



UNIVERZITET U NOVOM SADU
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA



ZELENI HIBRIDNI SISTEMI ZA DEKONTAMINACIJU OTPADNIH TOKOVA BAZIRANI NA PRINCIPIMA CIRKULARNE EKONOMIJE

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentori:

Prof. dr Maja Turk Sekulić

Van. prof. dr Jelena Prodanović

Kandidat:

MSc Sanja Čojbašić

Novi Sad, 2026. godine

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА¹

Врста рада:	Докторска дисертација
Име и презиме аутора:	Сања Ћојбашић
Ментор (титула, име, презиме, звање, институција):	др Маја Турк Секулић, редовни професор, Факултет техничких наука, Универзитет у Новом Саду др Јелена Продановић, ванредни професор, Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду
Наслов рада:	Зелени хибридни системи за деконтаминацију отпадних токова базирани на принципима циркуларне економије
Језик и писмо рада:	Српски, латиница
Физички опис рада:	Унети број: Страница 136 Поглавља 5 Референци 242 Табела 43 Слика 51 Графикона - Прилога 1
Научна област:	Инжењерство заштите животне средине и заштите на раду
Ужа научна област (научна дисциплина):	Инжењерство заштите животне средине
Кључне речи / предметна одредница:	Третман отпадних вода, фосфор, арсен, коагулација, адсорпција, хибридни системи, циркуларна економија, зелена решења, оцена животног циклуса производа
Апстракт на језику рада:	У условима интензивне индустријализације и растућег антропогеног притиска на водне ресурсе, развој ефикасних, економичних и еколошки прихватљивих технологија за третман отпадних вода представља један од кључних изазова у области заштите животне средине. Сходно томе, у оквиру докторске дисертације истражен је потенцијал развоја зелених хибридних система за деконтаминацију отпадних токова заснованих на принципима циркуларне економије. Фокус истраживања био је на конверзији различитих типова отпадне биомасе у функционалне медијуме за сепарацију загађујућих материја (фосфора и арсена) из воде и отпадне воде, при чему су развијени природни коагуланти добијени из семена пасуља (<i>Phaseolus vulgaris</i>) и алтернативни магнетизовани адсорбенти произведени из отпадне лигноцелулозне биомасе (љуски сунцокрета). У првом делу истраживања оптимизована је методологија производње стабилног прашкастог биокоагуланта применом различитих техника екстракције и сушења, уз испитивање утицаја процесних параметара на принос производње, коагулациону активност и физичко-хемијска својства добијених медијума. У другом делу тезе развијен је магнетизовани

¹ Аутор докторске дисертације потписао је и приложио следеће Обрасце:

5б – Изјава о ауторству;

5в – Изјава о истовестности штампане и електронске верзије докторског рада и дозвола за објављивање личних података;

5г – Изјава о коришћењу.

Ове Изјаве се чувају у институцији у штампаном и електронском облику и не кориче се са радом.

	<p>адсорбент са унапређеним адсорпционим карактеристикама, при чему су одређени оптимални услови примене новог алтернативног адсорбента, као и кинетички, равнотежни и термодинамички параметри процеса адсорпције циљних полутаната. Појединачна темељна истраживања спроведена на обе технологије пречишћавања поставиле су значајан темељ истраживањима у завршној фази тезе, где је испитана ефикасност комбинованог и хибридног система коагулација/флокулација-адсорпција за уклањање неорганских полутаната, пре свега арсена и фосфора, из модел и реалних узорака вода и отпадних вода. Добијени резултати указују да развијени <i>eco-friendly</i> медијуми и њихова интеграција у хибридни процес могу представљати ефикасно, економски исплативо и одрживо решење за третман отпадних вода, уз истовремено смањење потрошње ресурса и продужавање материјалних циклуса у складу са принципима циркуларне економије.</p>
Датум прихватања теме од стране надлежног већа:	30.09.2021.
Датум одбране: (Попуњава накнадно институција)	
Чланови комисије: (титула, име, презиме, звање, институција)	Председник: др Драган Адамовић, редовни професор Члан: др Јелена Радонић, редовни професор Члан: др Татјана Шолевић Кнудсен, научни саветник Члан: др Саболч Пап, научни сарадник Ментор: др Јелена Продановић, ванредни професор Ментор: др Маја Турк Секулић, редовни професор
Напомена:	

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNICAL SCIENCES**

KEY WORD DOCUMENTATION²

Document type:	Doctoral dissertation
Author:	Sanja Čojbašić
Supervisor (title, first name, last name, position, institution)	Prof. Maja Turk Sekulić, Ph.D., Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad Assoc. Prof. Jelena Prodanović, Ph.D., Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad
Thesis title in English:	Green Hybrid Systems for Waste Streams Decontamination Based on Circular Economy Principles
Language and script:	Serbian, latin
Physical description:	Number of: Pages 136 Chapters 5 References 242 Tables 43 Illustrations 51 Graphs - Appendices 1
Scientific field:	Environmental Engineering and Occupational Safety and Health
Scientific subfield (scientific discipline):	Environmental Engineering
Subject, Key words:	Wastewater treatment, phosphorus, arsenic, coagulation, adsorption, hybrid systems, circular economy, green solutions, life cycle assesment
Abstract in English:	In conditions of intensive industrialization and increasing anthropogenic pressure on water resources, the development of efficient, economical and environmentally acceptable technologies for wastewater treatment represents one of the key challenges in the field of environmental protection. Accordingly, within this doctoral dissertation the potential for the development of green hybrid systems for the decontamination of waste streams based on the principles of circular economy was investigated. The focus of the research was on the conversion of different types of waste biomass into functional media for the separation of targeted pollutants (phosphorus and arsenic) from water and wastewater, whereby natural coagulants (biocoagulants) obtained from bean seeds (<i>Phaseolus vulgaris</i>) and alternative magnetized adsorbents produced from waste lignocellulosic biomass (sunflower husks) were developed. In the first part of the research, the methodology for producing a stable powdered biocoagulant was optimized by applying different extraction and drying techniques, while examining the influence of process parameters on production yield, coagulation activity, and the physicochemical properties of the obtained media. In the second part of the thesis, a magnetized adsorbent with enhanced adsorption characteristics was developed, and the optimal conditions for its application, as well as the kinetic, equilibrium, and thermodynamic parameters

² The author of the doctoral dissertation has signed the following Statements:

56 – Statement on the authorship,

5B – Statement that the printed and e-version of the doctoral dissertation are identical and authorization to use personal data,

5r – Copyright statement.

The paper and e-versions of Statements are held at the institution and are not included into the printed thesis.

	of the adsorption process of target pollutants were determined. Individual fundamental investigations conducted on both purification technologies established a significant foundation for research in the final phase of the thesis, where the efficiency of the combined and hybrid coagulation/flocculation-adsorption system for the removal of inorganic pollutants, primarily arsenic and phosphorus, from model and real water and wastewater samples was examined. The obtained results indicate that the developed <i>eco-friendly</i> media and their integration into a hybrid process can represent an efficient, economically viable and sustainable solution for wastewater treatment, while simultaneously reducing resource consumption and extending material cycles in accordance with the principles of circular economy.
Date of endorsement by the scientific board:	30.09.2021.
Date of defence: (Filled in by the institution)	
Thesis defence board: (title, first name, last name, position, institution)	Chair: Prof. Dragan Adamović, Ph.D. Member: Prof. Jelena Radonić, Ph.D. Member: Tatjana Šolević Knudsen, Ph.D. Member: Research Fellow Sabolc Pap, Ph.D. Mentor: Assoc. Prof. Jelena Prodanović, Ph.D. Mentor: Prof. Maja Turk Sekulić, Ph.D.
Note:	

Zahvalnica

Istraživanja u okviru doktorske disertacije sprovedena su u Laboratoriji za monitoring životne i radne sredine, Departmana za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, Fakulteta tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu, u laboratorijama u okviru Tehnološkog fakulteta Novi Sad, Univerziteta u Novom Sadu i laboratoriji Environmental Research Institute, University of Highlands and Islands, Škotska.

Doktorska teza je finansijski podržavana od strane Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (broj projekta 451-03-65/2024-03/200156, Fonda za inovacionu delatnost Republike Srbije, ID 5156, kroz projekat „Dokaz koncepta“, projekat „Transfer tehnologije“, Fonda za inovacionu delatnost Republike Srbije, sredstvima HORIZON-MSCA-2021-SE-01, broj projekta 101086387 (Rural Environmental Monitoring via ultra wide-Area networkS And distriButed federated Learning - REMARKABLE) i Democratia - Aqua – Technica, DAAD: Ost-West-Dialog: Hochschuldialog mit den Ländern des westlichen Balkans projekta. Doprinos istraživanju ostvaren je i kroz projekte mobilnosti studenata Erasmus+ i British Scholarship Trust fondacije, koji su omogućili moj boravak i rad na Institutu u Škotskoj.

Neizmernu zahvalnost dugujem svojim mentorkama, **prof. dr Maji Turk Sekulić** i **prof. dr Jeleni Prodanović** na stručnom vođstvu, strpljenju, poverenju i dragocenim savetima, kao i na kontinuiranoj i nesebičnoj podršci, koja je bila od presudnog značaja za oblikovanje i uspešan završetak ove doktorske teze.

Veliku zahvalnost dugujem dragom kolegi Sabolču Papu, koji mi je mnogo pomogao u logistici istraživanja, interpretaciji i razumevanju rezultata, ali i koji je u toku mog boravka na stručnom usavršavanju i radu na doktorskoj tezi, bio uz mene i kao prijateljska podrška.

Zahvalila bih se i koleginicama, koje su kroz svakodnevne reči podrške i empatije imale značajan doprinos u realizaciji teze. Posebnu zahvalnost dugujem kolegama i prijateljima sa partnerskih institucija u Novom Sadu na Tehnološkom Fakultetu Novi Sad i Environmental Research Institute u Škotskoj. Podrška iskusnijih kolega je bila od velikog značaja za moj rad.

Svim prijateljima i porodici, a ponajviše sestrama i kumi, koje su prolazile samnom kroz sve etape ove jedinstvene avanture zvane doktorat. Veliku zahvalnost dugujem svekru i svekrvi koji su dali svoj maksimum da mi omoguće da se potpuno posvetim finalizaciji teze i bili velika podrška.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici, životnoj snazi, suprugu **Marku** i ćerci **Sari**, glavnim pokretačima i motivatorima u postizanju ovog, za mene izuzetno značajnog cilja. Bez vas, ne bih bila tu gde jesam! **Tati** i **mami**, hvala na svemu što su mi pružili i što mi pružaju kako bih ubrala najbolje od života i ostvarila se u svakom pogledu, privatnom i profesionalnom. Hvala na beskrajnoj ljubavi i neograničenom razumevanju i podršci! **Bratu** i **snajki**, jer su me bodrili na ovom izazovnom putu i uvek bili tu da me podrže i pruže reči pohvale, utehe i novog optimizma.

Veliko hvala!

„Društvo postaje veliko onda kada stariji sade drveće u čijoj hladovini znaju da nikada neće sedeti.”

Mojoj porodici ♥

Sadržaj:

Lista slika:	I
Lista tabela:	III
Lista skraćenica:	V
1 UVOD	1
1.1 Problem istraživanja	1
1.2 Obrazloženje o potrebama naučnog istraživanja	4
1.3 Cilj istraživanja	5
2 KOAGULACIJA I FLOKULACIJA	7
2.1 Sušenje raspršivanjem (eng. <i>spray drying</i>)	10
2.1.2 Materijali i metode	12
2.1.2.1 Materijali	12
2.1.2.2 Proizvodnja biokoagulanata	13
2.1.2.3 Uslovi sušenja	16
2.1.2.4 Džar test eksperimenti	16
2.1.2.5 Analitičke metode i instrumentalna karakterizacija	17
2.1.3 Rezultati i diskusija	18
2.1.3.1 Efikasnost sušenja	18
2.1.3.2 Performanse biokoagulanata u model vodi	20
2.1.3.3 Karakterizacija UNO i UVO biokoagulanata	21
2.2 Liofilizacija	26
2.2.1 Teorijska osnova sa pregledom aktuelnog stanja u oblasti	26
2.2.2 Materijali i metode	28
2.2.2.1 Materijali i proizvodnja biokoagulanata	28
2.2.2.2 Higroskopsnost	29
2.2.2.3 Indeks rastvorljivosti u vodi (IRV)	30
2.2.2.4 Sadržaj vlage i suve materije	30
2.2.2.5 Model voda, jezerska voda i otpadne vode	31
2.2.2.6 Džar test eksperimenti	32
2.2.2.7 Analitičke metode i instrumentalna karakterizacija	32
2.2.3 Rezultati i diskusija	32
2.2.3.1 Higroskopsnost	32
2.2.3.2 Indeks rastvorljivosti u vodi (IRV)	33
2.2.3.3. Sadržaj vlage i suve materije	34

2.2.3.4 Džar test eksperimenti	35
2.2.3.5 Karakterizacija UVO biokoagulanata	40
2.2.4 Rezime istraživanja stabilnosti i trajnosti biokoagulanata dobijenih procesom liofilizacije	42
2.3 Ocena životnog ciklusa proizvodnje biokoagulanata (LCA)	43
2.3.1 Teorijska osnova sa pregledom aktuelnog stanja u oblasti	43
2.3.2 Materijal i metode	45
2.3.2.1 Ispitivanje performansi biokoagulanata	47
2.3.2.2 Analiza cene biokoagulanata	47
2.3.2.3 Inventar životnog ciklusa (LCI)	48
2.3.2.4 Procena uticaja životnog ciklusa (eng. <i>Life Cycle Impact Assessment</i> - LCIA) ..	50
2.3.3 Rezultati i diskusija	50
2.3.4 Rezime istraživanja ocene životnog ciklusa proizvodnje biokoagulanata	57
3 ADSORPCIJA	58
3.1 Fosfor	58
3.1.1 Teorijska osnova sa pregledom aktuelnog stanja u oblasti	58
3.1.2 Materijali i metode	63
3.1.2.1 Sirovine i hemikalije	63
3.1.2.2 Priprema adsorbenta	64
3.1.2.3 Fizičko-hemijska karakterizacija biouglja	64
3.1.2.4 Adsorpcioni eksperimenti	65
3.1.2.5 Desorpcioni eksperimenti	66
3.1.3 Rezultati i diskusija	67
3.1.3.1. Inicijalni adsorpcioni eksperimenti i uticaj tipa adsorbenta i pH vrednosti na uklanjanje PO_4^{3-} -P	67
3.1.3.2. Uticaj vremena kontakta i modelovanje kinetike adsorpcije	68
3.1.3.3 Ravnotežna i termodinamička studija	70
3.1.3.4 Uticaj koegzistirajućih jona, adsorpcija u realnim sistemima i studija desorpcije	73
3.1.3.5 Instrumentalna karakterizacija	75
3.1.4 Pravci budućih istraživanja	80
3.1.5 Rezime adsorpcije fosfata na FeSUN	81
3.2 Arsen	81
3.2.1 Teorijska osnova sa pregledom aktuelnog stanja u oblasti	81
3.2.2 Materijali i metode	83
3.2.2.1 Sirovine i hemikalije	83
3.2.2.2 Priprema adsorbenta	83

3.2.2.3 Analitičke procedure i tehnike karakterizacije	84
3.2.2.4 Adsorpcioni eksperimenti.....	84
3.2.3 Rezultati i diskusija.....	85
3.2.3.1 Početni adsorpcioni eksperimenti, uticaj tipa adsorbenta, promena pH vrednosti, kinetičko i izotermno modelovanje	85
3.2.3.2 Uticaj koegzistirajućih jona i uklanjanje iz uzoraka podzemne vode	92
3.2.3.3 Instrumentalna karakterizacija.....	92
3.2.3.4 Buduća istraživanja	97
3.2.4 Rezime adsorpcije As(V) na FeSUN	97
4 INTEGRISANI (KOMBINOVANI I HIBRIDNI) SISTEMI.....	99
4.1 Teorijska osnova sa pregledom aktuelnog stanja u oblasti.....	99
4.2 Materijali i metode.....	101
4.2.1 Priprema <i>eco-friendly</i> biokoagulanta i <i>low-cost</i> magnetnog biouglja	101
4.2.2 Model voda, prirodne i otpadne vode	101
4.2.3 Džar test eksperimenti.....	101
4.2.4 Eksperimenti adsorpcije.....	101
4.2.5 Kombinovani i hibridni sistemi	102
4.3 Rezultati i diskusija.....	103
4.4 Rezime istraživanja na integrisanim sistemima.....	110
5 ZAKLJUČAK I PRAVCI BUDUĆIH ISTRAŽIVANJA	111
Literatura.....	115
Prilozi.....	134

Lista slika:

Slika 1 Mehanizmi koagulacije.....	8
Slika 2 Proizvodnja biokoagulanata procesom sušenja raspršivanjem.....	14
Slika 3 Šematski prikaz proizvodnje biokoagulanata, sa detaljnijim prikazom rada svake tehnološke operacije (faze proizvodnje).....	15-16
Slika 4 Džar tester.....	17
Slika 5 Prinos sušenja pojedinačnih biokoagulanata.....	20
Slika 6 Koagulaciona aktivnost predstavljena preko (a) redukcije mutnoće i (b) smanjenja sadržaja organske materije.....	21
Slika 7 (a-g) FESEM mikrografije i (h) EDX spektar UNO biokoagulanata.....	23
Slika 8 (a) FTIR spektar, (b) XRD obrazac i (c-e) XPS spektar UNO biokoagulanata.....	24
Slika 9 SEM mikrografije UVO biokoagulanata dobijenog (a-b) sušenjem raspršivanjem i (c-d) liofilizacijom.....	25
Slika 10 (a) FTIR spektar i (b) XRD obrazac UVO biokoagulanata.....	25
Slika 11 Kriva napona pare za led i vodu.....	27
Slika 12 Uprošćena šema procesa liofilizacije.....	28
Slika 13 Uprošćena šema proizvodnje biokoagulanata procesom liofilizacije.....	29
Slika 14 Određivanje higroskopsnosti.....	30
Slika 15 Određivanje indeksa rastvorljivosti u vodi.....	30
Slika 16 Određivanje suve materije u suvim ekstraktima.....	31
Slika 17 Higroskopsnost 4 biokoagulanata dobijena iz zrna pasulja.....	33
Slika 18 Vrednosti indeksa rastvorljivosti u vodi (IRV) za sva 4 biokoagulanata, na početku skladištenja, posle 4 meseca u kontrolisanim uslovima (KU) i posle 3 meseca u nekontrolisanim uslovima (NKU).....	34
Slika 19 (a) Sadržaj vlage i (b) sadržaj suve materije za sva 4 praškasta biokoagulanata, na početku skladištenja, posle 4 meseca u kontrolisanim uslovima (KU) i posle 3 meseca u nekontrolisanim uslovima (NKU).....	35
Slika 20 Koagulaciona aktivnost (redukcija mutnoće) UVO i UNO tečnih (sirovih) ekstrakata.....	36
Slika 21 Koagulaciona aktivnost (redukcija mutnoće) sva 4 biokoagulanata čuvana u kontrolisanim uslovima 4 meseca.....	37
Slika 22 Koagulaciona aktivnost (redukcija mutnoće) sva 4 biokoagulanata čuvana u nekontrolisanim uslovima 6 meseci.....	38
Slika 23 Koagulaciona aktivnost (uklanjanje organske materije) UVO biokoagulanata čuvanog u nekontrolisanim uslovima (a) u model vodi i (b) efluentu iz industrije prerade mesa.....	39
Slika 24 Uklanjanje organske materije iz različitih voda i otpadnih voda (JV, EDV, EIPM) UVO biokoagulantom.....	40
Slika 25 (a-e) FESEM mikrografije i (f) EDX spektar UVO biokoagulanata.....	41
Slika 26 (a) FTIR spektar, (b) XRD obrazac i (c-e) XPS spektar UVO biokoagulanata.....	42
Slika 27 Granice sistema za tri faze pripreme biokoagulanata procesom sušenja raspršivanjem i faze pripreme biokoagulanata za džar test eksperimente.....	46
Slika 28 Granice sistema za tri faze pripreme biokoagulanata procesom liofilizacije i faze pripreme biokoagulanata za džar test eksperimente.....	47
Slika 29 LCIA rezultati KNO, GA, UNO i UVO biokoagulanata.....	52
Slika 30 Uporedni rezultati LCIA za ispitivane biokoagulanate po svakoj kategoriji uticaja	53
Slika 31 Koagulaciona aktivnost (redukcija mutnoće) UVO (liofilizacija), KNO (sušenje raspršivanjem), UNO (sušenje raspršivanjem) i GA (sušenje raspršivanjem) biokoagulanata u model vodi.....	54

Slika 32 Mehanizmi adsorpcije.....	62
Slika 33 Magnetni biouglj od suncokretnovih ljuski (FeSUN).....	64
Slika 34 Šaržni adsorpcioni eksperimenti.....	65
Slika 35 (a) Uklanjanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ pomoću netretiranog, sirovog materijala (SSH), SSH biouglja bez impregnacije (SUN), impregniranog SSH bez pirolize (FeSSH) i funkcionalizovanog biouglja (FeSUN); (b) uticaj doze FeSUN na uklanjanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$; (c) uticaj početne pH vrednosti rastvora na uklanjanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	68
Slika 36 (a) Uticaj vremena kontakta na uklanjanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ i odgovarajući kinetički modeli; (b-d) uticaj početne koncentracije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ na adsorpcionu ravnotežu i odgovarajući ravotežni modeli.....	69
Slika 37 (a) Adsorpcija $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ u model vodi (referentni uzorak) u poređenju sa uticajem koegzistirajućih anjona i uklanjanjem iz uzoraka jezerske vode; (b) poređenje FeSUN i komercijalnog adsorbenta za uklanjanje fosfata iz realnog industrijskog efluenta.....	75
Slika 38 SEM mikrografije FeSUN biouglja (a) pre i (b) posle adsorpcije.....	76
Slika 39 EDX spektar za FeSUN a) pre i b) posle adsorpcije.....	77
Slika 40 (a) pH tačka nultog naelektrisanja (pH_{pzc}), (b) XRD obrasci, (c) FTIR spektar, (d) XPS snimak (e) O1s i (f) P2p visoke rezolucije FeSUN pre i posle adsorpcije.....	79
Slika 41 Dijagram različitih formi As u vodi, u zavisnosti od pH vrednosti i redoks potencijala (Eh).....	82
Slika 42 Uklanjanje As(V) na nemodifikovanom materijalu (SSH), biouglju od SSH bez impregnacije (SUN), impregnisanom SSH bez termičke obrade (FeSSH) i funkcionalizovanom biouglju (FeSUN).....	85
Slika 43 (a) pH_{pzc} FeSUN i uticaj inicijalne pH vrednosti rastvora na uklanjanje As(V); (b) uticaj doze FeSUN na uklanjanje As(V); (c) uticaj kontaktnog vremena na uklanjanje As(V) i odgovarajući kinetički modeli; (d-f) uticaj početne koncentracije As(V) na adsorpcionu ravnotežu i odgovarajući izotermni modeli.....	88
Slika 44 Adsorpcija As(V) u model vodi uz prisustvo $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ anjona (As+P) i uklanjanje As(V) iz uzoraka podzemne vode (PV).....	92
Slika 45 SEM mikrografije (a) pre i (b) posle adsorpcije As(V) na FeSUN.....	94
Slika 46 EDX spektar za FeSUN (a) pre i (b) posle adsorpcije As(V).....	95
Slika 47 (a) FTIR spektar (b) XRD obrasci, (c) XPS snimak, (d) C1s (e) O1s i (f) As3d XPS snimci visoke rezolucije FeSUN pre i posle adsorpcije.....	96
Slika 48 Uprošćeni prikaz integrisanih sistema ispitanih u okviru doktorske teze.....	102
Slika 49 Poređenje efikasnosti različitih pojedinačnih i integrisanih sistema (kombinovani i hibridni) za uklanjanje arsenata i fosfata iz model vode.....	104
Slika 50 Poređenje pojedinačnih i integrisanih sistema za uklanjanje arsenata i fosfata iz (a-b) otpadne vode iz sistema dugog morskog ispusta i (c-d) efluenta iz destilerije viskija.....	105
Slika 51 Poređenje pojedinačnih i integrisanih sistema za uklanjanje (a) As(V) iz podzemne vode i (b) $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz jezerske vode.....	110

Lista tabela:

Tabela 1 Prosečan hemijski sastav pasulja.....	12
Tabela 2 Uslovi sušenja.....	16
Tabela 3 Efikasnost sušenja biokoagulanata pripremljenih različitim metodama ekstrakcije i sušenja.....	19
Tabela 4 XPS HR (visoka rezolucija) rezultati koji potvrđuju funkcionalne grupe UNO biokoagulanata.....	24
Tabela 5 Karakteristike jezerske vode, otpadne vode iz destilerije viskija i otpadne vode iz industrije prerade mesa.....	31
Tabela 6 Sadržaj suve materije u tečnim ekstraktima pasulja sorte Gradištanac.....	35
Tabela 7 Maksimalne koagulacione aktivnosti (redukcija mutnoće) (KA) i odgovarajuće optimalne doze biokoagulanata za 4 ispitivana biokoagulanata čuvana u kontrolisanim i nekontrolisanim uslovima.....	38
Tabela 8 Prosečan hemijski sastav KVO i KNO tečnih ekstrakata.....	40
Tabela 9 Pozadinski procesi i skupovi podataka iz Ecoinvent LCI baze podataka.....	48
Tabela 10 Referentni tokovi za biokoagulanate u skladu sa FJ.....	48
Tabela 11 LCI za KNO biokoagulant.....	49
Tabela 12 LCI za GA biokoagulant.....	49
Tabela 13 LCI za UNO biokoagulant.....	49
Tabela 14 LCI za UVO biokoagulant.....	50
Tabela 15 Cena proizvodnje biokoagulanata računata prema FJ i prema kg dobijenog praha.....	54
Tabela 16 Reakcioni kinetički modeli adsorpcije PO_4^{3-} -P na FeSUN.....	70
Tabela 17 Ravnotežni modeli za adsorpciju PO_4^{3-} -P na FeSUN.....	71
Tabela 18 Poređenje uklanjanja PO_4^{3-} -P na različitim biougljevima i FeSUN.....	72
Tabela 19 Termodinamički parametri adsorpcije PO_4^{3-} -P na FeSUN, na tri različite temperature.....	73
Tabela 20 Podaci BET analize za FeSUN pre i posle adsorpcije.....	77
Tabela 21 Rezultati XPS spektra FeSUN pre i posle adsorpcije fosfata.....	80
Tabela 22 Fizičko-hemijske karakteristike podzemne vode.....	83
Tabela 23 Parametri reakcionih kinetičkih modela adsorpcije As(V) na FeSUN.....	89
Tabela 24 Ravnotežne konstante adsorpcije As(V) na FeSUN.....	90
Tabela 25 Termodinamički parametri adsorpcije As(V) na FeSUN, na tri različite temperature.....	90
Tabela 26 Poređenje uklanjanja As pomoću različitih biougljeva iz drugih istraživanja i FeSUN biouglja.....	91
Tabela 27 BET podaci za FeSUN pre i posle adsorpcije As(V).....	93
Tabela 28 Rezultati XPS spektra FeSUN pre i posle adsorpcije As(V).....	97
Tabela 29 Pregled istraživanja integrisanih tehnologija korištenih u svrhu uklanjanja arsena i fosfora.....	100
Tabela 30 Početne karakteristike otpadne vode iz sistema dugog morskog ispusta, Škotska.....	101
Tabela 31 Uslovi/režimi sprovođenja kombinovanih i hibridnih eksperimenata KF-adsorpcija.....	103
Tabela 32 Redukcija mutnoće u model vodi i realnim efluentima.....	108
Tabela 33 LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulanate.....	134
Tabela 34 LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulanate.....	134
Tabela 35 LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulanate.....	134
Tabela 36 LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulanate.....	134

Tabela 37 LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante.....	135
Tabela 38 LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante.....	135
Tabela 39 LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante.....	135
Tabela 40 LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante.....	135
Tabela 41 LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante.....	136
Tabela 42 LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante.....	136
Tabela 43 LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante.....	136

Lista skraćenica:

PPOV - postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda

KF - koagulacija/flokulacija

FESEM-EDX - skenirajuća elektronska mikroskopija sa energijski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom

XRD - redgenska difrakcija X-zraka

FTIR - infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

XPS - rendgenska fotoelektronska spektroskopija

XPS HR - rendgenska fotoelektronska spektroskopija visoke rezolucije

BET - Brunauer-Emmett-Teller metoda određivanja specifične površine

MDK - maksimalna dozvoljena koncentracija

LCA - ocena životnog ciklusa (eng. *Life cycle assessment*)

BPk - biološka potrošnja kiseonika

HPK - hemijska potrošnja kiseonika

Tg - temperature staklastog prelaza

UAE - ultrazvučna ekstrakcija

KA - koagulaciona aktivnost

KU - kontrolisani uslovi

NKU - nekontrolisani uslovi

KVO - biokoagulant dobijen konvencionalnom čvrsto-tečno ekstrakcijom i vodom kao ekstragensom

KNO - biokoagulant dobijen konvencionalnom čvrsto-tečno ekstrakcijom i 0,5 M NaCl kao ekstragensom

UVO - biokoagulant dobijen ultrazvučnom ekstrakcijom i vodom kao ekstragensom

UNO - biokoagulant dobijen ultrazvučnom ekstrakcijom i 0,5 M NaCl kao ekstragensom

KV2 - biokoagulant dobijen konvencionalnom čvrsto-tečno ekstrakcijom i vodom kao ekstragensom, sušen spray drying tehnikom uz 100 % maltodekstrina

KV4 - biokoagulant dobijen konvencionalnom čvrsto-tečno ekstrakcijom i vodom kao ekstragensom, sušen spray drying tehnikom uz 100 % gume arabike

KN1 - biokoagulant dobijen konvencionalnom čvrsto-tečno ekstrakcijom i 0,5 M NaCl kao ekstragensom, sušen spray drying tehnikom uz 50 % maltodekstrina

KN2 - biokoagulant dobijen konvencionalnom čvrsto-tečno ekstrakcijom i 0,5 M NaCl kao ekstragensom, sušen spray drying tehnikom uz 100 % maltodekstrina

KN3 - biokoagulant dobijen konvencionalnom čvrsto-tečno ekstrakcijom i 0,5 M NaCl kao ekstragensom, sušen spray drying tehnikom uz 50 % gume arabike

KN4 - biokoagulant dobijen konvencionalnom čvrsto-tečno ekstrakcijom i 0,5 M NaCl kao ekstragensom, sušen spray drying tehnikom uz 100 % gume arabike

UV2 - biokoagulant dobijen ultrazvučnom ekstrakcijom i vodom kao ekstragensom, sušen spray drying tehnikom uz 100 % maltodekstrina

UV4 - biokoagulant dobijen ultrazvučnom ekstrakcijom i vodom kao ekstragensom, sušen spray drying tehnikom uz 100 % gume arabike

UN1 - biokoagulant dobijen ultrazvučnom ekstrakcijom i 0,5 M NaCl kao ekstragensom, sušen spray drying tehnikom uz 50 % maltodekstrina

UN2 - biokoagulant dobijen ultrazvučnom ekstrakcijom i 0,5 M NaCl kao ekstragensom, sušen spray drying tehnikom uz 100 % maltodekstrina

UN3 - biokoagulant dobijen ultrazvučnom ekstrakcijom i 0,5 M NaCl kao ekstragensom, sušen spray drying tehnikom uz 50 % gume arabike

UN4 (GA) - biokoagulant dobijen ultrazvučnom ekstrakcijom i 0,5 M NaCl kao ekstragensom, sušen spray drying tehnikom uz 100 % gume arabike

DE - dekstrozni ekvivalent
NTU - nefelometrijska jedinica mutnoće (eng. *nephelometric turbidity unit*)
IRV - indeks rastvorljivosti u vodi
PV - podzemna voda
JV - jezerska voda
EDV - efluent iz destilerije viskija
EIPM - efluent iz industrije prerade mesa
STDEV - standardna devijacija
LCI - inventar životnog ciklusa
FJ - funkcionalna jedinica
OV - otpadna voda
SM - suva materija
JKP - javno komunalno preduzeće
LCIA - procena uticaja životnog ciklusa (eng. *Life cycle impact assessment*)
AD - iscrpljivanje abiotičkih resursa
AD (FF) - iscrpljivanje fosilnih goriva
AC - zakišeljavanje
ET - eutrofikacija
FE - ekotoksičnost u slatkim vodama
GWP - potencijal globalnog zagrevanja
HT - toksičnost za ljude
ME - ekotoksičnost u morskim vodama
ODP - oštećenje ozonskog omotača
PO - fotohemijaska oksidacija
TE - terestrijalna ekotoksičnost
IGWTS - integrisani gravitacioni sistem za tretman otpadnih voda
P - fosfor
FEOSTAT - eng. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*
SSH - ljuške suncokretovih semenki
PO₄³⁻-P - fosfati
FeSUN - magnetni biougalj dobijen funkcionalizacijom sa gvožđe-fosfatom i termohemijskom aktivacijom na 650 °C u toku 15 min
pH_{pzc} - pH tačke nultog naelektrisanja
PFO - *Lagergreen* model pseudo-prvog reda
PSO - *Ho-McKay* model pseudo-drugog reda
W-M model međučestične difuzije - *Weber-Morris* model međučestične difuzije
D-R izoterma - *Dubin-Radushevich* izoterma
R - efikasnost uklanjanja
SSH - netretirane ljuške suncokreta
SUN - termički tretirani ali nefunkcionalizovani biougalj od ljuški suncokreta
FeSSH - gvoždem funkcionalizovane ljuške suncokreta bez termičke aktivacije
RMSE (eng. *Root Mean Squared Error*) - koren srednje kvadratne greške
NYL - nylon filteri
ISO - međunarodna organizacija za standardizaciju
GLO (eng. *Global average dataset*) - prosečne vrednosti na globalnom nivou
MAX - maksimum
MIN - minimum
GBC - biougalj modifikovan getitom
ZBC - biougalj modifikovan gvoždem u nultom valentnom stanju
CSBC - biougalj modifikovan magnetitom

AD - biougalj proizveden od vlakana anaerobno digestovanog kravljeg stajnjaka, pirolizovan u atmosferi NH_3

EU - Evropska Unija

AC - aktivni ugalj

BN - biougalj proizveden od biomase četinara

As - arsen

As (V) - arsenat

As (III) - arsenit

S_{BET} - specifična površina

NBS (eng. *Nature based solutions*) - rešenja zasnovana na prirodi

ICP-OES - optička emisiona spektroskopija sa induktivno spregnutom plazmom

ΔG - promena Gibsove slobodne energije

ΔH - promena entalpije

ΔS - promena entropije

CW - konstruisana mokra polja

MBR - membranski bioreaktor

MEBR - membranski elektro-bioreaktor

KF+A - koagulacija/flokulacija kombinovana sa adsorpcijom

KF & A - hibridni sistem KF i adsorpcije (simultano dodavanje biokoagulanta i biouglja)

1KF2A - hibridni sistem (sukcesivno dodavanje prvo biokoagulanta pa biouglja)

2KF1A - hibridni sistem (sukcesivno dodavanje prvo biouglja pa biokoagulanta)

A - adsorpcija

KAU - komercijalni aktivni ugalj

A 60 rpm - adsorpcija pri brzini mešanja od 60 rpm

A 200 rpm - adsorpcija pri brzini mešanja od 200 rpm

A 2 - adsorpcija pri dozi adsorbenta od 2 g/l

A 4 - adsorpcija pri dozi adsorbenta od 4 g/l

KF 1 - koagulacija pri dozi biokoagulanta od 1 ml/l

KF 2 - koagulacija pri dozi biokoagulanta od 2 ml/l

KF+A1,2 - kombinovani sistem pri dozi biokoagulanta od 1 ml/l i dozi biouglja od 2 g/l

KF+A1,4 - kombinovani sistem pri dozi biokoagulanta od 1 ml/l i dozi biouglja od 4 g/l

KF+A2,4 - kombinovani sistem pri dozi biokoagulanta od 2 ml/l i dozi biouglja od 4 g/l

KF&A1,2 - hibridni sistem (simultano dodavanje 1 ml/l biokoagulanta i 2 g/l biouglja)

KF&A1,4 - hibridni sistem (simultano dodavanje 1 ml/l biokoagulanta i 4 g/l biouglja)

KF&A2,4 - hibridni sistem (simultano dodavanje 2 ml/l biokoagulanta i 4 g/l biouglja)

Poglavlje I

1 UVOD

1.1 Problem istraživanja

Eksplozivni rast i razvoj čovečanstva praćen snažnom industrijalizacijom i mehanizacijom, doveo je do posledica po životnu sredinu koje se više ne mogu zanemarivati. Status vodnih resursa, kao nezaobilaznih činioca svih životnih tokova, značajno je narušen. Sastav prirodnih akvatičnih sistema, koji se koriste za proizvodnju pijaće vode ili predstavljaju životno stanište različitim biljnim i životinjskim vrstama, pod antropogenim uticajima postaje sve heterogeniji i nižeg kvaliteta. Voda opterećena zagađujućim materijama destruktivno utiče na živi svet koji od nje zavisi. Detektovani problem ne poznaje državne granice i pogađa čitavu planetu. Razlika je samo u načinu na koji pojedine države imaju mogućnosti da se suoče sa pomenutim izazovom. Iz tog razloga, fokus savremenih istraživanja u domenu tretmana otpadnih voda usmeren je ka razvoju i testiranju novih *eco-friendly* i *low-cost* tehnoloških rešenja, koja bi se uklopila i dala adekvatan doprinos konceptu cirkularne ekonomije minimizovanjem iskorišćenja resursa, generisanja otpada i energetske potrošnje, usporavanjem, zaokruživanjem i produžavanjem energetske i materijalne ciklusa u proizvodnji.

Mikropolutanti u otpadnim vodama predstavljaju veliku pretnju, kako životnoj sredini, tako i svim živim organizmima u njoj. Širok spektar mikropolutanata detektuje se u različitim otpadnim vodama među kojima se nalaze i emergentni polutanti poput farmaceutika, pesticida, surfaktanata, usporivača gorenja, proizvoda za ličnu higijenu i dr. (Directive (EU), 2024). Zahvaljujući svojoj biološkoj aktivnosti, čak i pri vrlo niskim koncentracijama od nekoliko μg do nekoliko ng , farmaceutici mogu imati brojna neželjena dejstva na netargetne organizme (Parolini, 2020).

Pored organskih, otpadna voda opterećena je i velikim brojem neorganskih polutanata, poreklom iz antropogenih, ali i prirodnih izvora. Arsen je dokazani kancerogen, prisutan u akvatičnim ekosistemima različitih, geografski udaljenih zemalja, od Sjedinjenih Američkih Država, Južne Amerike, Kine, Bangladeša, do Hrvatske, Mađarske i drugih, poput Srbije. Koncentracije arsena u vodama za piće i podzemnim vodama na teritoriji Autonomne Pokrajine Vojvodine pretežno prelaze preporučeni maksimum od $10 \mu\text{g/l}$ za pijaću vodu koji je definisan od strane Svetske zdravstvene organizacije i usvojen u domaćoj regulativi. U mnogim delovima pokrajine podzemne vode pokazuju značajne nivoe arsena, često iznad $50 \mu\text{g/l}$ i do oko $300 \mu\text{g/l}$, što je više puta iznad propisane granice i predstavlja ozbiljan problem javnog zdravlja (Watson et al., 2025).

Fosfor je esencijalni neorganski nutrijent, koji u velikim koncentracijama u vodi izaziva eutrofikaciju, smanjuje raspoloživi kiseonik u vodama i indukuje niz negativnih posledica po živi svet. Kako u svetu postoje ograničeni prirodni resursi pomenutog minerala (fosfatne stene) u poslednje vreme veliki izazov predstavljaju metodologije kojima bi se dati nemetal izdvojio iz otpadne vode i rekuperisao, čime bi se omogućilo njegovo ponovno iskorišćenje i smanjilo iscrpljivanje primarne sirovine (Li et al., 2020; Pap et al., 2021), a ujedno smanjio pritisak na životnu sredinu i akvatične organizme.

