitrata. Na temperaturi od 25°C upotrebom modificirane ljuske bundeve (**Prilog 2.**) najviše je uklonjeno 78,07% nitrata na početnoj koncentraciji od 10 mg/L, te adsorbirano 1,00 mg nitrata po g adsorbensa. Povišenjem temperature na 35 °C, učinkovitost od 82,42% bila je kod masene koncentracije 30mg/L, gdje je adsorbirano 3,08 mg/g nitara. Na temperaturi 45 °C pri koncentraciji od 30 mg/L učinkovitost je bila 87,19%, a adsorbirano je svega 3,25 mg nitrata po g adsorbensa.



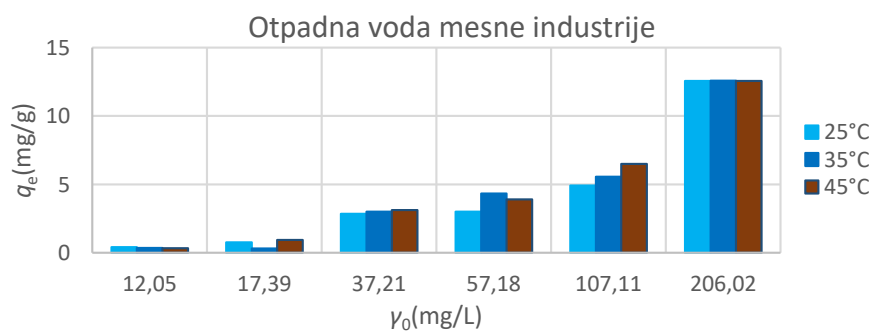
Slika 11. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata (q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g); γ_0 – početna masena koncentracija nitrata u uzorku(mg/L); $m_{ad} = 0,2$ g).

Kod modificirane ljuške bundeve učinkovitost uklanjanja opada povišenjem temperature i porastom početne masene koncentracije nitrata. Najveća učinkovitost kod modificirane ljuške bundeve (**Prilog 3.**) od 78,53% bila je kod početne masene koncentracije nitrata 15 mg/L, s kapacitetom adsorpcije 1,58 mg/g i temperature 25 °C. Količina vezanih nitrata po jedinici mase za modificirane ljuške bundeve najveća je bila na 25 °C 13,40 g adsorbiranih nitrata po g adsorbensa. Uočeno je da pH vrijednost raste povećanjem početne masene koncentracije nitrata i povišenjem temperature.



Slika 12. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuške bundeve ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata (q_e - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g); γ_0 - početna masena koncentracija nitrata u uzorku (mg/L); $m_{ad} = 0,2$ g).

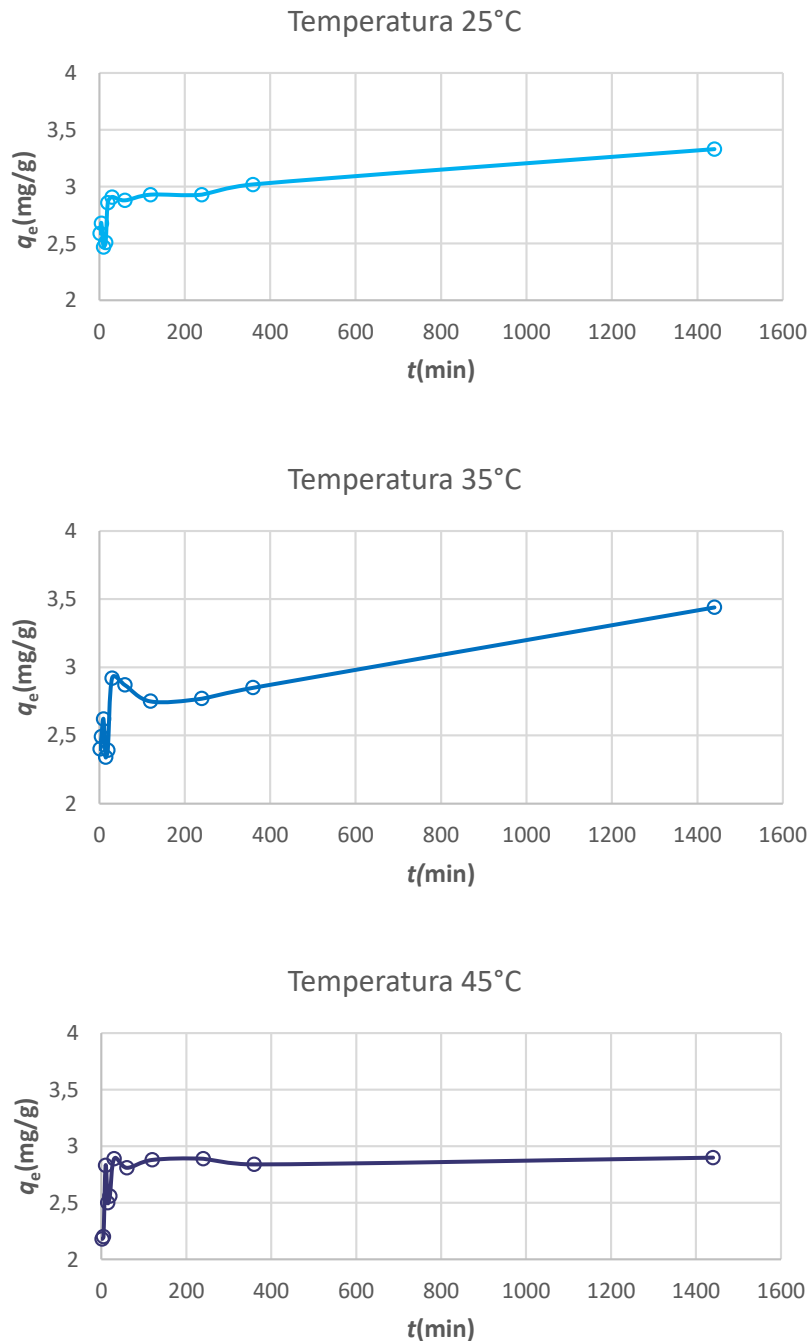
Ljuška bundeve pokazala je veliku učinkovitost uklanjanja i kod otpadne vode mesne industrije. Na **Slici 13.** može se vidjeti da je najveća učinkovitost bila pri 45°C 67,08% (**Prilog 4.**), pri čemu je najveći kapacitet adsorpcije bio na 35°C, pri najvećoj masenoj koncentraciji 12,57 mg/g.



Slika 13. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuške bundeve ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata (q_e - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g); γ_0 - početna masena koncentracija nitrata u uzorku (mg/L); $m_{ad} = 0,2$ g).

4.1.2. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske bundeve

Ovaj dio rada opisuje rezultate utjecaja vremena adsorpcije na učinak uklanjanja nitrata na modificirane ljuske bundeve iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije koji su prikazani na **Slikama 14. - 17.**

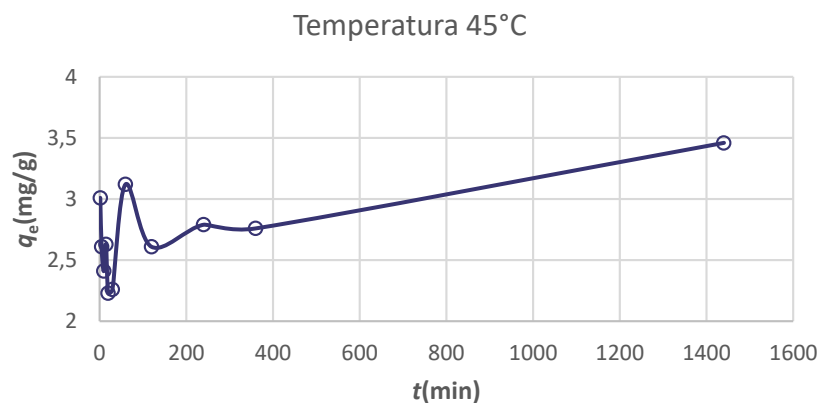
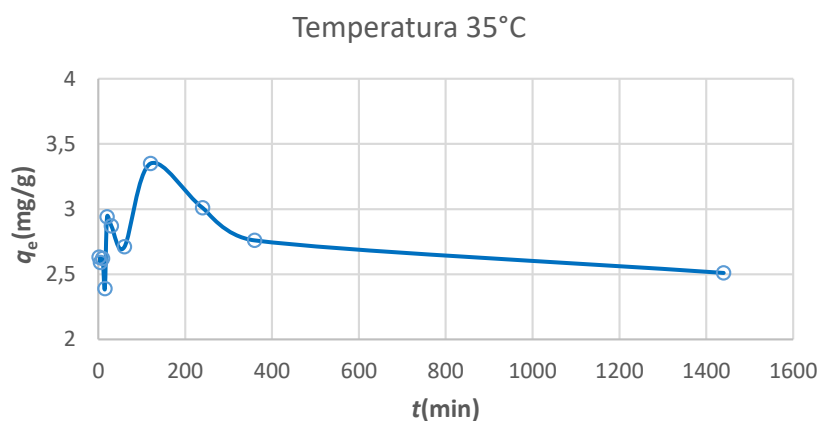
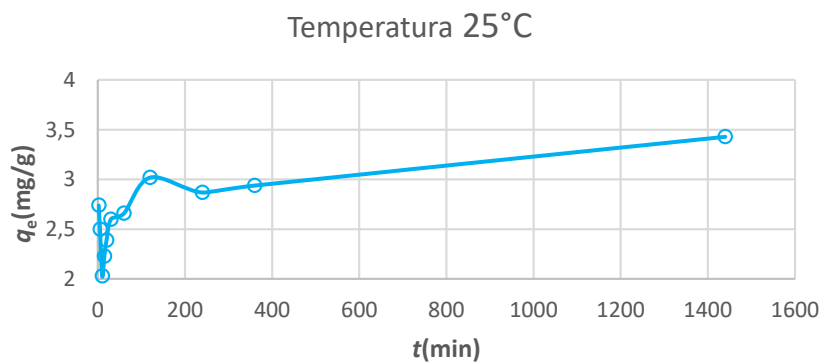


Slika 14. Promjena adsorpcijskog kapaciteta q_e (mg/g) ljuske bundeve tijekom vremena t (min) na 25°C, 35°C i 45°C u modelnoj otopini nitrata ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g).

Iz dobivenih vrijednosti učinkovitosti uklanjanja nitrata s modificiranim ljuskama bundeve pri 25 °C može se utvrditi da se učinkovitost uklanjanja nitrata postupno povećava tijekom vremena pri čemu je brzina adsorpcije u prvih 30 minuta brža u odnosu na cjelokupno vrijeme adsorpcije od 1440 minuta. Već nakon 2 minute adsorbirano je 70,43%, a nakon 1440 minuta uklonjeno je 90,42% (**Prilog 5.**). Porastom temperature, učinkovitost adsorpcije nitrata opada, pa je na 35 °C za 2 minute adsorbirano 65,27%, a na 45 °C 59,10%. Najveća učinkovitost uklanjanja nitrata postignuta je na 35 °C tijekom 1440 minuta i iznosila je 93,47%. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da vremenom adsorpcije raste i adsorpcijski kapacitet, a najviši je 3,33 mg/g na 35°C nakon 1440 minuta (**Slika 14.**).

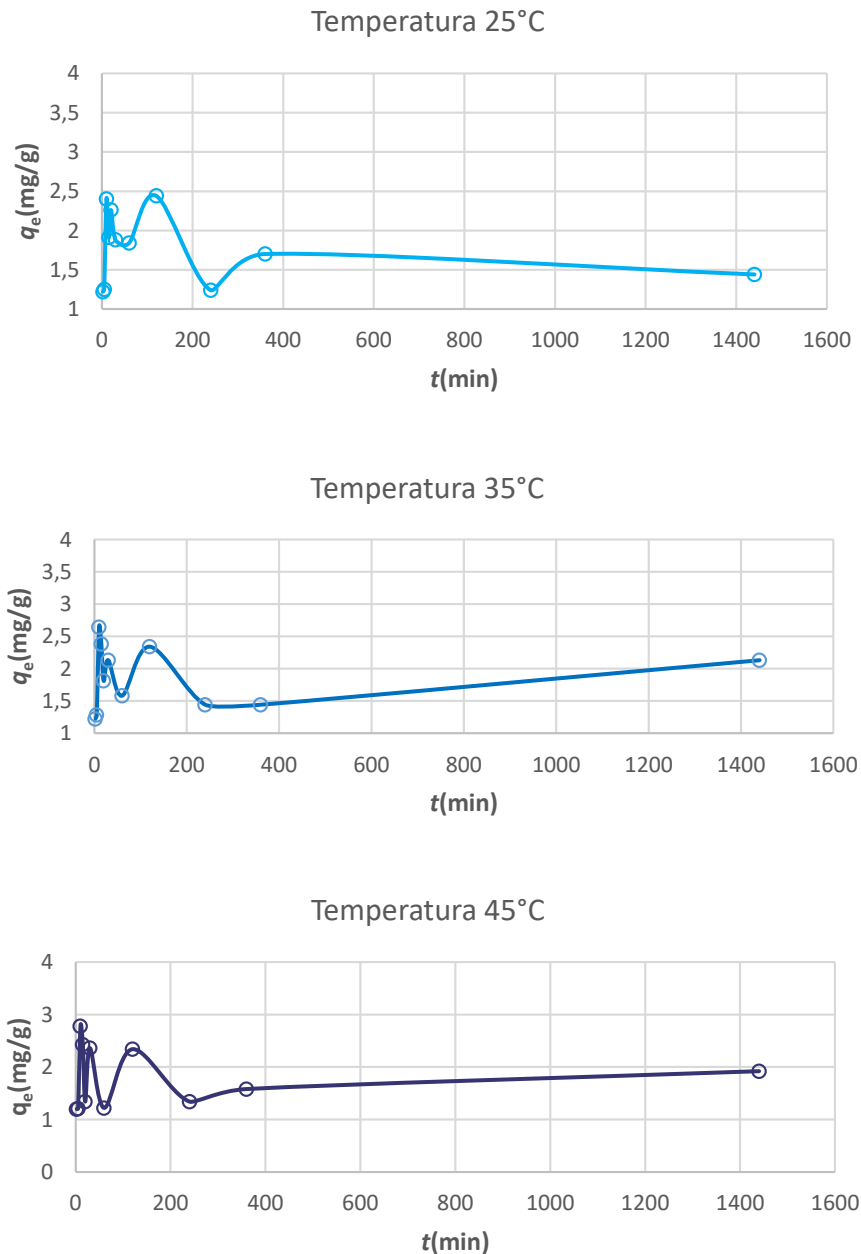
Učinkovitost uklanjanja nitrata povećava se postupno tijekom vremena pri čemu je brzina adsorpcije najbrža u prvih 30 minuta. Kod modelne otpadne vode (**Slika 15., Prilog 6.**) učinkovitost opada nakon prve 2 minute, a nakon 120 minuta ponovo počinje rasti i dostiže svoj maksimum 91,83% nakon 1440 minuta.

Adsorpcija nitrata na modificirane ljuske bundeve iz modelne otpadne vode ispitana je na različitim temperaturama kroz vrijeme od 2 do 1440 minuta. Pri 25 °C već nakon prve 2 minute uklonjeno je 73,56% nitrata, dok je kapacitet adsorpcije iznosio 2,74 mg/g. Nakon prve 2 minute učinkovitost se smanjuje, da bi nakon 120 minuta ponovo počela rasti i nakon 1440 minuta dosegla je maksimum od 91,83%. Pri jednakim eksperimentalnim uvjetima uočena je i velika razlika između omjera ravnotežne i početne koncentracije koja se kreće od 0,08 do 0,46. Najveći učinak uklanjanja na 35 °C bio je nakon 120 minuta i uz kapacitet adsorpcije od 3,35 mg/g. Kod 45 °C najveći učinak dosegnut je nakon 1440 minuta 92,60 %, gdje je kapacitet adsorpcije iznosio 3,46 mg/g vezanih iona nitrata. Kod sve tri temperature može se uočiti blago smanjenje učinkovitosti nakon 120 minuta.



Slika 15. Promjena adsorpcijskog kapaciteta q_e (mg/g) ljuske bundeve tijekom vremena na 25°C, 35°C i 45°C u modelnoj otpadnoj vodi ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g).

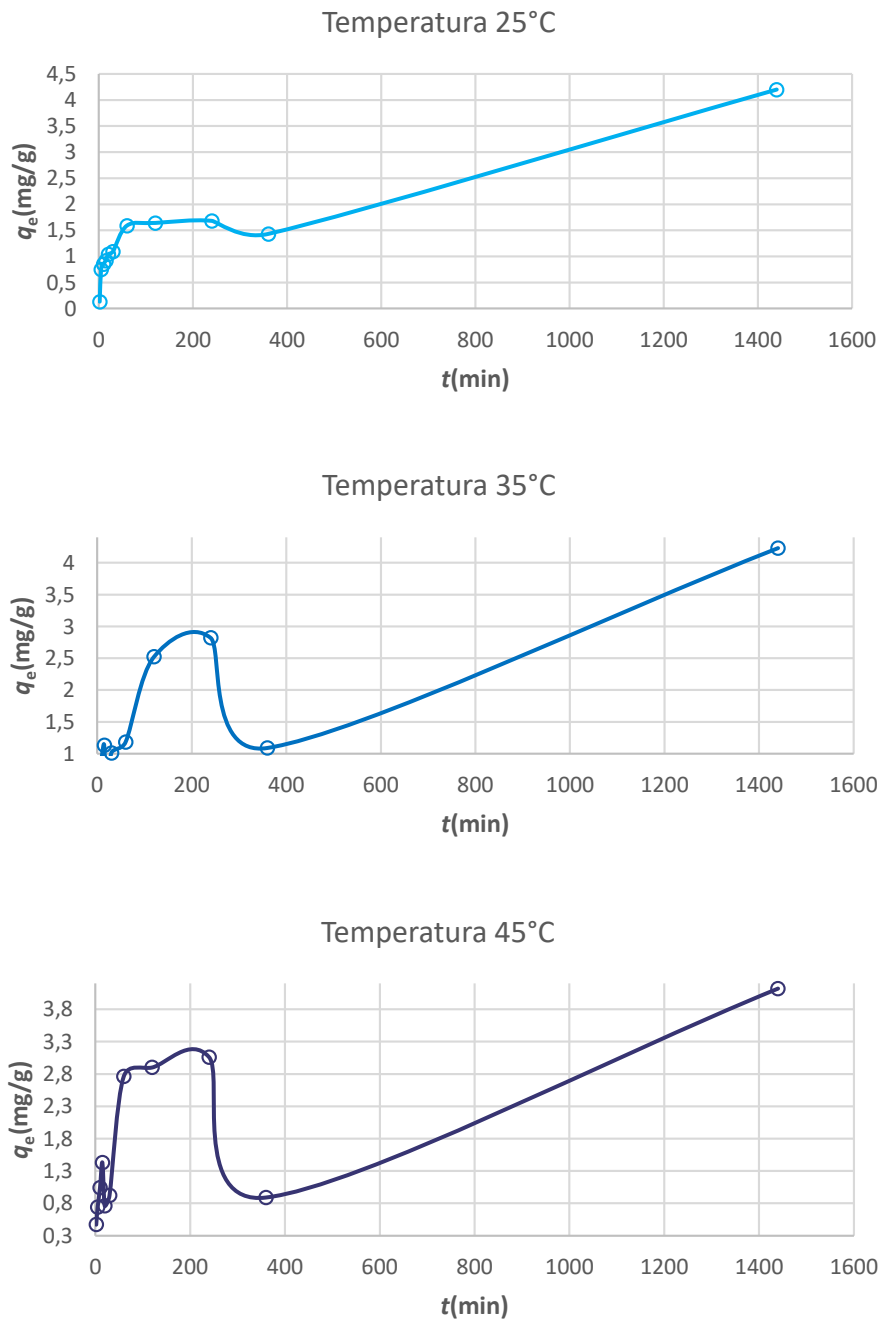
Tijekom ispitivanja otpadne vode konditorske industrije uočeno je da učinak uklanjanja raste s povišenjem temperature (**Slika 16.**). Dobiveni rezultati pokazali su da je najveći učinak kod sve tri temperature nakon 10 minuta, pri 25°C iznosi 70,22%, pri 35°C iznosi 77,25% i pri 45°C iznosi 81,34% (**Prilog 7.**).



Slika 16. Promjena adsorpcijskog kapaciteta q_e (mg/g) ljuske bundeve tijekom vremena na 25°C, 35°C i 45°C u otpadnoj vodi konditorske industrije ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g).

Ispitivanjem otpadne vode mesne industrije prikazano je na **Slici 17. i Prilogu 8.** i uočeno je da je učinak puno niži u odnosu na otpadnu vodu konditorske industrije. Kod temperature 25°C nakon 2 minute uklonjeno je samo 2,81%, a najveći učinak bio je nakon 1440 minuta 92,86 %. Na 35°C uklonjeno je najviše nitrata 93,37%. Kod 25 °C pri isteku 2 minute uklonjeno je samo 2,81%, dok je najveći učinak postignut pri 1440 minuta i iznosio je 92,86 % sa kapacitetom

adsorpcije 4,20 mg/g. Na 35 °C uklonjeno je najviše nitrata, 93,37 % pri čemu je učinkovitost adsorpcije iznosio 4,23 mg/g. Na 35 °C i 45 °C nakon isteka 2 minute uklonjeno je 9,99 % odnosno 10,43% nitratnih iona, što je za 5 puta više nego na 25 °C. pH vrijednost povećanjem temperature raste (**Slika 17.**).

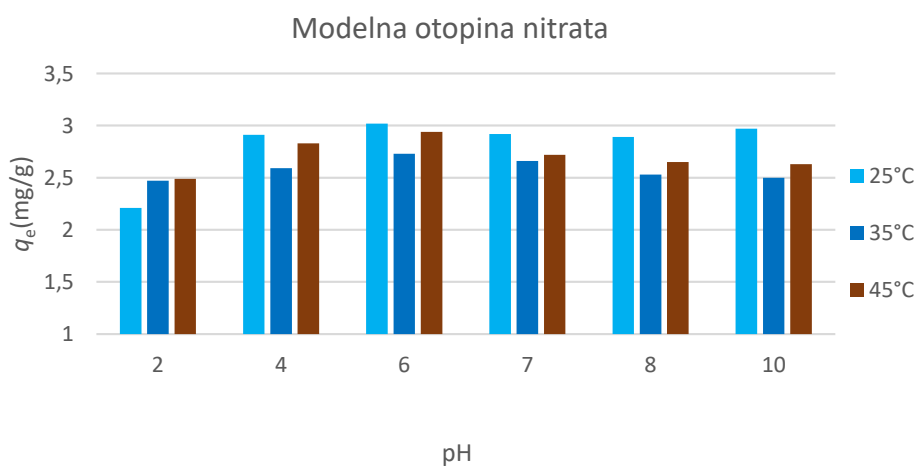


Slika 17. Promjena adsorpcijskog kapaciteta q_e (mg/g) ljuske bundeve tijekom vremena na 25°C, 35°C i 45°C u otpadnoj vodi mesne industrije ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g).

4.1.3. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske bundeve

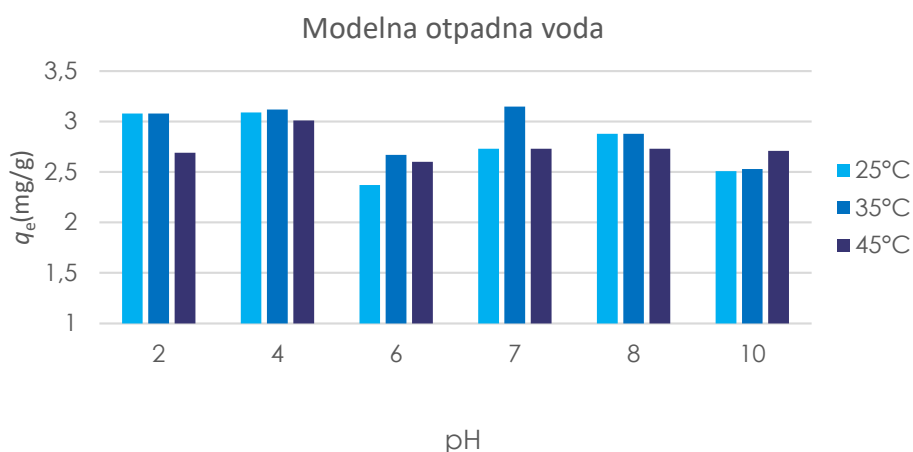
Rezultati dobiveni istipitivanjem utjecaja pH vrijednosti modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije na modificirane ljuske bundeve prikazani su **Slikama 18. – 21.**

Na temperaturi 25 °C najveća učinkovitost uklanjanja postignuta je pri pH = 6 u iznosu 82,17% (**Prilog 9.**), gdje kapacitet adsorpcije iznosi 3,02 mg/g, dok je kod pH = 2 uklonjeno 60,09 % uz kapacitet adsorpcije 2,22 mg/g. Na **Slici 18.** može se uočiti da je kod temperatura 35 i 45 °C najveća učinkovitost dostignuta kod pH = 6, u iznosu 74,24 %, odnosno 79,99%.



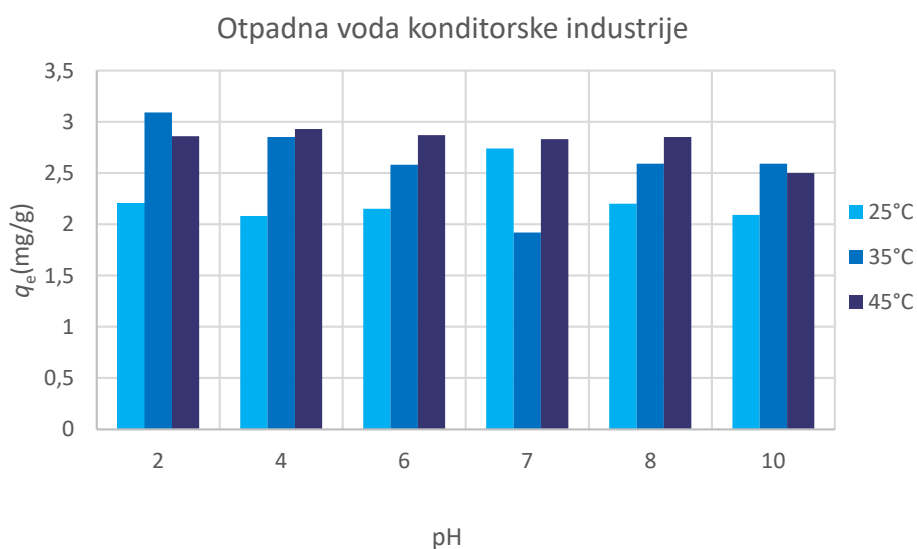
Slika 18. Adsorpcija nitrata iz modelne otopina nitrata na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g); $m_{ad}=0,2g$).

Nakon istraživanja uočeno je da je na 25°C najveća učinkovitost za modificiranu ljusku bundeve postignuta kod pH = 4 (82,69%) uz kapacitet adsorpcije 3,09 mg/g (**Prilog 10.**). Uočljivo je da povećanje pH vrijednosti ima negativan učinak, jer povećanjem opada učinkovitost adsorpcije. Pri 35 °C raspon učinkovitosti kreće se od 82,62% (pH = 2) do 67,69 % (pH = 10), dok je najveći učinak uklanjanja bio kod pH = 7 (84,49%) sa kapacitetom adsorpcije 3,15 mg/g. Pri 45°C najveći učinak uklanjanja je kod pH = 7 (80,73%) i kapacitet adsorpcije 3,01.



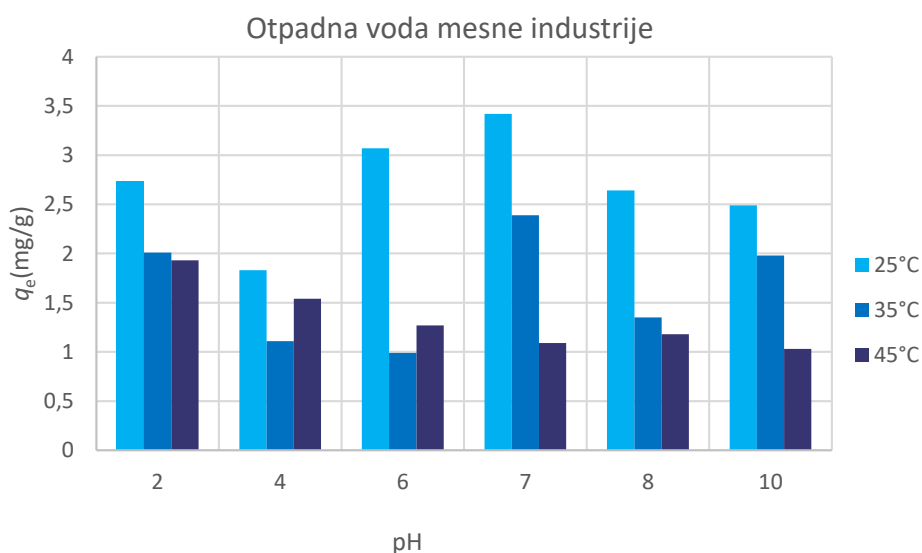
Slika 19. Adsorpcija nitrata iz modelne otopadne vode na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g); $m_{ad}=0,2g$).

Upotrebom modificiranih ljuski bundeve za adsorpciju nitrata postignut je najveći učinak uklanjanja nitrata pri pH = 2 (90,52%) kod temperature 35° C, gdje je kapacitet adsorpcije iznosio 3,09 mg/g što se može vidjeti na **Slici 19**. Vidljivo je kako povećanjem pH vrijednosti dolazi do smanjenja učinkovitosti uklanjanja. Na 25 °C najveći učinak bio je kod pH = 7 (80,39%) gdje je vezano 2,74 mg/g, a kod 45 °C kod pH = 4 (85,99%) uz 2,93 mg/g vezanih nitratnih iona.



Slika 20. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g); $m_{ad}=0,2 g$).

Na **Slici 20.** uočljivo je da se povećanjem pH vrijednosti i temperature smanjuje učinak uklanjanja i kapacitet adsorpcije. Pri 25 °C najveći efekt uklanjanja bio je kod pH = 7 (75,56%) uz 3,42 mg/g vezanih nitratnih iona (**Prilog 11.**). Raspon kapaciteta adsorpcije kreće se od 1,83 do 3,42 mg/g što se može vidjeti na **slici 21.** Povišenjem temperature na 35 °C učinkovitost uklanjanja pada, a najveća učinkovitost postignuta je kod pH = 7 (52,88%), najniži učinak uklanjanja bio je kod pH = 6 (21,89%). Uz kapacitet adsorpcije 0,99 mg/g vezanih nitratnih iona. Još manja učinkovitost uklanjanja bila je na 45 °C, gdje se učinkovitost uklanjanja kreće od 22,82% (pH = 10) do 42,54% (pH = 2). Smanjenje je vidljivo i na kapacitetu adsorpcije koji se kreće od 1,03 do 1,93 mg/g.

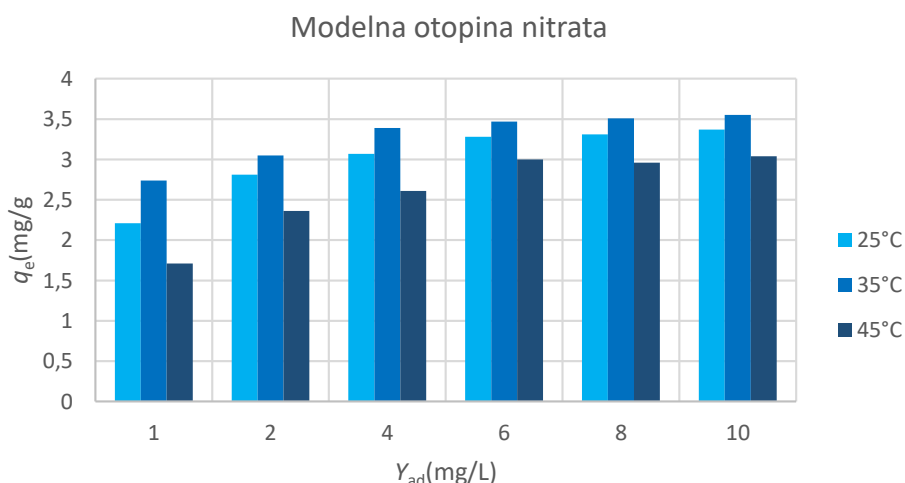


Slika 21. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g); $m_{ad}=0,2g$).

4.1.4. Utjecaj masene koncentracije modificirane ljuske bundeve na adsorpciju nitrata

Utjecaj raznih koncentracija modificirane ljuske bundeve na adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije-grafički je prikazan na **Slikama 22 – 25**.

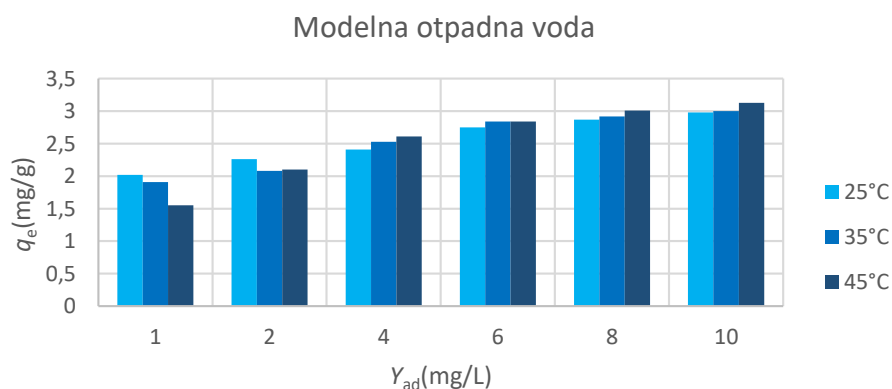
Ispitivanjem je uočeno da je pri 25 °C, porastom masene koncentracije adsorbensa od 1 g/L do 10 g/L uklonjeno 59,97% do 91,66% nitrata, a kapacitet adsorpcije kretao se od 2,21 mg/g do 3,37 mg/g (**Slika 22., Prilog 13.**). Porastom temperature na 35 °C učinkovitost adsorpcije mijenjala se od 74,51 % do 96,37%, a povećanje se vidjelo i kod kapaciteta adsorpcije koji se kretao od 2,74 mg/g do 3,55 mg/g vezanih nitratnih iona. Kod 45 °C dolazi do pada učinkovitosti uklanjanja (od 46,57% do 82,66%), a time i kapaciteta adsorpcije (od 1,71 mg/g do 3,04 mg/g).



Slika 22. Adsorpcija nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($y_0 = 29,45$ mg/L, Y_{ad} – masena koncentracija adsorbensa (mg/L), q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g)).

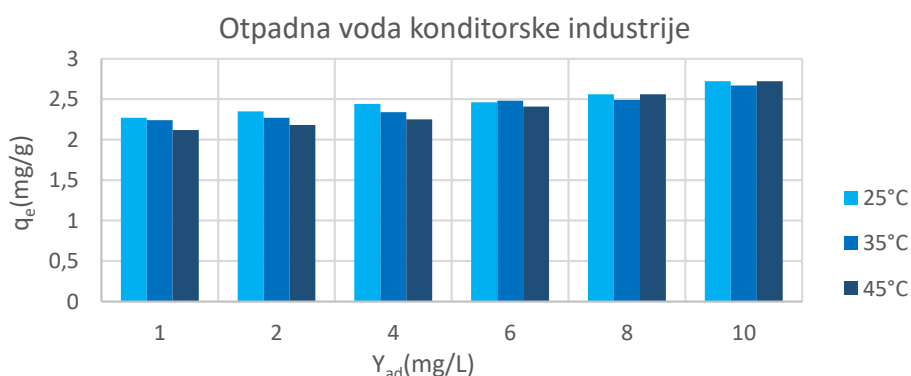
Iz dobivenih rezultata za modelnu otpadu vodu na **Slici 23.** uočljivo je da se povećanjem temperature i masene koncentracije adsorbensa povećava učinkovitost uklanjanja i kapacitet adsorpcije nitratnih iona. Najniže vrijednosti dobivene su pri 25 °C, pri čemu kapacitet adsorpcije raste od 2,02 mg/g pri masenoj koncentraciji adsorbensa 1 g/L do 2,98 mg/g pri masenoj koncentraciji 10 mg/L adsorbensa. Porastom temperature na 35 °C raste i učinkovitost uklanjanja i kapacitet adsorpcije. Najviše nitratnih iona uklonjeno je pri masenoj

koncentraciji 10 mg/L (80,33%) (**Prilog 14.**). Pri 45 °C kod najveće masene koncentracije uklonjeno je 83,96%.



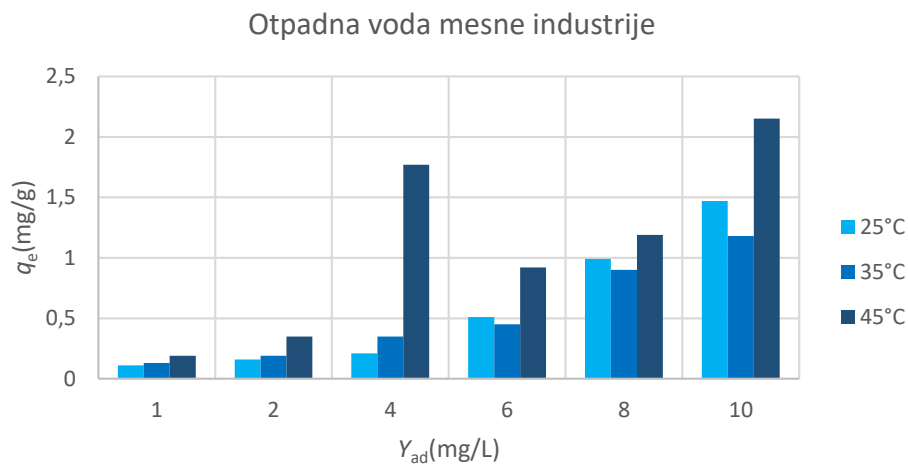
Slika 23. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,45$ mg/L, Y_{ad} – masena koncentracija adsorbensa (mg/L), q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g)).

Na **slici 24.** i u tablici **Prilog 15.** prikazano je da se pri temperaturi 25 °C raspon uklanjanja nitratnih iona pomoću modificirane ljuske bundeve kreće se od 66,65% za najnižu koncentraciju adsorbensa do 79,62% za najveću koncentraciju adsorbensa, pri čemu je raspon kapaciteta adsorpcije od 2,27 mg/g do 2,72 mg/g. Povišenjem temperature na 35 °C učinak uklanjanja opada povišenjem masene koncentracije adsorbensa u odnosu na vrijednosti pri 25 °C od 65,79% do 78,30%. Na temperaturi 45 °C vrijednosti učinka uklanjanja kreću se od 62,07% do 79,82%. pH vrijednost povišenjem temperature opada.



Slika 24. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,45$ mg/L, Y_{ad} – masena koncentracija adsorbensa (mg/L), q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g)).

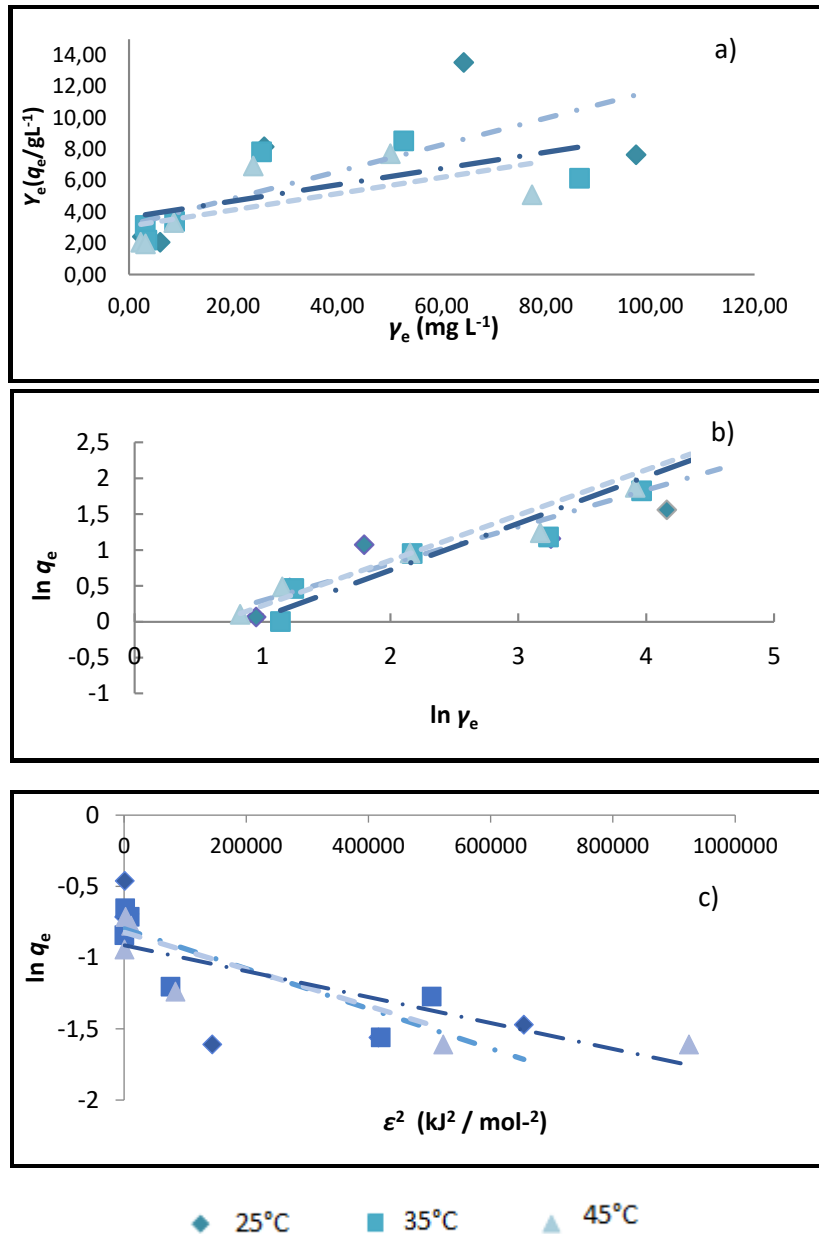
U odnosu na otpadnu vodu konditorske industrije (**Slika 24.**) modificirana ljuska bundeve kao adsorbens u otpadnoj vodi mesne industrije (**Slika 25.**) ima znatno niže vrijednosti učinka uklanjanja nitratnih iona. Na 25 °C počevši od 1 mg/L adsorbensa uklonjeno je 2,49 % do 10 mg/L adsorbensa gdje je uklonjeno 32,47% (**Prilog 16.**). Pri tome se vrijednosti kapaciteta adsorpcije kreću od 0,11 mg/g do 1,47 mg/g. Povećanjem temperature na 35 °C učinak na 10 mg/ L adsorbensa iznosi 26,16% sa 1,18 mg/g vezanih nitratnih iona. Kod 45 °C postignut je najveći učinak pri 10 g/L adsorbensa u iznosu od 47,60 %. pH vrijednost povišenjem temperature i masene koncentracije adsorbensa opada.



Slika 25. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa adsorbensa ($\gamma_0 = 29,45$ mg/L, Y_{ad} – masena koncentracija adsorbensa (mg/L), q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g)).

4.1.5. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske bundeve adsorpcijskim izotermama

Freundlichove, Langmuirove i Dubinjin-Raduškjevičeve konstante izračunate su uz pomoć grafičkih prikaza (Slike 26. – 29.), a izračunate vrijednosti konstanti navedene su u Tablicama 4. – 7.



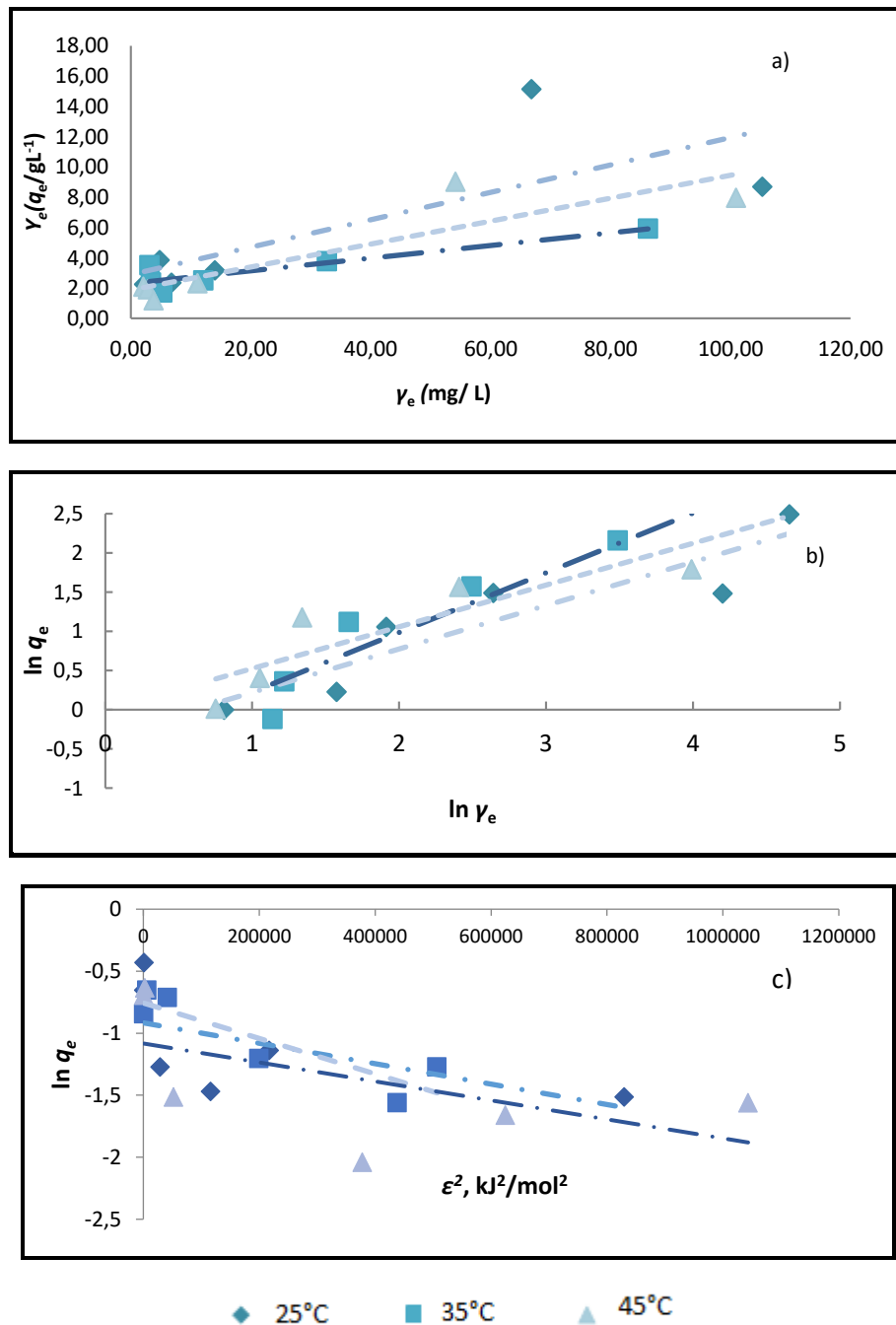
Slika 26. (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz modelnih otopina na modificirane ljuske bundeve kod različitih temperatura ($\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 5,6 - 6,1, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

Usporedbom dobivenih rezultata koeficijenta korelacije (R^2), pri sve tri temperature (25, 35 i 45 °C), primjetno je da se dobiveni rezultati za modificiranu ljsku bundeve mogu najbolje opisati prema Freundlichovom modelu adsorpcijske izoterme, jer su vrijednosti koeficijenta korelacije podataka veće u odnosu na koeficijente korelacije dobivene za druge modele. Koeficijent korelacije upućuje na izraženiju linearnu povezanost podataka ako je njegova vrijednost bliže 1, odnosno slabija što je vrijednost bliža 0.

Tablica 4. Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljske bundeve pri različitim temperaturama. ($\gamma_{ad} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 5,6 - 6,1$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$)

| Parametri Langmuirove izoterme | | | |
|--|--------------|---|--------|
| θ (°C) | q_m (mg/g) | K_L (L/mg) | R^2 |
| 25 | 11,723 | 0,027 | 0,5213 |
| 35 | 19,305 | 0,014 | 0,4246 |
| 45 | 19,268 | 0,016 | 0,4086 |
| Parametri Freundlichove izoterme | | | |
| θ (°C) | n | K_F (mg/g)(L/mg) ^{-1/n} | R^2 |
| 25 | 1,946 | 1,247 | 0,8482 |
| 35 | 1,534 | 1,795 | 0,9225 |
| 45 | 1,583 | 1,505 | 0,9253 |
| Parametri Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme | | | |
| θ (°C) | q_m (mg/g) | K_{DR} (mol ² /kJ ²) | R^2 |
| 25 | 0,450 | $1 \cdot 10^{-6}$ | 0,5499 |
| 35 | 0,503 | $1 \cdot 10^{-6}$ | 0,6862 |
| 45 | 0,469 | $9 \cdot 10^{-7}$ | 0,7577 |

Kod modelne otpadne vode (**Slika 27.**) vidljivo je da dobiveni rezultati slijede Freundlichov model adsorpcije na svim temperaturama radi bolje korelacije izračunatih podataka s eksperimentalnim vrijednostima u odnosu na Dubinjin-Raduškjevičev i Langmuirov model.



Slika 27. (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske bundeve kod različitih temperatura ($\gamma_{\text{ad}} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6,33 - 7,6$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$).

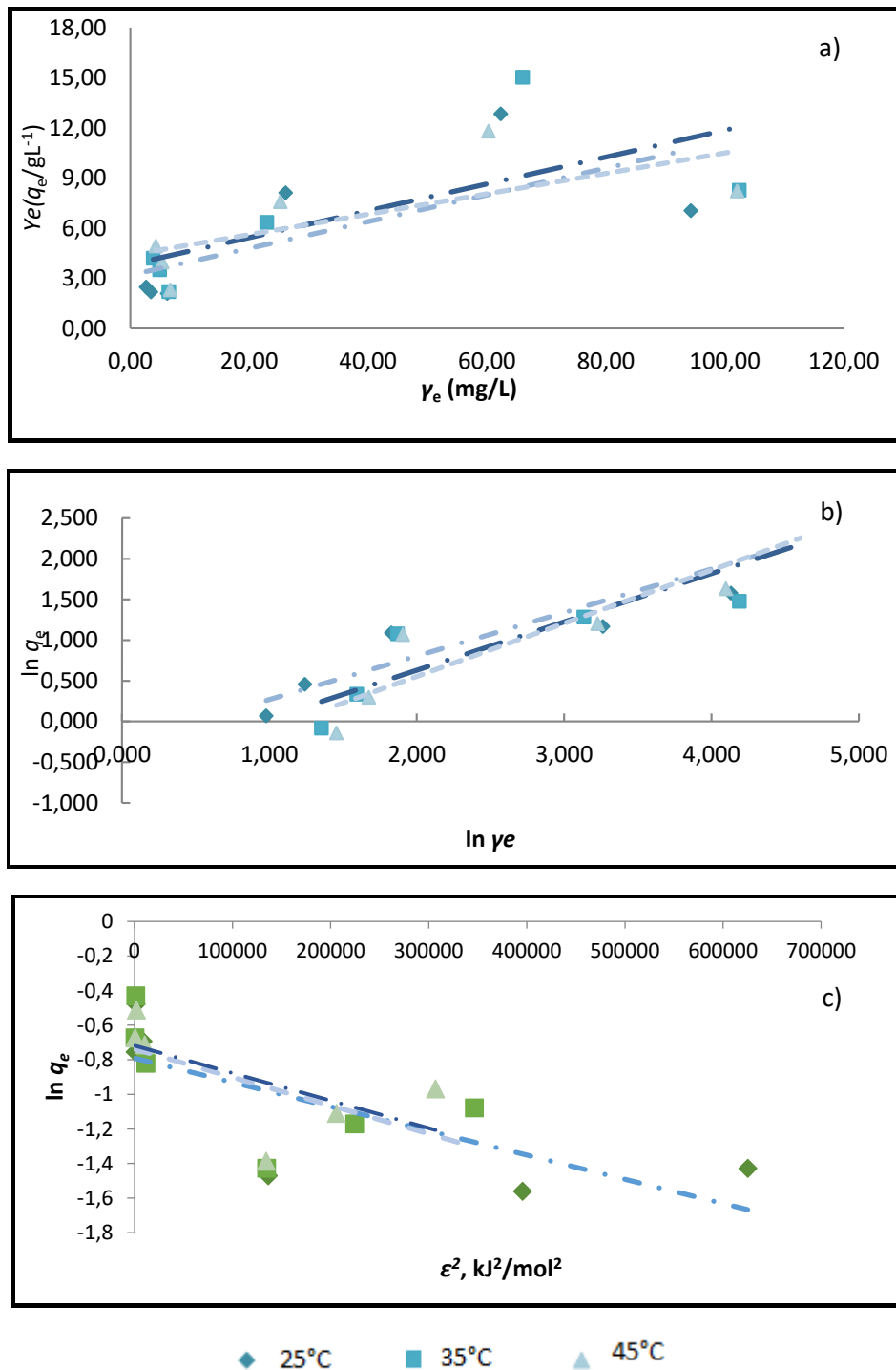
Iz **Tablice 5.** za modificirane ljuske sjemenki bundeve slijede Freundlichov model adsorpcije na svim temperaturama jer je uočljiva bolja korelacija izračunatih podataka u odnosu na Dubinin-Radushkevicev i Langmuirov model, pri čemu je najveća raspršenost podataka uočena kod Langmuirovog modela. Vrijednosti koeficijenta korelacije prema Freundlichovom modelu kreću se od 0,8406 do 0,9223 i najveća vrijednost je na 35°C, dok se za Langmuirov model kreću od 0,5741 do 0,8277 gdje je najveća vrijednost također pri 35 °C.

Konstanta K_f , odnosno relativni adsorpcijski kapacitet najveći je pri 35°C 1,711 (mg/g)((L/mg)^{1/n}, povišenjem temperature na 45 °C smanjio se na 1,006 (mg/g)((L/mg)^{1/n}. Vrijednost konstante n najveća je pri 45 °C (1,878 mg/g), a najniža je pri 35 °C (1,313 mg/g).

Tablica 6. Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske bundeve pri različitim temperaturama. ($\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 6,33 - 7,6, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

| Parametri Langmuirove izoterme | | | |
|--|--------------------|--|--------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_L(\text{L/mg})$ | R^2 |
| 25 | 11,049 | 0,0314 | 0,5741 |
| 35 | 23,923 | 0,0182 | 0,8277 |
| 45 | 13,193 | 0,0405 | 0,7849 |
| Parametri Freundlichove izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | n | $K_F(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$ | R^2 |
| 25 | 1,803 | 1,397 | 0,8406 |
| 35 | 1,313 | 1,711 | 0,9223 |
| 45 | 1,878 | 1,006 | 0,8631 |
| Parametri Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_{DR}(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$ | R^2 |
| 25 | 0,400 | $8 \cdot 10^{-7}$ | 0,3544 |
| 35 | 0,469 | $1 \cdot 10^{-6}$ | 0,7965 |
| 45 | 0,339 | $8 \cdot 10^{-7}$ | 0,3275 |

Kao i kod predhodnih uzoraka, iz dobivenih rezultata vidljivo je da ih najbolje opisuje Freundlichov model. Konstanta n smanjuje se povećanjem temperature. Iz Langmuirova modela vidljiva je raspršenost podataka i vrlo loše slaganje.



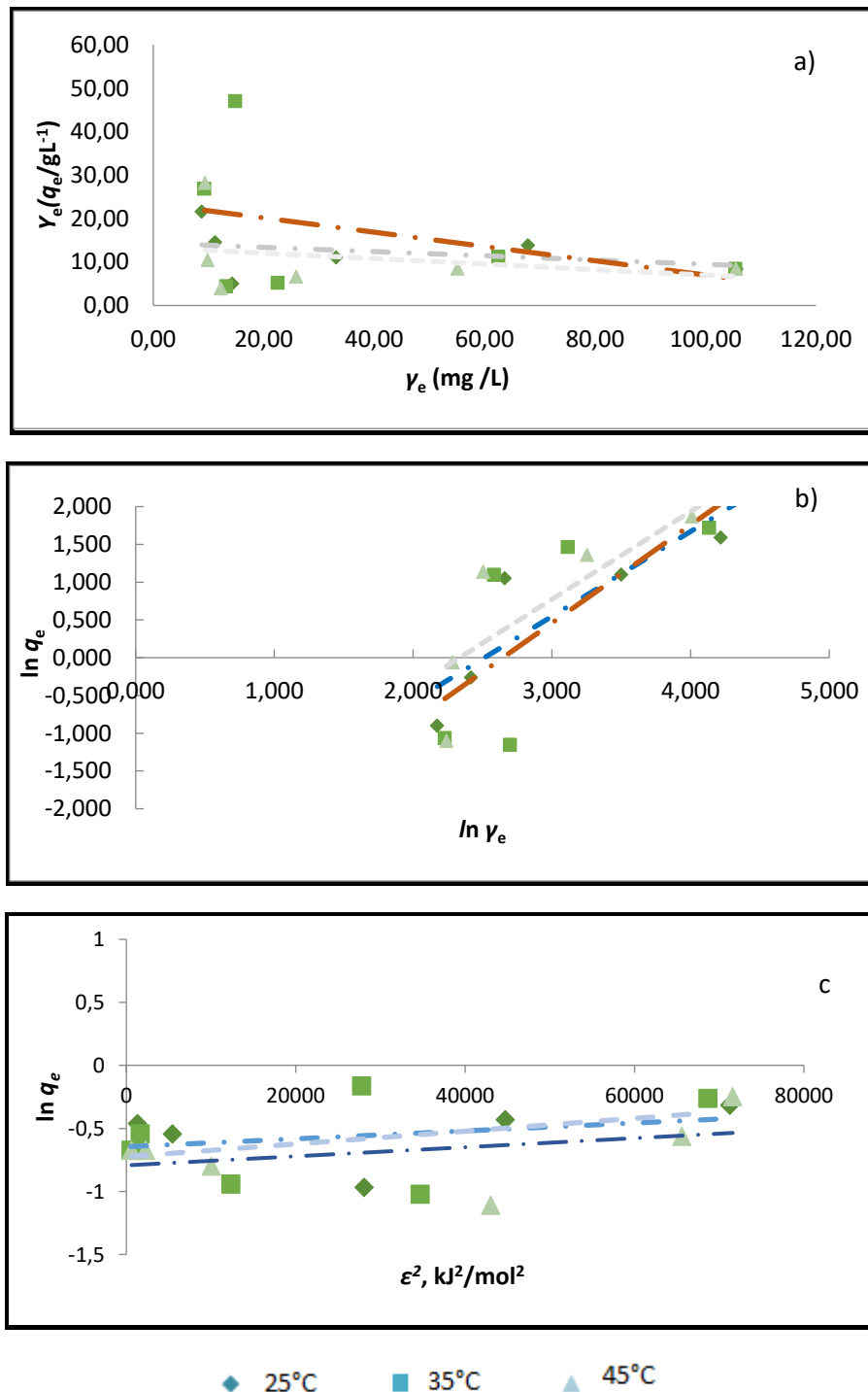
Slika 28. (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske bundeve kod različitih temperatura ($\gamma_{\text{ad}} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 5,9 - 6,4$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$)

Iz dobivenih rezultata za adsorpciju nitrata na modificirane ljuske bundeve vidljivo je da ih najbolje opisuje Freundlichov model. Konstanta n smanjuje se povećanjem temperature, na 25 °C iznosi 1,869, na 35 °C iznosi 1,681 dok je najmanja na 45 °C 1,531, pri čemu K_F vrijednost povećanjem temperature raste, na 25°C 1,303 (mg/g)((L/mg)^{1/n}), na 35 °C 1,751 (mg/g)((L/mg)^{1/n}) i na 45 °C 2,123 (mg/g)((L/mg)^{1/n}). Vrijednosti za Langmuirov model su niske i kreću se od 0,4855 do 0,5011 te je iz njih vidljiva velika raspršenost podataka i vrlo loše slaganje.

Tablica 7. Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije modificirane ljuske bundeve pri različitim temperaturama. ($\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 5,9 - 6,4, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

| Parametri Langmuirove izoterme | | | |
|--|--------------------|--|--------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_L(\text{L/mg})$ | R^2 |
| 25 | 12,516 | 0,025 | 0,4855 |
| 35 | 12,4533 | 0,021 | 0,4960 |
| 45 | 16,367 | 0,014 | 0,5011 |
| Parametri Freundlichove izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | n | $K_F(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$ | R^2 |
| 25 | 1,869 | 1,303 | 0,8483 |
| 35 | 1,681 | 1,751 | 0,8331 |
| 45 | 1,531 | 2,123 | 0,8621 |
| Parametri Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_{DR}(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$ | R^2 |
| 25 | 0,453 | $1 \cdot 10^{-6}$ | 0,5941 |
| 35 | 0,478 | $2 \cdot 10^{-6}$ | 0,4202 |
| 45 | 0,487 | $2 \cdot 10^{-6}$ | 0,3974 |

Ispitivanjem adsorpcije u otpadnoj vodi mesne industrije (**Slika 29.**) također je uočeno da Freundlichov model najbolje prikazuje mehanizam adsorpcije pri čemu su koeficijenti korelacije veći u odnosu na Langmuirov model.



Slika 29. (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske bundeve kod različitih temperatura ($\gamma_{\text{ad}} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6,6 - 10,2$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$)

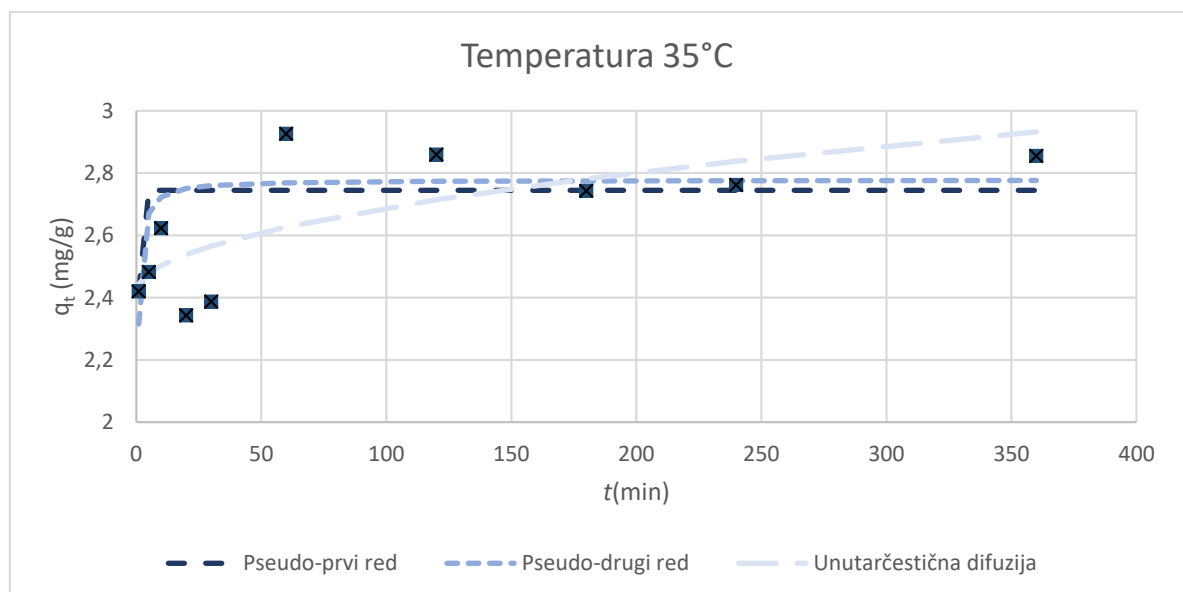
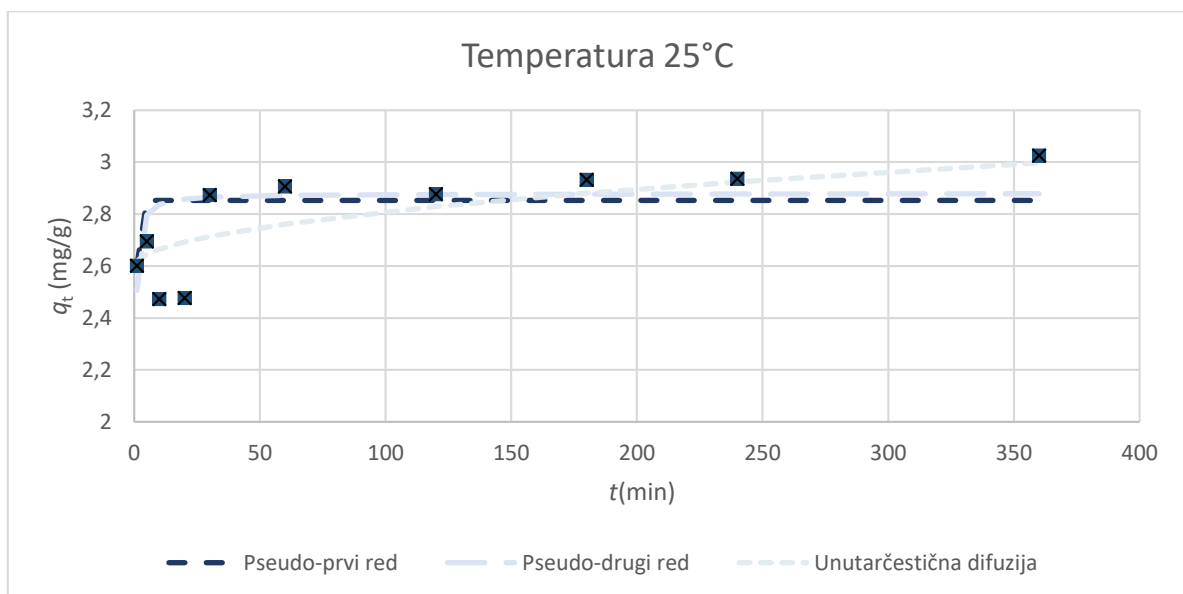
Kao i prethodno ispitanim materijalima, adsorpcija na modificirane ljuske bundeve uočeno je da mehanizam adsorpcije najbolje prikazuje Freundlichov model jer su koeficijenti korelacije veći u odnosu na Langmuirov model (**Tablica 8.**). Na 25 °C koeficijent korelacije iznosio je 0,8459, na 35 °C 0,6622, a na 45 °C 0,7738. Koeficijenti korelacije za Langmuirovu izotermu pokazuju manje slaganje, vrijednosti se kreću u rasponu 0,0767 do 0,1410. Maksimalni kapacitet adsorpcije najveći je na 25 °C i iznosi 20,534 mg/g, kod 35 °C opada na 6,098 mg/g, dok na 45 °C ponovo raste i iznosi 15,798 mg/g.

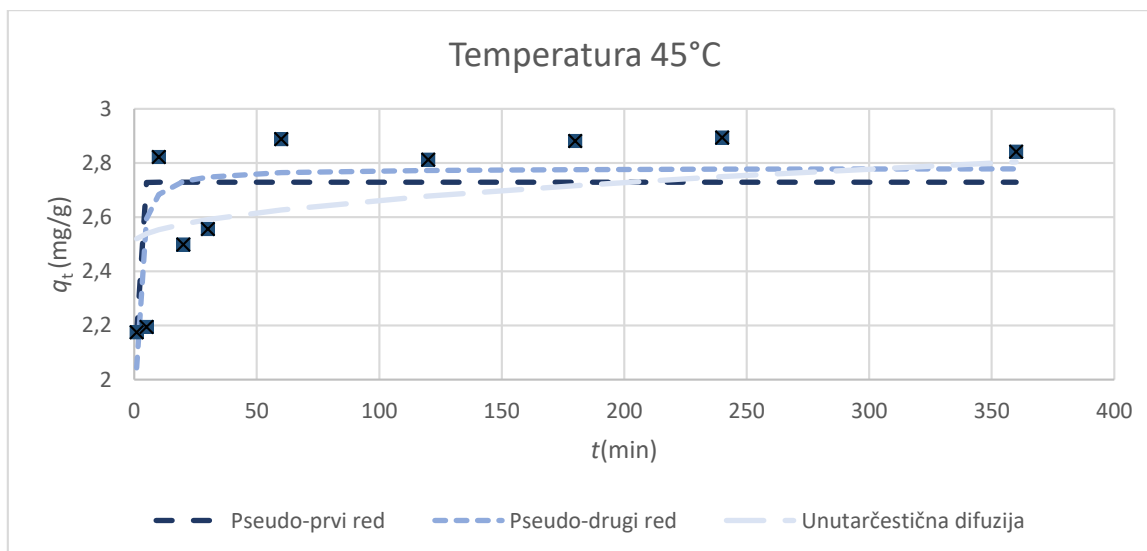
Tablica 8. Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske bundeve pri različitim temperaturama. ($\gamma_{ad} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6,6 - 10,2$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$)

| Parametri Langmuirove izoterme | | | |
|--|--------------------|--|--------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_L(\text{L/mg})$ | R^2 |
| 25 | 20,534 | 0,003 | 0,1104 |
| 35 | 6,098 | 0,007 | 0,1410 |
| 45 | 15,798 | 0,005 | 0,0767 |
| Parametri Freundlichove izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | n | $K_F(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$ | R^2 |
| 25 | 0,888 | 16,932 | 0,8459 |
| 35 | 0,770 | 31,043 | 0,6622 |
| 45 | 0,859 | 15,130 | 0,7738 |
| Parametri Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_{DR}(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$ | R^2 |
| 25 | 0,525 | $3 \cdot 10^{-6}$ | 0,1513 |
| 35 | 0,485 | $5 \cdot 10^{-6}$ | 0,1391 |
| 45 | 0,453 | $4 \cdot 10^{-6}$ | 0,1664 |

4.1.6. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske bundeve kinetičkim modelima

U cilju što uspješnijeg određivanja mehanizama adsorpcije rezultati dobiveni eksperimentom obrađeni su sa tri različita kinetička modela. Tri kinetička modela (model pseudo prvog i pseudo drugog reda i model unutarčestične difuzije) ispitani su u ovisnosti o tri različite temperature (25 °C, 35 °C i 45 °C). Rezultati se mogu vidjeti na **Slikama 30. – 33.**, a izračunate konstante navedene su u **Tablicama 9. – 12.** Iz dolje prikazanih podataka može se uočiti da se mehanizam adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata najviše slaže s modelom pseudo drugog reda jer se vezanje čestica adsorbata na površinu adsorbensa odvija stvaranjem kemijskih veza.