U okviru doktorske disertacije dizajniran je integrisani proces prečišćavanja voda, u kojem su arsen i fosfor izabrani kao primarni polutanti za ispitivanje efikasnosti uklanjanja iz različitih voda/otpadnih voda.

Jedan od ključnih izvora polutanata u akvatičnim medijumima predstavljaju efluenti iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda (PPOV). Kako konvencionalne tehnologije nisu efikasne u uklanjanju pojedinih polutanata, a napredne tehnologije predstavljaju veliki ekonomski izazov, naročito za zemlje u razvoju kao što je Srbija, u domenu difuzionih separacionih tehnologija fokus se stavlja na razvoj i usavršavanje takozvanih zelenih tehnologija. Modifikuju se stari, projektuju, optimizuju i testiraju novi tehnološki postupci, čemu dominantno doprinose alternativne, hibridne i ekonomski isplative tehnike. Kao operacije koje u oblasti pružaju značajne mogućnosti i predstavljaju veliki izazov izdvajaju se i adsorpcija, koagulacija i flokulacija, mokra polja, primena enzima i različitih vrsta algi (Radovic et al., 2023).

Prateći aktuelne istraživačke i naučne trendove, predmet istraživanja doktorske disertacije je konverzija različitih tipova biomase u medijume koji predstavljaju elemente novih zelenih, *eco-friendly* i *low-cost* tehnologija za tretman otpadnih tokova. U saglasnosti sa određenim premisama cirkularne ekonomije, doktorska disertacija će dati doprinos *eco-friendly* integrisanim (kombinovanim i hibridnim) tehnološkim postupcima za ekonomski isplativa rešenja u domenu separacije širokog spektra polutanata (dominantno fosfora i arsena) iz tečnih otpadnih tokova. Primena kombinovanih i hibridnih tehnologija u navedenom domenu tehnoloških procesa često se u literaturi ističe kao mogućnost vredna ispitivanja (Dhangar and Kumar, 2020; Pap et al., 2021). Istraživanjem u okviru doktorske disertacije ispitaće se više metodologija proizvodnje alternativnih *eco-friendly* sorpcionih i koagulacionih medijuma potrebnih za dizajn novog adsorpciono-koagulacionog/flokulacionog hibridnog sistema za dekontaminaciju otpadne vode. Poseban fokus biće stavljen na razvoj optimalnog procesa konverzije biomase u cilju postizanja stabilne forme medijuma potrebne za komercijalizaciju proizvoda.

Kako bi se detaljno ispitao projektovani hibridni proces, doktorska disertacija je koncipirana kroz nekoliko zasebnih, tematskih celina. U prvom delu razvijena je metodologija proizvodnje biokoagulanta u stabilnoj praškastoj formi iz primarne tečne faze, u cilju proizvodnje tržišno konkurentnog proizvoda. Prva faza istraživanja je podržana projektima Dokaz koncepta i Transfer tehnologije Fonda za inovacionu delatnost Republike Srbije. Ispitani su režimi dva tipa termičkog tretmana tečnog koagulanta dobijenog iz zrna pasulja sorte Gradištanac (sušenje raspršivanjem (eng. *spray drying*) i liofilizacija (eng. *freeze drying*)), postignuti stepeni efikasnosti sušenja, kao i koagulaciona svojstva dobijenih praškastih medijuma. Rezultat prvog dela istraživanja je definisanje optimalne koncentracije i karakteristika koagulanta potrebnih za kombinovani/hibridni sistem. Ispitivanjem stabilnosti i trajnosti dobijenih praškastih koagulanata i praćenjem definisanih parametara (higroskopsnost, indeks rastvorljivosti u vodi, sadržaj suve materije i sadržaj vlage), tokom dužeg vremenskog perioda utvrđena je tržišna konkurentnost proizvoda. U drugom delu doktorske disertacije razvijena je metodologija proizvodnje magnetizovanog adsorbenta iz otpadne lignocelulozne biomase (ljuski suncokreta). Za dobijeni separaioni medijum, utvrđeni su svi relevantni optimalni procesni parametri potrebni za praktičnu primenu u pojedinačnim i integrisanim sistemima. Treća faza istraživačkog postupka predstavlja postavku, realizaciju i analizu isprojektovanog kombinovanog/hibridnog sistema. Svaka faza istraživačkog postupka podrazumeva finalnu primenu realnih uzoraka kao i, smernice za dalji *scale-up* tehnoloških procesa sa laboratorijskih na poluindustrijske uslove.

Koagulacija/flokulacija (KF) predstavlja tehnološku operaciju koja je često neizostavan deo procesa prečišćavanja otpadnih voda. U tehnologiji prečišćavanja otpadnih voda KF se koristi i kao predtretman mnogim drugim operacijama. U poslednje vreme zapaža se značajan porast interesovanja za dodatnim istraživanjima u ovoj oblasti i pronalaženju novih, efikasnijih i ekološki prihvatljivijih koagulanata u odnosu na konvencionalne koagulate na bazi soli aluminijuma i gvožđa (Ang and Mohammad, 2020). Prirodni koagulanti (biokoagulanti) se mogu dobiti od različitih biljaka, semena, morskih rakova, različite morske biomase, kao i drugih prirodnih sirovina. Aktivne supstance, koje imaju koagulacionu aktivnost su dominantno proteini i polisaharidi (Othmani et al., 2020). Priprema biokoagulanta uključuje mehaničku obradu (odstranjivanje nečistoća, mlevenje, prosejavanje) nakon koje se dalje pristupa procesu ekstrakcije. U literaturi se mogu naći primeri različitih načina ekstrakcije među kojima se najčešće primenjuje konvencionalna čvrsto/tečno i ultrazvučna ekstrakcija. Kao ekstragensi, mogu se koristiti voda, rastvori soli (npr. NaCl, KCl, MgCl₂ itd.) ili organski rastvarači (acetone, alkohol) (Othmani et al., 2020). Dobijeni tečni ekstrakt se dalje može koristiti u tečnoj formi. U cilju komercijalizacije potrebno ga je prevesti u praškastu formu, što se postiže različitim metodama, *spray drying* tehnikom (Tontul and Topuz, 2017) i liofilizacijom (Bouaouine et al., 2019). Nakon sušenja, u dobijenim praškastim biokoagulantima je ispitivan čestični profil skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energijski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (FESEM-EDX), utvrđivana amorfna/kristalna struktura upotrebom XRD analize (Hendrawati et al., 2015), priroda funkcionalnih grupa infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR) (Fatombi et al., 2013) i rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS) (El Gaayda et al., 2024). Neke od fizičkih osobina kojima se karakteriše kvalitet suvih biljnih ekstrakata su: higroskopnost, indeks rastvorljivosti u vodi, sadržaj suve materije, nasipna zapremina, veličina i raspodela veličina čestica praha (Tontul and Topuz, 2017).

Prilikom izvođenja testova koagulacije neophodno je pratiti i podešavati osnovne parametre procesa (vrsta i doza koagulanta, pH vrednost, sastav model vode/efluenta, brzina mešanja, temperatura, mutnoća i prisustvo prirodnih organskih materija (POM)) (Prodanović, 2015). Na taj način dolazi se do optimalnih uslova, prilagođenih pojedinačnim, konkretnim sistemima.

Biokoagulanti nisu štetni po zdravlje, a pored toga, mulj koji se dobije nakon obrade vode je biodegradabilan, pa se može, u zavisnosti od sastava vode koja se tretira, koristiti kao dodatak đubrivima i stočnoj hrani, biološki obrađivati ili odlagati u okruženje bez štetnog uticaja. U poređenju sa hemijskim koagulantima, prirodni koagulanti, kod kojih se kao sirovina mogu primeniti rezidue različitih industrijskih i poljoprivrednih procesa, uklapaju se u koncept cirkularne ekonomije i ciljeva koji su ispred nje postavljeni (Ang and Mohammad, 2020).

Adsorpcija je jedna od vrlo atraktivnih i često istraživanih tehnoloških operacija uklanja različitih zagađujućih materija iz komunalnih i industrijskih otpadnih voda. Iz ekonomskih i ekoloških razloga, teži se da se komercijalni adsorbenti poput aktivnog uglja zamene novim, ekonomski prihvatljivijim adsorbentima prirodnog porekla. Alternativni *low-cost* adsorbenti mogu se dobiti iz različitih prekursora, pa i iz otpadne lignocelulozne biomase poreklom iz različitih privrednih grana (Chowdhury et al., 2013). Ideja o konverziji ekonomski isplativih i lako dostupnih otpadnih sirovina u medijume koji se efikasno koriste za dekontaminaciju otpadnih tokova u skladu je sa principima zelenih tehnologija i premisama cirkularne ekonomije.

Navedena otpadna biomasa može se koristiti u sirovom obliku ili uz određenu fizičku i termohemijsku konverziju (Turk Sekulic et al., 2019). U tom kontekstu, proizvodnja adsorbenta

podrazumeva dve faze: predtretman i aktivaciju. Predtretmani mogu biti: mehanički, biološki, alkalni, kiseli, primenom eksplozije amonijumovih vlakana, hidrotermalni, kao i neki noviji „zeleni“ tretmani (primena jonske tečnosti, superkritičnih fluida, niskotemperaturne delignifikacije i sl.) (Bhatia et al., 2020; Chowdhury et al., 2013). Dodatno, adsorbenti se mogu modifikovati procesom magnetizacije (inkorporacija nano- ili mikro-magnetnih čestica u poroznu strukturu adsorbenta). Na primer, proces magnetizacije podrazumeva modifikaciju površine adsorbenta uvođenjem magnetnih faza, najčešće jedinjenja gvožđa, magnezijuma i drugih elemenata sa izraženim magnetnim svojstvima (npr. CoFe_2O_4 , Fe_3O_4 i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Hasan and Hammood, 2018). Nakon proizvodnje, sledi karakterizacija dobijenog adsorbenta koja, slično kao i kod biokoagulanata podrazumeva elementarnu, SEM i FTIR analizu, ali i XPS, određivanje specifične površine adsorbenta (BET), pH suspenzije i pH_{pzc} adsorbenta.

Simulacija procesa adsorpcije može da se izvodi u diskontinualnom (šaržnom) ili kontinualnom (kolonskom) režimu rada sistema. Od velike važnosti su kinetička, ravnotežna i termodinamička studija procesa adsorpcije, koje su radi razumevanja mehanizama adsorpcije fosfora i arsena, kao i optimizacije samog procesa, izvedene u okviru doktorske teze. Putem pomenutih studija utvrđuju se i limitirajući stadijumi procesa, koji mogu biti hemijska reakcija, difuzija ili prenos mase kroz granicu faza i/ili unutar pora. Termodinamički parametri (promena entalpije, entropije i slobodne Gibsove energije) analiziraju se u cilju boljeg razumevanja uticaja temperature na ekvilibrijum i prirodu adsorpcionog procesa (Pap et al., 2024a; Turk Sekulic et al., 2019).

Sušтина kombinovanih/hibridnih tehnoloških procesa jeste maksimizacija efikasnosti procesa uz minimizaciju negativnih propratnih uticaja. Primer takvog procesa u tretmanu otpadnih voda je upravo kombinacija difuzionih operacija koagulacija/flokulacija-adsorpcija. U literaturi se kao benefiti pomenute integracije tehnologija navode: povećana efikasnost uklanjanja polutanata, smanjenje optimalnih količina koagulanata i adsorbenata, kao i redukcija količine produkovanog mulja (Almi et al., 2025; Twizerimana and Wu, 2024). U okviru teze navedeni su i analizirani dodatni benefiti ali i ograničenja različitih režima integracije koagulacije/flokulacije i adsorpcije, primenom *eco-friendly* biokoagulanta i *low-cost* adsorbenta. Do sada, rezultati simultane primene *eco-friendly* biokoagulanata i *low-cost* zelenih adsorbenata za tretman otpadnih voda nisu publikovani. Naročito ne postoje objavljeni podaci istraživanja integracije pomenutih sistema upotrebom biokoagulanata dobijenih iz zrna pasulja i adsorbenta dobijenih od ljuski suncokreta za redukciju mutnoće, organske materije, arsena i fosfora iz prirodnih akvatičnih sistema i otpadnih voda. Prilikom integracije pomenute dve tehnologije prečišćavanja, neophodno je voditi računa u kom poretku se one kombinuju, što je bio još jedan od istraživačkih izazova doktorske disertacije.

1.2 Obrazloženje o potrebama naučnog istaživanja

Sve veća, neodrživa eksploatacija prirodnih resursa, narušavanje prirodnog poretka i heterogena raspodela kapitala u svetu, povećali su već formirani jaz između razvijenih i nerazvijenih zemalja. Posmatrajući konkretno problem tretmana otpadnih voda, dominantno poreklom iz industrije, ali i komunalnih otpadnih voda, zajedničko je da su sve zemlje prepoznale problem i da definisanjem stroge zakonske regulative u pomenutoj oblasti postavljaju okvire rešavanja istog. U okviru zakonskih regulativa definiisane su maksimalne dozvoljene koncentracije (MDK) određenih materija u otpadnoj vodi pre ispuštanja u recipijent.

Zemlje u razvoju nemaju ekonomskih mogućnosti koje bi podržale implementaciju razvijenih, efikasnih i skupih tehnologija za prečišćavanje otpadnih voda. Pre svega u interesu pomenutih

država, ali i u cilju opšte redukcije nepotrebnih izdataka i očuvanja materijalnih resursa, postoji konstantna težnja čitavog društva da se problem tretmana otpadnih voda reši na što ekonomičniji i efikasniji način. Evropska unija pokrenula je čitav niz akcionih planova vezanih za cirkularnu ekonomiju, koji imaju za cilj da podrže procese tranzicije ka ekonomiji u kojoj se materijali, proizvodi i resursi što je moguće duže održavaju u životnom ciklusu, uz minimizaciju otpadnih tokova procesa produkcije (European Commission, 2019; 2021). Znanje, inovacije i ulaganja esencijalni su elementi pomenutih sistemskih promena. Povezivanje ekonomije i ekoloških benefita u cilju razvoja cirkularne ekonomije, od presudnog je značaja. U Srbiji većina gradova još uvek nema postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda (PPOV), i s obzirom da je procena da je više milijardi evra potrebno uložiti u izgradnju takvih postrojenja, iznalaženje novih, lako dostupnih i jeftinijih tehnologija prečišćavanja, moglo bi smanjenjem investicionih i operativnih troškova, dovesti do brže realizacije i implementacije PPOV u različitim gradskim i vangradskim sredinama (European Commission, 2019; 2021).

Kombinovanje dva ili više postupaka pod optimalnim uslovima i u odgovarajućem poretku, unutar sistema za prečišćavanje otpadnih voda poslednjih godina privlači sve veću pažnju naučne zajednice. Premda postoji nekolicina radova na temu kombinovane/hibridne tehnologije koja udružuje koagulaciju/flokulaciju i adsorpciju, data oblast još nije dovoljno istražena. Do sada su se ispitivanja bavila komercijalnim sistemima i njihovom hibridizacijom, i nisu poznata istraživanja koja uključuju prirodne koagulanate i prirodne adsorbente u istom sistemu. Prednosti hibridnih sistema se ogledaju u činjenici da se postiže neka vrsta sinergije dva postupka, uz maksimiziranje efikasnosti i redukovanje nastanka i dejstva nusprodukata. Preliminarna istraživanja pokazala su da se *eco-friendly* biokoagulanati i *eco-friendly, low-cost* adsorbenti mogu uspešno kombinovati i postići atraktivne rezultate koji bi se daljim istraživačkim postupkom, planiranim u okviru doktorske disertacije, mogli optimizovati.

Prirodni koagulanati, dobijeni i korišteni u okviru istraživačke grupe, do sada su pokazali visok stepen uklanjanja različitih zagađujućih materija iz tečnih otpadnih tokova, uz nedostatak stabilnosti i postojanosti hemijskog sastava i strukturnih karakteristika. Iz tog razloga, javila se opravdana potreba za istraživanjem mogućnosti dehidratacije postojećih tečnih koagulanata u cilju dobijanja stabilnih i tržišno konkurentnih koagulacionih medijuma u čvrstoj formi. U cilju dobijanja optimalnog odnosa efikasnosti, ekonomičnosti i ekološke prihvatljivosti, primenjene su različite tehnike sušenja, varirani različiti procesni parametri i urađena ocena životnog ciklusa (eng. *Life Cycle Assessment - LCA*) (Cojbasic et al., 2025).

U domenu adsorpcionog separacionog procesa, iskorak u istraživanju u okviru doktorske teze biće razvijanje optimalne metodologije magnetizacije prekursora sa primarnim ciljem unapređenja adsorpcionih karakteristika medijuma. Kao prateći benefit novog modaliteta proizvodnje adsorbenta očekuje se i jednostavnija separacija zasićenog medijuma nakon tretmana.

1.3 Cilj istraživanja

Cilj istraživanja doktorske disertacije je proizvodnja efikasnih koagulanata prirodnog porekla (dobijenih iz zrna pasulja, *Phaseolus vulgaris*) i alternativnih adsorbentata poreklom od otpadne lignocelulozne biomase (ljuske suncokreta) koji bi bili visoko konkurentni konvencionalnim. Efikasnost primene dobijenih medijuma testiran je u cilju uklanjanja neorganskih polutanata (arsen, fosfor) i redukcije mutnoće i sadržaja organske materije. Krajnji cilj istraživanja bio je da se dobijeni medijumi koriste simultano ili uzastopno u konkurentnom i efikasnom integrisanom procesu, čime bi se postigla maksimalna efikasnost uklanjanja targetiranih

zagađujućih materija, uz smanjenu potrošnju materijalnih i energetskih resursa i generisanje manje mulja nakon tretmana. Sinergija alternativnih multifunkcionalnih adsorbenata (biougljeva i aktivnih ugljeva) sa prirodnim koagulantima, trebala bi da optimizuje proces redukcije zagađujućih materija, smanjujući troškove, i povećavajući učinak procesa, produžavajući istovremeno energetske i materijalne cikluse u proizvodnji, transformišući linearne u cirkularne procese.

Poglavlje II

2 KOAGULACIJA I FLOKULACIJA

Stanje vodnih resursa svrstava tretman vode i otpadnih voda među najviše prioritete inženjerstva zaštite životne sredine (Koul et al., 2022). Koagulacija/flokulacija (KF) se smatra jednostavnom i isplativom tehnologijom prečišćavanja vode i otpadnih voda. Procesom koagulacije postiže se destabilizacija koloidnih i suspendovanih čestica, kao i dela rastvorenih materija u vodi, kako bi se omogućilo njihovo dalje uklanjanje. Stabilnost datih čestica posledica je njihovog površinskog naelektrisanja i postojanja električnog dvojnog sloja, koji izaziva međusobno elektrostatičko odbijanje i onemogućava spontanu agregaciju. Dodatkom koagulanata dolazi do neutralizacije naelektrisanja i smanjenja zeta potencijala, čime se prevazilazi energetska barijera između čestica i omogućava njihovo približavanje i agregiranje. Na taj način koagulacija stvara uslove za narednu fazu, flokulaciju, tokom koje se formiraju veći i stabilniji agregati pogodni za uklanjanje sedimentacijom i/ili filtracijom (Prodanović, 2015).

U tretmanu otpadnih voda, KF se obično koristi kao predtretman radi uklanjanja nečistoća iz otpadne vode i postizanja željenog kvaliteta za dalji proces prečišćavanja. Iako se KF prvenstveno koristi za uklanjanje koloidnih i suspendovanih čestica, brojna istraživanja potvrđuju da se proces koagulacije i flokulacije može primeniti i za uklanjanje različitih rastvorenih organskih i neorganskih zagađujućih materija, kao što su farmaceutski proizvodi i proizvodi za ličnu negu (Kooijmana et al., 2020), boje (Zaharia and Afrasinei, 2024) i joni metala (Fei and Hu, 2023), koji se nalaze na listi emergentnih zagađujućih materija.

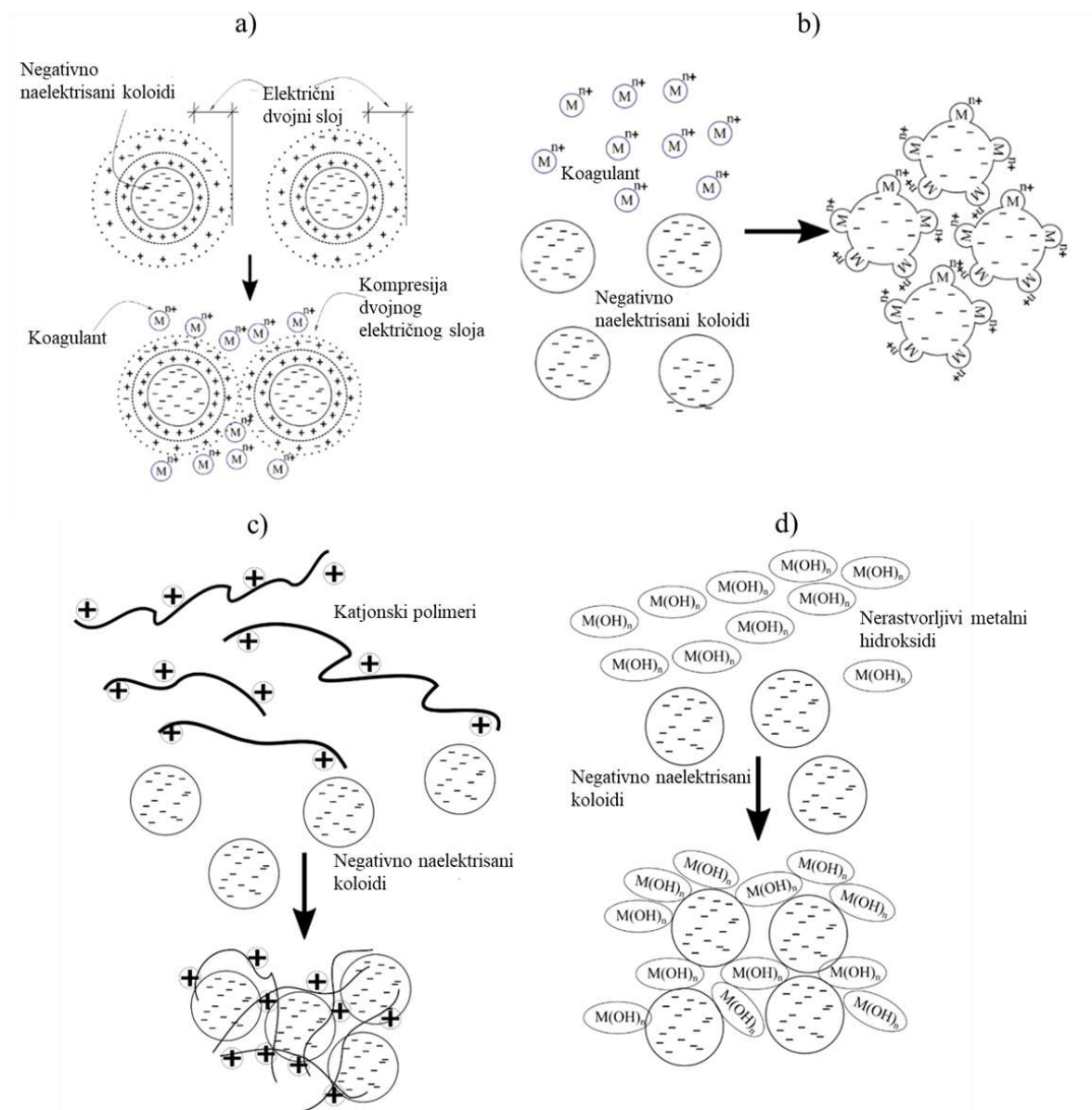
Uklanjanje se postiže putem četiri dobro poznata mehanizma (Slika 1): kompresija dvojnog električnog sloja, adsorpcija i neutralizacija naelektrisanja, adsorpcija i povezivanje čestica mostovima i *sweep* koagulacija (Hossain, 2022), pri čemu se najčešće koriste hemijski koagulant i flokulanti koji predstavljaju rizik po životnu sredinu i zdravlje ljudi (Bahrodin et al., 2021).

Da bi se ispitali i pravilno procenili svi faktori koji utiču na proces koagulacije i flokulacije i odredili optimalni uslovi bistrenja, pomenuti procesi se uobičajeno ispituju u laboratorijskim uslovima pomoću džar testera (Slika 4). Uzorci vode koja se tretira raspoređuju se u više čaša koje se postavljaju u uređaj, nakon čega se u svaku dodaju koagulant i flokulanti u različitim kombinacijama i dozama, pri različitim vrednostima pH i pod različitim uslovima mešanja. Prilikom sprovođenja eksperimenata potrebno je voditi računa o faktorima koji dominantno utiču na proces KF u konkretnom sistemu.

Na efikasnost koagulacije i flokulacije utiče više međusobno povezanih faktora, među kojima su najvažniji:

- Temperatura (utiče na brzinu odvijanja hemijskih reakcija i karakteristike vode koja se tretira - pri nižim temperaturama dolazi do povećanja viskoziteta, usporava se hidroliza koagulanata i formiranje flokula usled čega proces bistrenja može biti manje efikasan);
- Mešanje (ima odlučujuću ulogu i potrebno je obezbediti ravnomerno raspoređivanje i kontakt koagulant sa česticama u vodi prilikom brzog mešanja, a zatim sudaranje i

- povezivanje čestica prilikom sporijeg mešanja, koje bi dovelo do formiranja flokula i sprečilo kidanje njihovih agregata);
- pH vrednost (utiče na površinsko naelektrisanje čestica i koagulanata, kao i na njihovu rastvorljivost);
 - Prisustvo prirodnih organskih materija i
 - Početna mutnoća vode (Prodanović, 2015).



Slika 1. Mehanizmi koagulacije (a) kompresija dvojnog električnog sloja, (b) adsorpcija i neutralizacija naelektrisanja (c) povezivanje čestica mostovima, (d) *sweep* koagulacija (Hossain, 2022)

Sa druge strane, sam proces KF može značajno uticati na preostale procese u okviru tretmana voda, kojima KF prethodi, kao što su to, na primer, taloženje/flotacija, filtracija, adsorpcija, oksidacija i dezinfekcija (Jiang, 2015). Uklanjanje koloidnih i suspendovanih čestica, kao osnovni zadatak KF, najčešće se, u današnjoj praksi, ostvaruje primenom komercijalnih koagulanata na bazi soli gvožđa ili aluminijuma (FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), kao i različitih

organskih polimera kao flokulanata poput akrilamida, akrilne kiseline i poliakrilamida (Othmani et al., 2020). Kako upotreba pomenutih koagulanata i sintetskih organskih flokulanata može da nosi povećan rizik po zdravlje ljudi (razvoj Alchajmerove bolesti (Zhang et al., 2015)) i životnu sredinu (prisustvo različitih rezidua u ispuštenoj vodi i odlaganje mulja koji nije biorazgradiv, a sadrži veliku količinu toksičnih metala), sve češće se ističe potreba za zamenom datih hemikalija nekim ekološki prihvatljivijim. Ostali nedostaci povezani sa komercijalnim koagulantima uključuju veliku produkciju mulja, uticaj na pH vrednost tretirane vode, i neefikasnost u širokom opsegu pH vrednosti (Ali et al., 2025; Diver et al., 2023).

Pronalaženje novih, efikasnijih koagulanata sa relativno niskim opterećenjem po životnu sredinu i bez zdravstvene opasnosti po humanu populaciju može predstavljati moguće rešenje za prevazilaženje navedenih problema, što je u skladu sa Ciljevima održivog razvoja Ujedinjenih nacija, posebno sa šestim ciljem - Obezbeđivanje dostupnosti i održivog upravljanja vodom i sanitacijom za sve (Sunday et al., 2025). Da bi se u potpunosti ispunili kriterijumi održivosti, kako navode Ang and Mohammad (2020), buduća istraživanja treba da budu usmerena na sagledavanje tehničkih, ekoloških, ekonomskih i društvenih aspekata u primeni sistema KF u realnim uslovima. Stoga je, pre potencijalne primene proizvoda, neophodno sprovesti njegovu sveobuhvatnu procenu uticaja na životnu sredinu, kao jednog od ključnih aspekata životnog ciklusa. Međutim, kako bi se ispitala primena u realnim uslovima, dobijeni novi, alternativni, koagulanti prethodno moraju biti detaljno testirani i ispitani na laboratorijskom i pilot nivou.

Na osnovu velikog broja savremenih istraživanja, izvodi se zaključak da bi prelazak sa komercijalno korišćenih hemijskih koagulanata na koagulate prirodnog porekla (biokoagulate) mogao sprečiti i ublažiti dugotrajne posledice po zdravlje ljudi i životnu sredinu, izazvane ostacima koagulanata i flokulanata u tretiranoj vodi i bionerazgradivim i heterogenim muljem (Bahrodin et al., 2021; Vel and Hamid, 2025). Poreklo biokoagulanata može biti životinjsko (hitin), biljno (različita semena/mahune, listovi i sl.) ili od mikroorganizama (bakterije, gljive i alge). Među nabrojanima, biljni koagulanti, dobijeni od pasulja, banana, kaktusa, manga i *Moringa oleifera-e*, su znatno češći predmet istraživanja u odnosu na ostale grupe matriksa (Ahmad et al., 2022; Antov et al., 2012; Othmani et al., 2020). Koagulanti iz pomenutih materijala smatraju se bezbednijim po zdravlje ljudi i životnu sredinu u poređenju sa komercijalno korišćenim, biorazgradivi su, održivi i lako dostupni, a pri tome generišu manje količine mulja (Ahmad et al., 2022) i relativno su ekonomski isplativi, naročito u pogledu manipulacije muljem (Ang and Mohammad, 2020). Međutim, većina istraživanja ne pruža dovoljno informacija o potencijalu prirodnih koagulanata za komercijalnu primenu (Ismail et al., 2025). Jedno od glavnih ograničenja šire primene biokoagulanata i njihovog prepoznavanja kao tržišno vrednih proizvoda jeste njihova stabilnost tokom dužeg vremenskog perioda (Badawi et al., 2023). U tom smislu, narušavanje kvaliteta biokoagulanata tokom vremena prepoznato je kao jedan od njihovih glavnih nedostataka (Bahrodin et al., 2021). Ovo je naročito čest problem kod koagulanata koji se čuvaju u tečnom obliku, u kom usled prisustva vode i dejstva mikroorganizama, često nisu stabilni tokom dužih vremenskih perioda i zahtevaju posebne uslove skladištenja u zamrzivačima (Katayon et al., 2006) kako bi se očuvala njihova aktivnost. U cilju produženja roka trajanja i povećanja komercijalne atraktivnosti ovakvih materijala, tečni ekstrakti se često prevode u praškasti oblik. U tu svrhu mogu se koristiti različite tehnike sušenja (sušenje raspršivanjem (eng. *spray drying*), vakuum-sušenje, sušenje zamrzavanjem ili liofilizacija (eng. *freeze drying*) i sušenje u fluidizovanom sloju) (Vladić et al., 2016), pri čemu su najčešće primenjivane liofilizacija i sušenje raspršivanjem (Ismail et al., 2025; Sagnon et al., 2023; Silva et al., 2019). Pored produžene stabilnosti, postoje

i druge važne prednosti praškastih u odnosu na tečne proizvode, a to uključuje i redukovanje zapremine i mase proizvoda i olakšano, ne samo čuvanje, već i rukovanje i transport.

Pre sušenja, potrebno je pripremiti biokoagulate u tečnom obliku, što se postiže različitim metodama ekstrakcije, tehnološke operacije kojom se iz polaznih sirovina (biljnog ili životinjskog porekla) izdvajaju (ekstrahuju) aktivne komponente, koje poseduju koagulacionu aktivnost. Proces ekstrakcije obuhvata četiri važna koraka, i to: difuziju rastvarača u ćelije materijala, rastvaranje aktivnih materija u rastvaraču, difuziju rastvarača s rastvorenim materijama izvan ćelija, i ispiranje. Kako bi se postigla što efikasnija ekstrakcija potrebno je voditi računa i o adekvatnoj pripremi materijala pred ekstrakciju. U tom smislu granulacija materijala (koja se postiže procesom mehaničke obrade) je od ključne važnosti, s obzirom da usitnjeniji materijal ima veću specifičnu površinu, čime se skraćuje put koji prelazi rastvorak, što povećava brzinu ekstrakcije. Međutim, previše usitnjen material može dovesti do kontraefekata ometajući proticanje tečnosti i razdvajanje tečnosti i čvrstih čestica (Prodanović, 2015).

Različiti ekstragensi, poput vode, rastvora soli i organskih rastvarača, mogu se koristiti u pripremi tečnih biokoagulanata. Izbor rastvarača je ključan za efikasnu ekstrakciju bioaktivnih komponenti iz sirovina i finalni sastav dobijenog ekstrakta (Ang et al., 2020). U tom kontekstu, od velikog značaja je i priroda polaznih materijala koja uslovljava potrebu za odgovarajućim tipovima ekstragenasa. Na primer, u poređenju sa *Moringa oleifera*-om kao polaznom sirovinom, zrna pasulja pokazuju prednost u pogledu ekstrakcije, s obzirom da ne sadrže ulja, te nije neophodna prethodna delipidacija organskim rastvaračima. Navedeno predstavlja značajnu prednost sa ekonomskog i aspekta održivosti (Antov et al., 2010).

Glavne aktivne komponente, koje se izdvajaju ekstrakcijom i čine dominantan sastav tečnih biokoagulanata biljnog porekla, su u najvećoj meri proteini (aminokiseline) i u nešto manjoj meri ugljeni hidrati (polisaharidi) (Ahmad et al., 2022). Zbog visokog stepena biorazgradljivosti aktivnih, kao i ostalih komponenti biokoagulanta, pitanje njihovog roka trajanja (stabilnosti) od posebnog je značaja (Othmani et al., 2020).

Kada su pripremljeni tečni ekstrakti, sledeći prioritet u pripremi stabilnih i trajnih biokoagulanata, predstavlja izbor tehnike sušenja. Potrebno je uzeti u obzir više aspekata, kao što su efikasnost sušenja, uticaj uslova sušenja na performanse biokoagulanta, kao i ekološke i ekonomske aspekte svake tehnologije (Cojbasic et al., 2025; Radovic et al., 2022).

2.1 Sušenje raspršivanjem (eng. *spray drying*)

2.1.1 Teorijska osnova sa pregledom aktuelnog stanja u oblasti

Kao što je već napomenuto, neke od najčešće korišćenih tehnika sušenja su sušenje raspršivanjem (eng. *spray drying*) i liofilizacija (eng. *freeze drying*) (Eun et al., 2019), pri čemu svaka od njih ima svoje prednosti i ograničenja.

Sušenje raspršivanjem je jednostepeni proces sušenja tokom kojeg se tečna smeša raspršuje u struji gasovitog medijuma za sušenje, pri čemu se gotovo trenutno dobijaju suvi proizvodi u obliku finog praha (suvi biljni ekstrakti) (Vladić et al., 2016). Proces sušenja sastoji se iz četiri faze, i to: atomizacije ulazne smeše, kontakta raspršenih kapi sa vazduhom (ili strujom inertnog gasa), isparavanja rastvarača i odvajanja i prikupljanja dobijenog praškastog proizvoda.

Uopšteno, sušenje raspršivanjem je prepoznato kao brz, ekonomičan i jednostavan proces (Barbosa et al., 2015). Zbog svojih prednosti, sušenje raspršivanjem se koristi za proizvodnju različitih praškastih materijala, uključujući prehrambene proizvode (Dantas et al., 2024), neorganske polimere (Liang et al., 2020) i farmaceutske proizvode (Marie et al., 2024). Iz pregleda literature može se uočiti da postoji mali broj radova koji obuhvataju proizvodnju biokoagulanata u praškastom obliku, a primenom sušenja raspršivanjem (Ismail et al., 2025; Mohammad et al., 2013; Noor et al., 2013).

Iako se sušenje raspršivanjem smatra jednostavnim, ekonomičnim i lako skalabilnim procesom (Mutavski et al., 2025), ograničenja svake, pa tako i ove tehnike moraju se razmotriti i proceniti kako bi se dobili prahovi najvišeg kvaliteta uz minimalne gubitke (ekonomske, ekološke, funkcionalne itd.). Na primer, jedan od problema je činjenica da usled visoke radne temperature prilikom sušenja raspršivanjem, može doći do degradacije termolabilnih komponenti proizvoda (npr. denaturacije proteina, kao glavnih aktivnih komponenti biokoagulanata biljnog porekla). Drugi problem, predstavlja adekvatno prikupljanje praha, koje nekad može biti otežano ili uz gubitke (smanjen prinos) usled odlaska finih čestica sa vazduhom koji izlazi iz ciklona ili usled zadržavanja praha na zidovima komore za sušenje (Vladić, 2017). Neki od problema povezani su sa kontrolom veličine čestica, energetskim gubicima i zapušavanjem mlaznica (Thakur et al., 2025). Takođe, lepljivost se generalno smatra glavnim problemom ovog procesa ili dalje primene proizvoda, i može se javiti kao lepljenje čestica međusobno (kohezija) ili lepljenje čestica za zidove komore za sušenje (adhezija) (Vidović et al., 2014). Usled toga može doći do stvaranja aglomerata ili taloga na zidovima, što narušava kvalitet sušenja i kvalitet samog proizvoda. Ovo je karakteristično za napojne smeše koje sadrže šećere male molekulske mase sa niskom temperaturom staklastog prelaza (T_g), odnosno niskom temperaturom pri kojoj polimer prelazi iz staklastog u elastično stanje. Jedno od mogućih rešenja jeste uvođenje nosača/aditiva za sušenje (najčešće ugljenih hidrata velike molekulske mase) u napojnu smešu. Dodavanje datih materijala može povećati T_g , smanjiti lepljivost i sprečiti zgrudnjavanje i povezane probleme. Pored toga, dodatak nosača može uticati na troškove procesa sušenja, rok trajanja i stabilnost proizvoda (Vladić et al., 2016). S obzirom na to da nosači utiču na više važnih parametara procesa sušenja, kao što su prinos sušenja, biološka aktivnost i fizičko-hemijska svojstva proizvoda, njihov pravilan izbor je od velike važnosti (Šavikin et al., 2021). Različiti nosači mogu se koristiti kako u prehrambenoj industriji, tako i u proizvodnji biokoagulanata (npr. skrob, maltodekstrini, guma arabika i ciklodekstrini). Maltodekstrin i guma arabika najčešće se koriste zbog svog pozitivnog uticaja na efikasnost sušenja i kvalitet praha (Mutavski et al., 2025).

Pored navedenog, u okviru procesa sušenja raspršivanjem važno je odrediti i podesiti odgovarajuće ulazne parametre, koji bi doveli do maksimalne efikasnosti sušenja, pa je tako moguće kontrolisati temperaturu i vlažnost vazduha, kao neke od ključnih parametara i preduslova efikasnog sušenja (Vladić, 2017), zatim pritisak gasovitog medijuma za sušenje, brzinu ulaska napojne smeše, broj obrtaja peristaltičke pumpe i druge.

Kako bi se u potpunosti iskoristio potencijal biokoagulanata, i oni pripremili za primenu u industrijskim razmerama i plasirali na tržište, potrebna su dalja istraživanja. Stručna javnost smatra da bi posebna pažnja trebala biti usmerena na proizvodnju praškastih biokoagulanata iz šireg spektra sirovina (pored *Moringa oleifera-e*), kao i na unapređeno projektovanje proizvodnih procesa (sa fokusom na tehnike sušenja) i dizajniranje svojstava dobijenih prahova (Čojbašić et al., 2024). U tom kontekstu, osnovni fokus prvog dela istraživanja doktorske disertacije je ispitivanje i primena biokoagulanata poreklom iz semena pasulja, sorte Gradištanac. Ispitan je uticaj različitih metoda pripreme biokoagulanata na prinos finalnog

proizvoda. Ukupno je proizvedeno šesnaest različitih formulacija, primenom dve metode ekstrakcije (konvencionalne čvrsto/tečno i ultrazvučne (UAE)), dva rastvarača (destilovana voda i 0,5 M rastvor NaCl), kao i sušenja sa ili bez nosača (50 % i 100 % maltodekstrina (16 DE (dekstrozni ekvivalent)) i gume arabike). U okviru istraživačkog postupka, realizovana je detaljna komparacija dobijenih formulacija biokoagulanata. Sukcesivno, ispitana je koagulaciona sposobnost (redukcija mutnoće i sadržaja organske materije) selektovanih formulacija biokoagulanata. Rezultati su upoređeni sa koagulacionom sposobnošću istih biokoagulanata proizvedenih liofilizacijom. Fizičko-hemijska karakterizacija dobijenih biokoagulanata realizovana je sledećim instrumentalnim metodama analize:

- skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energijski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (FESEM-EDX), koja omogućava detaljno prikazivanje površinske morfologije i identifikaciju elementarnog sastava (broja i količine hemijskih elemenata) materijala uzorka (Jaya, 2020),
- infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR), pomoću koje se vrši identifikacija funkcionalnih grupa i molekulskih veza prisutih na površini materijala (Al-Amin et al., 2025),
- rendgenskom difrakcionom spektroskopijom (XRD), koja se koristi za određivanje kristalne strukture materijala (Wang et al., 2017), i
- rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS), upotrebljenom za identifikaciju elemenata na površini materijala i njihovog oksidacionog stanja (Wang et al., 2017).

2.1.2 Materijali i metode

2.1.2.1 Materijali

Biokoagulant proizveden u predstavljenom istraživanju potiče iz semena pasulja (*Phaseolus vulgaris*) sorte Gradištanac. Zrna pasulja su kupljena na lokalnom tržištu i čuvana na sobnoj temperaturi do sledeće faze obrade. Prosečan hemijski sastav pasulja, prikazan je u Tabeli 1. Dva nosača, maltodekstrin (sa dekstroznim ekvivalentom DE 16) i guma arabika, kupljeni su od strane firme Sigma Aldrich (Nemačka).

Tabela 1. Prosečan hemijski sastav pasulja (Prodanović, 2015).

Parametar	Minimalno	Maksimalno
Suva materija (%)	90,1	93,3
Pepeo (%)	3,15	3,70
Ukupni šećeri (%)	5,80	7,57
Skrob (%)	51,0	53,7
Ulje (%)	0,71	1,02
Celuloza (%)	3,47	4,11
Kiselost (%)	0,52	0,59
Fitinska kiselina (%)	7,20	13,2
Proteini (%)	21,9	23,7

2.1.2.2 Proizvodnja biokoagulanata

Proizvodnja novog biokoagulanta prikazana je na Slici 2. Celokupan proces proizvodnje biokoagulanta iz semena pasulja sastoji se od tri glavne faze: mehaničke obrade (uključuje mlevenje i prosejavanje), ekstrakcije materija sa koagulacionim svojstvima i faze sušenja raspršivanjem, detaljnije šematski prikazane na Slici 3. Pasulj (*Phaseolus vulgaris*) sorte Gradištanac kupljen je na lokalnoj pijaci i korišćen kao polazna sirovina za proizvodnju alternativnog biokoagulanta u predstavljenom istraživanju.

Prilikom pripreme biokoagulanata, semena pasulja su prvo obrađena i prevedena u oblik pogodan za dalju preradu. Seme je samleveno u mehaničkom mlinu i prosejano kroz sito prečnika otvora 0,4 mm. Čestice prečnika manjeg od 0,4 mm su dalje korišćene u fazi ekstrakcije. Približno 50 % samlevenog materijala ostaje na situ kao krupnija frakcija. Ova frakcija može se koristiti kao stočna hrana ili đubrivo (Kapse and Samadder, 2021). Druga faza proizvodnje biokoagulanta obuhvata ekstrakciju bioaktivnih jedinjenja sa koagulacionom sposobnošću. Izvedene su dve vrste ekstrakcije - konvencionalna čvrsto/tečna ekstrakcija i ultrazvučna ekstrakcija (UAE). Sitnije frakcije semena pasulja (< 0,4 mm) korišćene su za ekstrakciju u odnosu 1:20 sa destilovanom vodom ili 0,5 mol/l rastvorom NaCl u obe metode ekstrakcije. Rastvori soli mogu da unaprede ekstrakciju raskidanjem protein-protein veza u biljnom materijalu, čime se povećava količina bioaktivnih sastojaka (proteina) u dobijenom tečnom ekstraktu (Ang and Mohammad, 2020). Konvencionalna čvrsto/tečna ekstrakcija podrazumeva suspendovanje sitnije frakcije pasulja u ekstragensu, nakon čega sledi mešanje u trajanju od 10 minuta na magnetnoj mešalici. Nakon mešanja izvršena je filtracija dobijenih suspenzija radi razdvajanja čvrstog biljnog materijala od tečnog filtrata. Filtracija je obavljena u Bihnerovom levku povezanom sa vakum pumpom, uz upotrebu grubog filter papira Macherey-Nagel MN 651/120. Filtrat je potom korišćen u trećoj fazi proizvodnje koagulanta - procesu sušenja raspršivanjem. Ultrazvučna ekstrakcija je izvedena pri frekvenciji od 40 kHz tokom 50 minuta na temperaturi od 25 °C kada je kao rastvarač korišćen rastvor NaCl, odnosno 40 kHz tokom 45 minuta na 42 °C kada je korišćena destilovana voda. Optimalni uslovi ekstrakcije su prethodno eksperimentalno određeni. Suspenzije su zatim filtrirane i pripremljene za sušenje na isti način kao i prethodno opisani ekstrakti dobijeni konvencionalnom čvrsto/tečnom ekstrakcijom. U slučaju kvara mašina ili drugih problema u proizvodnom procesu, na laboratorijskom ili industrijskom nivou, može biti neophodno privremeno skladištenje tečnih koagulanata. Iz tog razloga, skladištenje uzoraka u frižideru uključeno je u procenu životnog ciklusa (Poglavlje 2.3).

U cilju produženja roka trajanja, postizanja visoke stabilnosti proizvedenog koagulanta i omogućavanja njegove komercijalne primene, tečni ekstrakti su sušeni efikasnim i često korišćenim procesom sušenja raspršivanjem. Pored navedenih ciljeva, važno je dobiti praškaste koagulante koji su uporedivi sa svojim tečnim oblicima u pogledu maksimalne koagulacione aktivnosti za redukciju mutnoće.

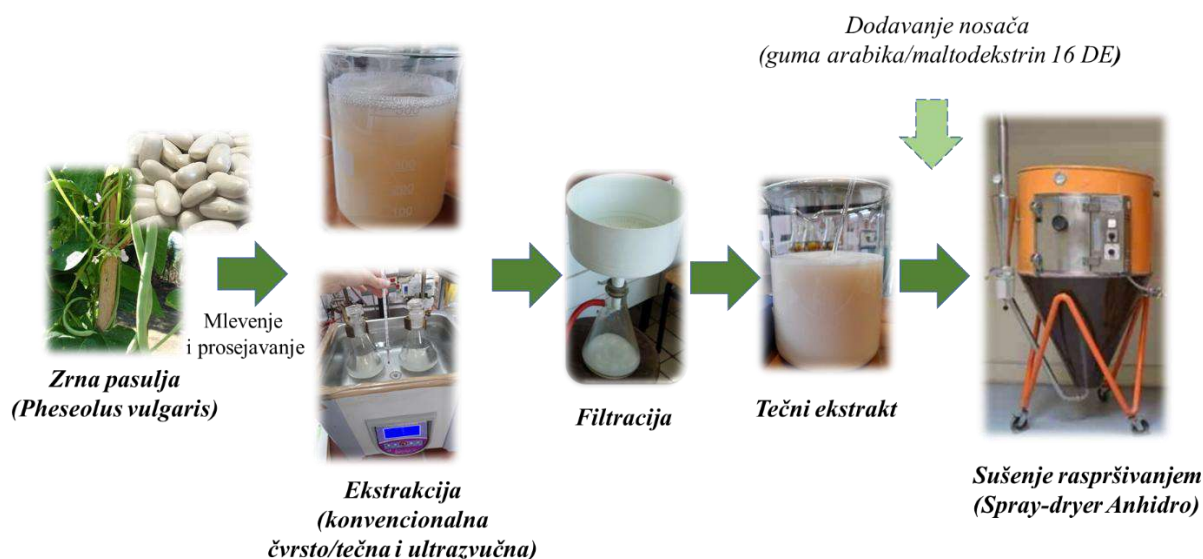
U eksperimentima izvedenim u okviru teze korišten je poluindustrijski uređaj za sušenje raspršivanjem (eng. *spray-dryer*) Anhydro (Danska). Tečni ekstrakt je konstantno mešan i zagrevan na mešalici sa grejnom pločom (1000 rpm, 25-30 °C). Temperatura grejne ploče održavana je između 25 i 30 °C kako bi se izbegla denaturacija proteina (Borzova et al., 2023). Peristaltička pumpa (15 rpm) dopremala je smešu u *spray-dryer*, gde je ona dolazila u kontakt sa gasovitim fazom pod pritiskom od 3,2 bara, podešenim na kompresoru. Ulazna temperatura *spray-dryer* uređaja bila je podešena na između 120 i 125 °C, dok je izlazna temperatura kontinuirano praćena (detektovane vrednosti kretale su se u opsegu 60-80 °C) (Tabela 2). Važno

je napomenuti da *spray-dryer* treba prati i sušiti nakon nekoliko sušenja, jer se proizvod taloži na unutrašnjim zidovima i može se ugljenisati pri visokim temperaturama, a potom, pri odvajanju, kontaminirati proizvod (Goula and Adamopoulos, 2010). U ovoj studiji pranje i sušenje uređaja obavljeno je nakon svakog četvrtog procesa sušenja.

Kako bi se odabrao najpogodniji tip i udeo nosača za proizvodnju praškastog biokoagulanta iz zrna pasulja, sprovedeni su detaljniji eksperimenti. U okviru ovog dela istraživanja fokus je stavljen na način pripreme biokoagulanata i evaluacije različitih kombinacija uslova ekstrakcije i sušenja. Ukupno je proizvedeno 16 biokoagulanata iz semena pasulja (Tabela 3). Pored varijacija u tipu ekstrakcije (konvencionalna čvrsto/tečna i ultrazvučna ekstrakcija) i rastvarača (destilovana voda i 0,5 M rastvor NaCl), izvršene su i varijacije u trećoj fazi, fazi sušenja, koje su uključivale dodatak nosača u ulaznu smešu.

Nosač (maltodekstrin (16 DE) ili guma arabika) u prahu je rastvoren u maloj količini destilovane vode i dodat u ulaznu smešu u različitim procentima suve materije: 0 % (bez dodatka nosača), 50 % (količina nosača jednaka polovini suve materije biokoagulanta, izračunate za svaki tip proizvedenog biokoagulanta) i 100 % (količina nosača jednaka suvoj materiji odgovarajućeg biokoagulanta).

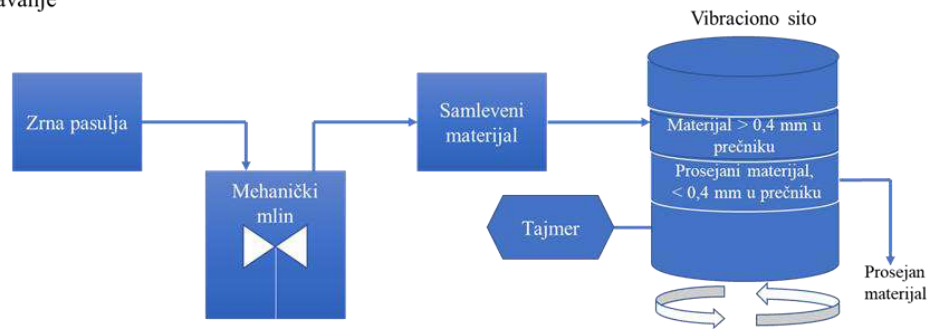
Proces sušenja se generalno smatra neefikasnim ako je prinos sušenja proizvoda u laboratorijskim sušarama ispod 50 % (Vidović et al., 2014). U skladu sa tim, efikasnost sušenja predstavlja jedan od najvažnijih kriterijuma održive proizvodnje, jer utiče i na ekonomski i na ekološki aspekt proizvodnog procesa. Treba napomenuti da je za potrebe eksperimenata sprovedenih u okviru doktorske teze korišten poluindustrijski *spray-dryer*, te su tolerisana mala odstupanja prinosa proizvoda od onog prihvatljivog za laboratorijske sušare.



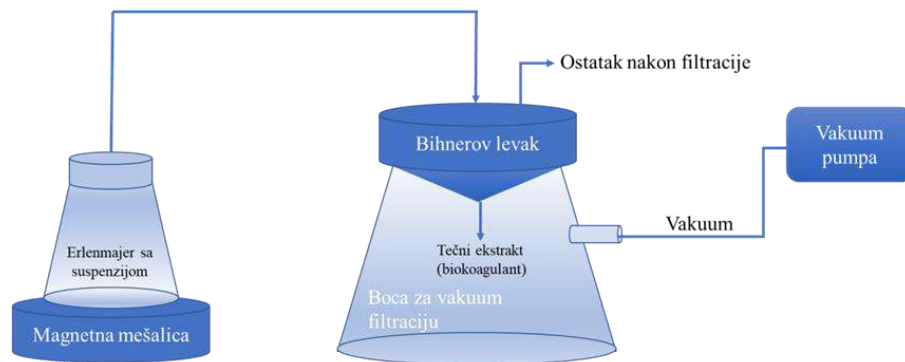
Slika 2. Proizvodnja biokoagulanata procesom sušenja raspršivanjem

Detaljan prikaz svake tehnološke operacije u okviru proizvodnog procesa, sa povezanim uređajima i tokovima materijala, dat je na Slici 3.

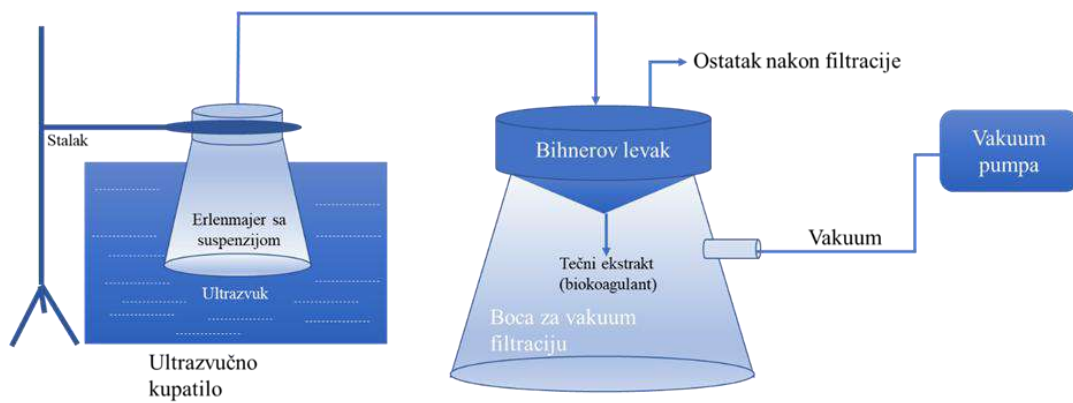
Mlevenje i
prosejavanje

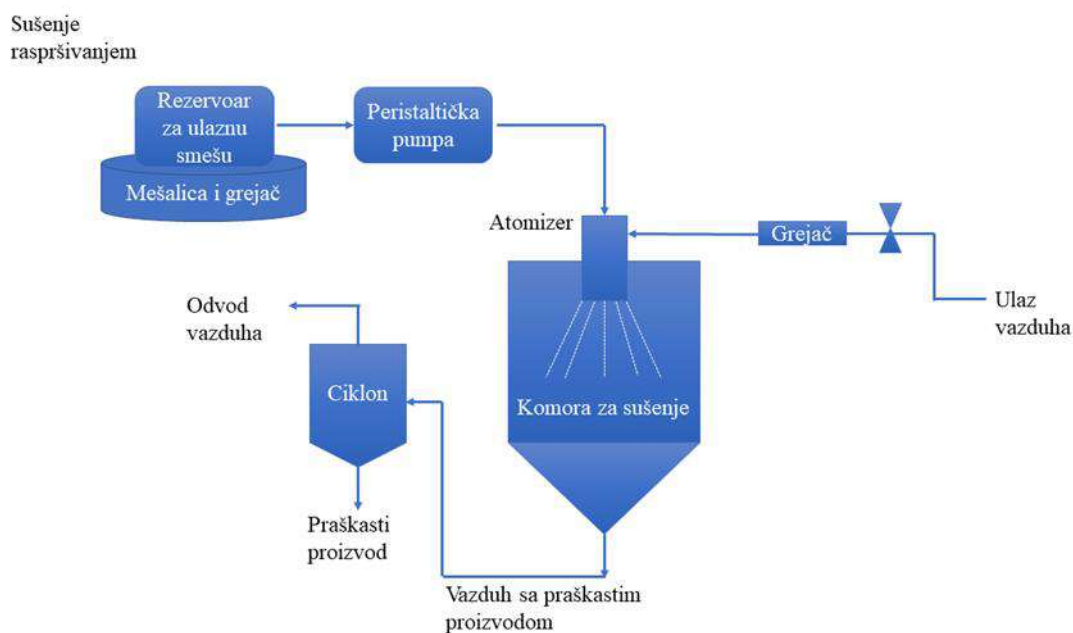


Konvencionalna
čvrsto/tečna ekstrakcija



Ultrazvučna
ekstrakcija





Slika 3. Šematski prikaz procesa proizvodnje biokoagulanata, sa detaljnijim prikazom svake tehnološke operacije (faze proizvodnje)

2.1.2.3 Uslovi sušenja

Uslovi pod kojima je izvršeno sušenje raspršivanjem, uključujući ulaznu i izlaznu temperaturu sušenja, pritisak u sušari, vreme sušenja, kao i uslove mešanja i dovoda napojne smeše, prikazani su u Tabeli 2 Uslovi sušenja su prethodno utvrđeni kao odgovarajući za očuvanje aktivnih komponenti istih ili sličnih materijala, te su primenjeni i u okviru ove teze.

Tabela 2. Uslovi sušenja

Parametri	Vrednosti
Ulazna temperatura (°C)	120-125
Izlazna temperatura (°C)	60-80
Pritisak (bar)	3,2
Vreme (min)	40
Broj obrtaja peristaltičke pumpe (rpm)	15
Magnetna mešalica - temperatura (°C)	25-30
Magnetna mešalica - obrtaji (rpm)	1 000

2.1.2.4 Džar test eksperimenti

Radi izvođenja džar test eksperimenata, praškasti biokoagulanti su ponovo prevedeni u tečni oblik (biokoagulanti su označeni kao rekonstituisani biokoagulanti). Kako bi se na adekvatan način rekonstituisali prvobitno dobijeni tečni ekstrakti biokoagulanata, prvo je određena količina suve materije tečnih ekstrakata i prilikom suspendovanja praškastih biokoagulanata u destilovanoj vodi (10 ml) dodavana je upravo ona masa odgovarajućeg biokoagulanta (0,1915; 0,4723; 0,1716; 0,4614 ili 0,6028 g za KVO, KNO, UVO, UNO i UV2 biokoagulant,

respektivno) koja će u dobijenoj suspenziji dati istu masu suve materije kao u polaznom tečnom ekstraktu iz koga je dobijen praškasti koagulant; suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici 10 minuta na sobnoj temperaturi pre dalje upotrebe. Primenjena doza biokoagulanata u džar testovima varirala je u rasponu od 0,05 do 1,5 ml/l.

Koagulaciona aktivnost određivana je primenom džar test eksperimenata u džar testeru prikazanom na Slici 4. Različite doze biokoagulanata (0,05-1,5 ml/l) dodavane su tokom faze brzog mešanja u čaše zapremine 600 ml koje su sadržale 200 ml model vode, jezerske vode ili otpadne vode. Uzorci model vode bez dodatka koagulanta, a koji su podvrgnuti istom tretmanu, korišćeni su kao slepa proba. Dinamika mešanja podrazumevala je dve etape - prvo brzo mešanje pri 200 rpm tokom 1 minuta, a zatim sporo mešanje pri 60 rpm tokom 30 minuta, nakon čega su uzorci ostavljeni da miruju 1 h radi taloženja. Nakon taloženja, uziman je uzorak od 50 ml gornje bistre faze i u njemu je određivana rezidualna mutnoća i/ili sadržaj organske materije.

Model voda korišćena u svim eksperimentima imala je početnu mutnoću od 200 NTU i pH vrednost 6, a pripremana je razblaživanjem 1 % suspenzije kaolina u česmenkoj vodi neposredno pre izvođenja koagulacionih eksperimenata. Za pripremu suspenzije kaolina, 10 g kaolina dodato je u 1 l česmenke vode i mešano na magnetnoj mešalici tokom 1 h. Dobijena 1 % suspenzija je ostavljena da odstoji 24 h kako bi se postigla potpuna hidratacija čestica (Antov et al., 2012). Početna pH vrednost model vode podešavana je dodatkom cc HCl neposredno pre izvođenja eksperimenata.



Slika 4. Džar tester

Koagulaciona aktivnost (KA) izražavana je kao procenat uklanjanja mutnoće ili organske materije i izračunavana prema sledećoj jednačini:

$$KA = \frac{(C_b - C_s)}{C_b} \times 100 (\%) \quad (1)$$

gde C_b i C_s predstavljaju mutnoću (NTU) ili koncentraciju organske materije (mg/l) u slepoj probi i uzorku, respektivno.

2.1.2.5 Analitičke metode i instrumentalna karakterizacija

Mutnoća i sadržaj organske materije određivani su u 50 ml gornjeg izbistrenog dela tretirane model vode/jezerske vode/otpadne vode, dobijenog nakon faze taloženja u džar test

eksperimentima. Za merenje mutnoće korišćen je turbidimetar WTW TURB 550/550 IR, dok je sadržaj organske materije (izražen kao hemijska potrošnja kisonika, HPK) određivan prema „Standard methods for the examination of water and wastewater” (Baird et al., 2017).

U cilju praćenja uticaja dodatka biokoagulanata na pH vrednost tretiranih voda, pH vrednost je merena pre i nakon sprovedenih džar test eksperimenata i to pomoću pH-metra Oakton Ion 6. Svi eksperimenti su izvedeni u dva ponavljanja, a rezultati su prikazani kao srednje vrednosti sa standardnim devijacijama.

Prinos sušenja (%) predstavlja procenat od početne mase proizvoda koji je sakupljen kao suvi prah na kraju procesa sušenja i izračunava se prema sledećoj jednačini (Vladić et al., 2016):

$$\text{Prinos sušenja} = \frac{m_p}{m_{dm}} \times 100 (\%) \quad (2)$$

gde je m_p masa praha nakon sušenja (g) i m_{dm} masa suve materije (suva materija biokoagulanta u tečnom ekstraktu (+ masa nosača, ukoliko se dodaje)) (g/0,5 l).

U pogledu instrumentalne karakterizacije korišćene su sledeće analize SEM/EDX (JEOL JSM-7800F, Japan), XRD (D2 Phaser, Nemačka), FTIR (sniman u opsegu 600-4000 cm^{-1} sa rezolucijom 2 cm^{-1} ; Nexus 670, SAD) i XPS (Thermo Scientific K-Alpha, UK).

2.1.3 Rezultati i diskusija

2.1.3.1 Efikasnost sušenja

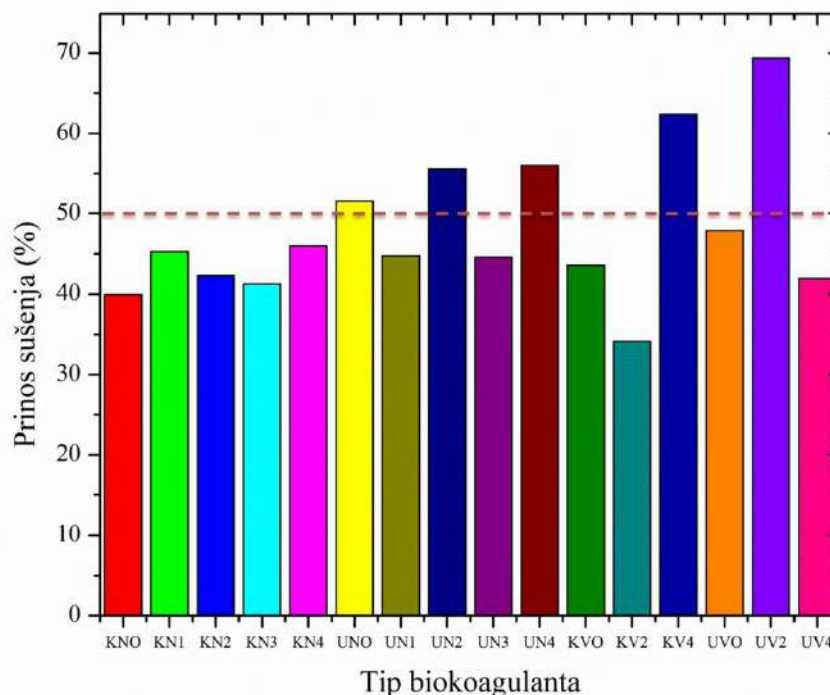
Kao što se može videti iz Tabele 3 i sa Slike 5, i maltodekstrin i guma arabika kao nosači uticali su na prinos sušenja u realizovanom istraživanju. Međutim, način njihovog uticaja zavisio je od kombinacije tipa ekstrakcije, rastvarača, vrste i količine nosača, a ne samo od vrste nosača. U slučaju biokoagulanata sušenih bez dodatka nosača (KVO, KNO, UVO i UNO), biokoagulant UNO ostvario je najveći prinos sušenja (51,6 %), što je bio kriterijum za donošenje odluke da se on dalje podvrgne karakterizaciji. Nešto niži prinos sušenja zabeležen je kod UVO (47,9 %), dok su KVO i KNO imali prinos sušenja od 43,6 % i 39,9 % (Tabela 3). Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti da je sušenje bez dodatka nosača bilo efikasnije za biokoagulate dobijene ultrazvučnom ekstrakcijom (UAE) nego konvencionalnom čvrsto/tečnom ekstrakcijom. Ovo se može objasniti time da upotreba rastvora soli kao ekstragensa umesto destilovane vode i primena ultrazvuka umesto konvencionalne ekstrakcije mogu pozitivno uticati na efikasnost izolacije proteina kao glavne komponente dobijenih biokoagulanata (Hadnađev et al., 2017). Nasuprot tome, najveće povećanje prinosa sušenja dodatkom nosača uočeno je kod ekstrakta dobijenog konvencionalnom čvrsto/tečnom ekstrakcijom sa destilovanom vodom (KVO) uz dodatak 100 % gume arabike (KV4). Prinos sušenja je porastao za gotovo 20 % (sa 43,6 na 62,4 %) (Tabela 3). Suprotno tome, dodatak 100% maltodekstrina u KVO ekstrakt doveo je do blagog smanjenja prinosa (oko 5 %) (Tabela 3). Potpuno suprotna situacija zabeležena je kod UVO ekstrakta sušenog uz pomoć ova dva nosača, gde je najbolji rezultat postignut za biokoagulant UVO sa dodatkom 100 % maltodekstrina (UV2), pri čemu je ostvaren najveći prinos sušenja od 69,3 %. Data vrednost (69,3 %) bila je daleko najviša u poređenju sa ostalih 15 tipova dobijenih biokoagulanata, što je bio osnov za uključivanje UV2 koagulanta u dalja ispitivanja. Slična zapažanja navedena su i u radu Šavikin et al. (2021), gde su najbolji rezultati u pogledu biodostupnosti i funkcionalnosti bioaktivnih komponenti dobijeni kada je maltodekstrin korišćen kao nosač. S' obzirom da je rastvor soli pokazao veću ekstrakcionu sposobnost u poređenju sa destilovanom vodom, tečni ekstrakti KNO i UNO imali

su veći sadržaj suve materije nego KVO i UVO ekstrakti (47,23; 46,14; 19,15 i 17,16 g/l, respektivno) (Cojbasic et al., 2024), što može biti razlog zbog kog dodatak bilo kog nosača tokom sušenja KNO i UNO koagulanata nije značajnije uticao na vrednosti prinosa sušenja dobijenih praškastih koagulanata (Tabela 3, Slika 5). Dalja optimizacija doze nosača i drugih parametara koji utiču na proces sušenja može se postići primenom metodologije odzivne površine (eng. *Response Surface Methodology*), kao što je prikazano u radu (Sharma et al., 2023), koji je ispitivao uticaj ulazne temperature, protoka napojne smeše i koncentracije maltodekstrina na prinos praha i sadržaj vlage kod sušenja raspršivanjem u cilju dobijanja praha ananasa.

Tabela 3. Efikasnost sušenja biokoagulanata pripremljenih različitim metodama ekstrakcije i sušenja

Ekstrakcija	Ekstrakciono sredstvo	Nosač	% dodatog nosača	Prinos sušenja (%)	Oznaka biokoagulanata
Konvencionalna čvrsto/tečna	0,5 mol/l NaCl	n.d.	0	39,9	KNO
Konvencionalna čvrsto/tečna	0,5 mol/l NaCl	Maltodekstrin	50	45,3	KN1
Ultrazvučna	0,5 mol/l NaCl	n.d.	0	51,6	UNO
Ultrazvučna	0,5 mol/l NaCl	Maltodekstrin	100	55,6	UN2
Ultrazvučna	0,5 mol/l NaCl	Guma arabika	100	56,0	UN4
Konvencionalna čvrsto/tečna	0,5 mol/l NaCl	Guma arabika	100	46,0	KN4
Konvencionalna čvrsto/tečna	0,5 mol/l NaCl	Guma arabika	50	41,2	KN3
Ultrazvučna	0,5 mol/l NaCl	Maltodekstrin	50	44,6	UN1
Ultrazvučna	0,5 mol/l NaCl	Guma arabika	50	47,6	UN3
Konvencionalna čvrsto/tečna	0,5 mol/l NaCl	Maltodekstrin	100	42,3	KN2
Konvencionalna čvrsto/tečna	Destilovana voda	n.d.	0	43,6	KVO
Konvencionalna čvrsto/tečna	Destilovana voda	Maltodekstrin	100	34,1	KV2
Konvencionalna čvrsto/tečna	Destilovana voda	Guma arabika	100	62,4	KV4
Ultrazvučna	Destilovana voda	n.d.	0	47,9	UVO
Ultrazvučna	Destilovana voda	Maltodekstrin	100	69,3	UV2
Ultrazvučna	Destilovana voda	Guma arabika	100	41,9	UV4

*n.d. – podatak nije meren, nije dostupan

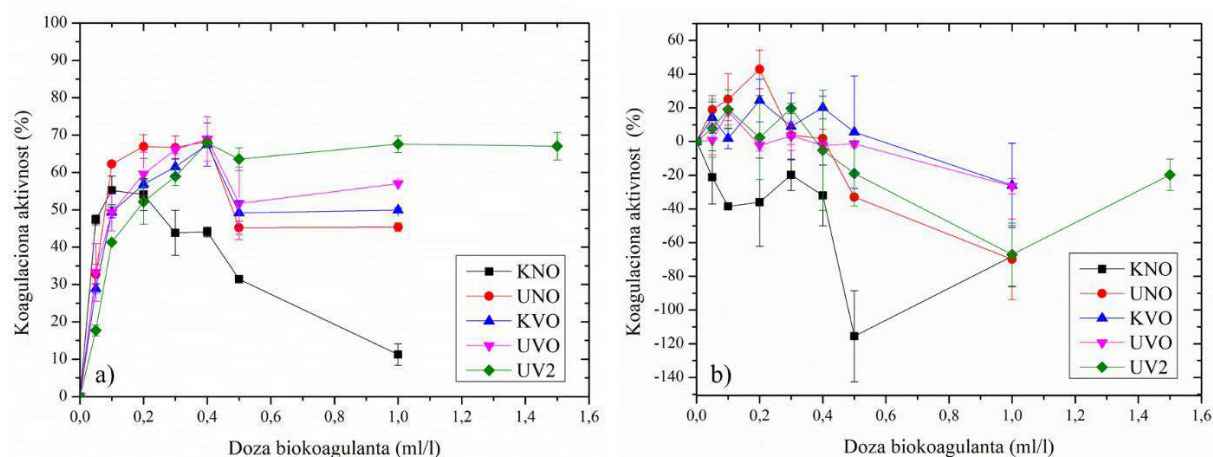


Slika 5. Prinos sušenja pojedinačnih biokoagulanata

2.1.3.2 Performanse biokoagulanata u model vodi

Efikasnost koagulacije ispitana je za sve biokoagulanate sušene bez dodatka nosača (KVO, KNO, UVO i UNO), kao i za biokoagulant UV2, koji je ostvario najveći prinos sušenja uz dodatak 100% maltodekstrina. Biokoagulanati KVO, KNO, UVO, UNO i UV2 postigli su $67,5 \pm 5,8 \%$ (0,4 ml/l), $55,2 \pm 3,8 \%$ (0,1 ml/l), $68,9 \pm 6 \%$ (doza 0,4 ml/l), $68,3 \pm 0,3 \%$ (0,4 ml/l) i $67,9 \pm 0,1 \%$ (0,4 ml/l) koagulacione aktivnosti računato na osnovu redukcije mutnoće (pri odgovarajućim optimalnim dozama), respektivno (Slika 6a). Dodatno, utvrđeno je da je biokoagulant UN4 (UNO + 100 % gume arabike) postigao $61,5 \pm 0,54 \%$ redukcije mutnoće pri dozi od 1 ml/l (Radovic et al., 2022). Na osnovu prikazanih rezultata za UV2 i UN4 može se zaključiti da dodatak nosača nije značajno uticao na koagulacionu aktivnost (redukciju mutnoće) odgovarajućih biokoagulanata sušenih bez nosača, ukoliko se poredi apsolutna vrednost koagulacione aktivnosti. Međutim, UV2 i UVO su pri istoj optimalnoj dozi (0,4 ml/l) postizali skoro iste maksimalne koagulacione aktivnosti, ali je sadržaj aktivnog biokoagulanata bio dvostruko manji u UV2 zbog dodatka 100 % nosača (u 0,4 ml/l ukupne zapremine, 50 % čini aktivni biokoagulant, a 50 % nosač). Stoga se može zaključiti da je UV2 dvostruko efikasniji od UVO, pretpostavlja se, zahvaljujući boljem očuvanju aktivnih komponenti biokoagulanata usled prisustva nosača.

Sa druge strane, maksimalna redukcija sadržaja organske materije postignuta je pri različitim optimalnim dozama različitih biokoagulanata, te se navedeni zaključci ne mogu primeniti u tom slučaju (Slika 6b). Slične koagulacione aktivnosti sa aspekta redukcije mutnoće uočene su i kod koagulanata dobijenih sušenjem raspršivanjem tečnih ekstrakata drugih biljaka, kao što su *Moringa oleifera* (Mohammad et al., 2013) i *Jatropha curcas* (Ismail et al., 2025). Tečni biokoagulant dobijen iz pogače semena biljke *Jatropha curcas* pokazao je čak i bolje rezultate u poređenju sa komercijalnim koagulantom na bazi aluminijuma, što ukazuje na visok potencijal biokoagulanata u smislu supstitucije komercijalnih koagulanata.



Slika 6. Koagulaciona aktivnost predstavljena preko (a) redukcije mutnoće i (b) smanjenja sadržaja organske materije

U svetlu smanjenja sadržaja organske materije, koagulanti KVO, UVO, UNO i UV2 postigli su maksimalnu efikasnost od $24,4 \pm 12,7$ % (0,2 ml/l), $17,8 \pm 5,4$ % (0,1 ml/l), $42,8 \pm 11,5$ % (0,2 ml/l) i $19,6 \pm 3,1$ % (0,3 ml/l), respektivno (Slika 6b), dok je KNO pokazao isključivo negativne vrednosti koagulacione aktivnosti.

Negativne vrednosti koagulacione aktivnosti ukazuju na povećanje sadržaja organske materije u sistemu, što je i očekivano s obzirom na to da su koagulanti strukturno, organskog porekla. Takođe se može uočiti da su optimalne doze za uklanjanje organske materije bile niže od optimalnih doza za redukciju mutnoće.

Još izraženije povećanje organske materije u tretiranoj model vodi uočeno je kod liofilizovanih biokoagulanata iz semena pasulja. Međutim, liofilizovani UVO biokoagulant pokazao je pozitivne rezultate u realnim, kompleksnim matriksima (industrijska otpadna voda), gde je hemijska potrošnja kiseonika (HPK) smanjena za oko 50 % (Čojbašić et al., 2024). Slično ponašanje može se očekivati i kod primene biokoagulanata sušenih raspršivanjem u kompleksnim matriksima. Kako bi se dodatno prevazišao problem povećanja organske materije poreklom iz strukture biokoagulanata, biokoagulant je moguće prečistiti. Prečišćavanje (izdvajanje biomolekula sa koagulacionom sposobnošću) može se postići različitim postupcima poput jonske izmene ili ultrafiltracije, koja je primenjena u radu Prodanović et al. (2020).

Na osnovu analize dobijenih rezultata, zaključuje se da je UNO biokoagulant pokazao najbolju koagulacionu efikasnost u pogledu, kako redukcije mutnoće, tako i sadržaja organske materije. Generalno, rezultati redukcije mutnoće uporedivi su sa rezultatima tečnih ekstrakata iz kojih su dobijeni, kao i sa rezultatima biokoagulanata dobijenih iz istih tečnih ekstrakata liofilizacijom (Čojbašić et al., 2024) (Poglavlje 2.2.3.4). Detaljnija procena i poređenje više biokoagulanata sušenih raspršivanjem i liofilizacijom obrađeni su kroz LCA analizu (Čojbašić et al., 2025; Radović et al., 2022).

2.1.3.3 Karakterizacija UNO i UVO biokoagulanata

Na osnovu svih dobijenih rezultata, UNO i UVO biokoagulanti izabrani su za dalju instrumentalnu karakterizaciju. UNO je izabran za karakterizaciju zbog najvećeg prinosa sušenja u poređenju sa ostalim biokoagulantima sušenim bez dodatka nosača, visoke koagulacione aktivnosti izražene kroz smanjenje, kako mutnoće, tako i organske materije, mogućnosti poređenja sa karakteristikama istog tipa biokoagulanata dobijenog liofilizacijom,

kao i niskog ekološkog uticaja kada se suši u kombinaciji sa 100 % gume arabike (LCA studija Radovic et al. (2022)). Sa druge strane, karakterizacija UVO biokoagulanta realizovana je prvenstveno u svrhu poređenja, ali je dati biokoagulant pokazao i relativno visok prinos sušenja, kao i visok stepen redukcije mutnoće uz zanemarljiv uticaj na sadržaj organske materije (Slika 6).

Površinska struktura i morfologija UNO biokoagulanta analizirane su FESEM analizom, a rezultati su prikazani na Slici 7. Prema FESEM snimcima (Slika 7a-g), površina UNO biokoagulanta je morfološki heterogena i uglavnom se sastoji od nepravilno oblikovanih aglomerata sa glatkom površinom. Slični prikazi uočeni su i kod praha biokoagulanta sušenog metodom raspršivanja, dobijenog iz *Jatropha curcas*, vredne višefunkcionalne biljke (Ismail et al., 2025). FESEM slika UVO biokoagulanta (Slika 9) potvrdila je da površinska morfologija nije zavisila od vrste rastvarača korišćenog u fazi ekstrakcije (rastvor soli ili destilovana voda), ali je jasno ukazala na razliku u morfologiji površine kod biokoagulanata iz semena pasulja dobijenih različitim tehnikama sušenja. Dok su biokoagulanti sušeni sušenjem raspršivanjem pokazivali heterogene aglomerate, okruglastog oblika, liofilizovani uzorci (liofilizovani UVO biokoagulant) pokazali su heterogenu površinu koja se sastojala od listića različitih veličina (Slika 9). Specifična FESEM analiza UNO koagulanta sušenog sušenjem raspršivanjem (Slika 7c-g) ukazala je na zaostatke Na i Cl iz faze ekstrakcije, što je potvrđeno i XPS analizom (Slika 8c), dok prisustvo C i O na istim mestima UNO biokoagulanta potvrđuje postojanje C-O veza, što je detaljnije prikazano FTIR spektrom (Slika 8a). Iako u manjoj meri, K iz semena pasulja pronađen je na nezavisnim mestima UNO biokoagulanta.