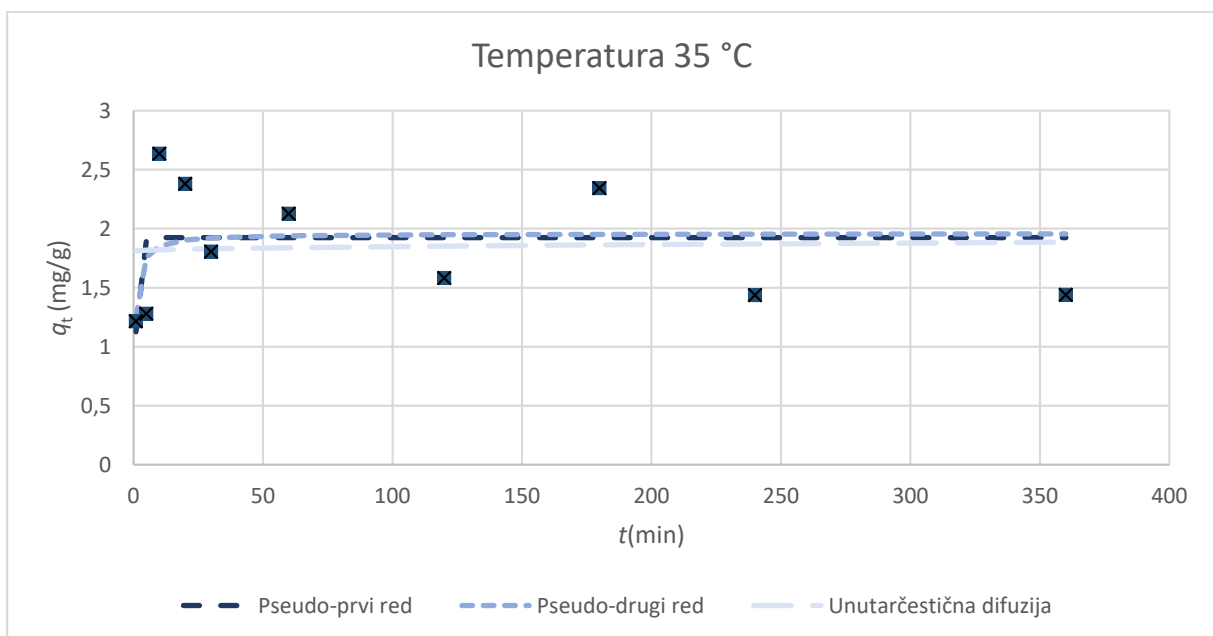
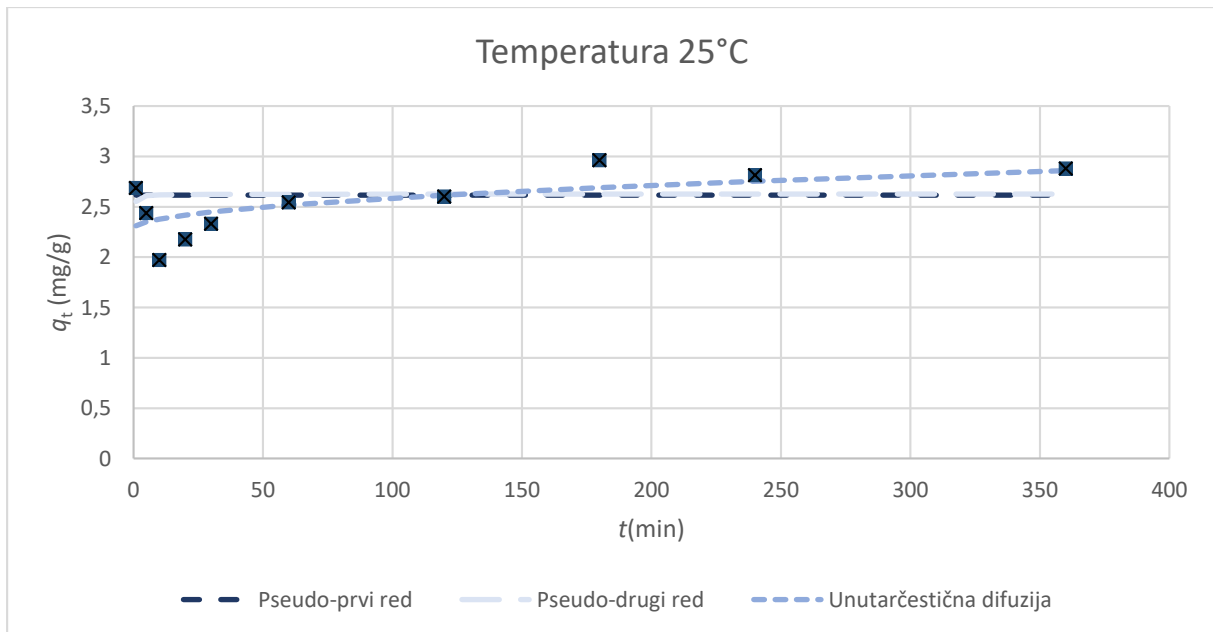


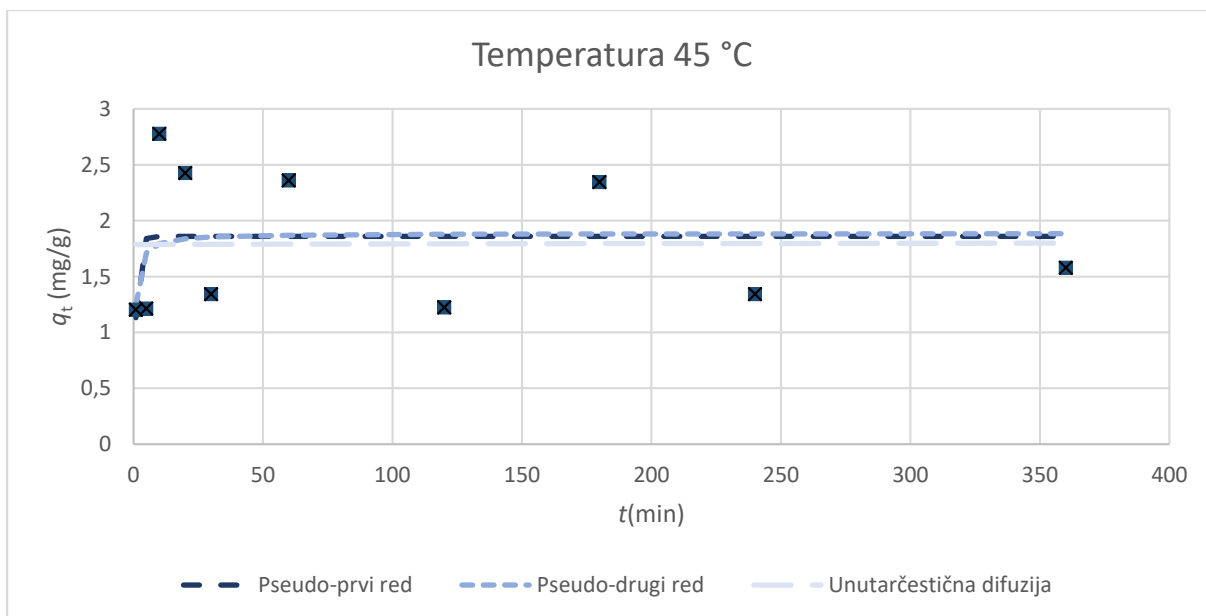
Slika 30. Kinetički modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, model unutarčestične difuzije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljske bundeve kod različitih temperatura ($\gamma_0 = 29,93 \text{ mg/L}$, $\gamma_{ad} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6,4$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$).

Tablica 9. Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljske bundeve pri različitim temperaturama.

| Model pseudo-prvog reda | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|------------------------|---------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_1(\text{min}^{-1})$ | R^2 |
| 25 | 2,852 | 2,429 | 0,088 |
| 35 | 2,745 | 2,134 | 0,091 |
| 45 | 2,729 | 1,585 | 0,359 |
| Model pseudo-drugog reda | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_2(\text{g/mg min})$ | R^2 |
| 25 | 2,879 | 2,339 | 0,175 |
| 35 | 2,778 | 1,800 | 0,164 |
| 45 | 2,781 | 0,996 | 0,556 |
| Model unutarčestične difuzije | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $k_{i1}(\text{mg/g min}^{0,5})$ | C_1 | R^2_2 |
| 25 | 0,021 | 2,598 | 0,779 |
| 35 | 0,027 | 2,417 | 0,801 |
| 45 | 0,016 | 2,504 | 0,366 |

Kao što se može uočiti iz **Slike 30.**, za modificirane ljuske bundeve, najbolje slaganje postiže se s modelom pseudo-drugog reda. Koeficijent brzine raste s povećanjem temperature, na 25 °C iznosi 0,068 g/mg min, na 35 °C iznosi 0,343 g/mg min i na 45 °C se smanjuje na 0,144 g/mg min. Kapacitet adsorpcije povećanjem temperature se smanjuje, 2,908 mg/g (25 °C), 2,813 mg/g (35 °C) i 2,725 mg/g (45 °C).

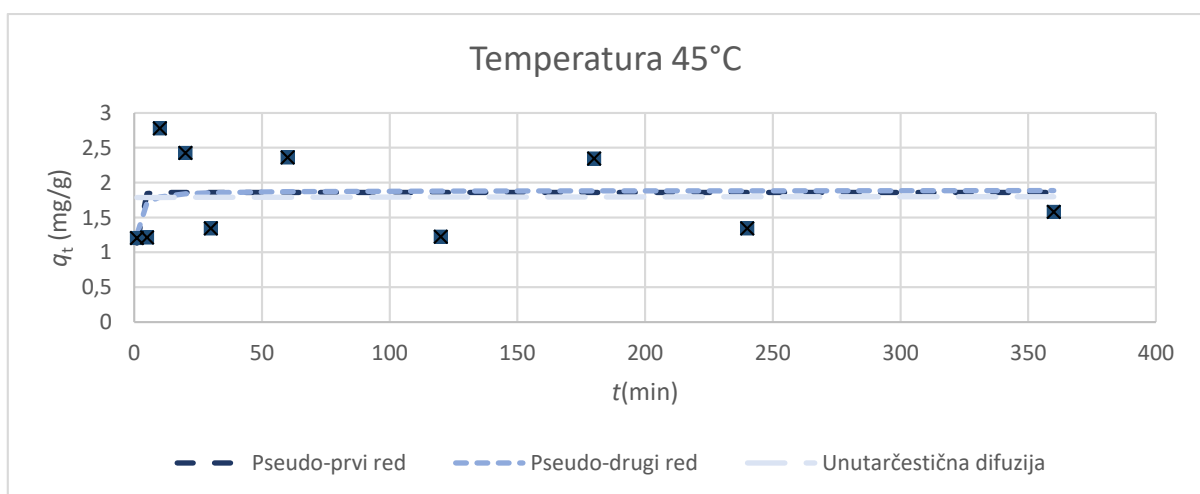
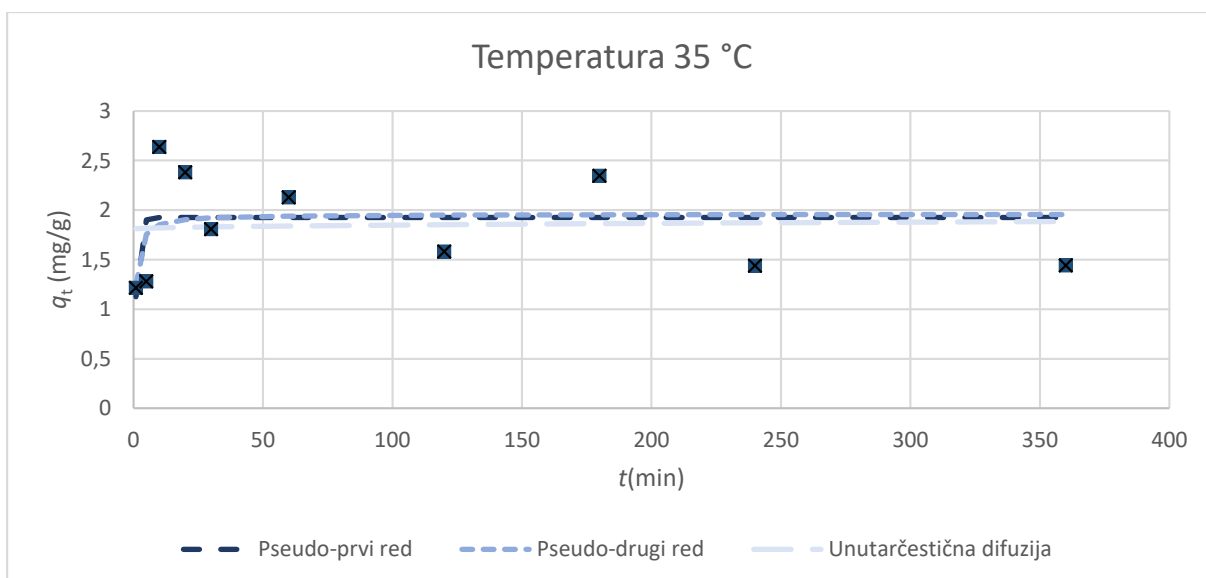
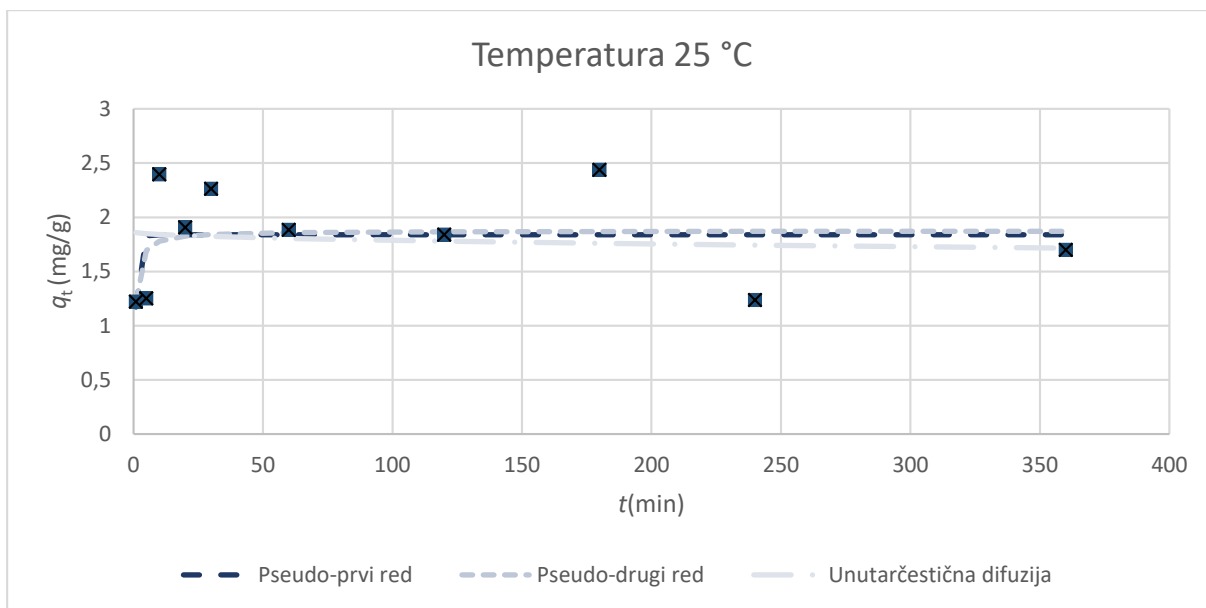




Slika 31. Kinetički modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i model unutarčestične difuzije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske bundeve kod različitih temperatura ($\gamma_0 = 29,54 \text{ mg/L}$, $\gamma_{ad} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 7,5$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$).

Tablica 10. Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske bundeve pri različitim temperaturama.

| Model pseudo-prvog reda | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|------------------------|---------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_1(\text{min}^{-1})$ | R^2 |
| 25 | 2,616 | 13,626 | -2,953 |
| 35 | 2,718 | 2,911 | 0,027 |
| 45 | 2,661 | 16,053 | -1,269 |
| Model pseudo-drugog reda | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_2(\text{g/mg min})$ | R^2 |
| 25 | 2,626 | 13,181 | 0,003 |
| 35 | 2,735 | 4,011 | 0,059 |
| 45 | 2,661 | 15,730 | -2,004 |
| Model unutarčestične difuzije | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $k_{i1}(\text{mg/g min}^{0,5})$ | C_1 | R^2_1 |
| 25 | 0,030 | 2,281 | 0,693 |
| 35 | 0,001 | 2,698 | 0,001 |
| 45 | 0,022 | 2,415 | 0,416 |

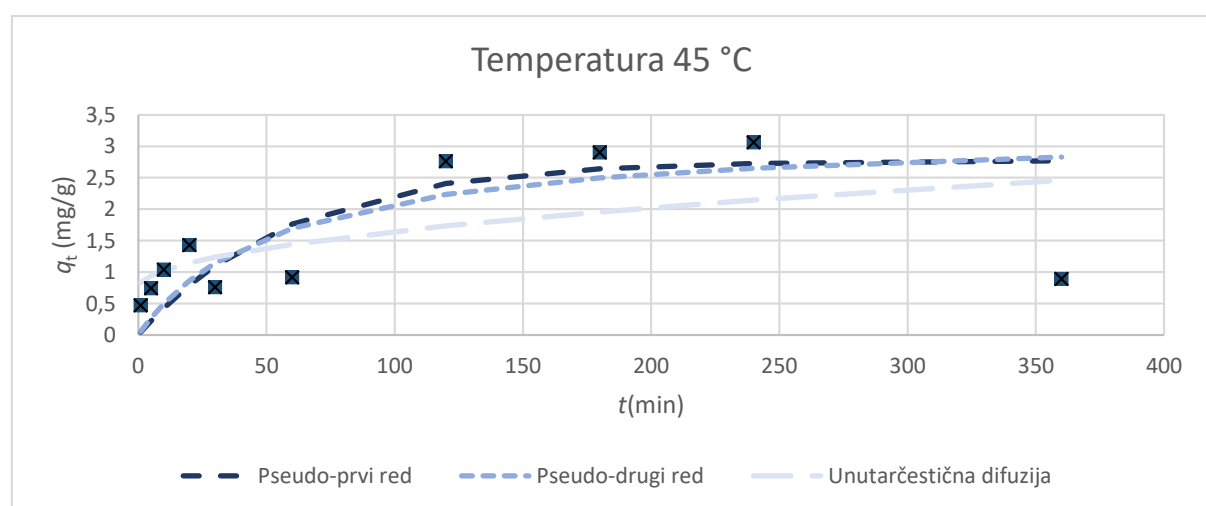
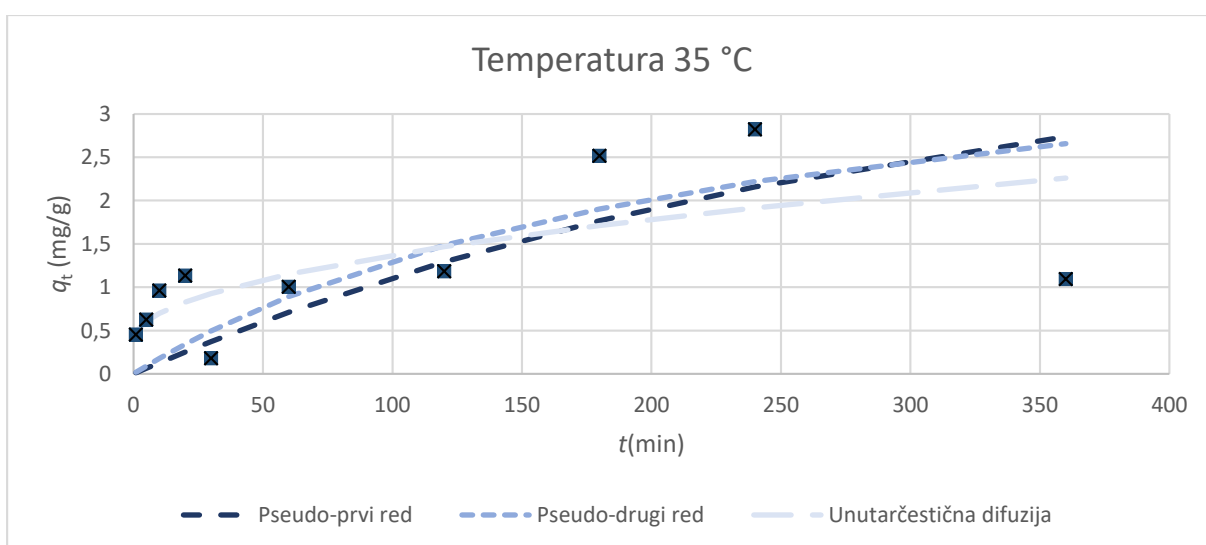
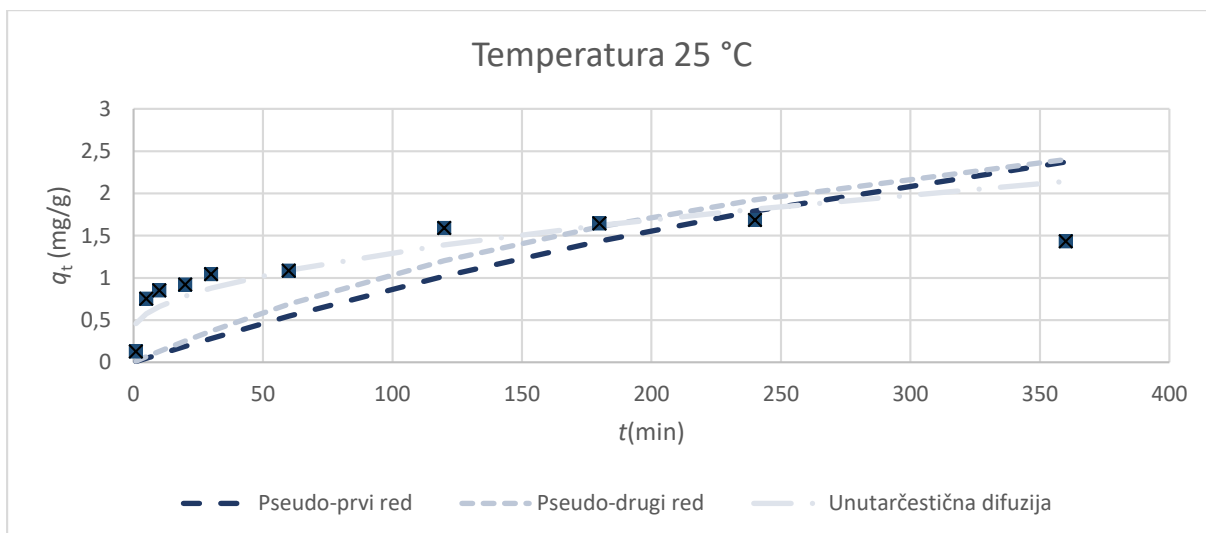


Slika 32. Kinetički modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i model unutarčestične difuzije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske bundeve kod različitih temperatura ($\gamma_0 = 29,17$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 5,8, rpm = 130/min).

Model pseudo – prvog reda pokazao je bolje slaganje od modela unutarčestične difuzije. Kod temperature 25 °C dobivena je najveća vrijednost koeficijenta korelacije ($R^2 = 0,9690$) upotrebom kinetičkog modela pseudo – drugog reda, ali i približno jednako slaganje eksperimentalno prikupljenih vrijednosti za kapacitet adsorpcije 1,946 mg/g pri 25°C , pri 35 °C 1,476 mg/g i kod 45 °C 1,541 mg/g.

Tablica 11. Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske bundeve pri različitim temperaturama.

| Model pseudo-prvog reda | | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------|---------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_1(\text{min}^{-1})$ | R^2 |
| 25 | 1,839 | 1,012 | 0,169 |
| 35 | 1,925 | 0,880 | 0,191 |
| 45 | 1,859 | 0,939 | 0,115 |
| Model pseudo-drugog reda | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_2(\text{g/mg min})$ | R^2 |
| 25 | 1,874 | 0,999 | 0,182 |
| 35 | 1,958 | 0,887 | 0,192 |
| 45 | 1,886 | 1,039 | 0,109 |
| Model unutarčestične difuzije | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $k_{i1}(\text{mg/g min}^{0.5})$ | C_1 | R^2_1 |
| 25 | -0,008 | 1,867 | 0,035 |
| 35 | 0,004 | 1,808 | 0,008 |
| 45 | 0,001 | 1,7849 | 0,001 |



Slika 33. Kinetički modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i model unutarčestične difuzije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske bundeve kod različitih temperatura ($\gamma_0 = 28,86$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 6,9, rpm = 130/min).

Ravnotežni adsorpcijski kapacitet kod modificirane ljuske bundeve opada povećanjem temperature, pa na 25 °C iznosi 1,568 mg/g, na 35 °C 1,563 mg/g dok je pri 45 °C 1,195 mg/g. Najveća postignuta brzina 0,072 g/mg min postignuta je također na 25 °C. Promatrajući dobivene rezultate (**Tablica 12.**) može se uočiti da model unutarčestične difuzije pokazuje bolje slaganje s podacima u odnosu na model pseudo-prvog reda, jer su dobiveni veći koeficijent korelacije (R^2) 0,9202 na 25°C, 0,7516 na 35 °C i 0,6082 na 45 °C.

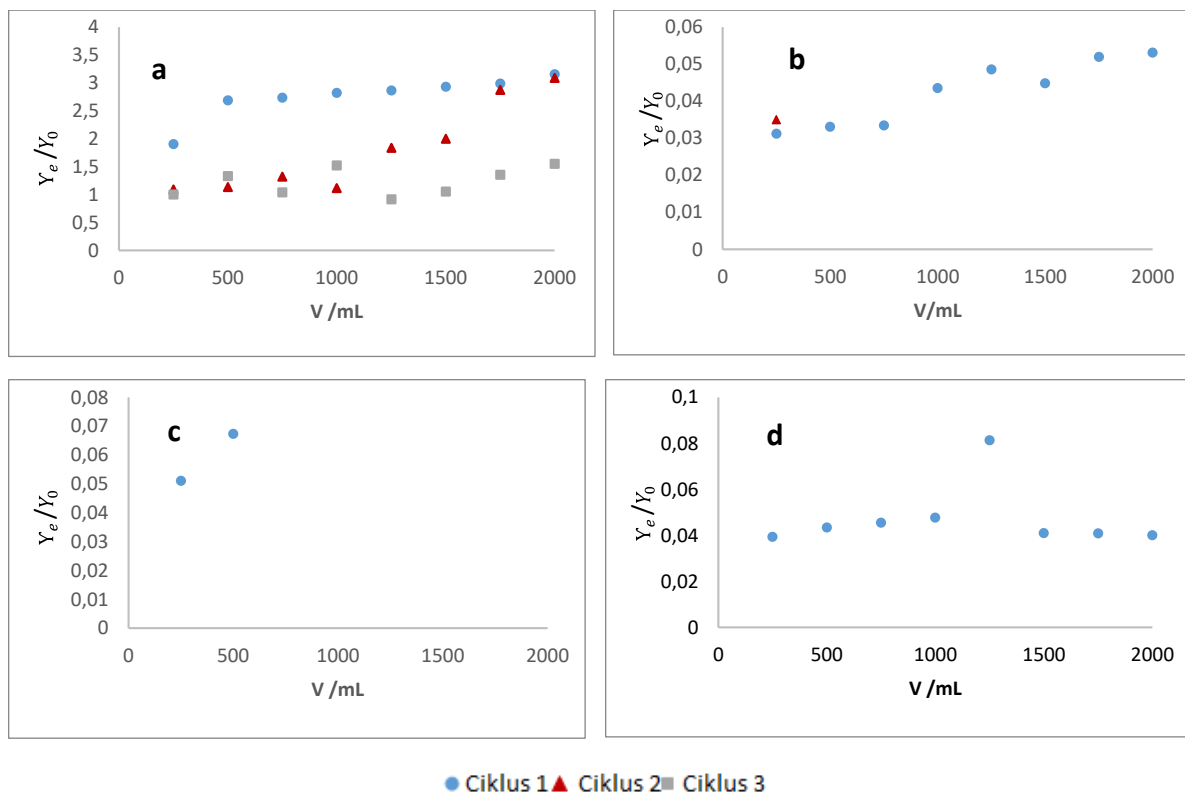
Tablica 12. Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske bundeve pri različitim temperaturama.

| Model pseudo-prvog reda | | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------|---------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_1(\text{min}^{-1})$ | R^2 |
| 25 | 4,145 | 0,002 | 0,652 |
| 35 | 3,902 | 0,003 | 0,597 |
| 45 | 2,776 | 0,016 | 0,498 |
| Model pseudo-drugog reda | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_2(\text{g/mg min})$ | R^2 |
| 25 | 4,775 | 0,001 | 0,692 |
| 35 | 4,396 | 0,001 | 0,641 |
| 45 | 3,266 | 0,006 | 0,538 |
| Model unutarčestične difuzije | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $k_{12}(\text{mg/g min}^{0.5})$ | C_1 | R^2_1 |
| 25 | 0,094 | 0,365 | 0,920 |
| 35 | 0,099 | 0,388 | 0,752 |
| 45 | 0,091 | 0,740 | 0,608 |

4.1.7. Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane ljuske bundeve u koloni

Na **Slici 34**, prikazani su eksperimentalni podaci adsorpcije nitrata na modificirane ljuske bundeve iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode te realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije kontinuiranim postupkom u koloni.

Na **Slici 34a** može se vidjeti proboj iona tijekom tri ciklusa adsorpcije s modificiranim ljuskama bundeve i modelnom otopinom nitrata. Uočeno je kako je spomenuti adsorbens izdržljiv kroz tri ciklusa adsorpcije i desorpcije s kapacitetom adsorpcije 15,75 mg/g nakon prvog ciklusa. Regeneracijom kolone s 0,1 M NaCl, kapacitet adsorpcije povećao se na 31,02 mg/g, a nakon trećeg ciklusa je ta vrijednost porasla na 40,49 mg/g. pH vrijednost tijekom sva tri ciklusa raste s dodanim volumenom otopine nitrata. Na početku prvog ciklusa, učinkovitost adsorpcije iznosila je 93,64% (**Prilog 49.**).



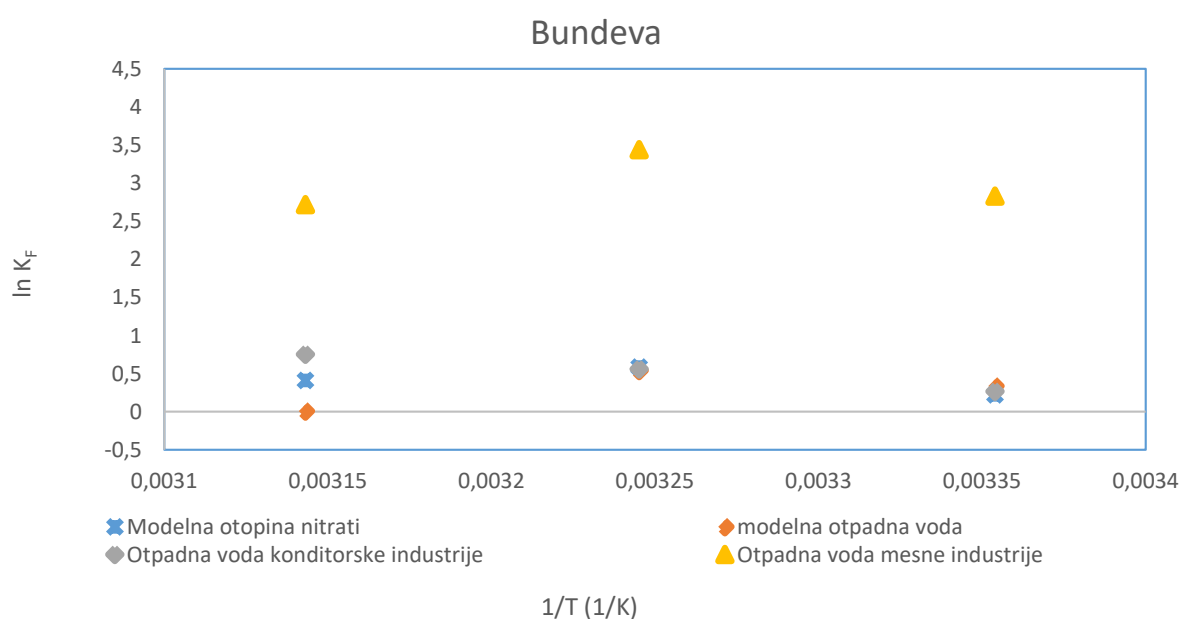
Slika 34. Krivulje probvoja vezanja nitrata na modificirane ljuske bundeve iz (a) modelne otopine nitrata, (b) modelne otpadne vode, (c) otpadne vode konditorske industrije i (d) otpadne vode mesne industrije (volumen sloja 4 mL (1 g), početna koncentracija nitrata ~ 30 mg/L).

Na **Slici 34.** d mogu se vidjeti rezultati istraživanja učinkovitosti uklanjanja nitrata upotrebom modificiranih ljuški bundeve u koloni gdje je influent bila otpadna voda mesne industrije. Proučavajući rezultate, može se uočiti da su modificirane ljuške bundeve i modificirane ljuške suncokreta uspjele proći jedan ciklusa adsorpcije i desorpcije. Najveći kapacitet zasićenja bio je nakon prvog ciklusa kod modificiranih ljuški bundeve i iznosio je 37,28 mg/g.

Navedeni postupak koagulacije i/ili filtracije je regularan i preporučan ako se radi o suspendiranim tvarima u otopinama.

4.1.8. Termodinamika adsorpcije nitrata na ljuske bundeve

Ispitivane vrijednosti ΔG na svim temperaturama imaju negativnu vrijednost što ukazuje da se reakcije odvijaju spontano, dok su vrijednosti ΔS i ΔH pokazale različite vrijednosti ovisno o mediju. Promjena entalpije i entropije ima negativnu vrijednost u modelnoj otpadnoj vodi, a vrijednosti za promjenu entalpije negativne su i u otpadnoj vodi konditorske industrije. U ostalim ispitivanim uzorcima vrijednosti za promjenu entalpije i entropije imaju pozitivan predznak (**Tablica 13.**).



Slika 35. Van't Hoffov dijagram za adsorpciju nitrata na ljusku bundeve.

Tablica 13. Termodinamički parametri za adsorpciju nitrata na ljusku sjemenki bundeve

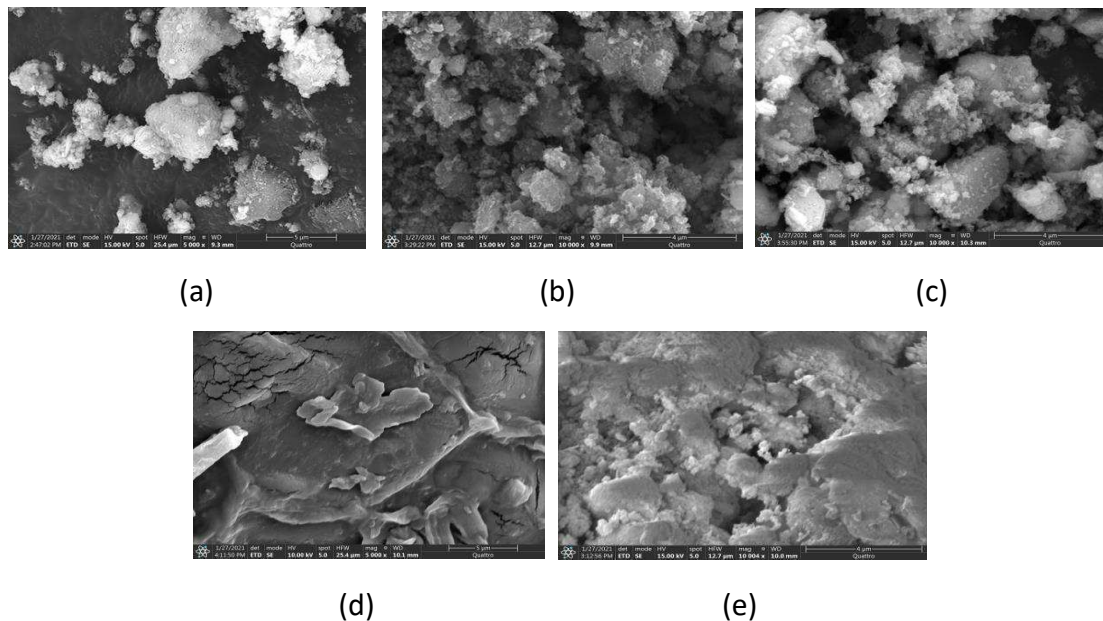
| Uzorak | ΔG (J/mol) | | | ΔH (J/mol) | ΔS (J/mol K) |
|--------|-----------------------|----------|----------|-----------------------|-------------------------|
| | 25°C | 35°C | 45°C | | |
| SO | -547,18 | -1380,09 | -1081,29 | 7643,52 | 28,19 |
| OV | -828,74 | -1375,97 | -15,823 | -12630,56 | -38,58 |
| KI | -656,07 | -1435,18 | -1991,31 | 19287,15 | 67,00 |
| MI | -7013,88 | -8801,29 | -6960,02 | -3870,89 | 12,32 |

SO – standardna otopina nitrata, OV – modelna otpadna voda, KI – otpadna voda konditorske industrije, MI – otpadna voda mesne industrije

4.1.9. Mikrostruktura ljuske bundeve i modificirane ljuske bundeve prije i nakon adsorpcije nitrata

Određivanje morfoloških karakteristika ljuski bundeve i njene modifikacije provedena je visokorezolucijskim elektronskim mikroskopom, a pripadajuće mikrofotografije dane su na **Slici 36**.

Slika 36 prikazuje snimku ljuske bundeve, modificirane ljuske bundeve i modificirane ljuske bundeve nakon adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadnih voda konditorske i mesne industrije skenirajućim elektronskim mikroskopom uz povećanje od 500 puta. Može se vidjeti da nemodificirani uzorak ljuske bundeve na površini ima nakupine svjetlije boje (**Slika 36a**), dok modificirani uzorak (**Slika 36b**) ima nakupine ali tamnije boje. Modificirana ljuske bundeve poslije adsorpcije iz modelne otopine nitrata na 25 °C može se vidjeti na **Slici 36c**, pri čemu se uočava poroznija površina u odnosu na **Sliku 36b**, a poslije adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije, površina modificirane ljuske bundeve glađa je, ali ipak zadržava svoju poroznost.

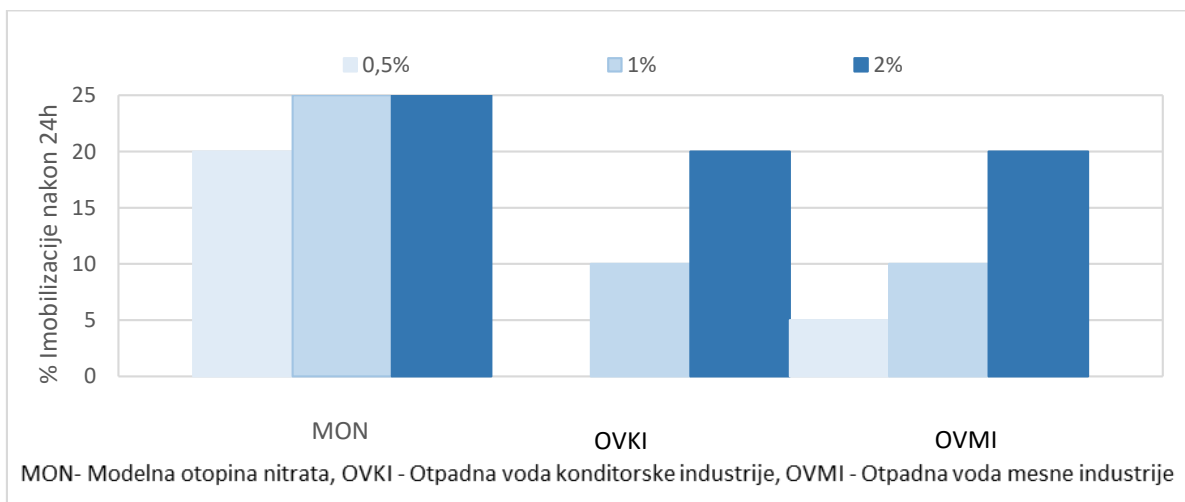


Slika 36. FE SEM mikrofotografija (povećanje 500x) (a) ljuske bundeve, (b) modificirane ljuske bundeve, (c) modificirane ljuske bundeve poslije adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, (d) modificirane ljuske bundeve poslije adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije i (e) modificirane ljuske bundeve poslije adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na 25 °C.

4.1.10. Određivanje akutne toksičnosti uzoraka nakon adsorpcije na ljuske bundeve – određivanje imobilizacije slatkovodnog račića *Daphnia magna*

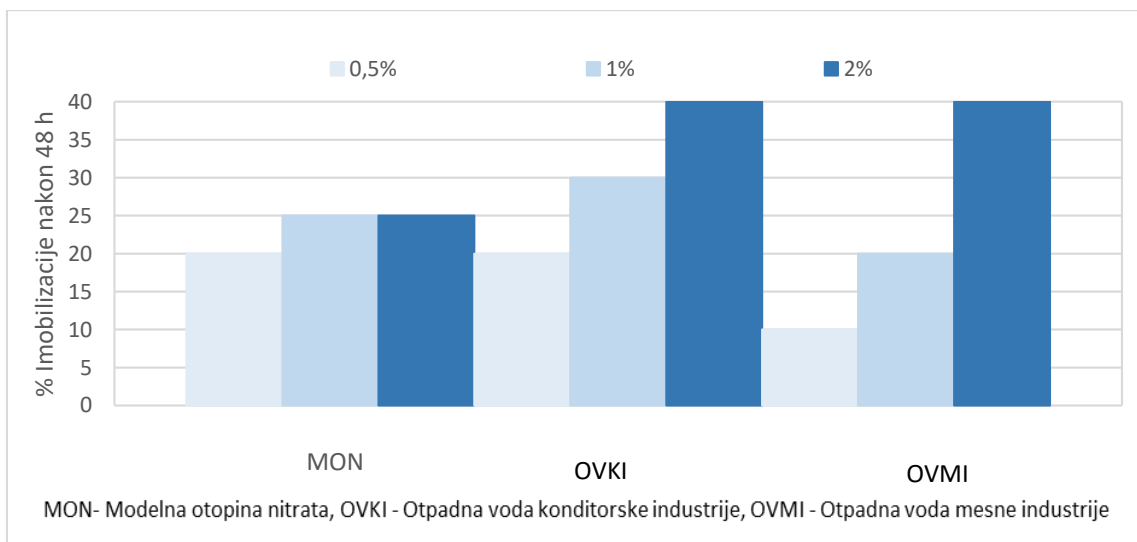
Akutna toksičnost adsorbensa nakon zasićenja određena je testom ekotoksičnosti sa slatkovodnim račićem *Daphnia magna*, a dobiveni rezultati prikazani su na **Slikama 37. i 38.** Iz prikaza se može uočiti smanjenje toksičnosti od 2% prema 0,5% pri 24h imobilizaciji, dok su kod 48 h izlaganja rezultati nešto viši i pri razrjeđenju od 2% postotak imobilizacije modelnu otopinu nitrata je 45.

Na **Slici 37.** prikazan su rezultati određivanja imobilizacije *Daphnia magna* uz ljusku sjemenki bundeve kao adsorbens. Uočljivo je smanjenje toksičnosti od 2% prema 0.5%. Kod modelne otopine nitrata pri razrijeđenju od 1 i 2% postotak imobilizacije iznosio je 25, dok je kod realnih otpadnih voda konditorske i mesne industrije iznosio 10 i 20. Pri razrijeđenju 0.5% kod realne otpadne vode konditorske industrije postotak imobilizacije je 0.



Slika 37. Akutna toksičnost uzoraka ljuski bundeve na slatkovodni račić *Daphnia magna* nakon izlaganja uzorku tijekom 24 h ($m_{ad}= 2g$, pH= 6-9, rpm= 150 okr/min, $t= 24h$).

Kod 48 satnog izlaganja (**Slika 38.**) rezultati su nešto viši, pri razrijeđenju od 2% modelne otopine nitrata postotak imobilizacije iznosi 45, dok je kod realnih otpadnih voda konditorske i mesne industrije 40 %.



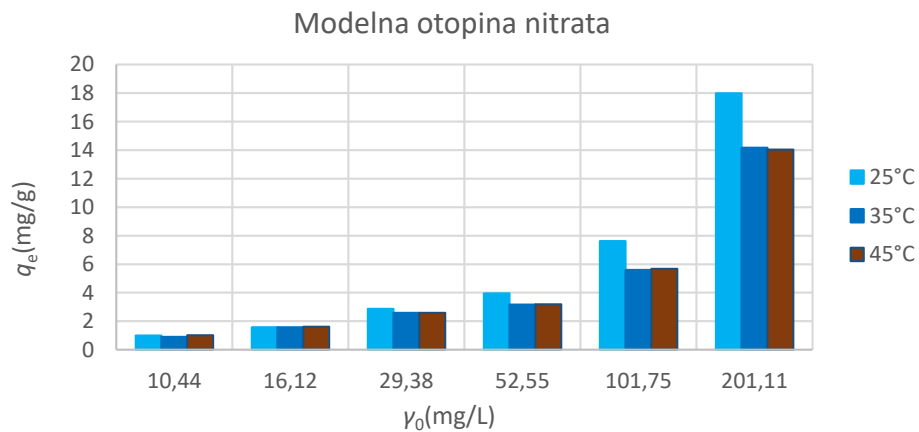
Slika 38. Akutna toksičnost uzoraka ljski bundeve na slatkovodni račić *Daphnia magna* nakon izlaganja uzorku tijekom 48 h. (m_{ad} = 2g, pH= 6-9,rpm= 150 okr/min, t = 24h)

4.2. ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVCA

4.2.1. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificiranu ljusku kakaovca

Modificirana ljuska kakaovca ispitana je radi određivanja adsorpcijskih kapaciteta na nitratne ione. Parametri karakteristika adsorpcije određeni su postupkom navedenim u poglavlju 3.2.7.4., a dobiveni rezultati prikazani su **Slikama 39-42**.

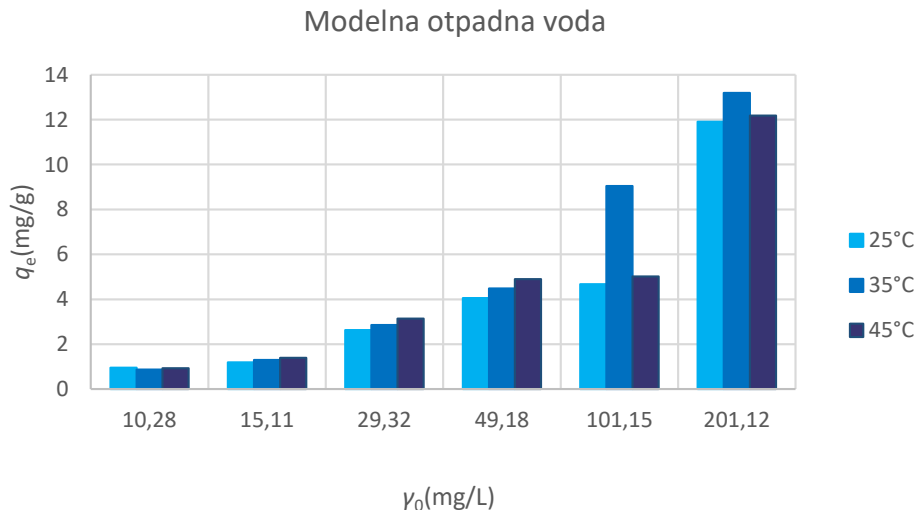
Na temperaturi 25°C i početnoj masenoj koncentraciji nitrata u modelnoj otopini (10 mg/L) uklonjeno je 75,78% nitrata (**Prilog 17.**), što je za 0,97% niže u odnosu na modificiranu ljusku bundeve. No, i ovdje je vidljivo smanjenje učinkovitosti porastom koncentracije nitrata u otopini, pri čemu je kod koncentracije 200 mg/L iznosila 35,94%. Količina adsorbiranih nitratnih iona po jedinici mase adsorbensa povećava se s 0,99 na 17,97 mg/g, dok se pH od koncentracije 10-300 mg/L blago smanjuje. Pri temperaturi 35°C nema značajnih promjena u učinkovitosti, najveća učinkovitost uočena je pri koncentraciji 15 mg/L i iznosila je 78,46%, što je nešto više u odnosu na onu dobivenu na 25 °C, dok je najmanja učinkovitost iznosila 44,04% kod koncentracije 200 mg/L. Količina adsorbiranih nitratnih iona raste i pri ovoj temperaturi od 0,91 do 14,17 mg/g. Porastom temperature na 45 °C, adsorpcijski kapacitet kreće se u rasponu od 1,02 do 14,04 mg/g, dok je učinkovitost uklanjanja u rasponu od 80,28 do 44,65%. Utjecaj temperature na adsorpciju pokazuje sličnost kao i kod modificirane ljuske sjemenki bundeve, te je najviše izražena kod 45 °C.



Slika 39. Adsorpcija nitrata iz modelne otopina nitrata na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2 \text{ g}$, $V_{uz} = 50 \text{ mL}$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$, γ_0 početna masena koncentracija nitrata(mg/L); q_e adsorpcijski kapacitet(mg/g)).

Ispitivanje ljuske kakaoovca sa modelnom otpadnom vodom najveću učinkovitost pokazalo je na 25°C pri 10mg/L i iznosila je 74,10%, dok je na 45°C najveća bila pri 30 mg/g i iznosila je 85,72% (**Prilog 18.**).

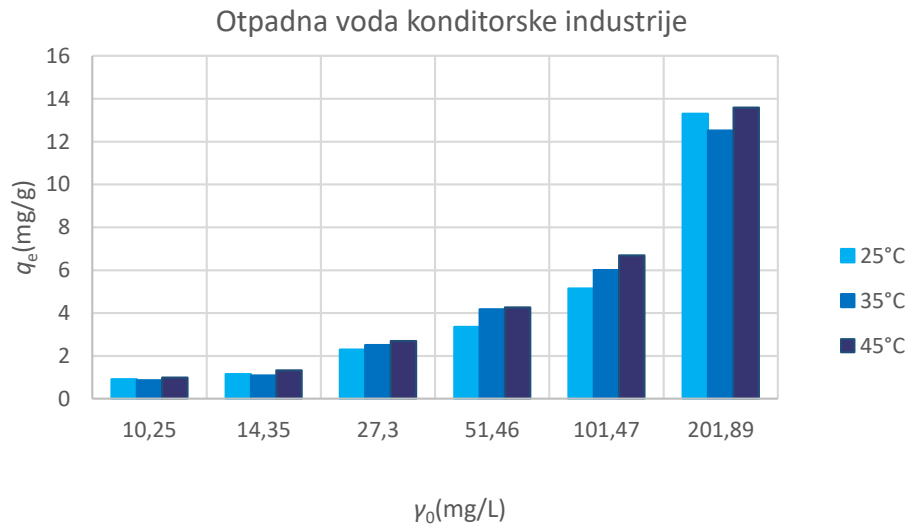
Primjenom modificirane ljuske kakaovca najveća učinkovitost na 25 °C postignuta je pri 10 mg/L i iznosila je 74,10% i vezano je 0,95 mg nitrata po g adsorbensa. Kod temperature od 35 °C učinkovitost je nešto viša, najviša je kod masene koncentracije nitrata 30 mg/L i iznosi 77,83%, dok je pri istoj koncentraciji na 45 °C učinkovitost 85,72%. Količina vezanih nitrata po jedinici mase adsorbensa raste porastom početne masene koncentracije, a najviša je na 35°C pri 300,0 mg/L gdje je adsorbirano 13,19 mg nitrata po g adsorbensa.



Slika 40. Adsorpcija nitrata iz modelne otopadne vode na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min, γ_0 početna masena koncentracija nitrata(mg/L); q_e adsorpcijski kapacitet(mg/g)).

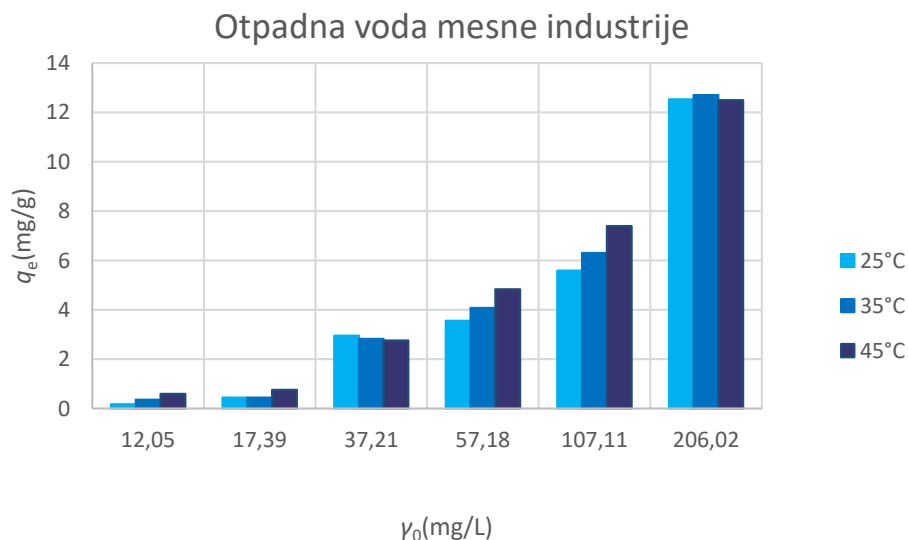
Kod ljuske kakaovca dobiveni su nešto viši rezultati za učinkovitost u odnosu na ljuske bundeve. Kapacitet adsorpcije raste porastom masene koncentracije nitrata, a pri 45°C i početnoj masenoj koncentraciji od 30mg/L uklonjeno je 78,87% (**Prilog 19.**).

Modificirana ljuska kakaovca pokazala je nešto više vrijednosti učinkovitosti uklanjanja pri svim temperaturama u odnosu na modificirane ljuske bundeve, ali niže u odnosu na modificirane ljuske suncokreta. Na temperaturi 45 °C uklonjeno je 78,87 % pri početnoj masenoj koncentraciji 30 mg/L, sa kapacitetom adsorpcije od 2,69 mg/g. Najveća količina vezanih nitrata po jedinici mase uočena je pri koncentraciji 300 mg/L i iznosila je 13,59 mg/g. Pri temperaturama 25 °C i 35 °C učinkovitost uklanjanja bila je ujednačena, dok je kod 45°C bila viša oko 10% u odnosu na niže temperature. Pri najnižoj početnoj masenoj koncentraciji učinkovitost je bila 85,36 % sa kapacitetom adsorpcije 1,17 mg/g, dok je najveći kapacitet adsorpcije bio na 25°C pri 300 mg/ 13,70 mg/g.



Slika 41. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min, γ_0 početna masena koncentracija nitrata(mg/L); q_e adsorpcijski kapacitet(mg/g)).

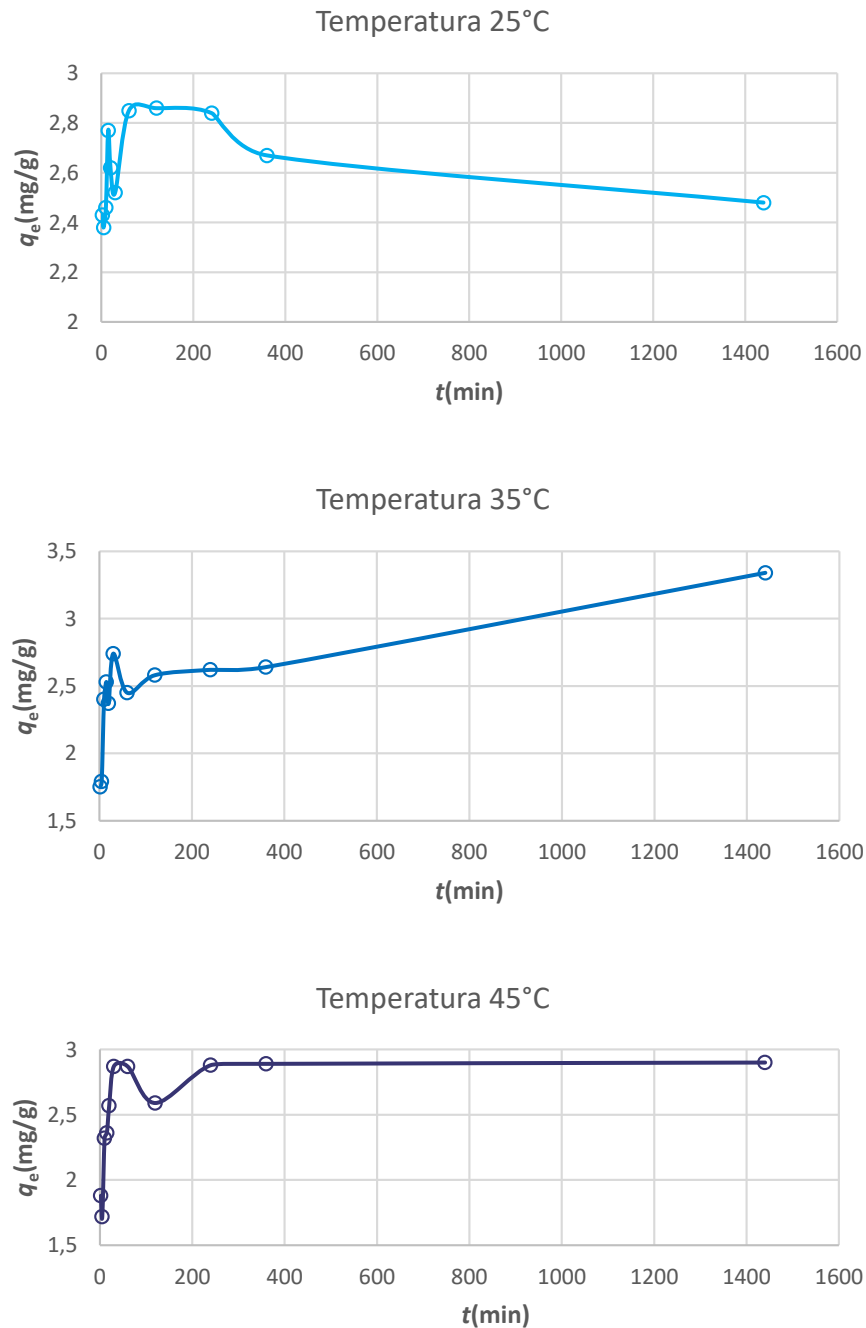
Iz dobivenih rezultata za otpadnu vodu mesne industrije vidljivo je kako kapacitet adsorpcije raste povećanjem temperature i povećanjem početne masene koncentracije. Kao i kod ljuske bundeve, najveća učinkovitost postignuta je na 45°C i iznosila je 67,59% (**Prilog 20.**).



Slika 42. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min, γ_0 početna masena koncentracija nitrata(mg/L); q_e adsorpcijski kapacitet(mg/g)).

4.2.2. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificiranu ljsku kakaovca

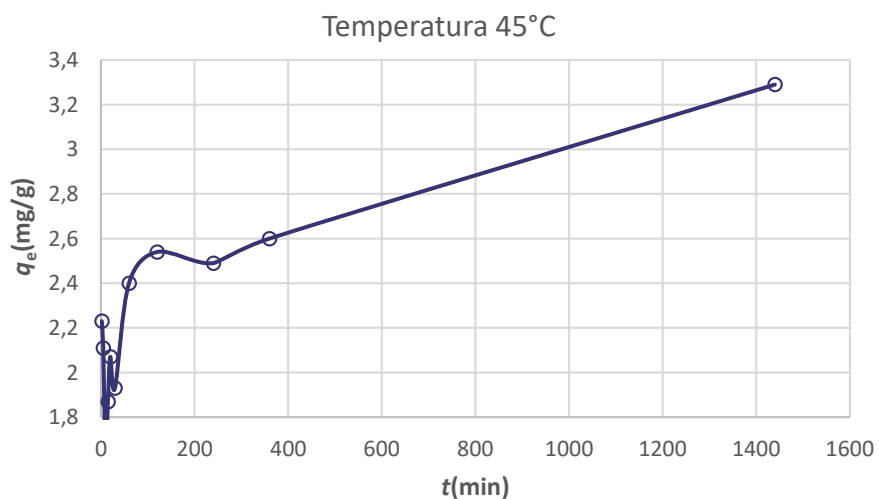
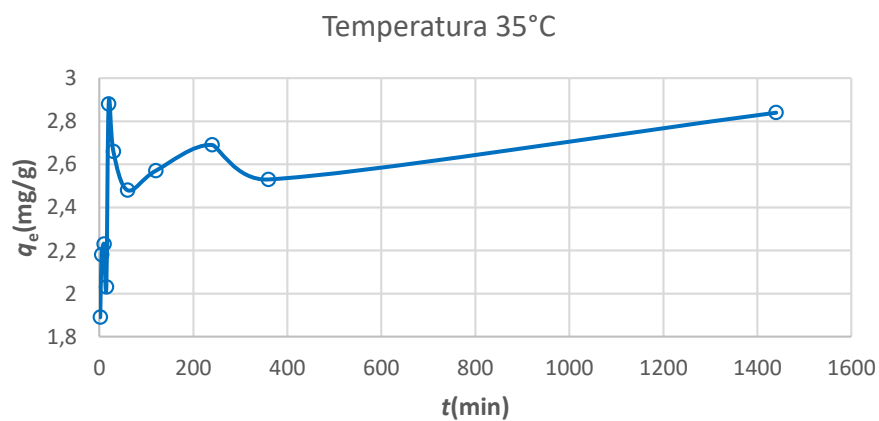
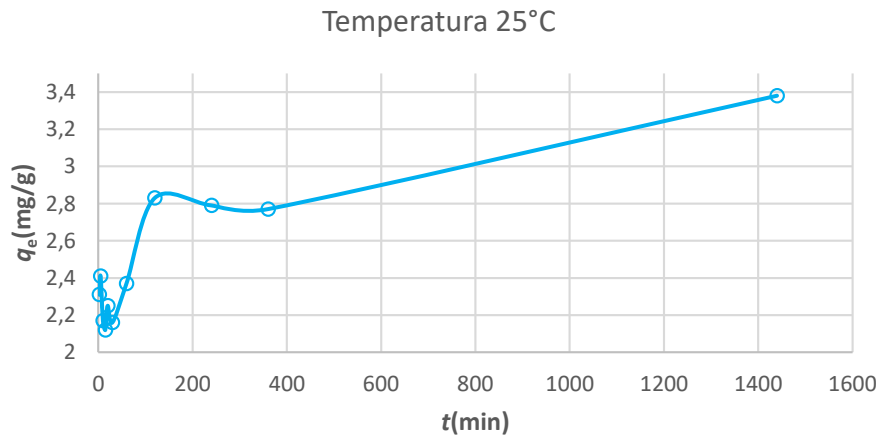
Istražen je utjecaj vremena adsorpcije na efekt adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadnih voda konditorske i mesne industrije. Rezultati dobiveni istraživanjem mogu se vidjeti na **Slikama 43 – 46**.



Slika 43. Promjena adsorpcijskog kapaciteta q_e (mg/g) ljske kakaovca tijekom vremena na 25°C, 35°C i 45°C u modelnoj otopini nitrata ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g).

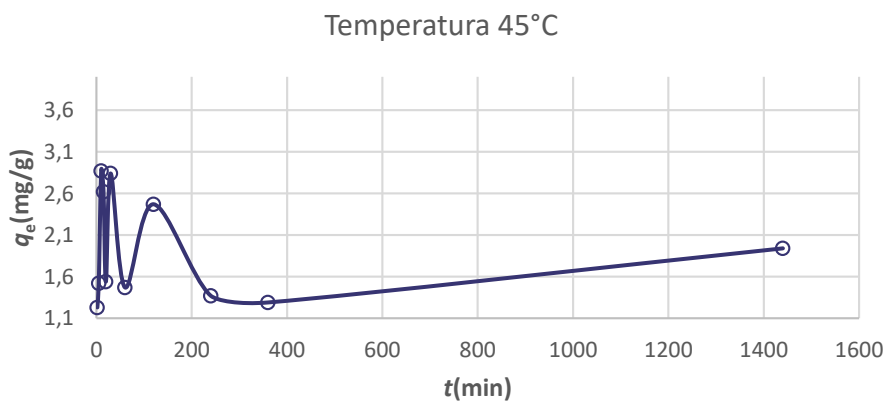
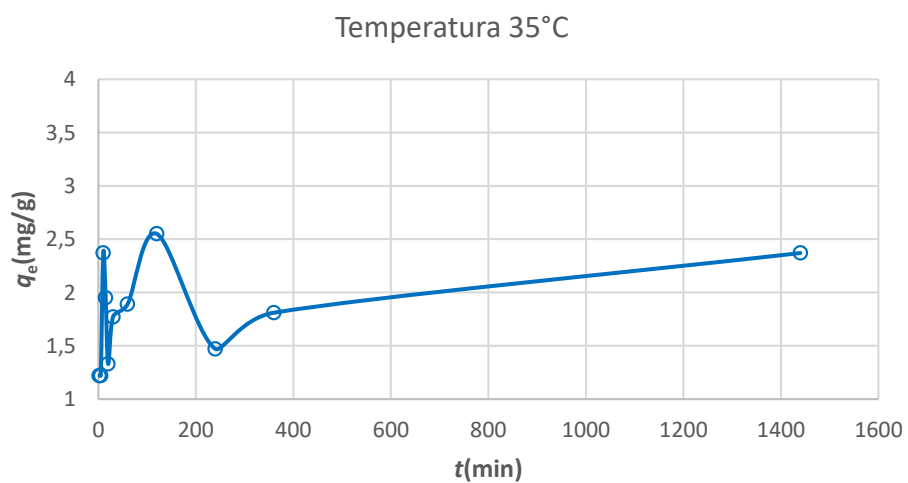
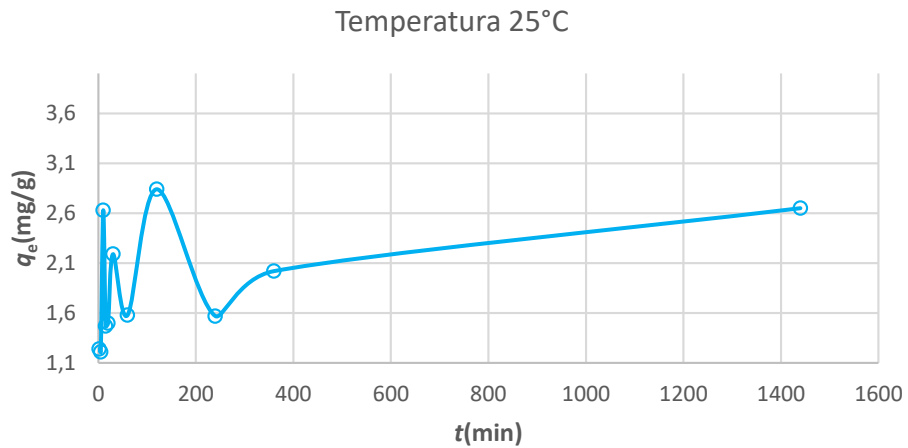
Iz grafičkih se prikaza može vidjeti kako vrijednosti učinkovitosti uklanjanja rastu tijekom vremena iako su niže u odnosu na modificiranu ljusku bundeve. Nakon 60 minuta na sve tri ispitivane temperature dolazi do smanjenja intenziteta adsorpcije. Modificirana ljuska kakaovca (**Slika 43.**) na sve tri ispitane temperature također pokazuje porast učinkovitosti i kapaciteta adsorpcije s vremenom. Vrijednosti uklanjanja su na sve tri temperature niže u odnosu na modificiranu ljusku bundeve. Može se uočiti kako na sve tri temperature nakon 60 minuta dolazi do smanjenja intenziteta adsorpcije što bi se moglo pripisati vremenu potrebnom za približavanje ravnotežnom stanju. Najviše je uklonjeno (90,90%) na 35 °C nakon 1440 minuta, gdje je najveći i kapacitet adsorpcije 3,34 mg/g (**Prilog 21.**).

Na **slici 44.** vidljivo je da se adsorpcijski kapacitet i učinak uklanjanja nitrata povećava povećanjem temperature. Na 25 °C postiže se najveći učinak od 92,25 % kada se veže 3,38 mg nitrata po jedinici mase adsorbensa. Kod 35 °C najveći učinak dosegnut je nakon 20 minuta (78,54%) uz kapacitet adsorpcije 2,88 mg/g i nakon toga učinkovitost uklanjanja opada. Na 45 °C najveća učinkovitost postignuta je nakon 1440 minuta i iznosila je 89,69% (**Prilog 22.**).



Slika 44. Promjena adsorpcijskog kapaciteta q_e (mg/g) ljuske kakaovca tijekom vremena na 25°C, 35°C i 45°C u modelnoj otpadnoj vodi ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g).