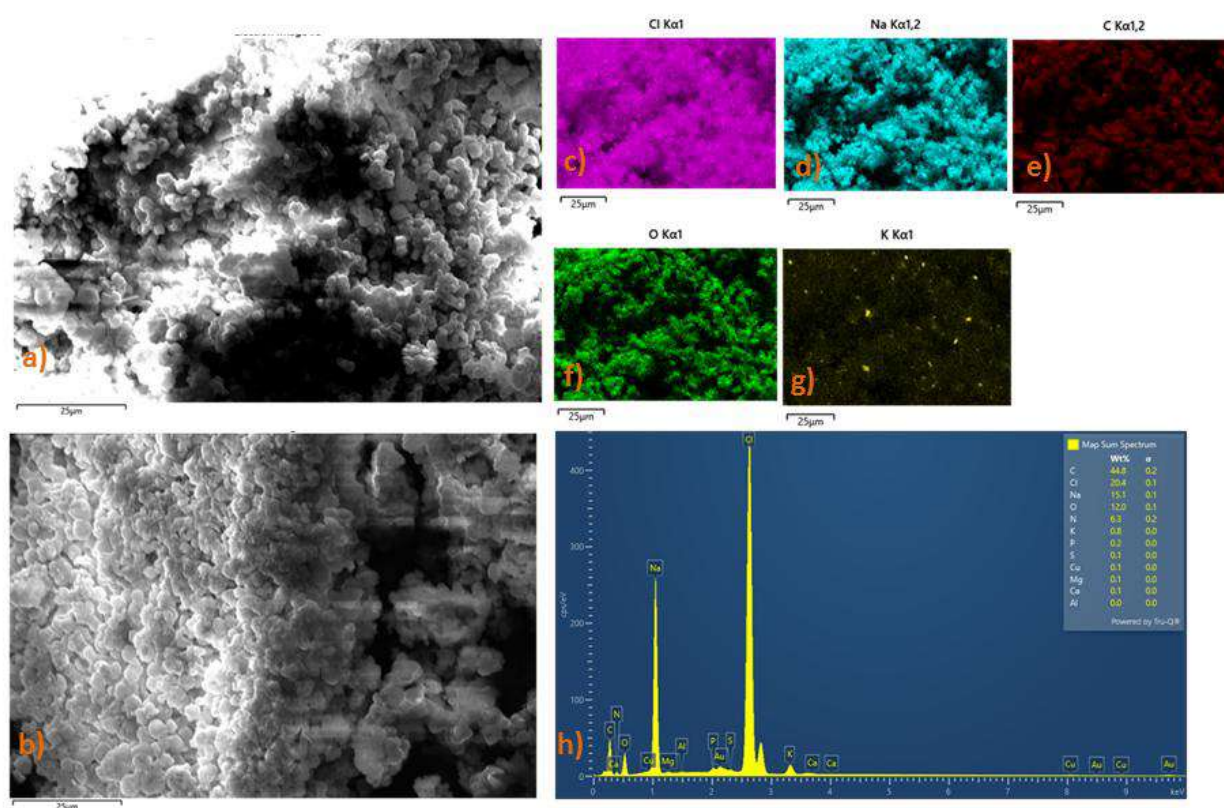
EDX površinski spektri (Slika 7h) UNO biokoagulanta pokazali su da je C najdominantniji element, praćen sa Na, Cl, O i N. Dok su C, O i N očekivani usled organske prirode biokoagulanta, koji se uglavnom sastoji od proteina i polisaharida semena pasulja, (Cojbasic et al., 2024), Na i Cl su očekivani usled ostataka soli iz rastvora korišćenog u fazi ekstrakcije pri pripremi biokoagulanta.

FTIR spektar UNO biokoagulanta (Slika 8a), kao i FTIR UVO biokoagulanta (Slika 10a), pokazali su funkcionalne grupe tipične za polisaharide i proteine biljnog porekla. Konkretno, primećeni su vibracioni pojas istezanja O-H grupe (3243 cm^{-1}), C=O veza (1601 cm^{-1}) karakteristična za karboksilnu grupu, -C=O (oko 1649 i 1536 cm^{-1}) tipične za primarne i sekundarne amide proteina, kao i uronska kiselina polisaharidnih molekula (oko 1400 cm^{-1}). Ova zapažanja su, što je očekivano, u skladu sa FTIR spektrom UVO biokoagulanta dobijenog liofilizacijom (Cojbasic et al., 2024) (Poglavlje 2.2.3.5), kao i biokoagulanta proizvedenog iz otpada kore kaktusa (Aguilera Flores et al., 2024).

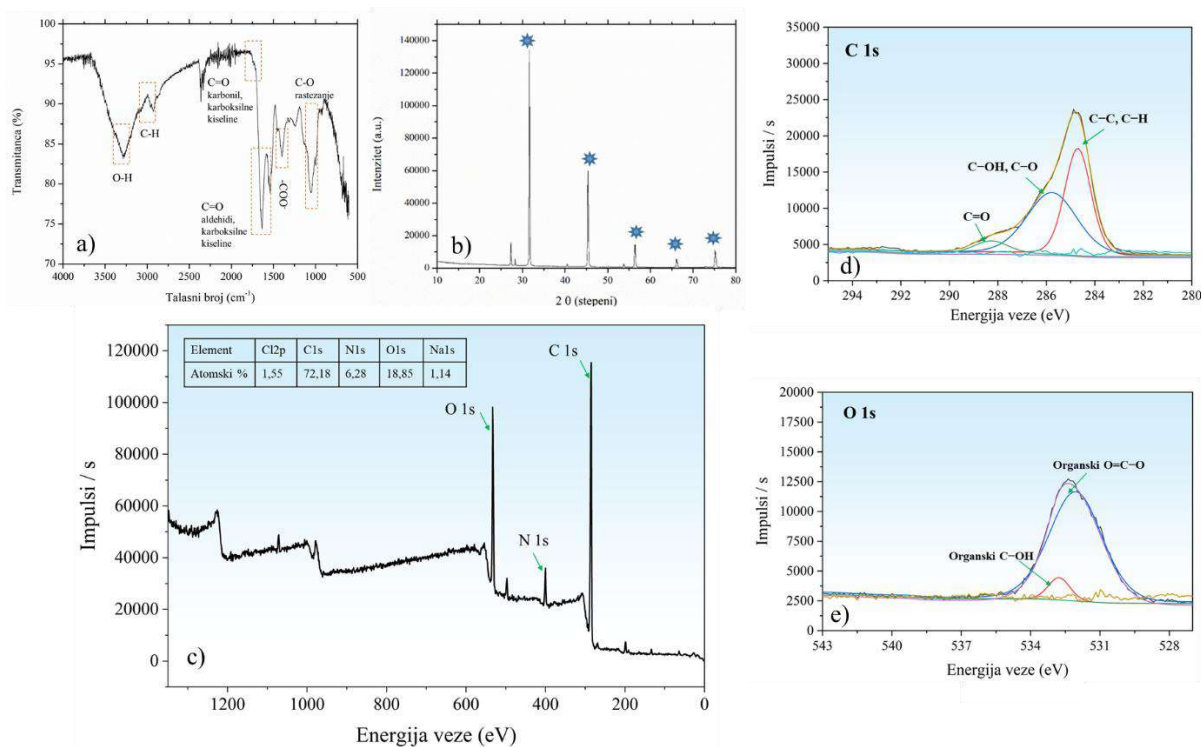
XRD obrazac (Slika 8b) prikazao je niz oštrih pikova različitih intenziteta, lociranih na 2θ približno $31,6^\circ$, $45,4^\circ$, $56,4^\circ$, 66° i $75,2^\circ$. Rezultati ukazuju na kristalnu strukturu analiziranog proizvoda. Prema COD 9009001 (*Crystallography Open Database*), difrakcioni pikovi skeniranog biokoagulanta odgovarali su difrakcionim pikovima natrijum hlorida (halita) (Grazulis et al., 2012). Ovi pikovi nisu prisutni u uzorku ekstrahovanom samo destilovanom vodom, što pokazuje da kristalni NaCl potiče od 0,5 M rastvora NaCl korišćenog u fazi ekstrakcije. Prisustvo ovako uskih, visokointenzivnih pikova karakteristično je za visoko kristalne neorganske faze, poput NaCl, što je suprotno od XRD obrazaca (široki, niskointenzivni pikovi) organskih polimera poput proteina i polisaharida, koji su uglavnom amorfni. Amorfno stanje se karakteriše širokim, niskointenzivnim pikovima, što je vidljivo kod biokoagulanata iz semena pasulja dobijenih ekstrakcijom destilovanom vodom (UVO biokoagulant) (Cojbasic et al., 2024; Slika 10b). Tip sušenja nije uticao na amorfni karakter UVO biokoagulanta. Dakle, može se pretpostaviti da je NaCl rastvor izazvao kristalne refleksije

koje su nadvladale i sakrile amorfni signal organskih polimera (proteina i polisaharida) iz UNO biokoagulanta.

Dok XRD spektar UNO biokoagulanta nije jasno pokazao prisustvo organskih polimera zbog prisustva NaCl, XPS spektar potvrdio je prisustvo ključnih elemenata karakterističnih za biokoagulant dobijen iz semena pasulja, uključujući C, O i N sa masenim udelima od 72,18 %, 18,85 % i 6,28 %, respektivno (Slika 8c). XPS visoke rezolucije takođe je potvrdio prisustvo P, Na i Cl, ali u manjoj meri u poređenju sa ostalim elementima (Tabela 4). Dominantni C 1s i O 1s pikovi ukazuju na organsku materiju bogatu polisaharidima i proteinima, dok jasno uočeni N 1s pik potvrđuje prisustvo amino i amidnih grupa koje sadrže azot, tipičnih za biljne proteine. P 2p signal (≈ 133 eV) odgovara fosfatnim/fitatnim jedinjenjima koja prirodno postoje u mahunarkama. Sa druge strane, tragovi Na i Cl potiču od ostataka soli korišćene tokom ekstrakcije (Biesinger, 2017).



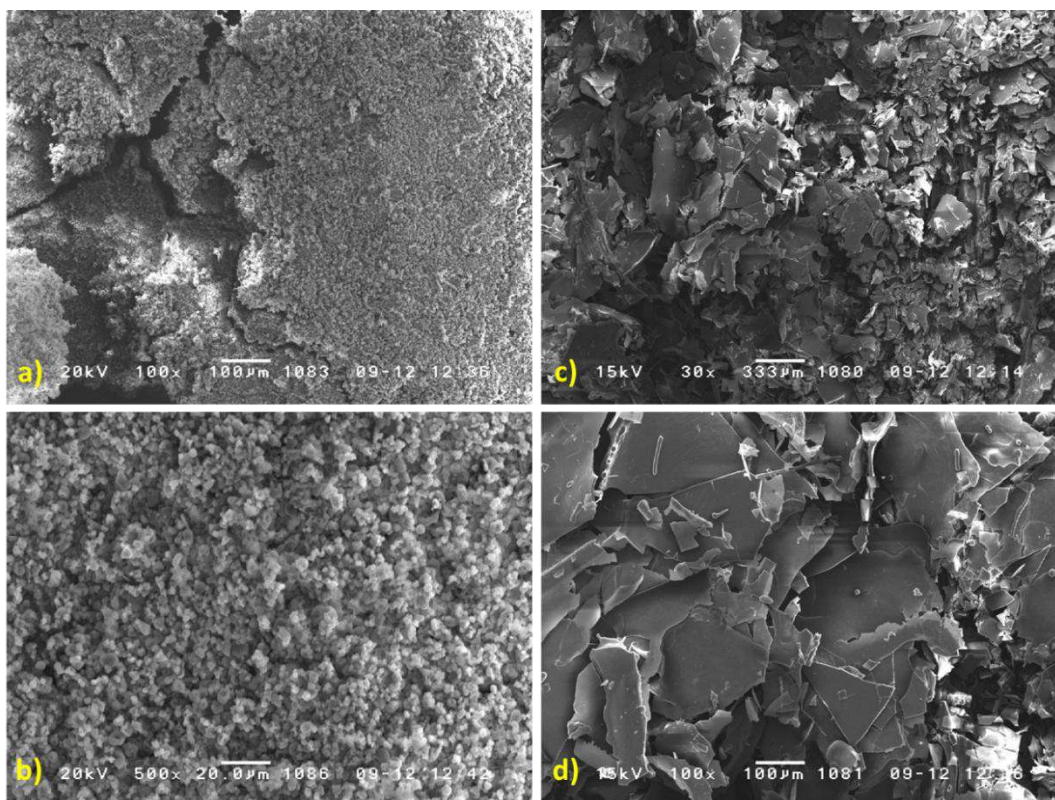
Slika 7. (a-g) FESEM mikrografije i (h) EDX spektar UNO biokoagulanta



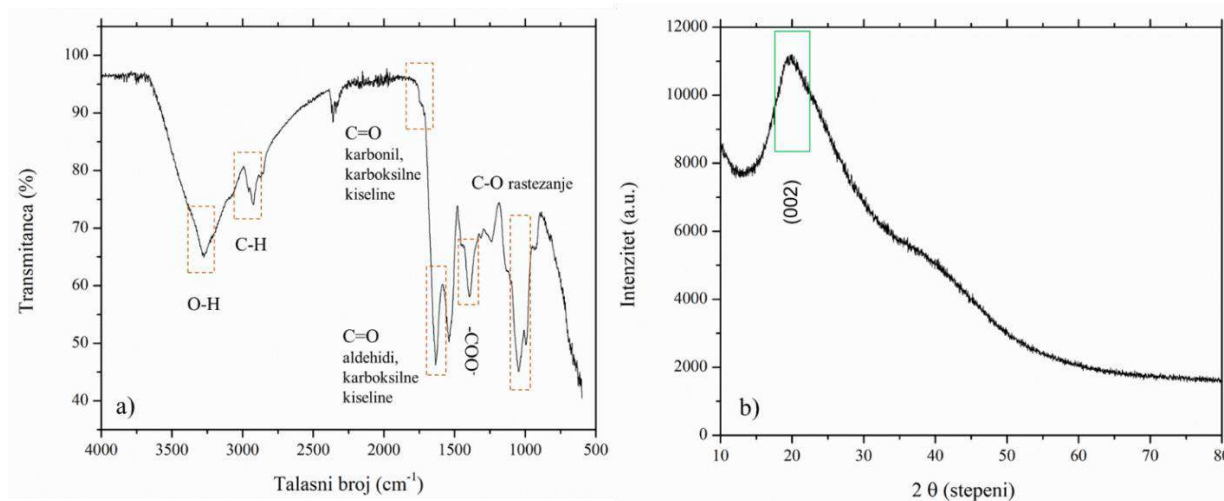
Slika 8. (a) FTIR spektar, (b) XRD obrazac i (c-e) XPS spektar UNO biokoagulanta

Tabela 4. XPS HR (visoka rezolucija) rezultati koji potvrđuju funkcionalne grupe UNO biokoagulanta

Hemijsko stanje / Element	Energija veze (eV)	Odgovarajuća funkcionalna grupa	Atomski %
C1s C–C / C–H	284,7	Alifatični ugljenik, ugljovodonični lanci	32,63
C1s C–O	285,7-286,0	Alkoholi, etri, polisaharidi	35,24
C1s C=O	288,0-288,6	Karbonilne grupe, amidi, karboksilne grupe	5,05
O1s C–O	~532,7	Alkoholni/etarski kiseonik	1,53
O1s C=O / O–C=O	~532,0	Karbonilni kiseonik i amidni/etarski kiseonik	17,59
N1s C–NH ₂	399,8-400,1	Amini i amidni azot (proteini)	5,27
P2p Fosfat	133,0-134,0	PO ₄ ³⁻ , fitati, fosfolipidi	0,79
Cl2p Cl ⁻	198,0	Joni hlora	0,98
Na1s Na ⁺	1071,0–1072,0	Natrijumove soli	0,93



Slika 9. SEM mikrografije UVO biokoagulanata dobijenog (a-b) sušenjem raspršivanjem i (c-d) liofilizacijom



Slika 10. (a) FTIR spekter i (b) XRD obrazac UVO biokoagulanata

2.1.4 Rezime istraživanja proizvodnje biokoagulanata sušenjem raspršivanjem

Rezultati predstavljenog dela istraživanja daju mogućnost širenja spektra sirovina pogodnih za proizvodnju praškastih biokoagulanata i pružaju ključne uvide potrebne za buduće skaliranje i komercijalizaciju. Jedno od glavnih zapažanja je da je sušenje raspršivanjem realizovano pod definisanim uslovima pokazalo visoku efikasnost u proizvodnji biokoagulanata iz semena pasulja, pri čemu su očuvana njihova koagulaciona svojstva.

Najveći prinos proizvodnje postignut je kod UV2 koagulant (69,3 %) sušenog uz dodatak 100 % maltodekstrina. Ipak, količina i tip nosača nisu bili jedini parametri koji su uticali na prinos proizvodnje, nego je bila važna i njihova kombinacija sa uslovima ekstrakcije. U tom kontekstu, najveće povećanje prinosa sušenja zabeleženo je za biokoagulant ekstrahovan klasičnom čvrsto/tečnom ekstrakcijom sa destilovanom vodom koji je sušen uz dodatak gume arabike (Prinos sušenja je porastao sa 43,6 na 62,4 %).

Dok se guma arabika pokazala kao pogodniji nosač za sušenje ekstrakata biokoagulanata dobijenih klasičnom ekstrakcijom sa destilovanom vodom, maltodekstrin se pokazao kao bolja opcija za sušenje ekstrakata biokoagulanata dobijenih ultrazvučnom ekstrakcijom sa destilovanom vodom. S druge strane, nijedan nosač nije uticao na prinos biokoagulanata ekstrahovanih rastvorom soli. Studija performansi i detaljna instrumentalna karakterizacija izabranih biokoagulanata pokazali su se kao moćni alati u izboru optimalnog biokoagulant za buduća istraživanja i skaliranje, što je u ovom slučaju bio UNO biokoagulant.

2.2 Liofilizacija

2.2.1 Teorijska osnova sa pregledom aktuelnog stanja u oblasti

Liofilizacija je niskotemperaturna metoda za uklanjanje vode iz proizvoda u zamrznutom stanju. Proces sušenja se odvija putem sublimacije, odnosno direktnim prelaskom vode iz čvrste u gasovitu fazu, pod vakuumom.

Kriva napona pare za led i vodu (kriva sublimacionog pritiska) (Slika 11) opisuje fazni prelaz u funkciji pritiska i temperature. Što je temperatura viša, to je i napon pare veći. Vakuum sprečava topljenje leda kada se dovodi energija. Ako se zamrznutom proizvodu pod vakuumom doda toplotna energija, odmrzavanje proizvoda će biti sprečeno, a voda sadržana u proizvodu oslobađaće se u obliku vodene pare.

Važna oblast primene liofilizacije je sušenje biotehnoloških i farmaceutskih proizvoda, na primer tkiva i ekstrakata tkiva, bakterija, vakcina i seruma. Proizvodi koji se ne bi dobro očuvali kada su rastvoreni u vodi mogu se konzervirati liofilizacijom. Tokom ovog procesa biološka svojstva ovih osetljivih supstanci ostaju očuvana. Jedinjenja ostaju neizmenjena sa kvalitativnog i kvantitativnog stanovišta. Nakon dodavanja vode, proizvodi imaju iste karakteristike kao i originalni proizvodi.

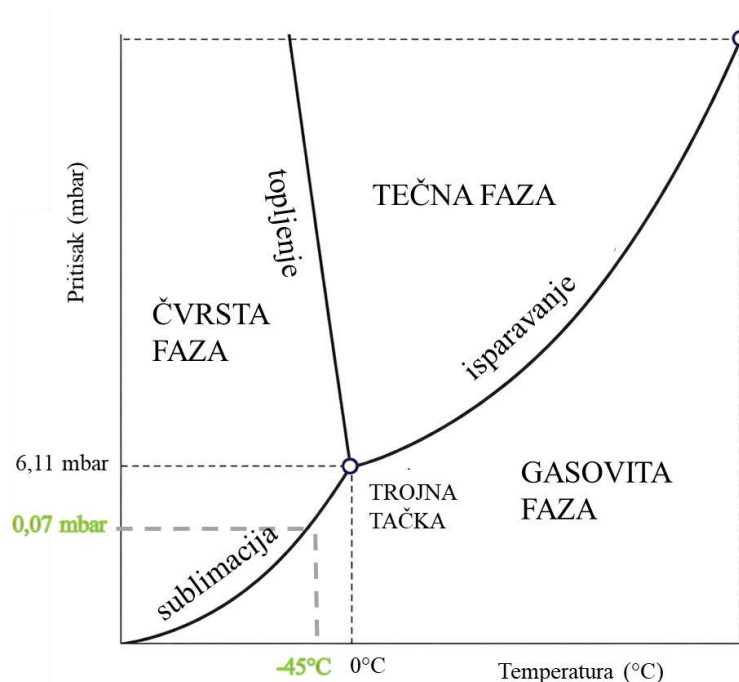
Sa fizičkog stanovišta, proces liofilizacije obuhvata tri faze:

1. Zamrzavanje: Proizvod koji treba osušiti zamrzava se pod atmosferskim pritiskom. To se može obaviti direktno u liofilizatoru ili u zasebnom uređaju za duboko zamrzavanje. Temperatura zamrzavanja treba da bude približno 10 stepeni niža od tačke očvršćavanja proizvoda.
2. Evakuacija: Kada je proizvod dovoljno zamrznut, aktivira se vakuum pumpa. Pritisak unutar komore za sušenje snižava se do vrednosti koja odgovara temperaturi zamrzavanja, u skladu sa krivom napona pare za led i vodu.
3. Sublimacija: Proizvodu se dovodi toplotna energija, čime započinje proces sublimacije. Usled dovedene energije, voda u proizvodu prelazi u vodenu paru. Pošto je kondenzator leda

znatno hladniji od proizvoda koji se suši, napon pare u kondenzatoru je značajno niži nego iznad proizvoda. Kao rezultat toga, vodena para koja se oslobađa iz proizvoda struji ka kondenzatoru leda, gde se kondenzuje na spiralama kondenzatora.

Nakon što se tokom glavne faze sušenja ukloni slobodna voda iz proizvoda, preostali tragovi vezane vode uklanjaju se pri što nižem završnom pritisku i na višim temperaturama. Ovaj proces se odvija putem desorpcije. Data faza sušenja naziva se i završno sušenje (“Freeze-dryer Operating Manual”, 2006).

Glavne komponente liofilizatora (Slika 12) su: vakuumska komora za sušenje ili razvodni sistem za sušenje, vakuum pumpa za stvaranje vakuuma unutar komore za sušenje i kondenzator leda za vezivanje vodene pare koja se oslobađa iz proizvoda.



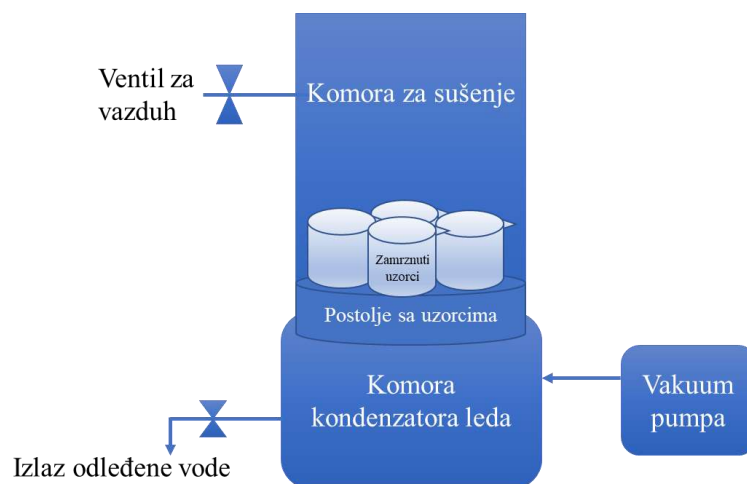
Slika 11. Kriva napona pare za led i vodu

Iako su praškasti biokoagulantni dobijeni *spray drying* tehnikom pokazali zadovoljavajuću koagulacionu aktivnost u ovom ali i drugim sličnim istraživanjima (Mohammad et al., 2013; Noor et al., 2013), kao što je već napomenuto, liofilizacija ima značajne prednosti u očuvanju termolabilnih komponenti, kao što su proteini (Bisht and Iqbal, 2015). Šematski prikaz procesa liofilizacije dat je na Slici 12.

Broj istraživanja koja se bave efikasnošću liofilizacije u zaštiti proteinskih komponenti u biokogulantima je ograničen. Nekolicina studija uključuje evaluaciju liofilizacije i liofilizovanih biokoagulanata iz *Moringa oleifera*-e (Mohamed et al., 2015; Mohammad et al., 2013; Silva et al., 2019). Katayon et al. (2006) su pokazali da liofilizovani biokoagulant iz *Moringa oleifera*-e zadržava visoku koagulacionu efikasnost čak i nakon 11 meseci skladištenja. Sa druge strane, Zheng et al. (2021) su proučavali biokoagulate dobijene iz biljke *Hibiscus sabdariffa*-e, pri čemu su upoređivali sprašene biljne delove bez dalje obrade i liofilizovane biljne ekstrakte u pogledu uklanjanja boje iz otpadnih voda. Koagulantni dobijeni liofilizacijom pokazali su bolje rezultate, ne samo u pogledu uklanjanja boje (usled očuvanog sadržaja proteina), već i u pogledu površinske morfologije (veća poroznost), rastvorljivosti i

smanjene aktivnosti vode (aktivnost vode je manja od 0,6, što je uticalo na sprečavanje rasta i razmnožavanja mikroorganizama i razgradnje proteinskih komponenti) (Zheng et al., 2021).

Većina radova koji se bave primenom biokoagulanata u tretmanu vode i otpadnih voda fokusira se prvenstveno na redukciju koncentracije pojedinih polutanata ili poboljšavanje određenih parametara kvaliteta vode, a mali broj studija se bavio upoređivanjem različitih tehnika proizvodnje praškastih biokoagulanata. Samim tim postoji ograničeni broj podataka o fizičko-hemijskoj stabilnosti ovako dobijenih praškastih koagulanata tokom vremena. U cilju popunjavanja uočene praznine u istraživanjima i pružanja sveobuhvatnijeg uvida relevantnog za potencijalnu komercijalizaciju biokoagulanata, u okviru doktorata ispitane su kako koagulacione aktivnosti (smanjenje mutnoće i sadržaja organske materije), tako i ključne karakteristike biokoagulanata (higroskopnost, rastvorljivost u vodi, sadržaj vlage i suve materije) za liofilizovane biljne biokoagulanate dobijene iz zrna pasulja (*Phaseolus vulgaris*) sorte Gradištanac. Posebna pažnja posvećena je očuvanju funkcionalnosti biokoagulanata tokom višemesečnog skladištenja u različitim uslovima (kontrolisanim i nekontrolisanim). Ovaj deo doktorske teze uključuje razmatranje više ključnih aspekata, koji moraju biti jasno definisani kako bi ovakvi materijali postali komercijalno dostupni proizvodi, pri čemu su stabilnost i dugotrajnost od presudnog značaja. Potreba za utvrđivanjem praktične primenljivosti biokoagulanata istaknuta je i u brojnim preglednim radovima (Ang and Mohammad, 2020; Okoro et al., 2021; Owodunni and Ismail, 2021). Efikasnost biokoagulanata u realnim otpadnim vodama, dodatno je ispitana u okviru teze, naglašavajući značajnu razliku između povećanja odnosno redukcije organske materije izražene preko hemijske potrošnje kiseonika (HPK) u model vodama i realnim sistemima.



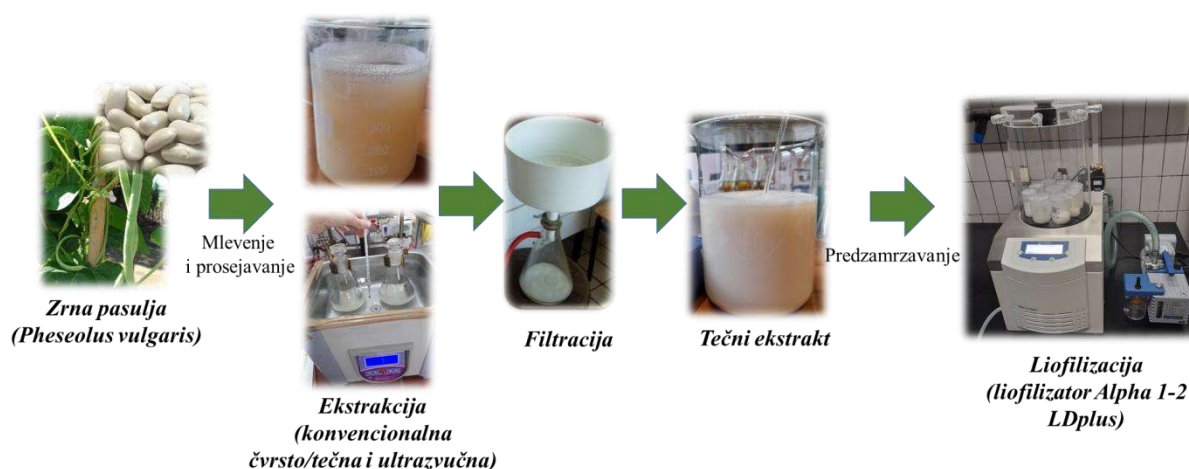
Slika 12. Uprošćena šema procesa liofilizacije

2.2.2 Materijali i metode

2.2.2.1 Materijali i proizvodnja biokoagulanata

Sirovi ekstrakti biokoagulanata, dobijeni su na način prethodno opisan u Poglavlju 2.1.2.2. Ekstrakti su potom razlivani u staklene čaše i zamrzavani, preko noći. Tako zamrznuti ekstrakti su liofilizovani u liofilizatoru tipa Alpha 1-2 LDplus, Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Nemačka, pod vakuumom od 0,07 mbar, na temperaturi od -45 °C i u trajanju od 48 h. Sa Slike 11 se vidi da upravo vakuumu od 0,07 mbar odgovara temperatura zamrzavanja od -45 °C, kako bi došlo do sublimacije.

Na ovaj način, dobijena su četiri različita tipa praškastih biokoagulanata, u daljem tekstu označena kao KVO (konvencionalna čvrsto-tečna ekstrakcija sa destilovanom vodom), KNO (konvencionalna čvrsto-tečna ekstrakcija sa 0,5 M rastvorom NaCl), UVO (ultrazvučna ekstrakcija sa destilovanom vodom) i UNO (ultrazvučna ekstrakcija sa 0,5 M rastvorom NaCl). Svi biokoagulanti čuvani su pod istim uslovima, u plastičnim, zatvorenim i neprozirnim posudama, u kontrolisanim (čuvanje u eksikatoru, kontrola vlage) i nekontrolisanim (na sobnoj temperaturi na polici laboratorije) uslovima, u toku 4 meseca (za kontrolisane uslove) i 6 meseci (za nekontrolisane uslove). Što se tiče dinamike koagulacionih testova, biokoagulanti čuvani u kontrolisanim uslovima ispitani su na početku perioda skladištenja, nakon 2 i nakon 4 meseca skladištenja, dok su biokoagulanti čuvani u nekontrolisanim uslovima ispitani na početku perioda skladištenja, a zatim nakon 1,5, 3 i 6 meseci. Karakteristike svih osam uzoraka pračene su i međusobno upoređivane radi identifikacije najboljeg biokoagulanata za dalji tok istraživanja i potencijalno skaliranje procesa. Uprošćena šema kompletnog proizvodnog procesa liofiliziranih biokoagulanata prikazana je na Slici 13.



Slika 13. Uprošćena šema proizvodnje biokoagulanata procesom liofilizacije

2.2.2.2 Higroskopnost

Higroskopnost predstavlja sposobnost praškastog materijala da apsorbuje vlagu iz okoline (Tontul and Topuz, 2017), te je stoga jedan od ključnih parametara koji se moraju razmotriti kod potencijalnih komercijalnih proizvoda, kao što su biokoagulanti. Prisustvo hidrofilnih jedinjenja, uključujući proteine, koji su često sastavni deo biljnih ekstrakata, može doprineti povećanoj higroskopnosti praha (Eskandari et al., 2025). U praksi je poželjnija niža higroskopnost s obzirom na to da povećana apsorpcija vlage može dovesti do neželjenog zgrudnjavanja praha (Canuto et al., 2014), što može negativno uticati na njegovu disperziju u vodi prilikom prevođenja u tečnu formu, a time i na koagulacioni proces (Silva et al., 2019).

Higroskopnost biokoagulanata određivana je primenom metode korištene u radovima Vladić et al. (2016) i Goula and Adamopoulos (2010). Približno 1 g svakog praškastog biokoagulanata postavljen je u zasebnu Petrijevu šolju i potom smešten u eksikator koji je sadržao zasićeni rastvor NaCl (relativna vlažnost vazduha 70 %) (Slika 14). Higroskopnost je računata na osnovu promene mase praha nakon izlaganja vlažnoj sredini tokom određenog vremenskog perioda (12 h, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9 i 10 dana), a rezultati su izraženi kao grami apsorbovane vode na 100 g biokoagulanata.



Slika 14. Određivanje higroskopsnosti

2.2.2.3 Indeks rastvorljivosti u vodi (IRV)

Indeks rastvorljivosti u vodi (eng. *Water Solubility Index*, IRV) predstavlja meru sposobnosti praškastog materijala da se rastvori u vodi (Vladić et al., 2016). Za razliku od higroskopsnosti i sadržaja vlage, visoke vrednosti IRV su poželjne, budući da omogućavaju brzu i efikasnu disperziju koagulanta u vodenoj sredini. Poznato je da postoji obrnuta korelacija između IRV i sadržaja vlage, odnosno niži sadržaj vlage pogoduje bržoj rastvorljivosti praha (Qadri et al., 2023).

Indeks rastvorljivosti u vodi je određivan prema metodama koje su prethodno objavili Phoungchandang and Sertwasana (2010) i Vladić et al. (2016). Ukratko, 1,5 g praha biokoagulanta pomešan je sa 15 ml vode u kiveti za centrifuge (zapremina kivete 50 ml), uz intenzivno mućkanje (Slika 15, levo). Suspenzija je inkubirana u vodenom kupatilu na temperaturi od 30 °C tokom 30 minuta, a zatim centrifugirana pri 3000 rpm u trajanju od 15 minuta. Supernatant je sakupljen u prethodno izmerene Petrijeve šolje i sušen u sušnici na 105 °C tokom noći. Nakon hlađenja u eksikatoru (Slika 15, desno), uzorci su ponovo izmereni. Masa osušenog supernatanta u odnosu na početnu masu praha predstavlja indeks rastvorljivosti u vodi, izražen u procentima (Vladić et al., 2016).



Slika 15. Određivanje indeksa rastvorljivosti u vodi

2.2.2.4 Sadržaj vlage i suve materije

Jedan od ključnih faktora koji utiče na stabilnost praškastih materijala jeste sadržaj vode, odnosno vlage (Vladić et al., 2016). Slično kao i kod higroskopsnosti, visok sadržaj vlage nije poželjan, jer vlažna sredina pogoduje mikrobiološkoj aktivnosti, što može dovesti do smanjenja stabilnosti i skraćivanja roka trajanja proizvoda. Povećan sadržaj vlage takođe može doprineti zgrudnjavanju praha (Tontul and Topuz, 2017). Generalno, poželjne vrednosti sadržaja vlage u praškastim proizvodima kreću se između 3 i 5 % (Saydi and Hatamipour, 2012), pri čemu se proizvodi sa sadržajem vlage manjim od 5 % mogu smatrati mikrobiološki stabilnim i pogodnim za dugotrajno skladištenje (Tontul and Topuz, 2017).

Sadržaj vlage u suvim ekstraktima određen je gravimetrijski, na osnovu razlike u masi praha pre i posle sušenja na 105 °C do konstantne mase (Vladić et al., 2016) (Slika 16). Za izračunavanje sadržaja vlage korišćena je sledeća jednačina:

$$\text{Sadržaj vlage} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 (\%) \quad (3)$$

gde su m_1 i m_2 (g) mase praha pre i posle sušenja do konstantne mase, respektivno.



Slika 16. Određivanje suve materije u suvim ekstraktima

Nakon određivanja sadržaja vlage, sadržaj suve materije je izračunat kao 100 % - sadržaj vlage (%). Sadržaj suve materije u tečnim ekstraktima određen je odmeravanjem 5 ml uzorka u staklenu okruglu tikvicu, koja je potom izmerena, nakon čega je rastvarač uklonjen isparavanjem u laboratorijskom isparivaču. Uzorak je zatim sušen u sušnici na 105 °C tokom 2,5 h. Sadržaj suve materije izračunat je iz razlike mase tikvice sa osušanim uzorkom i prazne tikvice, a izražen je kao g suve materije po litru tečnog koagulanta.

2.2.2.5 Model voda, jezerska voda i otpadne vode

Model voda korišćena u svim eksperimentima imala je početnu mutnoću od 200 NTU i pH vrednost 6, a pripravljena je razblaživanjem 1 % suspenzije kaolina u česmenskoj vodi neposredno pre izvođenja koagulacionih eksperimenata. Za pripremu suspenzije kaolina, 10 g kaolina dodato je u 1 l česmenske vode i mešano na magnetnoj mešalici tokom 1 h. Dobijena 1 % suspenzija je ostavljena da odstoji 24 h kako bi se postigla potpuna hidratacija čestica (Antov et al., 2012). Početna pH vrednost model vode podešavana je dodatkom cc HCl neposredno pre izvođenja eksperimenata.

Jezerska voda, otpadna voda iz destilerije viskija i otpadna voda iz industrije prerade mesa prikupljene su i čuvane u frižideru pre dalje upotrebe. Inicijalne vrednosti pH, mutnoće i hemijske potrošnje kiseonika (HPK) pomenute vode i otpadnih voda prikazane su u Tabeli 5.

Tabela 5. Karakteristike jezerske vode, otpadne vode iz destilerije viskija i otpadne vode iz industrije prerade mesa

Tip vode	Početna pH	Mutnoća (NTU)	HPK (mg/l)
Jezerska voda (JV), Škotska	7,3	4,3	27,1
Efluent iz destilerije viskija (EDV), Škotska	3,9	9400	150
Efluent iz industrije prerade mesa (EIPM), Srbija	2,0	256	2705

2.2.2.6 Džar test eksperimenti

Radi izvođenja džar test eksperimenata, praškasti biokoagulanti su ponovo prevedeni u tečni oblik (biokoagulanti su označeni kao rekonstituisani biokoagulanti). Kako bi se na adekvatan način rekonstituisali prvobitno dobijeni tečni ekstrakti biokoagulanata, prvo je određena količina suve materije tečnih ekstrakata i prilikom suspendovanja praškastih biokoagulanata u destilovanoj vodi (10 ml) dodavana je upravo ona masa odgovarajućeg biokoagulant (0,1915; 0,4723; 0,1716 ili 0,4614 za KVO, KNO, UVO i UNO biokoagulant, respektivno) koja će u dobijenoj suspenziji dati istu masu suve materije kao u polaznom tečnom ekstraktu iz koga je dobijen praškasti koagulant; suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici 10 minuta na sobnoj temperaturi pre dalje upotrebe. Primenjena doza biokoagulanata u džar testovima varirala je u rasponu od 0,05 do 1,5 ml/l. Koagulaciona aktivnost određivana je primenom džar test eksperimenata u džar testeru na isti način kao što je to opisano u Poglavlju 2.1.2.4, a analizirane su koagulacione aktivnosti svih biokoagulanata, čuvanih u kontrolisanim i u nekontrolisanim uslovima. Koagulaciona aktivnost izražavana je kao procenat uklanjanja mutnoće ili organske materije i izračunavana prema jednačini (1).

2.2.2.7 Analitičke metode i instrumentalna karakterizacija

Mutnoća uzoraka merena je turbidimetrom WTW TURB 550/550 IR. Sadržaj organske materije određivan je kao hemijska potrošnja kiseonika (HPK) prema „*Standard methods for the examination of water and wastewater*“ (Baird et al., 2017). pH vrednosti su merene pre i nakon koagulacije pomoću pH-metra Oakton Ion 6. Svi eksperimenti izvođeni su u dva ponavljanja, a rezultati su prikazani kao srednje vrednosti sa odgovarajućom standardnom devijacijom.

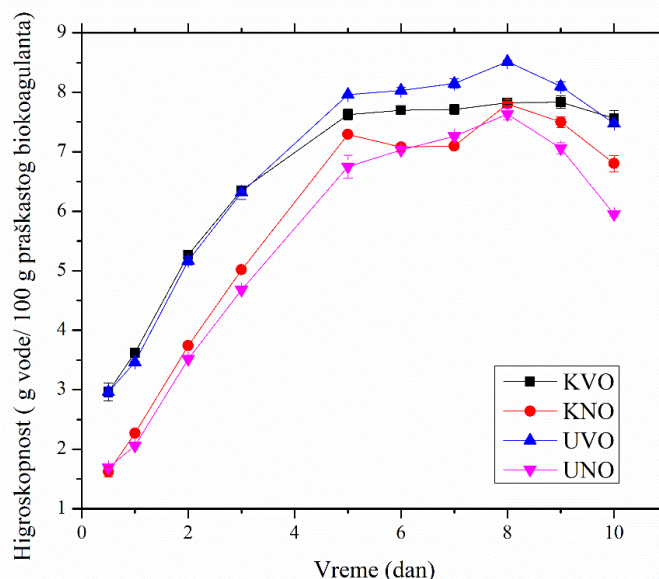
Za fizičko-hemijsku karakterizaciju, određivanje površinske morfologije i elementarnog sastava biokoagulanata korišćena je SEM/EDX analiza (JEOL JSM-7800-F, Japan). Kristalna, odnosno amorfnost utvrđivana je XRD analizom (D2 Phaser difraktometar, Bruker, Nemačka), dok je FTIR spektroskopija primenjena radi identifikacije funkcionalnih grupa prisutnih na površini biokoagulanata, pri čemu su spektri snimani u opsegu $600-4000\text{ cm}^{-1}$ sa rezolucijom od 2 cm^{-1} (Nexus 670, Thermo Nicolet, SAD). XPS analiza (Thermo Scientific K-Alpha XPS spektrometar, Velika Britanija) korišćena je za ispitivanje sastava i hemijskih stanja elemenata na površini biokoagulanata.

2.2.3 Rezultati i diskusija

2.2.3.1 Higroskopnost

Na Slici 17 prikazana je higroskopnost KVO, KNO, UVO i UNO biokoagulanata dobijenih iz zrna pasulja. Može se uočiti da su maksimalne vrednosti higroskopnosti za sve ispitivane uzorke bile manje od 9 g apsorbovane vode na 100 g praha. Dobijeni rezultati su uporedivi sa vrednostima zabeleženim za druge liofilizovane prirodne proizvode, poput praha pulpe žute šljive (*Spondias mombin*), čija je higroskopnost sa i bez dodatka maltodekstrina iznosila 12,93 % odnosno 8,51 % (Oliveira et al., 2014). Slične vrednosti zabeležene su i za liofilizovani prah soka lista *Moringa oleifera*-e (11 g vode na 100 g praha) (Looi et al., 2019). Za razliku od navedenih primera i rezultata dobijenih u okviru ove disertacije, Silva et al. (2019) su u okviru svog istraživanja govorili o znatno višoj higroskopnosti (95,1 %) liofilizovanog koagulanata iz *Moringa oleifera*-e. Što se tiče biokoagulanata iz ove studije, može se zaključiti da su niže vrednosti higroskopnosti uočene kod biokoagulanata ekstrahovanih pomoću rastvora NaCl u poređenju sa onima dobijenim ekstrakcijom destilovanom vodom. Kako su naveli Oliveira et

al. (2014), higroskopnost liofilizovanih proizvoda može se dodatno smanjiti dodatkom supstanci poput maltodekstrina koji se često koristi kao nosač u procesima sušenja raspršivanjem (*spray drying*) (Chang et al., 2014).



Slika 17. Higroskopnost 4 biokoagulantata dobijena iz zrna pasulja (frekvencija uzorkovanja 12 h, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9 i 10 dana; masa praškastog biokoagulantata: 1 g; relativna vlažnost: 70 %).

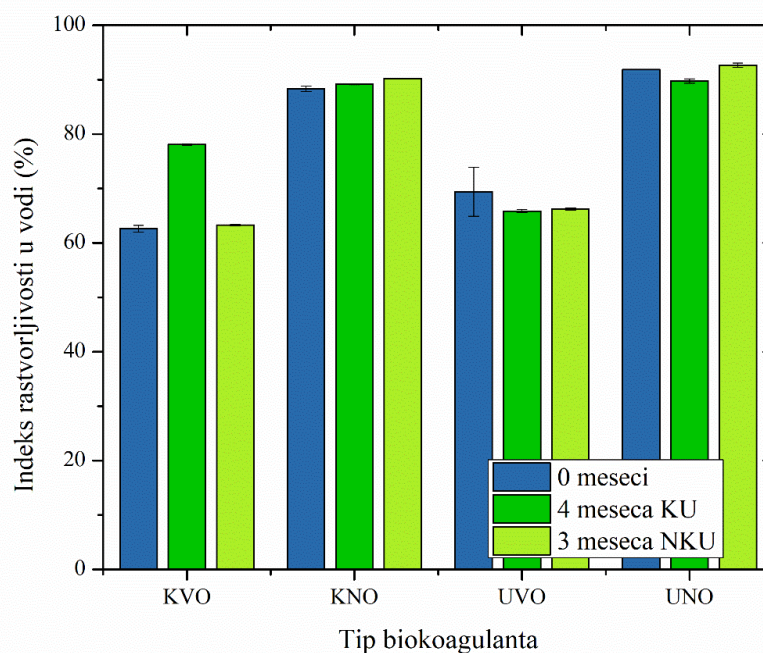
2.2.3.2 Indeks rastvorljivosti u vodi (IRV)

Vrednosti IRV za sve biokoagulanate ispitivane u okviru teze bile su veće od 60 %, nezavisno od vremena i uslova skladištenja (Slika 18). Ipak, značajno više vrednosti IRV uočene su kod prahova dobijenih ekstrakcijom sa rastvorom NaCl, pri čemu su maksimalne vrednosti iznosile 90,2 % za KNO i 92,7 % za UNO biokoagulant, u poređenju sa prahovima dobijenim iz vodenih ekstrakata, kod kojih su maksimalne vrednosti bile 78,1 % za KVO i 69,4 % za UVO (Slika 18). Na osnovu iznetih rezultata, KNO i UNO biokoagulanati se mogu smatrati povoljnijim u pogledu rastvorljivosti u vodi.

Dobijene vrednosti IRV su uporedive sa vrednostima drugih liofilizovanih biokoagulanata prikazanim u literaturi. Na primer, rastvorljivost liofilizovanog koagulantata *Moringa oleifera*-e iznosila je 73,89 %, što je slično vrednosti dobijenoj za sirovi prah iste biljke (74,03 %) (Silva et al., 2019). Nešto niže vrednosti IRV zabeležene su kod liofilizovanog koagulantata dobijenog iz *Hibiscus sabdariffa*-e (40-57 %), u zavisnosti od koncentracije praha (20-30 wt %) i trajanja liofilizacije (24-65 h) (Zheng et al., 2021). Sa druge strane, vrlo niske vrednosti IRV zabeležene su kod praha paradajza sušenog *spray drying*-om (17,65-26,73 %), što je pripisano nižem sadržaju ugljenih hidrata i većem udelu lipofilnih jedinjenja, poput karotenoida (Santos de Sousa et al., 2008). Ovi rezultati su bili uporedivi sa onima dobijenim za prah od soka đumbira liofilizovanog bez dodatka nosača (Phoungchandang and Sertwasana, 2010). Međutim, vrednosti IRV bile su značajno povećane (do 96 %) dodatkom nosača (maltodekstrina i lipidne glukoze) pre sušenja (Phoungchandang and Sertwasana, 2010).

Prema istraživanju koje su sproveli Zheng et al. (2021), visoke vrednosti IRV povezane su sa većom poroznošću praha. Na osnovu toga može se pretpostaviti da KNO i UNO biokoagulanati poseduju veću poroznost u poređenju sa KVO i UVO uzorcima, iako bi ovu pretpostavku bilo

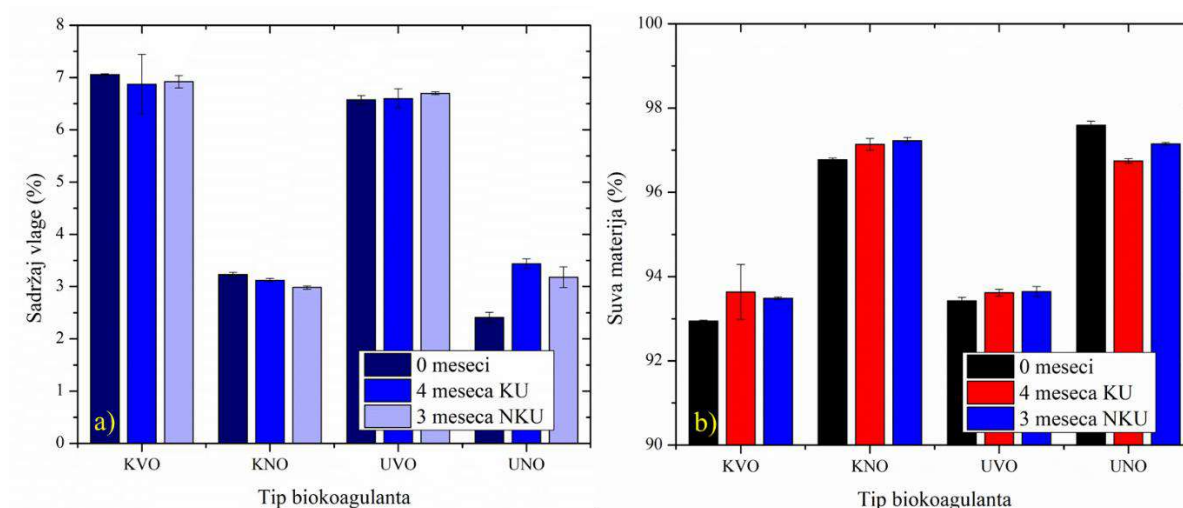
potrebno potvrditi dodatnim instrumentalnim analizama. Takođe, prahovi sa višim vrednostima IRV uglavnom pokazuju bolje koagulacione performanse (Zheng et al., 2021), pa se može pretpostaviti da KNO i UNO biokoagulanti poseduju bolje performanse u odnosu na KVO i UVO biokoagulanate, koji imaju nižu IRV (Slika 18).



Slika 18. Vrednosti indeksa rastvorljivosti u vodi (IRV) za sva 4 biokoagulanata, na početku skladištenja, posle 4 meseca u kontrolisanim uslovima (KU) i posle 3 meseca u nekontrolisanim uslovima (NKU) (masa praškastog biokoagulanata: 1,5 g; zapremina vode: 15 ml; temperatura inkubacije: 30 °C; vreme inkubacije: 30 min; brzina centrifuge: 3000 rpm; vreme centrifugiranja: 15 min)

2.2.3.3. Sadržaj vlage i suve materije

Slika 19 prikazuje sadržaj vlage biokoagulanata koji su predmet ovog istraživanja. Biokoagulanti ekstrahovani destilovanom vodom (KVO i UVO) imali su sadržaj vlage u opsegu od 6 do 7 %, što predstavlja blago odstupanje od optimalnog opsega, ali je uporedivo sa vrednostima zabeleženim kod praha paradajza dobijenog sušenjem raspršivanjem u istraživanju Santos de Sousa et al. (2008). Sa druge strane, biokoagulanti dobijeni iz NaCl ekstrakata (KNO i UNO) pokazali su povoljnije karakteristike, sa sadržajem vlage bliskim 3 %. U Tabeli 6 prikazani su rezultati sadržaja suve materije u tečnim ekstraktima biokoagulanata. Veći sadržaj suve materije kod ekstrakata dobijenih pomoću rastvora NaCl (KNO i UNO) u poređenju sa ekstraktima dobijenim destilovanom vodom u skladu je sa rezultatima sličnih istraživanja (Mohamed et al., 2015). Prednost ekstrakcije rasvorima soli ogleda se u sposobnosti jona soli da naruše protein-protein interakcije unutar biljnog materijala, čime se omogućava efikasnija ekstrakcija aktivnih komponenti (Ang and Mohammad, 2020; Radovic et al., 2022). Određene tehnike sušenja nisu ekonomski opravdane za ekstrakte sa veoma niskim sadržajem suve materije, jer mali prinosi praha zahtevaju povećanu potrošnju energije. U tom kontekstu, KVO i UVO ekstrakti, dobijeni korišćenjem destilovane vode, pogodniji su za liofilizaciju. Dodatno, u cilju poboljšanja ekonomske isplativosti, ekstrakti bi mogli biti prethodno koncentrisani ili bi se u proces mogli uključiti odgovarajući nosači (Tontul and Topuz, 2017).



Slika 19. (a) Sadržaj vlage i (b) sadržaj suve materije za sva 4 praškasta biokoagulanta, na početku skladištenja, posle 4 meseca u kontrolisanim uslovima (KU) i posle 3 meseca u nekontrolisanim uslovima (NKU) (zapremina uzorka: 5 ml; vreme sušenja: 2,5 h; temperatura sušenja: 105 °C)

Tabela 6. Sadržaj suve materije u tečnim ekstraktima pasulja sorte Gradištanac

Tip biokoagulanta	Suva materija u tečnim ekstraktima (g/l)	STDEV
KVO	19,15	0,52
KNO	47,23	2,39
UVO	17,16	0,03
UNO	46,14	0,62

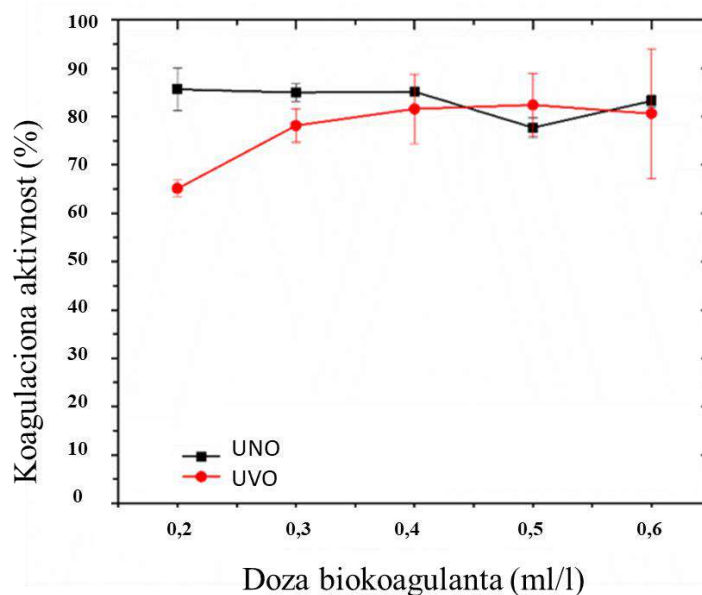
*STDEV - standardna devijacija

2.2.3.4 Džar test eksperimenti

Efikasnost četiri biokoagulanta (KVO, KNO, UVO i UNO) čuvana u kontrolisanim i nekontrolisanim uslovima ispitana je u pogledu uklanjanja mutnoće iz model vode (početna mutnoća 200 NTU i pH 6). Početne vrednosti mutnoće i pH izabrane su na osnovu prethodnih rezultata postignutih za tečne ekstrakte istih biokoagulanata (pre sušenja) (Prodanović, 2015). Alnawajha et al. (2022) su u svom preglednom radu naglasili da promene pH izazvane biokoagulantima mogu predstavljati važan nedostatak za primenu u realnim sistemima. Stoga je bilo važno izmeriti i pratiti pH konačnog model rastvora kako bi se utvrdio uticaj biokoagulanta na pH vrednost tretirane vode. Utvrđeno je da ni jedan od 4 biokoagulanta iz ove studije ne utiču na vrednost pH tretirane model vode - pH ostaje približno 6 i nakon džar test eksperimenata. Utvrđena karakteristika biokoagulanata iz zrna pasulja je veoma važna kako sa ekološkog tako i sa ekonomskog aspekta s obzirom da ne postoji potreba za dodatnim hemikalijama i prilagođavanjem pH. Veoma kisele i bazne sredine nisu poželjne u procesima tretmana otpadnih voda, a tako ni u odgovarajućim efluentima. Upravo iz tog razloga, održavanje pH oko neutralne vrednosti je od velikog značaja.

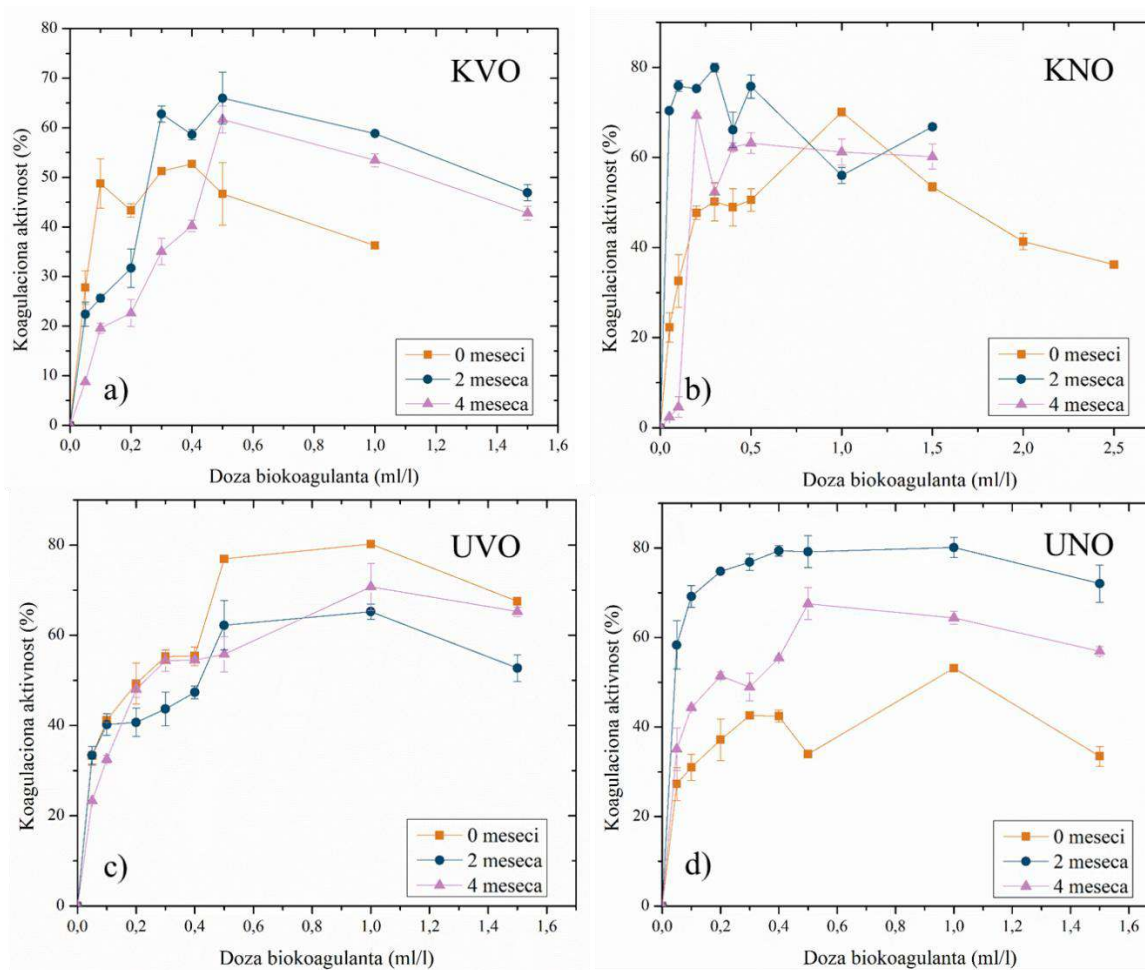
Rezultati su pokazali da sva 4 biokoagulanta poseduju visoke koagulacione aktivnosti (preko 50 % i do 80,2 %), uporedive sa prethodno dobijenim koagulacionim aktivnostima tečnih (sirovih) ekstrakata istog materijala (Prodanović, 2015). Maksimalna koagulaciona aktivnost

postignuta KVO i KNO sirovim ekstraktima iznosila je 58,4 % (optimalna doza: 0,1 ml/l) i 83,5 % (optimalna doza: 0,4 ml/l) (Prodanović, 2015), dok su UVO i UNO sirovi ekstrakti postigli maksimalnu koagulacionu aktivnost od 82,4 % (optimalna doza: 0,5 ml/l) i 85,7 % (optimalna doza: 0,2 ml/l), respektivno (Slika 20).



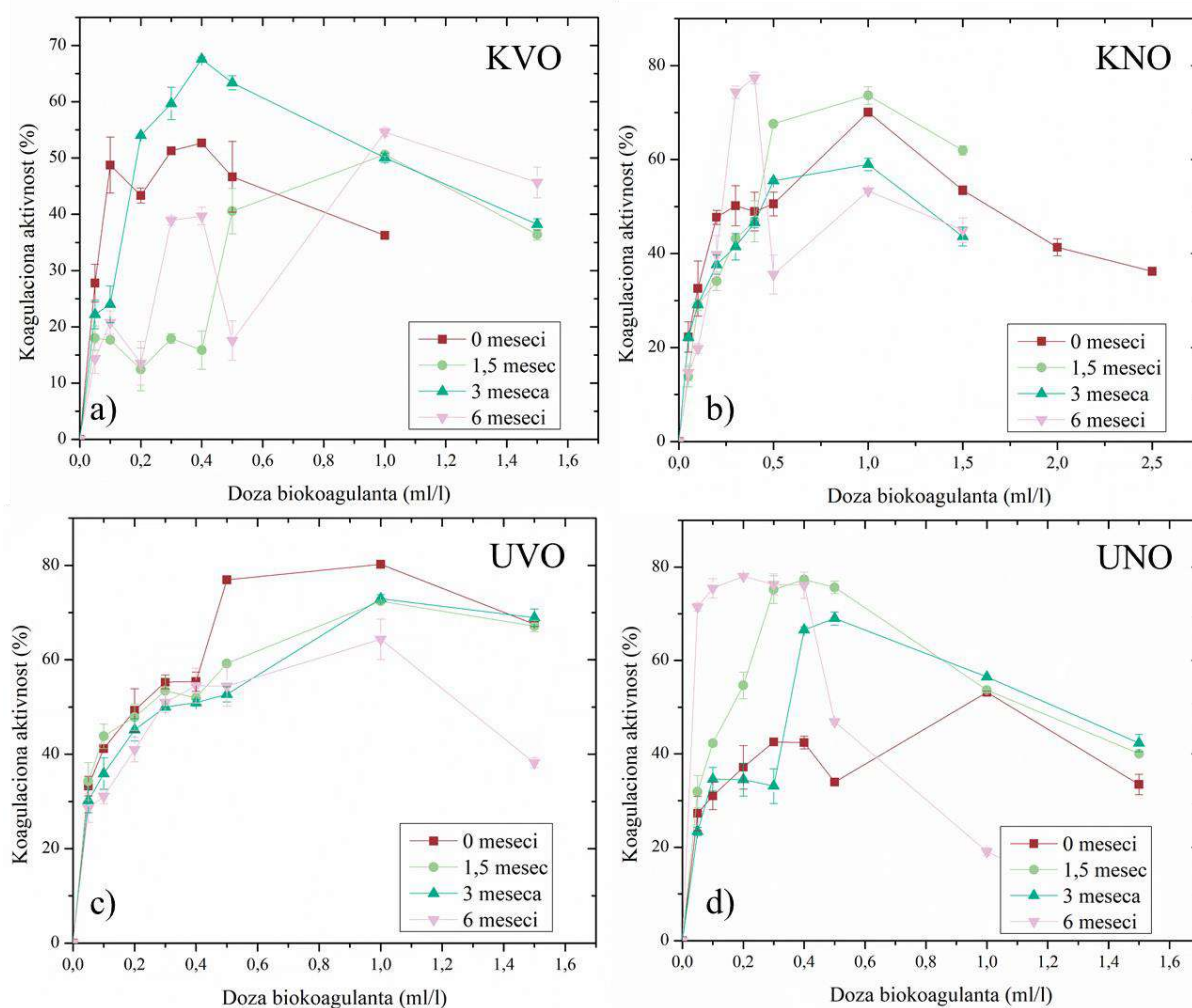
Slika 20. Koagulaciona aktivnost (redukcija mutnoće) UVO i UNO tečnih (sirovih) ekstrakata (brzo mešanje: 200 rpm u toku 1 min, sporo mešanje: 60 rpm u toku 30 min, taloženje: 1 h; početna pH: 6; početna mutnoća: 200 NTU)

Optimalne doze rekonstituisanih praškastih biokoagulanata varirale su od 0,2 do 1 ml/l tokom vremena trajanja ispitivanja i u zavisnosti od uslova skladištenja, ali bez uočene specifične pravilnosti (Slike 21 i 22). Takođe, maksimalne efikasnosti koagulacije varirale su nepravilno tokom vremenskog perioda ispitivanja, tj. bez jasnog trenda (Tabela 7). Neki biokoagulanti su pokazali bolju efikasnost nakon skladištenja nego neposredno nakon proizvodnje (npr. biokoagulant UNO imao je KA od 53,2 % pre skladištenja, dok je nakon dva meseca skladištenja porastao na 80,1 %) (Tabela 7). Slične rezultate su dobili Katayon et al. (2006), koji su ispitivali uklanjanje mutnoće pomoću neliofilizovanih koagulanata *Moringa oleifera*-e tokom 12 meseci skladištenja. U tom radu, efikasnost koagulacije je značajno opala nakon prvog meseca skladištenja (sa > 90 % na 0 %), ali je zatim ponovo rasla tokom vremena, naročito između devetog i dvanaestog meseca (za oko 20 %). Ovaj fenomen pripisan je blagom smanjenju pH (sa 6,2 na 5,4), verovatno usled prisustva organskih kiselina nastalih mikrobiološkom razgradnjom organskih jedinjenja u biljnim semenkama (Katayon et al., 2006). Nasuprot tome, liofilizovani biokoagulanti *Moringa oleifera*-e iz iste studije zadržali su visoku efikasnost uklanjanja mutnoće tokom vremena (70,0 - 94,3 %) (Katayon et al., 2006). Efikasnosti koagulacije u okviru ove disertacije (50,6 do 80,2 %) i odgovarajući koeficijenti varijacije (<20 %) bili su u skladu sa rezultatima postignutim za liofilizovane biokoagulanate u studiji Katayon et al. (2006). Stoga se razlike u koagulacionim performansama (Tabela 7) mogu pripisati različitom sadržaju aktivnih komponenti u semenu pasulja i njihovoj heterogenoj raspodeli u tečnim ekstraktima i posledično i u dobijenim prahovima.



Slika 21. Koagulaciona aktivnost (redukcija mutnoće) sva 4 biokoagulanata čuvana u kontrolisanim uslovima 4 meseca (brzo mešanje: 200 rpm u toku 1 min, sporo mešanje: 60 rpm u toku 30 min, taloženje: 1 h; početna pH: 6; početna mutnoća: 200 NTU)

Kao što se može videti iz Tabele 7, maksimalne KA vrednosti za biokoagulanate čuvane u kontrolisanim i nekontrolisanim uslovima bile su vrlo slične: 66,0 i 67,6 % za KVO, 80,0 i 77,4 % za KNO, 70,7 i 73,0 % za UVO i 80,1 i 78,0 % za UNO, respektivno. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da uslovi skladištenja nisu značajno uticali na vrednosti KA, što je pozitivno sa aspekta komercijalizacije, jer ovi praškasti koagulant ne zahtevaju posebne uslove skladištenja kako bi zadržali svoja koagulaciona svojstva. KA vrednosti pre skladištenja isključene su iz prethodnog poređenja jer ne odražavaju uticaj uslova skladištenja. Takođe, treba napomenuti da su maksimalne vrednosti KA ponekad postizane pri različitim optimalnim dozama koagulanata, što treba uzeti u obzir pri izvođenju zaključaka i poređenju tipova biokoagulanata. Međutim, veće maksimalne vrednosti KA su (u pojedinim slučajevima) postignute primenom nižih doza biokoagulanata čuvanih u nekontrolisanim uslovima u odnosu na biokoagulanate čuvane u kontrolisanim uslovima. Biokoagulant UVO predstavlja najbolji izbor usled izražene konzistentnosti u optimalnoj dozi koagulanata (1 ml/l) i užeg opsega variranja maksimalne KA (64,4 do 80,2 %). Generalno, konzistentno ponašanje nekog biokoagulanata veoma je važno za primene u realnim uslovima tretmana voda ili otpadnih voda, jer omogućava pouzdano predviđanje ponašanja i efikasnosti koagulanata za odabranu namenu pod definisanim uslovima.



Slika 22. Koagulaciona aktivnost (redukcija mutnoće) sva 4 biokoagulantna čuvana u nekontrolisanim uslovima 6 meseci (brzo mešanje: 200 rpm u toku 1 min, sporo mešanje: 60 rpm u toku 30 min, taloženje: 1 h; početna pH: 6; početna mutnoća: 200 NTU)

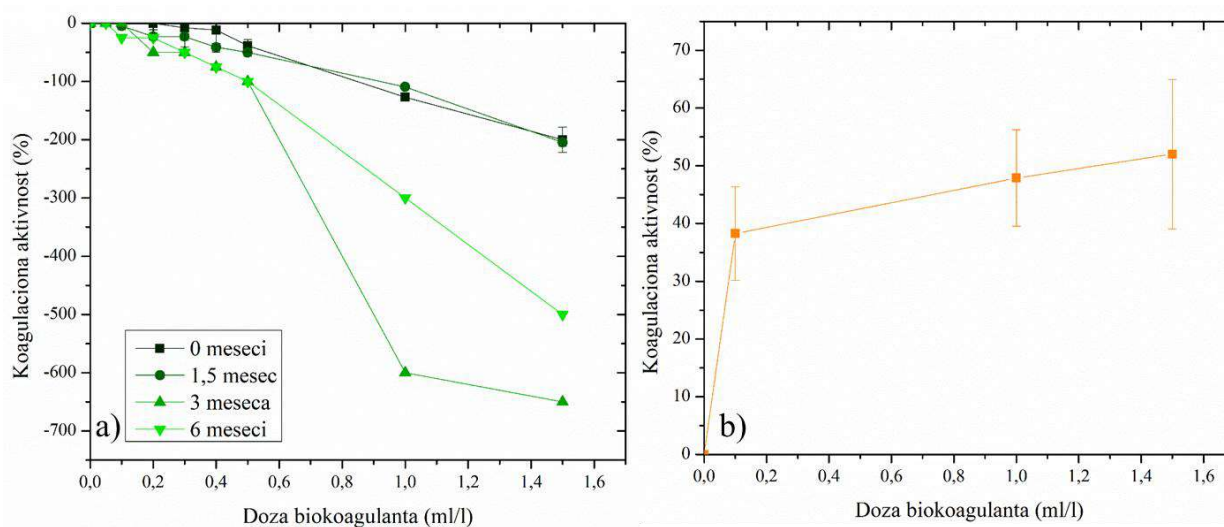
Tabela 7. Maksimalne koagulacione aktivnosti (redukcija mutnoće) (KA) i odgovarajuće optimalne doze biokoagulanata za 4 ispitivana biokoagulantna čuvana u kontrolisanim i nekontrolisanim uslovima.

Biokoagulant	Kontrolisani uslovi – vreme skladištenja (meseci)						Nekontrolisani uslovi – vreme skladištenja (meseci)							
	0		2		4		0		1,5		3		6	
	Max KA (%)	Doza biokoagulantna (ml/l)	Max KA (%)	Doza biokoagulantna (ml/l)	Max KA (%)	Doza biokoagulantna (ml/l)	Max KA (%)	Doza biokoagulantna (ml/l)	Max KA (%)	Doza biokoagulantna (ml/l)	Max KA (%)	Doza biokoagulantna (ml/l)	Max KA (%)	Doza biokoagulantna (ml/l)
KVO	52,7	0,4	66,0	0,5	61,7	0,5	52,7	0,4	50,6	1,0	67,6	0,4	54,6	1,0
KNO	70,1	1,0	80,0	0,3	69,3	0,3	70,1	1,0	73,8	1,0	59,0	1,0	77,4	0,4
UVO	80,2	1,0	65,3	1,0	70,7	1,0	80,2	1,0	72,4	1,0	73,0	1,0	64,4	1,0
UNO	53,1	1,0	80,1	1,0	67,7	0,5	53,2	1,0	77,3	0,4	69,0	0,5	78,0	0,2

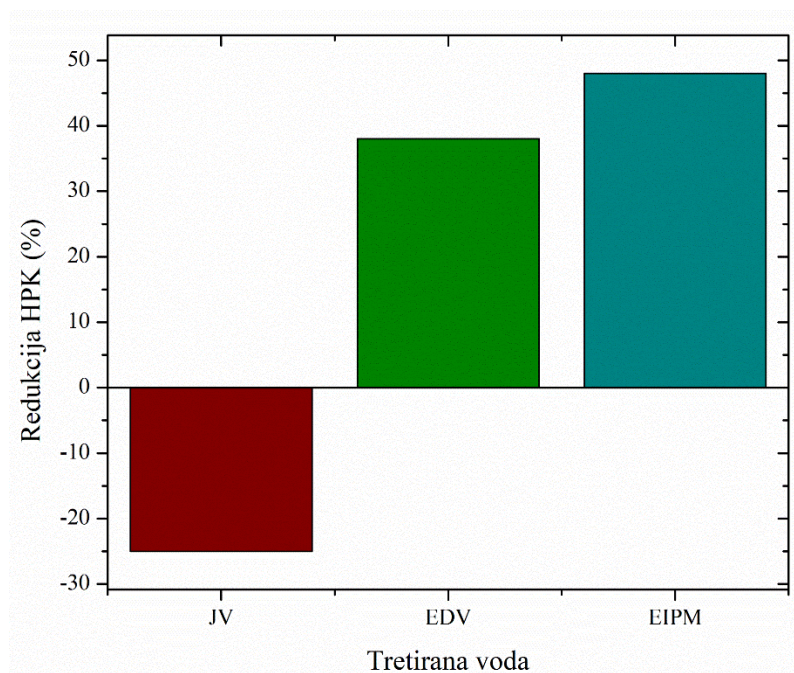
Rezultati koji se odnose na uklanjanje organske materije (OM) iz model vode pomoću UVO biokoagulanata (Slika 23a) potvrdili su pretpostavku da će dodatak biokoagulanata organske prirode dovesti do povećanja sadržaja organske materije u tretiranoj model vodi, s obzirom da korak prečišćavanja koagulanata nije bio uključen u proces proizvodnje. Iako hemijski sastav praškastih koagulanata nije posebno analiziran u okviru teze, praškasti koagulanti su dobijeni iz sirovih ekstraktata zrna pasulja čiji je hemijski sastav već dobro poznat (Tabela 1, Poglavlje 2.1.2.1).

Uočena je jasna veza između primenjene doze biokoagulanata i povećanja sadržaja organske materije (Slika 23a). Prečišćavanje biokoagulanata iz zrna pasulja ranije su ispitali Antov et al. (2012) i Prodanović (2015), pri čemu su dobijeni značajni rezultati u smislu smanjenja organskog opterećenja koje je zaostajalo nakon koagulacije (u poređenju sa sirovim ekstraktima). Problem povećanja sadržaja organske materije uočen je i pri tretmanu jezerske vode. Nakon dodatka 1 ml/l biokoagulanata, vrednost HPK je porasla za 25 % (Slika 24). Nasuprot tome, biokoagulant je pokazao značajne pozitivne rezultate u smanjenju HPK u industrijskim efluentima (Slike 23b i 24).

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da sirovi ekstrakti biokoagulanata nisu pogodni za tretman relativno čistih voda i za pripremu vode za piće. U tom slučaju biokoagulant bi trebalo prethodno prečistiti. Međutim, biokoagulant bez prečišćavanja se može efikasno koristiti za tretman visoko opterećenih otpadnih voda, gde može dovesti do značajnog smanjenja HPK.



Slika 23. Koagulaciona aktivnost (uklanjanje organske materije) UVO biokoagulanata čuvanog u nekontrolisanim uslovima: (a) u model vodi i (b) efluentu iz industrije prerade mesa (EIPM) (brzo mešanje: 200 rpm u toku 1 min, sporo mešanje: 60 rpm u toku 30 min, taloženje: 1 h; pH model vode: 6, početna mutnoća model vode: 200 NTU; pH EIPM: 2, početna mutnoća EIPM: 256 NTU, HPK EIPM: 2705 mg O₂/l)



Slika 24. Uklanjanje organske materije iz različitih voda i otpadnih voda (JV, EDV i EIPM)

UVO biokoagulantom (doza UVO: 1 ml/l; brzo mešanje: 200 rpm u toku 1 min, sporo mešanje: 60 rpm u toku 30 min, taloženje: 1 h; pH JV: 7,3, početna mutnoća JV: 4,3 NTU, HPK JV: 27,1 mg O₂/l; pH EDV: 3,9, početna mutnoća EDV: 9400 NTU, HPK EDV: 150 mg O₂/l; pH EIPM: 2, početna mutnoća EIPM: 256 NTU, HPK EIPM: 2705 mg O₂/l).

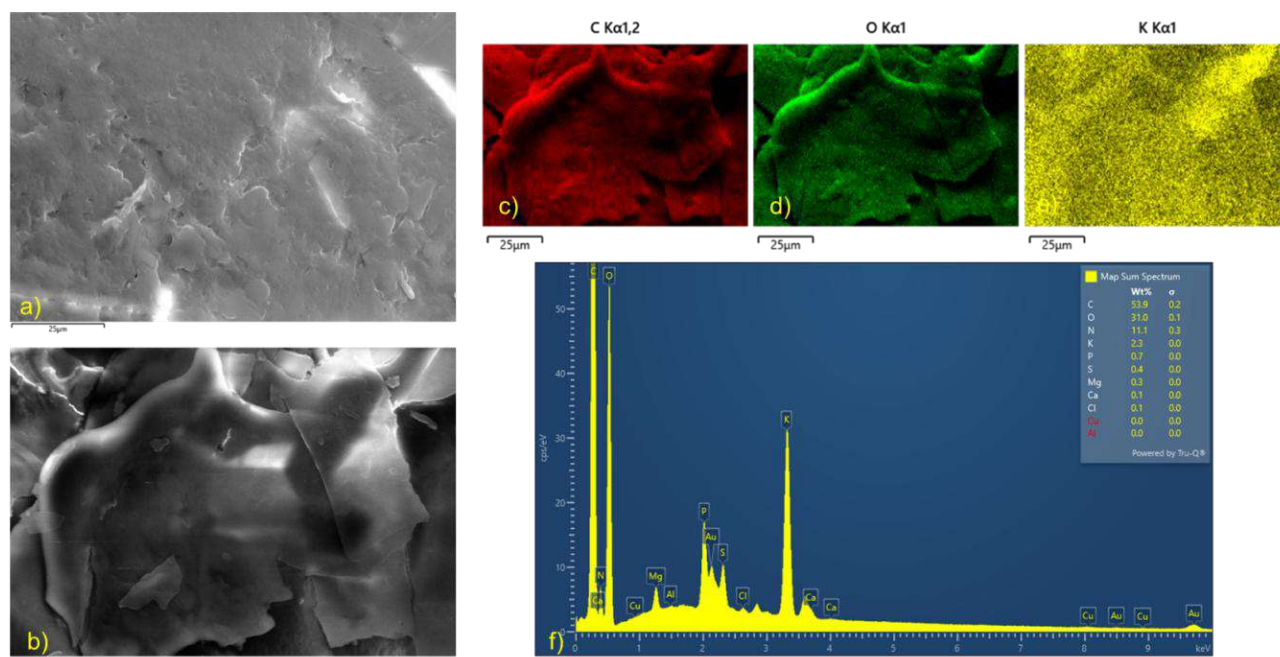
2.2.3.5 Karakterizacija UVO biokoagulanta

SEM analiza UVO biokoagulanta je pokazala morfološki heterogenu površinu, sastavljenu od listića različitog oblika i veličine (Slika 25a,b). Specifične SEM slike (Slika 25c-e) pokazale su da se elementi C i O pojavljuju na istim mestima na biokoagulantu, potvrđujući veze između C i O na površini UVO (kao što se vidi iz FTIR spektara - Slika 26a). Dodatno je detektovan i K (koji je prisutan u manjoj meri na površini UVO - Slika 25k) na različitim lokacijama na površini UVO, što je očekivano s obzirom na to da seme pasulja sadrži kalijum.