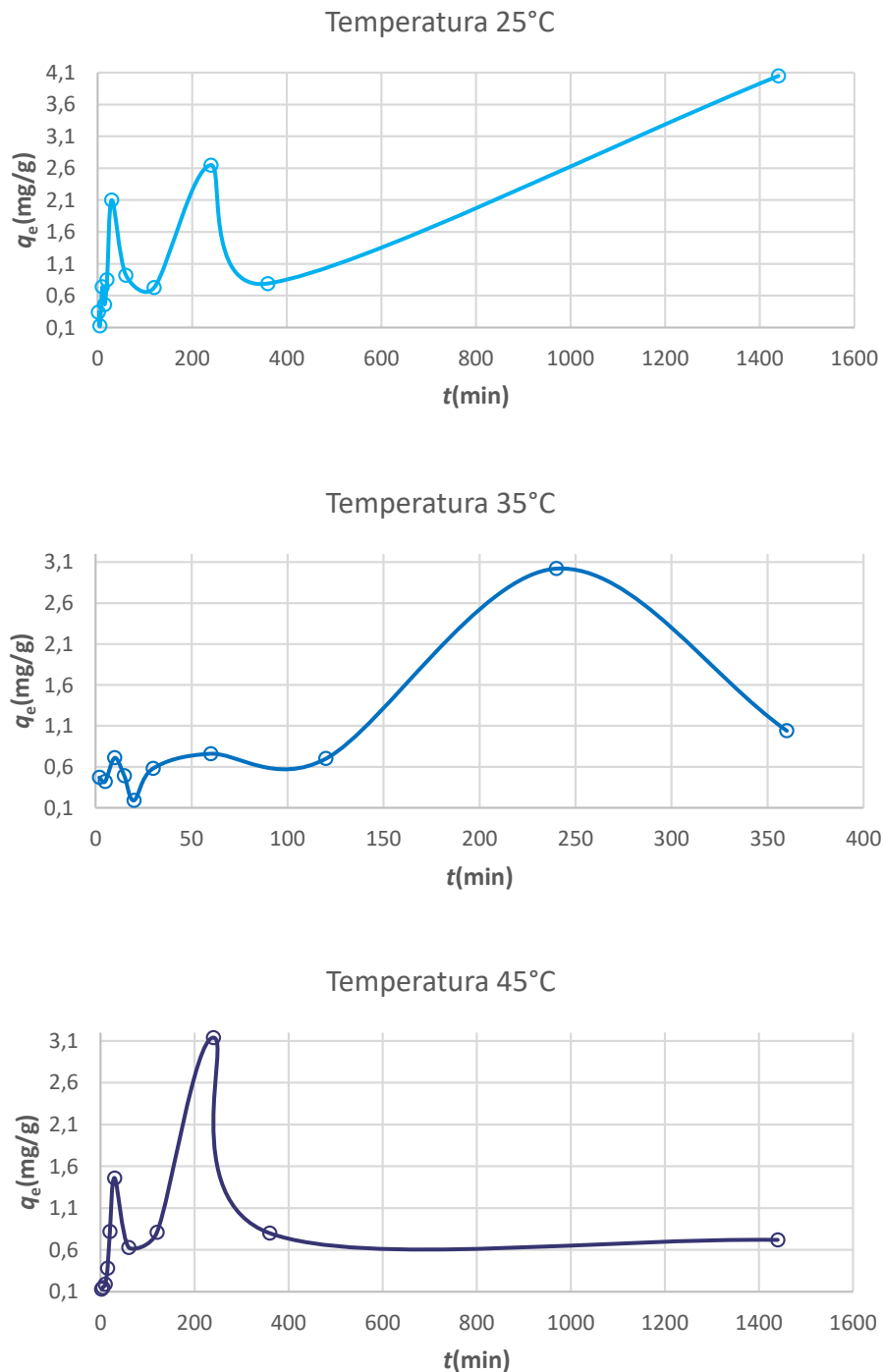
Kod uzorka modelne otpadne vode (**slika 44.**) najveći učinak postignut je pri 25°C nakon 1440 minuta. Otpadna voda konditorske industrije (**Slika 45.**) na sve tri temperature ima podjednak kapacitet adsorpcije, a najveći je na 45°C nakon 10 minuta i iznosi 84,23% (**Prilog 23.**).



Slika 45. Promjena adsorpcijskog kapaciteta q_e (mg/g) ljuske kakaovca tijekom vremena na 25°C, 35°C i 45°C u otpadnoj vodi konditorske industrije ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g).

Ispitivanjem uzoraka otpadne vode mesne industrije uočeno je da se povišenjem temperature ubrzava i istovremeno skraćuje faza adsorpcije tj. smanjuje se učinkovitost uklanjanja nitrata što se može vidjeti na **Slici 46**. Slično kao i kod modificirane ljuske bundeve i kod modificirane ljuske kakaovca porastom temperature, adsorpcija se ubrzava. Najveća dostignuta

učinkovitost uklanjanja nitrata na 25 °C iznosila je 89,56% nakon 1440 minuta, gdje se vezalo 4,05 mg nitrata po jedinici mase adsorbensa. Kod 35 °C i 45 °C najveća učinkovitost uklanjanja bila je nakon isteka 240 minuta. Vrijednost pH na sve tri temperature pri istim eksperimentalnim uvjetima opada (**Prilog 24.**).

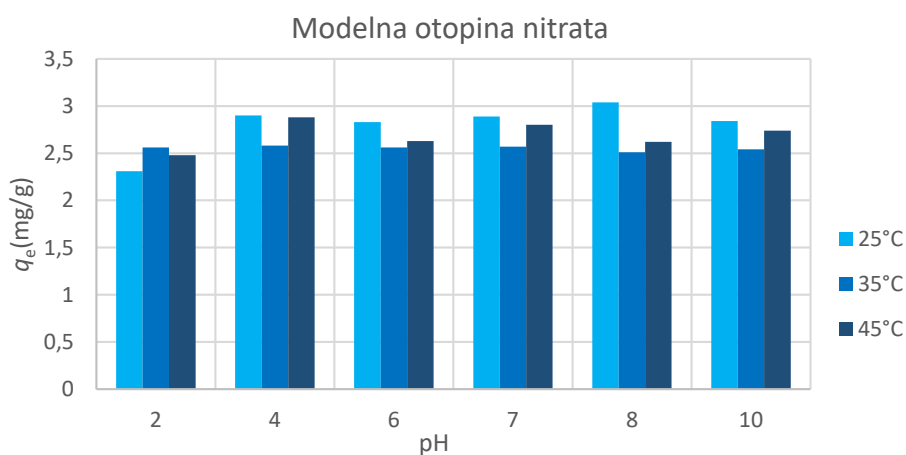


Slika 46. Promjena adsorpcijskog kapaciteta q_e (mg/g) ljuske kakaovca tijekom vremena na 25°C, 35°C i 45°C u otpadnoj vodi mesne industrije ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g).

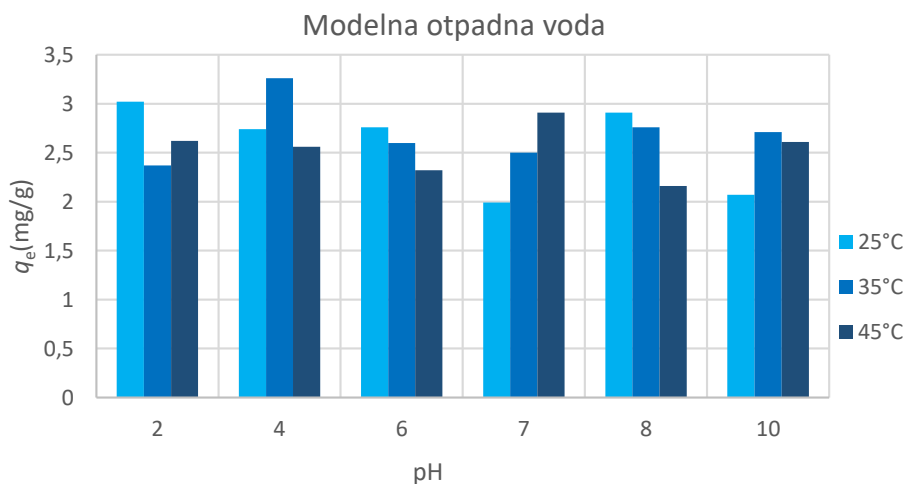
4.2.3. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificiranu ljusku kakaovca

Istražen je utjecaj pH vrijednosti modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadnih voda konditorske i mesne industrije u rasponu od 2,0 do 10,0 na adsorpciju nitrata na modificiranu ljusku kakaovca u korelaciji s temperaturom vode. Rezultati dobiveni istraživanjem prikazani su na **Slikama 47 – 50**.

Na temperaturi 25 °C najveći učinak uklanjanja bio je kod pH = 8, i iznosi 81,13% pri čemu kapacitet adsorpcije iznosi 3,04 mg/g što je prikazano na **slici 47**. i u tablici **Prilog 25**.. Raspon kapaciteta adsorpcije kreće se od 2,31 do 3,04 mg/g. Kod 35° C najveći učinak uklanjanja nitrata dostignut je pri pH = 4 i iznosi 68,71 %. Iz dobivenih rezultata može se vidjeti da nema velikih odstupanja u vrijednostima učinkovitosti uklanjanja, raspon se kreće od 67,81 do 68,46%. Pri temperaturi 45 °C najveća učinkovitost uklanjanja dostignuta je kod pH = 4 i iznosi 76,70 % uz kapacitet adsorpcije 2,88 mg/g.

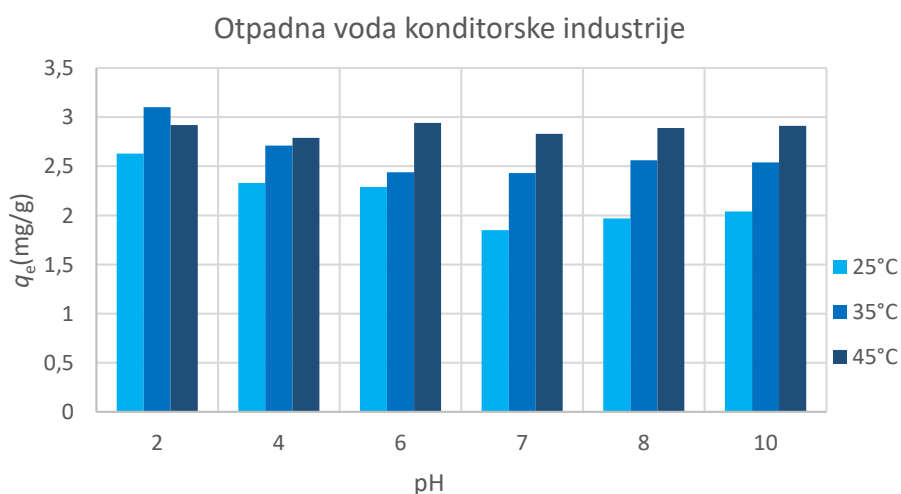


Slika 47. Adsorpcija nitrata iz modelne otopine nitrata na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g); $m_{ad}=0,2g$). Kod modelne otpadne vode (**Slika 48.**) najveća učinkovitost uklanjanja nitrata primjenom modificirane ljuske kakaovca na temperaturi 25 °C postignuta je pri pH = 2. Također je uočljivo opadanje učinkovitosti povećanjem pH vrijednosti, ali samo za temperaturu 25 °C. Pri 35 °C najveća učinkovitost dostignuta je kod pH = 4 (87,88%) gdje je kapacitet adsorpcije iznosio 3,26 mg/g. Raspon kapaciteta adsorpcija raste od 2,37 do 3,26 mg/g (**Prilog 26.**). Može se uočiti da povišenjem temperature dolazi do smanjenja kapaciteta adsorpcije.



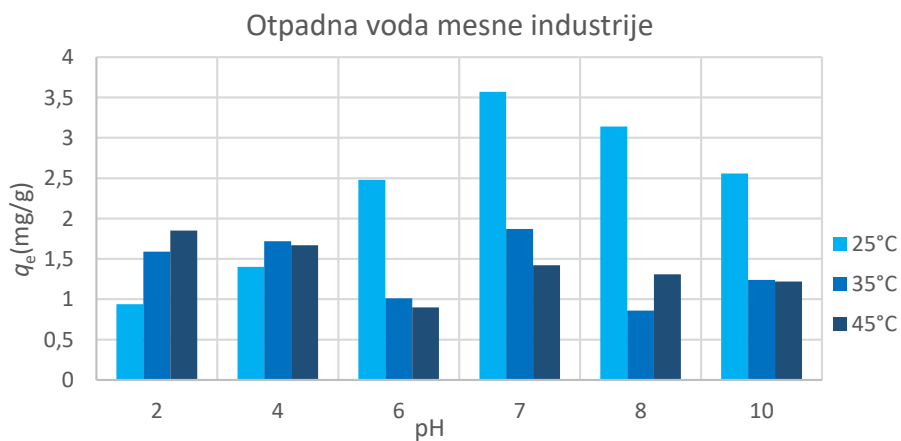
Slika 48. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g); $m_{ad}=0,2g$).

Pri 25 i 35 °C najveći učinak uklanjanja ostvaren je pri pH = 2 (76,94%) uz kapacitet adsorpcije 2,63 mg/g odnosno 86,68% i kapacitet adsorpcije 3,10 mg/g. Kod 45 °C najveći efekt uklanjanja ostvaren je pri pH = 6 (82,29%), a kapacitet adsorpcije iznosio je 2,94 mg/g (**Prilog 27.**). Promatranjem rezultata na **slici 49.** uočljivo je da se povećanjem temperature povećava učinak uklanjanja dok povećanje pH vrijednosti ima obrnuti učinak.



Slika 49. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g); $m_{ad}=0,2g$).

Kao i kod modificiranih ljski bundeve, i modificiranu ljsku kakaovca prati trend opadanja učinka uklanjanja povišenjem temperature. Najveći efekt uklanjanja nitratnih iona ostvaren je pri 25 °C i pH = 7 (78,93%) gdje je kapacitet adsorpcije iznosio 3,57 mg/g (**Prilog 28.**). Na slici 50. vidi se da se raspon kapaciteta adsorpcije kreće od 0,94 do 3,57 mg/g vezanih nitratnih iona. Povišenjem temperature najveći efekt uklanjanja ostvaren je pri pH = 7 (41,42%). Iz rezultata kapaciteta adsorpcije vidljivo je da povišenjem temperature opada, od 0,86 do 1,87 mg/g. Na 45 °C učinak uklanjanja postiže niže vrijednosti, najveći efekt uklanjanja ostvaren je pri pH = 2 (40,86%).

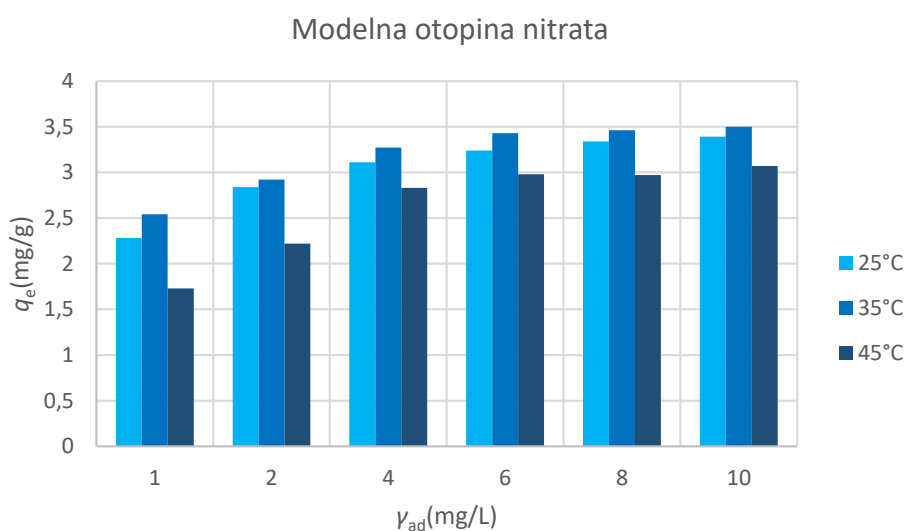


Slika 50. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljsku kakaovca ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g); $m_{ad}=0,2g$).

4.2.4. Utjecaj masene koncentracije modificirane ljuske kakaovca na adsorpciju nitrata

Utjecaj koncentracije modificirane ljuske kakaovca na adsorpciju nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mesne industrije može se vidjeti na **Slikama 51. – 54.**

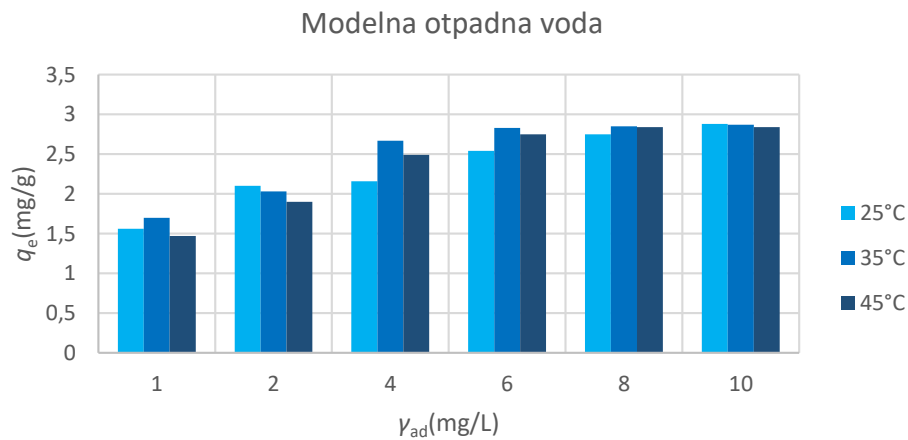
Iz rezultata za adsorpciju na modificiranu ljusku kakaovca vidljivo je (**Slika 51.**) da prati trend modificirane ljuske bundeve. Najveći efekt uklanjanja uočen je na 35°C pri masenoj koncentraciji adsorbensa od 10 mg/L, dok povećanjem temperature na 45 °C opada i učinkovitost, te je najveća također kod 10 mg/L i iznosi 83,65% (**Prilog 29.**).



Slika 51. Adsorpcija nitrata iz modelne otopina nitrata na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,45$ mg/L, γ_{ad} – masena koncentracija adsorbensa (mg/L), q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g)).

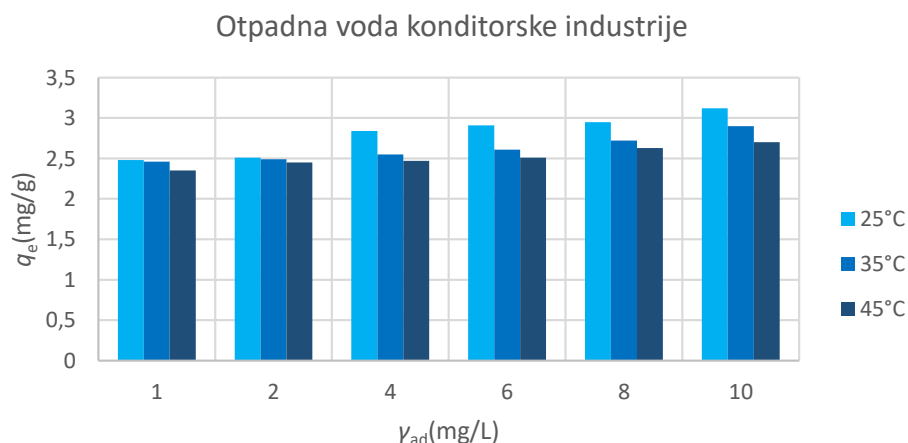
Primjenom modificirane ljuske kakaovca u modelnoj otpadnoj vodi (**Slika 52., Prilog 30.**) pri istim uvjetima dobivene su nešto niže vrijednosti učinkovitosti i kapaciteta adsorpcije u odnosu na modificiranu ljusku bundeve. Pri 25 °C uklonjeno je najviše nitratnih iona kod masene koncentracije adsorbensa 10 mg/L (78,51%). Kapacitet adsorpcije kreće se od 1,56 mg/g (1 mg/L adsorbensa) do 2,88 mg/g (10 mg/L adsorbensa). Povećanjem temperature na 35 °C učinkovitost se pri istoj koncentraciji adsorbensa smanjila na 78,28%. Na 45 °C učinak uklanjanja nitratnih iona neznatno se pri koncentraciji adsorbensa 10 mg/L povećao na

77,38%. pH vrijednost na sve tri temperature povećanjem masene koncentracije adsorbensa opada (**Prilog 30.**).



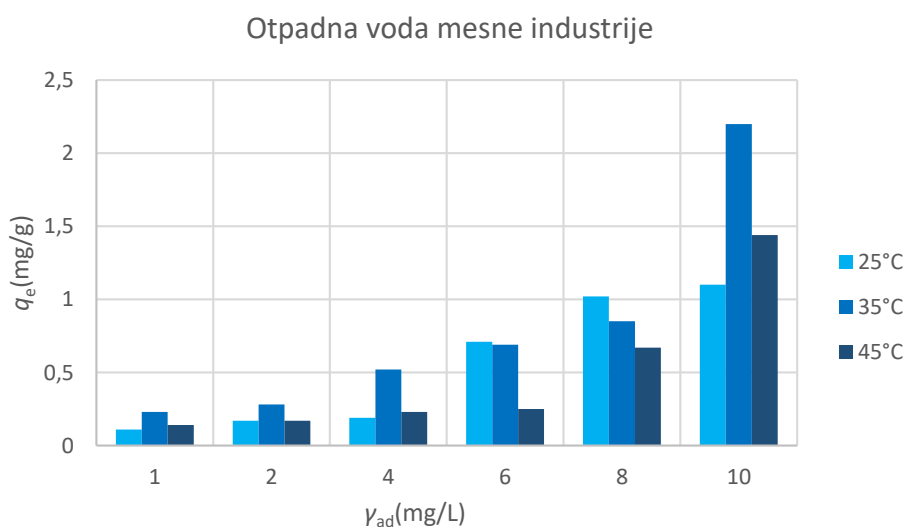
Slika 52. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,45$ mg/L, γ_{ad} – masena koncentracija adsorbensa (mg/L), q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g)).

Primjenom modificirane ljuske kakovca za adsorpciju nitratnih iona iz otpadne vode konditorske industrije (**Slika 53.**) pri temperaturi 25 °C učinak uklanjanja kod 10 mg/L iznosio je 91,49%, a kapacitet adsorpcije 3,12 mg/g. Povišenjem temperature na 35 i 45 °C učinak uklanjanja nitratnih iona opada 71,96 % do 85,04%, odnosno 68,73% do 79,20% (**Prilog 31.**). Kao i kod modificirane ljuske bundeve pH vrijednost opada povišenjem temperature i porastom masene koncentracije adsorbensa.



Slika 53. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,45$ mg/L, γ_{ad} – masena koncentracija adsorbensa (mg/L), q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g)).

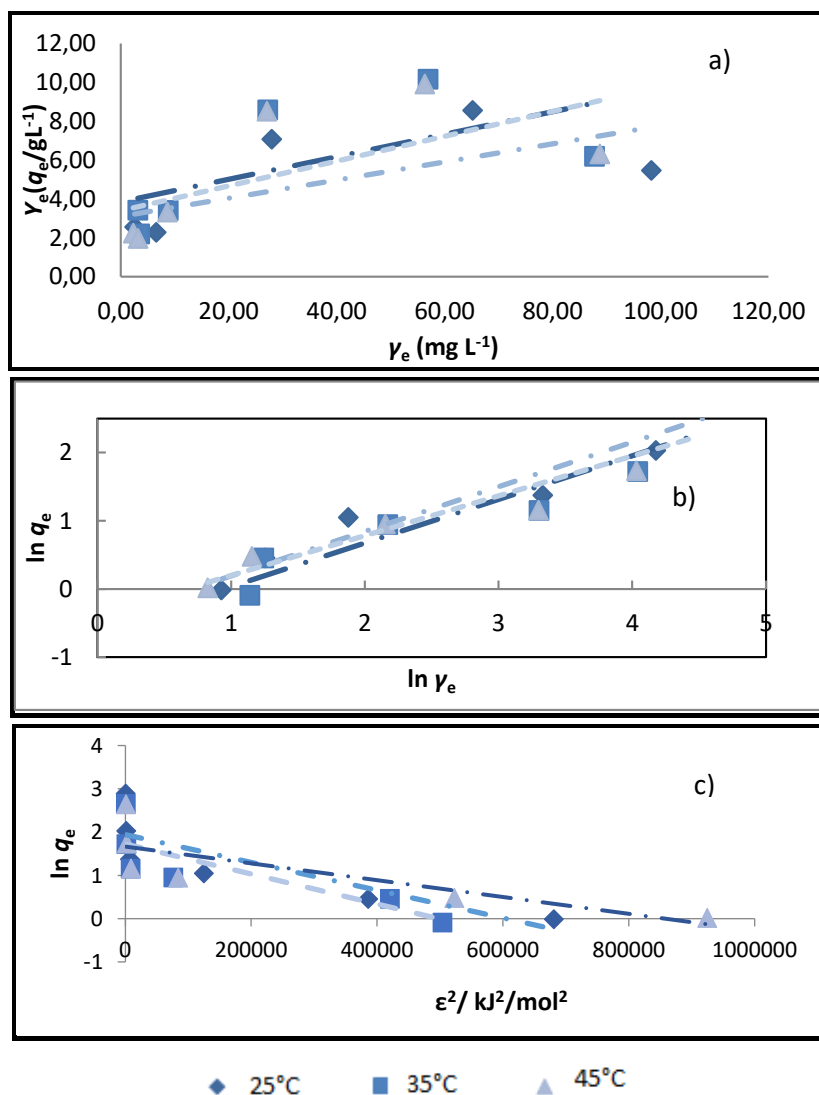
Upotrebom modificirane ljuske kakaovca u otpadnoj vodi mesne industrije (**Slika 54.**) pri 25 °C od 1 mg/L adsorbensa do 10 mg/L adsorbensa uklonjeno je 2,37 do 24,29%, pri čemu se povećanje od 10 puta vidi i na kapacitetu adsorpcije 0,11 mg/g do 1,10 mg/g. Kod 35 °C raspon učinka uklanjanja kreće se od 5,00 % do 48,50 %, pri čemu je adsorbirano 0,23 mg/g nitratnih iona odnosno 2,20 mg/g nitratnih iona. Povećanjem temperature (45 °C) učinak uklanjanja kod 10 mg/L adsorbensa iznosi 31,89 % (**Prilog 31.**).



Slika 54. Adsorpcija nitrata otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,45$ mg/L, γ_{ad} – masena koncentracija adsorbensa (mg/L), q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g)).

4.2.5. Određivanja mehanizama adsorpcije nitrata na modificiranu ljusku kakaovca adsorpcijskim izotermama

Adsorpcijske konstante prema Freundlichu, Langmuiru i Dubinjin-Raduškjevičevu izračunate su uz pomoć grafičkih prikaza (Slike 55. – 58.), a izračunate vrijednosti konstanti mogu se vidjeti u Tablicama 14 – 17. Kod modelne otopine nitrata (Slika 55.) vrijednosti koeficijenta korelacije za Freundlichov model pokazuju manju raspršenost u odnosu na Langmuirov model, što znači da je Freundlichov model povoljniji za prikaz ravnotežnog stanja adsorpcijskog mehanizma.



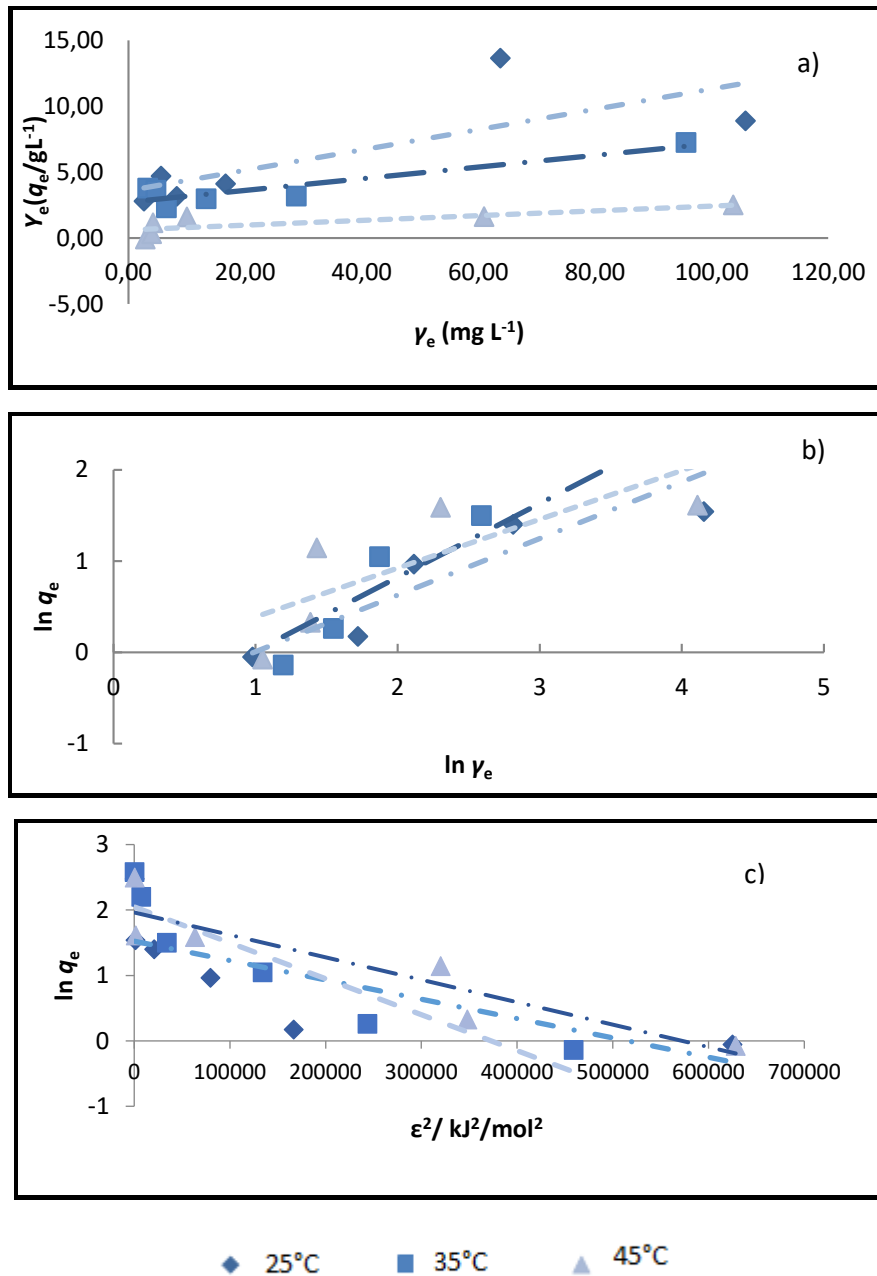
Slika 55. (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz modelnih otopina na modificiranu ljusku kakaovca kod različitih temperatura ($\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 6,1, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

Tijekom adsorpcije nitrata na modificirane ljuske kakaovca vrijednosti R^2 koeficijenta za Freundlichovu konstantu kreću se od 0,9040 do 0,9262, dok se vrijednosti istog parametra za Langmuirove konstante kreću u rasponu od 0,3887 do 0,4521 što se može vidjeti u **Tablici 14.**

Tablica 14. Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama.

| Parametri Langmuirove izoterme | | | |
|---|--------------------|--|--------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_L(\text{L/mg})$ | R^2 |
| 25 | 21,459 | 0,015 | 0,4521 |
| 35 | 17,271 | 0,015 | 0,3887 |
| 45 | 15,699 | 0,019 | 0,4339 |
| Parametri Freundlichove izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | n | $K_F(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$ | R^2 |
| 25 | 1,529 | 1,587 | 0,9262 |
| 35 | 1,563 | 1,833 | 0,8941 |
| 45 | 1,714 | 1,471 | 0,9040 |
| Parametri Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_{DR}(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$ | R^2 |
| 25 | 6,964 | $3 \cdot 10^{-6}$ | 0,7188 |
| 35 | 5,607 | $3 \cdot 10^{-6}$ | 0,686 |
| 45 | 5,279 | $2 \cdot 10^{-6}$ | 0,6406 |

Iz dobivenih rezultata na **slici 56.** može se uočiti kako rezultati adsorpcije iz modelne otpadne vode prate Freundlichov model adsorpcije na svim temperaturama radi bolje korelacije izračunatih podataka u odnosu na Dubinjin-Raduškijevičev i Langmuirov model.



Slika 56. (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinjin-Raduškijevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca kod različitih temperatura ($\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 7,25, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

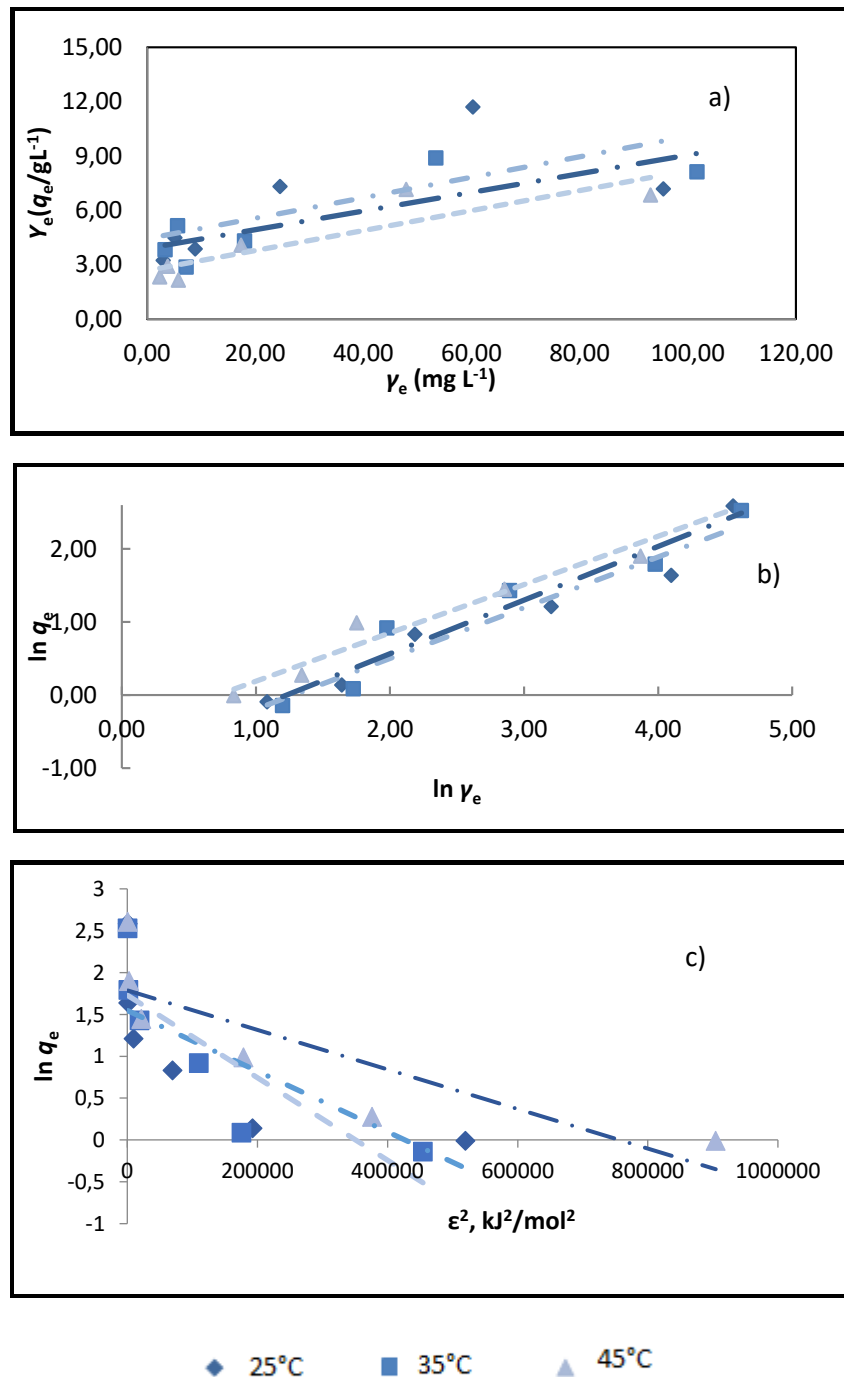
Podaci iz **Tablice 15.** za modificiranu ljusku kakaovca, kao i kod prethodno navedenog adsorbensa, prate Freundlichov model adsorpcije na svim temperaturama što se objašnjava boljom korelacijom izračunatih podataka u odnosu na Dubinin-Radushkevicev i Langmuirov

model. Vrijednosti koeficijenta za Langmuirov model kreću se od 0,5806 do 0,8225, dok je maksimalni kapacitet adsorpcije postignut pri 45 °C i iznosi 55,556 mg/g.

Tablica 15. Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama.

| Parametri Langmuirove izoterme | | | |
|--|--------------------|--|--------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_L(\text{L/mg})$ | R^2 |
| 25 | 12,953 | 0,021 | 0,5806 |
| 35 | 22,472 | 0,016 | 0,8225 |
| 45 | 55,556 | 0,029 | 0,6534 |
| Parametri Freundlichove izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | n | $K_F(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$ | R^2 |
| 25 | 1,613 | 1,848 | 0,8988 |
| 35 | 1,238 | 2,212 | 0,9193 |
| 45 | 1,873 | 1,155 | 0,7590 |
| Parametri Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_{DR}(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$ | R^2 |
| 25 | 4,598 | $3 \cdot 10^{-6}$ | 0,5828 |
| 35 | 7,750 | $5 \cdot 10^{-6}$ | 0,853 |
| 45 | 7,112 | $3 \cdot 10^{-6}$ | 0,8364 |

Adsorpciju nitrata na modificiranu ljusku kakaovca iz otpadne vode konditorske industrije najbolje opisuje Freundlichova izoterma jer slaganje s eksperimentalnim podacima najbolje (Slika 57.).



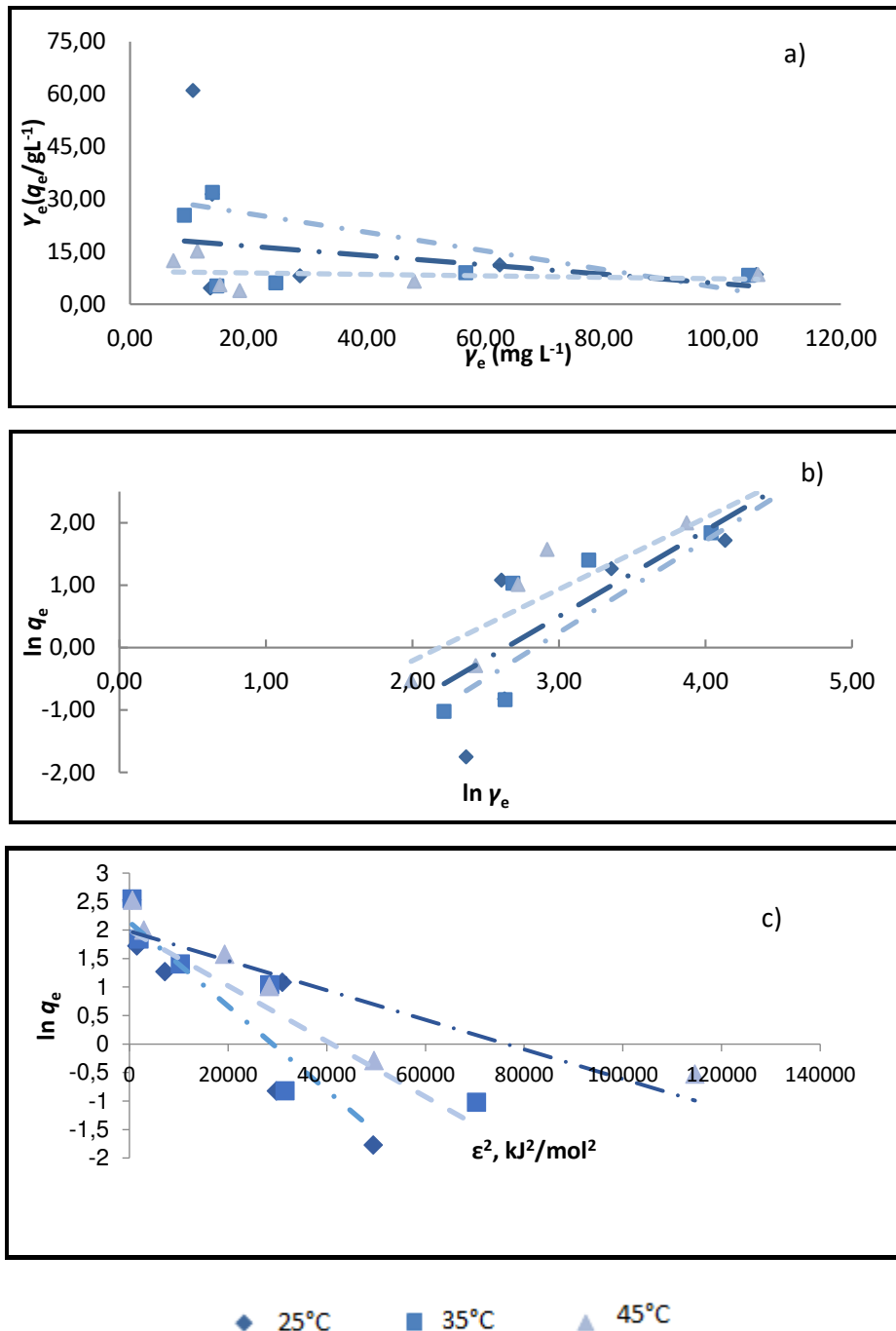
Slika 57. (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinjin-Raduškjevičeve adsorpcijske izoterme nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca kod različitih temperatura ($\gamma_{ad} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 7,1$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$).

Adsorpciju nitrata na modificirane ljske kakaovca najbolje opisuje Freundlichova izoterma (**Tablica 16.**). Najveći koeficijent korelacije positgnut je pri 45 °C (0,9669), dok je najveći maksimalni kapacitet adsorpcije ostvaren na 35 °C (19,379 mg/g).

Tablica 16. Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljsku kakaovca pri različitim temperaturama.

| Parametri Langmuirove izoterme | | | |
|---|--------------------|--|--------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_L(\text{L/mg})$ | R^2 |
| 25 | 17,668 | 0,013 | 0,4501 |
| 35 | 19,379 | 0,013 | 0,6874 |
| 45 | 18,149 | 0,021 | 0,7831 |
| Parametri Freundlichove izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | n | $K_F(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$ | R^2 |
| 25 | 1,437 | 2,439 | 0,9453 |
| 35 | 1,361 | 2,474 | 0,9378 |
| 45 | 1,509 | 1,606 | 0,9669 |
| Parametri Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_{DR}(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$ | R^2 |
| 25 | 4,696 | $4 \cdot 10^{-6}$ | 0,5753 |
| 35 | 5,639 | $5 \cdot 10^{-6}$ | 0,7127 |
| 45 | 5,972 | $2 \cdot 10^{-6}$ | 0,7107 |

U skladu sa prethodnim rezultatima i kod otpadne vode mesne industrije adsorpcija na modificiranu ljusku kakaovca i vrijednosti koeficijenata korelacije pokazuju bolje slaganje sa Freundlichovim modelom kao i manje odstupanje podataka od modela (Slika 58.).



Slika 58. (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca kod različitih temperatura ($\gamma_{\text{ad}} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6,6$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$).

U **Tablici 17.** prikazani su ravnotežni parametri za izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca. Kao i kod prethodno ispitanih materijala, koeficijenti korelacije za Freundlichov model pokazuje bolje slaganje. Vrijednosti konstante korelacije kreću se od 0,7182 za 25 °C do 0,8407 za 45 °C i može se zaključiti da povišenjem temperature raste. I maksimalni kapacitet adsorpcije raste povećanjem temperature, na 25 °C iznosi 3,755 mg/g, pri 35°C iznosi 7,446, a pri 45 °C čak iznosi 46,083 mg/g.

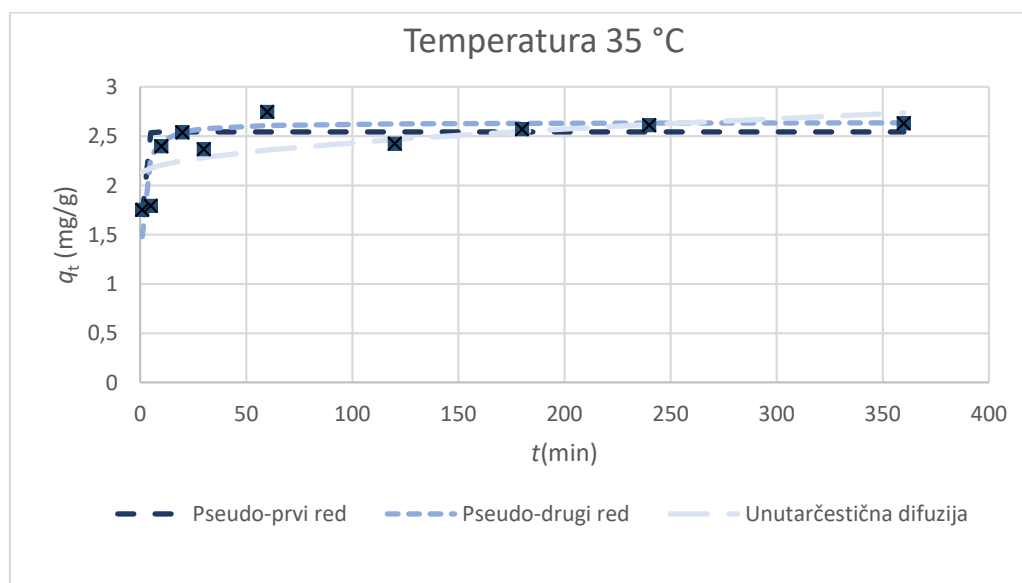
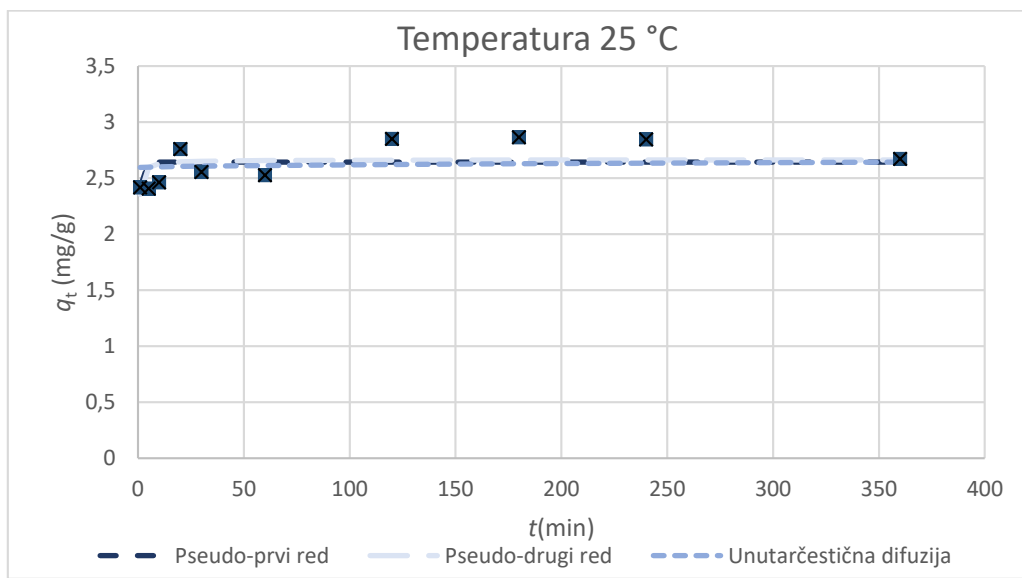
Tablica 17. Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama.

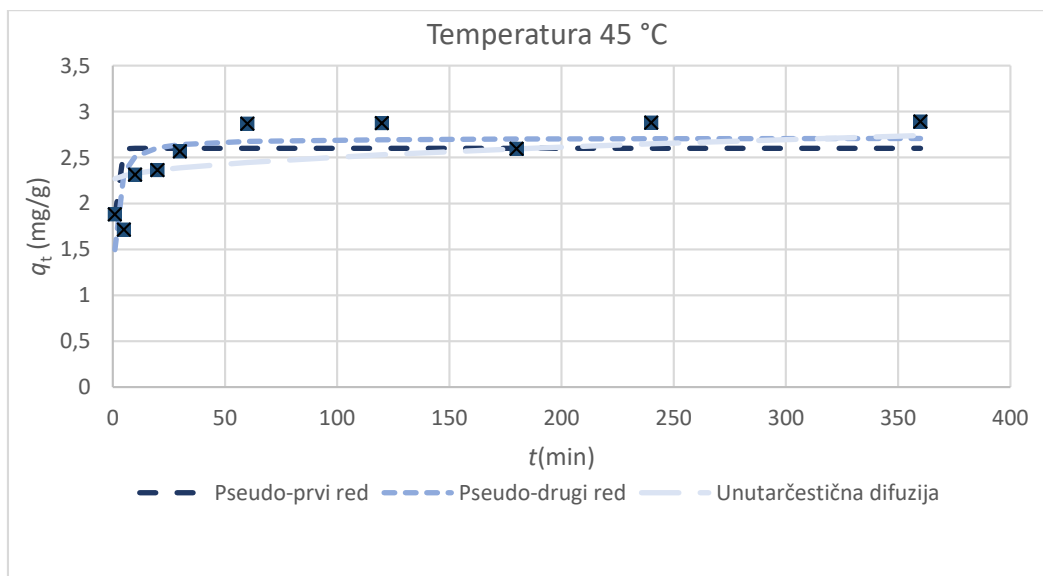
| Parametri Langmuirove izoterme | | | |
|--|--------------------|--|--------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_L(\text{L/mg})$ | R^2 |
| 25 | 3,755 | 0,009 | 0,2121 |
| 35 | 7,446 | 0,007 | 0,1913 |
| 45 | 46,083 | 0,002 | 0,0362 |
| Parametri Freundlichove izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | n | $K_F(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$ | R^2 |
| 25 | 0,679 | 65,046 | 0,7182 |
| 35 | 0,726 | 37,754 | 0,7852 |
| 45 | 0,873 | 12,172 | 0,8407 |
| Parametri Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_{DR}(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$ | R^2 |
| 25 | 8,487 | $7 \cdot 10^{-5}$ | 0,8072 |
| 35 | 7,335 | $5 \cdot 10^{-5}$ | 0,7781 |
| 45 | 7,241 | $3 \cdot 10^{-5}$ | 0,7947 |

4.2.6. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificiranu ljusku kakaovca kinetičkim modelima

Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mesne industrije proveden je postupkom navedenim u poglavlju 3.2.7.4. Dobiveni rezultati prikazani su na **Slikama 59. – 62.**, a kinetički parametri adsorpcije u **Tablicama 18.– 21.**

Za modelnu otopinu nitrata rezultati su prikazani na **slici 59.** gdje primjećuje najbolje slaganje s modelom pseudo-drugog reda, nešto slabije s modelom unutarčestične difuzije, dok su za model pseudo-prvog reda dobivene male vrijednosti koeficijenta korelacije.





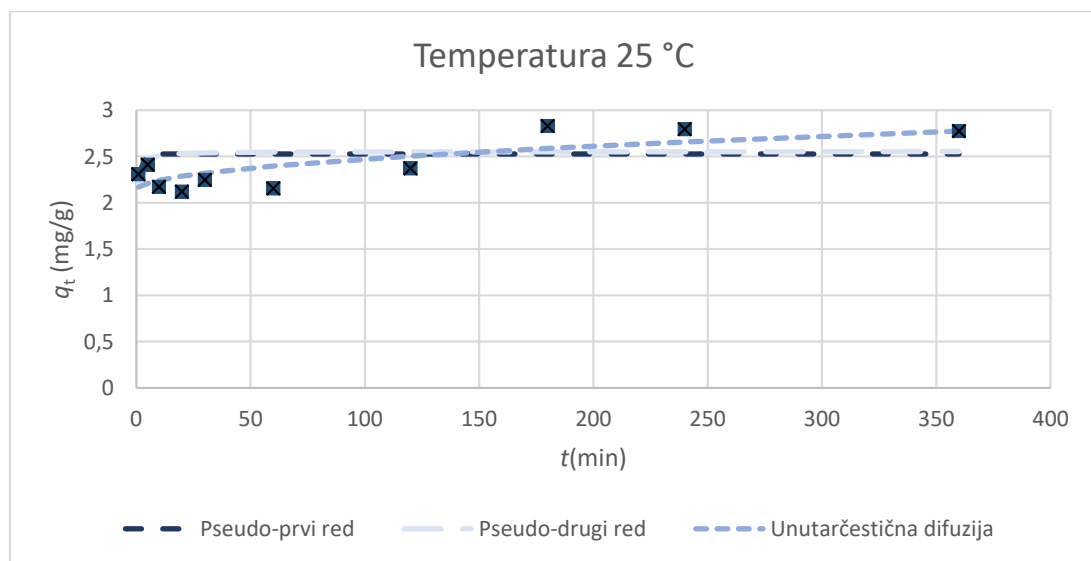
Slika 59. Kinetički modeli pseudo-prvog reda i pseudo-drugog reda i model unutarčestične difuzije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificiranu ljusku kakaovca kod različitih temperatura ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 6,45, rpm = 130/min).

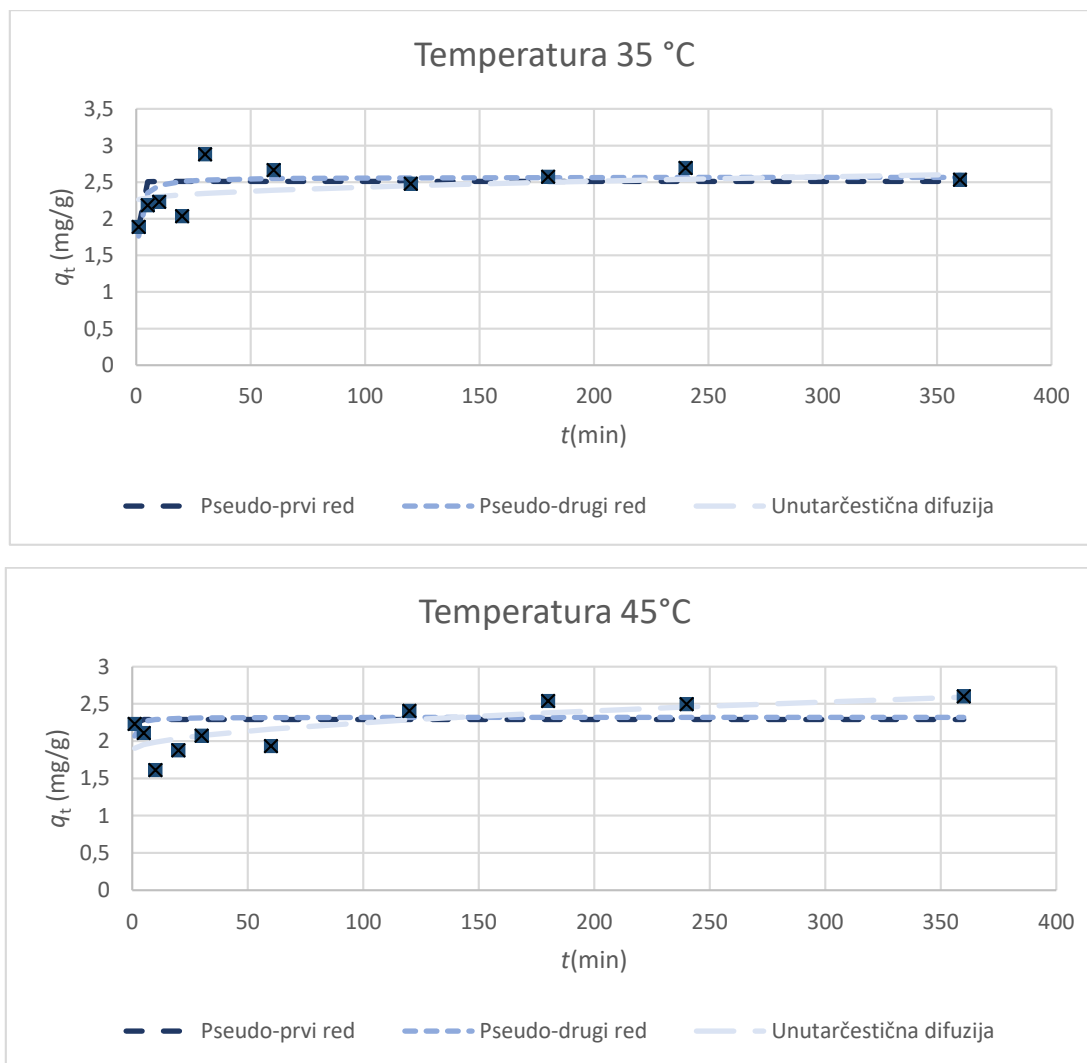
Iz **tablice 18.** vidi se da se vrijednosti koeficijenata kreću od 0,9940 do 0,9980, slabije vrijednosti daje model unutarčestične difuzije u prvoj fazi vezanja iona (0,487 do 0,777), a vrlo slabe vrijednosti daje model pseudo – prvog reda (0,2104 do 0,6112). Kinetički model pseudo – drugog reda, osim vrijednosti koeficijenta 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 koja će se adsorbirati po jedinici mase adsorbensa (q_m). Na modificiranu ljusku kakaovca teoretski se može adsorbirati pri 25 °C gdje q_m iznosi 2,742 mg/g pri konstanti brzine 1,517 g/mg min., pri 35 °C q_m iznosi 3,326 mg/g a konstanta brzine iznosi 0,011 g/mg min., te pri 45 °C q_m iznosi 2,880 mg/g a konstanta brzine iznosi 0,103 mg/g min.

Tablica 18. Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama.

| Model pseudo-prvog reda | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|------------------------|---------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_1(\text{min}^{-1})$ | R^2 |
| 25 | 2,642 | 2,462 | 0,1396 |
| 35 | 2,543 | 1,112 | 0,3105 |
| 45 | 2,599 | 1,242 | 0,2658 |
| Model pseudo-drugog reda | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_2(\text{g/mg min})$ | R^2 |
| 25 | 2,662 | 2,880 | 0,238 |
| 35 | 2,641 | 0,484 | 0,520 |
| 45 | 2,712 | 0,453 | 0,545 |
| Model unutarčestične difuzije | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $k_{i1}(\text{mg/g min}^{0,5})$ | C_1 | R^2_2 |
| 25 | 0,0027 | 2,591 | 0,0951 |
| 35 | 0,0334 | 2,099 | 0,7675 |
| 45 | 0,0261 | 2,243 | 0,0027 |

Za modelnu otpadnu vodu (**Slika 60.**) najbolje slaganje eksperimentalnih podataka i izračunatih vrijednosti ostvareno je s modelom pseudo-drugog reda .





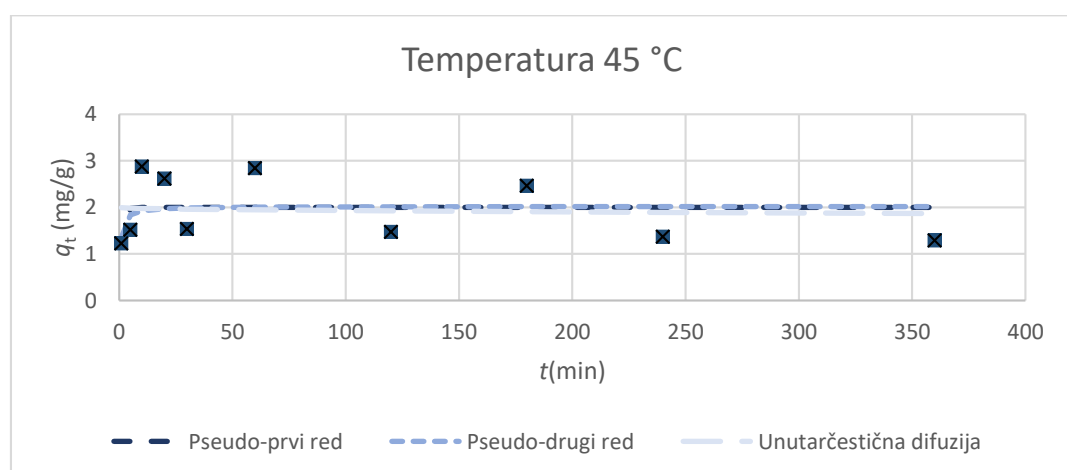
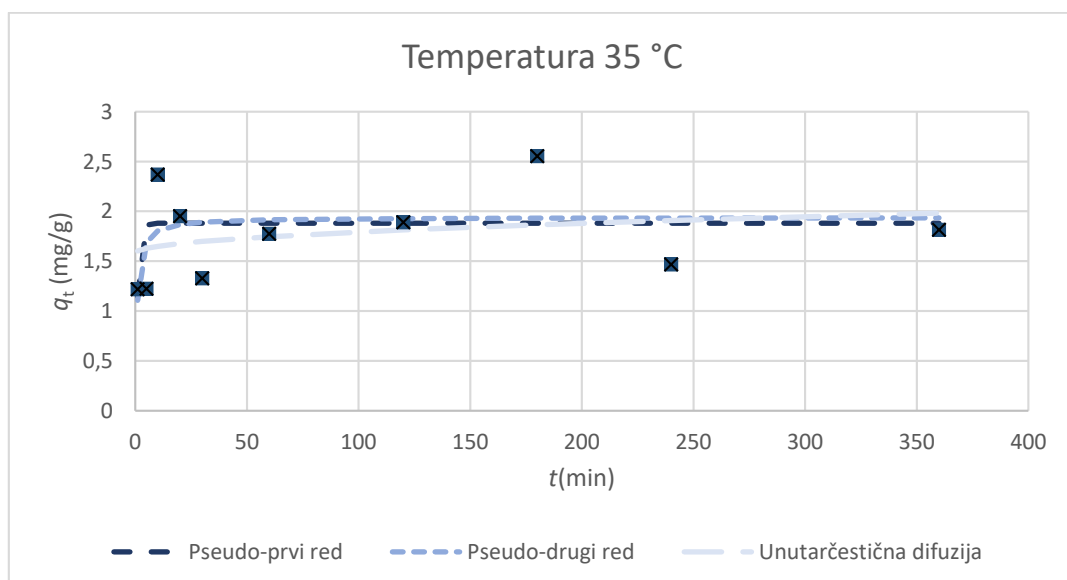
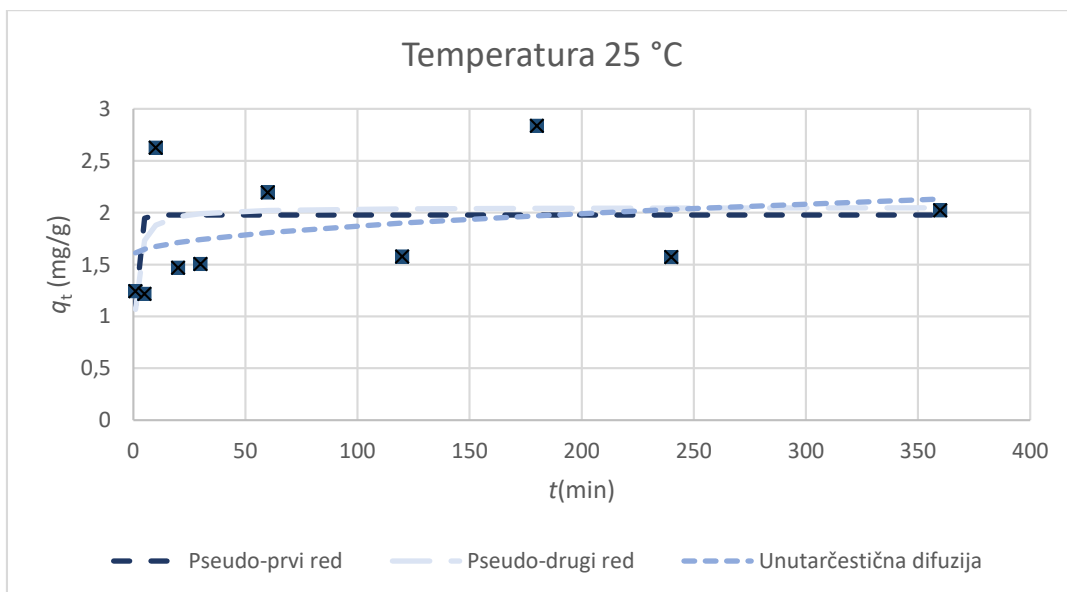
Slika 60. Kinetički modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i model unutarčestične difuzije nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca kod različitih temperatura ($\gamma_0 = 29,44$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 7,2, rpm = 130/min).

U **Tablici 19.** navedeni su kinetički parametri adsorpcije modificirane ljuske kakaovca. Najbolje slaganje dobivenih parametara ostvaruje se s kinetičkim modelom pseudo-drugog reda jer je ostvarena najbolja korelacija s eksperimentalnim vrijednostima u odnosu na koeficijent korelacije (R^2) koji je u rasponu od 0,996 do 0,998. U odnosu na modificirane ljuske sjemenki bundeve i modificirane ljuske sjemenki suncokreta, modificirana ljuska kakovca ima niži ravnotežni adsorpcijski kapacitet na 25 °C (2,822 mg/g). Na 35 °C adsorpcijski kapacitet iznosio je 2,578 mg/g, a pri 45 °C 2,615 mg/g.

Tablica 19. Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama.

| Model pseudo-prvog reda | | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------|---------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_1(\text{min}^{-1})$ | R^2 |
| 25 | 2,525 | 2,454 | 0,027 |
| 35 | 2,510 | 1,381 | 0,331 |
| 45 | 2,291 | 3,610 | 0,001 |
| Model pseudo-drugog reda | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_2(\text{g/mg min})$ | R^2 |
| 25 | 2,552 | 2,462 | 0,063 |
| 35 | 2,568 | 0,850 | 0,481 |
| 45 | 2,319 | 3,573 | 0,022 |
| Model unutarčestične difuzije | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $k_{iz}(\text{mg/g min}^{0.5})$ | C_1 | R^2_1 |
| 25 | 0,033 | 2,136 | 0,837 |
| 35 | 0,019 | 2,242 | 0,390 |
| 45 | 0,038 | 1,866 | 0,809 |

Iz dobivenih rezultata na **slici 61.** vidljivo je kako modificirana ljuska kakaovca veže nitratne ione prema zakonitosti kinetičkog modela pseudo-drugog reda.



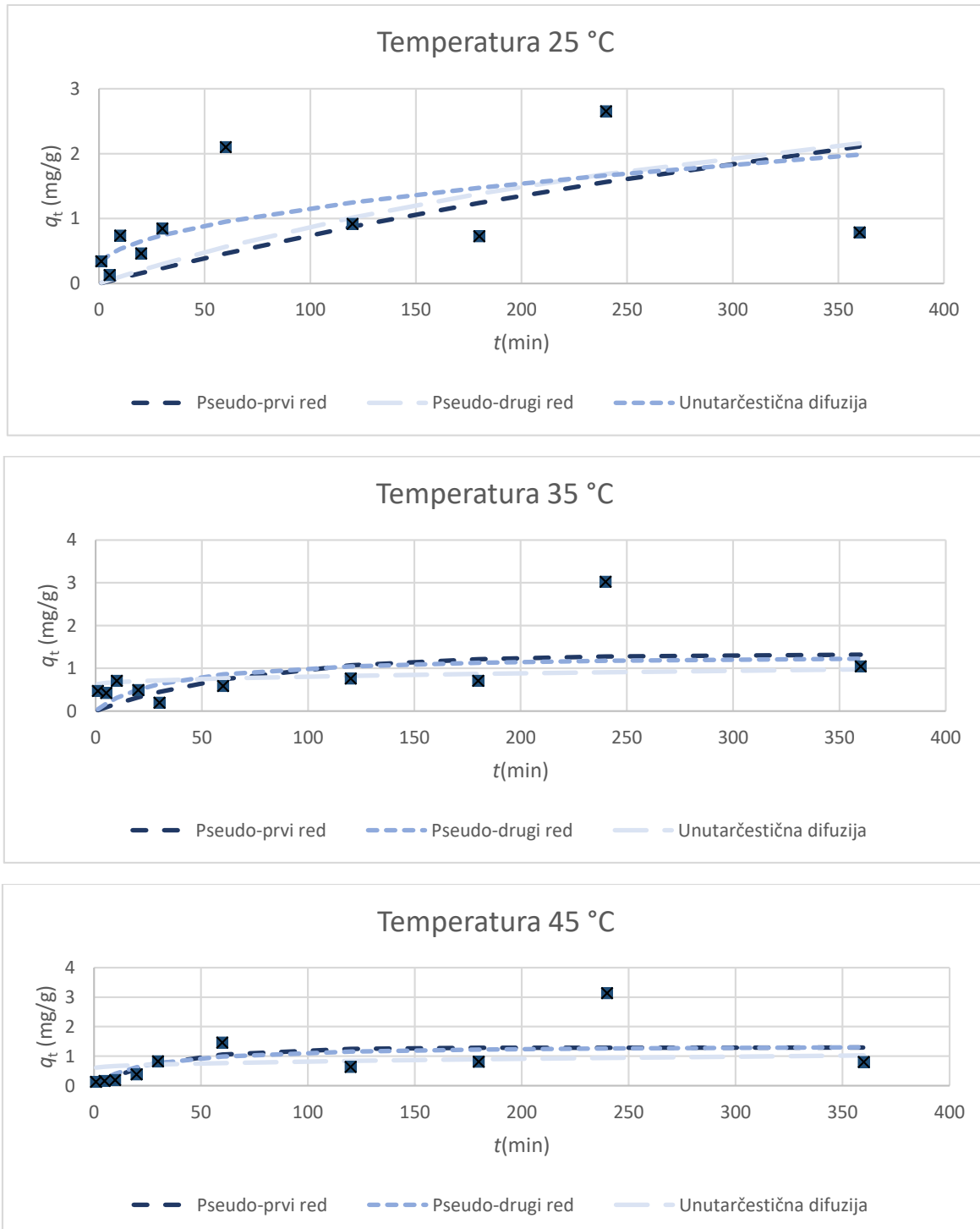
Slika 61. Kinetički modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i model unutarčestične difuzije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca kod različitih temperatura ($\gamma_0 = 29,17$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 5,6, rpm = 130/min).