EDX površinski spektar (Slika 25f) UVO biokoagulanta ukazao je da je C dominantan element, uz O i N, što je bilo očekivano zbog organske prirode dobijenih biokoagulanata, koji kao glavne hemijske komponente sadrže proteine i polisaharide (Tabele 1 i 8).

Tabela 8. Prosečan hemijski sastav KVO i KNO tečnih ekstrakata (Kukić et al., 2011)

Tip biokoagulanta	Ukupni šećeri (mg/l)	Proteini (mg/l)	Fitinska kiselina (mg/l)	Ukupni fenoli (mg/l)
KVO	697,0	1909	14,47	1,11
KNO	553,5	1860	15,21	1,16



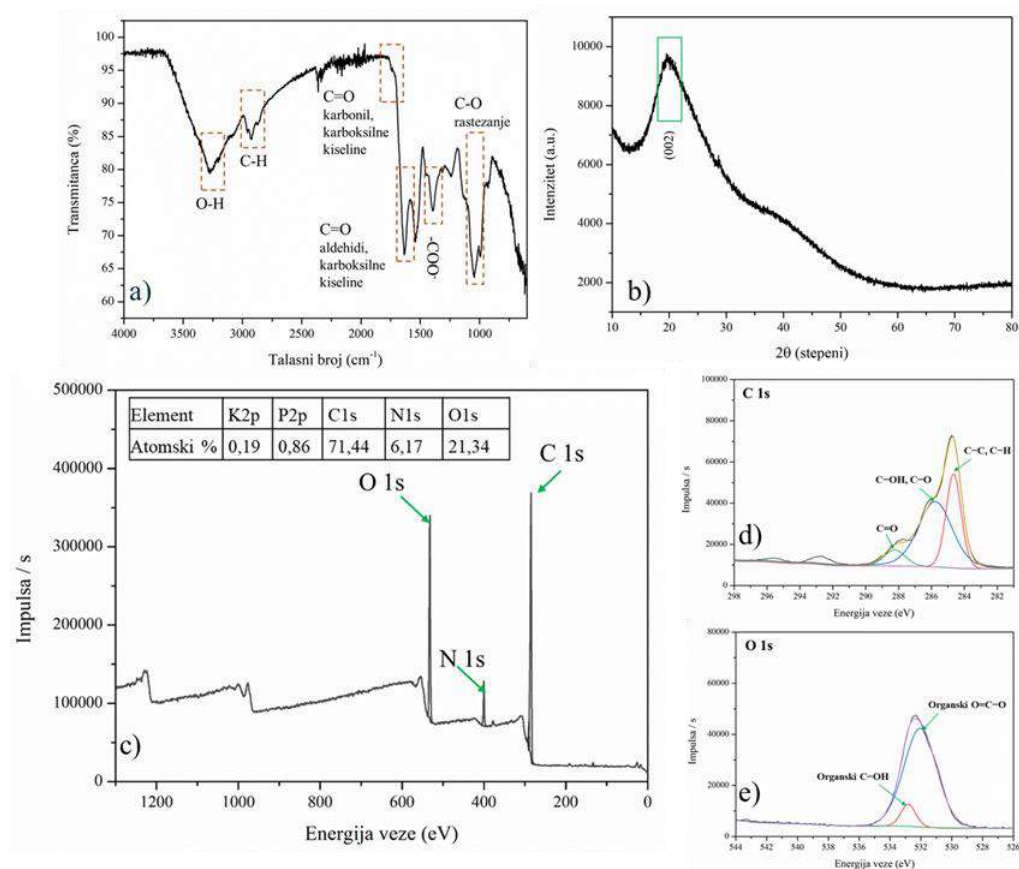
Slika 25. (a-e) FESEM mikrografije i (f) EDX spektar UVO biokoagulant

Dobijeni FTIR spektri UVO biokoagulant (Slika 26a) pokazali su pikove uporedive sa onima kod biokoagulant iz otpada kore bodljikave kruške ispitivanog u istraživanju Aguilera Flores et al. (2024). Kao što se može videti na Slici 26a, uočeno je više pikova koji ukazuju na karakteristične funkcionalne grupe prisutne na površini biokoagulant. Pik na 3243 cm^{-1} povezan je sa istezanjem hidroksilnih grupa (O–H), što se može pripisati polisaharidnoj strukturi biokoagulant i prisustvu galakturonske kiseline. Pored proteina, i polisaharidi poseduju koagulacionu sposobnost, što može doprineti ukupnoj koagulacionoj aktivnosti UVO koagulant. Pik na 1601 cm^{-1} dodatno ukazuje na prisustvo polisaharida u biokoagulantu zbog istezanja C=O veze karakteristične za karboksilnu grupu. Pikovi oko 1400 cm^{-1} ukazuju na prisustvo uronske kiseline u molekulu polisaharida (Aguilera Flores et al., 2024). Pikovi oko 1649 cm^{-1} i 1536 cm^{-1} , kako je ranije zabeleženo kod biokoagulant iz *Cocos nucifera* (Fatombi et al., 2013) i *Moringa oleifera* (Kwaambwa and Maikokera, 2008), odgovaraju C=O vezama u primarnim i sekundarnim amidima proteina i takođe su uočeni u FTIR spektrima UVO biokoagulant. Na osnovu FTIR rezultata može se zaključiti da su proteini i polisaharidi dominantne komponente sa koagulacionom sposobnošću UVO biokoagulant.

XRD difraktogram uzorka UVO biokoagulant pokazao je ravan bazni signal sa trakama niskog intenziteta, što ukazuje na njegovu amorfnu prirodu (Slika 26b). Difrakcioni obrazac pokazao je pikove u oblasti 2θ između 18° i 22° , koji se mogu pripisati (0 0 2) ravni rešetke native celuloze.

Detaljniji elementarni sastav za UVO dobijen je iz XPS spektra. Kao što je prikazano na Slici 26c, maseni udeli C, O i N iznosili su 71,44 %, 21,34 % i 6,17 %, respektivno. K i P su bili prisutni u znatno manjim masenim udelima (<1 %) u poređenju sa C, O i N. Visokorezolucioni XPS spektri C 1s i O 1s dekonvoluisani su kako bi se dobile informacije o površinskim funkcionalnim grupama UVO. Na Slici 26d uočena su tri C 1s pika. Pik na 284,9 eV pripisan je C-C i C-H vezama, pik na 286,1 eV pripisan je C-OH ili C-O vezi, dok je pik na 288,2 eV povezan sa C=O vezom karboksilatne karbonilne grupe (Zhong et al., 2018). O 1s pik na 531,9 eV pripisan je O=C-O vezi, dok je pik na 532,8 eV pripisan C-OH grupi (Slika 26e) (El Gaayda et al., 2024). Ovi rezultati dodatno potvrđuju obilje karboksilnih i hidroksilnih grupa u strukturi

polisaharida i proteina, koje su odgovorne za biokoagulacionu aktivnost. Slični rezultati su postignuti i u radu Liu et al. (2023).



Slika 26. (a) FTIR spekter, (b) XRD obrazac i (c-e) XPS spekter UVO biokoagulanata

2.2.4 Rezime istraživanja stabilnosti i trajnosti biokoagulanata dobijenih procesom liofilizacije

Na osnovu predstavljenih rezultata, biokoagulanti dobijeni iz semena pasulja sorte Gradištanac poseduju značajan komercijalni potencijal. Očuvane vrednosti maksimalnih koagulacionih aktivnosti (do 80,2 %), sadržaja vlage (< 7 %) i rastvorljivosti u vodi (i do 92,7 %) tokom više meseci skladištenja predstavljaju dokaze da će ovi biokoagulanti zadržati svoja fizičko-hemijska svojstva tokom dužeg vremenskog perioda, što je od velikog značaja za buduću komercijalizaciju. Još jedan važan nalaz koji olakšava komercijalizaciju koagulanata u prahu iz pasulja jeste da nisu potrebni posebni uslovi skladištenja (zabeležene su zanemarljive promene svojstava koagulanata čuvanih u kontrolisanim i nekontrolisanim uslovima) u okviru ispitivanog vremenskog perioda. Od svih testiranih biokoagulanata, UVO koagulant ne samo da je pokazao najvišu koagulacionu aktivnost (80,2 %), već je imao i najbolju konzistentnost rezultata (optimalna doza je uvek iznosila 1 ml/l za sve ispitivane uslove i vremenske tačke), što je takođe od velikog značaja za buduću primenu u realnim razmerama. Eksperimenti sa realnim industrijskim efluentima pokazali su da proizvedeni biokoagulanti mogu efikasno da se koriste za redukciju HPK u visoko opterećenim otpadnim vodama (HPK redukovan za skoro 50 % u industrijskim efluentima). Iako su ovi koagulanti pokazali obećavajuće rezultate, pre konačnog plasiranja na tržište potrebno je sprovesti dodatne korake, uključujući skaliranje proizvodnje.

2.3 Ocena životnog ciklusa proizvodnje biokoagulanata (LCA)

2.3.1 Teorijska osnova sa pregledom aktuelnog stanja u oblasti

Proizvodnju biokoagulanata treba optimizovati u skladu sa održivim razvojem i principima eko-dizajna. Eko-dizajn se definiše kao pristup koji ima za cilj smanjenje uticaja proizvoda ili usluga na životnu sredinu kroz integraciju ekoloških aspekata u njihov razvoj (Vallet et al., 2013). U okviru sistema tretmana otpadnih voda, u pomenute svrhe, često se primenjuje metoda analize životnog ciklusa (LCA) (Corominas et al., 2013).

Procena životnog ciklusa (eng. *Life Cycle Assessment-LCA*) je analitička metoda koja omogućava evaluaciju ekoloških performansi i može se koristiti za poređenje potencijalnih uticaja na životnu sredinu određene tehnologije, proizvoda ili usluge (Krokida et al., 2016). LCA može kvantitativno proceniti uticaje na životnu sredinu i pružiti podršku pri donošenju odluka o alternativnim operativnim scenarijima, te može biti korisna za optimizaciju različitih procesa u sektoru voda (Corominas et al., 2020), uključujući optimizaciju uslova proizvodnje biokoagulanata (Kurniawan et al., 2022). LCA se koristi za procenu celokupnog životnog ciklusa proizvoda („od klevke do groba“), ali može obuhvatiti i samo određene faze životnog ciklusa (Ciesielski and Zbicinski, 2010; Krokida et al., 2016) i u tom domenu pružiti značajne podatke za primenu principa cirkularne ekonomije koji podržavaju održivi razvoj (Colley et al., 2020).

Prilikom sprovođenja LCA, od izuzetne je važnosti razmotriti sve moguće ekološke aspekte kako zaključci ne bi bili kontraproduktivni i netačni (Hjaila et al., 2013). Potrebno je evidentirati i kvantifikovati sve ulaze (npr. sirovine, vodu, energiju) i sve izlaze (npr. emisije u vodu, vazduh i zemljište) za svaku procesnu jedinicu (Prosapio et al., 2017). Kao rezultat takvog pristupa dobija se inventar životnog ciklusa (eng. *Life cycle inventory, LCI*), koji predstavlja osnovu za dalje faze LCA i definisan je ISO standardima (ISO 14040 2006; ISO 14044 2006). Komparativne LCA studije se često sprovode kada postoji potreba da se utvrde razlike u uticaju na životnu sredinu različitih konkurentnih proizvoda (Kokare et al., 2022; Trinh et al., 2020).

Tokom poslednje decenije, LCA se sve više koristi za procene uticaja na životnu sredinu u sektoru voda (Bârjoveanu et al., 2019). Na primer, LCA je primenjen za procenu uticaja postrojenja za pripremu vode za piće (Bârjoveanu et al., 2019), kao i različitih postrojenja za tretman otpadnih voda (Lopes et al., 2020; Paulu et al., 2021; Vukelic et al., 2018). Na primer, Awad et al. (2019) primenili su LCA za evaluaciju četiri različita scenarija konvencionalnog tretmana otpadnih voda. Prvi scenario podrazumevao je postrojenje bez modifikacija, drugi je uključivao dodatak anaerobne digestije mulja, treći je podrazumevao uvođenje tercijarnog tretmana, dok je četvrti obuhvatio sve navedene faze. Nakon komparativne analize, utvrđeno je da poslednji scenario (četvrti) ima najmanji uticaj na životnu sredinu po svim kategorijama uticaja, zahvaljujući uštedi energije i mogućnosti ponovne upotrebe vode. Sa druge strane, novi integrisani gravitacioni sistem za tretman otpadnih voda (IGWTS) iz domaćinstava u ruralnim područjima primenili su i evaluirali Song et al. (2019). U poređenju sa centralizovanim postrojenjem, IGWTS je pokazao potencijal za smanjenje emisija gasova sa efektom staklene bašte, uz karakteristike ekološki prihvatljive i ekonomski isplative tehnologije. Na osnovu navedenih, a i mnogih drugih istraživanja, može se zaključiti da postoje brojni primeri istraživanja koja koriste LCA za efikasnu evaluaciju i unapređenje tehnologija prečišćavanja otpadnih voda (Corominas et al., 2020; Gallego-Schmid et al., 2019).

U pojedinim studijama KF se razmatra kao jedna od faza tretmana, ali je mali broj istraživanja usmeren na samu proizvodnju koagulanata/flokulanata. Bajdur et al. (2017) ispitivali su uticaj na životnu sredinu modifikovane otpadne fenol-formaldehidne smole (Novolak) pri njenoj primeni kao novog flokulanta za tretman metalurških otpadnih voda. LCA je obuhvatio i sam proces proizvodnje flokulanta. Na osnovu rezultata, za funkcionalnu jedinicu od 20000 m³ dnevno tretirane metalurške otpadne vode, novi flokulant je pokazao značajne ekološke prednosti. Generalno, flokulanti dobijeni iz otpada pokazuju veću ekološku prihvatljivost u poređenju sa komercijalnim, koji se uobičajeno koriste. Delimično je to posledica činjenice da alternativni flokulanti postižu iste performanse uz niže doze u odnosu na komercijalne (Bajdur et al., 2017). Na taj način nastaju manje količine mulja i otpada, troši se manje resursa, što doprinosi održivom razvoju i opravdava dalja istraživanja, evaluaciju i optimizaciju KF procesa.

Glavne novine ovog dela teze obuhvataju prikaz celokupnog eko-dizajna novih biokoagulanata iz semena pasulja (analiza uticaja na životnu sredinu, evaluacija cene i performansi), kao i detaljno poređenje četiri proizvodna procesa na osnovu iste funkcionalne jedinice, sa posebnim osvrtom na poređenje sušenja raspršivanjem i liofilizacije. Iako je studija sprovedena na laboratorijskom nivou, sa svim ulaznim podacima (ekološki, ekonomski i aspekt performansi) i predlozima za optimizaciju na višem nivou, ona predstavlja vredan alat za donošenje odluka i osnova za dalja istraživanja na pilot ili industrijskom nivou. Istaknute su prednosti i ograničenja, posebno ekološke kritične tačke proizvodnog procesa, što ukazuje na buduće pravce i potrebu za unapređenjem u ovoj oblasti istraživanja. Ovo istraživanje obuhvata geografski region Srbije, a eksperimenti su sprovedeni od 2019. do 2023. godine u laboratorijama Fakulteta tehničkih nauka i Tehnološkog fakulteta Novi Sad, Univerziteta u Novom Sadu, Srbija. Glavni ciljevi istraživanja bili su poređenje proizvodnih procesa, identifikacija uticaja na životnu sredinu i ukazivanje na najproblematičnije korake u svakom od njih.

Biokoagulanti sušeni raspršivanjem i liofilizacijom, a koji su se pokazali kao najperspektivniji sa aspekta prinosa sušenja, efikasnosti u redukciji mutnoće i organske materije, stabilnosti i trajnosti, kao i zahtevnosti u pogledu čuvanja/skladištenja, izabrani su za dalju evaluaciju primenom LCA metode i ocenom celokupnog eko dizajna. Upravo kriterijumi ekonomičnosti i ekološke prihvatljivosti bili su dodatan alat pri selekciji biokoagulanata koji bi se koristili u okviru integrisanih sistema (Poglavlje 4).

Na osnovu tipa ekstrakcije, tipa procesa sušenja (liofilizacija ili sušenje raspršivanjem) i tipa sušenja raspršivanjem (sa ili bez nosača), praškasti biokoagulanti dobijeni, ispitani i upoređeni u ovom delu istraživanja označeni su kao:

- UVO (praškasti koagulant dobijen ultrazvučnom ekstrakcijom, sa destilovanom vodom kao ekstrakcionim sredstvom i sušen liofilizacijom);
- KNO (praškasti koagulant dobijen konvencionalnom čvrsto/tečnom ekstrakcijom sa 0,5 M NaCl kao ekstrakcionim sredstvom i sušen raspršivanjem bez nosača);
- UNO (praškasti koagulant dobijen ultrazvučnom ekstrakcijom sa 0,5 M NaCl kao ekstrakcionim sredstvom i raspršivanjem bez nosača) i
- GA (UN4) (praškasti koagulant dobijen ultrazvučnom ekstrakcijom sa 0,5 M NaCl kao ekstrakcionim sredstvom i raspršivanjem uz 100% gume arabike kao nosača).

2.3.2 Materijal i metode

Osnovni ciljevi LCA analize proizvodnje biokoagulanata bili su:

- Identifikacija „hot spot“ tačaka u proizvodnim procesima (kritične tačke procesa);
- Poređenje uticaja na životnu sredinu procesa liofilizacije i sušenja raspršivanjem koji se koriste u iste svrhe, kako bi ono predstavljalo smernicu pri budućem donošenju odluka;
- Ispitivanje mogućnosti i obima optimizacije procesa.

U okviru LCA proizvodnog procesa koji je predmet istraživanja doktorske disertacije kao funkcionalna jedinica (FJ) odabrano je 100 m³ tretirane otpadne vode (OV), čija je mutnoća redukovana za 55,2-71 %. Zapremina otpadne vode izabrana je kao FJ kako bi se omogućilo poređenje performansi dobijenih biokoagulanata i njihovih proizvodnih procesa. Zapremina od 100 m³ otpadne vode predstavlja količinu koja se može tretirati tokom dve smene u jednom radnom danu, pod pretpostavkom da postrojenje za tretman otpadnih voda ima hidraulički kapacitet od 5-6 m³/h.

Referentni tokovi (Tabela 10), koji predstavljaju početne tačke za izgradnju LCA modela, izračunati su za svaki biokoagulant na osnovu odabrane FJ. Za izračunavanje referentnih tokova korištena je sledeća jednačina:

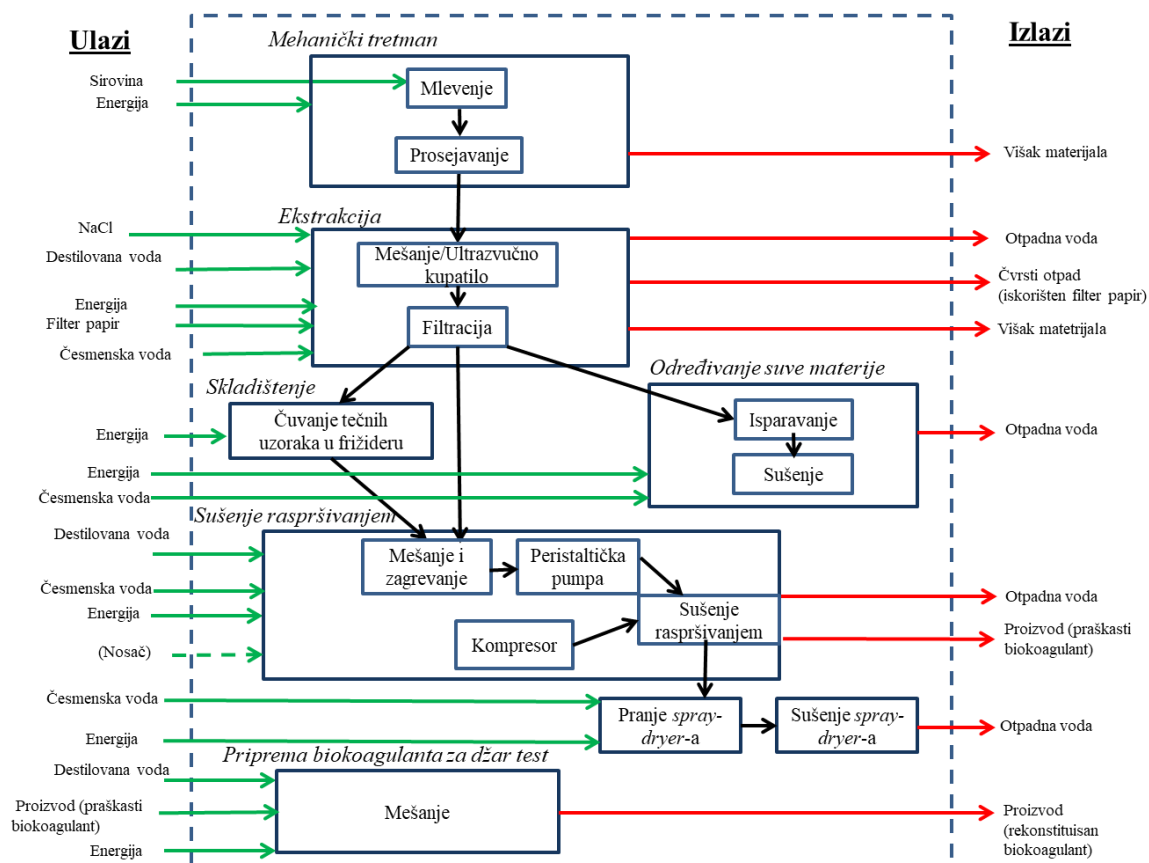
$$\text{Referentni tok (kg)} = OD \times SM \times 100000 \text{ m}^3 \quad (4)$$

gde OD predstavlja optimalnu dozu biokoagulantna korištenu u okviru džar test eksperimenata (ml/l), a SM je suva materija tečnih ekstrakata iz kojih su sušenjem dobijeni biokoagulanti (g/ml). Suva materija tečnih ekstrakata iz kojih su sušenjem dobijeni KNO, UNO, GA i UVO biokoagulanti prikazana je u Tabeli 6 i iznosi 47,23, 46,14, 46,14 i 17,16 g/l, respektivno.

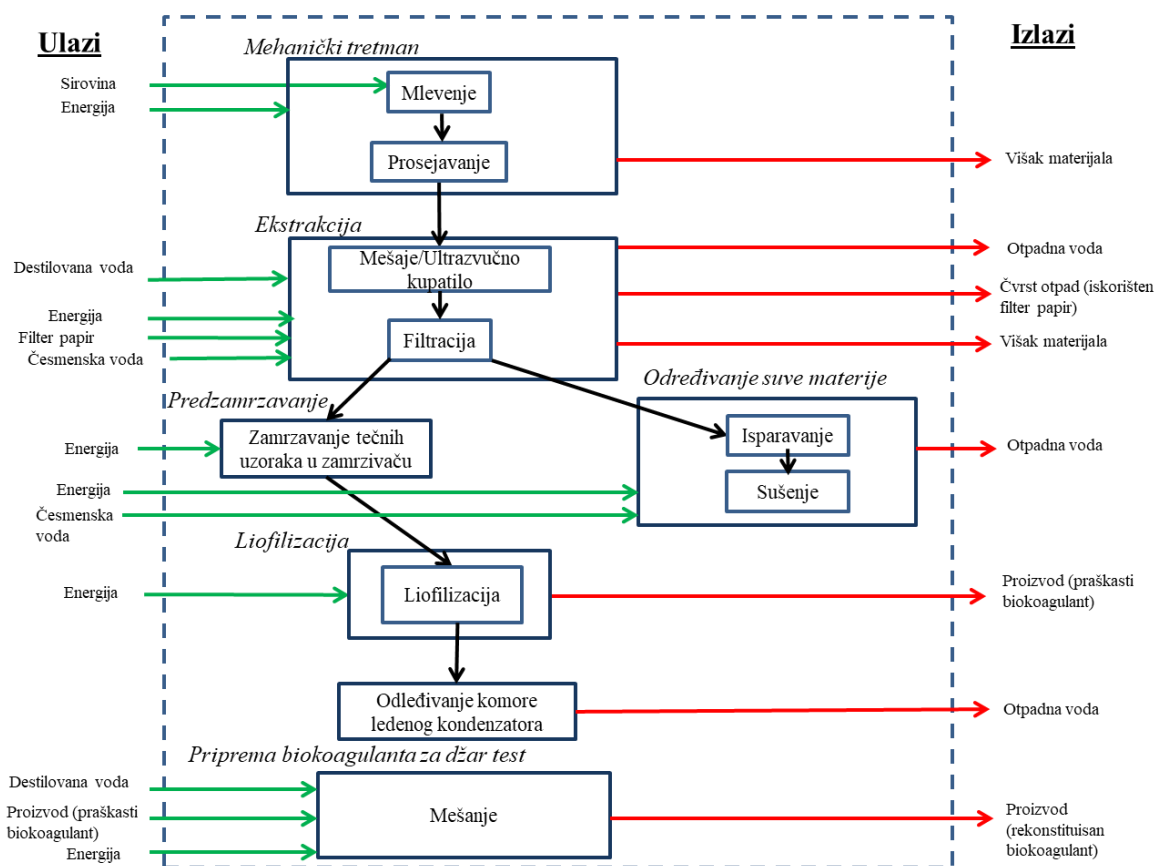
Na Slikama 27 i 28, prikazane su granice sistema proizvodnih procesa biokoagulanata. Kao što se može videti iz šematskog prikaza, proces liofilizacije obuhvata upotrebu manje količine opreme, a uključuje i manje materijalnih i energetske tokova, u poređenju sa procesom sušenja raspršivanjem. Zbog zanemarljivih uticaja na životnu sredinu, proizvodnja polazne sirovine (semena pasulja) nije razmatrana u okviru granica sistema (proizvodnja 1 kg pasulja generiše 0,127-0,438 kg CO₂ ekv. (Abeliotis et al., 2013)). Trostepeni proces proizvodnje biokoagulanata, detaljno je opisan u prethodnim poglavljima doktorske teze. Važno je dodatno napomenuti da, frakcija sirovine nakon mlevenja i prosejavanja, veća od 0,4 mm (približno 50 % početnog materijala) može dalje da se koristi kao đubrivo ili stočna hrana, zbog čega ovaj tok materijala nije razmatran u okviru teze kao otpadni tok (Ali et al., 2010).

Pre analize rezultata, važno je još jednom istaći razlike u ekstrakciji biokoagulanata (KNO biokoagulant je ekstrahovan konvencionalnom čvrsto/tečnom ekstrakcijom, dok su preostala tri biokoagulanta (UNO, GA i UVO) dobijeni ultrazvučnom ekstrakcijom), sušenju raspršivanjem i liofilizacijom, kao i razliku u pripremi uzoraka za sušenje. Pre sušenja liofilizacijom, uzorci prolaze kroz dodatnu fazu - zamrzavanje. Tokom zamrzavanja, važno je ohladiti uzorke ispod eutektičke tačke materijala (najniže temperature pri kojoj koegzistiraju čvrsta i tečna faza) kako bi se u narednim fazama sušenja omogućila sublimacija umesto topljenja (Shukla, 2011). Adekvatno zamrzavanje doprinosi optimizaciji procesa sušenja ("Freeze-dryer Operating Manual," 2006). Zamrzavanje se može obaviti direktno u liofilizatoru, ali bi to dovelo do dodatnih troškova jer liofilizator troši značajnu količinu energije, a tačno vreme zamrzavanja mora se prethodno odrediti za svaki materijal pojedinačno ("Freeze-dryer Operating Manual,"

2006; Karthik and Anandharamakrishnan, 2013). Iz pomenutih razloga, zamrzavanje je obavljeno u Gorenje zamrzivaču. Staklene čaše zapremine 600 ml punjene su uzorkom do 1/6 zapremine i ostavljene u zamrzivaču preko noći. Zamrznuti ekstrakti su potom sušeni u liofilizatoru Alpha 1-2 LDplus.



Slika 27. Granice sistema za tri faze pripreme biokoagulanata procesom sušenja raspršivanjem i faze pripreme biokoagulanta za džar test eksperimente (Čojbašić et al., 2025)



Slika 28. Granice sistema za tri faze pripreme biokoagulanata procesom liofilizacije i faze pripreme biokoagulanata za džar test eksperimente (Čojbašić et al., 2025)

2.3.2.1 Ispitivanje performansi biokoagulanata

Koagulaciona aktivnost (redukcija mutnoće) biokoagulanata je određena na napred opisan način (Poglavlje 2.1.2.4), pomoću džar testera u model vodi, pH vrednosti 6, početne mutnoće 200 NTU, pri dozama biokoagulanata od 0,1-1,5 ml/l.

2.3.2.2 Analiza cene biokoagulanata

Kako bi se uporedila proizvodnja četiri ispitivana biokoagulanata sa ekonomskog aspekta, troškovi svakog proizvodnog procesa izračunati su za laboratorijski nivo proizvodnje. Važno je napomenuti da ove procene služe kao pokazatelj najekonomičnijeg biokoagulanata među četiri ispitivana, dok bi stvarni troškovi mogli biti niži, usled optimizacije pri povećanju obima proizvodnje na industrijski nivo.

Faktori koji su uzeti u obzir prilikom procene troškova bili su: materijalni i energetske tokovi, kao i cene sirovine (seme pasulja sorte Gradištanac), NaCl, destilovane vode, česmenske vode (prema ceni 1 m³ vode za komercijalnu upotrebu za pravna lica, prema cenovniku JKP Vodovod i kanalizacija Novi Sad), filter papira, električne energije (na osnovu cene električne energije za komercijalnu upotrebu preduzeća Elektroprivreda Srbije) i cenu nosača (guma arabika) za proizvodnju GA (UN4) biokoagulanata.

2.3.2.3 Inventar životnog ciklusa (LCI)

Tabela 9 prikazuje pozadinske procese i primjenjene skupove podataka iz Ecoinvent LCI baze podataka sa „cut-off” modelom sistema (verzija 3.7). U skladu sa funkcionalnom jedinicom (FJ) i aktivnošću biokoagulanta, za svaki biokoagulant izračunati su referentni tokovi (Tabela 10) korišćenjem jednačine (4).

Tabela 9. Pozadinski procesi i skupovi podataka iz Ecoinvent LCI baze podataka

Tok	Karakteristika toka	Jedinica	Proces iz baze podataka	Geografska lokacija
Električna energija	Energija	kWh	tržište električne energije, niski napon	RS
Kukuruzni skrob	Masa	kg	tržište kukuruznog skroba	GLO
Natrijum-hlorid	Masa	kg	tržište natrijum-hlorida, prah	GLO
Voda iz vodovodne mreže	Masa	kg	tržište vode iz vodovodne mreže	Evropa bez Švajcarske
Higijenski papir (tissue)	Masa	kg	tržište higijenskog papira	GLO
Dejonizovana voda	Masa	kg	tržište dejonizovane vode	Evropa bez Švajcarske
Otpadni grafički papir	Masa	kg	tržišna grupa za otpadni grafički papir	Evropa bez Švajcarske
Otpadna voda	Zapremina	m ³	tržište otpadne vode, prosečan sastav	Evropa bez Švajcarske

*GLO (eng. *Global average dataset*) – prosečne vrednosti na globalnom nivou

Tabela 10. Referentni tokovi za biokoagulanate u skladu sa FJ

Biokoagulant	Referentni tok (kg)
UNO	1,024
KNO	0,264
GA	5,562
UVO	1,716

Tabele 11-14 prikazuju inventar životnog ciklusa za svaki biokoagulant, uključujući tri faze proizvodnje biokoagulanta (mlevenje i prosejavanje, konvencionalnu čvrsto/tečnu/ultrazvučnu ekstrakciju i sušenje raspršivanjem (*spray drying*)/liofilizaciju), kao i pripremu praškastog biokoagulanta za upotrebu (vraćanje u tečnu fazu/rekonstituciju biokoagulanata).

Tabela 11. LCI za KNO biokoagulant

	Mlevenje i prosejavanje	Konvencionalna čvrsto/tečna ekstrakcija	<i>Spray drying</i>	Priprema za džar test	Ukupno
Električna energija	0,079	3	69,59	23,1	95,769
Kukuruzni skrob	0	0	0	0	0
NaCl	0	0,3	0	0	0,3
Česmenska voda	0	26	120	0	146
Filter papir	0	1,4	0	0	1,4
Otpadna voda	0	0,03	0,12	0	0,15
Destilovana voda	0	14	10	5,6	29,6
Otpadni papir	0	1,4	0	0	1,4

Tabela 12. LCI za GA biokoagulant

	Mlevenje i prosejavanje	Ultrazvučna ekstrakcija	<i>Spray drying</i>	Priprema za džar test	Ukupno
Električna energija	0,079	34,9	692,56	498,3	1225,839
Kukuruzni skrob	0	0	5	0	5
NaCl	0	3	0	0	3
Česmenska voda	0	620	1020	0	1640
Filter papir	0	14	0	0	14
Otpadna voda	0	0,665	1,02	0	1,685
Destilovana voda	0	145	120	120,55	385,55
Otpadni papir	0	14	0	0	14

Tabela 13. LCI za UNO biokoagulant

	Mlevenje i prosejavanje	Ultrazvučna ekstrakcija	<i>Spray drying</i>	Priprema za džar test	Ukupno
Električna energija	0,32	13,27	275,13	91,76	380,48
Kukuruzni skrob	0	0	0	0	0
NaCl	0	1,17	0	0	1,17
Česmenska voda	0	160	420	0	580
Filter papir	0	5,6	0	0	5,6
Otpadna voda	0	0,175	0,42	0	0,595
Destilovana voda	0	55	40	22,2	117,2
Otpadni papir	0	5,6	0	0	5,6

Tabela 14. LCI za UVO biokoagulant

	Mlevenje i prosejavanje	Ultrazvučna ekstrakcija	Liofilizacija	Priprema za džar test	Ukupno
Električna energija	0,79	36,75	12690,6	413,3	13141,44
Kukuruzni skrob	0	0	0	0	0
NaCl	0	0	0	0	0
Česmenska voda	0	665	20	0	685
Filter papir	0	14	0	0	14
Otpadna voda	0	0,765	0,112	0	0,877
Destilovana voda	0	200	0	100	300
Otpadni papir	0	14	0	0	14

2.3.2.4 Procena uticaja životnog ciklusa (eng. *Life Cycle Impact Assessment - LCIA*)

Za proračun i modelovanje LCA u ovom istraživanju korišćen je softver openLCA, verzija 1.10.3 (openLCA 2024) i baza podataka Ecoinvent, verzija 3.7 (Wernet i sar., 2016). Za procenu uticaja životnog ciklusa (LCIA) primenjena je CML metoda (Guinée, 2002) sa ažuriranim faktorima karakterizacije iz 2016. godine (CML 2016).

Rezultati LCIA su izračunati za jedanaest kategorija uticaja:

- iscrpljivanje abiotičkih resursa (kg Sb ekvivalent),
- iscrpljivanje fosilnih resursa (MJ),
- zakišeljavanje (kg SO₂ ekvivalent),
- eutrofikacija (kg PO₄ ekvivalent),
- ekotoksičnost u slatkim vodama (kg 1,4-DB ekvivalent),
- globalno zagrevanje (GWP100a) (kg CO₂ ekvivalent),
- toksičnost za ljude (kg 1,4-DB ekvivalent),
- ekotoksičnost u morskim vodama (kg 1,4-DB ekvivalent),
- oštećenje ozonskog omotača (kg KFC-11 ekvivalent),
- fotohemijska oksidacija (kg C₂H₄ ekvivalent) i
- terestrijalna ekotoksičnost (kg 1,4-DB ekvivalent).

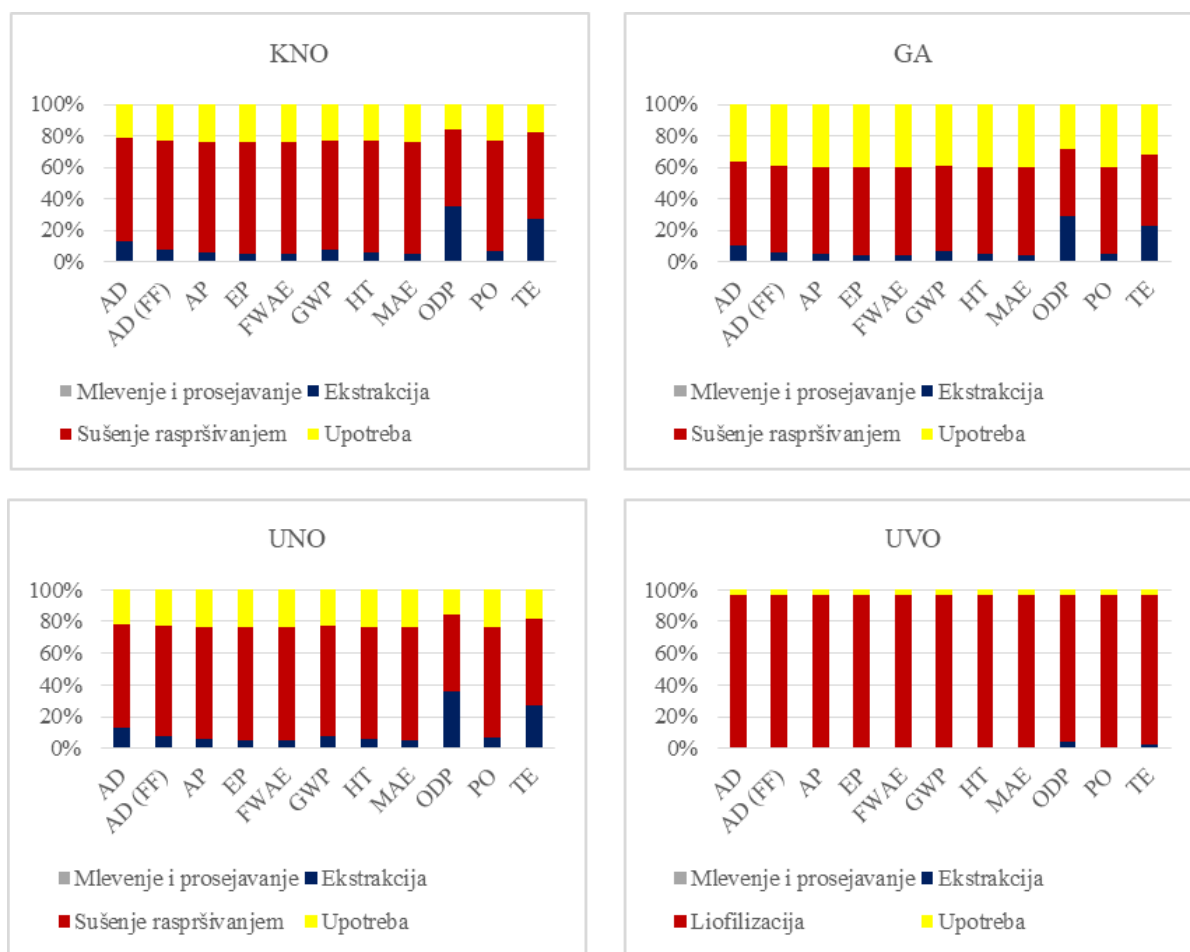
2.3.3 Rezultati i diskusija

Rezultati LCIA za četiri biokoagulanata (KNO, GA, UNO i UVO) i četiri faze proizvodnje i pripreme biokoagulanata za upotrebu prikazani su na Slici 29. Faza sušenja u proizvodnom procesu svih dobijenih koagulanata imala je najveći uticaj na životnu sredinu prema svim kategorijama uticaja. Za KNO i UNO biokoagulanate, između 60 % i 80 % ukupnog uticaja u većini kategorija poticalo je iz faze sušenja raspršivanjem. U kategorijama uticaja oštećenje ozonskog omotača i terestrijalna ekotoksičnost, faza sušenja doprinela je sa približno 40 % ukupnog uticaja iz proizvodnje ovih biokoagulanata. Vraćanje praškastih biokoagulanata KNO i UNO u tečno stanje pre sprovođenja džar test eksperimenata (priprema za upotrebu) doprinelo je sa oko 20 % ukupnog uticaja na životnu sredinu u svim kategorijama. Faza ekstrakcije (u slučaju oba tipa ekstrakcije) imala je manji uticaj na životnu sredinu. Jedine dve kategorije uticaja koje su značajnije pogođene fazom ekstrakcije bile su: oštećenje ozonskog omotača (gotovo 40 %) i terestrijalna ekotoksičnost (oko 30 %), dok je mlevenje i prosejavanje imalo neznatan uticaj na degradaciju životne sredine u poređenju sa ostalim fazama proizvodnje. Slična situacija zabeležena je i za GA biokoagulant: uticaj faze sušenja raspršivanjem kretao se

između 40 % i 60 %, uticaj faze pripreme za upotrebu između 25 % i 40 %, dok je faza ekstrakcije imala manji uticaj na životnu sredinu, a efekat mlevenja i prosejavanja bio je zanemarljiv.

Glavni uzrok visokog uticaja faze sušenja na životnu sredinu bio je potrošnja električne energije u procesu sušenja raspršivanjem (za KNO, UNO i GA biokoagulate) i u procesu liofilizacije (za UVO biokoagulant). U proizvodnji UVO biokoagulant, faza sušenja (liofilizacija) imala je najdominantniji uticaj na životnu sredinu, čineći više od 90 % ukupnog uticaja u svim kategorijama. Slika 30 i Tabele 33-43 (Prilog 1) prikazuju uporedne rezultate LCIA za ispitivane biokoagulanate po svakoj kategoriji uticaja, i kada se pogledaju ovi rezultati, uticaj potrošnje električne energije postaje još očigledniji. Najveći efekat potrošnje električne energije zabeležen je u kategoriji ekotoksičnosti u morskim vodama. Uticaj KNO, GA, UNO i UVO biokoagulanata u ovoj kategoriji bio je $3,10 \times 10^2$ kg 1,4-DB ekvivalent, $4,82 \times 10^6$ kg 1,4-DB ekvivalent, $1,50 \times 10^6$ kg 1,4-DB ekvivalent i $5,16 \times 10^7$ kg 1,4-DB ekvivalent, respektivno. Još jedna kategorija uticaja koju je značajno pogodila potrošnja električne energije je iscrpljivanje fosilnih resursa, gde je zabeleženo da KNO, GA, UNO i UVO biokoagulanti doprinose sa $8,24 \times 10^{-1}$ MJ, $1,28 \times 10^4$ MJ, $3,97 \times 10^3$ MJ i $1,37 \times 10^5$ MJ uticaja, respektivno. Sa druge strane, najniži uticaj potrošnje električne energije primećen je u kategoriji smanjenja ozonskog omotača, sa vrednostima uticaja od $4,04 \times 10^{-10}$ kg KFC-11 ekvivalent, $6,26 \times 10^{-6}$ kg KFC-11 ekvivalent, $1,94 \times 10^{-6}$ kg KFC-11 ekvivalent i $6,71 \times 10^{-5}$ kg KFC-11 ekvivalent od strane KNO, GA, UNO i UVO biokoagulanata, respektivno.

Pored potrošnje električne energije za sušenje raspršivanjem i liofilizaciju, odlaganje otpadnih voda izazvalo je drugi po veličini uticaj na životnu sredinu. Konkretno, odlaganje otpadnih voda doprinelo je eutrofikaciji: $2,04 \times 10^0$ (KNO), $2,29 \times 10^1$ (GA), $8,07 \times 10^0$ (UNO) i $1,19 \times 10^1$ (UVO) kg PO_4 ekvivalent; iscrpljivanju fosilnih resursa: $6,66 \times 10^2$ (KNO), $7,48 \times 10^3$ (GA), $2,64 \times 10^3$ (UNO) i $3,89 \times 10^3$ (UVO) MJ, ekotoksičnosti u morskim vodama: $1,16 \times 10^2$ (KNO), $1,30 \times 10^3$ (GA), $4,59 \times 10^2$ (UNO) i $6,76 \times 10^2$ kg (UVO) 1,4-DB ekvivalent i globalnom zagrevanju (GWP): $7,13 \times 10^1$ (KNO), $8,01 \times 10^2$ (GA), $2,83 \times 10^2$ (UNO) i $4,17 \times 10^2$ (UVO) kg CO_2 ekvivalent. Sa druge strane, najniži uticaj odlaganja otpadnih voda primećen je u kategoriji smanjenja ozonskog omotača, sa vrednostima: $5,08 \times 10^{-9}$ kg KFC-11 ekvivalent, $5,70 \times 10^{-8}$ kg KFC-11 ekvivalent, $2,01 \times 10^{-8}$ kg KFC-11 ekvivalent i $2,97 \times 10^{-8}$ kg KFC-11 ekvivalent od strane KNO, GA, UNO i UVO biokoagulant, respektivno.



Slika 29. LCIA rezultati KNO, GA, UNO i UVO biokoagulanata (AD (iscrpljivanje abiotičkih resursa), AD (FF) (iscrpljivanje fosilnih goriva), AC (zakišeljavanje), ET (eutrofikacija), FE (ekotoksičnost u slatkim vodama), GWP (potencijal globalnog zagrevanja), HT (toksičnost za ljude), ME (ekotoksičnost u morskim vodama), ODP (oštećenje ozonskog omotača), PO (fotohemijaska oksidacija) i TE (terestrijalna ekotoksičnost)



Slika 30. Uporedni rezultati LCIA za ispitivane biokoagulanate po kategoriji uticaja (AD (iscrpljivanje abiotičkih resursa), AD (FF) (iscrpljivanje fosilnih goriva), AC (zakišeljavanje), ET (eutrofikacija), FE (ekotoksičnost u slatkim vodama), GWP (potencijal globalnog zagrevanja), HT (toksičnost za ljude), ME (ekotoksičnost u morskim vodama), ODP (oštećenje ozonskog omotača), PO (fotohemijska oksidacija) i TE (terestrijalna ekotoksičnost)

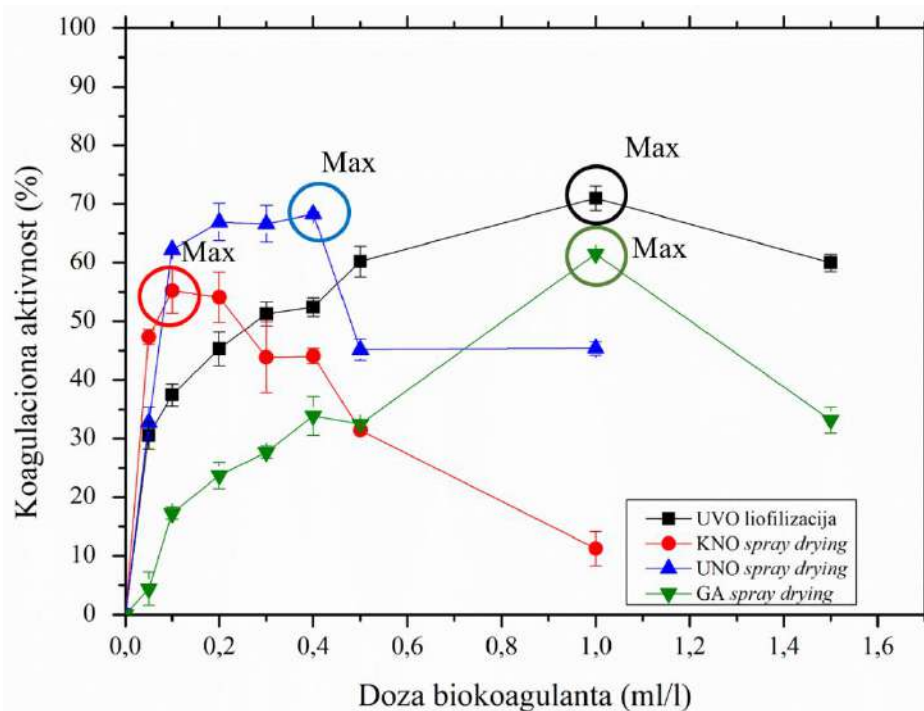
Analiza troškova (Tabela 15) za proizvodnju sva četiri tipa biokoagulanata pokazala je da je najekonomičnija proizvodnja, zasnovana na funkcionalnoj jedinici (FJ), proizvodnja KNO

biokoagulant (5778,1 RSD/FJ), dok je najekonomičnija proizvodnja po 1 kg dobijenog proizvoda, proizvodnja GA koagulant (16 762,8 RSD/kg).

Tabela 15. Cena proizvodnje biokoagulanata računata prema FJ i prema kg dobijenog praha

Materijal	Biokoagulant			
	UVO	KNO	UNO	GA
Seme pasulja, sorta Gradištanac (RSD)	3000	300	1200	3000
NaCl (RSD)	0	57	222,3	570
Destilovana voda (RSD)	28000	3360	13300	37100
Filter papir (RSD)	7872	787,2	3148,8	7872
Česmenska voda (RSD)	180,8	38,5	153,1	432,8
Električna energija (RSD)	216378,4	1235,4	4908,2	12380,2
Nosač (RSD)				31879,7
Ukupna cena (RSD/FJ)	255431,2	5778,1	22932,4	93234,7
Ukupna cena (RSD/kg)	148852,7	21886,7	22394,9	16762,8

Da bi se u potpunosti uporedila četiri dobijena biokoagulanata, važno je oceniti njihovu efikasnost u tretmanu otpadnih voda. Slika 31 prikazuje koagulacionu aktivnost KNO, UNO, GA i UVO biokoagulanata, izraženu kroz redukciju mutnoće model vode. Maksimalne koagulacione aktivnosti sa odgovarajućim standardnim devijacijama (i odgovarajućim optimalnim dozama biokoagulanata) iznosile su: $55,2 \pm 3,8$ % (0,1 ml/l), $68,3 \pm 0,3$ % (0,4 ml/l), $61,5 \pm 0,5$ % (1 ml/l) i $71,0 \pm 2,1$ % (1 ml/l) za KNO, UNO, GA i UVO biokoagulanate, respektivno.



Slika 31. Koagulaciona aktivnost (redukcija mutnoće) UVO (liofilizacija), KNO (sušenje raspršivanjem), UNO (sušenje raspršivanjem) i GA (sušenje raspršivanjem) biokoagulanata u model vodi (200 NTU, pH 6)

S obzirom da literatura o LCA koagulanata i flokulanata još uvek nije opsežna, cilj istraživanja bio je ne samo da se identifikuju kritične tačke proizvodnje za svaki biokoagulant, već i da se proširi istraživanje i uporede različiti procesi sušenja za pripremu istih tipova biokoagulanata. Potrošnja električne energije, naročito u fazi sušenja u okviru proizvodnje biokoagulanata, bila je najuticajniji faktor na životnu sredinu. Rezultati ovog dela istraživanja pokazuju da je ovaj trend prisutan kod oba tipa sušenja - sušenja raspršivanjem i liofilizacijom. Međutim, liofilizacija (proizvodnja UVO biokoagulanta) pokazala je značajno veći uticaj na životnu sredinu u poređenju sa sušenjem raspršivanjem (KNO, GA i UNO), gde je 40-80 % ukupnog uticaja poticalo iz faze sušenja i to po svim kategorijama uticaja. Najniži uticaj zabeležen je za GA biokoagulant, zahvaljujući upotrebi nosača u fazi sušenja raspršivanjem, čija su pozitivna svojstva detaljnije objašnjena u delu teze koji obrađuje sušenje raspršivanjem (Poglavlje 2.1). Iako je liofilizacija proces koji zahteva mnogo energije, ona se u značajnoj meri koristi u različitim industrijama zbog izuzetne sposobnosti očuvanja termolabilnih komponenti. U slučaju biokoagulanata, te komponente su proteini. Iz pomenutog razloga je važno dalje istražiti mogućnosti optimizacije liofilizacije na industrijskom nivou. Važno je napomenuti da je u okviru teze *spray-dryer* bio poluindustrijskog kapaciteta, dok je liofilizator bio laboratorijskog kapaciteta, što znači da se manje količine ekstrakata mogu osušiti liofilizacijom u već vremenski zahtevnom procesu (48 h za 0,5 l) u poređenju sa sušenjem raspršivanjem (40 min za 0,5 l). U većim liofilizatorima, za isto vreme, mogu se osušiti znatno veće količine ekstrakata.

Kategorije uticaja koje su u ovom istraživanju najviše pogođene potrošnjom električne energije bile su ekotoksičnost u morskim vodama i iscrpljivanje fosilnih resursa, što je direktno povezano sa ekstrakcijom i korišćenjem fosilnih goriva za proizvodnju energije. Eksploatacija fosilnih goriva dovodi do ispuštanja nafte i teških metala u morske ekosisteme i posledično narušavanja biodiverziteta. Carlqvist et al. (2020) takođe naglašavaju da je korišćenje fosilnih resursa (iscrpljivanje abiotičkih resursa) zabrinjavajuće sa aspekta životne sredine i održivosti. Nadalje, autori ističu da se potencijalni uticaj na klimatske promene, izražen kroz globalni potencijal zagrevanja, ne sme zanemariti. U navedenom radu, Carlqvist et al. (2020) ukazuju da većina nepovoljnih uticaja na životnu sredinu potiče od koraka adsorpcije u proizvodnji flokulanta od kore norveške smreke (potrošnja etanola i adsorpcionih smola), dok u ovoj studiji ti uticaji potiču od faze sušenja (potrošnja električne energije). U studiji Carlqvist et al. (2020), naglašeno je da visoka potrošnja energije ne mora nužno poticati samo iz faze sušenja, već i iz proizvodnje hemikalija potrebnih za sam proizvodni proces. Kao što je prethodno opisano, u ovoj studiji hemikalije gotovo da nisu korišćene i nepovoljni efekti potrošnje energije uglavnom potiču od faze sušenja. Potrošnja energije u fazi ekstrakcije u okviru doktorske teze kao i studiji Carlqvist et al. (2020) je slična (oko 23 MJ) kada se uporedi ekstrakcija GA biokoagulanta sa ekstrakcijom flokulanta od kore norveške smreke. Dalja obrada biokoagulanta/flokulanta razlikuje se između istraživanja sprovedenih u okviru doktorske teze i studije sprovedene od strane Carlqvist et al. (2020). Carlqvist et al. (2020) sprovedli su nekoliko dodatnih koraka da bi dobili finalni proizvod (adsorpcija, isparavanje, katjonizacija i drugo isparavanje), dok je u ovoj studiji ekstrakcija bila praćena samo fazom sušenja. Dakle, može se reći da u poređenju sa ranijim istraživanjima, proces proizvodnje predstavljen u ovoj disertaciji obuhvata manji broj koraka pripreme proizvoda i generalno manju količinu upotrebljenih hemikalija. Još jedan značajan doprinos negativnom uticaju na životnu sredinu pri proizvodnji biokoagulanta iz semena pasulja potiče od potrošnje filter papira tokom procesa ekstrakcije. To se može pripisati proizvodnji papira koja dovodi do seče šuma. Pored toga, neadekvatno odložen filter papir predstavlja novi tok otpada.

Sa druge strane, kada se posmatra ceo proizvodni proces, može se uočiti da je uticaj na oštećenje ozonskog omotača neznatan. Takođe, korišćenje hemikalija u proizvodnom procesu je

minimalno, što dodatno doprinosi niskom uticaju na atmosferu i generalno na životnu sredinu. Odlaganje otpadnih voda najviše utiče na vodene ekosisteme, podstičući eutrofikaciju i ekotoksičnost u morskim vodama zbog nekontrolisanog ispuštanja vode koja sadrži različite otpadne materije. Uticaj se primećuje i na globalno zagrevanje i iscrpljivanje fosilnih resursa. Najizraženiji uticaj u sve četiri pomenute kategorije poticao je od GA biokoagulanta, što sugerira da je korišćenje nosača značajno uticalo na karakteristike otpadnih voda i njihov uticaj na životnu sredinu. Analiza troškova pokazala je da je najskuplja proizvodnja (po FJ i po kg dobijenog biokoagulanta) vezana za UVO biokoagulant, što uglavnom potiče od velike potrošnje električne energije (Tabela 15). Važno je napomenuti da je analiza troškova rađena za proizvodnju na laboratorijskom nivou, kako bi se okvirno uporedili proizvodni procesi četiri koagulanata i da ona predstavlja samo indikaciju stvarne cene, koja bi se mogla optimizovati pri industrijskoj proizvodnji. Sa druge strane, KNO biokoagulant je pokazao najekonomičniju proizvodnju, zahvaljujući nižoj potrošnji električne energije potrebne za jednostavnu konvencionalnu čvrsto/tečnu ekstrakciju i, što je najvažnije, niskoj funkcionalnoj jedinici (FJ), što znači da je za tretiranje iste količine otpadne vode potrebno najmanje biokoagulanta u poređenju sa UNO, GA i UVO. Međutim, važno je napomenuti da je KNO biokoagulant imao niže uklanjanje mutnoće u poređenju sa ostalim biokoagulantima. Na primer, primena UVO biokoagulanta dovela je do povećanja koagulacione aktivnosti za 15,8% u odnosu na KNO biokoagulant, što ukazuje na prednosti sušenja na nižim temperaturama i očuvanje termolabilnih, aktivnih komponenti prirodnih koagulanata. Prethodno predstavljene i detaljnije opisane karakteristike biokoagulanata, poput stabilnosti i dugotrajnosti, nisu imale specifičnu relevantnost ili uticaj na LCA proizvodnog procesa. Jedna od važnih karakteristika koja može uticati na održavanje opreme za proizvodnju biokoagulanata je dodavanje nosača. Tečni ekstrakti biokoagulanata obogaćeni nosačem su manje lepljivi i mogu sprečiti začepljenje delova opreme (cevovodi za protok ekstrakta, atomizer i sl.). Još jedna razlika među biokoagulantima je tip ekstragensa - destilovana voda i rastvor NaCl. Međutim, nije primećeno da primena rastvora NaCl utiče na LCA proizvodnog procesa. Detaljnija analiza toga može biti predmet budućih istraživanja.

Ispitivanje eko-dizajna predstavlja dodatni doprinos u potvrđivanju izvodljivosti koncepta prirodnih koagulanata. Međutim, industrijsko skaliranje proizvodnog procesa trebalo bi sprovesti u budućim studijama. Postoji opravdana pretpostavka da prelazak sa laboratorijskog na industrijski nivo može dovesti do promena u izboru postupka proizvodnje biokoagulanata. Na primer, liofilizacija bi mogla biti optimizovana u velikim liofilizatorima, jer se za isto vreme može osušiti veća količina biokoagulanta, što bi smanjilo potrošnju električne energije. Neke ideje za dalja istraživanja uključuju temeljno testiranje dostupnih tehnologija i uporedne analize (različiti liofilizatori ili *spray-dryer* uređaji za industrijsku proizvodnju). Moguća poboljšanja u ekološkom profilu sva četiri proizvodna procesa mogla bi uključivati efikasnije korišćenje električne energije od strane uređaja za sušenje i alternativne ili čistije izvore električne energije. Što se tiče izvora električne energije, treba napomenuti da je električna energija u ovom inventaru iz srpske mreže, koja se uglavnom oslanja na termoelektrane na lignit. Možemo pretpostaviti da bi postavljanje posmatranog tehnološkog procesa u „zeleniju“ elektroenergetsku mrežu smanjilo ukupne ekološke uticaje faze sušenja i svih analiziranih procesa proizvodnje biokoagulanata (KNO, UNO, GA i UVO). Kako je *spray-dryer* jedini uređaj poluindustrijskog nivoa od svih korišćenih, treba napomenuti da ostatak opreme, kao što su mašine za mlevenje i prosejavanje, ekstrakciju i filtraciju, treba prilagoditi zahtevima industrijske primene. Buduća istraživanja treba da uključe ispitivanje najboljih dostupnih alternativa za opremu u velikim razmerama, u smislu veličine i konstrukcije. Korišćenjem većih količina materijala obrađenih istovremeno, vreme obrade bi se skratilo, što bi dodatno uticalo na potrošnju energije i drugih resursa (npr. česmenska i destilovana voda).

2.3.4 Rezime istraživanja ocene životnog ciklusa proizvodnje biokoagulanata

Na osnovu sva tri ispitivana aspekta procesa proizvodnje koagulanata (ekološki, ekonomski i efikasnost), može se zaključiti da ne postoji jedinstveno rešenje niti jedan biokoagulant koji je apsolutno najpovoljniji. Zbog toga je važno jasno definisati primarne ciljeve upotrebe biokoagulanata. Ipak, rezultati ove studije predstavljaju važan prvi korak ka određivanju najpovoljnije tehnologije za proizvodnju biokoagulanata. Potvrđeno je da je proces liofilizacije energetski zahtevan i da izaziva veći uticaj na životnu sredinu u poređenju sa procesom sušenja raspršivanjem, koji se koristi u proizvodnji novog praškastog biokoagulanta iz semena pasulja. Visoka potreba za energijom direktno utiče i na troškove proizvodnje biokoagulanta. Međutim, biokoagulant dobijen ovom tehnikom sušenja (UVO) pokazao je najveću sposobnost redukcije mutnoće, što ne treba zanemariti. Glavna snaga istraživanja je što pruža nove podatke o LCA procesa proizvodnje biokoagulanata sušenjem raspršivanjem i liofilizacijom. Dodatno, istraživanje uključuje upoređivanje četiri procesa proizvodnje biokoagulanata sa ekološkog, ekonomskog i aspekta efikasnosti. Sa druge strane, glavna ograničenja istraživanja su što je ono sprovedeno na laboratorijskom nivou. Kako bi se u što realnijim uslovima odlučilo o najadekvatnijem načinu proizvodnje biokoagulanata, potrebno je skalirati proces proizvodnje do industrijskog nivoa. Konačna namera je implementacija dobijenih praškastih biokoagulanata kao dela integrisanih procesnih tehnologija za tretman vode i otpadnih voda, sa ciljem redukcije mutnoće, prirodnih organskih materija i nekoliko mikropolutanata, za šta je deo istraživanja kompletnog eko dizajna, poslužio kao važna smernica. Odlaganje ili upotreba nastalog mulja nakon KF procesa predstavlja završetak životnog ciklusa biokoagulanata. Već je naglašeno da se mulj može pretvoriti u proizvod sa dodatom vrednošću i koristiti u poljoprivredi (Alnawajha et al., 2022). Pošto različiti muljevi mogu imati različita fizičko-hemijska, nutritivna i potencijalno opasna/toksična svojstva (Feria-Díaz et al., 2016), buduća istraživanja treba da obuhvate procenu mogućnosti upotrebe biokoagulanata iz semena pasulja kao đubriva ili poboljšivača zemljišta kroz detaljnu analizu navedenih karakteristika mulja.

Poglavlje III

3 ADSORPCIJA

Adsorpcija predstavlja složen proces koji obuhvata istovremeno prenos mase (difuziju) i interakciju polutanata (adsorbata) iz fluidne faze (tečne ili gasovite) na površini čvrstog materijala (adsorbenta). Data difuziona operacija se ubraja među najčešće primenjivane tehnološke operacije u tretmanu pijaćih i otpadnih voda, zahvaljujući brojnim prednostima kao što su jednostavno projektovanje i rukovanje, relativno niski troškovi, lako održavanje, visoka efikasnost, kao i odsustvo stvaranja opasnih nusproizvoda tokom procesa. Proces se odvija putem fizičke adsorpcije, hemijske adsorpcije ili kombinovanih mehanizama, pri čemu ključnu ulogu imaju specifična površina adsorbenta, hemijska priroda aktivnih mesta, pH vrednost sredine i prisustvo konkurentnih jona. Jednostavnost primene, mogućnost rada pri ambijentalnim uslovima, modularnost sistema i kompatibilnost sa drugim tehnologijama čine adsorpciju izuzetno pogodnom za integraciju u kombinovane/hibridne sisteme tretmana (Pap et al., 2021; Quesada et al., 2019; Wang and Guo, 2020).

Za proces adsorpcije, najčešće se koriste komercijalni adsorbenti kao što su aktivni ugalj, glina, zeoliti i sintetičke jonoizmenjivačke smole. Njihova prednost leži u visokoj adsorpcionoj sposobnosti, razvijenoj specifičnoj površini i pouzdanim performansama. Pomenuti komercijalni adsorbenti su standardizovani, komercijalno dostupni i tehnološki zreli, sa mogućnošću regeneracije, posebno u slučaju aktivnog uglja i smola. Sa druge strane, visoka cena, energetska intenzivna regeneracija, problem odlaganja iskorišćenog materijala, smanjena efikasnost u složenim matricama i ograničena selektivnost bez dodatne modifikacije predstavljaju glavne nedostatke ovih separacionih medijuma. Usled navedenih ograničenja, u stručnoj i naučnoj javnosti, sve više pažnje se posvećuje alternativnim adsorbentima dobijenim od prirodnih i otpadnih materijala, kao što su biougalj, poljoprivredni ostaci, prirodne gline, industrijski nusproizvodi i biosorbenti. Njihove prednosti uključuju niže ekonomske troškove i lokalnu dostupnost, valorizaciju otpada, manji ekološki otisak i mogućnost hemijske ili površinske modifikacije, a takođe se dobro ponašaju za specifične klase polutanata. Takođe, u zavisnosti od predtretmana i implementacije, mogu imati i dodatnu vrednost, kao značajni segmenti cirkularne ekonomije i održivih pristupa rešavanju različitih problema u domenu inženjerstva zaštite životne sredine i savremene poljoprivredne proizvodnje. Varijabilan hemijski sastav, slabija mehanička stabilnost, manja specifična površina u odnosu na komercijalne materijale, otežana standardizacija i potreba za dodatnom obradom i dalje predstavljaju izazove u njihovoj primeni i skaliranju (Akhtar et al., 2025; Aryee et al., 2021; Santos et al., 2022; Sheraz et al., 2024).

3.1 Fosfor

3.1.1 Teorijska osnova sa pregledom aktuelnog stanja u oblasti

Fosfor (P) je esencijalni, nezamenjiv makronutrijent koji igra ključnu ulogu u održavanju života i globalne proizvodnje hrane. Predstavlja glavni sastojak poljoprivrednih đubriva usled sposobnosti da podstiče rast biljaka (Santos et al., 2021; Zhao et al., 2023). Međutim, P je ograničen i neobnovljiv resurs, a njegove rezerve se postepeno iscrpljuju usled sve većih globalnih potreba izazvanih eksponencijalnim rastom broja stanovništva i ekstenzivne poljoprivrede. Evropska unija je visoko zavisna od spoljašnjih izvora, uvozeći više od 90 % svojih potreba za mineralnim fosforom, dok je oko 72 % globalnih rezervi koncentrisano u

Maroku (Luo et al., 2023; Santos et al., 2021). Prepoznajući njegov strateški značaj i problem u snabdevanju, Evropska komisija je u maju 2014. godine fosfatnu stenu klasifikovala kao Kritični sirovinski materijal. Iako trenutne fosilne rezerve mogu trajati nekoliko decenija (Illakwahhi et al., 2024), rastuća potražnja će neizbežno dovesti do pada kvaliteta rude, povećanja troškova proizvodnje i rasta cena đubriva (Santos et al., 2021). Stoga su oporavak i rekuperacija fosfora postali ključne strategije za obezbeđivanje sigurnosti resursa i unapređenje održive budućnosti, na globalnom nivou.

Fosfor se pojavljuje u različitim oblicima: čestični, rastvoren ili biološki/hemijski vezan, u mnogim medijumima životne sredine, kao i u otpadnim vodama, koje predstavljaju vredan sekundarni izvor fosfora (Santos et al., 2021). Rekuperacija P iz otpadnih voda ima dvostruki benefit: pruža vredan alternativni resurs i istovremeno smanjuje eutrofikaciju vodenih ekosistema redukcijom sadržaja nutrijenata (Li et al., 2023).

Za uklanjanje fosfora iz otpadnih voda na industrijskom nivou koriste se različite tehnologije, uključujući jonsku izmenu, membransku filtraciju, biološke procese, hemijsku precipitaciju i adsorpciju (Zhao et al., 2023). Među njima, adsorpcija se ističe kao ekonomična, jednostavna za izvođenje i reciklabilna metoda koja omogućava efikasnu separaciju i oporavak P putem reverzibilnog adsorpcionog-desorpcionog mehanizma (Li et al., 2023; Zhao et al., 2023).

Ukupni troškovi adsorpcionog procesa uglavnom se mogu svrstati u tri osnovne kategorije: kapitalne investicije, potrošnju energije i troškovi hemikalija (Kumar et al., 2019). Cena samog adsorbenta predstavlja samo jedan deo troškova hemikalija, dok preostala dva čine troškovi regeneracije i praktični kapacitet vezivanja (praktično opterećenje), koji takođe značajno utiču na ekonomsku isplativost procesa (Kumar et al., 2019). Adsorbenti dobijeni iz sirovina koje predstavljaju otpadne materijale često se klasifikuju kao *low-cost* adsorpcioni medijumi iz razloga što izbor prekursora može u velikoj meri doprineti smanjenju ukupnih troškova proizvodnje adsorbenta (Bhattacharyya and Gupta, 2008; Vukelic et al., 2018). Tokom istraživačkog postupka realizovanog u okviru doktorske disertacije, dizajniran je je poseban oblik adsorbenta, biouglj, odnosno materijal koji nastaje termohemijskom dekompozicijom organske materije (u ovom slučaju ljuski suncokretovih semenki) u delimičnom ili potpunom odsustvu kiseonika i pod visokim temperaturama i pritiscima (Qambrani et al., 2017; Radovic et al., 2023).

Adsorbenti u obliku biouglja, zahvaljujući bogato razgranatoj, poroznoj strukturi, velikoj specifičnoj površini, raznovrsnim funkcionalnim grupama i mineralnom sastavu, pokazali su visok potencijal za uklanjanje fosfora (Luo et al., 2023). Pomenuta svojstva mogu se dodatno unaprediti modifikacijom površine, posebno funkcionalizacijom metalnim oksidima ili hidroksidima (npr. elemenata kao što su: Fe, Mg, Al, La), što značajno povećava kapacitet adsorpcije (Zhao et al., 2023). Funkcionalizacija magnetnim metalima poput Fe pruža dodatne prednosti, uključujući lakšu separaciju zasićenih adsorbenata iz suspenzije (Slika 33), što predstavlja glavni izazov u realnoj primeni, uz prednost niske toksičnosti i prirodne dostupnosti Fe u zemljištu (Mehta et al., 2015). Izdvajanje fosforom zasićenih magnetnih adsorbenata omogućava njihovu ponovnu upotrebu kao spoorootpuštajućih đubriva, čime se doprinosi konceptu cirkularne ekonomije i zatvaranju ciklusa fosfora (Luo et al., 2023).

Principi cirkularne ekonomije danas imaju veliki značaj i ukupna naučna i stručna javnost intenzivno radi na velikom broju inženjerskih rešenja kojima bi se premise linearne ekonomije transformisale u cirkularne. Fabrike za tretman otpadnih voda predstavljaju jedan od posebnih izazova pomenutog pristupa. Adsorpcija, kao tehnološka operacija koja je često prisutna u

tretmanu, takođe daje značajan doprinos. Upotreba velikih količina otpadne biomase koja se svakodnevno generiše, za proizvodnju adsorbenata, umesto njenog odlaganja, kao i naknadna primena zasićenog adsorbenta u poljoprivredi u svojstvu oplemenjivača zemljišta, predstavlja značajan korak u razvoju zelenih tehnologija i implementaciji principa cirkularne ekonomije (Li et al., 2019; Pap et al., 2020). Pored toga, komercijalni aktivni ugalj je skuplji u poređenju sa aktivnim ugljem dobijenim iz otpadnih sirovina, zbog čega se alternativni adsorbenti često smatraju povoljnijim rešenjem prilikom projektovanja procesa (Vukelic et al., 2018).

Suncokret (*Helianthus annuus*) spada među najrasprostranjenije uljarice u svetu, stvarajući značajne poljoprivredne ostatke, naročito ljuske suncokretovih semenki (SSH), koje su nusproizvodi industrije ulja (De’Nobili et al., 2021). Globalna proizvodnja suncokretovog semena iznosila je približno 49,6 miliona tona u 2020/2021. godini (De’Nobili et al., 2021), dok je u 2025. godini, prema navođenju *United States Department of Agriculture Foreign Agricultural Service*-a, proizvodnja suncokreta bila 52.43 miliona tona (USDA FAS, 2025), čime se uočava jasan trend rasta proizvodnje pomenute biomase. Samo u Srbiji, tokom 2024. godine prema podacima sa *FEOSTAT*-a (eng. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*) proizvedeno je 623000 tona (FAO, 2025), od čega skoro 50 % čini otpad od SSH (Stanković et al., 2019). Iako SSH može biti korišćen za proizvodnju energije ili stočnu hranu, značajne količine i dalje završavaju na deponijama (Stanković et al., 2019).

Jedan od obećavajućih pravaca valorizacije je upravo pretvaranje SSH u biougalj. Biougalj dobijen od ostataka suncokreta (ljuske, stabljike, lišća) do sada je dominantno ispitivan u kontekstu uklanjanja teških metala (Ni, Pb, Cd, Cr) (Anastopoulos et al., 2021), pesticida (Szewczuk-Karpisz et al., 2021) i antibiotika (T.B. Nguyen et al., 2023; T.K.T. Nguyen et al., 2023). Ipak, istraživanja usmerena na proizvodnju biougla od SSH i primene za redukciju nutrijenata iz voda i otpadnih voda, su i dalje ograničena. Namagnetisani biougļjevi, funkcionalizovani prelaznim metalima (npr. Fe, Co, Ni) ili njihovim oksidima, privlače pažnju zbog jednostavne separacije iz vodenih sistema (X. Li et al., 2020), pri čemu su Fe-modifikovani biougļjevi najčešće korišćeni (Yi et al., 2020). Nedavna istraživanja uključivala su uklanjanje fosfata korišćenjem Fe-funkcionalizovanih biougļjeva dobijenih iz različitih poljoprivrednih, otpadnih biomasa, uključujući ljuske pirinča (Ajmal et al., 2020), kukuruznu slamu (Min et al., 2020), grančice ličija (Qin et al., 2023), kokosove ljuske (Strawn et al., 2023) i ostatke gljiva (Jack et al., 2019).

Deo istraživanja u okviru doktorske teze predstavljen u Poglavlju 3.1, obuhvatao je ispitivanje performansi uklanjanja fosfata ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) pomoću novog magnetnog biougla (FeSUN) proizvedenog od ljuski suncokretovih semena i impregniranim sa FeSO_4 . Šaržni eksperimenti sprovedeni su na model rastvorima i na realnim uzorcima otpadnih voda. Model sistemi korišćeni su da se razjasne primarni adsorpcioni mehanizmi, optimizuje adsorpcioni učinak u laboratorijskim uslovima i proceni uticaj odabranih koegzistirajućih anjona. Sveobuhvatna adsorpciona istraživanja, uključujući ravnotežne, kinetičke i termodinamičke studije, dopunjena su detaljnom fizičko-hemijskom karakterizacijom FeSUN pomoću Brunauer-Emmett-Teller (BET) analize površine, FESEM-EDX, određivanjem tačke nultog naelektrisanja (pH_{pzc}), kao i FTIR, XRD i XPS analizama. Eksperimenti desorpcije sprovedeni su kako bi se procenio potencijal FeSUN za oslobađanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, ispitujući njegovu moguću primenu kao oplemenjivača zemljišta i doprinos procesu rekuperacije nutrijenata. Na kraju, testovi sa realnim otpadnim vodama pokazali su efikasnost biougla u složenim multikomponentnim sistemima, što predstavlja ključni korak ka praktičnoj primeni, još nedovoljno istraženoj u literaturi. Kako bi se odredili odgovarajući uslovi za primenu FeSUN u integrisanim sistemima, bilo je neophodno prvo utvrditi ponašanje pomenutog medijuma u

zasebnom sistemu prečišćavanja, valorizacijom prethodno pomenutih parametara. U cilju lakšeg razumevanja postavke eksperimenata i razmatranja rezultata, u nastavku je navedena kratka teorijska osnova, u tom domenu.

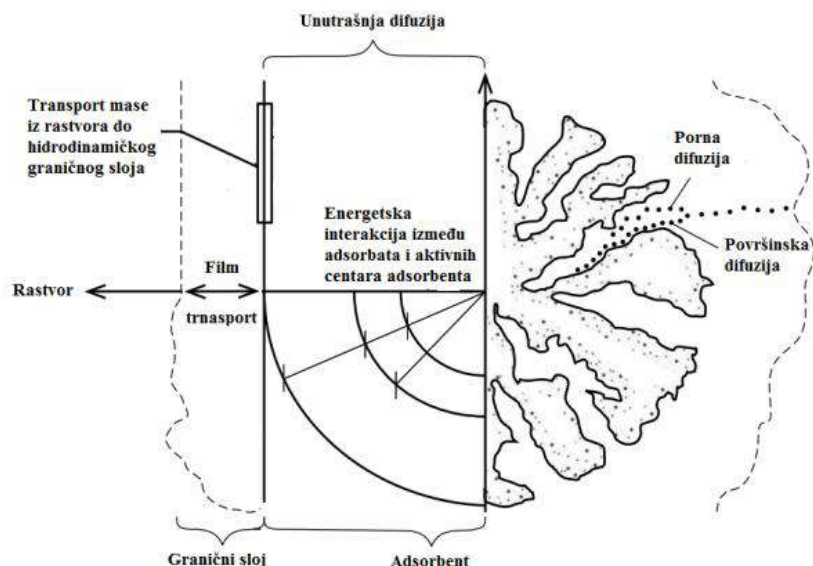
Osnove adsorpcionih mehanizama neophodnih za razumevanje i evaluaciju adsorpcije targetnih polutanata

Transport adsorbata iz rastvora do aktivnih mesta na površini i unutar čestice adsorbenta ograničen je otporima prenosa mase. Upravo ti otpori određuju koliko je vremena potrebno da se uspostavi adsorpciona ravnoteža. Ravnoteža se, pogotovo kod adsorbenata sa razvijenom poroznošću (sa razvijenim makro- (efektivni prečnik > 50 nm), mezo- (efektivni prečnik u rasponu 2-50 nm) i mikroporama (efektivni prečnik < 2 nm), ne uspostavlja trenutno. Brzina kojom se proces odvija definisana je kinetikom adsorpcije. Proučavanje kinetike je od ključnog značaja jer omogućava identifikaciju stadijuma koji predstavlja limitirajući stadijum u transportu mase, odnosno onog koji kontroliše ukupnu brzinu procesa, kao i određivanje relevantnih transportnih parametara. Dati parametri, zajedno sa podacima o ravnoteži adsorpcije, neophodni su za proračun potrebnog kontaktnog vremena u različitim tipovima adsorpcionih reaktora. U okviru doktorske teze, određivanje kontaktnog vremena bilo je od ključnog značaja za dalje projektovanje integrisanih sistema.

Brzina odvijanja adsorpcije zavisi od svojstava adsorbenta i adsorbata, ali i od radnih uslova procesa, među kojima su naročito značajni temperatura, pH vrednost rastvora i hidrodinamički režim sistema. Sam mehanizam adsorpcije (Slika 32) može se posmatrati kroz četiri uzastopna koraka:

- a) Transport molekula adsorbata iz mase rastvora ka hidrodinamičkom graničnom sloju koji se obrazuje oko čestice adsorbenta;
- b) Prenos adsorbata kroz granični sloj do spoljašnje površine čestice, filmska (spoljašnja) difuzija;
- c) Kretanje adsorbata unutar porozne strukture čestice, intračestična ili unutrašnja difuzija. Dati proces obuhvata potpunu difuziju (transport kroz tečnost koja ispunjava pore) i/ili površinsku difuziju (kretanje duž već adsorbovanog sloja na unutrašnjim zidovima pora) i
- d) Uspostavljanje energetske interakcije između molekula adsorbata i aktivnih mesta na površini adsorbenta, čime dolazi do vezivanja adsorbata.

Tokom planiranja i projektovanja tehnološkog postupka adsorpcije potrebno je precizno utvrditi sve parametre koji utiču na uspešnost uklanjanja određenih polutanata. Da bi proces bio primenljiv u praksi, neophodno je dobro poznavanje karakteristika adsorbenta, adsorbata, kao i operativnih uslova pod kojima se proces odvija. Karakteristike adsorbenta obuhvataju njegove fizičke i hemijske osobine, ali i mogućnost regeneracije nakon zasićenja. Sa druge strane, osobine adsorbata koje imaju značajan uticaj na proces uključuju molekulsku masu i građu molekula, jonski radijus i hidratizirani jonski radijus, elektronegativnost, oksidaciono stanje, proizvod rastvorljivosti i polarnost. Pored toga, na efikasnost adsorpcije utiču i procesni parametri kao što su svojstva rastvora, intenzitet mešanja, trajanje kontakta između faza i količina upotrebljenog adsorbenta (Sokolović and Sokolović, 2002; Sukmana et al., 2021). Detaljniji mehanizmi adsorpcije na alternativnom biogljaju od semenki suncokreta evaluirani su i objašnjeni u delu sa rezultatima.