Iz **Tablice 20.** može se vidjeti da se adsorpcija nitrata na modificiranu ljusku kakaovca odvija po modelu pseudo-drugog reda. Ravnotežni adsorpcijski kapacitet niži je u odnosu na prethodno ispitani materijal, te pri 25 °C iznosi 0,963 mg/g, na 35 °C iznosi 1,327 mg/g i pri 45 °C iznosi 1,037 mg/g. Najveća brzina postignuta je kod 25 °C i ona iznosi 2,212 g/mg min., na 35 °C iznosi 0,014, dok je na 45 °C neznatno povećana do 0,054 g/mg min. Model pseudo – prvog reda pokazao je bolje slaganje nego model unutarčestične difuzije. Povišenjem temperature, smanjuje se ravnotežni adsorpcijski kapacitet (**Tablica 20.**), na 25 °C iznosi 1,951 mg/g, na 35 °C iznosi 1,777 mg/g, a na 45 °C iznosi 1,345 mg/g, a to je u skladu s eksperimentalno dobivenim rezultatima. Iz rezultata je vidljivo da model unutarčestične difuzije ima bolje slaganje s eksperimentalno dobivenim podacima u odnosu na model pseudo – prvog reda.

Tablica 20. Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama.

| Model pseudo-prvog reda | | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------|---------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_1(\text{min}^{-1})$ | R^2 |
| 25 | 1,978 | 0,822 | 0,143 |
| 35 | 1,880 | 0,939 | 0,180 |
| 45 | 1,999 | 0,868 | 0,130 |
| Model pseudo-drugog reda | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_2(\text{g/mg min})$ | R^2 |
| 25 | 2,052 | 0,527 | 0,208 |
| 35 | 1,939 | 0,686 | 0,245 |
| 45 | 2,020 | 1,002 | 0,104 |
| Model unutarčestične difuzije | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $k_{12}(\text{mg/g min}^{0.5})$ | C_1 | R^2_1 |
| 25 | 0,028 | 1,582 | 0,270 |
| 35 | 0,020 | 1,582 | 0,223 |
| 45 | -0,007 | 1,999 | 0,013 |

Iz rezultata prikazanih na **slici 62.** može se uočiti kao i kod prethodnih uzoraka da se adsorpcija odvija po modelu pseudo-drugog reda, pri čemu je model pseudo-prvog reda pokazao bolje slaganje u odnosu na model unutarčestične difuzije.



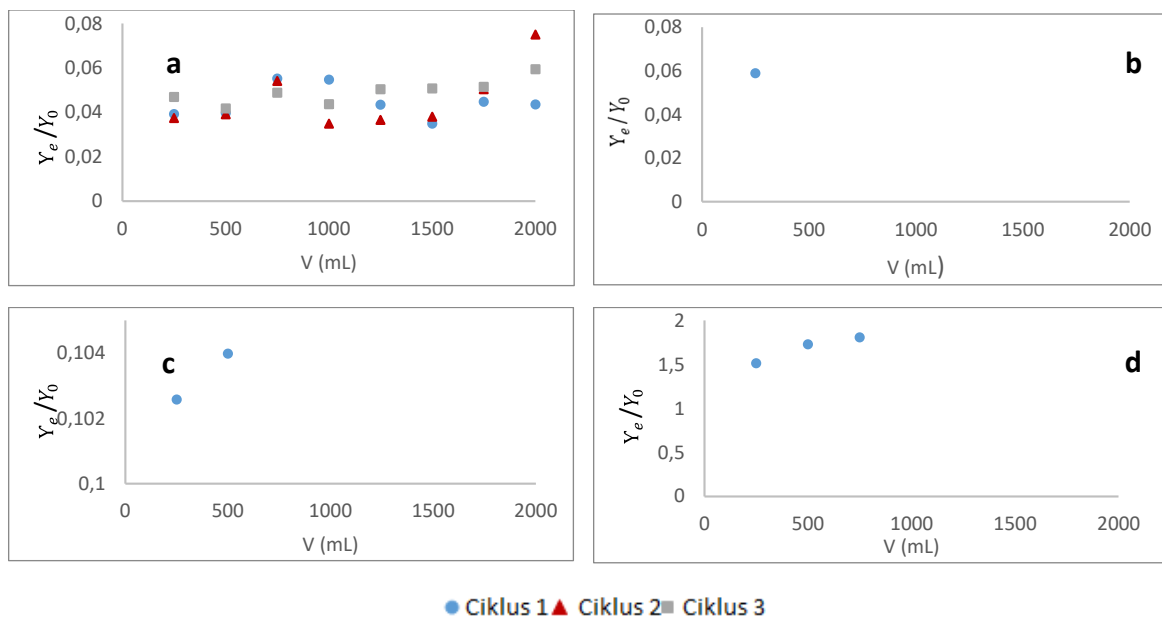
Slika 62. Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) model unutarčestične difuzije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca kod različitih temperatura ($\gamma_0 = 28,86$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 6,9, rpm = 130/min).

Tablica 21. Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca pri različitim temperaturama.

| Model pseudo-prvog reda | | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------|------------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_1(\text{min}^{-1})$ | R^2 |
| 25 | 4,110 | 0,002 | 0,516 |
| 35 | 1,324 | 0,013 | 0,200 |
| 45 | 1,287 | 0,028 | 0,343 |
| Model pseudo-drugog reda | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_2(\text{g/mg min})$ | R^2 |
| 25 | 4,921 | 0,0004 | 0,538 |
| 35 | 1,334 | 0,022 | 0,173 |
| 45 | 1,385 | 0,029 | 0,321 |
| Model unutarčestične difuzije | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $k_{i1}(\text{mg/g min}^{0,5})$ | C_1 | R^2_{i1} |
| 25 | 0,091 | 0,241 | 0,671 |
| 35 | 0,018 | 0,613 | 0,070 |
| 45 | 0,022 | 0,589 | 0,080 |

4.2.7. Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane ljuske kakaovca u koloni

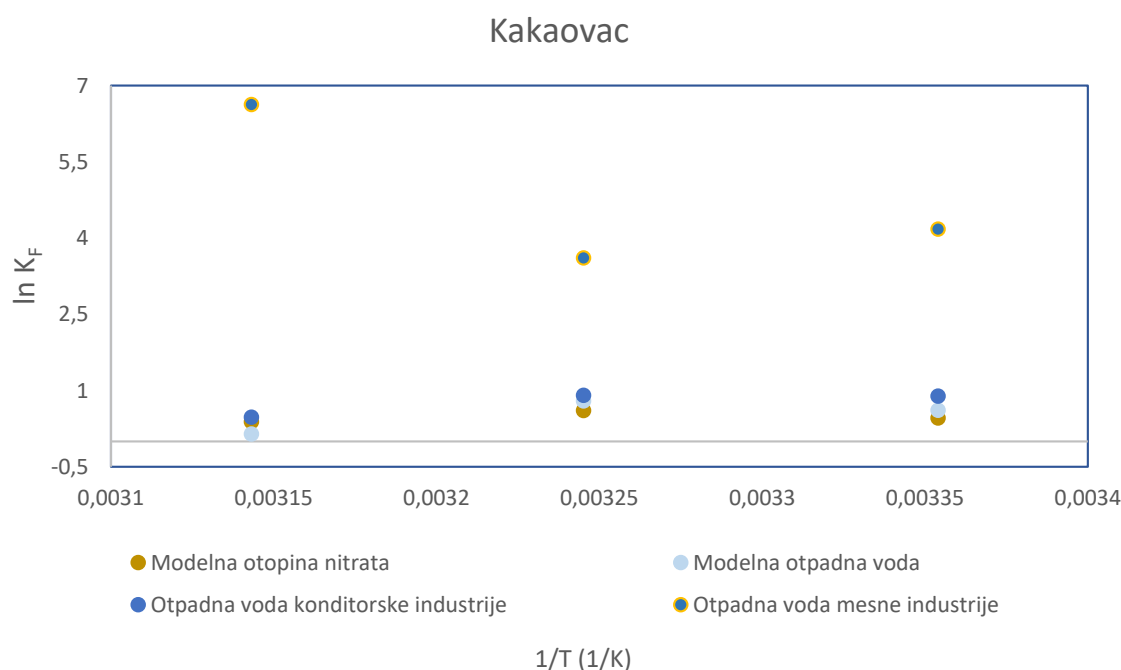
Na **Slici 63.** prikazani su eksperimentalni rezultati adsorpcije nitrata na modificirane ljuske kakaovca iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode te realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije kontinuiranim postupkom u koloni. Kod modelne otopine nitrata (**Slika 63a**) kapacitet zasićenja pada brojem ciklusa, dok je za modelnu otpadnu vodu (**Slika 63b**) ustanovljeno kako učinkovitost uklanjanja nitrata nije značajna. Kod otpadne vode konditorske industrije (**Slika 63c**) prije upotrebe kolone potrebno je provesti filtraciju kako bi se uklonili koloidne ili suspendirane tvari jer uzrokuju blokadu kolone, a kod otpadne vode mesne industrije (**Slika 63d**) do zasićenja kolone došlo je nakon 3 ciklusa. Vidljivo je da kapacitet zasićenja pada s brojem ciklusa te poslije prvog ciklusa adsorpcijski kapacitet iznosi 38,70 mg/g, nakon drugog 38,10 mg/g, a poslije trećeg 36,40 mg/g (**Prilog 50.**). U skladu s tim, opada i učinkovitost uklanjanja nitrata koja je, ukupno gledajući, najbolja u prvom ciklusu. Suprotno od modificiranih ljuski bundeve, u ovom slučaju pH vrijednost frakcija raste od 5,38 do 6,77 u prvom ciklusu, od 5,60 do 6,37 u drugom ciklusu te od 5,63 do 6,10 u trećem ciklusu. Modificirana ljuska kakaovca zasitila se nakon 3 frakcije pri čemu je kapacitet zasićenja iznosio 14,97 mg/g. Može se između ostalog uočiti da se dodatkom 750 mL dodane otpadne vode, začepila i blokirala kolona te eksperiment nije mogao biti proveden do kraja. U rješavanju blokade nije pomogla ni regeneracija s NaCl-om, poslije čega je uslijedilo i ispiranje demineraliziranom vodom. Kao jedino moguće rješenje bila bi koagulacija i/ili filtracija, kao što je napravljeno s otpadnom vodom konditorske industrije. Kod oba prethodno navedena adsorbensa pH vrijednost raste.



Slika 63. Krivulje proboja vezanja nitrata na modificirane ljuske kakaovca iz (a) modelne otopine nitrata, (b) modelne otpadne vode, (c) otpadne vode konditorske industrije i (d) otpadne vode mesne industrije (volumen sloja 4 mL (1g), početna koncentracija nitrata ~ 30 mg/L).

4.2.8. Termodinamika adsorpcije nitrata na ljuske kakaovca

U **Tablici 22.** prikazano je da ispitivane vrijednosti ΔG na svim temperaturama imaju negativnu vrijednost što ukazuje da su reakcije spontane, dok su prikazane vrijednosti ΔS i ΔH pokazale različite vrijednosti. Promjena entalpije pozitivna je kod otpadne vode mesne industrije te su reakcije endotermne, dok je promjena entropije pozitivna kod otpadnih voda konditorske i mesne industrije.



Slika 64. Van't Hoffov dijagram za adsorpciju nitrata na ljusku kakaovca.

Tablica 22. Termodinamički parametri za adsorpciju nitrata na ljusku kakaovca

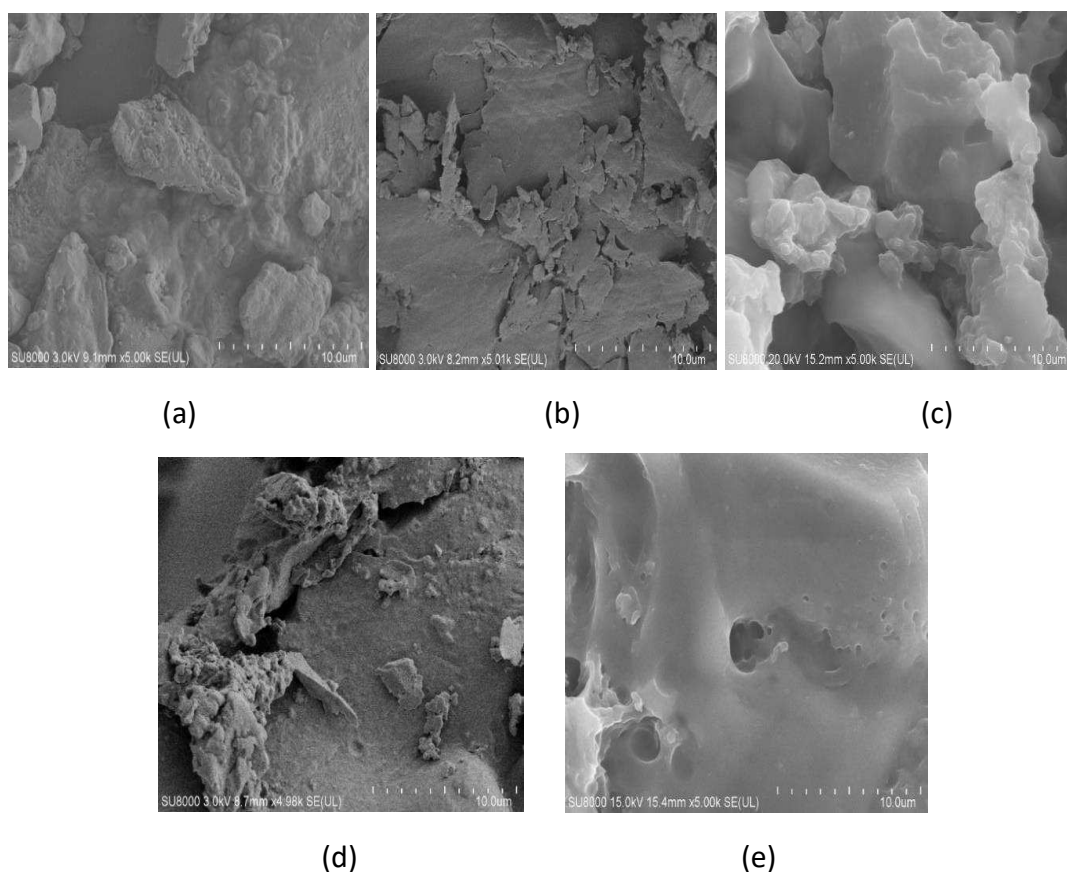
| Uzorak | ΔG (J/mol) | | | ΔH (J/mol) | ΔS (J/mol K) |
|--------|-----------------------|----------|----------|-----------------------|-------------------------|
| | 25°C | 35°C | 45°C | | |
| SO | -1144,83 | -1552,43 | -1020,86 | -2836,82 | -5,18 |
| OV | -1522,25 | -2033,93 | -381,16 | -18173,83 | -54,71 |
| KI | -2210,29 | -2320,72 | -1253,11 | -16281,45 | 46,58 |
| MI | -10349,30 | -9302,71 | -6610,47 | 95067,99 | 348,64 |

SO – standardna otopina nitrata, OV – modelna otpadna voda, KI – otpadna voda konditorske industrije
MI – otpadna voda mesne industrije

4.2.8. Mikrostruktura ljuske kakaovca i modificirane ljuske kakaovca prije i nakon adsorpcije nitrata

Morfološke karakteristike ljuski kakaovca i njene modifikacije određene su visokorezolucijskim elektronskim mikroskopom, a pripadajuće mikrofotografije prikazane su na **Slici 65**.

Promatrajući mikrostrukturu ljuske sjemenki kakaovca i njegovog modificiranog oblika prije i nakon adsorpcije (**Slika 65**), može se vidjeti da je površina nemodificiranog oblika homogenija i zaglađena, dok modificirani oblik (**Slika 65b**) izgleda porozniji. Poslije adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije (**Slika 65e**) primjetno je kako površina ima ujednačen izgled, što je vjerojatno posljedica naslaga zaostalih iz otpadne vode, pa ovaj uzorak izgleda manje porozan i više zasićen, što se vidi i iz podataka kada je ostvaren kapacitet adsorpcije od 2,20 mg/g.

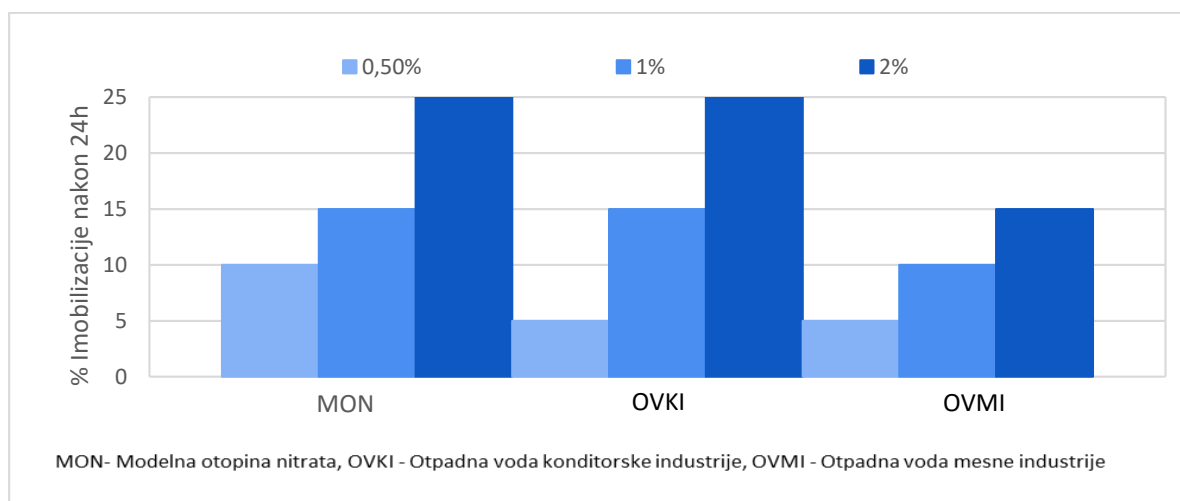


Slika 65. FE SEM mikrofotografija (povećanje 500x) (a) ljuske kakaovca, (b) modificirane ljuske kakaovca, (c) modificirane ljuske sjemenki kakaovca nakon adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, (d) modificirane ljuske sjemenki kakaovca poslije adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije i (e) modificirane ljuske kakaovca nakon adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na 25 °C.

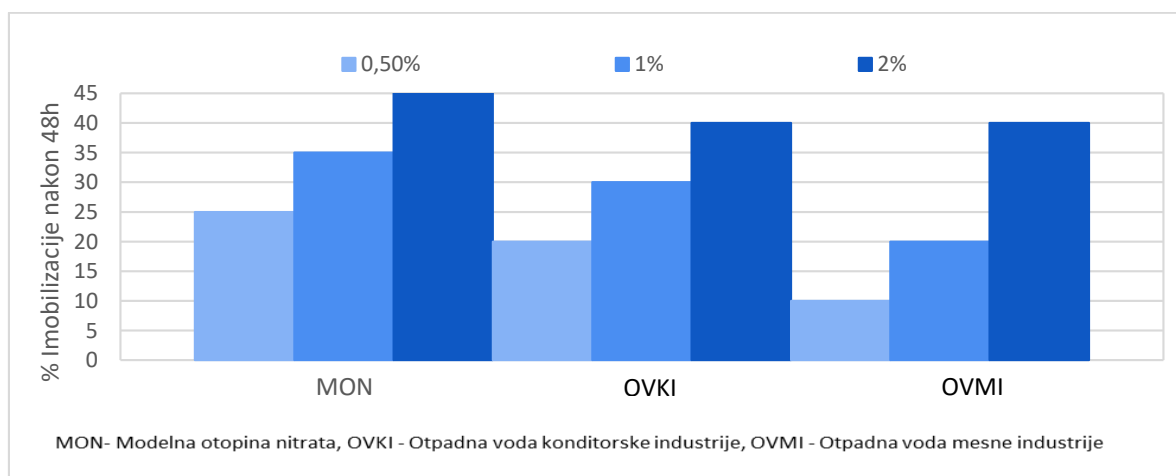
4.2.9. Određivanje akutne toksičnosti uzoraka nakon adsorpcije na ljuske kakaovca testom ekotoksičnosti sa slatkovodnim račićem *Daphnia magna*

Akutna toksičnost adsorbensa nakon zasićenja određena je testom ekotoksičnosti sa slatkovodnim račićem *Daphnia magna*, a dobiveni rezultati prikazani su na **Slikama 66. i 67.**

Smanjenje toksičnosti može se uočiti i kod ljuske kakaovca na **Slikama 66. i 67.**, gdje je vidljivo da su najbolji rezultati dobiveni kod realne otpadne vode mesne industrije.



Slika 66. Akutna toksičnost uzoraka ljuski kakaovca na slatkovodni račić *Daphnia magna* nakon izlaganja uzorku tijekom 24 h ($m_{ad} = 2g$, pH= 6-9, rpm= 150 okr/min, $t = 24h$).



Slika 67. Akutna toksičnost uzoraka ljuski kakaovca na slatkovodni račić *Daphnia magna* nakon izlaganja uzorku tijekom 48 h ($m_{ad} = 2g$, pH= 6-9, rpm= 150 okr/min, $t = 24h$).

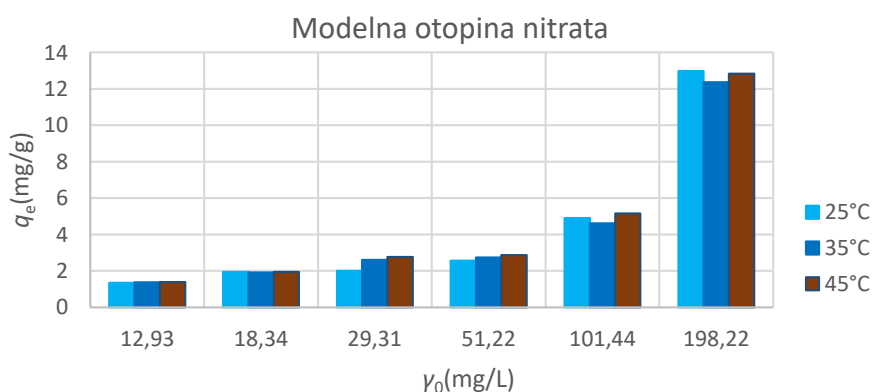
4.3. ADSORPCIJA NITRATA NA MODIFICIRANE LJUSKE SUNCOKRETA

4.3.1. Utjecaj početne masene koncentracije nitrata na adsorpciju nitrata na modificirane ljuške suncokreta

Na **Slikama 68.-71.** mogu se vidjeti rezultati istraživanja utjecaja početne masene koncentracije nitrata u modelnoj otopini nitrata, modelnoj otpadnoj vodi i otpadnim vodama konditorske i mesne industrije na adsorpciju nitrata na modificirane ljuške suncokreta.

Za ljuške suncokreta kapacitet adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata povećava se porastom temperature, trend povećanja sličan je kao i kod prethodna dva adsorbensa.

Uočeno je da se kapacitet adsorpcije povećava porastom temperature, gdje je trend povećanja sličan kao i kod modificirane ljuške bundeve i modificirane ljuške kakaovca. Kod temperature 25 °C (**Prilog 33.**) učinak uklanjanja nitratnih iona iznosi 83,50% pri najnižoj početnoj koncentraciji (10 mg/L), a povećanjem početne koncentracije smanjuje se do 38,65%. Pri temperaturi od 35°C učinkovitost uklanjanja je niža (36,46%), dok kod 45°C neznatno raste (40,60%). Povećanjem temperature, mijenja se i adsorpcijski kapacitet, kod temperature 25°C raste od 1,35 do 12,98 mg/g, pri temperaturi 35 °C raspon se kreće od 1,38 do 12,36 mg/g, a povećanjem temperature za 10°C raste od 1,39 do 12,84 mg/g (**Slika 68.**).

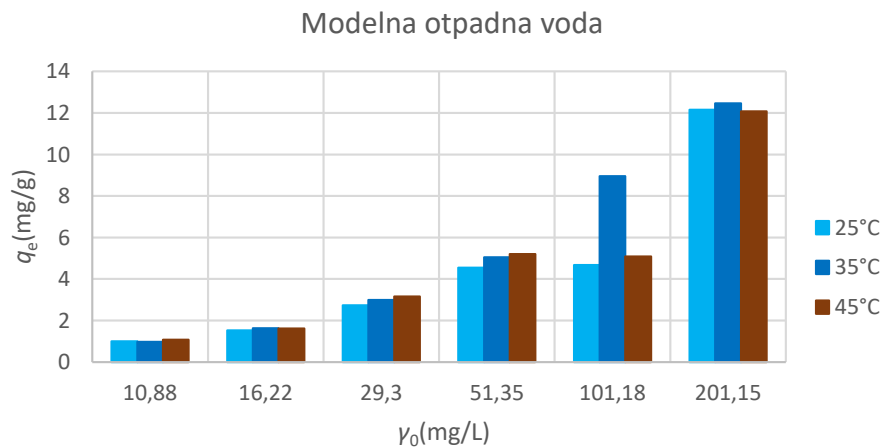


Slika 68. Adsorpcija nitrata iz modelne otopina nitrata na modificirane ljuške suncokreta ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min, γ_0 početna masena koncentracija nitrata(mg/L); q_e adsorpcijski kapacitet(mg/g)).

Rezultati za modelnu otpadnu vodu (**Slika 69.**) pokazali su kako se učinkovitost uklanjanja povećanjem temperature povećava, a opada povećanjem početne masene koncentracije

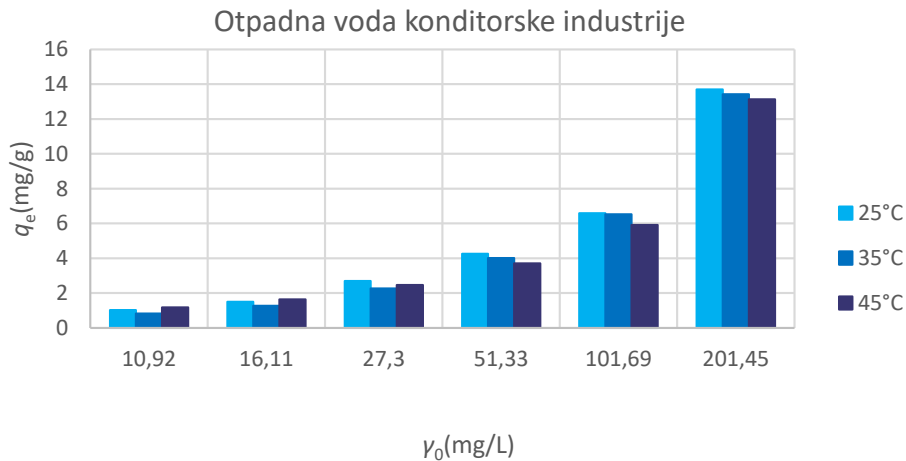
nitrata u otopini. Najmanji pad je pri 35°C čime je dosegnut najveći stupanj adsorpcije od 12,46 mg/g pri najvećoj početnoj koncentraciji nitrata.

Učinkovitost uklanjanja nitrata upotrebom modificiranih ljuski suncokreta raste povećanjem temperature i kreće se u vrlo visokom postotku, a opada porastom početne masene koncentracije nitrata u otopini.



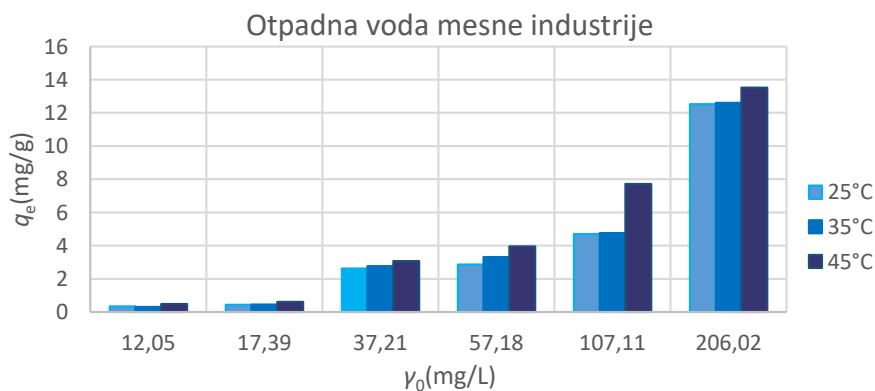
Slika 69. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min, γ_0 početna masena koncentracija nitrata(mg/L); q_e adsorpcijski kapacitet(mg/g)).

Na **slici 70.** uočljivo je da je najmanji pad učinkovitosti pri temperaturi 35 °C, čime je dosegnut i najveći kapacitet adsorpcije od 12,46 mg/g pri najvećoj početnoj koncentraciji nitrata kod otpadne vode konditorske industrije. Najveća učinkovitost je pri 45 °C iznosi 86,37% (**Prilog 35.**) pri početnoj masenoj koncentraciji nitrata 30 mg/g sa znatno niskim kapacitetom adsorpcije 3,16 mg/g. pH opada kod sva tri adsorbensa povećanjem početne masene koncentracije nitrata i temperature.



Slika 70. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min, γ_0 početna masena koncentracija nitrata(mg/L); q_e adsorpcijski kapacitet(mg/g)).

Modificirana ljuska suncokreta upotrebljena u otpadnoj vodi mesne industrije najveću učinkovitost pokazala je pri 45°C i iznosi 66,00% odnosno 3,07 mg adsorbiranog nitrata po g adsorbensa (**Prilog 36.**).



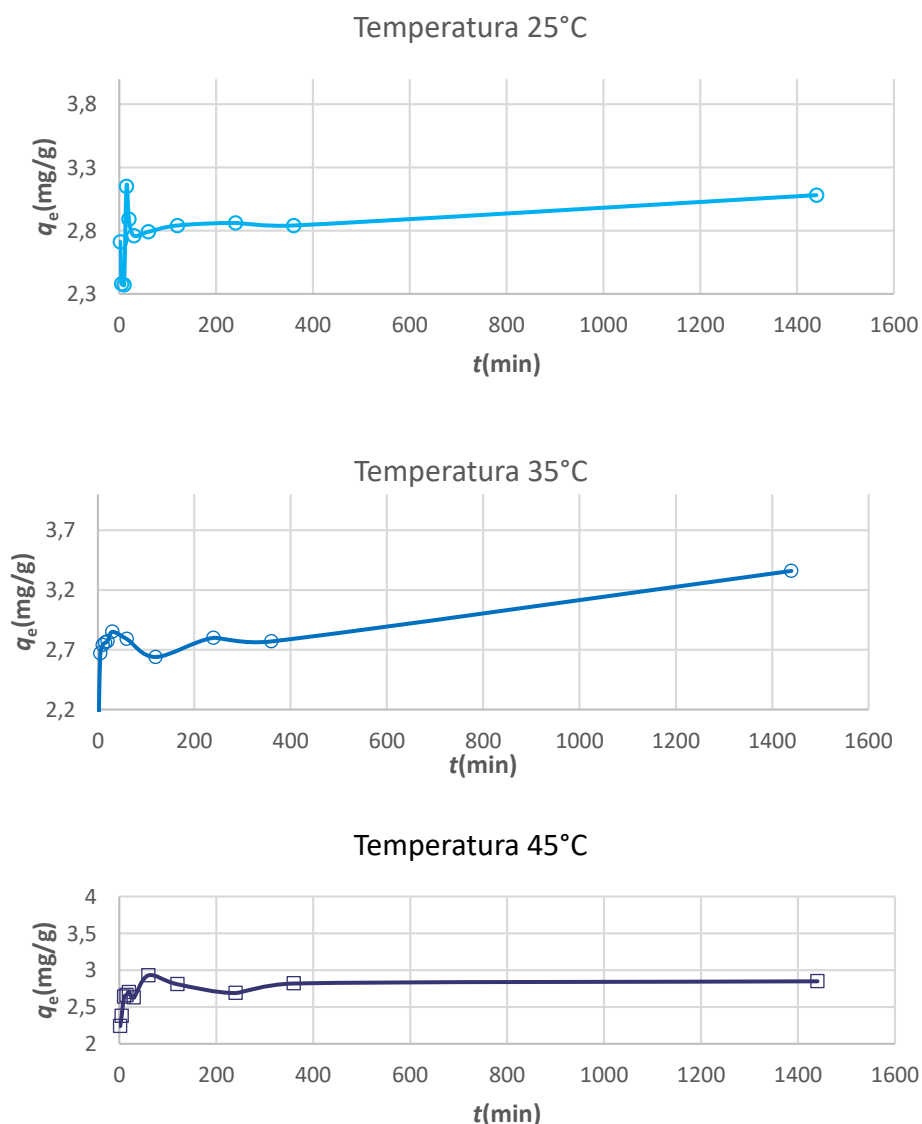
Slika 71. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min, γ_0 početna masena koncentracija nitrata(mg/L); q_e adsorpcijski kapacitet(mg/g)).

4.3.2. Utjecaj vremena na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske suncokreta

Istražen je utjecaj vremena na adsorpciju nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode, otpadne vode konditorske i mesne industrije na modificirane ljuske suncokreta te se

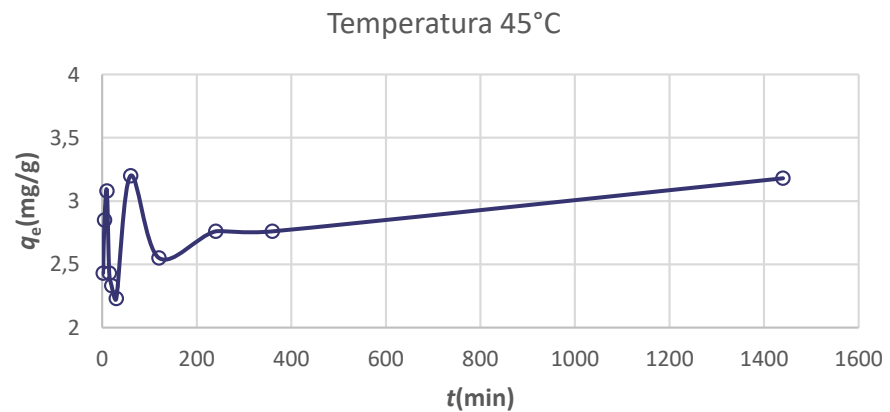
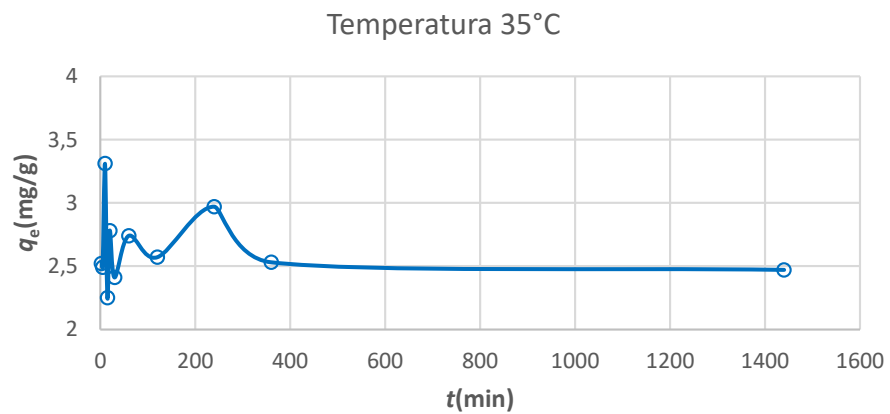
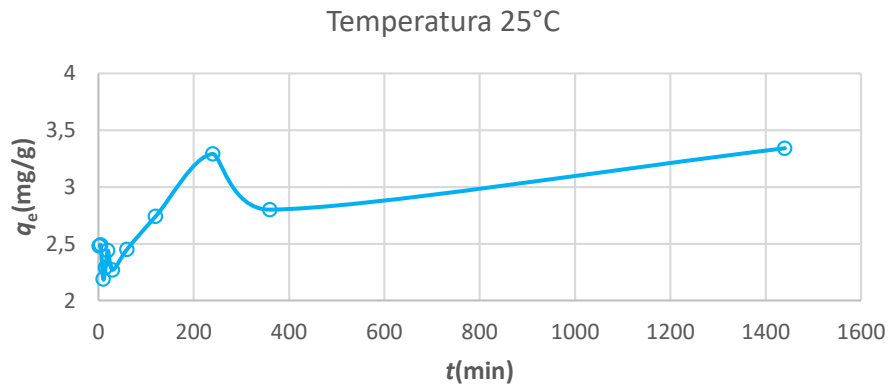
rezultati mogu vidjeti na slikama 72. - 75. Kod modelne otopine nitrata učinkovitost opada nakon 5 i 10 minuta, a postiže ravnotežu nakon 120 minuta i nema više naglih skokova.

Na 25 °C je već nakon 2 minute uklonjeno 73,96% nitrata, pri čemu se nakon 5 i 10 minuta učinkovitost uklanjanja smanjuje, a uravnotežuje se nakon 120 minuta i tada nema više naglih skokova. Povišenjem temperature učinkovitost lagano opada. Nakon 15 minuta na 25 °C uklonjeno je 85,80 %, na 35 °C 74,03% i na 45 °C 71,41 % nitrata, pri čemu kapacitet adsorpcije prati trend i također opada od 3,15, 2,76 i 2,66 mg/g. Najviše je nitrata uklonjeno na 35°C nakon 1440 minuta u iznosu 90,41 % pri čemu je kapacitet adsorpcije također najveći i vezano je 3,36 mg/g nitratnih iona (Slika 72., Prilog 37.).



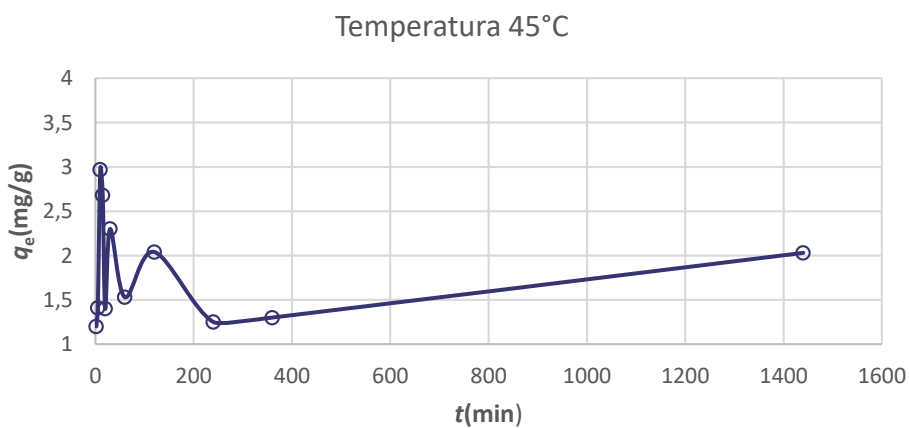
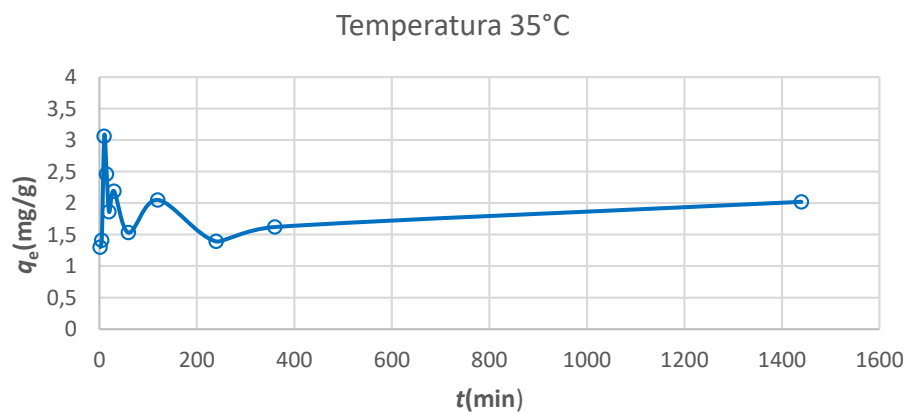
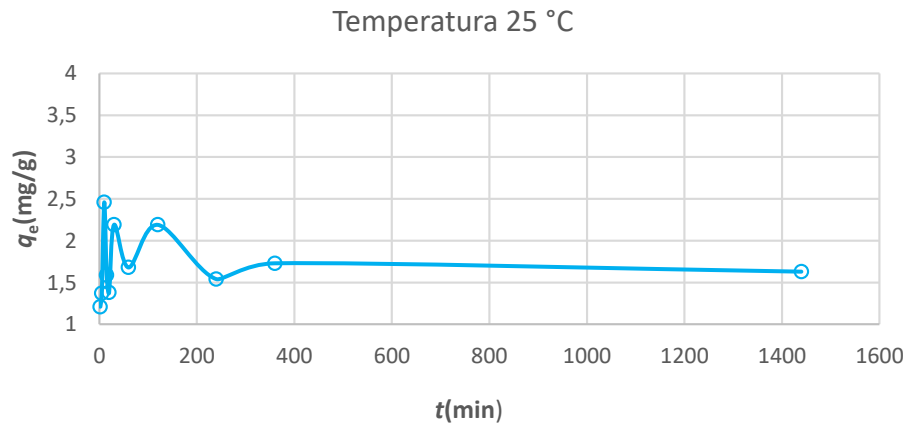
Slika 72. Promjena adsorpcijskog kapaciteta q_e (mg/g) ljuske suncokreta tijekom vremena na 25°C, 35°C i 45°C u modelnoj otopini nitrata ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g).

Za modelnu otpadnu vodu (**Slika 73.**, **Prilog 38.**) povećanjem temperature učinak uklanjanja i kapacitet adsorpcije se smanjuju pri jednakim eksperimentalnim uvjetima. Na 25 °C postignut je niži učinak (67,64%) nego sa modificiranom ljuskom kakaovca uz kapacitet adsorpcije od 2,48 mg/g, dok je nakon 1440 minuta učinak uklanjanja iznosio 91,20 %, a kapacitet adsorpcije 3,34 mg/g. Vidljivo je da su se povećanjem temperature učinak i kapacitet adsorpcije smanjili pri istim eksperimentalnim uvjetima. Pri 35 °C najveći učinak uklanjanja nitrata bio je nakon 10 minuta u iznosu 90,25% dok je kapacitet adsorpcije iznosio 3,31 mg/g, a nakon toga učinkovitost blago opada. Najveći učinak uklanjanja na 45 °C bio je nakon 60 minuta.



Slika 73. Promjena adsorpcijskog kapaciteta q_e (mg/g) ljuske suncokreta tijekom vremena na 25°C, 35°C i 45°C u modelnoj otpadnoj vodi ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g).

Iz rezultata za otpadnu vodu konditorske industrije na **slici 74.** vidljivo je da učinkovitost uklanjanja nitrata opada nakon 10 minuta na sve tri ispitivane temperature.

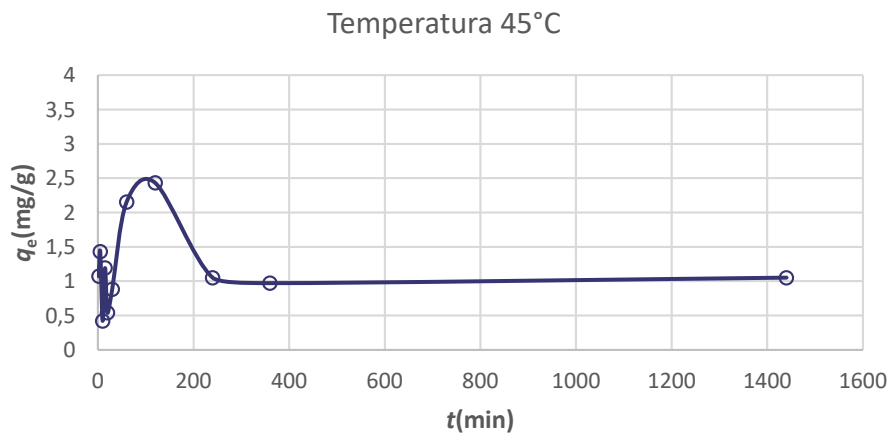
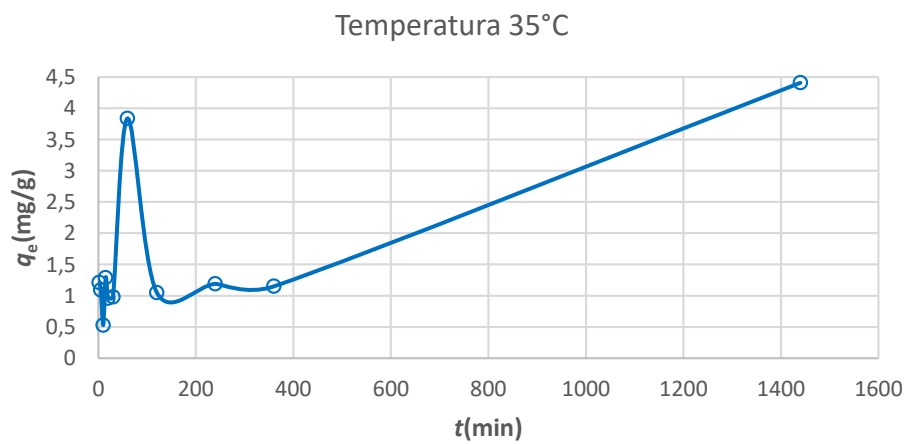
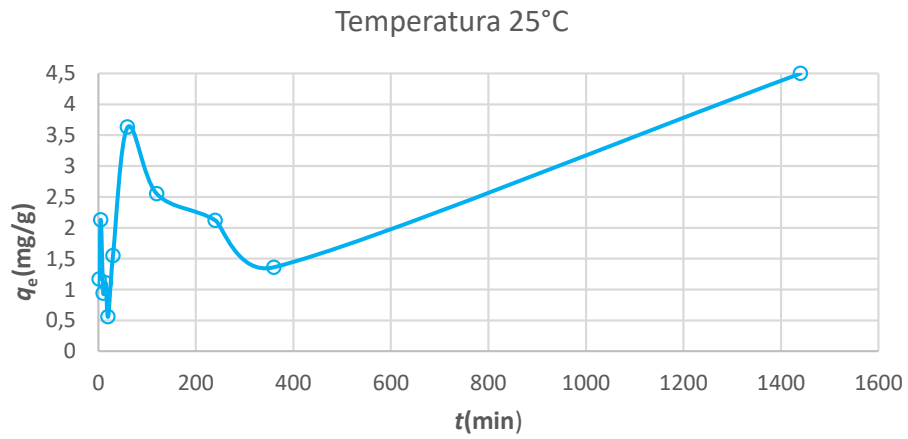


Slika 74. Promjena adsorpcijskog kapaciteta q_e (mg/g) ljuske suncokreta tijekom vremena na 25°C, 35°C i 45°C u otpadnoj vodi konditorske industrije ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g).

Kod modificirane ljuske suncokreta i otpadne vode konditorske industrije (**Slika 75., Prilog 39.**) nakon isteka 2 minute na sve tri temperature učinak uklanjanja nitratnih iona doseže više od 22%. Na 25 °C najveći učinak uklanjanja dosegnut je nakon 1440 minuta i iznosio je 93,49 % sa

4,50 mg/g kapacitetom adsorpcije. Raspon kapaciteta adsorpcije kreće se od 0,56 mg/g do 4,50 mg/g. Na 35 °C i najduljeg vremena adsorpcije uklonjeno je 91,70 % nitrata gdje je adsorpcijski kapacitet iznosio 4,41 mg/g. Učinak uklanjanja nitrata pri 45 °C kretao se od 22,13 % kroz dvije minute do 50,41 % tijekom 120 minuta. Pri tome je adsorbirano 1,07 mg/g nitrata, odnosno 2,43 mg/g.

Ispitivanje uzorka otpadne vode mesne industrije (**Slika 75.**) pokazalo je kako se pri 45°C učinkovitost uklanjanja smanjuje, a najveći učinak postignut je pri 25°C i nakon 1440 minuta.

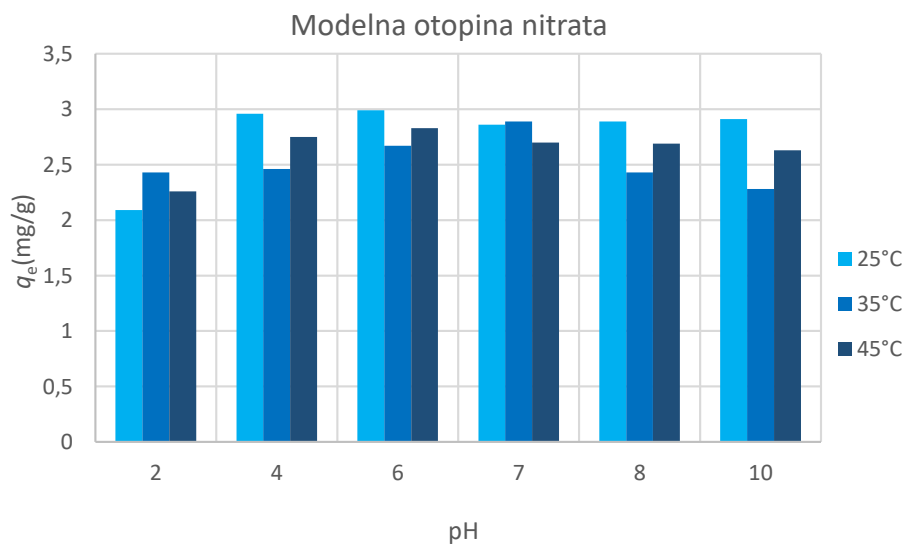


Slika 75. Promjena adsorpcijskog kapaciteta q_e (mg/g) ljuske suncokreta tijekom vremena na 25°C, 35°C i 45°C u otpadnoj vodi mesne industrije ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g).

4.3.3. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju nitrata na modificirane ljuske suncokreta

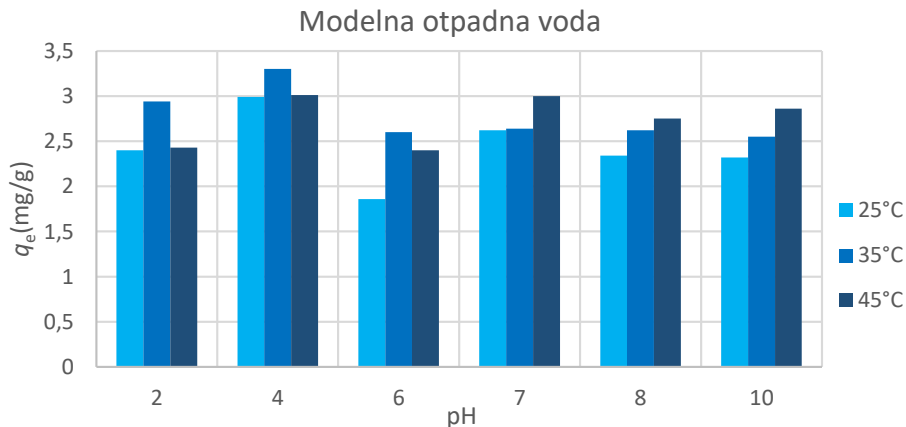
Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije na efekt adsorpcije nitrata na modificirane ljuske suncokreta istražen je u korelaciji s temperaturom vode. Rezultati dobiveni istraživanjem mogu se vidjeti na **slikama 76 – 79**.

Rezultati uklanjanja nitrata dobiveni uporabom modficiranih ljuski suncokreta ukazuju da je najveća učinkovitost postignuta kod pH = 6 pri 25 °C u iznosu 81,65% i pri 45 °C u iznosu 77,22%, dok je na 35 °C najveći učinak uklanjanja (78,81%) bio kod pH = 7 pri čemu je adsorpcijski kapacitet 2,83 mg/g (**Prilog 41.**). Iz dobivenih rezultata na **slici 76**. može se uočiti da porast temperature negativno utječe na porast učinkovitosti jer je najveća učinkovitost dostignuta kod najniže temperature, a adsorpcijski kapacitet iznosio je 2,99 mg/g (pH = 6).



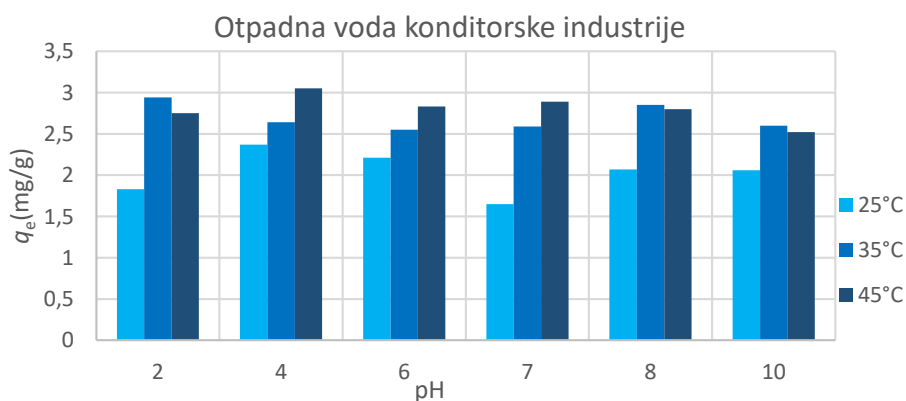
Slika 76. Adsorpcija nitrata iz modelne otopina nitrata na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g); $m_{ad}=0,2g$).

Na **slici 77**. može se uočiti da je za modelnu otpadnu vodu kod sve tri temperature najveća učinkovitost uklanjanja dostignuta kod pH = 4, pri 25 °C iznosi 81,71%, pri 35 °C iznosi 90,17% i pri 45 °C iznosi 82,28%. Najniži učinak uklanjanja dostignut je kod pH = 6 i pri 25 °C (50,71%) (**Prilog 42.**).



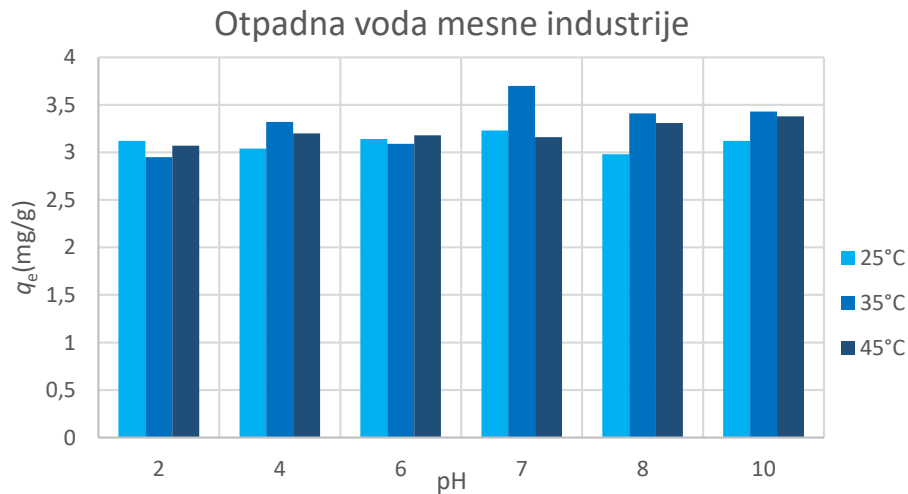
Slika 77. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g); $m_{ad}=0,2g$).

Rezultati uklanjanja nitrata dobiveni upotrebom modificiranih ljuski suncokreta prikazuju da povećanjem temperature raste učinak uklanjanja nitratnih iona iz otpadne vode konditorske industrije (**Slika 78., Prilog 43.**), dok kao i kod ostalih korištenih materijala i ispitivanih voda povećanjem pH vrijednosti učinak uklanjanja opada. Pri 25 °C najviše nitratnih iona uklonjeno je pri pH = 4 (69,58%), a najmanje pri pH = 7 (48,22%), gdje je također vidljiv pad kapaciteta adsorpcije sa 2,37 mg/g na 1,65 mg/g. Kod 35 °C najveći efekt uklanjanja postignut je pri pH = 2 (86,21%) a time ujedno i najveći kapacitet adsorpcije 2,94 mg/g vezanih iona. Porastom temperature na 45 °C uklonjeno je najviše nitratnih iona 89,52 % uz kapacitet adsorpcije 3,05 mg/g pri pH = 4.



Slika 78. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g); $m_{ad}=0,2g$).

Kod modificirane ljuske suncokreta u otpadnoj vodi mesne industrije (**Slika 79., Prilog 44.**) raspon učinka uklanjanja nitratnih iona pri 25 °C kreće se od 8,59 % (pH = 2) do 57,29% (pH = 10), uz kapacitet adsorpcije 0,41 do 2,76 mg/g. Povećanjem teperature na 35 °C taj raspon se kreće od 9,65% (pH = 2) do 76,25% (pH = 10), a raspon kapaciteta adsorpcije od 0,46 do 3,67 mg/g vezanih nitratnih iona. Kod 45 °C učinkovitost uklanjanja opada u odnosu na vrijednosti pri 35 °C. Najveći učinak ostvaren je pri pH = 10 (75,87%).

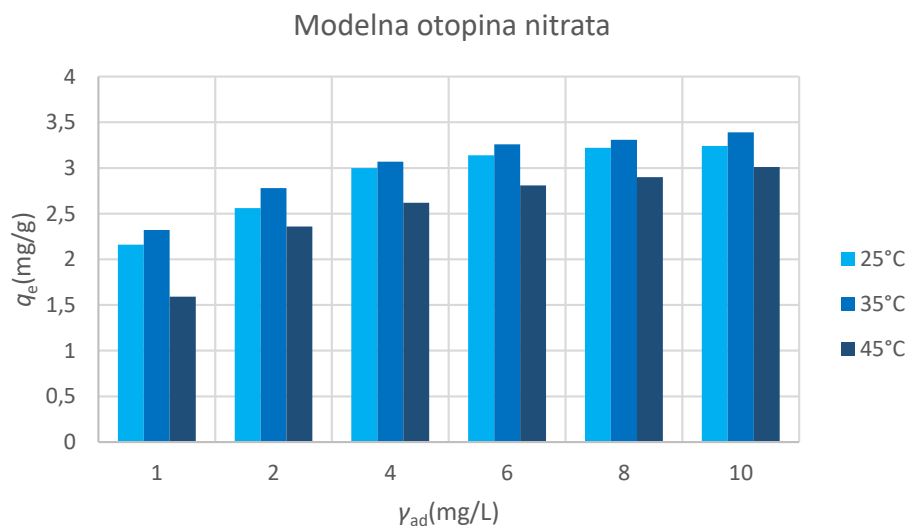


Slika 79. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g); $m_{ad}=0,2g$).

4.3.4. Utjecaj masene koncentracije modificiranih ljuski suncokreta na adsorpciju nitrata

Različite koncentracije modificiranih ljuski suncokreta ispitane su s ciljem uklanjanja nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mesne industrije. Dobiveni rezultati se mogu vidjeti na slikama 80. – 83..

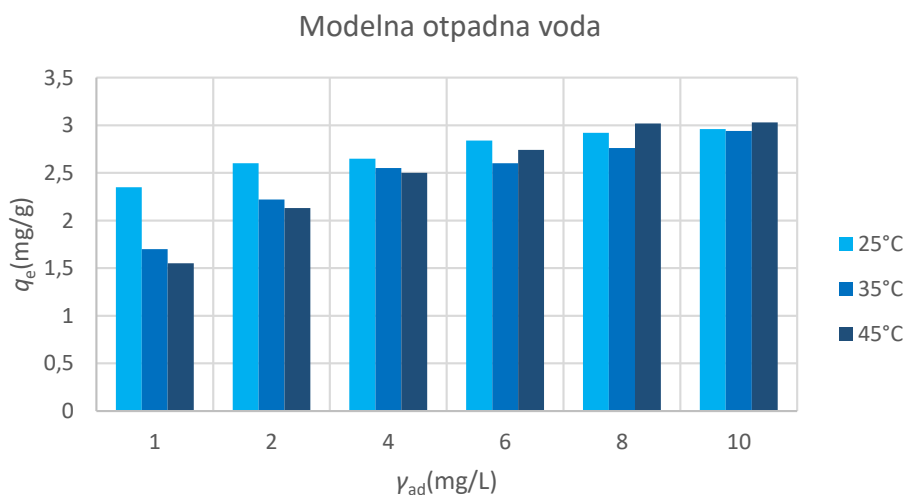
Kod upotrebe modificirane ljuske suncokreta sam efekt uklanjanja najveći je na 35 °C (92,44%). Na slici 80. vidljivo je da se raspon kapaciteta adsorpcije pri 25 °C kreće od 2,16 mg/g (1 g/L adsorbensa) do 3,24 mg/g (10g/L adsorbensa). Najniže vrijednosti dobivene su pri 45 °C gdje se učinak uklanjanja kreće od 43,27% za 1 g/L adsorbensa do 82,23% za 10 g/L adsorbensa (Prilog 45.).



Slika 80. Adsorpcija nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,45$ mg/L, γ_{ad} – masena koncentracija adsorbensa (mg/L), q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g)).

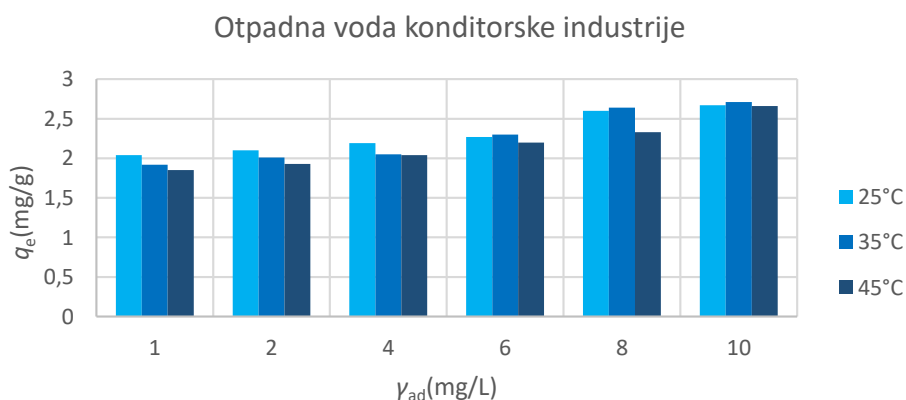
Kao i kod dosad primjenjenih materijala, može se uočiti da porastom masene koncentracije adsorbensa raste učinak uklanjanja i kapacitet adsorpcije, a smanjuje se pH vrijednost. Kod 25 °C efekt uklanjanja kreće se u rasponu od 64,23% za najmanju koncentraciju adsorbensa do 80,77% za najveću koncentraciju adsorbensa, dok je kapacitet adsorpcije u rasponu od 2,35 mg/g do 2,96 mg/g (Slika 81., Prilog 46.). Povećanjem temperature vrijednosti učinka su nešto niže nego na 25 °C, pa se tako raspon učinka kreće od 46,40% do 80,25% za 35°C, a od 42,35% do 82,84 % za 45 °C. Trend opadanja prati i kapacitet adsorpcije. Kod najniže ispitivane

temperature dobiveni su sljedeći rezultati za kapacitet adsorpcije: za modificiranu ljusku bundeve 2,02 – 2,98 mg/g, za modificiranu ljusku kakaovca 1,56 – 2,88 mg/g i za modificiranu ljusku suncokreta 2,35 – 2,96 mg/g.



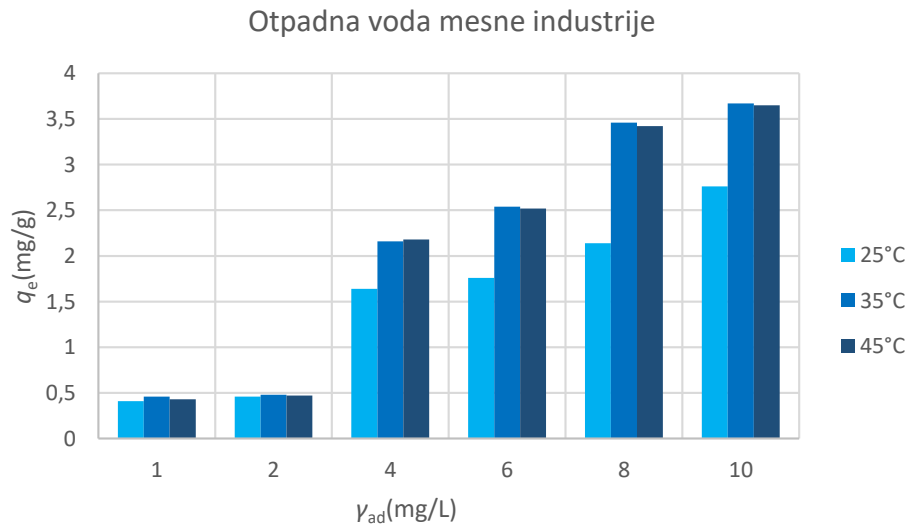
Slika 81. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,45$ mg/L, Y_{ad} – masena koncentracija adsorbensa (mg/L), q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g)).

Slika 82. prikazuje rezultate utjecaja masene koncentracije modificirane ljuske suncokreta na učinak uklanjanja nitratnih iona iz otpadne vode konditorske industrije. Najviše nitrata uklonjeno je na 35 °C s 10 g/L adsorbensa iz čega proizlazi da je uklonjeno 79,30% nitrata. Povišenjem temperature na 45 °C najviše nitrata uklonjeno je s 10 mg/L adsorbensa (78,03%) (**Prilog 47.**).



Slika 82. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,45$ mg/L, Y_{ad} – masena koncentracija adsorbensa (mg/L), q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g)).

Iz rezultata za otpadnu vodu mesne industrije vidljivo je kako je između 2 mg/L i 4 mg/L intenzitet uklanjanja vrlo brz, a najveći je kod 35°C i 10 mg/L i iznosi 6,25% (Slika 83.) gdje se raspon učinkovitosti uklanjanja nitrata kretao od 8,59% do 57,29% na 25 °C, od 9,65 % do 76,25% na 35 °C te od 8,87% do 75,87% na 45 °C (Prilog 48.).

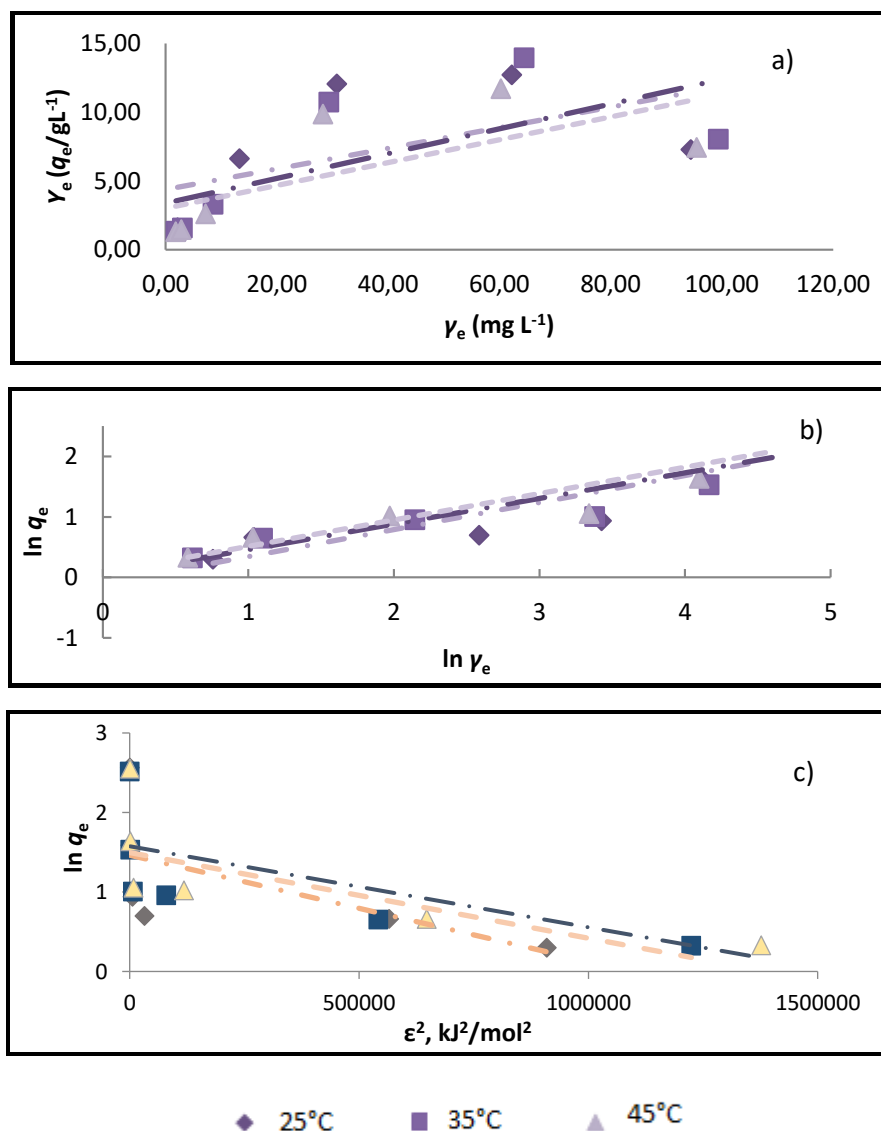


Slika 83. Adsorpcija nitrata otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,45$ mg/L, Y_{ad} – masena koncentracija adsorbensa (mg/L), q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g)).

4.3.5. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske suncokreta adsorpcijskim izotermama

Mehanizam adsorpcije nitrata određen je iz adsorpcijskih izoterma, a dobiveni rezultati se mogu vidjeti na slikama 84.- 87., te u Tablicama 23.– 26.

Iz dolje navedenih rezultata (Slika 84.) vidljivo je da je za modelnu otopinu nitrata najveća raspršenost podataka dobivena Langmuirovim modelom, dok se Freundlichov model najbolje opisuje eksperimentalne podatke.



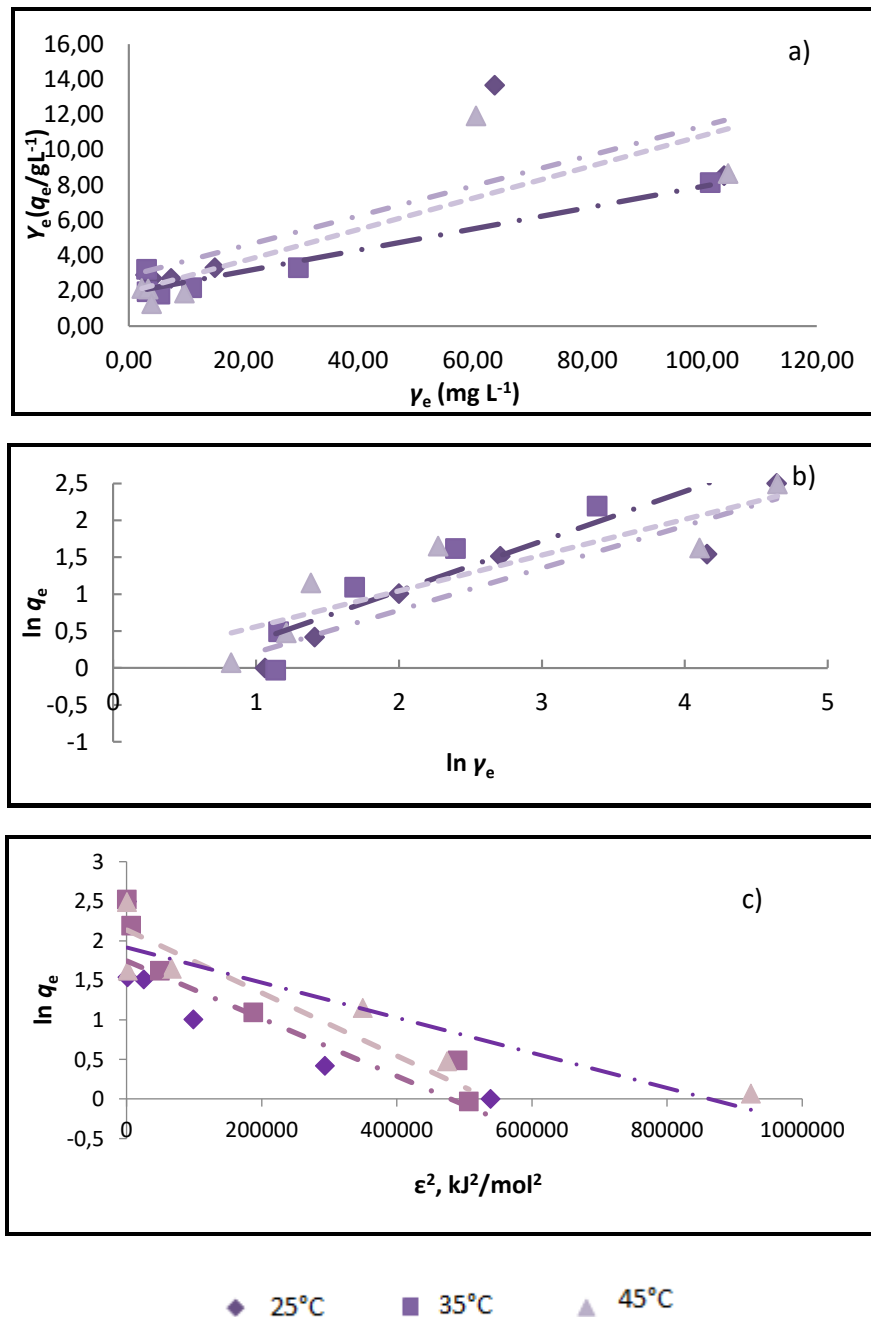
Slika 84. (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz modelnih otopina na modificirane ljuske suncokreta kod različitih temperatura ($\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 5,7, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

Iz rezultata dobivenih primjenom modificirane ljuške suncokreta (**Tablica 23.**) vidljivo je da je raspršenost dobivenih eksperimentalnih podataka najveća primjenom Langmuirovog modela. Naime, dobiveni koeficijent korelacije za Langmuirov model pri 25 °C iznosio je 0,3262, pri 35 °C iznosio je 0,4304, a pri 45 °C iznosio je 0,4797 i prikazuje najveću raspršenost dobivenih podataka s obzirom na pravac kod svih ispitanih materijala.

Tablica 23. Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljuške suncokreta pri različitim temperaturama.

| Parametri Langmuirove izoterme | | | |
|--|--------------------|--|--------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_L(\text{L/mg})$ | R^2 |
| 25 | 13,351 | 0,017 | 0,3262 |
| 35 | 9,737 | 0,030 | 0,4304 |
| 45 | 12,063 | 0,0275 | 0,4797 |
| Parametri Freundlichove izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | n | $K_F(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$ | R^2 |
| 25 | 2,234 | 1,111 | 0,7387 |
| 35 | 2,364 | 1,036 | 0,8028 |
| 45 | 2,294 | 1,079 | 0,8255 |
| Parametri Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_{DR}(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$ | R^2 |
| 25 | 4,325 | $1 \cdot 10^{-6}$ | 0,4051 |
| 35 | 4,470 | $1 \cdot 10^{-6}$ | 0,4768 |
| 45 | 4,835 | $1 \cdot 10^{-6}$ | 0,5191 |

Ispitivanjem modelne otpadne vode uočeno je najbolje slaganje sa Freundlichovim modelom, pri čemu je najmanja raspršenost za preostala dva modela uočena kod 35 °C (Slika 85.).



Slika 85. (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske suncokreta kod različitih temperatura ($\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 7,5, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

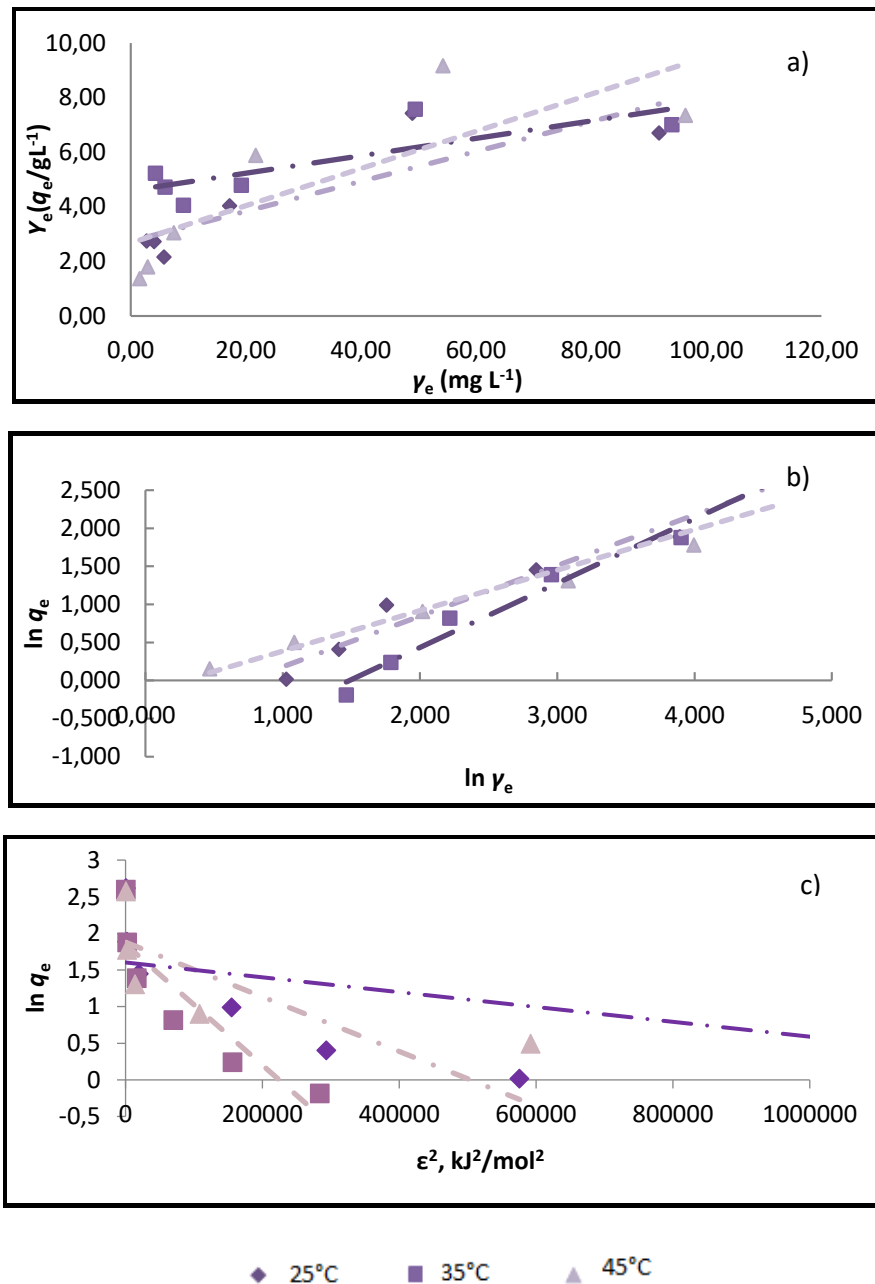
U **Tablici 24.** navedeni su izračunati ravnotežni parametri izoterme adsorpcije za modificirane ljuske suncokreta. Iz rezultata se može uočiti da je kao i kod prethodnih adsorbensa najbolje slaganje s Freundlichovim modelom. Koeficijenti korelacije za Freundlichov model kreću se

od 0,7903 do 0,8903, dok se za Langmuirov model kreću od 0,6070 do 0,7051. U oba modela najmanja raspršenost uočena je pri 35 °C. Maksimalni kapacite adsorpcije ostvaren je na 35 °C i iznosio je 16,611 mg/g, dok je energija adsorpcije K_L iznosila 0,02 L/mg. Konstanta n najveća je na 45 °C (2,061), na 35 °C opada na 1,484, a na 25 °C opet raste 1,749. Kapacitet adsorpcije povišenjem teperature opada od $1,433 \text{ (mg/g)((L/mg))}^{1/n}$ do $1,031 \text{ (mg/g)((L/mg))}^{1/n}$.

Tablica 24. Ravnotežni parametri Langmuirove i Freundlichove izoterme adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuste suncokreta pri različitim temperaturama.

| Parametri Langmuirove izoterme | | | |
|--|--------------------|--|--------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_L(\text{L/mg})$ | R^2 |
| 25 | 11,779 | 0,029 | 0,6070 |
| 35 | 16,611 | 0,032 | 0,9379 |
| 45 | 11,261 | 0,046 | 0,7051 |
| Parametri Freundlichove izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | n | $K_F(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$ | R^2 |
| 25 | 1,749 | 1,433 | 0,8781 |
| 35 | 1,484 | 1,031 | 0,8903 |
| 45 | 2,061 | 1,078 | 0,7903 |
| Parametri Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_{DR}(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$ | R^2 |
| 25 | 5,724 | $4 \cdot 10^{-6}$ | 0,7778 |
| 35 | 8,492 | $4 \cdot 10^{-6}$ | 0,9054 |
| 45 | 6,792 | $2 \cdot 10^{-6}$ | 0,8388 |

Kod rezultata za otpadnu vodu konditorske industrije također je izraženo slabo slaganje podataka sa Langmuirovim modelom (Slika 86.).



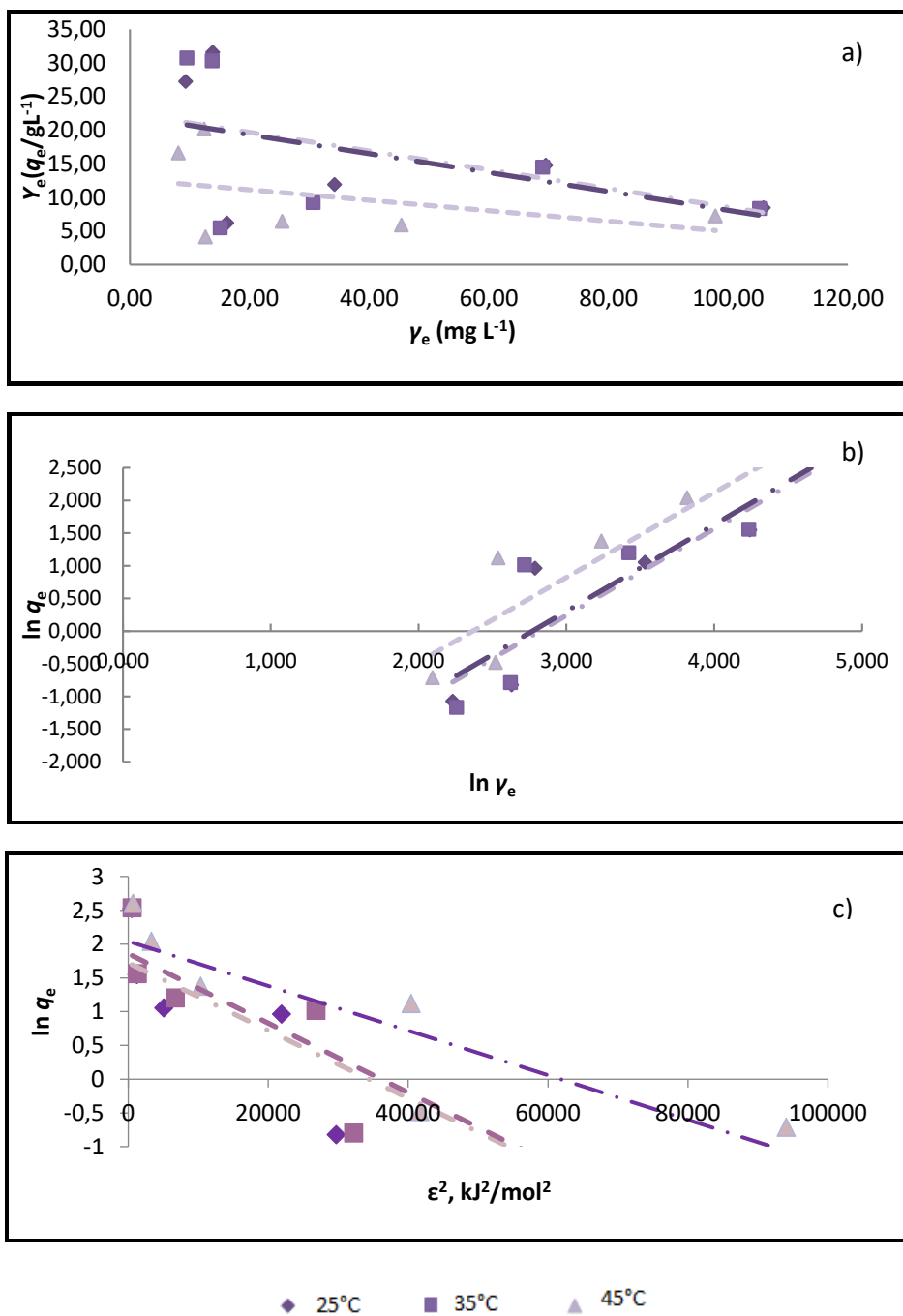
Slika 86. (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske suncokreta kod različitih temperatura ($\gamma_{\text{ad}} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 7,1$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$).

U **Tablici 25.** navedeni su rezultati adsorpcije nitrata na modificirane ljuske suncokreta i iz njih je vidljivo da je također izraženo slabo slaganje sa Langmuirovim modelom čije vrijednosti

konstante korelacije kreću se od 0,6499 do 0,7539. Konstanta K_F najveća je na 35°C (3,505 (mg/g)((L/mg)^{1/n}), dok je konstanta n na 35 °C najniža (1,184). Kapacitet adsorpcije na 25 °C iznosi 18,282 mg/g, najveći je na 35 °C gdje iznosi 31,348 mg/g, a pri 45 °C opet pada i iznosi 14,684 mg/g.

Tablica 25. Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove i Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske suncokreta pri različitim temperaturama.

| Parametri Langmuirove izoterme | | | |
|--|--------------------|--|--------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_L(\text{L/mg})$ | R^2 |
| 25 | 18,282 | 0,019 | 0,7539 |
| 35 | 31,348 | 0,007 | 0,6499 |
| 45 | 14,684 | 0,025 | 0,6527 |
| Parametri Freundlichove izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | n | $K_F(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$ | R^2 |
| 25 | 1,504 | 1,623 | 0,9597 |
| 35 | 1,184 | 3,505 | 0,9781 |
| 45 | 1,877 | 1,160 | 0,9577 |
| Parametri Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_{DR}(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$ | R^2 |
| 25 | 6,545 | $4 \cdot 10^{-6}$ | 0,7829 |
| 35 | 6,374 | $8 \cdot 10^{-6}$ | 0,8005 |
| 45 | 4,963 | $1 \cdot 10^{-6}$ | 0,5622 |



Slika 87. (a) Langmuirove, (b) Freundlichove i (c) Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske suncokreta kod različitih temperatura ($\gamma_{\text{ad}} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6,4$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$).

Na osnovu podataka iz **Tablice 26.** za modificirane ljuske suncokreta može se uočiti kako je i u ovom primjeru naglašeno najbolje slaganje s Freundlichovom izotermom. Koeficijenti korelacije kreću se od 0,8003 do 0,8397. Maksimalni kapacitet adsorpcije najveći je kod 45 °C i iznosi 12,870 mg/g. Relativni adsorpcijski kapacitet povišenjem temperature opada, pa je na

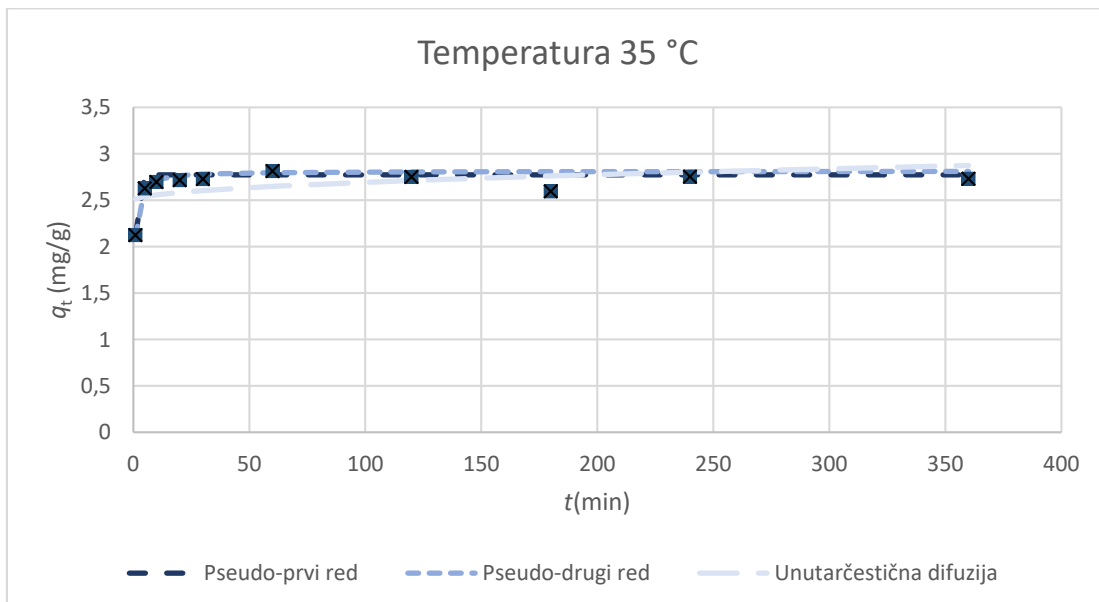
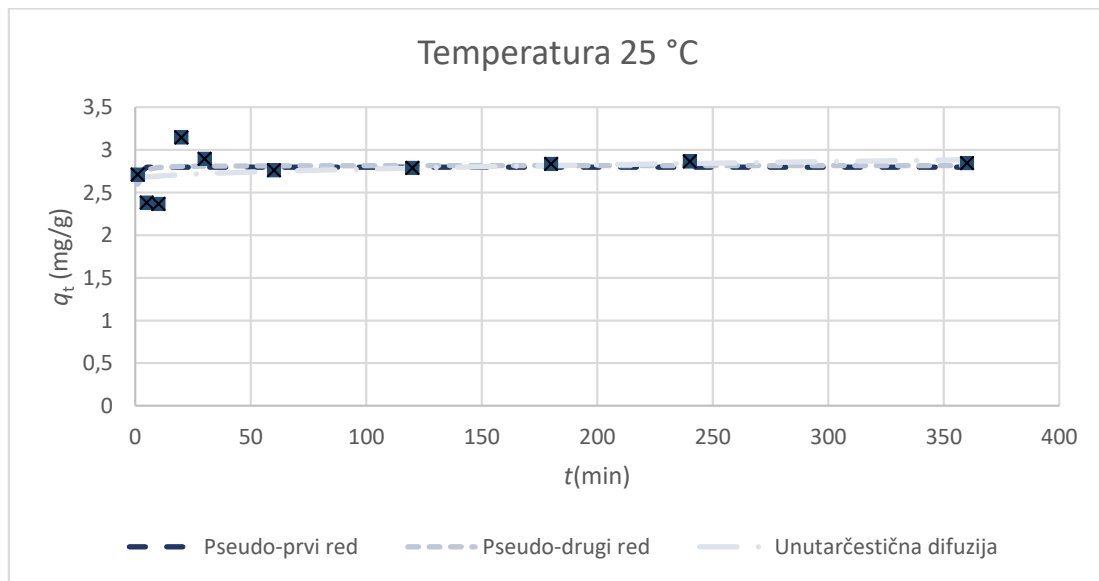
25 °C iznosi 42,052 (mg/g)((L/mg)^{1/n}), na 35 °C 39,591 (mg/g)((L/mg)^{1/n}), a na 45 °C iznosi 21,546.

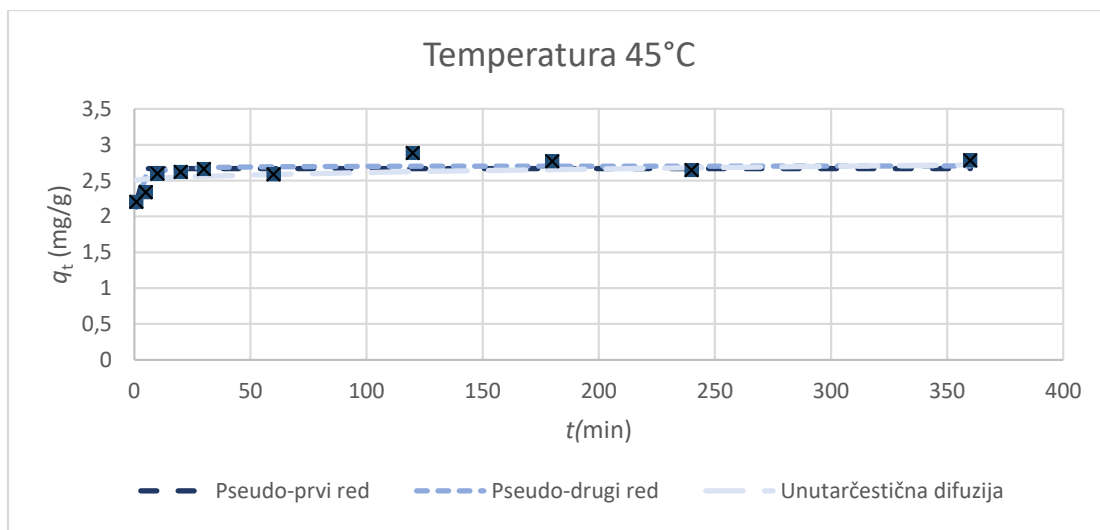
Tablica 26. Ravnotežni parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuške suncokreta pri različitim temperaturama.

| Parametri Langmuirove izoterme | | | |
|--|--------------------|--|--------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_L(\text{L/mg})$ | R^2 |
| 25 | 7,189 | 0,006 | 0,2680 |
| 35 | 7,117 | 0,006 | 0,2299 |
| 45 | 12,870 | 0,006 | 0,1625 |
| Parametri Freundlichove izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | n | $K_F(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}$ | R^2 |
| 25 | 0,754 | 42,052 | 0,8397 |
| 35 | 0,753 | 39,591 | 0,8003 |
| 45 | 0,771 | 21,546 | 0,8249 |
| Parametri Dubinjin-Raduškjevičeve izoterme | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_{DR}(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$ | R^2 |
| 25 | 5,591 | $5 \cdot 10^{-5}$ | 0,7678 |
| 35 | 6,433 | $5 \cdot 10^{-5}$ | 0,8014 |
| 45 | 7,714 | $3 \cdot 10^{-5}$ | 0,7694 |

4.3.6. Određivanje mehanizama adsorpcije nitrata na modificirane ljuske suncokreta kinetičkim modelima

Radi određivanja mehanizma adsorpcije rezultati dobiveni istraživanjem obrađeni su pomoću tri različita kinetička modela. Sva tri kinetička modela (model pseudo prvog i pseudo drugog reda i model unutarčestične difuzije) ispitani su u ovisnosti o tri različite temperature (25 °C, 35 °C i 45 °C). Rezultati se mogu vidjeti na **Slikama 88. – 91.**, a izračunate konstante prikazane su u **Tablicama 27. – 30.**





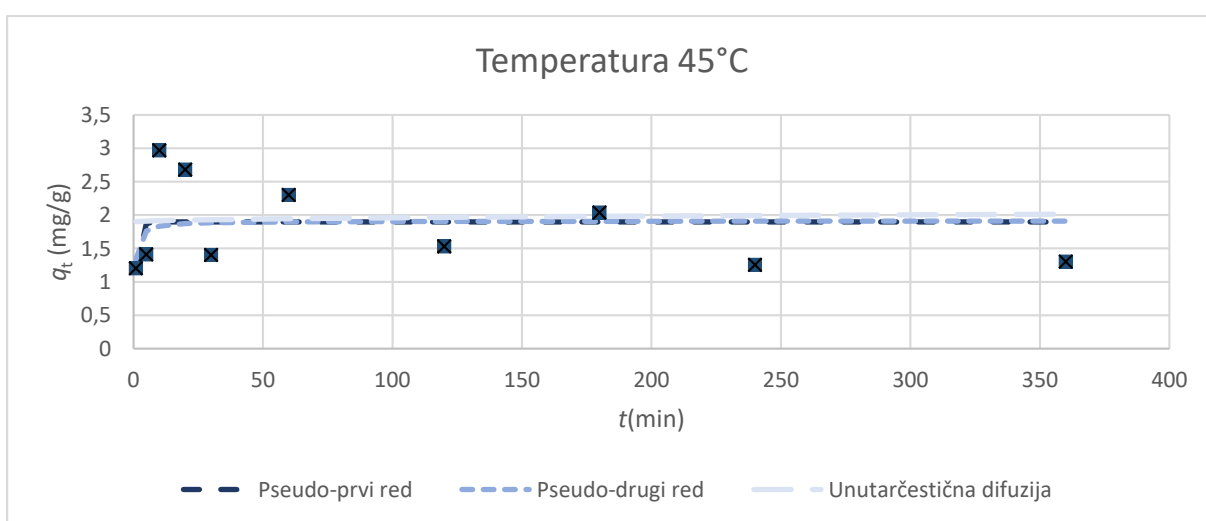
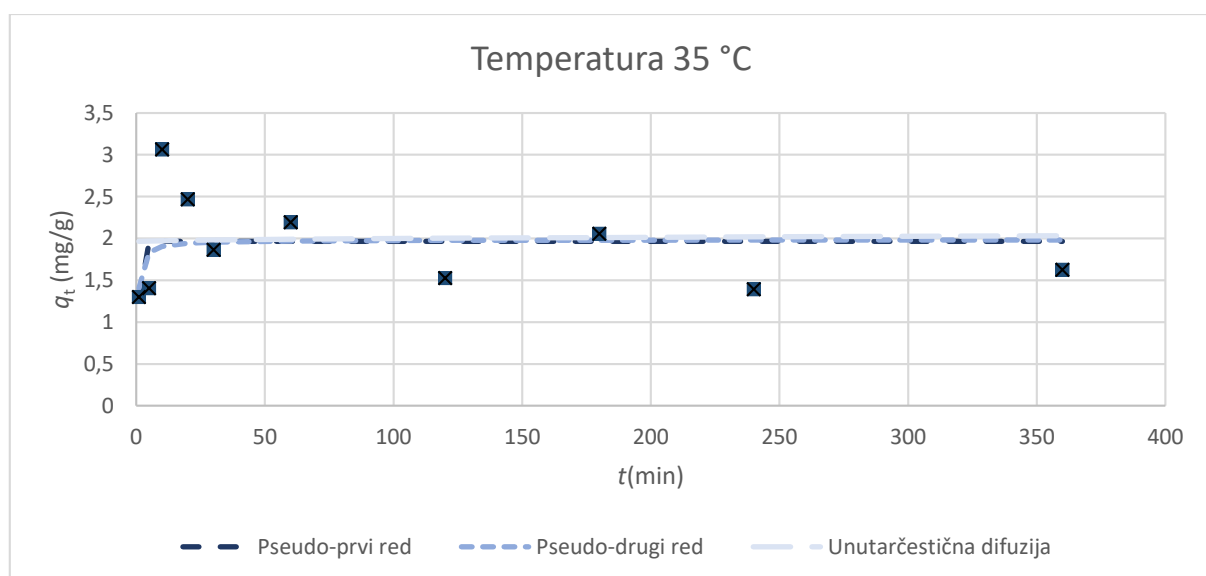
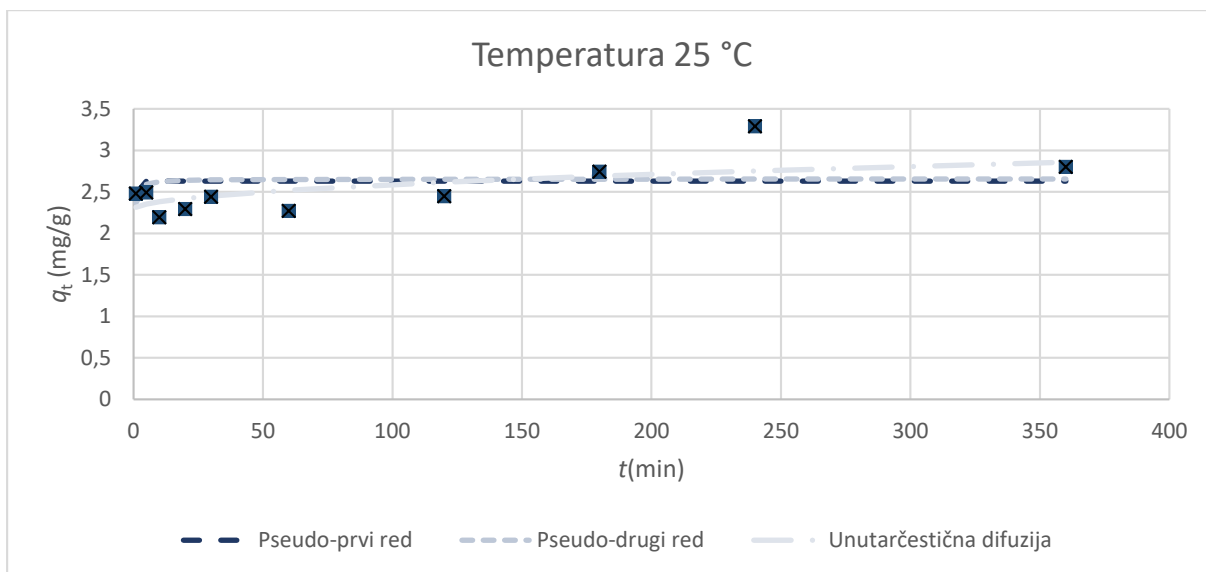
Slika 88. Kinetički modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i model unutarčestične difuzije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljuske suncokreta kod različitih temperatura ($\gamma_0 = 29,93$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH=6,45, rpm= 130/min).

Vrijednosti koeficijenta korelacije (R^2) prema kinetičkom modelu pseudo – drugog reda sve iznose 0,999 na sve tri ispitivane temperature. Na temperaturi 25 °C teoretski se može adsorbirati 2,851 mg/g pri konstanti brzine 0,569 g/mg min., na 35 °C nešto manje 2,721 mg/g pri konstanti brzine 1,716 g/mg min., a na 45 °C neznatno raste 2,758 mg/g pri konstanti brzine 0,389 g/mg min.

Tablica 27. Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljske suncokreta pri različitim temperaturama.

| Model pseudo-prvog reda | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|------------------------|---------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_1(\text{min}^{-1})$ | R^2 |
| 25 | 2,796 | 3,494 | 0,011 |
| 35 | 2,771 | 1,449 | 0,512 |
| 45 | 2,668 | 1,737 | 0,483 |
| Model pseudo-drugog reda | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_2(\text{g/mg min})$ | R^2 |
| 25 | 2,817 | 4,152 | 0,067 |
| 35 | 2,810 | 1,063 | 0,573 |
| 45 | 2,706 | 1,347 | 0,679 |
| Model unutarčestične difuzije | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $k_{iz}(\text{mg/g min}^{0,5})$ | C_1 | R^2_2 |
| 25 | 0,012 | 2,656 | 0,280 |
| 35 | 0,019 | 2,494 | 0,605 |
| 45 | 0,012 | 2,496 | 0,389 |

Kod ispitivanja modelne otpadne vode (**Slika 88.**) iz rezultata koeficijenta korelacije koji predstavljaju mjerilo za slaganje eksperimentalno dobivenih vrijednosti da je najbolje slaganje sa modelom pseudo-drugog reda.



Slika 89. Kinetički modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i model unutarčestične difuzije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske suncokreta kod različitih temperatura ($\gamma_0 = 29,44$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 7,22, rpm = 130/min).

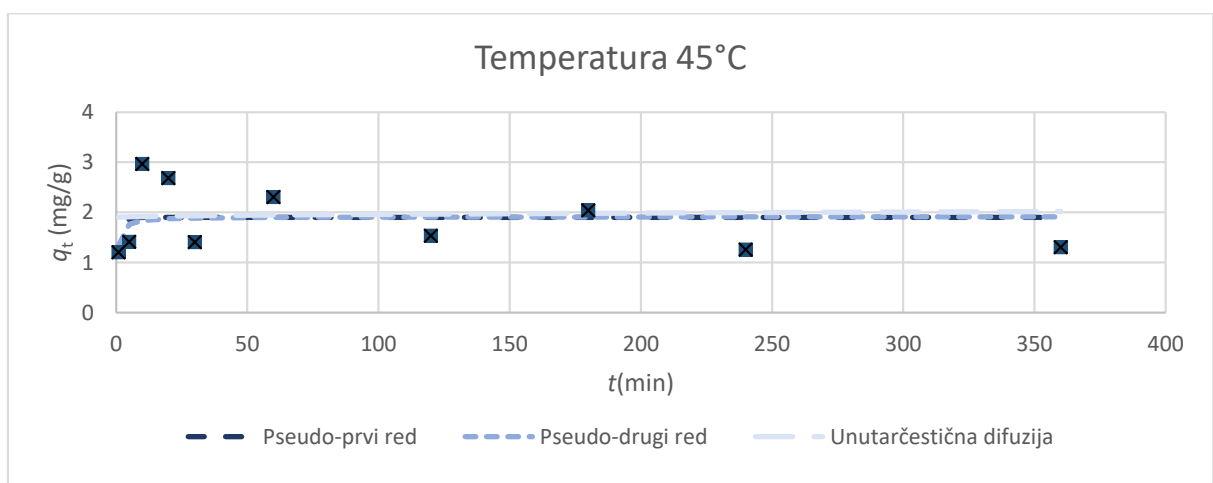
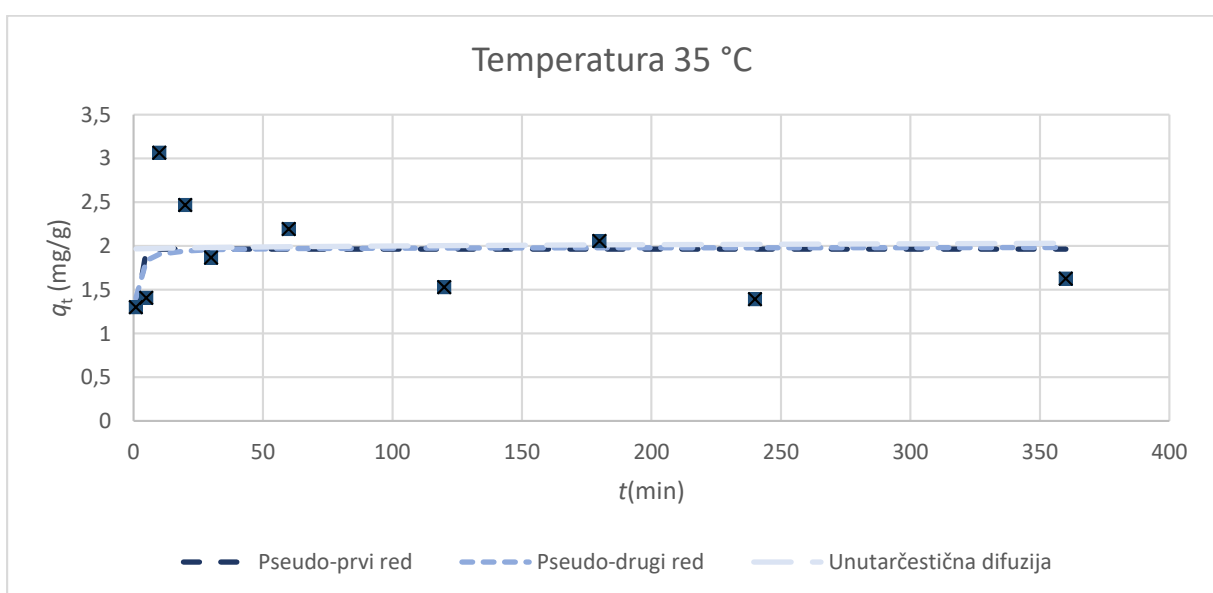
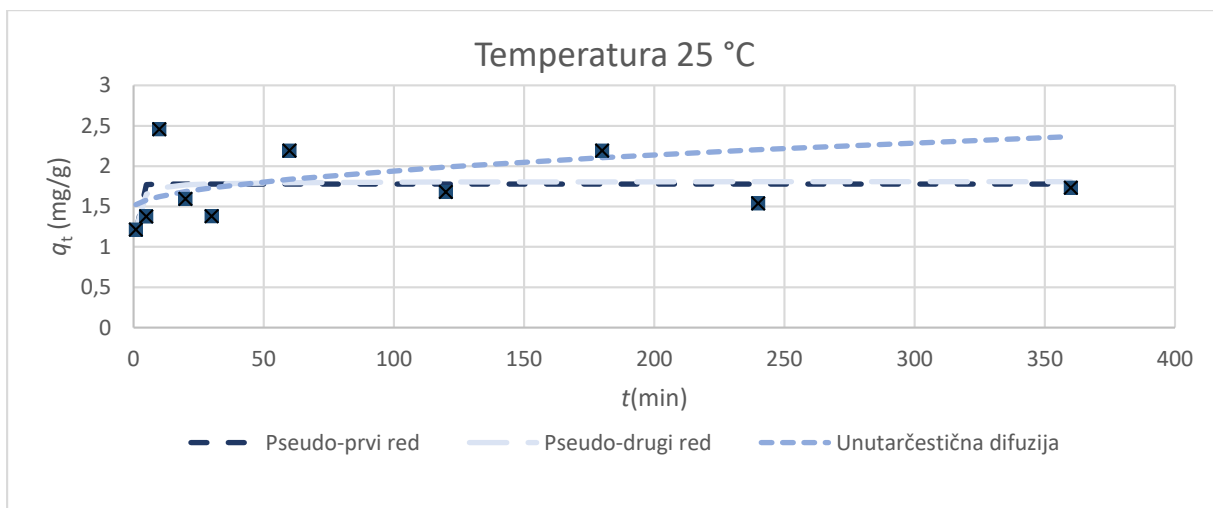
Iz vrijednosti koeficijenta korelacije u **Tablici 28.** koji su također mjerilo za slaganje eksperimentalno dobivenih vrijednosti s određenim matematičkim modelom, utvrđeno je najbolje slaganje s kinetičkim modelom pseudo – drugog reda jer su vrijednosti R^2 na sve tri temperature 0,999. Iz modela unutarčestične difuzije može se uočiti da faze nisu odvojene i vrlo je loše slaganje s dobivenim vrijednostima, pri čemu se granični sloj (C) u prvoj fazi kreće se od 2,361 (25°C), 2,196 (35 °C) i 2,135 (45°C).

Tijekom adsorpcije nitrata na modificirane ljske bundeve (**Tablica 28.**) najbolje slaganje pokazao je model pseudo – drugog reda, slijedi model unutarčestične difuzije, pa model pseudo – prvog reda. Kao i u prethodnom slučaju, vrijednosti ravnotežnog kapaciteta adsorpcije opada povišenjem temperature, na 25 °C iznosi 1,639 mg/g, na 35 °C 1,177 mg/g, dok je na 45 °C 1,093 mg/g. Najveća debljina sloja prema modelu unutarčestične difuzije dobivena je na 45 °C 1,135.

Tablica 28. Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljske suncokreta pri različitim temperaturama.

| Model pseudo-prvog reda | | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------|---------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_1(\text{min}^{-1})$ | R^2 |
| 25 | 2,631 | 2,842 | 0,014 |
| 35 | 2,652 | 2,993 | 0,019 |
| 45 | 2,736 | 2,194 | 0,071 |
| Model pseudo-drugog reda | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_2(\text{g/mg min})$ | R^2 |
| 25 | 2,655 | 3,075 | 0,044 |
| 35 | 2,655 | 8,400 | 0,013 |
| 45 | 2,745 | 3,308 | 0,055 |
| Model unutarčestične difuzije | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $k_{i2}(\text{mg/g min}^{0,5})$ | C_1 | R^2_1 |
| 25 | 0,030 | 2,286 | 0,679 |
| 35 | -0,004 | 2,683 | 0,019 |
| 45 | 0,015 | 2,543 | 0,216 |

Kod uzorka otpadne vode konditorske industrije (**Slika 90.**) porast temperature negativno utječe na porast kapaciteta, konstanta brzine se također smanjuje, a najbolje slaganje pokazao je Freundlichov model.



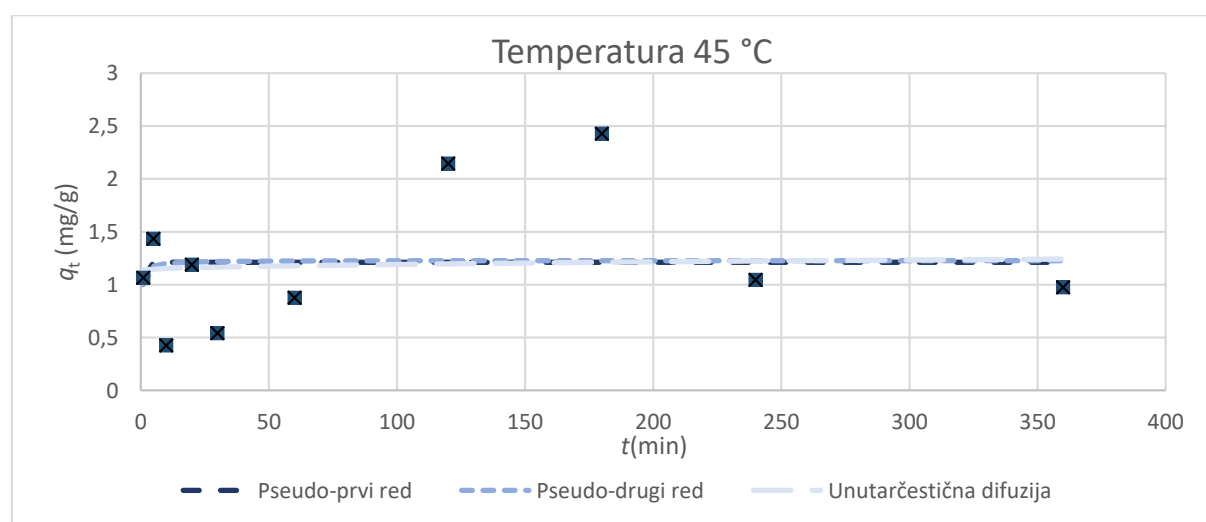
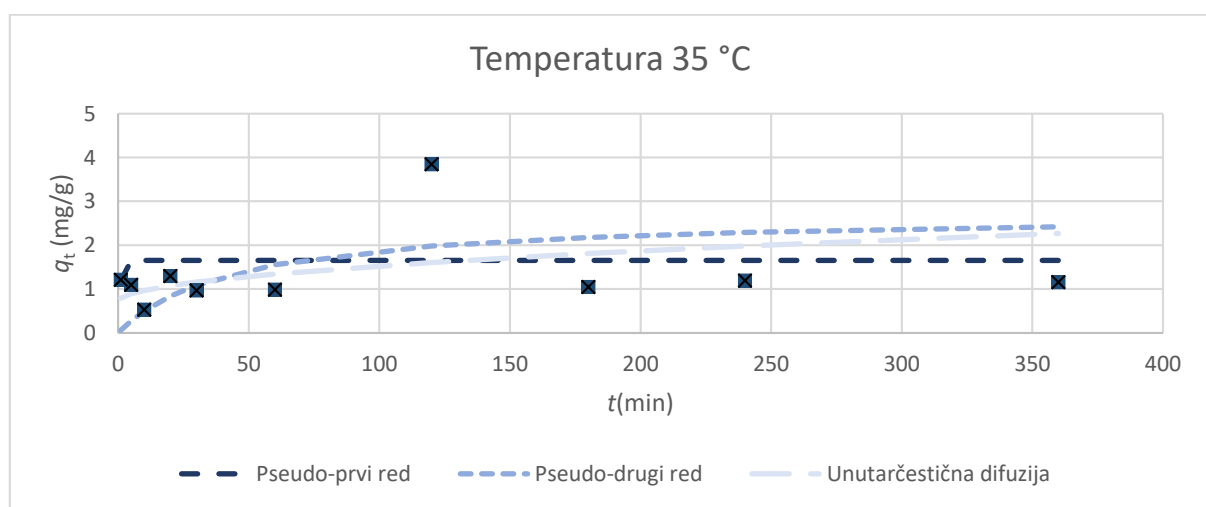
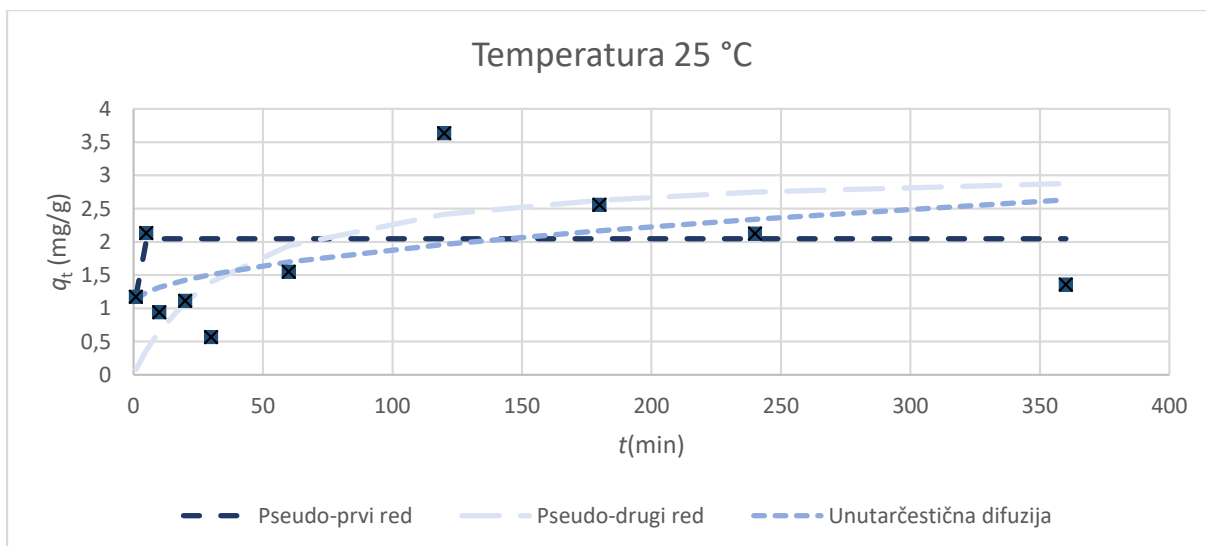
Slika 90. Kinetički modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i model unutarčestične difuzije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske suncokreta kod različitih temperatura ($\gamma_{0, 25^\circ\text{C}} = 29,17$ mg/L, $\gamma_{0, 35^\circ\text{C}} = 30,65$ mg/L, $\gamma_{0, 45^\circ\text{C}} = 34,61$ mg/L, $\gamma_{ad} = 4$ g/L, pH = 6,1, rpm = 130/min).

Za modificirane ljuske suncokreta (**Tablica 29.**), porast temperature negativno utječe na porast kapaciteta, odnosno ravnotežni adsorpcijski kapacitet (q_{m2}) 1,714 mg/g (25°C), 1,570 mg/g (35°C) i 1,316 mg/g (45 °C). Konstanta brzine se također smanjivala, pa je na 25 °C iznosila 0,329 g/mg min., na 35 °C 0,120 g/mg min. i na 45 °C 0,070 g/mg min. Iz rezultata za unutarčestičnu difuziju vrijednosti konstante C_1 na temperaturi 25 °C 1,475, pri 35 °C 1,961, a pri 45 °C 1,897.

Tablica 29. Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske suncokreta pri različitim temperaturama.

| Model pseudo-prvog reda | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|------------------------|---------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_1(\text{min}^{-1})$ | R^2 |
| 25 | 1,779 | 1,102 | 0,191 |
| 35 | 1,965 | 1,015 | 0,142 |
| 45 | 1,897 | 0,926 | 0,119 |
| Model pseudo-drugog reda | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_2(\text{g/mg min})$ | R^2 |
| 25 | 1,810 | 1,150 | 0,199 |
| 35 | 1,983 | 1,223 | 0,114 |
| 45 | 1,9116 | 1,223 | 0,088 |
| Model unutarčestične difuzije | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $k_{i1}(\text{mg/g min}^{0.5})$ | C_1 | R^2_1 |
| 25 | 0,047 | 1,475 | -2,037 |
| 35 | 0,004 | 1,961 | -0,056 |
| 45 | 0,006 | 1,897 | -0,081 |

Uzorak otpadne vode mesne industrije najbolje slagnje parametara pokazao je s modelom pseudo-drugog reda, zatim s modelom unutarčestične difuzije, dok je model pseudo-prvog reda pokazao najmanje slaganje podataka (**Slika 91.**).



Slika 91. Kinetički modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i model unutarčestične difuzije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske suncokreta kod različitih temperatura

($\gamma_0 = 28,86 \text{ mg/L}$, $\gamma_{ad} = 4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6,9$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$).

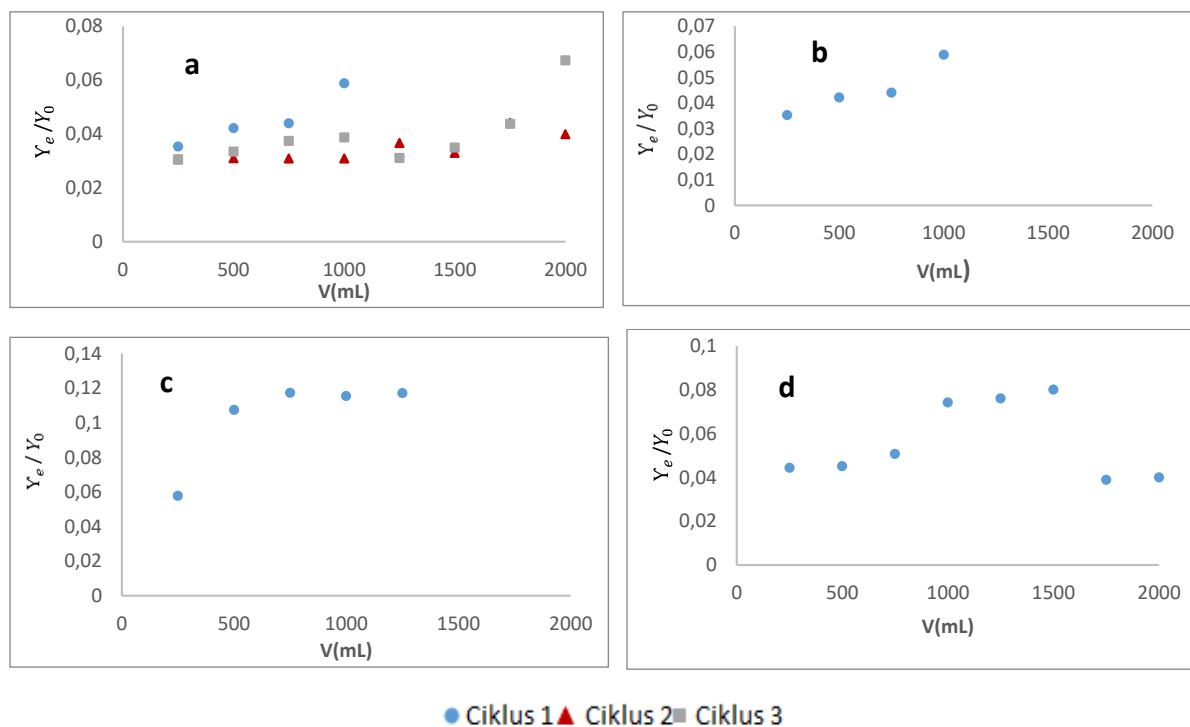
Tablica 30. Kinetički parametri adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske suncokreta kod različitih temperatura

| Model pseudo-prvog reda | | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------|---------|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_1(\text{min}^{-1})$ | R^2 |
| 25 | 2,048 | 0,863 | 0,048 |
| 35 | 1,652 | 1,281 | 0,011 |
| 45 | 1,211 | 2,122 | 0,005 |
| Model pseudo-drugog reda | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $q_m(\text{mg/g})$ | $k_2(\text{g/mg min})$ | R^2 |
| 25 | 3,186 | 0,008 | 0,217 |
| 35 | 2,718 | 0,008 | 0,174 |
| 45 | 1,228 | 3,560 | 0,010 |
| Model unutarčestične difuzije | | | |
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | $k_{iz}(\text{mg/g min}^{0.5})$ | C_1 | R^2_1 |
| 25 | 0,083 | 1,051 | 0,543 |
| 35 | 0,082 | 0,709 | 0,476 |
| 45 | 0,006 | 1,135 | 0,010 |

4.3.7. Ispitivanja adsorpcije nitrata na modificirane ljuske suncokreta u koloni

Na **Slici 92.** mogu se vidjeti rezultati dobiveni istraživanjem adsorpcije nitrata na modificirane ljuske suncokreta iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode te realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije kontinuiranim postupkom u koloni.

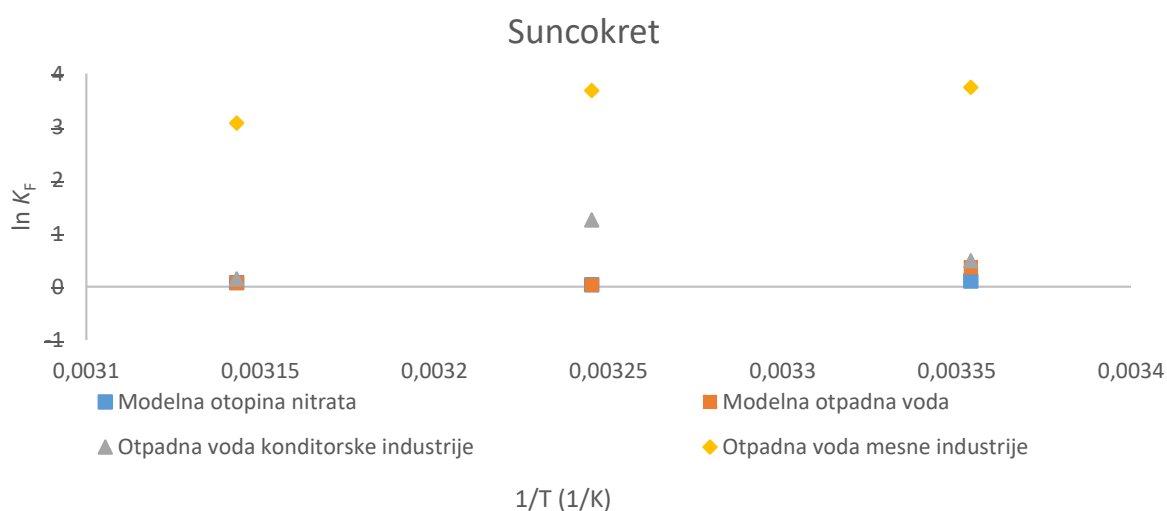
Kod modificiranih ljuski suncokreta (**Slika 92a** i **Prilog 51**), kapacitet zasićenja iznosio je nakon prvog ciklusa 37,53 mg/g, nakon drugog 43,38 mg/g te nakon trećeg 40,95 mg/g. pH vrijednost povećala se u prvom ciklusu od 5,07 do 5,30, u drugom ciklusu od 4,95 do 5,32 i u trećem ciklusu od 5,23 do 5,67. Za modelnu otopinu nitrata najveći kapacitet zasićenja bio je nakon drugog ciklusa, dok je kod modelne otpadne vode do zasićenja došlo već nakon četvrte frakcije. Otpadna voda konditorske industrije zasitila je kolonu nakon 5 frakcija i najveća učinkovitost iznosila je 94,41%, a uzorak otpadne vode mesne industrije nakon prvog ciklusa imao je učinkovitost 33 mg/g.



Slika 92. Krivulje proboja vezanja nitrata na modificirane ljuske suncokreta iz (a) modelne otopine nitrata, (b) modelne otpadne vode, (c) otpadne vode konditorske industrije i (d) otpadne vode mesne industrije (volumen sloja 4 mL (1 g), početna koncentracija nitrata ~ 30 mg/L).

4.3.8. Termodinamika adsorpcije nitrata na ljuske suncokreta

Kao i kod prethodna dva adsorbensa, ΔG ima negativan predznak te su reakcije adsorpcije spontane (Slika 93., Tablica 31.). Ljuske suncokreta imaju negativne vrijednosti ΔH iz čega proizlazi da su reakcije egzotermne. ΔS je negativna kod svih ispitivanih uzoraka voda. Budući da je adsorpcija uglavnom spontan proces, promjena u Gibbsovoj energiji mora biti negativna, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. (Atkins i sur., 2006.)



Slika 93. Van't Hoffov dijagram za adsorpciju nitrata na modificiranu ljusku suncokreta.

Tablica 31. Termodinamički parametri za adsorpciju nitrata na ljusku suncokreta

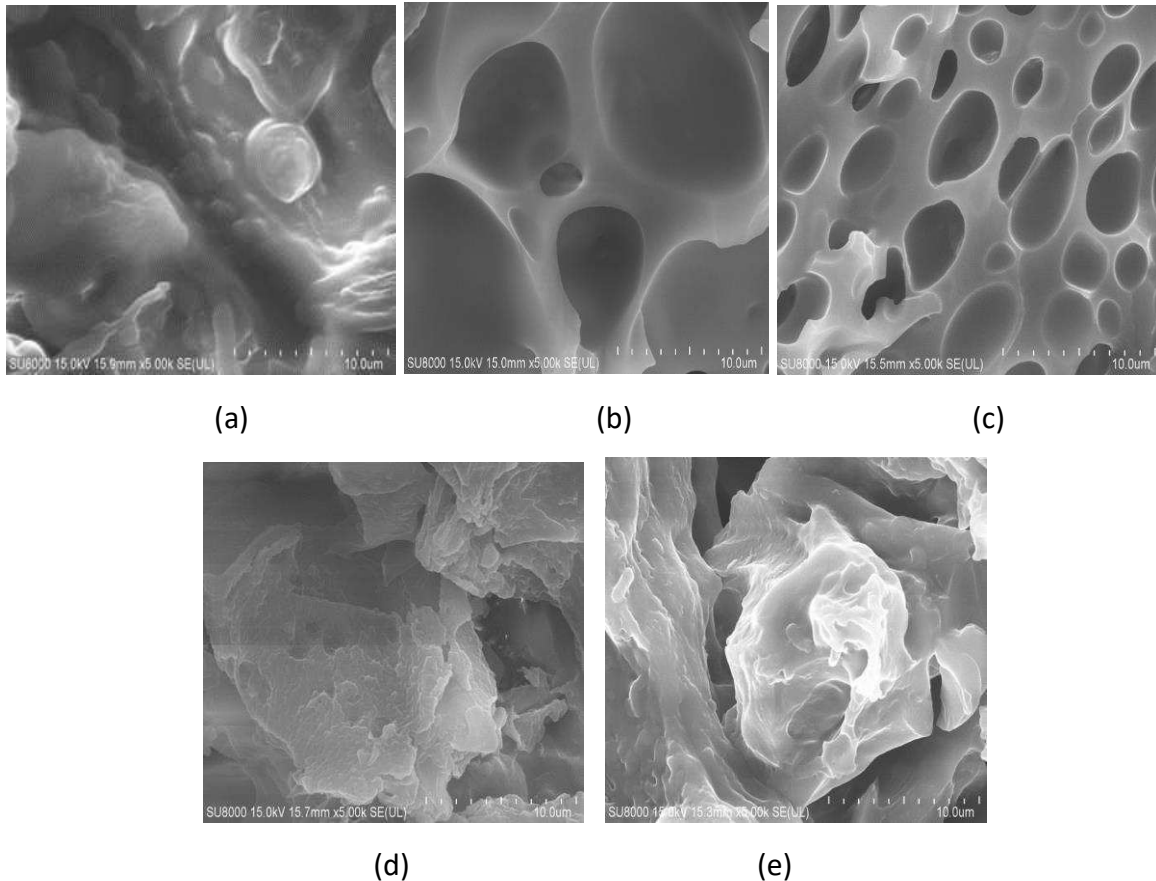
| Uzorak | ΔG (J/mol) | | | ΔH (J/mol) | ΔS (J/mol K) |
|--------|-----------------------|----------|----------|-----------------------|-------------------------|
| | 25°C | 35°C | 45°C | | |
| SO | -260,92 | -90,61 | -201,12 | -1199,20 | -3,01 |
| OV | -891,81 | -78,21 | -198,67 | -11380,89 | -35,67 |
| KI | -1200,43 | -3181,90 | -392,59 | -12440,15 | -35,17 |
| MI | -9268,07 | -9424,43 | -8120,96 | -26127,48 | -55,78 |

SO – standardna otopina nitrata, OV – modelna otpadna voda, KI – otpadna voda konditorske industrije, MI – otpadna voda mesne industrije

4.3.9. Mikrostruktura ljuske suncokreta i modificirane ljuske suncokreta prije i nakon adsorpcije nitrata

Određivanje morfoloških i strukturnih karakteristika ljuski suncokreta i njene modifikacije izvedena je visokorezolucijskim elektronskim mikroskopom (Slika 94.).

Na slici 94. prikazane su mikrofotografije strukture ljuski suncokreta i njenog modificiranog oblika. Ovdje je mikrostruktura nemodificiranog materijala neujednačenog karaktera (Slika 94a), a poslije modifikacije je glatka jer se pretpostavlja da su se pokidali dugi lanci celuloze, gdje su nastale male jamice ili pukotine na površini materijala što se osobito vidi na slici 94c poslije adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata.



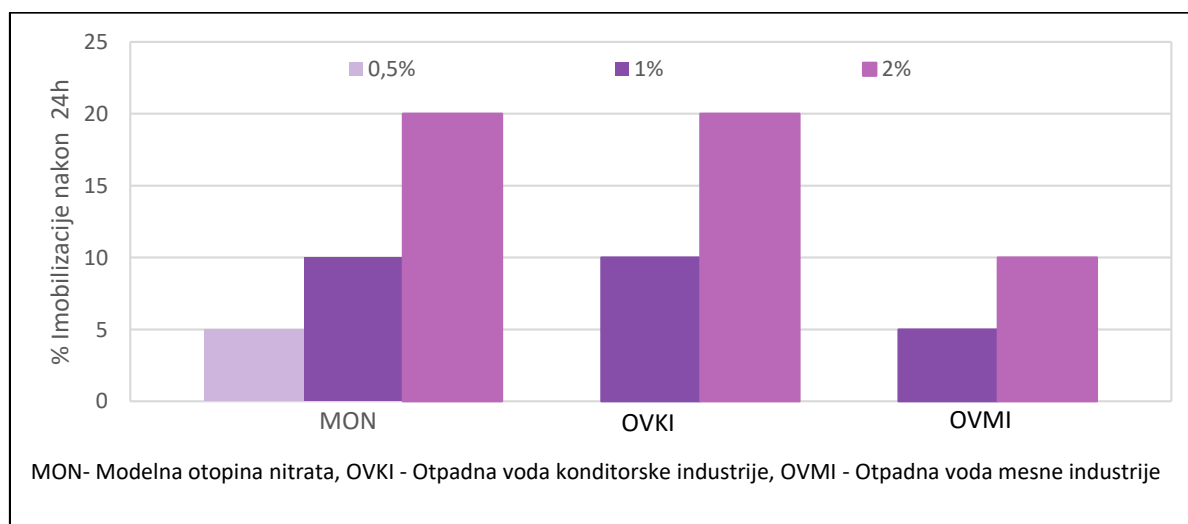
Slika 94. FE SEM mikrofotografija (povećanje 500x) (a) ljuske suncokreta, (b) modificirane ljuske suncokreta, (c) modificirane ljuske suncokreta nakon adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na 25 °C, (d) modificirane ljuske suncokreta nakon adsorpcije nitrata iz otpadne vode konditorske industrije i (e) modificirane ljuske suncokreta nakon adsorpcije nitrata iz otpadne vode mesne industrije na 25°C.

4.3.10. Određivanje akutne toksičnosti uzoraka nakon adsorpcije pomoću ljuski suncokreta – određivanje imobilizacije slatkovodnog račića *Daphnia magna*

Akutna toksičnost adsorbensa nakon zasićenja određena je testom ekotoksičnosti sa slatkovodnim račićem *Daphnia magna*, a dobiveni rezultati prikazani su na slikama 95. i 96.

Rezultati izvedenih ekotoksikoloških ispitivanja za ljusku sjemenki suncokreta prikazani su na **slici 95**. Rezultati nakon 24 satnog izlaganja uzorka kod razrjeđenja od 2% pokazali su da uzorci vode imaju 10% (otpadna vode mesne industrije) i 20% (modelna otopina nitrata i otpadna voda konditorske industrije) imobilizacije. U razrjeđenju od 1%, svi uzorci pokazuju smanjenje postotka imobilizacije modelnog organizma. Daljnje razrjeđivanje uzoraka (0,5%) rezultiralo je smanjenjem toksičnosti. Smanjenje postotka imobilizacije račića za sve uzorke kod ovog razrjeđenja iznosi $\leq 5\%$.

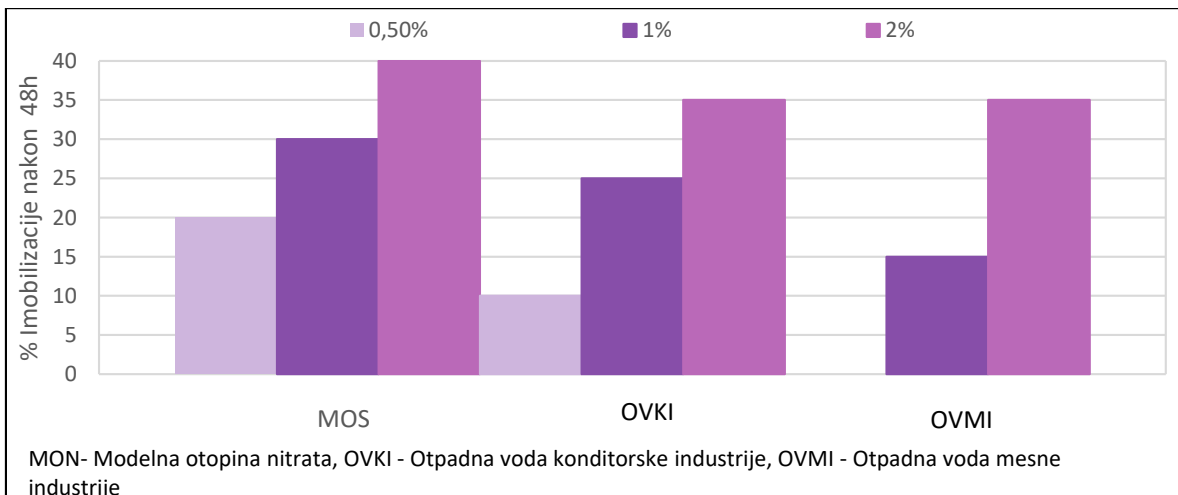
Vrijednosti imobilizacije kod uzoraka otpadne vode mesne industrije su 10%, a kod modelne otopine nitrata i otpadne vode konditorske industrije 20%.



Slika 95. Akutna toksičnost uzoraka ljuski suncokreta na slatkovodni račić *Daphnia magna* nakon izlaganja uzorku tijekom 24 h ($m_{ad}= 2g$, pH= 6-9, rpm= 150 okr/min, t= 24h).

Na **slici 96**. može se vidjeti postotak imobilizacije račića poslije 48 sati izlaganja istim uzorcima. Čak i poslije 48 sati, primijećen je pad postotka imobilizacije u svim uzorcima i razrjeđenjima od 1% i 0,5%. Očekuje se da će postotak imobilizacije biti veći nego nakon 24 sata izlaganja, ali je i dalje uočljivo da nakon adsorpcijske obrade uzoraka opada postotak imobilizacije testiranog organizma, odnosno adsorpcijskom obradom uzoraka smanjuje se početna toksičnost.

Nakon 48h primijećen je pad postotka imobilizacije u svim uzorcima i razrjeđenjima od 1% i 0,5%.



Slika 96. Akutna toksičnost uzoraka ljuski suncokreta na slatkovodni račić *Daphnia magna* nakon izlaganja uzorku tijekom 48 h (m_{ad} = 2g, pH= 6-9, rpm= 150 okr/min, t = 24h).

5. RASPRAVA

5.1. UTJECAJ POČETNE MASENE KONCENTRACIJE NITRATA NA ADSORPCIJU NITRATA

Modelna otopina nitrata

Rezultati dobiveni tijekom ispitivanja utjecaja promjene početne koncentracije nitrata kod ljuske bundeve su ukazali na rast učinkovitosti uklanjanja nitrata, pri čemu je najbolji učinak 97,29 mg/l bio pri 25°C i početnoj koncentraciji nitrata od 300 mg/l, kao i kod modificirane ljuske kakaovca 98,31 mg/l. Modificirana ljuska suncokreta najbolji učinak 99,35 mg/l pokazala je pri 35°C i početnoj koncentraciji nitrata od 300 mg/l. Mehdinejadani i sur. (2019.) ispitivali su utjecaj početne masene koncentracije (20 mg/L do 150 mg/L) nitrata na učinkovitost uklanjanja nitrata na modificiranoj slami pšenice. Autori su također ustanovili da adsorpcijski kapacitet raste porastom početne koncentracije nitrata u otopini (8.4 mg/g na 31 mg/g). Rezultate poput ovih dobili su Milmile i sur. (2011.) što su pripisali gradijentu između krute faze i površine modificirane slame pšenice. S druge strane, porast adsorpcijskog kapaciteta i smanjenje učinkovitosti uklanjanja nitrata Divband Hafshejani i sur. (2016.) objasnili su nedostatkom adsorpcijski aktivnih mjesta i zasićenjem istih visokom početnom koncentracijom nitrata. Stjepanović i sur. (2022.) ustanovili su najveći efekt uklanjanja nitrata od čak 93% pri najvišim koncentracijama adsorbensa.

Slične rezultate opisali su Ganesan i sur. (2013.) gdje je također uočeno da se adsorpcijski kapacitet nitrata povećao povećanjem temperature.

Modelna otpadna voda

Učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelne otpadne vode primjenom svih uzoraka adsorbensa korištenih u ovom istraživanju povećava se s porastom temperature. Slične rezultate uočili su i Chatterjee i Woo (2009.) ispitivanjem učinka uklanjanja nitrata pomoću kuglica kitozana pri čemu su uočili da se adsorpcijski kapacitet povećava povećanjem početne koncentracije nitrata u otopini. Najmanji pad učinkovitosti je pri temperaturi 35 °C, čime je dosegnut i najveći kapacitet adsorpcije od 12,46 mg/g pri najvećoj početnoj koncentraciji nitrata.

pH kod sva tri adsorbensa povećanjem početne masene koncentracije nitrata i temperature opada. Divband Hafshejani i sur. (2016.) također su utvrdili da se porastom temperature (10 °C do 30°C) povećava kapacitet adsorpcije od 10,9 mg/g do 20.1 mg/g, što su objasnili

povećanom interakcijom između nitratnih iona i aktivnih mjesta na površini modificiranog adsorbensa. Također, ovi rezultati indiciraju da je proces adsorpcije u prirodi endoterman.

Otpadna voda konditorske industrije

Najveću učinkovitost uklanjanja nitrata iz otpadne vode konditorske industrije pokazale su modificirane ljuške sjemenki suncokreta na sve tri temperature (pri 25 °C učinkovitost uklanjanja iznosi 74,46%; pri 35° C učinkovitost uklanjanja iznosi 60,46% i pri 45° C učinkovitost uklanjanja iznosi 85,36%). Kod modificirane ljuške sjemenki bundeve učinkovitost uklanjanja opada povišenjem temperature i porastom početne masene koncentracije nitrata (pri 25 °C učinkovitost uklanjanja iznosi 76,36%; pri 35° C učinkovitost uklanjanja iznosi 65,60% i pri 45° C učinkovitost uklanjanja iznosi 61,89%). Modificirana ljuška kakaovca pokazala je nešto više vrijednosti učinkovitosti uklanjanja na svim temperaturama u odnosu na modificirane ljuške sjemenki bundeve, ali niže u odnosu na modificirane ljuške sjemenki suncokreta (pri 25 °C učinkovitost uklanjanja iznosi 71,15%; pri 35° C učinkovitost uklanjanja iznosi 67,63% i pri 45° C učinkovitost uklanjanja iznosi 77,49%). Druge studije pokazale su kako učinkovitost uklanjanja nitrata iz vode kod ispitanih adsorbensa opada porastom početne koncentracije nitrata. U svom istraživanju Bhatanagar i sur. (2008.) uklanjali su nitrate pomoću aktivnog ugljena obrađenim cinkovim kloridom. Početne koncentracije nitrata iznosile su 25 i 50 mg/l, a rezultati su pokazali da učinkovitost opada povećanjem koncentracije nitrata, a istovremeno adsorpcijski kapaciteti rastu.

Otpadna voda mesne industrije

Adsorpcijske karakteristike modificiranih ljuški sjemenki bundeve, modificiranih ljuški kakaovca i modificiranih ljuški sjemenki suncokreta pokazuju da je najveću učinkovitost uklanjanja na svim temperaturama imala modificirana ljuška sjemenki bundeve. Kod sva tri adsorbensa učinkovitost, te kapacitet adsorpcije rastu povećanjem temperature i povećanjem početne masene koncentracije adsorbensa. Najveća učinkovitost kod modificirane ljuške sjemenki bundeve bila je na 45 °C i iznosi 67,08 % , dok je najveći kapacitet adsorpcije bio na 35 °C pri najvećoj početnoj masenoj koncentraciji 12,57 mg/g. Modificirana ljuška kakaovca najveću učinkovitost uklanjanja od 67,59 % pokazala je na 45 °C pri početnoj masenoj koncentraciji nitrata 50 mg/L nitrata. Kapacitet na sve tri temperature kretao se u rasponu od 0,17 do 12,70 mg/g. Kao i kod ranije spomenuta dva adsorbensa, modificirana ljuška sjemenki

suncokreta najveću učinkovitost uklanjanja pokazala je na 45 °C u iznosu 66,00 % i 3,07 mg adsorbiranog nitrata po g adsorbensa. pH za sva tri modificirana adsorbensa raste s povišenjem temperature i porastom početne masene koncentracije nitrata.

Učinkovitost eliminacije nitrata iz otpadne vode mesne industrije kod svih istraživanih adsorbensa uglavnom se smanjuje s povećanjem početne koncentracije nitrata što je u skladu s dobivenim rezultatima u različitim studijama. Stjepanović i sur. (2019.) također su ispitivali modificirani lignocelulozni materijal, te dobili slične rezultate. Količina uklonjenih nitratnih iona povećala se od 2,27 do 22,65 mg/g u modelnoj otopini nitrata, od 1,46 do 18,22 mg/g u modelnoj otpadnoj vodi, dok je količina uklonjenih nitrata u otpadnoj vodi mliječne industrije iznosila 2,26 do 14,4 mg/g, kod početne koncentracije nitrata u rasponu od 10 do 300 mg/L. Dobiveni rezultati prikazuju ovisnost kapaciteta adsorpcije nitrata o koncentraciji. Povećanje maksimalnog kapaciteta adsorpcije na višim koncentracijama može se pripisati većoj sili privlačenja između tekuće i čvrste faze. (Baek i sur., 2009.) Međuovisnost povećanja koncentracije nitrata u otopini i povećanje adsorpcijskog kapaciteta primjetili su i Chatterjee i Woo (2009.b), a ispitivali su učinkovitost uklanjanja nitrata pomoću kuglica kitozana.

Uspoređujući rezultate učinkovitosti uklanjanja nitrata iz svih uzoraka vode, može se utvrditi da svi ispitivani adsorbensi najveću učinkovitost uklanjanja imaju u modelnim otopinama nitrata, pri čemu se najučinkovitijim pokazala modificirana ljuska suncokreta. Očekivano, u realnim otpadnim vodama učinkovitost je niža zbog svog kompleksnog sastava i kompeticije drugih iona prisutnih u otpadnim vodama.

5.2. UTJECAJ VREMENA NA ADSORPCIJU NITRATA

Istražen je utjecaj vremena na efekt adsorpcije nitrata s modificiranim ljuskama bundeve, modificiranim ljuskama kakaovca i modificiranim ljuskama suncokreta pomoću modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i realnih uzoraka otpadnih voda konditorske i mesne industrije. Studije koje su ispitivale učinkovitost uklanjanja nitrata s drugim vrstama adsorbensa dale su slične rezultate. Santos i sur. (2016.) ispitivali su adsorpciju iona bakra te su uočili kako povećanjem vremena raste postotak uklanjanja od 11,4% - 23,2%. Mehdinejadani i sur., 2019. izvijestili su o intenzivnom uklanjanju nitrata modificiranom pšeničnom slamom unutar prvih 10 minuta reakcije.

Modelna otopina nitrata

Iz rezultata dobivenih ispitivanjem utjecaja vremena na adsorpciju nitrata uočljivo je da je adsorpcija nitrata na sve ispitane adsorbense brza u prvom koraku, što znači da se nakon prvih nekoliko minuta adsorbira velika količina nitrata, a nakon nekog vremena postiže se ravnotežno stanje (ljuska bundeve nakon 30 minuta, ljuska kakovca i ljuska suncokreta nakon 60 minuta) i usporava se proces adsorpcije. Kod modificirane ljuske bundeve već nakon 2 minute adsorbirano je 70,43%, a nakon 1440 minuta uklonjeno je 90,42%. Modificirana ljuska kakaovca na sve tri ispitane temperature također pokazuje porast učinkovitosti i kapaciteta adsorpcije s vremenom. Vrijednosti uklanjanja su na sve tri temperature niže u odnosu na modificiranu ljusku bundeve. Može se uočiti kako na sve tri temperature nakon 60 minuta dolazi do smanjenja intenziteta adsorpcije što bi se moglo pripisati vremenu potrebnom za približavanje ravnotežnom stanju. Promjena temperature nije značajno doprinijela povećanju učinkovitosti uklanjanja, pri čemu je za sva tri adsorbensa najveći kapacitet adsorpcije uočen nakon 1440 minuta na 35°C.

Keränen i sur. (2013.) su tijekom ispitivanja uklanjanja nitrata modificiranom piljevinom bora došli do sličnih rezultata. Modificirana piljevina bora dostigla je ravnotežu već nakon 2 minute adsorpcije pri čemu je adsorbirano više od 70 % nitrata. Adsorpcija je bila vrlo brza i vrijeme od 5-10 minuta bilo je dovoljno za postizanje ravnoteže.

Modelna otpadna voda

Kod adsorpcije nitrata na modificirane ljuske bundeve iz modelne otpadne vode pri 25 °C već nakon prve 2 minute uklonjeno je 73,56% nitrata, dok je kapacitet adsorpcije iznosio 2,74 mg/g. Uočeno je da se protekom vremena učinkovitost smanjuje, da bi nakon 120 minuta ponovo počela rasti i nakon 1440 minuta dosegla je maksimum od 91,83%. Od sve tri temperature može se uočiti blagi pad smanjenja učinkovitosti nakon 120 minuta. Golestanifar i sur. (2015.) tijekom ispitivanja adsorpcije nitrata na na noaluminij uočili su brzu adsorpciju u prvih nekoliko minuta, nakon čega je uslijedila znatno sporija sve do postizanja ravnotežnog stanja. Modificirana ljuska kakaovca pri 25 °C postiže najveći učinak od 92,25 % kada se veže 3,38 mg nitrata po jedinici mase adsorbensa. Za razliku od prethodna dva, rezultati ispitivanja modificirane ljuske suncokreta na 25 °C postigle su niži učinak (67,64%), dok je nakon 1440 minuta učinkovitost uklanjanja iznosio 91,20 %, a kapacitet adsorpcije 3,34 mg/g. Vidljivo je

da su se povećanjem temperature učinak i kapacitet adsorpcije smanjili pri istim eksperimentalnim uvjetima. Kod sva tri adsorbensa može se uočiti da se pH vrijednost smanjuje s povišenjem temperature.

Otpadna voda konditorske industrije

Dobiveni rezultati uklanjanja nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranim ljuskama bundeve, modificiranim ljuskama kakaovca i modificiranim ljuskama suncokreta ovisno o vremenu i temperaturi može se pokazati da povišenjem temperature raste učinak uklanjanja nitrata. Za ljuske bundeve kod sve tri temperature najviši je nakon 10 minuta, pri 25 °C iznosi 70,22%, pri 35 °C iznosi 77,25% i pri 45 °C iznosi 81,34%, dok kapacitet adsorpcije prati trend rasta od 2,40 mg/g, preko 2,64 mg/g i do 2,78 mg/g. pH vrijednosti se na sve tri temperature mijenjaju i uglavnom se kreću od pH = 5,05 do 5,80.

Učinkovitost uklanjanja nitrata pomoću modificirane ljuske kakaovca na 25 °C nakon 2 minute iznosila je 35,67% uz kapacitet adsorpcije 1,24 mg/g, a najveći učinak dosegnut je nakon 120 minuta 83,15% i 2,84 mg/g, dok je pri 35 °C iznosio 74,76% uz 2,55 mg adsorbiranih nitratnih iona po jedinici mase adsorbensa. Na temperaturi 45 °C najveći učinak uklanjanja nitrata je postignute nakon 10 minuta (84,23 %), te se nakon toga smanjuje. Kapacitet adsorpcije podjednak je kod sve tri temperature i kreće se u rasponu između 1,21 i 2,87 mg/g vezanih nitratnih iona.

Na 25 °C učinkovitost uklanjanja nitrata pomoću modificirane ljuske suncokreta nakon 2 minute iznosila je 35,52 %, kao i kod modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske bundeve. Najveću učinkovitost dosegla je nakon 10 minuta 72,00% uz kapacitet adsorpcije 2,46 mg/g. I pri 35 °C i 45 °C najveća učinkovitost uklanjanja nitrata dosegnuta je nakon 10 minuta, u iznosu 9,76 % (3,06 mg/g) na 35 °C i u iznosu 86,94 % (2,97 mg/g) na 45 °C. Nakon 10 minuta učinkovitost uklanjanja nitrata opada na sve tri temperature. pH vrijednost na sve tri temperature opada s vremenom i temperaturom. Namasivayam i sur. (2005.) u svom istraživanju ispitivali su uklanjanje nitrata aktivnim ugljenom modificiranim s cink kloridom i ustanovili da se ravnotežno stanje uspostavilo već nakon 4 minute adsorpcije, pri čemu se količina adsorbiranog nitrata povećala s 1,94 na 6,24 mg/g. Dobiveni rezultati slični su istraživanjima koja su pokazala prisutnost faze intenzivnog vezivanja, adsorpcije i izmjene iona sve do zasićenja te nakon toga usporavanja vezanja i postizanja ravnotežnog stanja.

Otpadna voda mesne industrije

Rezultati dobiveni istraživanjem utjecaja vremena na adsorpciju u skladu su sa ranijim ispitivanjima koja su također pokazala postojanje faze intenzivnog vezanja /adsorpcije/ izmjene iona sve do trenutka zasićenja pri čemu je vezanje sporije i teži k ravnotežnom stanju. Mondal i sur. 2019. uklanjali su nitrata prahom ljuske luka i ustanovili su da se maksimalna učinkovitost uklanjanja od 81,15% postiže nakon 10 minuta. Rezultate slične ovima dobili su i Stjepanović i sur., (2019.) istraživanjem uklanjanja nitratnih iona modificiranim lignoceluloznim materijalima. Uočili su da se povećava adsorpcijski kapacitet povećanjem vremena kontakta, pri čemu su uočili 2 faze: početno brzo uklanjanje tijekom prvih 20 minuta čime je uklonjeno više od 70 % nitrata iz modelne otopine nitrata i više od 30 % iz modelne otpadne vode i realnih otpadnih voda i druge faze gdje je uklanjanje sporije do postizanja ravnoteže.

Uspoređujući učinkovitost uklanjanja nitrata iz svih uzoraka vode pomoću svih ispitanih materijala, može se utvrditi da svi imaju pozitivan trend uklanjanja, pri čemu je najmanje nitrata uklonjeno iz otpadne vode mesne industrije. Modificirana ljuska suncokreta, u usporedbi s modificiranom ljuskom bundeve i modificiranom ljuskom kakaovca pokazala se kao najučinkovitija za uklanjanje nitrata iz otpadne vode mesne industrije. Promatrajući dobivene rezultate može se vidjeti da kod modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske suncokreta učinkovitost uklanjanja raste do 30 minuta, odnosno 60 minuta i onda počinje padati i opet raste kod 1440 minuta. Kod modificiranih ljuski bundeve učinkovitost raste do 240 minuta, nakon toga pada da bi nakon 1440 minuta pokazale drastičan porast. (pri 35 °C učinkovitost uklanjanja iznosi 4,23 mg/g). Slične rezultate dobili su Bhatnagar i sur. 2010. upotrebom adsorbensa na bazi kokosa, pri čemu se povećanjem vremena kontakta postotak uklanjanja smanjivao do 50 minuta, a zatim je ponovo počeo rasti i postigao ravnotežu nakon 60 minuta. Namasivayam i Sangeetha (2005.a) ispitivali su uklanjanje nitrata aktivnim ugljenom aktiviranim sa $ZnCl_2$ i ustanovili da se ravnotežno stanje uspostavlja nakon 4 minute adsorpcije, a količina adsorbiranog nitrata povećala se s 1,94 na 6,24 mg/g

5.3. UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI NA ADSORPCIJU NITRATA

Modelna otopina nitrata

Istražen je utjecaj pH vrijednosti na učinak uklanjanja nitrata iz modelnih otopina nitrata primjenom modificirane ljuške bundeve, modificirane ljuške kakaovca i modificirane ljuške suncokreta na tri različite temperature, a iz dobivenih rezultata je uočljivo da je učinkovitost uklanjanja nitrata skoro jednaka kod svih temperatura i kod svih ispitanih adsorbensa i u svim ispitanim slučajevima najniža je kod najniže pH vrijednosti (pH = 2). Rezultati modificirane ljuške suncokreta pokazuju da porast temperature negativno utječe na porast učinkovitosti jer je najveća učinkovitost dostignuta kod najniže temperature, a adsorpcijski kapacitet iznosio je 2,99 mg/g (pH = 6). Modificirana ljuška bundeve najveću učinkovitost pokazala je kod pH = 6 (3,02 mg/g) kao i kod modificirane ljuške suncokreta, dok je modificirana ljuška kakaovca najveću učinkovitost pokazala pri pH = 8 (3,04 mg/g). Uspoređujući učinkovitost navedenih adsorbensa, može se ustvrditi da su modificirane ljuške bundeve pokazala veća adsorptivna svojstva u odnosu na ostale adsorbense.

Modelna otpadna voda

Iz rezultata se može uočiti kako najveća učinkovitost uklanjanja za modificiranu ljušku bundeve postignuta kod pH = 4 (82,69%) uz kapacitet adsorpcije 3,09 mg/g. Uočljivo je da povećanje pH vrijednosti ima negativan učinak, jer povećanjem opada učinkovitost adsorpcije. Kod modificirane ljuške kakaovca raspon kapaciteta adsorpcije raste od 2,37 do 3,26 mg/g. Može se uočiti da povišenjem temperature dolazi do smanjenja kapaciteta adsorpcije. Za modificiranu ljušku suncokreta kod sve tri temperature najveća učinkovitost uklanjanja dostignuta je kod pH = 4, pri 25 °C iznosi 81,71%, pri 35 °C iznosi 90,17% i pri 45 °C iznosi 82,28%. Najniži učinak uklanjanja postignut je kod pH = 6 i pri 25 °C (50,71%). Katal i sur. (2012) prijavili su rezultate za ispitivanje aminirane rižine ljuške za uklanjanje nitrata pri pH = 7 54 mg/g što je nešto niže nego su dobili Orlando i sur. (2002). Navedeni autori odredili su kapacitet adsorpcije u iznosu 74 mg/g za sličan aminirani proizvod rižine ljuške. Maksimalni kapacitet postigli su pri pH = 6. Prema njihovim saznanjima mali adsorptivni kapacitet pri niskom pH događa se zbog disocijacije funkcionalnih skupina na adsorbensu, a smanjena učinkovitost adsorpcije pri visokom pH zbog visokog udjela OH⁻ iona.

Otpadna voda konditorske industrije

Učinak pH vrijednosti na mehanizam uklanjanja nitrata iz otpadne vode konditorske industrije pokazao je da i u otpadnoj vodi konditorske industrije promjenom temperature i pH vrijednosti dolazi do promjene količine adsorbiranih nitrata. Upotrebom modificiranih ljuski bundeve za adsorpciju nitrata postignut je najveći učinak uklanjanja nitrata pri pH = 2 (90,52%) kod temperature 35 °C, gdje je kapacitet adsorpcije iznosio 3,09 mg/g. Vidljivo je kako povećanjem pH vrijednosti dolazi do pada učinka uklanjanja. Kod 45 °C najveći efekt uklanjanja ostvaren je pri pH = 6 (82,29%), a kapacitet adsorpcije iznosio je 2,94 mg/g. Promatranjem rezultata uočljivo je da se povećanjem temperature povećava učinak uklanjanja dok povećanje pH vrijednosti ima obrnut učinak.

Rezultati uklanjanja nitrata dobiveni upotrebom modificiranih ljuski suncokreta prikazuju da povećanjem temperature raste učinak uklanjanja nitratnih iona iz otpadne vode konditorske industrije, dok kao i kod ostalih korištenih materijala i ispitivanih voda povećanjem pH vrijednosti učinak uklanjanja opada. Kod 35 °C najveći efekt uklanjanja postignut je pri pH = 2 (86,21%) a time ujedno i najveći kapacitet adsorpcije 2,94 mg/g vezanih iona. Chatterjee i Woo (2009.) ustanovili su također kako se učinak uklanjanja nitrata povećava smanjenjem pH vrijednosti pri čemu je to smanjenje rezultiralo većim broj protona dostupnih za protonaciju amino grupe kitozana. Iz toga proizlazi veći postotak adsorpcije nitrata radi povećanja elektrostatskih sila među negativno nabijenim nitratnim grupama vezanim na kitozan i pozitivno anijenih amino grupa.

Otpadna voda mesne industrije

Iz rezultata je uočljivo da se povećanjem pH vrijednosti i temperature smanjuje učinak uklanjanja i kapacitet adsorpcije. Raspon kapaciteta adsorpcije za modificiranu ljusku bundeve kreće se od 1,83 do 3,42 mg/g. Povišenjem temperature na 35 °C učinkovitost uklanjanja pada, a najveći učinak postignut je kod pH = 7 (52,88%). Kao i kod modificiranih bundeve, i za modificiranu ljusku kakaovca opažen je trend opadanja učinka uklanjanja povišenjem temperature. Najveći efekt uklanjanja nitratnih iona ostvaren je pri 25 °C i pH = 7 (78,93%) gdje je kapacitet adsorpcije iznosio 3,57 mg/g. Kod modificiranih ljuski suncokreta najveći učinak ostvaren je pri pH = 10 (75,87%). Uzimajući u obzir prethodno dobivene rezultate može se zaključiti da učinkovitost uklanjanja nitratnih iona primjenom različitih materijala ovisi o

temperaturi i pH vrijednosti. Sam utjecaj pH vrijednosti na učinkovitost uklanjanja nitratnih iona tema je brojnih studija i tijekom ispitivanja čini jednu od važnijih varijabli. Kalaruban i sur. (2016.) ispitivali su uklanjanje nitrata iz vodenih otopina modificiranim lignoceluloznim poljoprivrednim otpadom. Prilikom ispitivanja nije bilo statistički značajne razlike u adsorpciji u rasponu pH od 3 do 9. Postotak adsorpcije povećao se od 42 % do 49% porastom pH vrijednosti za modificiranu kokosovu koprnu i 37% do 45% za modificirani klip kukuruza. Dok je za nemedificirani klip kukuruza došlo do povećanja od 3 do 8%, a za nemedificiranu koprnu kokosa od 3 do 9%. Povećanje adsorpcije na modificiranim materijalima objasnili su pozitivno nabijenom površinom dobivenu amino grupama. Ne modificirani materijali pokazali su vrlo nizak postotak adsorpcije zbog negativno nabijene površine adsorbensa.

S druge strane, Karthikeyan i sur. (2020.) ustanovili su da pH otopine ima veliki utjecaj na kapacitet adsorpcije fosfata i nitrata na modificiranim listovima banane. U eksperimentu, pH otopine varirao je od 2 do 12. Dobiveni rezultati pokazali su da kapacitet adsorpcije raste povećanjem pH u rasponu od 3 do 7. Daljnjim povećanjem pH vrijednosti od 8 do 12 kapacitet adsorpcije je počeo padati. Dobivene rezultate pojasnili su pojavom elektrostatske sile koja se pojavila između aniona i adsorbensa (pozitivno nabijena grupa) u kiselom mediju i mogućom protonacijom. U slučaju alkalne sredine, manje učinkovita adsorpcija može se objasniti velikom količinom hidroksilnih iona prisutnih u vodenoj otopini.

Istovjetne rezultate dobili su i Qiao i sur. (2019.) istraživanjem adsorpcije nitrata i fosfata iz vodenih otopina otpadnim čajem obogaćenim amino grupama. Kapacitet adsorpcije nitrata i fosfata drastično se povećao pri pH 2 do 3 i ostao konstantan do pH 10, a počeo drastično opadati povećanjem pH vrijednosti od 10 do 12. Najbolja adsorpcija bila je između pH 3 i pH 10. Rezultate su objasnili povećanjem kompeticije između OH^- i nitratnih iona za mjesta adsorpcije.

Najveći adsorpcijski kapaciteti u modelnoj otopini nitrata, u modelnoj otpadnoj vodi i u otpadnoj vodi mesne industrije postignuti su s modificiranom ljuskom suncokreta. U otpadnoj vodi konditorske industrije kao najbolji materijal pokazala se modificirana ljuska bundeve. Modificirana ljuska kakaovca pokazala se kao najlošiji izbor kod otpadne vode konditorske industrije. Promatrajući rezultate može se uočiti da je kod sva tri korištena materijala povišenjem temperature i pH vrijednosti došlo do pada učinka uklanjanja a time i kapaciteta adsorpcije.

5.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE ADSORBENSA NA ADSORPCIJU NITRATA

Učinak masene koncentracije adsorbensa istražen je na svim odabranim materijalima, a proces adsorpcije odrađen je pri tri različite temperature, 25, 35 i 45 °C, pri masenim koncentracijama adsorbensa od 1, 2, 4, 6, 8 i 10 g/L, dok su ostali uvjeti bili: $y_0 = 30 \text{ mg/L}$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130/\text{min}$.

Modelna otopina nitrata

Usporedbom sva tri materijala uočljivo je da je najveći efekt uklanjanja ostvaren modificiranom ljuskom bundeve pri 35 °C i 10 g/L adsorbensa (96,37%), a kapacitet adsorpcije iznosio je 3,50 mg/g. Kod sva tri ispitana adsorbensa najmanji učinak uklanjanja je na 45°C i pri koncentraciji 1 mg/l (ljuska bundeve 46,57%; ljuska kakaovca 47,04% i ljuska suncokreta 43,27%). U svom istraživanju Stjepanović i sur. (2019.) ustanovili su da je količina uklonjenih nitrata proporcionalana povećanju koncentracije adsorbensa, pri čemu je najveći adsorpcijski kapacitet postignut modificiranim ljuskama lješnjaka na 25°C i 10 g/l adsorbensa (7,26 mg/g).

Modelna otpadna voda

Iz dobivenih rezultata uočljivo je da se povećanjem temperature i masene koncentracije adsorbensa povećava učinak uklanjanja i kapacitet adsorpcije nitratnih iona. Najniže vrijednosti za modificiranu ljusku bundeve dobivene su pri 25 °C, pri čemu kapacitet adsorpcije raste od 2,02 mg/g pri masenoj koncentraciji adsorbensa 1 g/L do 2,98 mg/g pri masenoj koncentraciji 10 mg/L adsorbensa. Porastom temperature na 35 °C raste i učinak uklanjanja i kapacitet adsorpcije. Trend opadanja prati i kapacitet adsorpcije. Kod najniže ispitivane temperature dobiveni su sljedeći rezultati za kapacitet adsorpcije: za modificiranu ljusku bundeve 2,02 – 2,98 mg/g, za modificiranu ljusku kakaovca 1,56 – 2,88 mg/g i za modificiranu ljusku suncokreta 2,35 – 2,96 mg/g. Ispitivanje učinka koncentracije adsorbensa na učinak uklanjanja nitrata važan je parametar radi dizajniranja kolona ionskih izmjenjivača, jer pravilno odabrana koncentracija već i u malim dozama može lako ukloniti velike koncentracije nitrata iz otpadnih voda. Moyo i sur. (2012.) uočili su kako povećanje koncentracije doze adsorbenta od 0,5 do 1,5 g/L povećava postotak uklanjanja nitrata s 38,8 na 68,4%. Prema njihovom mišljenju to je zbog sve većeg broja dostupnih mjesta adsorpcije, pri čemu je kritična koncentracija vrijednosti doziranih ljuski bila 2,0 g.

Otpadna voda konditorske industrije

Ispitivanjem sva tri modificirana adsorbensa pokazalo je da učinak uklanjanja raste porastom temperature i povećanjem početne masene koncentracije adsorbensa. Kod modificirane ljuste bundeve opadanje učinka uklanjanja uočeno je kod 45°C (46,57% - 82,66%). Rezultati modificirane ljuste kakovca prate trend modificirane ljuste bundeve gdje učinkovitost također opada pri 45 °C, te je najveća kod 10 mg/L i iznosi 83,65%. Isti trend vidljiv je i kod upotrebe modificirane ljuste suncokreta pri čemu je sam efekt uklanjanja najveći na 35 °C (92,44%). Hafshejani i sur. (2012.) prilikom ispitivanja utjecaja masene koncentracije adsorbensa uočili su kako povećanje koncentracije adsorbenta od 1 do 40 g/l povećava efikasnost adsorpcije nitrata do 90% i uzrokuje smanjenje adsorpcijskog kapaciteta modificiranog ugljena šećerne trske. Primijetili su da je optimalna koncentracija 2 g/l jer se postiže ravnoteža između kapaciteta adsorpcije i učinkovitosti adsorpcije.

Otpadna voda mesne industrije

Iz rezultata je vidljivo da je između 2 mg/L i 4 mg/L intenzitet uklanjanja nitratnih iona vrlo brz. pH vrijednost kao i u ranijim ispitivanjima povećanjem temperature i masene koncentracije opada.

Doziranje adsorbensa važan je faktor koji određuje optimalnu količinu adsorbensa koja je potrebna za uklanjanje određene količine zagađivača iz otopine (Du i sur.,2012.) Generalno, povećanje doze adsorbensa povećavaju se svojstva adsorpcije adsorbata iz otopine zbog više mogućih slobodnih aktivnih mjesta i povećanju površine na višim dozama (Hu i sur., 2015.; Angosto i sur., 2023.).

Divband i sur. (2016.) ispitivali su utjecaj doze adsorbensa na slami šećerne trske u otopini nitrata koncentracije 50 mg/L tijekom 24 h. Evidentno je bilo da se povećanjem doze adsorbensa od 1 do 40 g/L učinak uklanjanja nitrata raste do 90 %, dok se kapacitet adsorpcije smanjuje. Daljnje povećanje mase adsorbensa za 20 g/L nije značajno utjecalo na kapacitet adsorpcije nitrata. Slični rezultati dobiveni su i u drugim istraživanjima, gdje je utvrđeno da se efikasnost adsorpcije nitrata iz vodenih otopina povećava do optimalne doze i daljnjim povećanjem kapacitet adsorpcije ostaje konstantan (Katal i sur., 2012.; Mehrabinia i sur., 2021.).

Mehdinejadini i sur. (2019.) istraživali su utjecaj mase adsorbensa primjenom modificirane slame pšenice. U eksperimentu se raspon mase adsorbensa kretao se od 0,25 do 3 g/L, koncentracija nitrata bila je 20 mg/L, pri čemu je učinak nitrata značajno porastao od 50% do 82,5% povećanjem količine modificirane slame pšenice od 0,25 g/L do 1 g/L, dok se povećanjem mase adsorbensa od 1 g/L do 2 g/L učinak uklanjanja povećao samo od 82,5% do 85 %. Puno efikasnija adsorpcija nitrata na modificiranu slamu pšenice kod doze 0,25 g/L do 1 g/L može biti rezultat povećanja promijenjivog dijela i većeg broja dostupnih mjesta adsorbensa (Milmile i sur., 2011). Međutim, manje poboljšanje pri adsorpciji nitrata u rasponu od 1 g/L do 2 g/L može biti pripisano konglomeraciji čestica pri visokim dozama adsorbensa, što može dovesti do smanjenja efektivne površine adsorbensa (Katal i sur., 2012.; Mehdiadjani i sur. 2019.) Istovjetne rezultate pokazali su Mondal i sur. (2019.) ispitivanjem praha ljuske luka. Tijekom eksperimenta količina adsorbensa varirala je od 0,1; 0,5; 1,0 i 1,5 mg/50 ml otopine. Dobiveni rezultati pokazali su da se zantan postotak uklanjanja nitrata pojavio kod minimalne doze adsorbensa od 0,1 g praha ljuske luka. Međutim, daljnje povećanje doze adsorbensa dovelo je do smanjenja adsorpcije. (Quardi i sur., 2015.) No, skoro suprotne rezultate dobili su Bae i sur. 2016. uklanjanjem nitrata aktivnim perlitom.

5.5. ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE NITRATA ADSORPCIJSKIM IZOTERMAMA

Adsorpcijske izoterme bitan su model izražavanja adsorpcijskih mehanizama jer različite parametre prikazuju mehanizam navedenih procesa. Adsorpcijske izoterme opisuju poseban odnos između koncentracije adsorbanta kao i njegov stupanj akumulacije na površinu adsorbensa kod konstantne temperature (Sepehr i sur., 2013.) Pomoću adsorpcijskih izoterma, definiraju se svojstva adsorbensa koja se dobivaju nizom eksperimentalnih testova u laboratorijima. Njihovo modeliranje važno je za predviđanje i usporedbu svojstava adsorpcije, što je vrlo važno za optimiziranje adsorpcijskih sustava (Thomson i sur., 2001.). Adsorpcija se prikazuje adsorpcijskim izotermama, to jest, funkcijom koja povezuje količinu adsorbata na adsorbensu pri konstantnoj temperaturi. Raspodjela tvari poput metala, aniona, kationa i sl., između tekuće i krute faze, može se opisati Langmuirovom i Freundlichovom adsorpcijskom izotermom (Chen, 2015.). Zhen i sur., 2022. uočili su da je Langmuirov model izoterme bio prikladniji od Freundlichovog modela za adsorpcijskom ponašanje Fe-RBC-600.

Rezultati ovog rada obrađeni su matematičkim modelima pomoću kojih su prikazana ravnotežna stanja adsorpcijskih mehanizama kod konstantnih temperatura (25, 35 i 45 °C). U tu svrhu primjenjene su tri adsorpcijske izoterme: Langmuirova, Freundlichova i Dubinjin-Raduškjevičeva. Adsorpcijske izoterme za testirane adsorbense (modificirana ljuska bundeve, modificirana ljuska kakaovca i modificirana ljuska suncokreta) utvrđene su uz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode, otpadne vode konditorske i mesne industrije početnih koncentracija nitrata 10, 30, 50, 100, 200 i 300 mg/L pri čemu pH otopine nije mijenjan, tijekom 120 minuta i pri 130 protresanja/minuti.

Modelna otopina nitrata

Promatrajući dobivene podatke za sva tri adsorbensa, može se uočiti da je kod svih istraživanih adsorbensa najmanja raspršenost dobivenih podataka primjenom Freundlichovog modela. Prema tome, može se zaključiti da Freundlichov model najbolje se slaže s eksperimentalnim podacima i predstavlja odgovarajući model za prikazivanje ravnotežnog stanja adsorpcijskog mehanizma u danom rasponu masenih koncentracija nitrata za sva tri testirana materijala.

Kod modificirane ljuske suncokreta dobivene su najveće n vrijednosti. Može se uočiti da n vrijednost za modificiranu ljusku kakaovca povišenjem temperature raste i to pri 25°C iznosi 1,529, pri 35 °C iznosi 1,563 i pri 45 °C iznosi 1,714, dok kod modificirane ljuske bundeve povećanjem temperature opada, pri 25°C iznosi 1,946, pri 35 °C iznosi 1,534 i pri 45 °C iznosi 1,583.

Parametar K_f najveći je kod modificirane ljuske kakaovca pri temperaturi 35 °C i iznosi 1,833 (mg/g)((L/mg)^{1/n}), a najmanji kod modificirane ljuske suncokreta također pri 35 °C i iznosi 1,036 (mg/g)((L/mg)^{1/n}). Öztürk i Bektaş, 2004. ustanovili su da se kad raste vrijednost K_f raste i kapacitet adsorpcije. Prema Langmuirovoj izotermi najveći kapacitet adsorpcije ostvaren je sa modificiranom ljuskom kakaovca na 25 °C i iznosi 21,459 mg/g, 13,351 na 25°C sa modificiranom ljuskom suncokreta i na 35 °C za modificiranu ljusku bundeve i iznosio je 19,305 mg/g, dok je prema Dubinin-Radushkeviciu najmanja raspršenost podataka kod modificirne ljuske kakaovca.

Këranaen i sur., 2013., utvrdili su da Langmuirov model bolje odgovara za opis adsorpcije nitrata ($R^2 = 0,939 - 0,994$) od Freundlichovog modela ($R^2 = 0,848 - 0,965$). Najveći kapacitet

adsorpcije postignut je sa borovom piljevinom (31,55 mg/g). Generalno, porastom vrijednosti K kod Freundlichovog modela, raste kapacitet adsorpcije (Öztürk i Bektaş, 2004.). Yao i sur., (2023.) primijetili su da Langmuirov model omogućuje bolju prilagodbu za više ravnotežnih adsorpcijskih podataka od Freundlichovog modela, s maksimalnom učinkovitošću uklanjanja NO_3^- -N (62,11%) i kapacitetom adsorpcije (1,339 mg/g) u PO700 pod uvjetima pH = 2, doza biougljena = 50 mg/L, a vrijeme reakcije 24 h.

Modelna otpadna voda

Iz dobivenih rezultata za sva tri ispitana materijala uočljivo je da se mogu najbolje opisati Freundlichovim modelom. Relativni adsorpcijski kapacitet (konstanta K_f) najveći je pri 35°C za modificiranu ljusku kakaovca 2,212 (mg/g)(L/mg), a povećanjem temperature na 45°C ponovo se smanjuje i najmanji je kod modificirane ljuske bundeve 1,006 212 (mg/g)(L/mg). Konstanta n svoj maksimum dostiže na 45°C 2,061 za modificiranu ljusku suncokreta, a minimum na 35°C kod modificirane ljuske kakaovca 1,238. U literaturi su pronađeni podatci koji odgovaraju Langmuirovoj adsorpcijskoj izotermi. Mondal i sur. (2019.) ispitivanjem modela ustanovili su da su podatci za ljusku luka najbolje opisani Langmuirovim modelom, a iste rezultate dobili su i Hafshejani i sur. (2016.) prilikom modeliranja modificiranog ugljena šećerne trske.

Otpadna voda konditorske industrije

Rezultati dobiveni za konstantu n mijenjaju se promjenom temperature. Kod modificirane ljuske bundeve povećanjem temperature smanjuju se od 25°C od iznosa 1,869 do 1,531 na 45°C. Kod ostala dva ispitivana adsorbenta vrijednosti konstante n na 35°C opadnu, a povišenjem temperature na 45°C ponovo rastu. Kod modificirane ljuske bundeve dobiveni rezultati slijede Freundlichov model adsorpcije na svim temperaturama i uočljivija je bolja korelacija izračunatih podataka u odnosu na Dubinin-Raduškijevičev i Langmuirov model, pri čemu je najlošije slaganje podatak uočeno kod Langmuirovog modela. Za modificiranu ljusku kakaovca, kao i kod prethodno navedenog adsorbensa, podatci prate Freundlichov model adsorpcije na svim temperaturama što se objašnjava boljom korelacijom izračunatih podataka u odnosu na Dubinin-Raduškijevičev i Langmuirov model.

Iz dobivenih rezultata za sva tri ispitana materijala uočljivo je da bolje koreliraju s Freundlichovim modelom koji podrazumijeva višeslojnu adsorpciju na energetski heterogenoj površini. No, u usporedbi sa rezultatima za modelnu otopinu nitrata podaci su pokazali lošije slaganje kod oba modela. Stjepanović i sur. (2019.) u svom istraživanju također su prikazali bolje slaganje podataka sa Freundlichovim modelom ispitivanjem adsorpcijskih svojstava modificiranog pivskog tropa.

Otpadna voda mesne industrije

Iz dobivenih eksperimentalnih vrijednosti može se utvrditi kako se mehanizam adsorpcije na modificirane ljuške bundeve, modificirane ljuške kakaovca i modificirane ljuške suncokreta može najbolje opisati Freundlichovim modelom adsorpcijske izoterme koji podrazumijeva višeslojnu adsorpciju na energetski heterogenoj površini, a slijedi ga Dubinin-Radushkevicev model, dok je Langmuirov model pokazao najlošije slaganje podataka.

Keränen i sur. 2013., također su uočili bolje slaganje s nelinearnim Freundlichovim modelom kod adsorpcije nitrata na borovoj kori, kori smreke, kori breze i treseta. Tijekom ispitivanja modificiranog praha ljuške luka, Mondal i sur., 2019. ustanovili su maksimalan kapacitet adsorpcije 5,93 mg/g pri čemu su se dobiveni rezultati mogli najbolje opisati Langmuirovoj izotermi. No, rezultati su pokazivali i dobro slaganje s Freundlichovim modelom. Freundlichov model izražava reverzibilnu adsorpciju i nije ograničen stvaranjem jednog sloja (Zhen i sur., 2015.), dok je s druge strane Langmuirova adsorpcijska izoterma bazirana na pretpostavci da su mjesta adsorpcije homogena i da svako mjesto može adsorbirati najviše jednu molekulu u sloju (Keränen i sur., 2015.) Eksperimentom na sjemenskoj pogači, Adenuga i sur. 2019., ispitivali su uklanjanje iona Cd^{2+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} , pri čemu su koeficijenti korelacije za Langmuirov model Pb^{2+} 0,9991, Cd^{2+} 0,9746 i Zn^{2+} 0,9766, a kod Freundlicha Pb^{2+} 0,9992, Cd^{2+} 0,9920 i Zn^{2+} 0,9331. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se Freundlichov model bolje uklapa kod Pb^{2+} i Cd^{2+} , a Langmuir bolje opisuje rezultate za Zn^{2+} .

5.6. ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE NITRATA KINETIČKIM MODELIMA

Procesi adsorpcije i njihova učinkovitost prati se kinetikom, a dostupnim kinetičkim modelima određuje se mehanizam procesa adsorpcije.

Eksperimentalno prikupljene vrijednosti obrađene su pomoću tri kinetička modela i to modelom pseudo-prvog reda, modelom pseudo-drugog reda i modelom unutarčestične difuzije. Kinetički modeli ispitani su u ovisnosti o temperaturi adsorpcije (25, 35 i 45 °C), 1440 minuta.

Modelna otopina nitrata

Iz dobivenih vrijednosti koeficijenta korelacije, može se vidjeti da se mehanizam adsorpcije nitrata na modificiranu ljusku bundeve, najbolje slaže s modelom pseudo-drugog reda što ukazuje da se vezanje čestica adsorbata na površinu adsorbensa odvija uspostavljanjem kemijskih veza. Kinetički model pseudo – drugog reda pretpostavlja da je korak koji određuje brzinu reakcije u interakciji između dvije čestice reagensa i obično se koristi za opisivanje kemijske adsorpcije (Ho i McKay, 1999., Zhen i sur., 2015.) Model pseudo - prvog reda pretpostavlja da se brzina adsorpcije linearno smanjuje povećanjem kapaciteta adsorpcije (Zhen i sur., 2015.) U sustavu tekućina – krutina, unutarčestična difuzija koristi se za identifikaciju kontrole procesa adsorpcije mehanizmom difuzije, gdje je stopa procesa adsorpcije ovisna o brzini difuzije adsorbata kroz adsorbens (Xu i sur., 2013.) U ranijem istraživanju na modificiranoj šećernoj trsci, Divband i sur., 2016. također su dobili rezultate s većim koeficijentima korelacije za model pseudo – drugog reda, što je indiciralo da je kemijska adsorpcija stopa kontroliranog mehanizma. Slične rezultate prijavili su i drugi istraživači, gdje je kinetički model pseudo – drugog reda pokazao dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima za adsorpciju nitratnih iona (Demiral i Güzüzoğlu, 2010.) Poznato je da je adsorpcija višestupanjski proces u kojem se adsorbat transportira iz otopine na čvrstu fazu u unutrašnjost adsorbensa gdje se zadržavaju (Olgun i sur., 2013.). Vrijednost C upućuje na debljinu graničnog sloja i što je veći, deblji je i granični sloj (Mao i sur., 2012.). Ako je za vrijeme adsorpcije prisutna unutarčestična difuzija, ovisnost q_t o $t^{1/2}$ bit će linearan, i navedena linija prolazi kroz ishodište, tada je proces koji ograničava brzinu samo unutarčestična difuzija. Vrijednosti za C_1 rastu povećanjem temperature, 25 °C 2,527, na 35°C 2,322 i na 45 °C iznosi 2,152, a s druge strane

vrijednosti brzine k_1 rastu povećanjem temperature, i na 25 °C sa 0,029 mg/g min^{0,5} na 0,091 na 45 °C. U drugoj fazi C_2 vrijednosti rastu povećanjem temperature, a brzina k_2 povećanjem temperature opada. U svom istraživanju Angosto i sur., 2023. utvrdili su da je kinetički model pseudodrugog reda najbolje objasnio kinetiku procesa, pri čemu je prevladavao proces kemisorpcije.

Prilikom primjene modificirane ljuske kakaovca najbolje slaganje s modelom pseudo – drugog reda. Poput prethodna dva materijala, i modificirane ljuske suncokreta podliježu kinetičkom modelu pseudo – drugog reda.

Modelna otpadna voda

Za modificirane ljuske bundeve, najbolje slaganje postiže se 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 raste s povećanjem temperature. Najbolje slaganje dobivenih eksperimentalnih podataka ostvaruje se s kinetičkim modelom pseudo-drugog reda s obzirom da su dobivene vrijednosti koeficijenta korelacije (R^2) u rasponu od 0,996 do 0,998. U odnosu na modificirane ljuske bundeve i modificirane ljuske suncokreta, modificirana ljuska kakaovca ima niži ravnotežni adsorpcijski kapacitet na 25 °C (2,822 mg/g). Na 35 °C adsorpcijski kapacitet iznosio je 2,578 mg/g, a pri 45 °C 2,615 mg/g. Olgun i sur. (2013.) ispitivanjem modificiranog otpada bora, kao i Stjepanović i sur. (2019.) ispitivanjem modificiranog pivskog tropa također su potvrdili da adsorbensi najčešće podliježu modelu pseudo-drugog reda.

Otpadna voda konditorske industrije

Rezultati za ravnotežni adsorpcijski kapacitet kod modela pseudo-drugog reda se povišenjem temperature smanjuju, naveći je na 25°C za modificiranu ljusku kakaovca 1,946 mg/g, a kod modela pseudo-prvog reda se povećavaju. Kod koeficijenta brzine vrijednosti rastu povećanjem temperature i kod modela pseudo-prvog reda i pseudo odela drugog-reda. Slaganje kinetičkih modela s eksperimentalnim rezultatima s primjenjenim modificiranim ljuskama bundeve, modificiranim ljuskama kakaovca i modificiranim ljuskama suncokreta u otpadnoj vodi konditorske industrije pokazuje da kinetika procesa adsorpcije na modificirane ljuske sjemenki bundeve najviše odgovara modelu pseudo – drugog reda. Modificirana ljuska

kakovca i modificirana ljuska suncokreta, kao i prethodno testiran materijal vežu nitratne ione prema zakonitosti kinetičkog modela pseudo-drugog reda što podrazumijeva adsorpciju nitrata uspostavljenjem kemijskih veza s funkcionalnim grupama na površini adsorbensa. Chen i sur. (2010.) u svom istraživanju modificiranih ostataka pšenice također su pokazali slaganje podataka sa pseudo modelom drugog reda.

Otpadna voda mesne industrije

Iz dobivenih rezultata može se uočiti da svi navedeni adsorbensi opisuju najbolje slaganje s modelom pseudo-drugog reda, kao i u ranije obrađenim vodenim medijima. Dobiveni rezultati ravnotežnih adsorpcijskih kapaciteta, izračunati pomoću modela pseudo-drugog reda, manji su u odnosu na rezultate dobivene u modelnoj otopini nitrata, modelnoj otpadnoj vodi i otpadnoj vodi konditorske industrije, no u korelaciji su s vrijednostima dobivenim iz eksperimentalnih podataka. Iz dostupne literature, također se može uočiti da su i razna druga istraživanja ispitivanjem mehanizama adsorpcije potvrdile da adsorbensi najčešće podliježu modelu pseudo – drugog reda.

Mondal i sur., 2019. ispitujući adsorpciju nitrata na modificirani prah ljuske luka, dobili su rezultate koji se bolje mogu opisati modelom unutarčestične difuzije $R^2 = 1$, slijedi model pseudo - prvog reda, $R^2 = 0,975$, te model pseudo – drugog reda $R^2 = 0,924$. Keränen i sur., 2013. ispitivali su uklanjanje nitrata adsorpcijom na različitim modificiranim adsorbensima i dobili su slijedeće rezultate za ravnotežni adsorpcijski kapacitet: za modificiranu piljevinu bora $q_e = 6,402$ mg/g, modificiranu borovu koru $q_e = 6,397$ mg/g, modificiranu koru smreke $q_e = 6,375$ mg/g, modificiranu koru breze $q_e = 6,488$ mg/g i modificirani treset $q_e = 6,057$ mg/g, pri čemu su se koeficijenti korelacije kretali od R^2 0,99995 do 0,99999 i najbolje slaganje pokazali su sa modelom pseudo – drugog reda. Adsorpciju fosfata i nitrata na modificirani otpad čaja ispitivali su Qiao i sur., 2019., te su dobivenim koeficijentima korelacije ustanovili da se najbolje slažu s kinetičkim modelom pseudo – drugog reda, gdje su vrijednosti teorijskog kapaciteta adsorpcije za nitrate bili 11,57 mg/g, a za fosfate 46,99 mg/g, a oni dobiveni eksperimentalnim putem nisu se značajnije razlikovali, za nitrate 11,71 mg/g i fosfate 47,01 mg/g.

5.7. ISPITIVANJE ADSORPCIJE NITRATA U KOLONI

Radi boljeg shvaćanja i prikupljanja podataka o prikladnosti materijala (ljuske bundeve, ljuske kakaovca i ljuske suncokreta) za kemijsku modifikaciju i njihovoj mogućnosti da eliminiraju nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode, te otpadnih voda konditorske i mesne industrije, odrađena su ispitivanja u koloni, kontinuiranim postupkom uz peristaltičku pumpu. Za ispitivanje primjenjena je staklena kolona unutarnjeg promjera 13 mm, 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. Napravljena su tri ciklusa sorpcije i desorpcije gdje je to bilo moguće.

Modelna otopina nitrata

Sva tri ispitivana adsorbensa u modelnoj otopini nitrata provedena su u tri ciklusa. Pokazalo se da su navedeni adsorbensi izdržljivi tijekom tri ciklusa adsorpcije i desorpcije pri čemu se kapacitet mijenja ovisno o adsorbensu. Nakon prvog ciklusa sa ljuskom bundeve, te regeneracije kapacite je porastao sa 15,75 mg/g na 31,02 mg/g. Porast kapaciteta nakon prvog ciklusa i regeneracije dogodio se i kod ljuski suncokreta sa 37,53 mg/g na 43,38 mg/g. Dok je kod ljuske kakaovca nakon prvog ciklusa i regeneracije došlo do pada sa 38,70 mg/g na 38,10 mg/g. U literaturi nisu pronađeni podaci koje bi usporedili sa rezultatima dobivenim ovim istraživanjem.

Modelna otpadna voda

Dobiveni rezultati učinkovitosti adsorpcije nitrata kod svih adsorbenasa potvrđuju kako niti jedan adsorbens nema značajnu učinkovitost uklanjanja nitrata. Naime, kod modificirane ljuske bundeve dolazi do zasićenja poslije prvog ciklusa, tijekom 1 frakcije drugog ciklusa. Modificirana ljuska kakaovca zasitila je kolonu odmah nakon 1 frakcije tijekom 1 ciklusa, dok je ljuska suncokreta uz kapacitet adsorpcije od 24,59 mg/g zasićenje pokazala nakon 4 frakcije tijekom 1 ciklusa.

Iz rezultata je vidljivo da pH vrijednost raste od 6,31 do 6,77, a učinkovitost pada od 96,87% na 94,04%. Kod modificirane ljuske kakaovca odmah nakon prve frakcije prvog ciklusa došlo je

do začepljenja kolone. Modificirana ljuska suncokreta zasitila se već nakon četiri frakcije prvog ciklusa i prikupljeno je 1 L influenta.

Sva tri istražena materijala imala su brzo zasićenje površine što se objašnjava dodatkom određenih soli radi njihove slabije topljivosti u vodi što je za posljedicu imalo brže „začepljenje“ kolone, odnosno zasićenje istraživog materijala. Slične rezultati dobiveni su i u radu Stjepanović i sur. 2019. pri čemu su njihovi ispitivani materijali imali niske kapacitete zasićenja.

Otpadna voda konditorske industrije

Zbog navedenog, morala se napraviti prethodna obrada otpadne vode, odnosno filtrirati uzorak otpadne vode radi smanjenja količine suspendiranih i organskih tvari, koje otežavaju i onemogućavaju rad s kolonom. Suspendirane ili koloidne tvari pokrivaju ionski izmjenjivač i na taj način blokiraju aktivna mjesta, ali i pore uzrokujući blokadu kolone.

Na kraju istraživanja može se vidjeti da je tijekom prvog ciklusa, nakon dvije frakcije došlo do zasićenja modificirane ljuske bundeve i kapacitet zasićenja iznosio 7,94 mg/g. I kod modificirane ljuske kakaovca kolona se zasitila već nakon druge frakcije. Najviše frakcija (5 frakcija) prošlo je sa modificiranom ljuskom suncokreta. Najveća učinkovitost uklanjanja nitrata iz otpadne vode konditorske industrije u koloni napunjenom modificiranom ljuskom suncokreta ciklusu iznosila je 94,41% gdje je kapacitet zasićenja iznosio 17,36 mg/g što je više u usporedbi s rezultatima dobivenim šaržnim pokusima. Olgun i sur. (2013.) izučavali su različite brzine protoka tijekom ispitivanja učinka uklanjanja fosfata i nitrata iz vode. Utvrdili su da niži protoci uzrokuju postupno zasićenje kolone kroz duže vremena trajanja procesa, dok veći protoci uzrokuju niže vrijednosti kapaciteta adsorpcije jer anioni nemaju dovoljno vremena za vezanje.

Ispitani materijali nisu pokazali dobru učinkovitost, međutim, radi kompleksnog sustava kao što je voda konditorske industrije, u kojoj se nalaze suspendirane tvari i ostali ioni koji se natječu za aktivna mjesta, sam mehanizam eliminacije nitrata je vrlo težak.

Otpadna voda mesne industrije

Prilikom ispitivanja osobina materijala radi uklanjanja određenih tvari, najčešće je korišten postupak istraživanja svojstava materijala u koloni da bi se približili i simulirali realni uvjeti procesa. Ovaj postupak je važan i za projektiranje kolona velikih dimenzija. Kod eksperimenta u koloni mijenjaju se parametri poput masene koncentracije materijala pomoću kojih se kolona puni, brzina protoka, visina sloja, duljina i debljina kolone, masene koncentracije adsorbata i drugi. Sowmya i Meenakshi (2014.) utvrdili su i do 90% uklonjenih nitrata u početnim frakcijama, dok je proboj iona nastupio na oko 600 mL s koncentracijom nitrata od 45 mg/L. Istovjetni rezultati ovom radu, istražili su Keränen i sur. (2013.) tijekom istraživanja učinkovitosti uklanjanja nitrata iz vode pomoću modificirane piljevine bora s područja Finske. U svom istraživanju na modificiranoj ljusci lješnjaka, Stjepanović i sur. 2022., ustanovili su kako se kolona može koristiti u višestrukim ciklusima što ukazuje na potencijal modificirane ljuske lješnjaka kao alternative skupim komercijalnim adsorbensima.

5.8. TERMODINAMIKA ADSORPCIJE NITRATA

Ispitivanje adsorpcije na različitim temperaturama omogućilo je određivanje standardne entalpije procesa adsorpcije (ΔH), standardne entropije procesa adsorpcije (ΔS) pomoću van 't Hoffova dijagrama pri čemu je ΔH određena iz nagiba pravca, a ΔS iz odsječka na ordinati. Gibbsova energija (ΔG) procesa adsorpcije određena je prema jednadžbi 20. Za određivanje termodinamičkih parametara upotrijebljena je Freudlichova konstanta (K_f) koja je bila različita za različite temperature.

Za sve ispitivane adsorbense ΔG imala je negativnu vrijednost na svim temperaturama što ukazuje da su reakcije adsorpcije spontane. Iz van't Hoffova dijagrama dobivene vrijednosti ΔS i ΔH ovise o vrsti otpadne vode i temperaturi.

Kod ljuske sjemenki bundeve ΔS i ΔH negativni su kod standardne otopine nitrata i otpadne vode konditorske industrije što znači da su reakcije egzotermne i smanjena je interakcija između adsorbenta i adsorbensa.

Ljuske suncokreta imaju pozitivne vrijednosti za ΔH što znači da su reakcije adsorpcije endotermne, dok je ΔS negativna za otpadne vode konditorske i mesne industrije što pokazuje

smanjenu interakciju između adsorbensa i adsorbata. U svojim istraživanjima i Saha i Chowdhury (2011.) ustanovili su da pozitivne vrijednosti ΔS pokazuju afinitet adsorbensa prema vrsti adsorbata, dok negativne vrijednosti ukazuju na smanjenu interakciju na površini čvrsto/tekuće tijekom procesa adsorpcije. Slične rezultate za ΔH prijavili su i Fang i sur. (2014.), a Thajeel (2013.) ustanovio je da se spontana endotermna adsorpcija događa povećanjem temperature.

5.9. MIKROSTRUKTURE LIGNOCELULOZNIH MATERIJALA I NJIHOVIH MODIFIKACIJA PRIJE I NAKON ADSORPCIJE

Nakon modifikacije sva tri ispitivana adsorbensa pokazala su povećanje poroznosti, a samim tim i povećanu sposobnost adsorpcije. Tijekom istraživanja uočeno je kako ljuska bundeve nakon modifikacije pokazuje drugačiju boju površine i veće pore u odnosu na sirovu ljusku. Ljuska kakaovca prije modifikacije homogena je i zaglađena dok je nakon modifikacije površina porozna. Slične rezultate dobili su i Xu i sur. (2013.) su nakon modifikacije stabljike pšenice i pamuka. Ljuska suncokreta pokazala je drugačiju strukturu zbog pretpostavke da je nakon modifikacije došlo do kidanja dugih lanaca celuloze i nastajanja jamica na površini adsorbensa. U svom radu do sličnih zaključaka došli su i Stjepanović i sur. (2019.) ispitivanjem strukture sjemenki grožđa pri čemu su uočili da je površina sjemenki nakon modifikacije postala uglađenija.

5.10. ODREĐIVANJE AKUTNE TOKSIČNOSTI UZORAKA NAKON ADSORPCIJE – ODREĐIVANJE IMOBILIZACIJE SLATKOVODNOG RAČIĆA *Daphnia magna*

Nakon završenog procesa adsorpcije, uzeti su uzorci ljuski bundeve, ljuske kakaovca i ljuske suncokreta za provedbu ekotoksikološkog testiranja uzoraka kako bi se odredila akutna toksičnost na modelni organizam slatkovodni račić *Daphnia magna*. Tijekom perioda izlaganja račići nisu dobivali ni hranu ni suplemente. Njihova imobilizacija i abnormalnosti u ponašanju su procijenjene vizualno nakon 24 i 48 h inkubacije.

Kod pregleda rezultata uočeno je da kod svih uzoraka postotak imobilizacije testiranog organizma opada, odnosno adsorpcijskom obradom uzoraka smanjuje se početna toksičnost. Čak i poslije 48 sati, primijećen je pad postotka imobilizacije u svim uzorcima i razrjeđenjima od 1% i 0,5%. Iz navedenog je vidljivo da se nakon procesa adsorpcije postiže smanjenje početne toksičnosti. Pregledom dostupne literature nisu pronađena usporediva istraživanja.

6. ZAKLJUČCI

U ovom radu istražena je mogućnost eliminacije nitrata upotrebom modificiranih ljuski bundeve, modificiranih ljuski kakaovca i modificiranih ljuski suncokreta iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadnih voda konditorske i mesne industrije. Rezultati su pokazali da je s upotrebljenim materijalima moguće eliminirati nitrata iz vode, pri čemu učinkovitost opada porastom početne koncentracije nitrata. Uspoređujući rezultate modificiranih ljuski bundeve, modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske suncokreta, uočljivo je da je najveći dio uklonjenih nitrata ostvaren s modificiranim ljuskama suncokreta (86,12 % uklonjenih nitrata iz modelne otopine nitrata, 86,37 % iz modelne otpadne vode, 85,36% iz otpadne vode konditorske industrije te 66,00% iz otpadne vode mesne industrije). Na povećanje učinkovitosti uklanjanja nitrata pozitivno je utjecalo povišenje temperature i kod realnih uzoraka otpadnih voda i kod modelnih otopina.

Podaci dobiveni ispitivanjem utjecaja vremena pokazali su kako se adsorpcija vezanja iona ubrzano odvija tijekom prvih 60 minuta, poslije čega slijedi faza usporene adsorpcije sve do dostizanja ravnotežnog stanja. Ovaj način vezivanja u dvije faze je uobičajen, pri čemu se u prvoj fazi ioni vežu na slobodna mjesta na adsorbensu i u prvoj fazi je vezanje iona uvijek brže zbog dostupnog većeg broja mjesta na samom adsorbensu. Kad dođe do zasićenja adsorbensa, smanjuje se i brzina procesa adsorpcije. Iz rezultata je vidljivo da se vremenom povećava broj uklonjenih nitrata i da je najviše uklonjeno modificiranim ljuskama bundeve, nakon toga slijede modificirane ljuske suncokreta te modificirane ljuske kakaovca.

Ispitivanjem utjecaja pH vrijednosti uočeno je da nema velikih promjena, pri čemu su najbolji rezultati postignuti u rasponu pH od 4 – 10, dok su kod pH 7 postignuti najviši efekti uklanjanja nitrata. pH 2 optimalna je vrijednost za uklanjanje nitrata kod otpadne vode konditorske industrije, pH 4 kod modelne otpadne vode, pH 6 kod modelne otopine nitrata, te pH 7 za otpadnu vodu mesne industrije. Povišenjem temperature smanjuje se učinak uklanjanja nitrata kod modelne otopine nitrata i otpadne vode mesne industrije, a kod modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske industrije učinkovitost uklanjanja raste.

Promjena masenih koncentracija adsorbensa na efekt uklanjanja nitrata, pokazala je kako se pri najvišim koncentracijama adsorbensa ostvaruje najveća učinkovitost uklanjanja nitrata, te raste i kapacitet adsorpcije.

Upotrebom adsorpcijskih izoterma ispitan je mehanizam adsorpcije nitrata. Dobiveni rezultati pokazuju najbolje poklapanje s Freundlichovim modelom koji podrazumijeva višeslojnu adsorpciju. Iz svih dobivenih rezultata, uočljivo je da su izračunati kapaciteti adsorpcije u korelaciji s eksperimentalno dobivenim podacima. Vrijednosti konstante n izračunate iz Freundlichovog modela kod ispitanih adsorbensa su iznad 1 što pokazuje na dobru vezu između adsorbensa i adsorbata, osim kod otpadne vode mesne industrije čije vrijednosti su za sva tri ispitana materijala ispod 1.

Rezultati istraživanja opisani upotrebom kinetičkih modela pokazali su da je vezanje nitrata najbolje opisano modelom pseudo – drugog reda.

Iz rezultata istraživanja adsorpcije nitrata u koloni vidljivo je da su modificirani materijali pogodni za uklanjanje nitrata iz vode s viskom učinkovitošću i dobrim kapacitetima adsorpcije. Tijekom obrade otpadne vode, preporuka je uvođenja predtretmana radi izbjegavanja začepijvanje kolone. Od svih istraženih materijala, modificirane ljuske suncokreta pokazale su najbolju učinkovitost i stabilnost.

Karakterizacija strukture modificiranih materijala s pretražnim elektronskim mikroskopom potvrđuju porast poroznosti u modificiranim uzorcima što povećava njihovu sposobnost za adsorpciju.

Rezultati određivanja akutne toksičnosti prikazali su da nakon adsorpcijske obrade uzoraka opada postotak imobilizacije testiranog organizma, odnosno adsorpcijskom obradom uzoraka opada početna toksičnost.

Modificirane ljuske bundeve, modificirane ljuske kakaovca i modificirane ljuske suncokreta pokazali su vrlo dobra svojstva te bi mogli biti konkurentni uz već poznate i postojeće „low-cost“ adsorbense kao potencijalni adsorbensi za uklanjanje nitrata iz voda i otpadnih voda.

7. LITERATURA

- Adenuga, A.A., Olufemi, D. A., Oyekunle, J. A. O., Umukoro, E. H.: Adsorption performance and mechanism of a low-cost biosorbent from spent seedcake of *Calophyllum inophyllum* in simultaneous cleanup of potentially toxic metals from industrial wastewater, *Journal of Environ. Chem. Eng.* 7 103317, 2019., <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103317>
- Afkhami, A., Madrakian, T., Karimi, Z.: The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions, *J. Hazard. Mater.* 144:427-431, 2007.
- Ahmad, T.; Rafatullah, M.; Ghazali A., Sulaiman, O.; Hashim R.; Ahmad A.: Oil palm biomass-based adsorbents for the removal of water pollutants-a review, *J. Environ. Sci. Part C* 29(3):177-222, 2011.
- Ahmad, T.; Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Ibrahim, M.H.; Hashim R.: Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 170:357-3656, 2009.
- Alagumuthu, G.; Veeraputhiran, V.; Venkataraman, R.: Fluoride sorption using *Cynodon dactylon*-based activated carbon. *Hemijaska Industrija*, 65:23–35, 2011.
- Albadarin, A.B. Collins; M.N. Naushad; M. Shirazian, S.; Walker, G.; Mangwandi, C.: Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue, *Chem. Eng. J.* 307, 264–272, 2017., doi:10.1016/j.cej.2016.08
- Ayoob S.; Gupta A K: Insights into isotherm making in the sorptive removal of fluoride from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 152:976-958, 2008.
- Atkins, P. J.; Paula de J.: *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 916-917, 2006.
- Babaeivelni, K.; Khodadoust, AP.: Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. *J. of Coll. and Inter. Sci.*, 394:419-427, 2013.
- Babael, S.; Kurniawa, T.A.: Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review, *J. Hazard. Mater.* 97:219-243, 2003.
- Baek, M.H.; Ljagbemi, S.J.; Kim, D.S.: Removal of malachite green from aqueous solution using degreased C.O. coffee bean, *J. Hazard. Mater.* 176:820-828, 2009.
- Baei, M.S.; Esfandian, H., Nesheli; A.A.: Removal of nitrate from aqueous solutions in batch systems using activated perlite: an application of response surface methodology. *Asia.Pac.J. Chem. Eng.J.*, 11(3)437-447, 2016.
- Bansal, R.C.; Goyal, M.: *Activated carbon adsorption*. Taylor and Francis Group LCC, London, UK, 2005.

- Banu, H.; Karthikeyan, P.; Meenakshi, S.: Zr⁴⁺ ions embedded chitosan-soya bean husk activated bio-char composite beads for the recovery of nitrate and phosphate ions from aqueous solution, *Int. J. Biol. Macromol.* 130:573-583, 2019.
- Bassin, J.P.; Kleerebezem, R., Dezotti; M., van Loosdrecht; M.C.M.: Simultaneous nitrogen and phosphate removal in aerobic granular sludge reactors operated at different temperatures. *Water Res.* 46:3805-3816, 2012.
- Bhatnagar, A.; Minocha, A.K.: Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water - A review, *Indian J. Chem. Technol.* 13, 203–217., 2006., doi:10.3354/Ab00330.
- Bhatnagar, A.; Sillanpää, M.: A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chem. Engin. J.* 168:493-504, 2011.
- Bhattacharyya, K.G.; Gupta, S.S.: Adsorption of few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 140:114-131, 2008.
- Boink, A.; Speijers, G.: Health effects of nitrates and nitrites. A Review. *ISHS Acta Hortic.* 563:29-36, 2001.
- Chang, K.L.; Chen, C.C.; Lin, J.H.; Hsien, J.F.; Wang, Y.; Zhao, F.; Shih, Y.H.; Xing, Z.J.; Chen, S.T.: Rice straw-derived activated carbons for the removal of carbofuran from an aqueous solution, *New Carbon Mat.*, 29(1):47-54, 2014.
- Chatterjee, S.; Woo, S.H.: The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads. *J. of Haz. Mat.*, 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.
- Chen, H.; Liu, S.; Liu, T.; Yuan, Z.; Guo, J. Efficient nitrate removal from synthetic groundwater via in situ utilization of short-chain fatty acids from methane bioconversion. *Chem. Eng. J.*, 393, 124594., 2020.
- Dai, Y.; Sun, Q.; Wang, W.; Lu, L.; Liu, M.; Li, J.; Yang, S.; Sun, Y.; Zhang, K.; Xu, J.; et al. Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. *Chemosphere*, 211, 235–253., 2018.
- Demiral, H.; Gündüzoglu, C.: Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse *Bioresour. Technol.* 101:1675-1680., 2010.
- Divband, H.; L., Hooshmand, A.; Naseri, A.A.; Soltani M. A.; Abbasi, F.; Bhatnagar, A.: Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarvane bagasse biochar. *Eco.Engin.* 95, 101-111., 2016.

- Du, Y.; Zhu, L.; Shan, G.: Removal of Cd²⁺ from contaminated water by nano-sized aragonite mollusk shell and the competition of coexisting metal ions. *J. Coll. Inter. Sci.* 367, 378-382., 2012.
- Dwivedi, A.D.; Dubey, S.P.; Gopal K, Tandon V K: A comparative investigation for strengthening the adsorptive phenomenon by activated natural minerals and plant waste-carbon for defluoridation in water milieu. *Desalination*, 263:189-100, 2010.
- Ebnesajjad, S.: *Surf. Treat. of Mat. for Adhesive Bonding*, Second edition, 2014., <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-26435-8.00004-6>
- Enciklopedija, <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=17657>
- Evon, P.; Vandenbossche, V.; Pontalier, P.Y.; Rigal, L.: Direct extraction of oil from sunflower seeds by twin-screw extruder according to an aqueous extraction process: Feasibility study and influence of operating conditions. *Ind, Crops and Products*. 26:351-359., 2007.
- Fang, C.; Zhang. T. LI P.; Jiang R.; Wang Y.: Application of magnesium modified corn biochar for phosphorus removal and recovery from swine wastewater, *International Journal of Environmental Research. Public Health*, 11:9217–9237, 2014.
- Foo, K.Y.; Hameed, B.H.: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, 156, 2–10, 2010.
- Fewtrell, L.: Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: A discussion. *Envir. Health Persp.*, 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: izvori i procesi. *Hrvatske vode, Časopis za vodno gospodarstvo*, 84: 119-128, 2013.
- Fisal, A.; Daud, W. M. A. W; Ahmad, M. A.; Radzi, R.: Using cocoa (*Theobroma cacao*) shell-based activated carbon to remove 4-nitrophenol from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal* 178: 461 – 467, 2011.
- Foo, K.Y.; Hameed, B.H.: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems *Chem. Eng. J.* 156:2-10, 2010.
- Ganesan, P.; Kamaraj, J.; Vasudevan, S.: Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution *J.Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44:808-814, 2013.
- Geng, N.; Ren, B.; Xu, B.; Li, D.; Xia, Y.; Xu, C.; Hua, E.: Bamboo Chopstick Biochar Electrodes and Enhanced Nitrate Removal from Groundwater. *Processes*, 10, 1740., 2022.
- Gilchrist, M.; Winyard, P.G.; Benjamin, N.: Dietary nitrate – Good or bad? *Nitric Oxide* 22:104-109, 2010.

- 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* 7. *Literatura* 245 and *Water Treatment* 57(12):1-8, 2016.
- Guler, U.A.; Sarioglu, M.: Removal of tetracycline from wastewater using pumice stone: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. of Environ. Health Sci. & Engin.* 12(79):1-11, 2014.
- Hafshejani, D.L.; Hooshmand, A.; Naseri, A.A.; Mohammadi, A.S.; Abbaso, F.; Bhatnagar, A.: Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar, *Ecological Engineering*, 95:101-111, 2016.
- Ho, Y.S.; McKay, G.: A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Proc. Safety and Environm. Protect.* 76(4):332-340, 1998.
- Ho, Y.S.; McKay, G.: Pseudo – second order model for sorption processes, *Process Biochem*, 34:451-465, 1999.
- Howarth, R.W.; Marino, R.: Nitrogen as the limiting nutrient for eutrofication in coastal marine ecosystems: evolving views over three decades. *Lim. and Ocean. J.*, 51:364-376, 2006.
- Hu, Q.; Chen, N., Feng, C.; Ho, W.: Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan Fe³⁺ complex, *Appl. Surf.Sci.*347:1-9, 2015.
- Ighalo, J. O.; Omoarukhe, F. O.; Ojukwu, V.E.; Iwuozor, K. O.; Igwegbe, C. A.: Cost of adsorbent preparation and usage in wastewater treatment: A review, *Cleaner Chemical Engineering*, 3, 100042, 2022., <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100042>
- Inglezakis, V.J.; Pouloupoulos, S.G.: *Adsorption, ion exchange and catalysis*. Elsevier, Oxford 2006.
- Kalaruban, M.; Loganathan, P.; Shim, W.; Kandasamy, J.; Ngo, H.; Vigneswaran, S.: Enhanced removal of nitrate from water using amine-grafted agricultural wastes. *Science of the Total Environment*. 565, 503-510., 2016.
- Kammerer, J.; Carle, R.; Kammerer, D.R.: *Adsorption and Ion Exchange: Basic Principles and Their Application in Food Processing*. *J. of Agric. and Food Chem.* 59:22-42., 2011.
- Karthikeyan, P.; Vigneshwaran, S.; Meenakshi, S.: Removal of phosphate and nitrate ions from water by amine crosslinked magnetic banana bract activated carbon and its physicochemical, *Environmental Nanotechnology, Monitoring&Management* 13, 2020., 100294
- Katal, R.; Baei, M.S.; Rahmati, H.T.; Esfandian, H.: Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk, *J. Ind. Eng. Chem.* 18:295-302, 2012.

- Keller, J.U.; Staudt, R.: Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorption isotherms New York, Springer, 2005.
- 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. *Chem. Engin. Sci.* 98:59-68, 2013.
- Keränen, A.; Leiviskä, H.O.; Tanskanen, J.: Removal of nitrate by modified pine sawdust: Effects of temperature and co-existing anions. *J. of Environ.l Manag.* 147, 46-54, 2015.
- Khan, M.A.; Rahman, M.M.; Tania, M.; Shoshee, N.F.; Xu, A.H.; Chen, H.C.: Antioxidative potential of *Duranta repens* (Linn.) fruits against H₂O₂ induced cell death in vitro. *Afr J Tradit Complement Altern Med.*, 10(3):436-41., 2013. PMID: 24146472; PMCID: PMC3777584
- Kim, Y.; Choi, J.: Selective removal of nitrate ion using a novel composite carbon electrode in capacitive deionization. *Water Res.*, 46: 6033-6039., 2012.
- Kuokkanen, V.; Kuokkanen, T.; Rämö, J.; Lassi, U.; Roininen, J.: Removal of phosphate from wastewater for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes- techno-economic studies. *J. Water Process. Eng.*, 8:e50-e57, 2015.
- Lidder, S.; Webb, A.J.: Vascular effects of dietary nitrate (as found in green leafy vegetables and beetroot) via the nitrate-nitrite-nitric oxide pathway. *Br. J. Clin. Pharm.* 75 (3), 677-696, 2013.
- Li, Y.; Taggart, M.A.; McKenzie, C.; Zhang, Z.; Lu, Y.; Pap, S.; Gibb, S.: Utilizing low-cost natural waste for the removal of pharmaceuticals from water: Mechanisms, isotherms and kinetics at low concentrations. *J. Clean. Prod.*, 227, 88–97., 2019.
- Lin, Y.F.; Chen, H.W.; Chiou, C.S.: Application of magnetite modified with polyacrylamide to adsorb phosphate in aqueous solution. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44:45-51, 2013.
- Loganathan, P.; Vigneswaran, S.; Kandasamy, J.: Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents – A review. *J. of Environ. Manag.* 131:363-374, 2013.
- Loganathan, P.; Vigneswaran, S.; Kandasamy, J.; Naidu, R.: Cadmium sorption and desorption in soils: a review *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42:489-533, 2012.
- Lu, F.; Rodriguez, G.J.; Van Damme, I.; Westwood, N.I.; Shaw, L.; Robinson, J.S.; Warren, G.; Chatzifragkou, A.; McQueen, M.S.; Gomez, L.; Balcombe, K.; Srinivasan, C.; Picchioni, F.; Hadley, P.; Charalampopoulos, D.: Valorisation strategies for cocoa pod husk and its fractions. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 14:80-88, 2018.
- Lundberg, J.O.; Weitzberg, E.: Nitrate, bacteria and human health. *Nat. Rev. Microbiol.* 2 (7), 593–602, 2004.
- Lundberg, J.O.; Weitzberg, E.: The nitrate–nitrite–nitric oxide pathway in physiology and therapeutics. *Nat. Rev. Drug Discov.* 7 (8), 156–167, 2008.

- 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. *Chem. Engin. J.* 200-202:480-490, 2012.
- Marsal, A.; Maldonado F.; Cuadros, S.; Bautista M.E.; Manich, A.M.: Adsorption isotherm, thermodynamics and kinetics studies of poloyphenols onto tannery shavings, *Chemical Engineering Journal* 183, 21–29, 2012.
- Masukume, M.; Onyango, M.S.; Aoyi, O.; Otieno, A.: Nitrate removal from groundwater using modified natural zeolite, *Water SA*, 5, 2010.
- Matić, P.: Ravnotežna i kinetička istraživanja adsorpcije polifenolnih spojeva na β -glukanu, *Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije*, 2021. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:721050>
- Mehdinejadani, A.; Mojtaba, S.; Manhooei, L.; Manhooei, A.: Enhanced adsorption of nitrate from water by modified wheat straw: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Water Science & Technology*, 1-12, 2019.
- Mehrabinia, P.; Ghanbari-Adivi, E. Examining nitrate surface absorption method from polluted water using activated carbon of agricultural wastes. *Model Earth Syst Environ* 2021, 1-9.
- Miller, W.S.; Castagna, J.; Piper, A.W.: Understanding Ion-Exchange Resins for Water Treatment Systems. *Plant Engineering, GE Water & Process Technologies*, 1981.
- Milmile, S.N.; Pande J.V.; Karmakar, S.; Bansiwala, A.; Chakrabarti, T.; Biniwale, R.B.: Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin, *Desalination* 276, 38-44, 2011.
- Mohseni-Bandpi, A.; Elliot D.J.; Zazouli, M.A.: Biological nitrate removal processes from drinking water supply- areview, *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, 11-35, 2013.
- Montazer-rahmati, M.M.; Rabbani, P.; Abdolali A.; Keshtkar A.R.: Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae *J. Hazard. Mater.* 185:401-407., 2011.
- Mondal, N.K.; Ghos, P.; Sen, K.; Mondal, A.; Debnath, P.: Efficacy of onion peel towards removal of nitrate from aqueous solution and field samples, *Env. Nanotech. Monit. Man.*, 100222, 2019.
- 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.
- Moyo, M.; Maringe, A.; Chigondo, Nyamunda Sebata, F.B.C.E.; Shumba, M.: Adsorptive Removal of Nitrate Ions from Aqueous Solutions Using Acid Treated Sunflower Seed Husk (*Helianthus annuus*) *Intern. J.of Advan. in Sci. and Techn.*, Vol. 5, No.6, 2012.

- Nathan, S.; Bryan, Hans van Grinsven: The Role of Nitrate in Human Health, *Advances in Agronomy*, Vol. 119, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-407247-3.00003-2>
- Namasivayam C.; Sangeetha D.: Removal and recovery of nitrate from water by ZnCl₂ activated carbon from coconut coir pith, an agricultural solid waste. *Indian Journal of Chemical Technology* 12: 513-521, 2005.
- Naushad, M.; Khan, M.A.; AlOthman, Z.A.; Khan, M.R.: Adsorptive removal of nitrate from synthetic and commercially available bottled water samples using De-Acidite FF-IP resin. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 3400–3407., 2014.
- Naushad, M.; Ahamad, T.; Al-Maswari, B.M.; Abdullah Alqadami, A.; Alshehri, S.M.: Nickel ferrite bearing nitrogen-doped mesoporous carbon as efficient adsorbent for the removal of highly toxic metal ion from aqueous medium, *Chem. Eng. J.* 330, 1351–1360., 2017.
- Nujić, M.; Habuda-Stanić, M.: Nitrates and nitrites, metabolism and toxicity. *Food Health Dis.*, 6, 63–73., 2017.
- 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>
- Orlando, U.S.; Baes, A.U.; Nishijima, W.; Okada, M.: A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials. *Bioresource and Technology*, 83:195-198, 2002a.
- Orlando, U.S.; Baes, A.U.; Nishijima, W.; Okada, M.: Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity. *Chemosphere* 48:1041-1046, 2002.b.
- Orlando, U.S.; Okuda, T.; Baes, A.U.; Nishijima, W.; Okada, M.: Chemical properties of anion-exchangers prepared from waste natural materials. *Reactive & Functional Polymers* 55:311-318, 2003.
- Öztürk, N.; Bektaş, T.E.: Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials*, B112:155-162, 2004.
- Palko, J.W.; Oyarzun, D.I.; Ha, B.; Stadermann, M.; Santiago, J.G.: Nitrate removal from water using electrostatic regeneration of functionalized adsorbent. *Chem. Eng. J.*, 334, 1289–1296., 2018.
- Pinnavaia, T.J.: Intercalated clay catalysts, *Science* 220:365-371, 1983.

- Plazinski, W.; Rudzinski, W.: Kinetics of dyes adsorption at the solid-solution interfaces: a theoretical description based on two-step kinetic model *Environ. Sci. Technol.* 45:2470-5, 2008.,
- Hui, Q.; Lu, L.; Bing-cai, P.; Qing-jian, Z.; Wei-ming, Z.; Quan-xing, Z.: Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A* 10(5):716-724, 2009.
- Quan, X.; Ye, C.; Xiong, Y.; Xiang, J.; Wang, F.: Simultaneous removal of ammonia, P and COD from anaerobically digested piggy wastewater using an integrated process of chemical precipitation and air stripping. *J. Hazard. Mater.* 178:326-332, 2010.
- Quan, X.; Ye, C.; Xiong, Y.; Xiang, J.; Wang, F.: A novel high-flux, thin film composite reverse osmosis membrane modified by chitosan for advanced water treatment. *RSC Adv.* 5:6687-6694, 2015.
- Quardi, M.E.I.; Qourzal, S.; Alahiane, S.; Aasabbane, A.; Douch, J.: Effective removal of nitrate ions from aqueous solution using new clay as potential low-cost adsorbent, *J. Encapsul. Adsorpt. Sci.* 178-190, 2015.
- Rahmani, A.; Mousavi, H.Z.; Fazil, M.: Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination* 253:94-100, 2010.
- Rangabhashiyam, S.; Anu, N.; Giri Nandagopal, M.S.; Selvaraju, N.: Relevance of isotherm model in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *J. of Environ. Chem. Engin.*, 2:398-414, 2014.
- Rangabhashiyam, S.; Anu, N.; Selvaraju, N.: Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents *J. Environ. Chem. Eng.* 1:629-641, 2013.
- Reddy, C.A.; Prashanthi N.; Babu, P.H.; Mahale, J.S.: Banana peel as a biosorbent in removal of nitrate from water *Int. Adv. Res. J. Sci. Eng. Technol.* 2(10):94-98, 2015.
- Rezaei Kalantary, R.; Dehghaanifard, E.; Mohseni-Bandpi, A.; Rhazei, L.; Esrafil A.; Kakavandi, B.; Azari, A.: Nitrate adsorption by synthetic activated carbon magnetic nanoparticles: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57:16445-16455., 2016.
- Ruiz-Hidalgo, K.; Chin-Pampillo, J.S.; Masis-Mora, M.; Carazo, R.E.; Rodríguez- Rodríguez, C.E.: Degradation of carbofuran by *Trametes versicolor* in rice husk as a potential lignocellulosic substrate for biomixtures: From mineralization to toxicity reduction. *Process Biochemistry* 49:2266., 2014.
- Saha P.; Chowdhury S.: Insight into adsorption thermodynamics. in thermodynamics , In *Thermodynamics*, 349–364, 2011.

- Saleh, M.E.; El-Refaey, A.A.; Mahmoud, A.H. : Effectiveness of sunflower seed husk biochar for removing copper ions from wastewater: A comparative study. *Soil Water Res.* 11, 53–63, 2016.
- 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.
- Santos, M.T; Pua, J.F.; arreiros, A.M.; Matos, M.:Agricultural waste for wastewater treatment, *Agricultural ad Food Sciences, Chemistry, Environmental Science*, 2016.
- Satayeva, A.R.; Howell, C.A.; Korobeinyk, A.V.; Jandosov, J.; Inglezakis, V.J.; Mansurov, Z.A.; Mikhailovsky, S.V. Investigation of rice husk derived activated carbon for removal of nitrate contamination from water. *Sci. Total Environ.*, 630, 1237–1245., 2018.
- Saura-Calixto, F.; Caellas, J.; Garcia-Raso, J.: Determination of hemicellulose, cellulose and lignin contents of dietary fibre and crude fibre of several seed hulls, *Z Lebensm Unters Forsch*, 177:200-202, 1983.
- Senthil, K.; Ramalingam, S.; Senthamarai, C.; Niranjanaa, M.; Vijayalakshmi, P.; Sivanesan, S.: Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nutshell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *The International Journal on the Science and Technology of Desalting and Water Purification*, 261:52-60, 2010.
- Sepehr, N.M.; Mohammad, Z.; Mansur, A.; Abdeltif, S.; Reza, M.: Removal of Cr (III) from model solutions and a real effluent by *Phanerochaete chrysosporium* isolated living microorganism: Equilibrium and kinetics. *Desalination and Water Treatment*. 51. 5627-5637, 2013.
- Sepehri, M.N.; Sivasankar, V.; Zarrabi, M.; Kumar, M.S.: Surface modification of pumice enhancing its fluoride adsorption capacity: An insight into kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 228:192-204, 2013.
- Sivasankar, V.; Ramachandramoorthy, T.; Chandramohan, A.: Fluoride removal from water using activated and MnO₂-coated Tamarid Fruit (*Tamarindus indica*) shell: Batch and column studies. *Journal of Hazardous materials* 177:719-929, 2010.
- Sivasankar, V.; Muruges, S.; Rajkumar, S.; Darchen, A.: Cerium dispersed in carbon (CeDC) and its adsorption behavior: A first example of tailored adsorbent for fluoride removal from drinking water. *Chemical Engineering Journal*, 214:45-54, 2013.
- Soto, M.L.; Moure, A.; Domínguez, H.P.: 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.

- 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. Liquid.* 285:535-544, 2019.
- 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*, 13, 279., 2021.
- Stjepanović, M.; Velić, N.; Habuda- Stanić, M.: Modified Hazelnut Shells as a Novel Adsorbent for the Removal of Nitrate from Wastewater. *Water*, 145; 816, 18., 2022., doi: 10.3390/w14050816
- Tan, K.L.; Hameed, B.H.:Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017., <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>
- Teimouri, A.; Nasab, S.G.; Vahdatporr, N.; Habibollahi, S.; Salavati, S.; Chermahini, A.N.: Chitosan Y/Nano ZnO₂ nanocomposite as adsorbent for the removal of nitrate from the aqueous solution *Int. J. Biol. Macromol.* 93:254-266, 2016.
- Thajeel A.,S.: Isotherm, kinetic and thermodynamic of adsorption of heavy metal ions onto local activated carbon.,*Aquatic Science and Technology*, 1(2), 53–77,2013.
- Thalasso F.; Vallecillo A.; Garcia-Encina P.; Fdz-Polanco F.: The use of methane as a sole carbon source for wastewater denitrification, *Water Res.* 31 (442), 55-56, 1997.
- Treybal, R.E.: *Mass Transfer Operations*. McGraw-Hill, New York, USA, 1981.
- Tricker, A.R.: N-nitroso compounds and man: sources of exposure, endogenous formation and occurrence in body fluids. *European Journal of Cancer Prevention*, 6:226-268, 1997.
- Turcotte, V.; Blais, J. F.; Mercier, G.; Drogui, P.: Use of cocoa shells as biofiltration support for the treatment of effluents from the food industry. *Canadian Journal of Civil Engineering* 36: 1059 – 1070, 2009.
- Wang, J.; Guo, X.: Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 2020., 122156,
- Witek-Krowiak, A.: analysis of temperature-dependet biosorption of Cu²⁺ ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process *Chem.Eng J.* 192:13-20, 2012.
- Wolfe, A.H.; Patz, J.A.: Reactive nitrogen and human health: acute and long-term implications. *A Journal of the Human Environment, Ambio*, 31 (2):120-125, 2002.
- Xi, Y.; Mallavarapu, M.; Naidu,R.: Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption, *Appl. Surf. Sci.*253: 5762-5766, 2007.

- Xu, X.; Gao, B.; Yue, Q.; Li, Q.; Wang, Y.: Nitrate adsorption by multiple biomaterial based resins: application of pilot – scale and lab – scale products, *Chem, Eng. J.*, 234:397-405, 2013.
- Yao, J.; Wang, Z.; Liu, M.; Bai, B.; Zhang, C. Nitrate-Nitrogen Adsorption Characteristics and Mechanisms of Various Garden Waste Biochars. *Materials*, 16, 5726, 2023.
- Yin, C.Y.; Aroua, M.K.; Daud, W.M.A.W.: Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.* 52:403-415, 2007.
- Zhang, M.; Zhao, Q.; Ye, Z.: Organic pollutants removal from 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water using low cost activated coke. *Journal of Environmental Sciences*, 23 (12): 1962-1969, 2011.
- Zhen, Y.; Ning, Z.; Shaopeng, Z.; Yayi, D.; Xuntong, Z., Jiachun, S.; Weiben, Y.; Yuping, W.; Jianqiang, C.A.: pH and temperature responsive magnetic composite adsorbent for targeted removal of nonylphenol. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7: 24446-24457., 2015
- Zhen, Z.; Guohe, H.; Peng, Z.; Jian, S.; Shuguang, W.; Yongping, Li.: Development of iron-based biochar for enhancing nitrate adsorption: Effects of specific surface area, electrostatic force, and functional groups, *Science of The Total Environment*, Volume 856, Part 1, 2023, 159037, ISSN0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159037>

8. PRILOZI

Prilog 1. Parametri adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min). Θ – temperatura, γ_0 – početna koncentracija nitrata u uzorku, γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata, R – udio uklonjenih nitrata, q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet

| Θ (°C) | γ_0 (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{početni} | pH _{završni} |
|---------------|-------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 25 | 11,14 | 2,59 | 76,75 | 0,23 | 1,07 | 5,90 | 5,70 |
| | 16,18 | 3,36 | 79,21 | 0,21 | 1,60 | 5,91 | 5,39 |
| | 29,45 | 6,03 | 79,54 | 0,20 | 2,93 | 5,88 | 5,39 |
| | 51,47 | 25,96 | 49,57 | 0,50 | 3,19 | 5,85 | 5,47 |
| | 102,22 | 64,22 | 37,18 | 0,63 | 4,75 | 5,80 | 5,54 |
| | 199,14 | 97,29 | 51,15 | 0,49 | 12,73 | 5,90 | 5,86 |
| 35 | 11,14 | 3,13 | 71,90 | 0,28 | 1,00 | 5,85 | 5,63 |
| | 16,18 | 3,47 | 78,54 | 0,21 | 1,59 | 5,75 | 5,44 |
| | 29,45 | 8,77 | 70,23 | 0,30 | 2,59 | 5,70 | 5,55 |
| | 51,47 | 25,45 | 50,56 | 0,49 | 3,25 | 5,70 | 5,58 |
| | 102,22 | 52,70 | 48,44 | 0,52 | 6,19 | 5,80 | 5,65 |
| | 199,14 | 86,41 | 56,61 | 0,43 | 14,09 | 5,95 | 5,90 |
| 45 | 11,14 | 2,28 | 79,52 | 0,20 | 1,11 | 5,95 | 5,51 |
| | 16,18 | 3,18 | 80,36 | 0,20 | 1,63 | 5,90 | 5,31 |
| | 29,45 | 8,62 | 70,72 | 0,29 | 2,60 | 5,88 | 5,35 |
| | 51,47 | 23,87 | 53,63 | 0,46 | 3,45 | 5,75 | 5,28 |
| | 102,22 | 50,15 | 50,94 | 0,49 | 6,51 | 5,70 | 5,64 |
| | 199,14 | 77,32 | 61,17 | 0,39 | 15,23 | 5,80 | 5,77 |

Prilog 2. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min). θ – temperatura, γ_0 – početna koncentracija nitrata u uzorku, γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata, R – udio uklonjenih nitrata, q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet

| θ / (°C) | γ_0 (mg/L) | γ_e (mg/L) | R (%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{početni} | pH _{završni} |
|-----------------|-------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 25 | 10,25 | 2,25 | 78,07 | 0,22 | 1,00 | 5,77 | 5,82 |
| | 14,89 | 4,83 | 67,54 | 0,32 | 1,26 | 5,30 | 6,19 |
| | 29,85 | 6,78 | 77,29 | 0,23 | 2,88 | 5,40 | 6,25 |
| | 49,55 | 14,04 | 71,67 | 0,28 | 4,44 | 5,50 | 5,87 |
| | 102,15 | 66,83 | 34,58 | 0,65 | 4,41 | 5,60 | 6,22 |
| | 202,28 | 105,29 | 47,95 | 0,52 | 12,12 | 5,80 | 6,44 |
| 35 | 10,25 | 3,12 | 69,51 | 0,30 | 0,89 | 5,70 | 6,03 |
| | 14,89 | 3,39 | 77,24 | 0,23 | 1,44 | 5,50 | 6,14 |
| | 29,85 | 5,25 | 82,42 | 0,18 | 3,08 | 5,40 | 6,01 |
| | 49,55 | 12,10 | 77,96 | 0,24 | 4,83 | 5,50 | 6,08 |
| | 102,15 | 32,71 | 67,98 | 0,32 | 8,68 | 5,40 | 6,33 |
| | 202,28 | 86,25 | 57,58 | 0,43 | 14,56 | 5,80 | 6,42 |
| 45 | 10,25 | 2,12 | 79,30 | 0,21 | 1,02 | 5,77 | 5,07 |
| | 14,89 | 2,87 | 80,74 | 0,19 | 1,50 | 5,20 | 5,09 |
| | 29,85 | 3,82 | 87,19 | 0,13 | 3,25 | 5,35 | 5,65 |
| | 49,55 | 11,12 | 77,55 | 0,22 | 4,80 | 5,60 | 4,97 |
| | 102,15 | 54,12 | 47,01 | 0,53 | 6,00 | 5,70 | 5,80 |
| | 202,28 | 100,92 | 50,11 | 0,50 | 12,67 | 5,70 | 5,91 |

Prilog 3. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min). Θ – temperatura, γ_0 – početna koncentracija nitrata u uzorku, γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata, R – udio uklonjenih nitrata, q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet

| Θ (°C) | γ_0 (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{početni} | pH _{završni} |
|---------------|-------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 25 | 11,25 | 2,66 | 76,36 | 0,24 | 1,07 | 5,77 | 6,48 |
| | 16,12 | 3,46 | 78,53 | 0,21 | 1,58 | 5,30 | 6,58 |
| | 27,30 | 6,22 | 70,26 | 0,23 | 2,97 | 5,40 | 6,57 |
| | 51,88 | 26,13 | 49,64 | 0,50 | 3,22 | 5,50 | 6,47 |
| | 101,11 | 62,29 | 38,39 | 0,62 | 4,85 | 5,60 | 6,71 |
| | 201,48 | 94,30 | 53,20 | 0,47 | 13,40 | 5,80 | 6,60 |
| 35 | 11,25 | 3,87 | 65,60 | 0,34 | 0,92 | 5,70 | 6,74 |
| | 16,12 | 4,92 | 69,46 | 0,31 | 1,40 | 5,50 | 6,64 |
| | 27,30 | 6,49 | 69,38 | 0,24 | 2,94 | 5,40 | 6,63 |
| | 51,88 | 22,96 | 55,75 | 0,44 | 3,62 | 5,50 | 6,60 |
| | 101,11 | 65,98 | 34,75 | 0,65 | 4,39 | 5,40 | 6,70 |
| | 201,48 | 102,41 | 49,17 | 0,51 | 12,38 | 5,80 | 6,79 |
| 45 | 11,25 | 4,29 | 61,89 | 0,38 | 0,87 | 5,77 | 6,68 |
| | 16,12 | 5,34 | 66,87 | 0,33 | 1,35 | 5,20 | 6,37 |
| | 27,30 | 6,73 | 68,57 | 0,25 | 2,91 | 5,35 | 6,24 |
| | 51,88 | 25,24 | 51,36 | 0,49 | 3,33 | 5,60 | 5,98 |
| | 101,11 | 60,24 | 40,42 | 0,60 | 5,11 | 5,70 | 6,42 |
| | 201,48 | 102,08 | 49,34 | 0,51 | 12,43 | 5,70 | 6,48 |

Prilog 4. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min). θ – temperatura, γ_0 – početna koncentracija nitrata u uzorku, γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata, R – udio uklonjenih nitrata, q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet

| θ (°C) | γ_0 (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{početni} | pH _{završni} |
|---------------|-------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 25 | 12,05 | 8,79 | 27,06 | 0,73 | 0,41 | 5,77 | 6,88 |
| | 17,39 | 11,22 | 35,46 | 0,65 | 0,77 | 5,30 | 6,79 |
| | 37,21 | 14,29 | 61,59 | 0,38 | 2,86 | 5,40 | 6,83 |
| | 57,18 | 33,11 | 42,10 | 0,58 | 3,01 | 5,50 | 6,91 |
| | 107,11 | 67,84 | 36,66 | 0,63 | 4,91 | 5,60 | 6,70 |
| | 206,02 | 105,61 | 48,74 | 0,51 | 12,55 | 5,80 | 6,81 |
| 35 | 12,05 | 9,28 | 22,95 | 0,77 | 0,35 | 5,70 | 6,49 |
| | 17,39 | 14,86 | 14,54 | 0,85 | 0,32 | 5,50 | 6,47 |
| | 37,21 | 13,25 | 64,40 | 0,36 | 3,00 | 5,40 | 6,44 |
| | 57,18 | 22,54 | 60,58 | 0,39 | 4,33 | 5,50 | 6,50 |
| | 107,11 | 62,52 | 41,63 | 0,58 | 5,57 | 5,40 | 6,64 |
| | 206,02 | 105,44 | 48,82 | 0,51 | 12,57 | 5,80 | 6,62 |
| 45 | 12,05 | 9,39 | 22,09 | 0,78 | 0,33 | 5,77 | 6,24 |
| | 17,39 | 9,83 | 43,45 | 0,57 | 0,94 | 5,20 | 6,16 |
| | 37,21 | 12,25 | 67,08 | 0,33 | 3,12 | 5,35 | 6,28 |
| | 57,18 | 25,89 | 54,73 | 0,45 | 3,91 | 5,60 | 6,36 |
| | 107,11 | 55,12 | 48,54 | 0,51 | 6,50 | 5,70 | 6,44 |
| | 206,02 | 105,51 | 48,79 | 0,51 | 12,56 | 5,70 | 6,61 |

Prilog 5. Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_o = 29,93$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,44, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| θ (°C) | t(min) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_o | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|--------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 8,71 | 70,43 | 0,30 | 2,59 | 5,2 |
| | 5 | 7,99 | 72,88 | 0,27 | 2,68 | 5,03 |
| | 10 | 9,69 | 67,09 | 0,33 | 2,47 | 5,39 |
| | 15 | 9,39 | 68,12 | 0,32 | 2,51 | 5,12 |
| | 20 | 6,57 | 77,70 | 0,22 | 2,86 | 5,57 |
| | 30 | 6,21 | 78,93 | 0,21 | 2,91 | 4,68 |
| | 60 | 6,44 | 78,13 | 0,22 | 2,88 | 5,65 |
| | 120 | 6,03 | 79,54 | 0,20 | 2,93 | 5,34 |
| | 240 | 5,98 | 79,71 | 0,20 | 2,93 | 4,42 |
| | 360 | 5,27 | 82,11 | 0,18 | 3,02 | 5,24 |
| | 1440 | 2,82 | 90,42 | 0,10 | 3,33 | 5,71 |
| 35 | 2 | 10,23 | 65,27 | 0,35 | 2,40 | 5,44 |
| | 5 | 9,56 | 67,55 | 0,32 | 2,49 | 5,41 |
| | 10 | 8,46 | 71,28 | 0,29 | 2,62 | 5,51 |
| | 15 | 10,73 | 63,57 | 0,36 | 2,34 | 5,7 |
| | 20 | 10,30 | 65,04 | 0,35 | 2,39 | 5,39 |
| | 30 | 6,07 | 79,39 | 0,21 | 2,92 | 5,52 |
| | 60 | 6,51 | 77,90 | 0,22 | 2,87 | 5,03 |
| | 120 | 7,48 | 74,61 | 0,25 | 2,75 | 4,58 |
| | 240 | 7,33 | 75,12 | 0,25 | 2,77 | 5,41 |
| | 360 | 6,62 | 77,53 | 0,22 | 2,85 | 5,47 |
| | 1440 | 1,92 | 93,47 | 0,07 | 3,44 | 5,31 |
| 45 | 2 | 12,04 | 59,10 | 0,41 | 2,18 | 4,82 |
| | 5 | 11,89 | 59,63 | 0,40 | 2,20 | 4,89 |
| | 10 | 6,81 | 76,88 | 0,23 | 2,83 | 4,79 |
| | 15 | 9,46 | 67,87 | 0,32 | 2,50 | 5,35 |
| | 20 | 9,00 | 69,43 | 0,31 | 2,56 | 5,14 |
| | 30 | 6,35 | 78,45 | 0,22 | 2,89 | 5,06 |
| | 60 | 6,93 | 76,45 | 0,24 | 2,81 | 5,39 |
| | 120 | 6,41 | 78,25 | 0,22 | 2,88 | 5,16 |
| | 240 | 6,31 | 78,57 | 0,21 | 2,89 | 5,12 |
| | 360 | 6,70 | 77,26 | 0,23 | 2,84 | 4,18 |
| | 1440 | 6,22 | 78,88 | 0,21 | 2,90 | 4,93 |

Prilog 6. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske bundeve 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).

| θ (°C) | t(min) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|--------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 7,89 | 73,56 | 0,26 | 2,74 | 6,12 |
| | 5 | 9,88 | 66,89 | 0,33 | 2,50 | 6,13 |
| | 10 | 13,62 | 54,38 | 0,46 | 2,03 | 6,40 |
| | 15 | 11,98 | 59,86 | 0,40 | 2,23 | 6,43 |
| | 20 | 10,72 | 64,07 | 0,36 | 2,39 | 6,33 |
| | 30 | 9,04 | 69,71 | 0,30 | 2,60 | 6,15 |
| | 60 | 8,57 | 71,29 | 0,29 | 2,66 | 6,05 |
| | 120 | 5,70 | 80,91 | 0,19 | 3,02 | 5,70 |
| | 240 | 6,88 | 76,95 | 0,23 | 2,87 | 5,71 |
| | 360 | 6,35 | 78,72 | 0,21 | 2,94 | 5,60 |
| | 1440 | 2,44 | 91,83 | 0,08 | 3,43 | 6,23 |
| 35 | 2 | 8,83 | 70,43 | 0,30 | 2,63 | 5,87 |
| | 5 | 9,13 | 69,41 | 0,31 | 2,59 | 6,08 |
| | 10 | 8,88 | 70,25 | 0,30 | 2,62 | 6,29 |
| | 15 | 10,74 | 64,02 | 0,36 | 2,39 | 6,47 |
| | 20 | 6,31 | 78,85 | 0,21 | 2,94 | 5,19 |
| | 30 | 6,88 | 76,94 | 0,23 | 2,87 | 6,37 |
| | 60 | 8,14 | 72,74 | 0,27 | 2,71 | 5,79 |
| | 120 | 3,03 | 89,84 | 0,10 | 3,35 | 5,64 |
| | 240 | 5,76 | 80,70 | 0,19 | 3,01 | 5,24 |
| | 360 | 7,80 | 73,88 | 0,26 | 2,76 | 6,35 |
| | 1440 | 9,77 | 67,25 | 0,33 | 2,51 | 6,33 |
| 45 | 2 | 5,78 | 80,64 | 0,19 | 3,01 | 6,39 |
| | 5 | 9,00 | 69,83 | 0,30 | 2,61 | 6,23 |
| | 10 | 10,56 | 64,61 | 0,35 | 2,41 | 6,43 |
| | 15 | 8,78 | 70,59 | 0,29 | 2,63 | 3,48 |
| | 20 | 11,98 | 59,85 | 0,40 | 2,23 | 6,32 |
| | 30 | 11,73 | 60,69 | 0,39 | 2,26 | 6,29 |
| | 60 | 4,85 | 83,75 | 0,16 | 3,12 | 5,66 |
| | 120 | 8,93 | 70,07 | 0,30 | 2,61 | 5,05 |
| | 240 | 7,50 | 74,88 | 0,25 | 2,79 | 5,85 |
| | 360 | 7,80 | 73,88 | 0,26 | 2,76 | 5,48 |
| | 1440 | 2,21 | 92,60 | 0,07 | 3,46 | 5,57 |

Prilog 7. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljske bundeve ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 29,17 \text{ mg / L}$, $m_{ad} = 0,2 \text{ g}$, $V_{uz} = 50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 6,5$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130 / \text{min}$).

| Θ (°C) | t(min) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | $\text{pH}_{\text{završni}}$ |
|---------------|--------|-------------------|-------|---------------------|--------------|------------------------------|
| 25 | 2 | 17,53 | 35,77 | 0,64 | 1,22 | 5,80 |
| | 5 | 17,30 | 36,65 | 0,63 | 1,25 | 5,66 |
| | 10 | 8,13 | 70,22 | 0,30 | 2,40 | 5,81 |
| | 15 | 12,05 | 55,84 | 0,44 | 1,91 | 5,84 |
| | 20 | 9,19 | 66,32 | 0,34 | 2,26 | 5,85 |
| | 30 | 12,24 | 55,18 | 0,45 | 1,88 | 5,80 |
| | 60 | 12,59 | 53,90 | 0,46 | 1,84 | 5,65 |
| | 120 | 7,81 | 71,40 | 0,29 | 2,44 | 5,70 |
| | 240 | 17,41 | 36,24 | 0,64 | 1,24 | 5,86 |
| | 360 | 13,71 | 49,78 | 0,50 | 1,70 | 5,93 |
| | 1440 | 15,80 | 42,13 | 0,58 | 1,44 | 5,68 |
| 35 | 2 | 17,57 | 35,63 | 0,64 | 1,22 | 5,65 |
| | 5 | 17,07 | 37,48 | 0,63 | 1,28 | 5,65 |
| | 10 | 6,21 | 77,25 | 0,23 | 2,64 | 5,79 |
| | 15 | 8,25 | 69,78 | 0,30 | 2,38 | 5,79 |
| | 20 | 12,85 | 52,93 | 0,47 | 1,81 | 5,80 |
| | 30 | 10,29 | 62,32 | 0,38 | 2,13 | 5,86 |
| | 60 | 14,65 | 46,35 | 0,54 | 1,58 | 5,76 |
| | 120 | 8,54 | 68,71 | 0,31 | 2,34 | 5,64 |
| | 240 | 15,80 | 42,12 | 0,58 | 1,44 | 5,76 |
| | 360 | 15,77 | 42,22 | 0,58 | 1,44 | 5,79 |
| | 1440 | 10,28 | 62,36 | 0,38 | 2,13 | 5,73 |
| 45 | 2 | 17,67 | 35,26 | 0,65 | 1,20 | 5,67 |
| | 5 | 17,60 | 35,54 | 0,64 | 1,21 | 5,70 |
| | 10 | 5,09 | 81,34 | 0,19 | 2,78 | 5,74 |
| | 15 | 7,89 | 71,10 | 0,29 | 2,43 | 5,72 |
| | 20 | 16,56 | 39,32 | 0,61 | 1,34 | 5,71 |
| | 30 | 8,43 | 69,11 | 0,31 | 2,36 | 5,82 |
| | 60 | 17,53 | 35,79 | 0,64 | 1,22 | 5,70 |
| | 120 | 8,54 | 68,71 | 0,31 | 2,34 | 5,05 |
| | 240 | 16,58 | 39,28 | 0,61 | 1,34 | 5,49 |
| | 360 | 14,68 | 46,22 | 0,54 | 1,58 | 5,40 |
| | 1440 | 11,94 | 56,26 | 0,44 | 1,92 | 5,35 |

Prilog 8. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 36,21$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,3 $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| θ (°C) | t (min) | γ_e (mg/L) | R (%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|-----------|-------------------|---------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 35,19 | 2,81 | 0,97 | 0,13 | 6,92 |
| | 5 | 30,19 | 16,63 | 0,83 | 0,75 | 6,93 |
| | 10 | 29,41 | 18,78 | 0,81 | 0,85 | 7,01 |
| | 15 | 28,84 | 20,34 | 0,80 | 0,92 | 7,02 |
| | 20 | 27,87 | 23,02 | 0,77 | 1,04 | 7,03 |
| | 30 | 27,53 | 23,98 | 0,76 | 1,09 | 6,98 |
| | 60 | 23,50 | 35,09 | 0,65 | 1,59 | 6,33 |
| | 120 | 23,06 | 36,33 | 0,64 | 1,64 | 7,06 |
| | 240 | 22,74 | 37,21 | 0,63 | 1,68 | 6,87 |
| | 360 | 24,75 | 31,64 | 0,68 | 1,43 | 6,90 |
| | 1440 | 2,59 | 92,86 | 0,07 | 4,20 | 6,92 |
| 35 | 2 | 32,59 | 9,99 | 0,90 | 0,45 | 6,88 |
| | 5 | 31,21 | 13,81 | 0,86 | 0,63 | 6,78 |
| | 10 | 28,51 | 21,27 | 0,79 | 0,96 | 6,89 |
| | 15 | 27,14 | 25,06 | 0,75 | 1,13 | 6,75 |
| | 20 | 34,78 | 3,94 | 0,96 | 0,18 | 7,17 |
| | 30 | 28,17 | 22,22 | 0,78 | 1,01 | 6,85 |
| | 60 | 26,75 | 26,11 | 0,74 | 1,18 | 6,61 |
| | 120 | 16,08 | 55,60 | 0,44 | 2,52 | 6,87 |
| | 240 | 13,66 | 62,29 | 0,38 | 2,82 | 6,67 |
| | 360 | 27,46 | 24,16 | 0,76 | 1,09 | 6,96 |
| | 1440 | 2,40 | 93,37 | 0,07 | 4,23 | 6,91 |
| 45 | 2 | 32,43 | 10,43 | 0,90 | 0,47 | 6,82 |
| | 5 | 30,26 | 16,43 | 0,84 | 0,74 | 6,87 |
| | 10 | 27,89 | 22,99 | 0,77 | 1,04 | 5,74 |
| | 15 | 24,78 | 31,56 | 0,68 | 1,43 | 6,93 |
| | 20 | 30,14 | 16,77 | 0,83 | 0,76 | 6,74 |
| | 30 | 28,89 | 20,22 | 0,80 | 0,92 | 6,72 |
| | 60 | 14,12 | 61,02 | 0,39 | 2,76 | 6,68 |
| | 120 | 13,01 | 64,08 | 0,36 | 2,90 | 6,66 |
| | 240 | 11,71 | 67,67 | 0,32 | 3,06 | 6,84 |
| | 360 | 29,10 | 19,65 | 0,80 | 0,89 | 6,53 |
| | 1440 | 3,25 | 91,03 | 0,09 | 4,12 | 6,94 |

Prilog 9. Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | pH | γ_e (mg/L) | R (%) | Y_e/Y_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----|-------------------|---------|-----------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 11,75 | 60,09 | 0,40 | 2,21 | 2,22 |
| | 4 | 6,15 | 79,13 | 0,21 | 2,91 | 4,84 |
| | 6 | 5,25 | 82,17 | 0,18 | 3,02 | 5,36 |
| | 7 | 6,10 | 79,29 | 0,21 | 2,92 | 5,63 |
| | 8 | 6,34 | 78,47 | 0,22 | 2,89 | 5,84 |
| | 10 | 5,66 | 80,78 | 0,19 | 2,97 | 6,46 |
| 35 | 2 | 9,67 | 67,15 | 0,33 | 2,47 | 2,27 |
| | 4 | 8,71 | 70,43 | 0,30 | 2,59 | 4,89 |
| | 6 | 7,59 | 74,24 | 0,26 | 2,73 | 5,4 |
| | 7 | 8,16 | 72,28 | 0,28 | 2,66 | 5,31 |
| | 8 | 9,24 | 68,63 | 0,31 | 2,53 | 5,83 |
| | 10 | 9,48 | 67,83 | 0,32 | 2,50 | 6,08 |
| 45 | 2 | 9,53 | 67,63 | 0,32 | 2,49 | 2,16 |
| | 4 | 6,77 | 77,01 | 0,23 | 2,83 | 4,34 |
| | 6 | 5,89 | 79,99 | 0,20 | 2,94 | 4,99 |
| | 7 | 7,70 | 73,85 | 0,26 | 2,72 | 5,28 |
| | 8 | 8,24 | 72,02 | 0,28 | 2,65 | 5,06 |
| | 10 | 8,39 | 71,52 | 0,28 | 2,63 | 4,05 |

Prilog 10. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| θ (°C) | pH | γ_e (mg/L) | R (%) | Y_e/Y_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----|-------------------|---------|-----------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 5,20 | 82,58 | 0,17 | 3,08 | 2,25 |
| | 4 | 5,17 | 82,69 | 0,17 | 3,09 | 4,73 |
| | 6 | 10,86 | 63,60 | 0,36 | 2,37 | 5,46 |
| | 7 | 8,04 | 73,05 | 0,27 | 2,73 | 6,01 |
| | 8 | 6,84 | 77,08 | 0,23 | 2,88 | 6,15 |
| | 10 | 9,76 | 67,30 | 0,33 | 2,51 | 6,55 |
| 35 | 2 | 5,19 | 82,62 | 0,17 | 3,08 | 2,21 |
| | 4 | 4,88 | 83,64 | 0,16 | 3,12 | 4,87 |
| | 6 | 8,46 | 71,67 | 0,28 | 2,67 | 5,3 |
| | 7 | 4,63 | 84,49 | 0,16 | 3,15 | 5,89 |
| | 8 | 6,83 | 77,13 | 0,23 | 2,88 | 5,95 |
| | 10 | 9,65 | 67,69 | 0,32 | 2,53 | 6,61 |
| 45 | 2 | 8,36 | 72,00 | 0,28 | 2,69 | 2,2 |
| | 4 | 5,75 | 80,73 | 0,19 | 3,01 | 4,8 |
| | 6 | 9,06 | 69,64 | 0,30 | 2,60 | 4,94 |
| | 7 | 7,99 | 73,24 | 0,27 | 2,73 | 5,27 |
| | 8 | 8,05 | 73,03 | 0,27 | 2,73 | 5,63 |
| | 10 | 8,13 | 72,75 | 0,27 | 2,71 | 4,9 |

Prilog 11. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuške bundeve ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| θ (°C) | pH | γ_e (mg/L) | R (%) | Y_e/Y_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----|-------------------|---------|-----------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 9,62 | 64,75 | 0,35 | 2,21 | 2,16 |
| | 4 | 10,65 | 61,00 | 0,39 | 2,08 | 4,26 |
| | 6 | 10,12 | 62,92 | 0,37 | 2,15 | 6,2 |
| | 7 | 5,35 | 80,39 | 0,20 | 2,74 | 6,7 |
| | 8 | 9,72 | 64,40 | 0,36 | 2,20 | 6,9 |
| | 10 | 10,58 | 61,24 | 0,39 | 2,09 | 7,76 |
| 35 | 2 | 2,59 | 90,52 | 0,09 | 3,09 | 2,19 |
| | 4 | 4,52 | 83,45 | 0,17 | 2,85 | 4,35 |
| | 6 | 6,62 | 75,75 | 0,24 | 2,58 | 6,18 |
| | 7 | 11,93 | 56,28 | 0,44 | 1,92 | 6,49 |
| | 8 | 6,55 | 76,00 | 0,24 | 2,59 | 7,03 |
| | 10 | 6,62 | 75,77 | 0,24 | 2,59 | 7,32 |
| 45 | 2 | 4,42 | 83,80 | 0,16 | 2,86 | 2,08 |
| | 4 | 3,83 | 85,99 | 0,14 | 2,93 | 4,8 |
| | 6 | 4,34 | 84,10 | 0,16 | 2,87 | 5,35 |
| | 7 | 4,65 | 82,98 | 0,17 | 2,83 | 6,1 |
| | 8 | 4,48 | 83,60 | 0,16 | 2,85 | 6,25 |
| | 10 | 7,33 | 73,14 | 0,27 | 2,50 | 6,63 |

Prilog 12. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min). Θ – temperatura, γ_0 – početna koncentracija nitrata u uzorku, γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata, R – udio uklonjenih nitrata, q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet

| Θ (°C) | pH | γ_e (mg/L) | R(%) | Y_e/Y_0 | q (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----|-------------------|-------|-----------|------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 14,40 | 60,24 | 0,40 | 2,73 | 2,48 |
| | 4 | 21,53 | 40,53 | 0,59 | 1,83 | 4,6 |
| | 6 | 11,63 | 67,87 | 0,32 | 3,07 | 6,38 |
| | 7 | 8,85 | 75,56 | 0,24 | 3,42 | 7,09 |
| | 8 | 15,12 | 58,25 | 0,42 | 2,64 | 7,29 |
| | 10 | 16,31 | 54,97 | 0,45 | 2,49 | 8,56 |
| 35 | 2 | 20,11 | 44,46 | 0,56 | 2,01 | 2,64 |
| | 4 | 27,36 | 24,44 | 0,76 | 1,11 | 4,58 |
| | 6 | 28,28 | 21,89 | 0,78 | 0,99 | 6,21 |
| | 7 | 17,06 | 52,88 | 0,47 | 2,39 | 6,82 |
| | 8 | 25,44 | 29,75 | 0,70 | 1,35 | 7,02 |
| | 10 | 20,35 | 43,80 | 0,56 | 1,98 | 7,72 |
| 45 | 2 | 20,80 | 42,54 | 0,57 | 1,93 | 2,57 |
| | 4 | 23,86 | 34,11 | 0,66 | 1,54 | 4,59 |
| | 6 | 26,01 | 28,16 | 0,72 | 1,27 | 6,1 |
| | 7 | 27,49 | 24,07 | 0,76 | 1,09 | 6,53 |
| | 8 | 26,74 | 26,15 | 0,74 | 1,18 | 6,77 |
| | 10 | 27,95 | 22,82 | 0,77 | 1,03 | 7,89 |

Prilog 13. Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,45$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 5,9, $t = 120$ min, rpm = 130/min). Θ – temperatura, γ_0 – početna koncentracija nitrata u uzorku, γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata, R – udio uklonjenih nitrata, q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet

| Θ (°C) | Y_{ad} (mg/L) | Y_e (mg/L) | R(%) | Y_e/Y_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|-----------------|--------------|-------|-----------|--------------|-----------------------|
| 25 | 1 | 11,79 | 59,97 | 0,40 | 2,21 | 5,61 |
| | 2 | 7,01 | 76,21 | 0,24 | 2,81 | 5,54 |
| | 4 | 4,90 | 83,35 | 0,17 | 3,07 | 5,51 |
| | 6 | 3,20 | 89,14 | 0,11 | 3,28 | 5,48 |
| | 8 | 2,98 | 89,87 | 0,10 | 3,31 | 5,56 |
| | 10 | 2,46 | 91,66 | 0,08 | 3,37 | 5,59 |
| 35 | 1 | 7,51 | 74,51 | 0,25 | 2,74 | 5,83 |
| | 2 | 5,05 | 82,85 | 0,17 | 3,05 | 5,68 |
| | 4 | 2,29 | 92,21 | 0,08 | 3,39 | 5,7 |
| | 6 | 1,66 | 94,37 | 0,06 | 3,47 | 5,73 |
| | 8 | 1,38 | 95,32 | 0,05 | 3,51 | 5,7 |
| | 10 | 1,07 | 96,37 | 0,04 | 3,55 | 5,69 |
| 45 | 1 | 15,74 | 46,57 | 0,53 | 1,71 | 5,61 |
| | 2 | 10,58 | 64,06 | 0,36 | 2,36 | 5,54 |
| | 4 | 8,58 | 70,86 | 0,29 | 2,61 | 5,51 |
| | 6 | 5,43 | 81,56 | 0,18 | 3,00 | 5,48 |
| | 8 | 5,79 | 80,33 | 0,20 | 2,96 | 5,56 |
| | 10 | 5,11 | 82,66 | 0,17 | 3,04 | 5,59 |

Prilog 14. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,85$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,3, $t = 120$ min, rpm = 130/min). Θ – temperatura, γ_0 – početna koncentracija nitrata u uzorku, γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata, R – udio uklonjenih nitrata, q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet

| Θ (°C) | Y_{ad} (mg/L) | Y_e (mg/L) | R(%) | Y_e/Y_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|-----------------|--------------|-------|-----------|--------------|-----------------------|
| 25 | 1 | 13,69 | 54,15 | 0,46 | 2,02 | 5,82 |
| | 2 | 11,74 | 60,66 | 0,39 | 2,26 | 6,29 |
| | 4 | 10,58 | 64,56 | 0,35 | 2,41 | 5,85 |
| | 6 | 7,85 | 73,69 | 0,26 | 2,75 | 5,71 |
| | 8 | 6,88 | 76,97 | 0,23 | 2,87 | 5,66 |
| | 10 | 6,04 | 79,77 | 0,20 | 2,98 | 5,6 |
| 35 | 1 | 14,59 | 51,11 | 0,49 | 1,91 | 6,35 |
| | 2 | 13,24 | 55,64 | 0,44 | 2,08 | 6,21 |
| | 4 | 9,59 | 67,86 | 0,32 | 2,53 | 5,74 |
| | 6 | 7,16 | 76,02 | 0,24 | 2,84 | 5,4 |
| | 8 | 6,53 | 78,13 | 0,22 | 2,92 | 5,96 |
| | 10 | 5,87 | 80,33 | 0,20 | 3,00 | 5,93 |
| 45 | 1 | 17,46 | 41,50 | 0,58 | 1,55 | 5,89 |
| | 2 | 13,08 | 56,19 | 0,44 | 2,10 | 5,44 |
| | 4 | 9,00 | 69,86 | 0,30 | 2,61 | 5,3 |
| | 6 | 7,15 | 76,06 | 0,24 | 2,84 | 5,56 |
| | 8 | 5,77 | 80,66 | 0,19 | 3,01 | 5,33 |
| | 10 | 4,79 | 83,96 | 0,16 | 3,13 | 5,15 |

Prilog 15. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 27,30$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,5, $t = 120$ min, rpm = 130/min). Θ – temperatura, γ_{ad} – početna koncentracija adsorbensa u uzorku, γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata, R – udio uklonjenih nitrata, q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet

| Θ (°C) | γ_{ad} (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 1 | 9,11 | 66,65 | 0,33 | 2,27 | 6,83 |
| | 2 | 8,49 | 68,90 | 0,31 | 2,35 | 7,23 |
| | 4 | 7,81 | 71,40 | 0,29 | 2,44 | 7,05 |
| | 6 | 7,61 | 72,12 | 0,28 | 2,46 | 7,06 |
| | 8 | 6,83 | 75,00 | 0,25 | 2,56 | 7 |
| | 10 | 5,56 | 79,62 | 0,20 | 2,72 | 6,91 |
| 35 | 1 | 9,34 | 65,79 | 0,34 | 2,24 | 6,86 |
| | 2 | 9,11 | 66,62 | 0,33 | 2,27 | 6,81 |
| | 4 | 8,54 | 68,71 | 0,31 | 2,34 | 6,58 |
| | 6 | 7,43 | 72,77 | 0,27 | 2,48 | 6,45 |
| | 8 | 7,39 | 72,94 | 0,27 | 2,49 | 6,25 |
| | 10 | 5,92 | 78,30 | 0,22 | 2,67 | 6,2 |
| 45 | 1 | 10,35 | 62,07 | 0,38 | 2,12 | 6,84 |
| | 2 | 9,87 | 63,86 | 0,36 | 2,18 | 6,7 |
| | 4 | 9,33 | 65,83 | 0,34 | 2,25 | 6,31 |
| | 6 | 7,98 | 70,76 | 0,29 | 2,41 | 5,96 |
| | 8 | 6,82 | 75,01 | 0,25 | 2,56 | 5,94 |
| | 10 | 5,51 | 79,82 | 0,20 | 2,72 | 5,81 |

Prilog 16. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske bundeve ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 36,21$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 7,5, $t = 120$ min, rpm = 130/min). Θ – temperatura, γ_{ad} – početna koncentracija adsorbensa u uzorku, γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata, R – udio uklonjenih nitrata, q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet

| Θ (°C) | γ_{ad} (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 1 | 35,31 | 2,49 | 0,98 | 0,11 | 7,01 |
| | 2 | 34,93 | 3,53 | 0,96 | 0,16 | 6,96 |
| | 4 | 34,49 | 4,75 | 0,95 | 0,21 | 6,94 |
| | 6 | 32,13 | 11,26 | 0,89 | 0,51 | 6,72 |
| | 8 | 28,30 | 21,84 | 0,78 | 0,99 | 6,68 |
| | 10 | 24,45 | 32,47 | 0,68 | 1,47 | 6,53 |
| 35 | 1 | 35,17 | 2,86 | 0,97 | 0,13 | 7,1 |
| | 2 | 34,71 | 4,14 | 0,96 | 0,19 | 6,99 |
| | 4 | 33,43 | 7,69 | 0,92 | 0,35 | 6,74 |
| | 6 | 32,65 | 9,84 | 0,90 | 0,45 | 6,66 |
| | 8 | 29,03 | 19,82 | 0,80 | 0,90 | 6,5 |
| | 10 | 26,74 | 26,16 | 0,74 | 1,18 | 6,38 |
| 45 | 1 | 34,69 | 4,19 | 0,96 | 0,19 | 7,16 |
| | 2 | 33,39 | 7,78 | 0,92 | 0,35 | 6,97 |
| | 4 | 22,03 | 39,17 | 0,61 | 1,77 | 6,87 |
| | 6 | 28,88 | 20,25 | 0,80 | 0,92 | 6,75 |
| | 8 | 26,70 | 26,25 | 0,74 | 1,19 | 6,71 |
| | 10 | 18,97 | 47,60 | 0,52 | 2,15 | 6,65 |

Prilog 17. Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min). Θ – temperatura, γ_0 – početna koncentracija nitrata u uzorku, γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata, R – udio uklonjenih nitrata, q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet

| Θ (°C) | γ_0 (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{početni} | pH _{završni} |
|---------------|-------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 25 | 10,44 | 2,53 | 75,78 | 0,24 | 0,99 | 5,77 | 5,56 |
| | 16,12 | 3,51 | 78,25 | 0,22 | 1,58 | 5,3 | 5,24 |
| | 29,38 | 6,53 | 77,77 | 0,22 | 2,86 | 5,4 | 5,18 |
| | 52,55 | 27,94 | 46,84 | 0,53 | 3,95 | 5,5 | 5,2 |
| | 101,75 | 65,18 | 35,94 | 0,64 | 7,62 | 5,6 | 5,36 |
| | 201,11 | 98,31 | 51,12 | 0,49 | 17,97 | 5,8 | 5,7 |
| 35 | 10,44 | 3,13 | 70,01 | 0,30 | 0,91 | 5,7 | 5,33 |
| | 16,12 | 3,47 | 78,46 | 0,22 | 1,58 | 5,5 | 4,92 |
| | 29,38 | 8,77 | 70,16 | 0,30 | 2,58 | 5,4 | 5,29 |
| | 52,55 | 27,20 | 48,24 | 0,52 | 3,17 | 5,5 | 5,3 |
| | 101,75 | 56,94 | 44,04 | 0,56 | 5,60 | 5,4 | 5,35 |
| | 201,11 | 87,76 | 56,36 | 0,44 | 14,17 | 5,8 | 5,39 |
| 45 | 10,44 | 2,28 | 78,14 | 0,22 | 1,02 | 5,77 | 5,24 |
| | 16,12 | 3,18 | 80,28 | 0,20 | 1,62 | 5,2 | 4,77 |
| | 29,38 | 8,62 | 70,65 | 0,29 | 2,59 | 5,35 | 5 |
| | 52,55 | 27,08 | 48,46 | 0,52 | 3,18 | 5,6 | 5,08 |
| | 101,75 | 56,32 | 44,65 | 0,55 | 5,68 | 5,7 | 5,38 |
| | 201,11 | 88,77 | 55,86 | 0,44 | 14,04 | 5,7 | 5,58 |

Prilog 18. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min). Θ – temperatura, γ_0 – početna koncentracija nitrata u uzorku, γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata, R – udio uklonjenih nitrata, q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet

| Θ (°C) | γ_0 (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{početni} | pH _{završni} |
|---------------|-------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 25 | 10,28 | 2,66 | 74,10 | 0,26 | 0,95 | 5,77 | 6,31 |
| | 15,11 | 5,58 | 63,04 | 0,37 | 1,19 | 5,3 | 5,97 |
| | 29,32 | 8,28 | 71,74 | 0,28 | 2,63 | 5,4 | 6,24 |
| | 49,18 | 16,66 | 66,12 | 0,34 | 4,06 | 5,5 | 5,7 |
| | 101,15 | 63,76 | 36,96 | 0,63 | 4,67 | 5,6 | 5,97 |
| | 201,12 | 105,81 | 47,39 | 0,53 | 11,91 | 5,8 | 6,26 |
| 35 | 10,28 | 3,30 | 67,86 | 0,32 | 0,87 | 5,7 | 5,82 |
| | 15,11 | 4,70 | 68,88 | 0,31 | 1,30 | 5,5 | 5,79 |
| | 29,32 | 6,50 | 77,83 | 0,22 | 2,85 | 5,4 | 6,04 |
| | 49,18 | 13,33 | 72,89 | 0,27 | 4,48 | 5,5 | 5,87 |
| | 101,15 | 28,79 | 71,54 | 0,28 | 9,04 | 5,4 | 6,06 |
| | 201,12 | 95,59 | 52,47 | 0,48 | 13,19 | 5,8 | 6,08 |
| 45 | 10,28 | 2,86 | 72,22 | 0,28 | 0,93 | 5,77 | 4,73 |
| | 15,11 | 4,00 | 73,53 | 0,26 | 1,39 | 5,2 | 4,71 |
| | 29,32 | 4,19 | 85,72 | 0,14 | 3,14 | 5,35 | 5,16 |
| | 49,18 | 9,99 | 79,68 | 0,20 | 4,90 | 5,6 | 4,6 |
| | 101,15 | 60,97 | 39,72 | 0,60 | 5,02 | 5,7 | 5,78 |
| | 201,12 | 103,71 | 48,43 | 0,52 | 12,18 | 5,7 | 5,15 |

Prilog 19. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min). Θ – temperatura, γ_0 – početna koncentracija nitrata u uzorku, γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata, R – udio uklonjenih nitrata, q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet

| Θ (°C) | γ_0 (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{početni} | pH _{završni} |
|---------------|-------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 25 | 10,25 | 2,96 | 71,15 | 0,29 | 0,91 | 5,77 | 6,64 |
| | 14,35 | 5,16 | 64,05 | 0,36 | 1,15 | 5,3 | 6,74 |
| | 27,30 | 8,90 | 67,40 | 0,33 | 2,30 | 5,4 | 6,72 |
| | 51,46 | 24,59 | 52,21 | 0,48 | 3,36 | 5,5 | 6,64 |
| | 101,47 | 60,28 | 40,60 | 0,59 | 5,15 | 5,6 | 6,62 |
| | 201,89 | 95,49 | 52,70 | 0,47 | 13,30 | 5,8 | 6,67 |
| 35 | 10,25 | 3,32 | 67,63 | 0,32 | 0,87 | 5,7 | 6,78 |
| | 14,35 | 5,62 | 60,85 | 0,39 | 1,09 | 5,5 | 6,48 |
| | 27,30 | 7,22 | 73,54 | 0,26 | 2,51 | 5,4 | 6,68 |
| | 51,46 | 18,03 | 64,96 | 0,35 | 4,18 | 5,5 | 6,44 |
| | 101,47 | 53,42 | 47,36 | 0,53 | 6,01 | 5,4 | 6,74 |
| | 201,89 | 101,71 | 49,62 | 0,50 | 12,52 | 5,8 | 6,79 |
| 45 | 10,25 | 2,31 | 77,49 | 0,23 | 0,99 | 5,77 | 6,49 |
| | 14,35 | 3,83 | 73,32 | 0,27 | 1,32 | 5,2 | 6,5 |
| | 27,30 | 5,77 | 78,87 | 0,21 | 2,69 | 5,35 | 6,64 |
| | 51,46 | 17,38 | 66,22 | 0,34 | 4,26 | 5,6 | 6,22 |
| | 101,47 | 47,92 | 52,78 | 0,47 | 6,69 | 5,7 | 6,39 |
| | 201,89 | 93,14 | 53,87 | 0,46 | 13,59 | 5,7 | 6,71 |

Prilog 20. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | γ_o (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_o | q_e (mg/g) | pH _{početni} | pH _{završni} |
|---------------|-------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 25 | 12,05 | 10,65 | 11,58 | 0,88 | 0,17 | 5,77 | 6,86 |
| | 17,39 | 13,86 | 20,31 | 0,80 | 0,44 | 5,3 | 6,82 |
| | 37,21 | 13,57 | 63,52 | 0,36 | 2,95 | 5,4 | 6,81 |
| | 57,18 | 28,70 | 49,81 | 0,50 | 3,56 | 5,5 | 6,95 |
| | 107,11 | 62,43 | 41,72 | 0,58 | 5,59 | 5,6 | 6,85 |
| | 206,02 | 105,74 | 48,67 | 0,51 | 12,53 | 5,8 | 6,87 |
| 35 | 12,05 | 9,16 | 23,95 | 0,76 | 0,36 | 5,7 | 6,61 |
| | 17,39 | 13,91 | 20,03 | 0,80 | 0,44 | 5,5 | 6,73 |
| | 37,21 | 14,68 | 60,55 | 0,39 | 2,82 | 5,4 | 6,67 |
| | 57,18 | 24,63 | 56,93 | 0,43 | 4,07 | 5,5 | 6,81 |
| | 107,11 | 56,68 | 47,08 | 0,53 | 6,30 | 5,4 | 6,77 |
| | 206,02 | 104,41 | 49,32 | 0,51 | 12,70 | 5,8 | 6,77 |
| 45 | 12,05 | 7,32 | 39,22 | 0,61 | 0,59 | 5,77 | 6,41 |
| | 17,39 | 11,38 | 34,56 | 0,65 | 0,75 | 5,2 | 6,39 |
| | 37,21 | 15,20 | 59,15 | 0,41 | 2,75 | 5,35 | 6,4 |
| | 57,18 | 18,53 | 67,59 | 0,32 | 4,83 | 5,6 | 6,74 |
| | 107,11 | 48,01 | 55,18 | 0,45 | 7,39 | 5,7 | 6,59 |
| | 206,02 | 105,99 | 48,55 | 0,51 | 12,50 | 5,7 | 6,77 |

Prilog 21. Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 29,38$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,3, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | t(min) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|--------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 9,98 | 66,03 | 0,34 | 2,43 | 5,15 |
| | 5 | 10,30 | 64,93 | 0,35 | 2,38 | 4,75 |
| | 10 | 9,68 | 67,05 | 0,33 | 2,46 | 5,30 |
| | 15 | 7,21 | 75,44 | 0,25 | 2,77 | 5,12 |
| | 20 | 8,39 | 71,43 | 0,29 | 2,62 | 5,36 |
| | 30 | 9,21 | 68,64 | 0,31 | 2,52 | 5,09 |
| | 60 | 6,60 | 77,54 | 0,22 | 2,85 | 5,65 |
| | 120 | 6,53 | 77,77 | 0,22 | 2,86 | 4,92 |
| | 240 | 6,63 | 77,43 | 0,23 | 2,84 | 4,63 |
| | 360 | 8,00 | 72,76 | 0,27 | 2,67 | 5,05 |
| | 1440 | 9,56 | 67,46 | 0,33 | 2,48 | 5,69 |
| 35 | 2 | 15,39 | 47,61 | 0,52 | 1,75 | 4,04 |
| | 5 | 15,03 | 48,84 | 0,51 | 1,79 | 5,39 |
| | 10 | 10,19 | 65,31 | 0,35 | 2,40 | 5,35 |
| | 15 | 9,12 | 68,97 | 0,31 | 2,53 | 5,64 |
| | 20 | 10,42 | 64,52 | 0,35 | 2,37 | 5,39 |
| | 30 | 7,44 | 74,66 | 0,25 | 2,74 | 5,35 |
| | 60 | 9,82 | 66,59 | 0,33 | 2,45 | 5,16 |
| | 120 | 8,77 | 70,16 | 0,30 | 2,58 | 5,05 |
| | 240 | 8,41 | 71,38 | 0,29 | 2,62 | 5,11 |
| | 360 | 8,24 | 71,96 | 0,28 | 2,64 | 5,24 |
| | 1440 | 2,67 | 90,90 | 0,09 | 3,34 | 5,36 |
| 45 | 2 | 14,34 | 51,19 | 0,49 | 1,88 | 4,80 |
| | 5 | 15,63 | 46,79 | 0,53 | 1,72 | 4,76 |
| | 10 | 10,83 | 63,14 | 0,37 | 2,32 | 4,77 |
| | 15 | 10,48 | 64,35 | 0,36 | 2,36 | 5,19 |
| | 20 | 8,84 | 69,90 | 0,30 | 2,57 | 5,14 |
| | 30 | 6,44 | 78,09 | 0,22 | 2,87 | 4,95 |
| | 60 | 6,40 | 78,21 | 0,22 | 2,87 | 5,00 |
| | 120 | 8,62 | 70,65 | 0,29 | 2,59 | 4,98 |
| | 240 | 6,37 | 78,33 | 0,22 | 2,88 | 4,87 |
| | 360 | 6,27 | 78,66 | 0,21 | 2,89 | 4,64 |
| | 1440 | 6,16 | 79,05 | 0,21 | 2,90 | 4,55 |

Prilog 22. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 29,32$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,5, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | t(min) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|--------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 10,85 | 62,99 | 0,37 | 2,31 | 6,20 |
| | 5 | 10,03 | 65,80 | 0,34 | 2,41 | 5,74 |
| | 10 | 11,95 | 59,25 | 0,41 | 2,17 | 6,17 |
| | 15 | 12,36 | 57,84 | 0,42 | 2,12 | 6,22 |
| | 20 | 11,33 | 61,35 | 0,39 | 2,25 | 6,22 |
| | 30 | 12,08 | 58,81 | 0,41 | 2,16 | 6,09 |
| | 60 | 10,34 | 64,72 | 0,35 | 2,37 | 5,75 |
| | 120 | 6,69 | 77,18 | 0,23 | 2,83 | 5,70 |
| | 240 | 6,97 | 76,23 | 0,24 | 2,79 | 5,39 |
| | 360 | 7,12 | 75,71 | 0,24 | 2,77 | 5,31 |
| | 1440 | 2,27 | 92,25 | 0,08 | 3,38 | 6,05 |
| 35 | 2 | 14,23 | 51,48 | 0,49 | 1,89 | 5,75 |
| | 5 | 11,86 | 59,56 | 0,40 | 2,18 | 6,16 |
| | 10 | 11,48 | 60,86 | 0,39 | 2,23 | 6,20 |
| | 15 | 13,06 | 55,46 | 0,45 | 2,03 | 6,27 |
| | 20 | 6,29 | 78,54 | 0,21 | 2,88 | 5,36 |
| | 30 | 8,00 | 72,70 | 0,27 | 2,66 | 5,84 |
| | 60 | 9,49 | 67,64 | 0,32 | 2,48 | 5,53 |
| | 120 | 8,73 | 70,22 | 0,30 | 2,57 | 5,16 |
| | 240 | 7,79 | 73,42 | 0,27 | 2,69 | 4,92 |
| | 360 | 9,06 | 69,10 | 0,31 | 2,53 | 6,14 |
| | 1440 | 6,63 | 77,38 | 0,23 | 2,84 | 5,87 |
| 45 | 2 | 11,48 | 60,83 | 0,39 | 2,23 | 6,18 |
| | 5 | 12,46 | 57,52 | 0,42 | 2,11 | 6,24 |
| | 10 | 16,43 | 43,96 | 0,56 | 1,61 | 6,42 |
| | 15 | 14,33 | 51,14 | 0,49 | 1,87 | 6,46 |
| | 20 | 12,76 | 56,50 | 0,44 | 2,07 | 6,21 |
| | 30 | 13,85 | 52,76 | 0,47 | 1,93 | 6,20 |
| | 60 | 10,09 | 65,59 | 0,34 | 2,40 | 4,74 |
| | 120 | 9,03 | 69,20 | 0,31 | 2,54 | 4,51 |
| | 240 | 9,38 | 68,01 | 0,32 | 2,49 | 4,80 |
| | 360 | 8,54 | 70,88 | 0,29 | 2,60 | 5,10 |
| | 1440 | 3,02 | 89,69 | 0,10 | 3,29 | 4,26 |

Prilog 23. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 27,3$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 5,8, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | t (min) | γ_e (mg/L) | R (%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|-----------|-------------------|---------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 17,37 | 36,37 | 0,64 | 1,24 | 0,64 |
| | 5 | 17,58 | 35,60 | 0,64 | 1,21 | 0,64 |
| | 10 | 6,30 | 76,93 | 0,23 | 2,63 | 0,23 |
| | 15 | 15,56 | 43,01 | 0,57 | 1,47 | 0,57 |
| | 20 | 15,27 | 44,05 | 0,56 | 1,50 | 0,56 |
| | 30 | 9,75 | 64,30 | 0,36 | 2,19 | 0,36 |
| | 60 | 14,69 | 46,21 | 0,54 | 1,58 | 0,54 |
| | 120 | 4,60 | 83,15 | 0,17 | 2,84 | 0,17 |
| | 240 | 14,73 | 46,05 | 0,54 | 1,57 | 0,54 |
| | 360 | 11,13 | 59,24 | 0,41 | 2,02 | 0,41 |
| | 1440 | 6,11 | 77,63 | 0,22 | 2,65 | 0,22 |
| 35 | 2 | 17,55 | 35,71 | 0,64 | 1,22 | 0,64 |
| | 5 | 17,52 | 35,83 | 0,64 | 1,22 | 0,64 |
| | 10 | 8,35 | 69,40 | 0,31 | 2,37 | 0,31 |
| | 15 | 11,70 | 57,14 | 0,43 | 1,95 | 0,43 |
| | 20 | 16,68 | 38,89 | 0,61 | 1,33 | 0,61 |
| | 30 | 13,12 | 51,95 | 0,48 | 1,77 | 0,48 |
| | 60 | 12,18 | 55,38 | 0,45 | 1,89 | 0,45 |
| | 120 | 6,89 | 74,76 | 0,25 | 2,55 | 0,25 |
| | 240 | 15,56 | 42,99 | 0,57 | 1,47 | 0,57 |
| | 360 | 12,78 | 53,19 | 0,47 | 1,81 | 0,47 |
| | 1440 | 8,35 | 69,40 | 0,31 | 2,37 | 0,31 |
| 45 | 2 | 17,48 | 35,96 | 0,64 | 1,23 | 0,64 |
| | 5 | 15,14 | 44,55 | 0,55 | 1,52 | 0,55 |
| | 10 | 4,30 | 84,23 | 0,16 | 2,87 | 0,16 |
| | 15 | 6,37 | 76,66 | 0,23 | 2,62 | 0,23 |
| | 20 | 15,01 | 45,01 | 0,55 | 1,54 | 0,55 |
| | 30 | 4,58 | 83,22 | 0,17 | 2,84 | 0,17 |
| | 60 | 15,54 | 43,08 | 0,57 | 1,47 | 0,57 |
| | 120 | 7,58 | 72,25 | 0,28 | 2,47 | 0,28 |
| | 240 | 16,35 | 40,12 | 0,60 | 1,37 | 0,60 |
| | 360 | 17,00 | 37,73 | 0,62 | 1,29 | 0,62 |
| | 1440 | 11,75 | 56,97 | 0,43 | 1,94 | 0,43 |

Prilog 24. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 36,21$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,9, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | t(min) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|--------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 33,48 | 7,55 | 0,92 | 0,34 | 7,04 |
| | 5 | 35,16 | 2,89 | 0,97 | 0,13 | 7,00 |
| | 10 | 30,31 | 16,31 | 0,84 | 0,74 | 6,98 |
| | 15 | 32,51 | 10,22 | 0,90 | 0,46 | 7,14 |
| | 20 | 29,45 | 18,67 | 0,81 | 0,85 | 6,82 |
| | 30 | 19,42 | 46,37 | 0,54 | 2,10 | 7,04 |
| | 60 | 28,85 | 20,31 | 0,80 | 0,92 | 7,05 |
| | 120 | 30,40 | 16,06 | 0,84 | 0,73 | 6,69 |
| | 240 | 14,99 | 58,59 | 0,41 | 2,65 | 6,84 |
| | 360 | 29,91 | 17,39 | 0,83 | 0,79 | 6,96 |
| | 1440 | 3,78 | 89,56 | 0,10 | 4,05 | 6,89 |
| 35 | 2 | 32,47 | 10,32 | 0,90 | 0,47 | 7,03 |
| | 5 | 32,87 | 9,22 | 0,91 | 0,42 | 6,86 |
| | 10 | 30,56 | 15,61 | 0,84 | 0,71 | 6,91 |
| | 15 | 32,30 | 10,80 | 0,89 | 0,49 | 6,98 |
| | 20 | 34,66 | 4,28 | 0,96 | 0,19 | 6,58 |
| | 30 | 31,54 | 12,89 | 0,87 | 0,58 | 6,91 |
| | 60 | 30,16 | 16,71 | 0,83 | 0,76 | 6,73 |
| | 120 | 30,57 | 15,56 | 0,84 | 0,70 | 6,88 |
| | 240 | 12,03 | 66,79 | 0,33 | 3,02 | 6,77 |
| | 360 | 27,89 | 22,99 | 0,77 | 1,04 | 6,86 |
| | 1440 | 30,87 | 14,74 | 0,85 | 0,67 | 6,81 |
| 45 | 2 | 35,17 | 2,86 | 0,97 | 0,13 | 7,08 |
| | 5 | 34,97 | 3,42 | 0,97 | 0,15 | 6,92 |
| | 10 | 34,70 | 4,16 | 0,96 | 0,19 | 6,91 |
| | 15 | 33,14 | 8,48 | 0,92 | 0,38 | 6,98 |
| | 20 | 29,63 | 18,18 | 0,82 | 0,82 | 6,71 |
| | 30 | 24,52 | 32,29 | 0,68 | 1,46 | 6,77 |
| | 60 | 31,17 | 13,92 | 0,86 | 0,63 | 6,74 |
| | 120 | 29,73 | 17,90 | 0,82 | 0,81 | 6,83 |
| | 240 | 11,13 | 69,26 | 0,31 | 3,14 | 6,54 |
| | 360 | 29,79 | 17,73 | 0,82 | 0,80 | 6,88 |
| | 1440 | 30,46 | 15,87 | 0,84 | 0,72 | 6,82 |

Prilog 25. Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| θ (°C) | pH | γ_e (mg/L) | R (%) | Y_e/Y_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----|-------------------|---------|-----------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 11,54 | 61,54 | 0,38 | 2,31 | 2,19 |
| | 4 | 6,79 | 77,35 | 0,23 | 2,90 | 4,6 |
| | 6 | 7,36 | 75,46 | 0,25 | 2,83 | 5,1 |
| | 7 | 6,86 | 77,14 | 0,23 | 2,89 | 5,41 |
| | 8 | 5,66 | 81,13 | 0,19 | 3,04 | 5,62 |
| | 10 | 7,25 | 75,82 | 0,24 | 2,84 | 5,73 |
| 35 | 2 | 9,48 | 68,40 | 0,32 | 2,56 | 2,3 |
| | 4 | 9,39 | 68,71 | 0,31 | 2,58 | 4,86 |
| | 6 | 9,55 | 68,17 | 0,32 | 2,56 | 5,2 |
| | 7 | 9,46 | 68,46 | 0,32 | 2,57 | 4,34 |
| | 8 | 9,95 | 66,82 | 0,33 | 2,51 | 5,52 |
| | 10 | 9,66 | 67,81 | 0,32 | 2,54 | 6 |
| 45 | 2 | 10,15 | 66,16 | 0,34 | 2,48 | 2,16 |
| | 4 | 6,99 | 76,70 | 0,23 | 2,88 | 4,18 |
| | 6 | 8,93 | 70,24 | 0,30 | 2,63 | 4,55 |
| | 7 | 7,59 | 74,69 | 0,25 | 2,80 | 4,88 |
| | 8 | 9,01 | 69,98 | 0,30 | 2,62 | 4,89 |
| | 10 | 8,08 | 73,08 | 0,27 | 2,74 | 4,9 |

Prilog 26. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| θ (°C) | pH | γ_e (mg/L) | R(%) | Y_e/Y_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----|-------------------|-------|-----------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 5,18 | 81,41 | 0,18 | 3,02 | 2,05 |
| | 4 | 7,36 | 74,05 | 0,25 | 2,74 | 5,31 |
| | 6 | 7,28 | 74,33 | 0,25 | 2,76 | 4,74 |
| | 7 | 13,40 | 53,68 | 0,46 | 1,99 | 5,72 |
| | 8 | 6,05 | 78,45 | 0,21 | 2,91 | 5,73 |
| | 10 | 12,73 | 55,95 | 0,43 | 2,07 | 6,5 |
| 35 | 2 | 10,36 | 63,93 | 0,35 | 2,37 | 2,28 |
| | 4 | 3,26 | 87,88 | 0,11 | 3,26 | 4,34 |
| | 6 | 8,51 | 70,16 | 0,29 | 2,60 | 4,86 |
| | 7 | 9,34 | 67,38 | 0,32 | 2,50 | 5,52 |
| | 8 | 7,21 | 74,57 | 0,25 | 2,76 | 5,88 |
| | 10 | 7,68 | 72,98 | 0,26 | 2,71 | 6,18 |
| 45 | 2 | 8,37 | 70,63 | 0,29 | 2,62 | 2,2 |
| | 4 | 8,86 | 69,00 | 0,30 | 2,56 | 4,36 |
| | 6 | 10,78 | 62,51 | 0,37 | 2,32 | 4,78 |
| | 7 | 6,02 | 78,57 | 0,21 | 2,91 | 5,19 |
| | 8 | 12,07 | 58,15 | 0,41 | 2,16 | 5,63 |
| | 10 | 8,41 | 70,51 | 0,29 | 2,61 | 5,81 |

Prilog 27. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| θ (°C) | pH | γ_e (mg/L) | R (%) | Y_e/Y_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----|-------------------|---------|-----------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 6,30 | 76,94 | 0,23 | 2,63 | 2,05 |
| | 4 | 8,70 | 65,07 | 0,32 | 2,33 | 5,31 |
| | 6 | 8,99 | 64,06 | 0,33 | 2,29 | 4,74 |
| | 7 | 12,51 | 51,74 | 0,46 | 1,85 | 5,72 |
| | 8 | 11,58 | 55,01 | 0,42 | 1,97 | 5,73 |
| | 10 | 10,99 | 57,06 | 0,40 | 2,04 | 6,5 |
| 35 | 2 | 2,52 | 86,68 | 0,09 | 3,10 | 2,28 |
| | 4 | 5,59 | 75,94 | 0,20 | 2,71 | 4,34 |
| | 6 | 7,80 | 68,20 | 0,29 | 2,44 | 4,86 |
| | 7 | 7,87 | 67,98 | 0,29 | 2,43 | 5,52 |
| | 8 | 6,84 | 71,56 | 0,25 | 2,56 | 5,88 |
| | 10 | 6,97 | 71,13 | 0,26 | 2,54 | 6,18 |
| 45 | 2 | 3,90 | 81,85 | 0,14 | 2,92 | 2,2 |
| | 4 | 5,00 | 78,00 | 0,18 | 2,79 | 4,36 |
| | 6 | 3,78 | 82,29 | 0,14 | 2,94 | 4,78 |
| | 7 | 4,62 | 79,33 | 0,17 | 2,83 | 5,19 |
| | 8 | 4,16 | 80,96 | 0,15 | 2,89 | 5,63 |
| | 10 | 4,05 | 81,33 | 0,15 | 2,91 | 5,81 |

Prilog 28. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | pH | γ_e (mg/L) | R (%) | Y_e/Y_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----|-------------------|---------|-----------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 28,71 | 20,70 | 0,79 | 0,94 | 2,53 |
| | 4 | 25,01 | 30,94 | 0,69 | 1,40 | 4,52 |
| | 6 | 16,38 | 54,75 | 0,45 | 2,48 | 6,45 |
| | 7 | 7,63 | 78,93 | 0,21 | 3,57 | 7,09 |
| | 8 | 11,11 | 69,33 | 0,31 | 3,14 | 7,35 |
| | 10 | 15,77 | 56,45 | 0,44 | 2,56 | 8,37 |
| 35 | 2 | 23,45 | 35,23 | 0,65 | 1,59 | 2,59 |
| | 4 | 22,42 | 38,07 | 0,62 | 1,72 | 4,57 |
| | 6 | 28,11 | 22,37 | 0,78 | 1,01 | 6,41 |
| | 7 | 21,21 | 41,42 | 0,59 | 1,87 | 7,14 |
| | 8 | 29,29 | 19,11 | 0,81 | 0,86 | 7,25 |
| | 10 | 26,32 | 27,31 | 0,73 | 1,24 | 8,04 |
| 45 | 2 | 21,42 | 40,86 | 0,59 | 1,85 | 2,51 |
| | 4 | 22,82 | 36,99 | 0,63 | 1,67 | 4,55 |
| | 6 | 28,97 | 19,99 | 0,80 | 0,90 | 6,34 |
| | 7 | 24,83 | 31,42 | 0,69 | 1,42 | 6,75 |
| | 8 | 25,77 | 28,84 | 0,71 | 1,31 | 6,55 |
| | 10 | 26,46 | 26,92 | 0,73 | 1,22 | 7,38 |

Prilog 29. Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,38$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,3, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | γ_{ad} (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 1 | 11,18 | 61,95 | 0,38 | 2,28 | 5,43 |
| | 2 | 6,69 | 77,23 | 0,23 | 2,84 | 5,25 |
| | 4 | 4,48 | 84,77 | 0,15 | 3,11 | 5,26 |
| | 6 | 3,49 | 88,14 | 0,12 | 3,24 | 5,34 |
| | 8 | 2,65 | 91,00 | 0,09 | 3,34 | 5,27 |
| | 10 | 2,25 | 92,36 | 0,08 | 3,39 | 5,32 |
| 35 | 1 | 9,03 | 69,26 | 0,31 | 2,54 | 5,3 |
| | 2 | 6,00 | 79,58 | 0,20 | 2,92 | 5,2 |
| | 4 | 3,19 | 89,14 | 0,11 | 3,27 | 5,03 |
| | 6 | 1,98 | 93,28 | 0,07 | 3,43 | 5,31 |
| | 8 | 1,68 | 94,28 | 0,06 | 3,46 | 5,19 |
| | 10 | 1,35 | 95,42 | 0,05 | 3,50 | 5,27 |
| 45 | 1 | 15,56 | 47,05 | 0,53 | 1,73 | 6,45 |
| | 2 | 11,65 | 60,35 | 0,40 | 2,22 | 5,4 |
| | 4 | 6,71 | 77,15 | 0,23 | 2,83 | 5,07 |
| | 6 | 5,51 | 81,26 | 0,19 | 2,98 | 5,1 |
| | 8 | 5,62 | 80,87 | 0,19 | 2,97 | 5,04 |
| | 10 | 4,80 | 83,65 | 0,16 | 3,07 | 5,09 |

Prilog 30. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,32$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 7,6, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | γ_{ad} (mg/L) | γ_e (mg/L) | R (%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----------------------|-------------------|---------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 1 | 16,86 | 42,51 | 0,57 | 1,56 | 6,42 |
| | 2 | 12,49 | 57,40 | 0,43 | 2,10 | 6,13 |
| | 4 | 12,04 | 58,93 | 0,41 | 2,16 | 6,04 |
| | 6 | 9,03 | 69,21 | 0,31 | 2,54 | 5,71 |
| | 8 | 7,34 | 74,97 | 0,25 | 2,75 | 5,28 |
| | 10 | 6,30 | 78,51 | 0,21 | 2,88 | 5,33 |
| 35 | 1 | 15,72 | 46,37 | 0,54 | 1,70 | 6,35 |
| | 2 | 13,05 | 55,50 | 0,44 | 2,03 | 5,78 |
| | 4 | 7,94 | 72,91 | 0,27 | 2,67 | 4,65 |
| | 6 | 6,66 | 77,29 | 0,23 | 2,83 | 5,44 |
| | 8 | 6,50 | 77,84 | 0,22 | 2,85 | 5,56 |
| | 10 | 6,37 | 78,28 | 0,22 | 2,87 | 5,54 |
| 45 | 1 | 17,58 | 40,04 | 0,60 | 1,47 | 5,80 |
| | 2 | 14,09 | 51,96 | 0,48 | 1,90 | 5,42 |
| | 4 | 9,39 | 67,96 | 0,32 | 2,49 | 4,89 |
| | 6 | 7,34 | 74,96 | 0,25 | 2,75 | 4,93 |
| | 8 | 6,62 | 77,43 | 0,23 | 2,84 | 4,97 |
| | 10 | 6,63 | 77,38 | 0,23 | 2,84 | 4,93 |

Prilog 31. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 27,30$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 5,8, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | γ_{ad} (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 1 | 7,47 | 72,65 | 0,27 | 2,48 | 7,69 |
| | 2 | 7,19 | 73,67 | 0,26 | 2,51 | 7,60 |
| | 4 | 4,60 | 83,15 | 0,17 | 2,84 | 7,50 |
| | 6 | 4,05 | 85,17 | 0,15 | 2,91 | 7,42 |
| | 8 | 3,71 | 86,42 | 0,14 | 2,95 | 7,18 |
| | 10 | 2,32 | 91,49 | 0,09 | 3,12 | 7,15 |
| 35 | 1 | 7,65 | 71,96 | 0,28 | 2,46 | 7,03 |
| | 2 | 7,38 | 72,98 | 0,27 | 2,49 | 6,98 |
| | 4 | 6,89 | 74,76 | 0,25 | 2,55 | 6,57 |
| | 6 | 6,40 | 76,56 | 0,23 | 2,61 | 6,41 |
| | 8 | 5,53 | 79,74 | 0,20 | 2,72 | 6,63 |
| | 10 | 4,08 | 85,04 | 0,15 | 2,90 | 5,97 |
| 45 | 1 | 8,54 | 68,73 | 0,31 | 2,35 | 6,93 |
| | 2 | 7,71 | 71,75 | 0,28 | 2,45 | 6,88 |
| | 4 | 7,58 | 72,25 | 0,28 | 2,47 | 6,18 |
| | 6 | 7,24 | 73,49 | 0,26 | 2,51 | 6,26 |
| | 8 | 6,30 | 76,93 | 0,23 | 2,63 | 6,33 |
| | 10 | 5,68 | 79,20 | 0,21 | 2,70 | 6,27 |

Prilog 32. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 36,21$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 7,2, $t = 120$ min, rpm = 130/min)

| Θ (°C) | γ_{ad} (mg/L) | γ_e (mg/L) | R (%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----------------------|-------------------|---------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 1 | 35,35 | 2,37 | 0,98 | 0,11 | 6,99 |
| | 2 | 34,85 | 3,74 | 0,96 | 0,17 | 7,01 |
| | 4 | 34,71 | 4,14 | 0,96 | 0,19 | 6,80 |
| | 6 | 30,49 | 15,79 | 0,84 | 0,71 | 6,81 |
| | 8 | 28,04 | 22,56 | 0,77 | 1,02 | 6,71 |
| | 10 | 27,42 | 24,29 | 0,76 | 1,10 | 6,48 |
| | 1 | 34,40 | 5,00 | 0,95 | 0,23 | 7,25 |
| | 2 | 33,93 | 6,30 | 0,94 | 0,28 | 6,83 |
| | 4 | 32,01 | 11,59 | 0,88 | 0,52 | 6,83 |
| | 6 | 30,69 | 15,24 | 0,85 | 0,69 | 6,72 |
| | 8 | 29,38 | 18,86 | 0,81 | 0,85 | 6,67 |
| | 10 | 18,65 | 48,50 | 0,51 | 2,20 | 6,99 |
| 45 | 1 | 35,13 | 2,98 | 0,97 | 0,14 | 7,12 |
| | 2 | 34,82 | 3,84 | 0,96 | 0,17 | 7,06 |
| | 4 | 34,41 | 4,98 | 0,95 | 0,23 | 7,03 |
| | 6 | 34,19 | 5,57 | 0,94 | 0,25 | 6,91 |
| | 8 | 30,82 | 14,90 | 0,85 | 0,67 | 6,78 |
| | 10 | 24,66 | 31,89 | 0,68 | 1,44 | 6,71 |

Prilog 33. Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{od} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | γ_o (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_o | q_e (mg/g) | pH _{početni} | pH _{završni} |
|---------------|-------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 25 | 12,93 | 2,13 | 83,50 | 0,16 | 1,35 | 6,51 | 5,59 |
| | 18,34 | 2,82 | 52,91 | 0,15 | 1,94 | 6,55 | 5,27 |
| | 29,31 | 13,28 | 54,74 | 0,45 | 2,01 | 6,55 | 5,38 |
| | 51,22 | 30,78 | 39,91 | 0,60 | 2,56 | 6,52 | 5,38 |
| | 101,44 | 62,24 | 38,65 | 0,61 | 4,90 | 6,52 | 5,55 |
| | 198,22 | 94,40 | 52,38 | 0,48 | 12,98 | 6,64 | 5,67 |
| 35 | 12,93 | 1,85 | 85,67 | 0,14 | 1,38 | 6,62 | 5,34 |
| | 18,34 | 3,00 | 52,31 | 0,16 | 1,92 | 6,62 | 5,34 |
| | 29,31 | 8,54 | 70,88 | 0,29 | 2,60 | 6,55 | 5,56 |
| | 51,22 | 29,35 | 42,70 | 0,57 | 2,73 | 6,68 | 5,25 |
| | 101,44 | 64,45 | 36,46 | 0,64 | 4,62 | 6,57 | 5,30 |
| | 198,22 | 99,35 | 49,88 | 0,50 | 12,36 | 6,79 | 5,86 |
| 45 | 12,93 | 1,79 | 86,12 | 0,14 | 1,39 | 6,5 | 5,33 |
| | 18,34 | 2,81 | 52,96 | 0,15 | 1,94 | 6,55 | 5,31 |
| | 29,31 | 7,19 | 75,48 | 0,25 | 2,77 | 6,48 | 5,31 |
| | 51,22 | 28,26 | 44,82 | 0,55 | 2,87 | 6,33 | 5,44 |
| | 101,44 | 60,25 | 40,60 | 0,59 | 5,15 | 6,44 | 5,57 |
| | 198,22 | 95,49 | 51,83 | 0,48 | 12,84 | 6,5 | 5,68 |

Prilog 34. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | γ_o (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_o | q_e (mg/g) | pH _{početni} | pH _{završni} |
|---------------|-------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 25 | 10,88 | 2,90 | 73,39 | 0,27 | 1,00 | 5,77 | 6,37 |
| | 16,22 | 4,09 | 74,76 | 0,25 | 1,52 | 5,3 | 6,03 |
| | 29,30 | 7,39 | 74,77 | 0,25 | 2,74 | 5,4 | 6,06 |
| | 51,35 | 15,01 | 70,78 | 0,29 | 4,54 | 5,5 | 6,03 |
| | 101,18 | 63,83 | 36,92 | 0,63 | 4,67 | 5,6 | 6,21 |
| | 201,15 | 103,84 | 48,38 | 0,52 | 12,16 | 5,8 | 6,16 |
| 35 | 10,88 | 3,12 | 71,30 | 0,29 | 0,97 | 5,7 | 5,69 |
| | 16,22 | 3,18 | 80,37 | 0,20 | 1,63 | 5,5 | 6,06 |
| | 29,30 | 5,42 | 81,51 | 0,18 | 2,99 | 5,4 | 5,37 |
| | 51,35 | 10,98 | 78,62 | 0,21 | 5,05 | 5,5 | 6,0 |
| | 101,18 | 29,59 | 70,76 | 0,29 | 8,95 | 5,4 | 6,22 |
| | 201,15 | 101,44 | 49,57 | 0,50 | 12,46 | 5,8 | 5,30 |
| 45 | 10,88 | 2,28 | 79,00 | 0,21 | 1,07 | 5,77 | 4,64 |
| | 16,22 | 3,36 | 79,27 | 0,21 | 1,61 | 5,2 | 4,64 |
| | 29,30 | 3,99 | 86,37 | 0,14 | 3,16 | 5,35 | 5,15 |
| | 51,35 | 9,72 | 81,06 | 0,19 | 5,20 | 5,6 | 4,71 |
| | 101,18 | 60,57 | 40,14 | 0,60 | 5,08 | 5,7 | 5,29 |
| | 201,15 | 104,51 | 48,04 | 0,52 | 12,08 | 5,7 | 5,56 |

Prilog 35. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuške suncokreta ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | γ_o (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_o | q_e (mg/g) | pH _{početni} | pH _{završni} |
|---------------|-------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 25 | 10,92 | 2,79 | 74,46 | 0,26 | 1,02 | 5,77 | 6,53 |
| | 16,11 | 4,09 | 74,59 | 0,25 | 1,50 | 5,3 | 6,57 |
| | 27,30 | 5,80 | 71,68 | 0,21 | 2,69 | 5,4 | 6,60 |
| | 51,33 | 17,22 | 66,44 | 0,34 | 4,26 | 5,5 | 6,47 |
| | 101,69 | 48,96 | 51,85 | 0,48 | 6,59 | 5,6 | 6,42 |
| | 201,45 | 91,84 | 54,41 | 0,46 | 13,70 | 5,8 | 6,39 |
| 35 | 10,92 | 4,32 | 60,46 | 0,40 | 0,83 | 5,7 | 6,68 |
| | 16,11 | 5,98 | 62,90 | 0,37 | 1,27 | 5,5 | 6,89 |
| | 27,30 | 9,18 | 60,39 | 0,34 | 2,26 | 5,4 | 6,82 |
| | 51,33 | 19,23 | 62,54 | 0,37 | 4,01 | 5,5 | 6,22 |
| | 101,69 | 49,47 | 51,35 | 0,49 | 6,53 | 5,4 | 6,72 |
| | 201,45 | 94,06 | 53,31 | 0,47 | 13,42 | 5,8 | 6,89 |
| 45 | 10,92 | 1,60 | 85,36 | 0,15 | 1,17 | 5,77 | 6,23 |
| | 16,11 | 2,96 | 81,63 | 0,18 | 1,64 | 5,2 | 6,35 |
| | 27,30 | 7,54 | 65,88 | 0,28 | 2,47 | 5,35 | 6,28 |
| | 51,33 | 21,75 | 57,62 | 0,42 | 3,70 | 5,6 | 5,80 |
| | 101,69 | 54,30 | 46,60 | 0,53 | 5,92 | 5,7 | 6,39 |
| | 201,45 | 96,45 | 52,12 | 0,48 | 13,13 | 5,7 | 6,42 |

Prilog 36. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji nitrata ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,4, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | γ_o (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_o | q_e (mg/g) | pH _{početni} | pH _{završni} |
|---------------|-------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 25 | 12,05 | 9,31 | 22,72 | 0,77 | 0,34 | 6,81 | 6,76 |
| | 17,39 | 13,87 | 20,23 | 0,80 | 0,44 | 6,33 | 6,72 |
| | 37,21 | 16,24 | 56,35 | 0,44 | 2,62 | 6,21 | 6,67 |
| | 57,18 | 34,22 | 40,16 | 0,60 | 2,87 | 6,22 | 6,80 |
| | 107,11 | 69,54 | 35,12 | 0,65 | 4,70 | 6,18 | 6,89 |
| | 206,02 | 105,88 | 48,61 | 0,51 | 12,52 | 6,12 | 6,49 |
| 35 | 12,05 | 9,56 | 20,66 | 0,79 | 0,31 | 6,9 | 6,46 |
| | 17,39 | 13,76 | 20,89 | 0,79 | 0,45 | 6,14 | 6,38 |
| | 37,21 | 15,13 | 59,35 | 0,41 | 2,76 | 6,77 | 6,36 |
| | 57,18 | 30,65 | 46,40 | 0,54 | 3,32 | 6,58 | 6,54 |
| | 107,11 | 69,02 | 35,61 | 0,64 | 4,76 | 6,43 | 6,55 |
| | 206,02 | 105,25 | 48,91 | 0,51 | 12,60 | 6,21 | 6,81 |
| 45 | 12,05 | 8,13 | 32,55 | 0,67 | 0,49 | 6,21 | 6,62 |
| | 17,39 | 12,45 | 28,42 | 0,72 | 0,62 | 6,28 | 6,41 |
| | 37,21 | 12,65 | 66,00 | 0,34 | 3,07 | 6,32 | 6,19 |
| | 57,18 | 25,47 | 55,46 | 0,45 | 3,96 | 6,28 | 6,19 |
| | 107,11 | 45,42 | 57,62 | 0,42 | 7,71 | 6,18 | 6,14 |
| | 206,02 | 97,86 | 52,50 | 0,47 | 13,52 | 6,10 | 6,23 |

Prilog 37. Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 29,33$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 6,45, $t = 120$ min, rpm = 130/min). Θ – temperatura, γ_0 – početna koncentracija nitrata u uzorku, γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata, R – udio uklonjenih nitrata, q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet

| Θ (°C) | t(min) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|--------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 7,64 | 73,96 | 0,26 | 2,71 | 5,20 |
| | 5 | 10,26 | 65,00 | 0,35 | 2,38 | 5,03 |
| | 10 | 10,41 | 64,52 | 0,35 | 2,37 | 5,39 |
| | 15 | 4,16 | 85,80 | 0,14 | 3,15 | 5,12 |
| | 20 | 6,18 | 78,93 | 0,21 | 2,89 | 5,57 |
| | 30 | 7,25 | 75,30 | 0,25 | 2,76 | 4,68 |
| | 60 | 7,03 | 76,04 | 0,24 | 2,79 | 5,65 |
| | 120 | 6,64 | 77,37 | 0,23 | 2,84 | 5,34 |
| | 240 | 6,43 | 78,07 | 0,22 | 2,86 | 4,42 |
| | 360 | 6,57 | 77,59 | 0,22 | 2,84 | 5,24 |
| | 1440 | 4,65 | 84,13 | 0,16 | 3,08 | 5,71 |
| 35 | 2 | 12,34 | 57,92 | 0,42 | 2,17 | 5,44 |
| | 5 | 8,32 | 71,62 | 0,28 | 2,67 | 5,41 |
| | 10 | 7,78 | 73,47 | 0,27 | 2,74 | 5,51 |
| | 15 | 7,62 | 74,03 | 0,26 | 2,76 | 5,70 |
| | 20 | 7,51 | 74,39 | 0,26 | 2,77 | 5,39 |
| | 30 | 6,83 | 76,70 | 0,23 | 2,85 | 5,52 |
| | 60 | 7,34 | 74,96 | 0,25 | 2,79 | 5,03 |
| | 120 | 8,57 | 70,78 | 0,29 | 2,64 | 4,58 |
| | 240 | 7,30 | 75,10 | 0,25 | 2,80 | 5,41 |
| | 360 | 7,49 | 74,45 | 0,26 | 2,77 | 5,47 |
| | 1440 | 2,81 | 90,41 | 0,10 | 3,36 | 5,31 |
| 45 | 2 | 11,72 | 60,03 | 0,40 | 2,24 | 4,82 |
| | 5 | 10,63 | 63,74 | 0,36 | 2,38 | 4,89 |
| | 10 | 8,54 | 70,88 | 0,29 | 2,64 | 4,79 |
| | 15 | 8,39 | 71,41 | 0,29 | 2,66 | 5,35 |
| | 20 | 8,04 | 72,59 | 0,27 | 2,70 | 5,14 |
| | 30 | 8,64 | 70,53 | 0,29 | 2,63 | 5,06 |
| | 60 | 6,26 | 78,67 | 0,21 | 2,93 | 5,39 |
| | 120 | 7,19 | 75,48 | 0,25 | 2,81 | 5,16 |
| | 240 | 8,17 | 72,14 | 0,28 | 2,69 | 5,12 |
| | 360 | 7,09 | 75,84 | 0,24 | 2,82 | 4,18 |
| | 1440 | 6,88 | 76,55 | 0,23 | 2,85 | 4,93 |

Prilog 38. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 29,30$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 7,3, $t = 120$ min, rpm = 130/min). Θ – temperatura, γ_0 – početna koncentracija nitrata u uzorku, γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata, R – udio uklonjenih nitrata, q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet

| Θ (°C) | t(min) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|--------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 9,48 | 67,64 | 0,32 | 2,48 | 6,01 |
| | 5 | 9,36 | 68,05 | 0,32 | 2,49 | 5,87 |
| | 10 | 11,75 | 59,90 | 0,40 | 2,19 | 6,26 |
| | 15 | 10,96 | 62,60 | 0,37 | 2,29 | 6,11 |
| | 20 | 9,77 | 66,65 | 0,33 | 2,44 | 6,11 |
| | 30 | 11,14 | 61,99 | 0,38 | 2,27 | 6,15 |
| | 60 | 9,72 | 66,81 | 0,33 | 2,45 | 6,11 |
| | 120 | 7,37 | 74,86 | 0,25 | 2,74 | 5,79 |
| | 240 | 2,99 | 89,80 | 0,10 | 3,29 | 5,52 |
| | 360 | 6,90 | 76,46 | 0,24 | 2,80 | 5,37 |
| | 1440 | 2,58 | 91,20 | 0,09 | 3,34 | 5,95 |
| 35 | 2 | 9,14 | 68,79 | 0,31 | 2,52 | 5,77 |
| | 5 | 9,36 | 68,05 | 0,32 | 2,49 | 6,03 |
| | 10 | 2,86 | 90,25 | 0,10 | 3,31 | 6,11 |
| | 15 | 11,27 | 61,54 | 0,38 | 2,25 | 6,26 |
| | 20 | 7,05 | 75,93 | 0,24 | 2,78 | 5,36 |
| | 30 | 10,00 | 65,88 | 0,34 | 2,41 | 6,20 |
| | 60 | 7,35 | 74,91 | 0,25 | 2,74 | 5,50 |
| | 120 | 8,75 | 70,13 | 0,30 | 2,57 | 5,17 |
| | 240 | 5,56 | 81,04 | 0,19 | 2,97 | 4,96 |
| | 360 | 9,07 | 69,03 | 0,31 | 2,53 | 6,04 |
| | 1440 | 9,54 | 67,44 | 0,33 | 2,47 | 6,25 |
| 45 | 2 | 9,85 | 66,39 | 0,34 | 2,43 | 6,35 |
| | 5 | 6,51 | 77,77 | 0,22 | 2,85 | 6,07 |
| | 10 | 4,62 | 84,22 | 0,16 | 3,08 | 6,44 |
| | 15 | 9,87 | 66,32 | 0,34 | 2,43 | 5,61 |
| | 20 | 10,69 | 63,51 | 0,36 | 2,33 | 6,08 |
| | 30 | 11,49 | 60,79 | 0,39 | 2,23 | 6,03 |
| | 60 | 3,70 | 87,37 | 0,13 | 3,20 | 4,59 |
| | 120 | 8,90 | 69,62 | 0,30 | 2,55 | 4,38 |
| | 240 | 7,22 | 75,35 | 0,25 | 2,76 | 5,38 |
| | 360 | 7,23 | 75,31 | 0,25 | 2,76 | 5,27 |
| | 1440 | 3,83 | 86,92 | 0,13 | 3,18 | 4,31 |

Prilog 39. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljske suncokreta ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 27,30$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 5,5, $t = 120$ min, rpm = 130/min). θ – temperatura, γ_0 – početna koncentracija nitrata u uzorku, γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata, R – udio uklonjenih nitrata, q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet

| θ (°C) | t(min) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|--------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 17,60 | 35,52 | 0,64 | 1,21 | 5,68 |
| | 5 | 16,31 | 40,27 | 0,60 | 1,37 | 5,64 |
| | 10 | 7,64 | 72,00 | 0,28 | 2,46 | 5,75 |
| | 15 | 14,55 | 46,72 | 0,53 | 1,59 | 5,79 |
| | 20 | 16,28 | 40,37 | 0,60 | 1,38 | 5,81 |
| | 30 | 9,77 | 64,23 | 0,36 | 2,19 | 5,73 |
| | 60 | 13,87 | 49,18 | 0,51 | 1,68 | 5,68 |
| | 120 | 9,76 | 64,24 | 0,36 | 2,19 | 5,70 |
| | 240 | 15,01 | 45,02 | 0,55 | 1,54 | 5,73 |
| | 360 | 13,46 | 50,70 | 0,49 | 1,73 | 5,75 |
| | 1440 | 14,22 | 47,91 | 0,52 | 1,63 | 5,53 |
| 35 | 2 | 16,91 | 38,06 | 0,62 | 1,30 | 5,64 |
| | 5 | 16,06 | 41,18 | 0,59 | 1,41 | 5,59 |
| | 10 | 2,79 | 89,76 | 0,10 | 3,06 | 5,72 |
| | 15 | 7,58 | 72,23 | 0,28 | 2,46 | 5,71 |
| | 20 | 12,39 | 54,63 | 0,45 | 1,86 | 5,78 |
| | 30 | 9,76 | 64,24 | 0,36 | 2,19 | 5,67 |
| | 60 | 15,09 | 44,73 | 0,55 | 1,53 | 5,67 |
| | 120 | 10,86 | 60,21 | 0,40 | 2,05 | 5,64 |
| | 240 | 16,17 | 40,76 | 0,59 | 1,39 | 5,59 |
| | 360 | 14,31 | 47,59 | 0,52 | 1,62 | 5,66 |
| | 1440 | 11,18 | 59,05 | 0,41 | 2,02 | 5,51 |
| 45 | 2 | 17,70 | 35,18 | 0,65 | 1,20 | 5,62 |
| | 5 | 16,01 | 41,34 | 0,59 | 1,41 | 5,57 |
| | 10 | 3,56 | 86,94 | 0,13 | 2,97 | 5,69 |
| | 15 | 5,86 | 78,53 | 0,21 | 2,68 | 5,68 |
| | 20 | 16,07 | 41,13 | 0,59 | 1,40 | 5,72 |
| | 30 | 8,88 | 67,46 | 0,33 | 2,30 | 5,74 |
| | 60 | 15,07 | 44,81 | 0,55 | 1,53 | 5,68 |
| | 120 | 11,00 | 59,70 | 0,40 | 2,04 | 5,05 |
| | 240 | 17,27 | 36,74 | 0,63 | 1,25 | 5,34 |
| | 360 | 16,88 | 38,17 | 0,62 | 1,30 | 5,27 |
| | 1440 | 11,07 | 59,45 | 0,41 | 2,03 | 5,35 |

Prilog 40. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije industrije na modificirane ljske suncokreta ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 28,86$ mg/L, $m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 5,9, $t = 120$ min, rpm = 130/min). Θ – temperatura, γ_0 – početna koncentracija nitrata u uzorku, γ_e – ravnotežna masena koncentracija nitrata, R – udio uklonjenih nitrata, q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet

| Θ (°C) | t(min) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|--------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 29,14 | 24,33 | 0,76 | 1,17 | 6,83 |
| | 5 | 21,48 | 44,23 | 0,56 | 2,13 | 6,99 |
| | 10 | 30,99 | 19,53 | 0,80 | 0,94 | 7,05 |
| | 15 | 29,62 | 23,09 | 0,77 | 1,11 | 6,86 |
| | 20 | 34,00 | 11,70 | 0,88 | 0,56 | 6,86 |
| | 30 | 26,12 | 32,19 | 0,68 | 1,55 | 7,01 |
| | 60 | 9,46 | 75,44 | 0,25 | 3,63 | 6,90 |
| | 120 | 18,07 | 53,08 | 0,47 | 2,55 | 6,76 |
| | 240 | 21,52 | 44,13 | 0,56 | 2,12 | 7,01 |
| | 360 | 27,66 | 28,17 | 0,72 | 1,36 | 6,76 |
| 1440 | 2,51 | 93,49 | 0,07 | 4,50 | 6,88 | |
| 35 | 2 | 28,83 | 25,13 | 0,75 | 1,21 | 6,76 |
| | 5 | 29,78 | 22,66 | 0,77 | 1,09 | 6,75 |
| | 10 | 34,29 | 10,96 | 0,89 | 0,53 | 6,80 |
| | 15 | 28,16 | 26,88 | 0,73 | 1,29 | 6,88 |
| | 20 | 30,80 | 20,01 | 0,80 | 0,96 | 6,80 |
| | 30 | 30,65 | 20,42 | 0,80 | 0,98 | 6,88 |
| | 60 | 7,78 | 79,78 | 0,20 | 3,84 | 6,82 |
| | 120 | 30,13 | 21,77 | 0,78 | 1,05 | 6,53 |
| | 240 | 28,99 | 24,71 | 0,75 | 1,19 | 6,83 |
| | 360 | 29,30 | 23,92 | 0,76 | 1,15 | 6,54 |
| 1440 | 3,20 | 91,70 | 0,08 | 4,41 | 6,97 | |
| 45 | 2 | 29,99 | 22,13 | 0,78 | 1,07 | 6,94 |
| | 5 | 27,04 | 29,79 | 0,70 | 1,43 | 6,83 |
| | 10 | 35,11 | 8,82 | 0,91 | 0,42 | 6,96 |
| | 15 | 28,99 | 24,71 | 0,75 | 1,19 | 6,60 |
| | 20 | 34,19 | 11,21 | 0,89 | 0,54 | 6,75 |
| | 30 | 31,49 | 18,22 | 0,82 | 0,88 | 6,67 |
| | 60 | 21,34 | 44,58 | 0,55 | 2,15 | 6,50 |
| | 120 | 19,10 | 50,41 | 0,50 | 2,43 | 6,79 |
| | 240 | 30,14 | 21,73 | 0,78 | 1,05 | 6,40 |
| | 360 | 30,71 | 20,24 | 0,80 | 0,97 | 6,57 |
| 1440 | 30,12 | 21,80 | 0,78 | 1,05 | 6,55 | |

Prilog 41. Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| θ (°C) | pH | γ_e (mg/L) | R (%) | Y_e/Y_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----|-------------------|---------|-----------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 12,65 | 56,87 | 0,43 | 2,09 | 2,21 |
| | 4 | 5,65 | 80,74 | 0,19 | 2,96 | 4,99 |
| | 6 | 5,38 | 81,65 | 0,18 | 2,99 | 5,37 |
| | 7 | 6,47 | 77,93 | 0,22 | 2,86 | 5,57 |
| | 8 | 6,22 | 78,78 | 0,21 | 2,89 | 5,82 |
| | 10 | 6,02 | 79,47 | 0,21 | 2,91 | 6,03 |
| 35 | 2 | 9,89 | 66,28 | 0,34 | 2,43 | 2,23 |
| | 4 | 9,67 | 67,04 | 0,33 | 2,46 | 4,57 |
| | 6 | 7,93 | 72,96 | 0,27 | 2,67 | 5,37 |
| | 7 | 6,21 | 78,81 | 0,21 | 2,89 | 5,43 |
| | 8 | 9,88 | 66,33 | 0,34 | 2,43 | 5,79 |
| | 10 | 11,10 | 62,16 | 0,38 | 2,28 | 5,99 |
| 45 | 2 | 11,26 | 61,59 | 0,38 | 2,26 | 2,11 |
| | 4 | 7,29 | 75,13 | 0,25 | 2,75 | 4,41 |
| | 6 | 6,68 | 77,22 | 0,23 | 2,83 | 4,56 |
| | 7 | 7,69 | 73,78 | 0,26 | 2,70 | 4,79 |
| | 8 | 7,81 | 73,39 | 0,27 | 2,69 | 4,74 |
| | 10 | 8,31 | 71,67 | 0,28 | 2,63 | 4,05 |

Prilog 42. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | pH | γ_e (mg/L) | R (%) | Y_e/Y_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----|-------------------|---------|-----------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 10,10 | 65,54 | 0,34 | 2,40 | 2,23 |
| | 4 | 5,36 | 81,71 | 0,18 | 2,99 | 4,79 |
| | 6 | 14,44 | 50,71 | 0,49 | 1,86 | 5,42 |
| | 7 | 8,32 | 71,62 | 0,28 | 2,62 | 5,75 |
| | 8 | 10,56 | 63,97 | 0,36 | 2,34 | 6,03 |
| | 10 | 10,71 | 63,46 | 0,37 | 2,32 | 6,48 |
| 35 | 2 | 5,77 | 80,29 | 0,20 | 2,94 | 2,21 |
| | 4 | 2,88 | 90,17 | 0,10 | 3,30 | 4,83 |
| | 6 | 8,47 | 71,08 | 0,29 | 2,60 | 5,29 |
| | 7 | 8,16 | 72,14 | 0,28 | 2,64 | 5,56 |
| | 8 | 8,33 | 71,57 | 0,28 | 2,62 | 6,02 |
| | 10 | 8,89 | 69,67 | 0,30 | 2,55 | 6,52 |
| 45 | 2 | 9,84 | 66,41 | 0,34 | 2,43 | 2,17 |
| | 4 | 5,19 | 82,28 | 0,18 | 3,01 | 4,30 |
| | 6 | 10,12 | 65,45 | 0,35 | 2,40 | 4,89 |
| | 7 | 5,32 | 81,86 | 0,18 | 3,00 | 5,20 |
| | 8 | 7,31 | 75,06 | 0,25 | 2,75 | 5,60 |
| | 10 | 6,39 | 78,20 | 0,22 | 2,86 | 5,94 |

Prilog 43. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuške suncokreta ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | pH | γ_e (mg/L) | R (%) | Y_e/Y_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----|-------------------|---------|-----------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 12,67 | 53,60 | 0,46 | 1,83 | 2,06 |
| | 4 | 8,30 | 69,58 | 0,30 | 2,37 | 4,22 |
| | 6 | 9,58 | 64,89 | 0,35 | 2,21 | 6,22 |
| | 7 | 14,14 | 48,22 | 0,52 | 1,65 | 6,60 |
| | 8 | 10,74 | 60,68 | 0,39 | 2,07 | 6,78 |
| | 10 | 10,81 | 60,40 | 0,40 | 2,06 | 7,21 |
| 35 | 2 | 3,76 | 86,21 | 0,14 | 2,94 | 2,15 |
| | 4 | 6,21 | 77,27 | 0,23 | 2,64 | 4,22 |
| | 6 | 6,87 | 74,82 | 0,25 | 2,55 | 6,32 |
| | 7 | 6,57 | 75,92 | 0,24 | 2,59 | 6,71 |
| | 8 | 4,52 | 83,45 | 0,17 | 2,85 | 7,06 |
| | 10 | 6,46 | 76,32 | 0,24 | 2,60 | 7,54 |
| 45 | 2 | 5,32 | 80,50 | 0,20 | 2,75 | 2,20 |
| | 4 | 2,86 | 89,52 | 0,10 | 3,05 | 4,80 |
| | 6 | 4,63 | 83,05 | 0,17 | 2,83 | 4,94 |
| | 7 | 4,19 | 84,66 | 0,15 | 2,89 | 5,27 |
| | 8 | 4,88 | 82,14 | 0,18 | 2,80 | 6,63 |
| | 10 | 7,14 | 73,83 | 0,26 | 2,52 | 7,01 |

Prilog 44. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine ($m_{ad} = 0,2$ g, $V_{uz} = 50$ mL, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | pH | γ_e (mg/L) | R (%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----|-------------------|---------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 2 | 13,56 | 64,78 | 0,35 | 3,12 | 2,40 |
| | 4 | 14,19 | 63,14 | 0,37 | 3,04 | 4,51 |
| | 6 | 13,41 | 65,19 | 0,35 | 3,14 | 6,35 |
| | 7 | 12,67 | 67,10 | 0,33 | 3,23 | 7,13 |
| | 8 | 14,64 | 61,98 | 0,38 | 2,98 | 7,28 |
| | 10 | 13,56 | 64,78 | 0,35 | 3,12 | 8,86 |
| 35 | 2 | 14,93 | 61,24 | 0,39 | 2,95 | 2,45 |
| | 4 | 11,96 | 68,94 | 0,31 | 3,32 | 4,49 |
| | 6 | 13,79 | 64,19 | 0,36 | 3,09 | 5,97 |
| | 7 | 8,90 | 76,88 | 0,23 | 3,70 | 6,85 |
| | 8 | 11,25 | 70,78 | 0,29 | 3,41 | 7,06 |
| | 10 | 11,08 | 71,22 | 0,29 | 3,43 | 7,87 |
| 45 | 2 | 13,98 | 63,71 | 0,36 | 3,07 | 2,46 |
| | 4 | 12,91 | 66,46 | 0,34 | 3,20 | 4,46 |
| | 6 | 13,06 | 66,08 | 0,34 | 3,18 | 5,97 |
| | 7 | 13,22 | 65,68 | 0,34 | 3,16 | 6,55 |
| | 8 | 12,06 | 68,67 | 0,31 | 3,31 | 6,77 |
| | 10 | 11,45 | 70,26 | 0,30 | 3,38 | 7,56 |

Prilog 45. Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina nitrata na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,33$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 5,2, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | γ_{ad} (mg/L) | γ_e (mg/L) | R (%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----------------------|-------------------|---------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 1 | 12,08 | 58,82 | 0,41 | 2,16 | 6,34 |
| | 2 | 8,87 | 69,75 | 0,30 | 2,56 | 6,00 |
| | 4 | 5,34 | 81,79 | 0,18 | 3,00 | 5,66 |
| | 6 | 4,18 | 85,74 | 0,14 | 3,14 | 5,51 |
| | 8 | 3,58 | 87,80 | 0,12 | 3,22 | 5,53 |
| | 10 | 3,40 | 88,40 | 0,12 | 3,24 | 5,32 |
| 35 | 1 | 10,81 | 63,15 | 0,37 | 2,32 | 6,44 |
| | 2 | 7,07 | 75,89 | 0,24 | 2,78 | 5,88 |
| | 4 | 4,74 | 83,84 | 0,16 | 3,07 | 5,56 |
| | 6 | 3,23 | 89,00 | 0,11 | 3,26 | 5,82 |
| | 8 | 2,81 | 90,42 | 0,10 | 3,31 | 5,77 |
| | 10 | 2,22 | 92,44 | 0,08 | 3,39 | 5,72 |
| 45 | 1 | 16,64 | 43,27 | 0,57 | 1,59 | 6,02 |
| | 2 | 10,43 | 64,44 | 0,36 | 2,36 | 5,36 |
| | 4 | 8,38 | 71,42 | 0,29 | 2,62 | 5,02 |
| | 6 | 6,86 | 76,62 | 0,23 | 2,81 | 5,18 |
| | 8 | 6,17 | 78,96 | 0,21 | 2,90 | 5,08 |
| | 10 | 5,21 | 82,23 | 0,18 | 3,01 | 5,00 |

Prilog 46. Adsorpcija nitrata iz modelne otpadne vode na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 29,30$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 7,65, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | γ_{ad} (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 1 | 10,48 | 64,23 | 0,36 | 2,35 | 6,34 |
| | 2 | 8,50 | 70,99 | 0,29 | 2,60 | 6,00 |
| | 4 | 8,08 | 72,41 | 0,28 | 2,65 | 5,66 |
| | 6 | 6,58 | 77,56 | 0,22 | 2,84 | 5,51 |
| | 8 | 5,93 | 79,77 | 0,20 | 2,92 | 5,53 |
| | 10 | 5,63 | 80,77 | 0,19 | 2,96 | 5,32 |
| 35 | 1 | 15,70 | 46,40 | 0,54 | 1,70 | 6,44 |
| | 2 | 11,52 | 60,68 | 0,39 | 2,22 | 5,88 |
| | 4 | 8,92 | 69,56 | 0,30 | 2,55 | 5,56 |
| | 6 | 8,53 | 70,89 | 0,29 | 2,60 | 5,82 |
| | 8 | 7,18 | 75,49 | 0,25 | 2,76 | 5,77 |
| | 10 | 5,79 | 80,25 | 0,20 | 2,94 | 5,72 |
| 45 | 1 | 16,89 | 42,35 | 0,58 | 1,55 | 6,02 |
| | 2 | 12,22 | 58,29 | 0,42 | 2,13 | 5,36 |
| | 4 | 9,32 | 68,21 | 0,32 | 2,50 | 5,02 |
| | 6 | 7,34 | 74,94 | 0,25 | 2,74 | 5,18 |
| | 8 | 5,18 | 82,33 | 0,18 | 3,02 | 5,08 |
| | 10 | 5,03 | 82,84 | 0,17 | 3,03 | 5,00 |

Prilog 47. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode konditorske industrije na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 39,16$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 7,36, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | γ_{ad} (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 1 | 11,00 | 59,69 | 0,40 | 2,04 | 7,35 |
| | 2 | 10,52 | 61,48 | 0,39 | 2,10 | 7,17 |
| | 4 | 9,76 | 64,24 | 0,36 | 2,19 | 6,78 |
| | 6 | 9,12 | 66,58 | 0,33 | 2,27 | 6,83 |
| | 8 | 6,48 | 76,25 | 0,24 | 2,60 | 6,91 |
| | 10 | 5,94 | 78,24 | 0,22 | 2,67 | 6,86 |
| 35 | 1 | 11,93 | 56,29 | 0,44 | 1,92 | 6,51 |
| | 2 | 11,19 | 58,99 | 0,41 | 2,01 | 6,55 |
| | 4 | 10,86 | 60,21 | 0,40 | 2,05 | 6,31 |
| | 6 | 8,89 | 67,43 | 0,33 | 2,30 | 6,89 |
| | 8 | 6,19 | 77,34 | 0,23 | 2,64 | 5,33 |
| | 10 | 5,65 | 79,30 | 0,21 | 2,71 | 5,65 |
| 45 | 1 | 12,46 | 54,36 | 0,46 | 1,85 | 6,84 |
| | 2 | 11,88 | 56,47 | 0,44 | 1,93 | 6,79 |
| | 4 | 11,00 | 59,70 | 0,40 | 2,04 | 5,89 |
| | 6 | 9,69 | 64,51 | 0,35 | 2,20 | 6,16 |
| | 8 | 8,66 | 68,27 | 0,32 | 2,33 | 5,86 |
| | 10 | 6,00 | 78,03 | 0,22 | 2,66 | 6,68 |

Prilog 48. Adsorpcija nitrata iz otpadne vode mesne industrije na modificirane ljuske suncokreta ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 38,51$ mg/L, $V_{uz} = 50$ mL, pH = 7,7, $t = 120$ min, rpm = 130/min).

| Θ (°C) | γ_{ad} (mg/L) | γ_e (mg/L) | R(%) | γ_e/γ_0 | q_e (mg/g) | pH _{završni} |
|---------------|----------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 1 | 35,20 | 8,59 | 0,91 | 0,41 | 7,05 |
| | 2 | 34,83 | 9,56 | 0,90 | 0,46 | 6,91 |
| | 4 | 25,36 | 34,13 | 0,66 | 1,64 | 6,75 |
| | 6 | 24,40 | 36,65 | 0,63 | 1,76 | 6,75 |
| | 8 | 21,36 | 44,54 | 0,55 | 2,14 | 6,56 |
| | 10 | 16,45 | 57,29 | 0,43 | 2,76 | 6,55 |
| 35 | 1 | 34,79 | 9,65 | 0,90 | 0,46 | 6,99 |
| | 2 | 34,66 | 9,99 | 0,90 | 0,48 | 7,01 |
| | 4 | 21,23 | 44,87 | 0,55 | 2,16 | 6,8 |
| | 6 | 18,19 | 52,76 | 0,47 | 2,54 | 6,81 |
| | 8 | 10,87 | 71,78 | 0,28 | 3,46 | 6,71 |
| | 10 | 9,15 | 76,25 | 0,24 | 3,67 | 6,48 |
| 45 | 1 | 35,10 | 8,87 | 0,91 | 0,43 | 7,01 |
| | 2 | 34,73 | 9,83 | 0,90 | 0,47 | 6,96 |
| | 4 | 21,08 | 45,25 | 0,55 | 2,18 | 6,94 |
| | 6 | 18,32 | 52,44 | 0,48 | 2,52 | 6,72 |
| | 8 | 11,12 | 71,13 | 0,29 | 3,42 | 6,68 |
| | 10 | 9,29 | 75,87 | 0,24 | 3,65 | 6,53 |

Prilog 49. Parametri ispitivanja adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mesne industrije na modificiranu ljusku bundeve u koloni ($\gamma_0 \sim 30 \text{ mg/L}$, $m_{ad} = 1 \text{ g}$, $V_{uz} = 2000 \text{ mL}$, protok kroz kolonu 10 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 | 93,64 | 6,05 | 15,75 | 96,35 | 5,63 | 31,02 | 96,66 | 5,33 | 40,43 |
| | 500 | 91,03 | 6,30 | | 96,21 | 5,37 | | 95,55 | 5,34 | |
| | 750 | 90,86 | 6,02 | | 95,58 | 5,71 | | 96,52 | 5,52 | |
| | 1000 | 90,58 | 6,56 | | 96,27 | 5,71 | | 94,92 | 5,56 | |
| | 1250 | 90,44 | 6,45 | | 93,86 | 5,66 | | 96,94 | 5,62 | |
| | 1500 | 90,22 | 6,44 | | 93,33 | 5,77 | | 96,48 | 5,62 | |
| | 1750 | 90,02 | 6,31 | | 90,41 | 5,92 | | 95,47 | 5,77 | |
| | 2000 | 89,46 | 6,63 | | 89,69 | 6,07 | | 94,83 | 6,09 | |
| OV | 250 | 96,87 | 6,31 | 39,59 | 96,493 | 7,05 | 1,65 | - | - | - |
| | 500 | 96,69 | 6,40 | | - | - | | - | - | |
| | 750 | 96,65 | 6,48 | | - | - | | - | - | |
| | 1000 | 95,64 | 6,58 | | - | - | | - | - | |
| | 1250 | 95,13 | 6,63 | | - | - | | - | - | |
| | 1500 | 95,51 | 6,68 | | - | - | | - | - | |
| | 1750 | 94,79 | 6,72 | | - | - | | - | - | |
| | 2000 | 94,69 | 6,77 | | - | - | | - | - | |
| KI | 250 | 94,89 | 7,73 | 7,94 | - | - | - | - | - | - |
| | 500 | 93,27 | 8,85 | | - | - | | - | - | |
| | 750 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1000 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1250 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1500 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1750 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 2000 | - | - | | - | - | | - | - | |
| MI | 250 | 96,07 | 7,24 | 37,28 | - | - | 0 | - | - | 0 |
| | 500 | 95,67 | 7,58 | | - | - | | - | - | |
| | 750 | 95,46 | 7,65 | | - | - | | - | - | |
| | 1000 | 95,23 | 7,73 | | - | - | | - | - | |
| | 1250 | 91,87 | 7,8 | | - | - | | - | - | |
| | 1500 | 95,90 | 7,81 | | - | - | | - | - | |
| | 1750 | 95,92 | 7,98 | | - | - | | - | - | |
| | 2000 | 96,00 | 7,91 | | - | - | | - | - | |

SO – standardna otopina nitrata, OV – modelna otpadna voda, KI – otpadna voda konditorske industrije, MI – otpadna voda mesne industrije

Prilog 50. Parametri ispitivanja adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mesne industrije na modificiranu ljusku kakaovca u koloni ($\gamma_0 \sim 30$ mg/L, $m_{ad} = 1$ g, $V_{uz} = 2000$ mL, protok kroz kolonu 10 mL/min).

| | | 1. ciklus | | | 2. ciklus | | | 3. ciklus | | |
|-----------|---------------|-----------|-----------------------|--------------|-----------|-----------------------|--------------|-----------|-----------------------|--------------|
| Uzorak | V_{uz} (mL) | R(%) | pH _{završni} | q_s (mg/g) | R(%) | pH _{završni} | q_s (mg/g) | R(%) | pH _{završni} | q_s (mg/g) |
| SO | 250 | 96,09 | 5,48 | 38,70 | 96,27 | 5,66 | 38,10 | 95,32 | 6,09 | 36,40 |
| | 500 | 96,03 | 5,46 | | 96,10 | 5,79 | | 95,83 | 5,59 | |
| | 750 | 94,49 | 5,37 | | 94,59 | 6,07 | | 95,12 | 5,87 | |
| | 1000 | 94,53 | 5,42 | | 96,52 | 5,65 | | 95,64 | 5,79 | |
| | 1250 | 95,67 | 5,43 | | 96,35 | 5,61 | | 94,97 | 5,63 | |
| | 1500 | 96,52 | 5,83 | | 96,20 | 5,74 | | 94,92 | 5,63 | |
| | 1750 | 95,53 | 5,51 | | 94,97 | 5,61 | | 94,85 | 5,88 | |
| | 2000 | 95,65 | 6,37 | | 92,50 | 5,94 | | 94,07 | 6,10 | |
| OV | 250 | 94,11 | 4,44 | 4,23 | - | - | 0 | - | - | 0 |
| | 500 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 750 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1000 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1250 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1500 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1750 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 2000 | - | - | | - | - | | - | - | |
| KI | 250 | 89,74 | 7,5 | 10,48 | - | - | 0 | - | - | 0 |
| | 500 | 89,60 | 7,79 | | - | - | | - | - | |
| | 750 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1000 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1250 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1500 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1750 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 2000 | - | - | | - | - | | - | - | |
| MI | 250 | 94,95 | 7,24 | 14,97 | - | - | 0 | - | - | 0 |
| | 500 | 94,24 | 7,75 | | - | - | | - | - | |
| | 750 | 93,97 | 8,20 | | - | - | | - | - | |
| | 1000 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1250 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1500 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1750 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 2000 | - | - | | - | - | | - | - | |

SO – standardna otopina nitrata , OV – modelna otpadna voda, KI – otpadna voda konditorske industrije
MI – otpadna voda mesne industrije

Prilog 51. Parametri ispitivanja adsorpcije nitrata iz modelne otopine nitrata, modelne otpadne vode i otpadne vode konditorske i mesne industrije na modificiranu ljusku suncokreta u koloni ($\gamma_0 \sim 30 \text{ mg/L}$, $m_{ad} = 1 \text{ g}$, $V_{uz} = 2000 \text{ mL}$, protok kroz kolonu 10 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 | 96,35 | 5,14 | 37,53 | 96,94 | 4,95 | 43,38 | 96,94 | 5,32 | 40,95 |
| | 500 | 96,00 | 5,09 | | 96,90 | 5,01 | | 96,65 | 5,28 | |
| | 750 | 95,25 | 5,07 | | 96,91 | 5,04 | | 96,25 | 5,24 | |
| | 1000 | 96,13 | 5,08 | | 96,91 | 5,09 | | 96,13 | 5,37 | |
| | 1250 | 94,52 | 5,07 | | 96,34 | 5,19 | | 96,89 | 5,43 | |
| | 1500 | 95,26 | 5,08 | | 96,70 | 5,13 | | 96,51 | 5,43 | |
| | 1750 | 94,71 | 5,15 | | 95,58 | 5,31 | | 95,62 | 5,52 | |
| | 2000 | 94,32 | 5,30 | | 96,00 | 5,32 | | 93,26 | 5,67 | |
| OV | 250 | 96,46 | 6,19 | 24,59 | - | - | 0 | - | - | 0 |
| | 500 | 95,78 | 6,29 | | - | - | | - | - | |
| | 750 | 95,59 | 6,12 | | - | - | | - | - | |
| | 1000 | 94,11 | 6,59 | | - | - | | - | - | |
| | 1250 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1500 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1750 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 2000 | - | - | | - | - | | - | - | |
| KI | 250 | 94,21 | 7,54 | 17,36 | - | - | 0 | - | - | 0 |
| | 500 | 89,25 | 7,83 | | - | - | | - | - | |
| | 750 | 88,26 | 7,85 | | - | - | | - | - | |
| | 1000 | 88,45 | 7,69 | | - | - | | - | - | |
| | 1250 | 88,29 | 7,76 | | - | - | | - | - | |
| | 1500 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 1750 | - | - | | - | - | | - | - | |
| | 2000 | - | - | | - | - | | - | - | |
| MI | 250 | 95,55 | 7,25 | 33,00 | - | - | 0 | - | - | 0 |
| | 500 | 95,48 | 7,58 | | - | - | | - | - | |
| | 750 | 94,92 | 7,67 | | - | - | | - | - | |
| | 1000 | 92,57 | 7,71 | | - | - | | - | - | |
| | 1250 | 92,39 | 7,78 | | - | - | | - | - | |
| | 1500 | 91,98 | 7,75 | | - | - | | - | - | |
| | 1750 | 96,10 | 7,87 | | - | - | | - | - | |
| | 2000 | 95,99 | 7,90 | | - | - | | - | - | |

SO – standardna otopina nitrata , OV – modelna otpadna voda, KI – otpadna voda konditorske industrije, MI – otpadna voda mesne industrije

9. ŽIVOTOPIS

Antonija Kristek Janković rođena je 17. studenog 1978. u Osijeku. Osnovno i srednjoškolsko obrazovanje završila je u istome gradu. Nakon završenog srednjoškolskog obrazovanja upisala je Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku. Diplomirala je 2003. godine pod vodstvom mentorice mr.sc. Marije Adam Perl, obranivši diplomski rad naslova „Unos masti i prehrambenih vlakana u srčanih bolesnika i kontrolnoj skupini“ te je stekla zvanje magistra inženjerka prehrambenog inženjerstva. Od rujna 2003. do rujna 2004. radila je kao profesor strukovnih predmeta u Ugostiteljsko-turističkoj školi u Osijeku. U studenom 2004. zaposlena je kao tehnolog u RJ Inženjering, Saponia d.d. Osijek. Od rujna 2012. radi kao Voditelj Pogona za proizvodnju plastične ambalaže, a od siječnja 2015. kao Pomoćnik direktora za Pogon tekućih deterdženata i kozmetiku. Tijekom rada u Saponiji pohađa brojne seminare i edukacije. Osposobljena je za rukovanje opasnim kemikalijama, te u rujnu 2022. završava edukaciju za Energy Scouta. U rujnu 2023. počinje raditi kao profesor strukovnih predmeta u Ugostiteljsko-turističkoj školi u Osijeku. Poslijediplomski interdisciplinarni sveučilišni studij Zaštita prirode i okoliša na Sveučilištu Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku upisala je 2009. godine.