Slika 32. Mehanizmi adsorpcije (Crittenden et al., 2012; Pap, 2017)

Prilikom ispitivanja adsorpcije, koriste se kinetički modeli kako bi se utvrdilo kojom brzinom se adsorpcija odvija i identifikovali mogući mehanizmi koji kontrolišu brzinu procesa (površinska reakcija, hemisorpcija, difuzija itd.). Najčešće primenjivani modeli su: *Lagergreen* model pseudo-prvog reda (PFO) (jednačina (5)), *Ho-McKay* model pseudo-drugog reda (PSO) (jednačina (6)), *Elovich* model (jednačina (7)) (reakcioni kinetični modeli) i *Weber-Morris* (*W-M*) model međučestične difuzije (jednačina (8)) (difuzioni kinetički model) (Blanchard et al., 1984; Lagergren, 1898; Roginsky and Zeldovich, 1934; Weber and Morris, 1963).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (7)$$

$$q_t = k_i t^{1/2} + C_i \quad (8)$$

gde q_t predstavlja adsorpcioni kapacitet za dati adsorbat u vremenu t (mg/g), q_e je ravnotežni adsorpcioni kapacitet za dati adsorbat (mg/g), k_1 i k_2 su konstante PFO (min^{-1}) i PSO (g/mg min) modela, respektivno. α je konstanta početne brzine adsorpcije ($\text{mg/g} \cdot \text{min}$), β koeficijent desorpcije (mg/g), k_i konstanta brzine međučestične difuzije ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$), a C_i konstanta koja odražava debljinu graničnog sloja (mg/g).

Model adsorpcione izoterme može da ukaže na mehanizam interakcije između adsorbenta i adsorbata pri konstantnoj temperaturi. Na eksperimentalne podatke dobijene tokom istraživanja primenjena su četiri modela izoterme: *Langmuir* (jednačina (9)), *Freundlich* (jednačina (10)) i *Temkin* (jednačina (11)) i *Dubinin-Radushevich* (*D-R*) izoterma (12) (Dubinin et al., 1947; Freundlich, 1907; Langmuir, 1918; Tempkin and Pyzhev, 1940):

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (11)$$

$$q_e = q_m e^{-K_{DR} \varepsilon^2} \quad (12)$$

gde je C_e ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/l), q_{\max} maksimalni teorijski monoslojni saturacioni adsorpcioni kapacitet (mg/g), K_L Langmuir-ova konstanta (l/mg), K_F Freundlich-ova konstanta (mg/g)/(mg/l)ⁿ, dok je n (0 < n < 10) Freundlich-ov bezdimenzioni broj koji ukazuje na intenzitet pogonske sile adsorpcije ili heterogenost površine. A_T predstavlja konstantu ravnotežnog vezivanja (l/mg), koja odgovara maksimalnoj energiji vezivanja, a konstanta b_T je povezana sa toplotom adsorpcije (J/mol). K_{DR} je konstanta D-R (mol²/kJ²) modela, koristi se za izračunavanje energije adsorpcije u D-R modelu ($K_{DR}=1/2E^2$). Parametri q_{\max} i q_m predstavljaju teorijski maksimalni adsorpcioni kapacitet predviđen Langmuir i D-R modelom, respektivno. ε je Polanyi potencijal.

Termodinamička ispitivanja predstavljaju važnu komponentu u analizi mehanizma adsorpcije. Promena Gibsove slobodne energije je ključni faktor za određivanje stepena spontanosti adsorpcionog procesa. Gibsova slobodna energija ΔG (kJ/mol) može se izračunati prema jednačinama (13) i (14)

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (13)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (14)$$

gde je ΔH entalpija (kJ/mol), ΔS entropija (kJ/mol·K), a K_C ravnotežna konstanta.

Poznata van't Hoff-ova jednačina se dobija iz prethodne dve jednačine:

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{linearna}) \quad (15)$$

$$K_C = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right) \quad (\text{nelinearna}) \quad (16)$$

$$K_C = M_A \times \frac{C_A^0}{\gamma_A} \times 1000 \times K_L \quad (17)$$

Gde je M_A (g/mol) molekulska masa adsorbata, K_L je Langmuir-ova konstanta (l/mg), C_A^0 (mol/l) standardna koncentracija adsorbata ($C_A^0 = 1$ mol/l), γ_A bezdimenzioni koeficijent aktivnosti adsorbata (pretpostavljen kao jedan), faktor 1000 služi za konverziju jedinica iz grama u miligrame, T (K) je temperatura i R (8,314 J/mol K) univerzalna gasna konstanta (Lima et al., 2021).

3.1.2 Materijali i metode

3.1.2.1 Sirovine i hemikalije

Alternativni biouglj pripremljen je od poljoprivrednog otpada, ljuski suncokretovih semenki (ljuski suncokreta) (SSH), prikupljenih iz lokalne industrije za proizvodnju suncokretovog ulja u Srbiji. Svi reagensi su bili analitičkog kvaliteta. Gvožđe(II)-sulfat (FeSO₄) je korišćen za funkcionalizaciju biouglja, dok je kalijum-dihidrogen-fosfat (KH₂PO₄) korišćen za pripremu

1000 mg/l $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ standardnog rastvora sa ultračistom vodom tipa I (Milli-Q® Direct 8 sistem). Podešavanje pH vrednosti tokom eksperimenata vršeno je pomoću 0,1 mol/l NaOH ili HCl rastvora.

3.1.2.2 Priprema adsorbenta

SSH je ručno očišćen, opran vodom, osušen u peći na 100 °C, samleven i prosejan da bi se dobile čestice veličine između 800 μm i 2 mm. Za funkcionalizaciju gvožđem, SSH je potopljen u 9,5 % FeSO_4 rastvor (9,562 g FeSO_4 u 100 ml destilovane vode) u odnosu mase gvožđa i biomase od 35 wt %, mešan pri 200 rpm tokom 2 h, a zatim sušen u peći na 105 °C preko noći. Impregnisana biomasa je zatim pirolizovana na 650 °C tokom 15 min u peći za žarenje (Carbolite CWF 1200), oprana sa Milli-Q vodom kako bi se uklonili ostaci nečistoća i ponovo sušena na 105 °C. Dobijeni magnetni biougalj je označen kao FeSUN (Slika 33). Za uporednu analizu pripremljena su još tri materijala: SSH (sirove, netretirane ljske suncokreta), SUN (termički tretirane ljske, bez funkcionalizacije sa FeSO_4) i FeSSH (FeSO_4 -impregnisane ljske, bez termičke aktivacije). Pomenute modifikacije adsorbenata su korišćene kako bi se procenio uticaj termičkog tretmana i funkcionalizacije gvožđem na adsorpcioni afinitet ka fosfatima.



Slika 33. Magnetni biougalj od suncokretnovih ljski (FeSUN)

3.1.2.3 Fizičko-hemijska karakterizacija biouglja

Prinos FeSUN (%) dobijenog medijuma tokom aktivacije, računat je prema formuli:

$$\text{Prinos (\%)} = \frac{W_b}{W_s} \times 100 \quad (18)$$

gde W_s i W_b predstavljaju masu biomase pre i nakon termičkog tretmana, respektivno.

Pre analize svi uzorci su filtrirani kroz 0,45 μm njlon (NYL) filtere. Koncentracija rastvorenog $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ određena je utvrđenom metodom sa upotrebom askorbinske kiseline (APHA, 2005) pomoću automatskog analizatora Seal AQ2 (apsorbanca na 880 nm).

Karakterizacija adsorbenta uključivala je: određivanje specifične površine i raspodele pora metodom adsorpcije gasa (BET) (Quantachrome Autosorb iQ), utvrđivanje morfologije površine i elementarnog sastava putem skenirajuće elektronske mikroskopije sa energodisperzivnom rendgenskom spektroskopijom (FESEM-EDX) (JEOL JSM-7800-F), identifikaciju kristalne i amorfne faze rendgenskom difrakcijom (XRD) (D2 Phaser, Bruker),

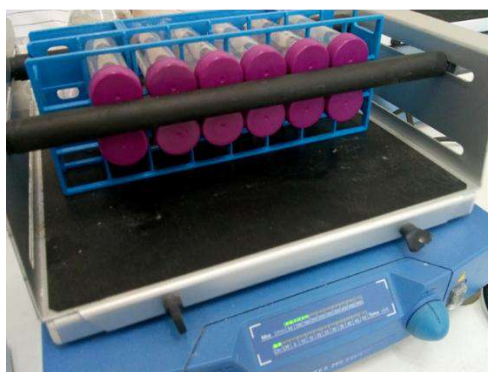
determinisanje funkcionalnih grupa na površini biougla pomoću infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR) ($600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, rezolucija 2 cm^{-1} , Nexus 670, Thermo Nicolet), određivanje površinskog elementarnog sastava i hemijskog sastava pomoću rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) (Thermo Scientific K-Alpha) i određivanje tačke nultog naelektrisanja takozvanom „drift“ metodom (pH_{pzc}) (Fiol and Villaescusa, 2009).

3.1.2.4 Adsorpcioni eksperimenti

Šaržni adsorpcioni eksperimenti (Slika 34) sprovedeni su u polipropilenskim centrifugalnim epruvetama zapremine 50 ml koje su sadržale definisanu masu FeSUN suspendovanu u 30 ml rastvora $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ili realnih uzoraka otpadne vode sa unapred određenim početnim koncentracijama $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$. Nakon uspostavljanja ravnoteže, suspenzije su filtrirane kroz najlonske špic-filtre poroznosti $0,45\text{ }\mu\text{m}$ (Fisherbrand, UK), pre analize.

Početna ispitivanja sprovedena su u svrhu procene efikasnosti uklanjanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ pomoću četiri različita adsorbenta: SSH, FeSSH, SUN i FeSUN. U okviru eksperimenata, 120 mg adsorbenta dodato je u 30 ml rastvora $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (20 mg/l, pH 6) i mešano brzinom od 200 rpm, tokom noći.

Dalji eksperimenti sprovedeni su u cilju utvrđivanja uticaja doze adsorbenta (30-240 mg; što odgovara 1-8 g/l) i pH vrednosti rastvora (2-10) na performanse FeSUN pod istim ostalim uslovima eksperimentalnog istraživanja (vreme kontakta 15 h, 200 rpm, početna koncentracija $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 20 mg/l). Kinetika adsorpcije procenjena je suspendovanjem 800 mg FeSUN (4 g/l) u 200 ml rastvora $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (početne koncentracije 20 mg/l i početne pH 6). Uzorci (aliquoti) su uzimani u vremenskim intervalima od 5 min do 1440 min, filtrirani i analizirani u cilju određivanja rezidualne koncentracije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$. Ravnotežna studija sprovedena je korišćenjem 120 mg FeSUN (doza: 4 g/l) u 30 ml rastvora sa početnim koncentracijama $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ od 0,1 do 50 mg/l (0,1, 0,5, 1, 5, 10, 20, 30 i 50 mg/l) pri pH 6, u toku 23 h. Termodinamički parametri određeni su pod istim uslovima kao i ravnotežni, samo na tri različite temperature (20, 30 i $40\text{ }^\circ\text{C}$). Matematički izrazi svih analiziranih ravnotežnih i kinetičkih modela prethodno su navedeni u Poglavlju 3.1.1.



Slika 34. Šaržni adsorpcioni eksperimenti

Kompetitivna adsorpcija ispitana je korišćenjem model rastvora koji su sadržali 20 mg/l $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ i 20 mg/l arsenata (As(V)). U te svrhe, 120 mg FeSUN (4 g/l) dodato je u 30 ml rastvora (pH 6) i mešano 23 h pri brzini od 200 rpm.

Radi procene efikasnosti FeSUN za uklanjanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ u realnim uslovima, šaržni eksperimenti su urađeni sa dva različita realna uzorka vode: efluent iz destilerije viskija i jezerska voda sa izraženim stepenom eutrofikacije. Voda iz jezera je dodatno obogaćena (spajkovana) sa $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ do početne koncentracije od približno 20 mg/l, dok je efluent destilerije sadržao prirodno visoku koncentraciju $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ i korišćen je bez dodatnog obogaćivanja. Doza adsorbenta iznosila je 4 g/l za jezersku vodu i 2 g/l za industrijsku otpadnu vodu. Vreme kontakta bilo je 23 h za jezersku vodu i 2 h za efluent iz destilerije, uz konstantnu brzinu mešanja od 200 rpm u svim slučajevima. Početne fizičko-hemijske karakteristike oba uzorka vode date su u Tabeli 5.

Svi eksperimenti izvedeni su u duplikatu, a rezultati su prikazani kao srednje vrednosti sa odgovarajućim standardnim devijacijama. Efikasnost uklanjanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (R , %) izračunata je prema sledećoj jednačini:

$$R (\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (19)$$

gde je C_o (mg/l) početna koncentracija $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, a C_e (mg/l) ravnotežna koncentracija $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$.

Adsorpcioni kapacitet računat je prema sledećoj jednačini:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (20)$$

gde je m (mg) masa biouglja, a V (ml) zapremina uzorka.

3.1.2.5 Desorpcioni eksperimenti

Desorpcija je izvedena pomoću rastvora NaOH (molarnosti 0,1, 0,5 i 1 M) u tri ponavljanja. Na početku je 120 mg FeSUN dovedeno u ravnotežu sa 30 ml rastvora $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (početna koncentracija: 10 mg/l $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) uz kontinuirano mešanje tokom 23 h. Zasićeni adsorbent je zatim izdvojen centrifugiranjem pri 4000 rpm u trajanju od 10 min. Desorpcija je sprovedena dovođenjem u kontakt zasićenog adsorbenta sa rastvorima NaOH prethodno navedenih molarnosti, pri odnosu tečno-čvrsto od 500 ml/g (0,1 g adsorbenta u 50 ml rastvarača) na 22 °C tokom 2 h. Nakon uspostavljanja ravnoteže, supernatant je prikupljen, a koncentracija $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ kvantifikovana.

Efikasnost desorpcije i desorbovani $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ izračunati su na osnovu sledećih jednačina:

$$d_E = \frac{q_d}{q_a} \times 100 \quad (21)$$

$$q_D = \frac{C_{t,des}}{m} \times V \quad (22)$$

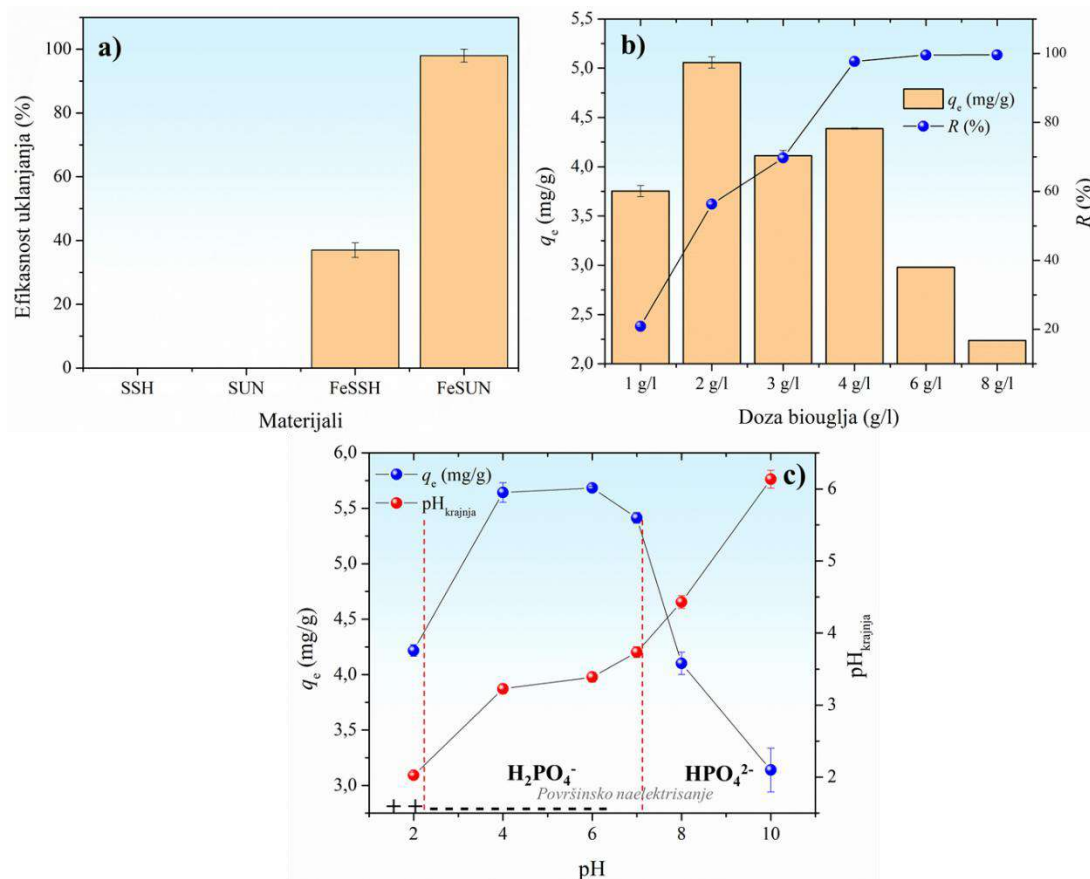
gde je: q_a (mg/g) adsorpcioni kapacitet, $C_{t,des}$ (mg/l) koncentracija $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ u desorbovanom uzorku, V (ml) zapremina uzorka i m (mg) masa nezasićenog FeSUN.

3.1.3 Rezultati i diskusija

3.1.3.1. Inicijalni adsorpcioni eksperimenti i uticaj tipa adsorbenta i pH vrednosti na uklanjanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$

Slika 35a prikazuje sposobnost uklanjanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ pomoću različitih medijuma dobijenih od ljuski suncokreta (SSH). Netretirana biomasa (SSH) i termički modifikovani, nefunkcionalizovani biougalj (SUN) pokazali su zanemarljivu efikasnost uklanjanja, čak i nakon 23 h kontakta. Suprotno tome, Fe-funkcionalizovane ljuske suncokreta bez termičke aktivacije (FeSSH) postigle su efikasnost uklanjanja od 37 %, dok je termohemijski modifikovani biougalj (FeSUN) pokazao najvišu efikasnost od 98 %. Dobijeni rezultati potvrđuju da kombinacija funkcionalizacije gvožđem i termičkog tretmana značajno poboljšava adsorpciju $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, što opravdava izbor FeSUN za dalja ispitivanja. Pored toga, FeSUN je pokazao visok prinos proizvodnog procesa od $89,9 \pm 0,2$ %, što ukazuje na efikasnost procesa obrade i mogućnost njegovog skaliranja. Slična poboljšanja adsorpcije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ modifikacijom gvožđem dobijena su i u drugim istraživanjima. Na primer, Fe-funkcionalizacija sojine slame, uljane repice i ljuski kikirikija povećala je adsorpciju $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ za faktore 50, 19 i 23, respektivno, u poređenju sa nemodifikovanim materijalima (Qian et al., 2023). Slično tome, Fe (III) modifikacija značajno je poboljšala vezivanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ na biouglju od kokosove ljuske, prema rezultatima objavljenih od strane Zhong et al. (2019).

Uticaj doze FeSUN na uklanjanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ prikazan je na Slici 35b. Kako se doza adsorbenta povećavala, očekivano, povećavala se i efikasnost adsorpcije, dostižući skoro 100 % uklanjanja pri dozi 4 g/l, dok je postignut kapacitet adsorpcije pri datoj vrednosti iznosio 4,4 mg/l. Dalje povećanje doze FeSUN smatralo se nepotrebnim i neopravdanim, pa je za dalje eksperimente odabrana vrednost od 4 g/l. pH vrednost rastvora je pokazala, očekivano, značajan uticaj na kapacitet adsorpcije (Slika 35c). Maksimalna adsorpcija postignuta je pri pH vrednosti 6 i ostala je visoka u blizini neutralne pH vrednosti, što je u skladu sa prethodno objavljenim performansama magnetizovanih biougljeva (Tabela 18). Iako je pri pH 4 FeSUN imao drugi po veličini adsorpcioni kapacitet, rad u kiselim uslovima predstavlja praktične izazove na ekonomskom i industrijskom nivou, uključujući veće troškove hemikalija i kontrolu korozije. Performanse biougla su značajno opale u jakim kiselim i jakim alkalnim sredinama. Tačka nultog naelektrisanja (pH_{pzc}) FeSUN iznosila je 2,1 (Slika 40a), što ukazuje na to da je površina adsorbenta pozitivno naelektrisana ispod pH_{pzc} , a negativno iznad. Hemijski oblici $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ variraju u zavisnosti od pH vrednosti, što utiče na elektrostatičke interakcije. Pri $\text{pH} > 2$, odbojne sile između negativno naelektrisanih površina adsorbenta i $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ anjona smanjuju efikasnost adsorpcije (Li et al., 2020). Uočen efekat je manje izražen između pH vrednosti 2 i 6,5, gde $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ nosi manju negativnu količinu naelektrisanja, ali postaje značajan iznad pH vrednosti 6,5 usled povećanja gustina naelektrisanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$. Kapacitet adsorpcije je takođe smanjen ispod pH vrednosti 2, gde $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ pretežno postoji u neutralnom molekulskom obliku, ograničavajući elektrostatičko privlačenje ka pozitivno naelektrisanj površini FeSUN. Slična zapažanja zabeležena su i u okviru istraživanja Silva et al. (2020), gde je adsorpcija $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ pri pH vrednosti 1 bila minimalna za magnetizovan biougalj. Navedene činjenice naglašavaju ključnu ulogu elektrostatičkih interakcija kao jednog od glavnih mehanizama adsorpcije, posebno za Fe-modifikovane biougljeve, koji često imaju niske vrednosti pH_{pzc} (Muscarella et al., 2025; Silva et al., 2020; Tu et al., 2023).

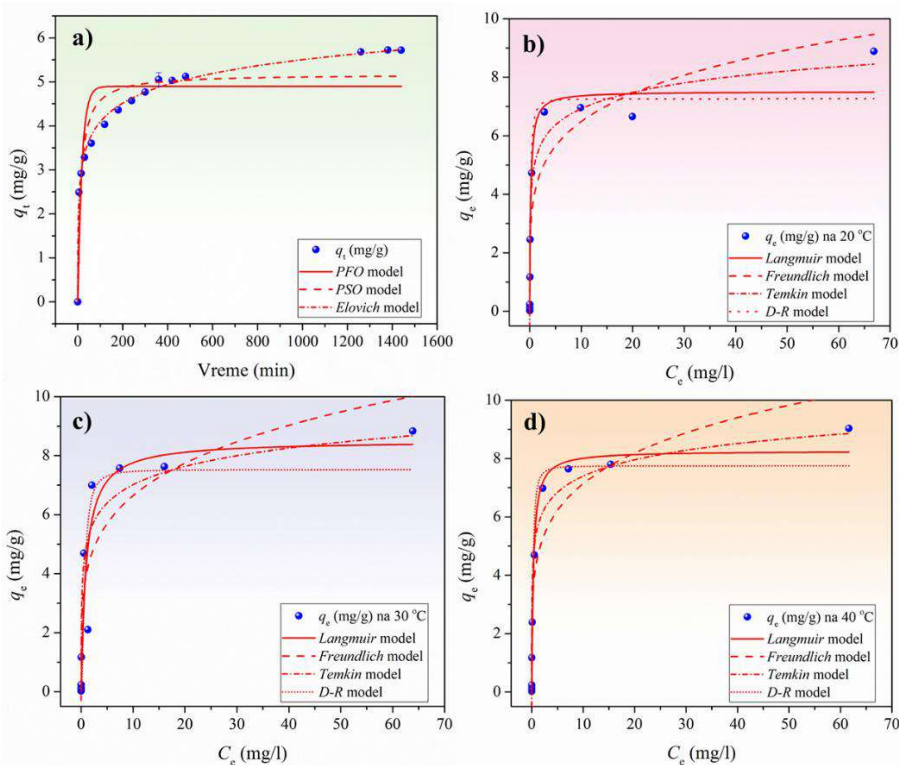


Slika 35. (a) Uklanjanje PO_4^{3-} -P pomoću netretiranog, sirovog materijala (SSH), SSH biouglja bez impregnacije (SUN), impregniranog SSH bez pirolize (FeSSH) i funkcionalizovanog biouglja (FeSUN); (b) uticaj doze FeSUN na uklanjanje PO_4^{3-} -P; (c) uticaj početne pH vrednosti rastvora na uklanjanje PO_4^{3-} -P (eksperimentalni uslovi za (a-c): početna koncentracija: 20 g/l; vreme kontakta: 15-23 h; brzina mešanja: 200 rpm; temperatura: 20 °C; (a): masa FeSUN: 120 mg; početni pH: 6; (b): početni pH: 7; masa FeSUN: 30, 60, 90, 120, 180 i 240 mg; (c): početni pH: 2 - 10; masa FeSUN: 60 mg)

3.1.3.2. Uticaj vremena kontakta i modelovanje kinetike adsorpcije

Uticaj vremena kontakta na uklanjanje PO_4^{3-} -P pomoću FeSUN prikazan je na Slici 36a. Uočena je brza inicijalna adsorpcija, pri čemu je kapacitet adsorpcije porastao na 2,8 mg/g u prvih 5 min. Data vrednost se skoro udvostručila u naredna 2 h (4,2 mg/g), nakon čega se brzina adsorpcije usporila. Nakon 7 h, kapacitet je dostigao 5,1 mg/g, a ravnoteža je postignuta približno nakon 23 h, sa kapacitetom adsorpcije od 5,7 mg/g. Brz porast uklanjanja PO_4^{3-} -P u početnoj fazi, praćen postepenim približavanjem ravnoteži, ukazuje da proces ima dve jasno odvojene faze: (i) brzu adsorpciju na površini i (ii) sporiju unutrašnju difuziju. Brza početna reakcija se može pripisati obilju dostupnih aktivnih mesta na FeSUN, posebno Fe-OH funkcionalnih grupa uvedenih tokom funkcionalizacije, koje intenzivno interaguju sa PO_4^{3-} -P jonima putem razmene liganada i vodoničnih veza (Kang et al., 2021). Sledeća, sporija faza odražava procese kontrolisane difuzijom, gde fosfatni joni migriraju u mezopore i mikropore strukture biouglja. BET analiza je potvrdila prisustvo bogate porozne strukture (Tabela 20), koja olakšava unutrašnju difuziju, ali uvodi kinetička ograničenja kako se aktivna mesta postepeno popunjavaju (Zhou et al., 2025).

Da bi se razjasnila kinetika adsorpcije, primenjena su tri modela: pseudo-prvog reda (PFO), pseudo-drugog reda (PSO) i *Elovich* model (Slika 36a). Među njima, *Elovich* model je dao najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima, sa najvišim koeficijentom korelacije ($R^2 = 0,99$), najnižom *RMSE* vrednošću (0,17) i najmanjom χ^2 vrednošću (0,01) (Tabela 16), što ukazuje na energetski izuzetno heterogenu površinu (Wu et al., 2009). *Elovich* model takođe može ukazivati na to da je hemisorpcija dominantni mehanizam adsorpcije (Bellahsen et al., 2021). Pretpostavka je dalje proverena kroz instrumentalnu karakterizaciju medijuma i termodinamičke studije.



Slika 36. (a) Uticaj vremena kontakta na uklanjanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ i odgovarajući kinetički modeli; (b-d) uticaj početne koncentracije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ na adsorpcionu ravnotežu i odgovarajući ravnotežni modeli (eksperimentalni uslovi za (a-d): početna pH: 6; brzina mešanja: 200 rpm; temperatura: 20 °C; (a): početna koncentracija: 20 mg/l; vreme kontakta: 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600, 1380 i 1440 min; masa FeSUN: 0,8 g; zapremina model rastvora: 200 ml; (b-d): početna koncentracija: 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 20, 30, 40 i 50 mg/l; vreme kontakta: 23 h; masa FeSUN: 120 mg)

Visoka vrednost α u odnosu na β ukazuje na vrlo brzu inicijalnu fazu adsorpcije, praćenu postepenim smanjenjem brzine kako se aktivna mesta zauzimaju (Aziam et al., 2025). Slična zapažanja prikazana su i od strane Bellahsen et al., (2021) za adsorpciju $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ na Fe-impregnisanim adsorbentima od kore narandže. Iako je PSO model bio drugi po kvalitetu slaganja u prikazanoj studiji, što je podržano relativno visokim R^2 i dobrom korelacijom između izračunatih i eksperimentalnih kapaciteta, on se često navodi kao najbolji model za adsorpciju $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ na Fe-impregnisanim adsorbentima (Tabela 18), dodatno potvrđujući ulogu hemisorpcije kao limitirajućeg stadijuma datog tipa adsorpcije (Wang et al., 2012)).

Tabela 16. Reakcioni kinetički modeli adsorpcije PO_4^{3-} -P na FeSUN

Biouglj	FeSUN	
	$q_{t, \text{exp}}$ (mg/g)	5,72
Model pseudo-prvog reda	$q_{t, \text{cal}}$ (mg/g)	4,90
	k_1 (min^{-1}) $\times 10^{-3}$	53,3
	R^2	0,78
	$RMSE$	0,71
	χ^2	0,51
Model pseudo-drugog reda	$q_{t, \text{cal}}$ (mg/g)	5,18
	k_2 (g/mg min) $\times 10^{-3}$	14,7
	t (min)	13,1
	R^2	0,89
	$RMSE$	0,52
	χ^2	0,27
Elovich model	α (mg/(g min))	4,83
	β (mg/g)	1,63
	R^2	0,99
	$RMSE$	0,11
	χ^2	0,01

3.1.3.3 Ravnotežna i termodinamička studija

Uticaj početne koncentracije PO_4^{3-} -P (0,1-50 mg/l) na adsorpciju PO_4^{3-} -P pomoću FeSUN ispitivan je na različitim temperaturama (Slika 2b-d). Kapacitet adsorpcije je rastao sa povećanjem početne koncentracije PO_4^{3-} -P, od 0,02 do 6,9 mg/g, dok je efikasnost uklanjanja opadala sa 98,9 % na 57,2 %, što odražava zasićenje dostupnih aktivnih mesta. Ravnotežni region je primećen pri koncentracijama iznad 40 mg/l, sa samo manjim promenama na 50 mg/l, što ukazuje na skoro potpuno popunjavanje aktivnih mesta.

Za opisivanje i analizu tipa adsorpcije primenjena su četiri ravnotežna modela: *Langmuir*, *Freundlich*, *Temkin* i *Dubinin-Radushkevich (D-R)* model (Slika 2b-d). Eksperimentalni podaci su se najbolje slagali sa *Langmuir* i *D-R* modelima, što potvrđuju visoki koeficijenti korelacije ($R^2 = 0,97$ i $0,96$, respektivno) i niske vrednosti greške ($RMSE$ i χ^2 : 0,60 i 0,36 za *Langmuir*; 0,70 i 0,49 za *D-R*) (Tabela 17). Na osnovu *Langmuir* modela procenjen je maksimalni adsorpcioni kapacitet (q_{max}) od 8,9 mg/g (na 20 °C), što je u dobroj korelaciji sa rezultatima drugih studija, pri čemu su dobijeni rezultati bolji u odnosu na neke biougljeve dobijene iz poljoprivrednog otpada, poput pirinčanih ljuski (4,45 mg/g) (Ajmal et al., 2020) i stajnjaka (2,3 mg/g) (Strawn et al., 2023). Međutim, maksimalni adsorpcioni kapacitet FeSUN je pokazao niže vrednosti od magnetizovanog biouglja iz gljivične biomase (23,9 mg/g) (Jack et al., 2019). Treba imati u vidu da su poređenja adsorpcionih kapaciteta među studijama više indikativna, s obzirom da su eksperimenti realizovani pod različitim eksperimentalnim uslovima, kao što se može videti u Tabeli 18. Posmatrani rast kapaciteta adsorpcije sa povećanjem početne koncentracije PO_4^{3-} -P, u kombinaciji sa dobrim slaganjem sa *Langmuir* modelom, ukazuje na monoslojnu adsorpciju na homogenoj površini, obogaćenu specifičnim aktivnim centrima (Yu et al., 2022).

Relativno visoka *Langmuir*-ova konstanta ($K_L = 4.98$ l/mg) ukazuje na jak afinitet FeSUN ka PO_4^{3-} -P, što je u skladu sa mehanizmom razmene liganada na Fe-OH aktivnim mestima (Qian et al., 2023; Tran et al., 2017). Suprotno tome, srednja slobodna energija (E) dobijena iz *D-R* modela iznosi 0,16 kJ/mol, što sugerise uključivanje slabih Van der Valsovih sila ($E < 8$ kJ/mol) (Cantu et al., 2014; Foo and Hameed, 2010). Istovremeno slaganje sa *Langmuir* i *D-R* modelom može se objasniti bogatom poroznom strukturom FeSUN, koja omogućava difuziju i slabe Van der Vals interakcije unutar mikropora, dok kompleksacija nastaje na Fe-aktivnim mestima na površini, što potvrđuju BET, XPS i FTIR analize (Zhou et al., 2025).

Tabela 17. Ravnotežni modeli za adsorpciju PO_4^{3-} -P na FeSUN

Biougalj		FeSUN		
	T (°C)	20	30	40
	$q_{\max, \text{exp}}$ (mg/g)	8,88	8,83	9,03
<i>Langmuir</i> izoterma	q_{\max} (mg/g)	7,51	8,51	8,27
	K_L (l/mg)	4,98	1,04	3,08
	R^2	0,97	0,87	0,98
	$RMSE$	0,60	1,28	0,49
	χ^2	0,36	1,64	0,24
	<i>Freundlich</i> izoterma	K_F ((mg/g)/(mg/l) ⁿ)	4,10	3,99
$1/n$		0,20	0,22	0,20
R^2		0,89	0,82	0,91
$RMSE$		1,11	1,51	1,10
χ^2		1,23	2,27	1,21
<i>Temkin</i> izoterma	A_T (l/g)	575	252	997
	B_T (J/mol)	3065	2737	3051
	R^2	0,96	0,87	0,95
	$RMSE$	0,70	1,28	0,85
	χ^2	0,48	1,65	0,72
<i>D-R</i> izoterma	q_{DR} (mg/g)	7,26	7,53	7,75
	K_{DR} (mol ² /kJ ²) x 10 ⁻⁸	3,02	14,4	3,98
	E (kJ/mol)	4,07	1,86	3,55
	R^2	0,96	0,81	0,95
	$RMSE$	0,70	1,57	0,78
	χ^2	0,49	2,46	0,60

Tabela 18. Poređenje uklanjanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ na različitim biougljevima i FeSUN

Adsorbent	Eksperimentalni uslovi					Najbolji kinetički modeli	Najbolji ravnotežni modeli	q_{\max} (mg/g)	Reference
	C_0 (mg/l)	V (ml)	m (mg)	t (h)	pH				
Biougalj od pirinčane ljuske	150	10 g/l		24	8	PSO	<i>Langmuir</i> i <i>Freundlich</i>	4,45	(Ajmal et al., 2020)
Modifikovani biougalj od pirinčane ljuske	150	10 g/l		24	8	PSO	<i>Langmuir</i> i <i>Freundlich</i>	9,38	(Ajmal et al., 2020)
Biougalj od drveta	150	10 g/l		24	8	PSO	<i>Langmuir</i> i <i>Freundlich</i>	5,67	(Ajmal et al., 2020)
Modifikovani biougalj od drveta	150	10 g/l		24	8	PSO	<i>Langmuir</i> i <i>Freundlich</i>	11,1	(Ajmal et al., 2020)
Magnetit	150	10 g/l		24	8	PSO	<i>Langmuir</i> i <i>Freundlich</i>	7,79	(Ajmal et al., 2020)
Magnetni biougalj dobijen iz otpada gljivične biomase	90	50	100	24	n.d.	/	<i>Freundlich</i>	23,9	(Jack et al., 2019)
Magnetni biougalj od vodenog zumbula	150	40	200	24	3-9	PSO	<i>Langmuir-Freundlich</i>	5,07	(Cai et al., 2017)
CSBC	200	/	100	4	2-10	PSO	<i>Langmuir</i>	0,005	(Qin et al., 2023)
GBC								12,6	
ZBC								8,25	
AD	100	10	200	24	6,5	/	<i>Freundlich</i> i <i>Langmuir</i>	2,3	(Strawn et al., 2023)
AC	100	10	200	24	6,5	/	<i>Freundlich</i> i <i>Langmuir</i>	1,5	(Strawn et al., 2023)
BN	100	10	200	24	6,5	/	<i>Freundlich</i> i <i>Langmuir</i>	0,3	(Strawn et al., 2023)
FeSUN	40	30	120	23	6	<i>Elovich</i>	<i>Langmuir</i> i <i>D-R</i>	8,9 (na 20 °C)	Doktorska teza

*GBC – biougalj modifikovan getitom; ZBC – biougalj modifikovan gvožđem u nultom valentnom stanju; CSBC – biougalj modifikovan magnetitom; AD - biougalj proizveden od vlakana anaerobno digestovanog kravljeg stajnjaka, pirolizovan u atmosferi NH_3 ; AC – aktivni ugalj; BN – biougalj proizveden od biomase četinarara

Termodinamički parametri

Termodinamički eksperimenti podrazumevali su ispitivanje uticaja temperature (20, 30 i 40 °C) na adsorpciju $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ na površini FeSUN, a odgovarajući termodinamički parametri prikazani su u Tabeli 19. Kapacitet adsorpcije (q_e) povećao se sa 8,88 na 9,03 mg/g sa porastom temperature sa 20 na 40 °C, što ukazuje da je adsorpcija $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ povoljnija na višim temperaturama i prema tome proces adsorpcije bi mogao da se okarakterise kao endoterman. Međutim, odsustvo jasnog trenda porasta temperature (eksperimentalno dobijeni kapacitet je na 30°C imao nižu vrednost nego na 20 °C, što je bio slučaj i sa konstantom K_L) i negativna vrednost promene entalpije idu u prilog egzoternosti procesa. Negativne vrednosti ΔG pri svim temperaturama potvrđuju spontanost procesa, a sve negativnije vrednosti pri višim temperaturama ukazuju na termodinamičku favorizovanost procesa (Cantu et al., 2014). Generalno, ΔG u opsegu od 0 do -20 kJ/mol ukazuje na elektrostatičke interakcije, dok vrednosti između -20 i -80 kJ/mol sugerišu unutrašnju kompleksaciju sa metalnim ligandima (Sun et al., 2022). Posmatrani trend, u kombinaciji sa podacima karakterizacije medijuma, snažno podržava ulogu Fe-OH površinskih funkcionalnih grupa u reakcijama razmene liganada koje formiraju Fe-P komplekse. Više temperature podstiču hemisorpciju jer pomeraju hemijsku ravnotežu ka formiranju kompleksa (La Šateljov princip) i povećavaju mobilnost $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ jona, što poboljšava difuziju unutar porozne strukture FeSUN i pristup aktivnim Fe centrima. FTIR i XPS analize potvrđuju navedeni mehanizam, otkrivajući pojavu Fe-P veza i pomeranja vibracionih traka Fe-O i P-O nakon adsorpcije. Navedeni rezultati potvrđuju da adsorpcija nije isključivo fizička, već uključuje jaku površinsku kompleksaciju, u skladu sa visokom Langmuir-ovom konstantom (K_L). Negativne vrednosti ΔH (<40 kJ/mol) ukazuju na egzoterman proces, dok pozitivne vrednosti ΔS sugerišu povećanu entropiju sistema i jači afinitet FeSUN za $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ jone (Lin et al., 2019; Nguyen et al., 2023).

Tabela 19 Termodinamički parametri adsorpcije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ na FeSUN, na tri različite temperature (20, 30 i 40 °C)

T (K)	C_0 (mg/l)	K_L (l/mg)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)
293	50	4,98	-19,4	38,9	-30,8
303	50	1,04			-31,2
313	50	3,08			-31,6

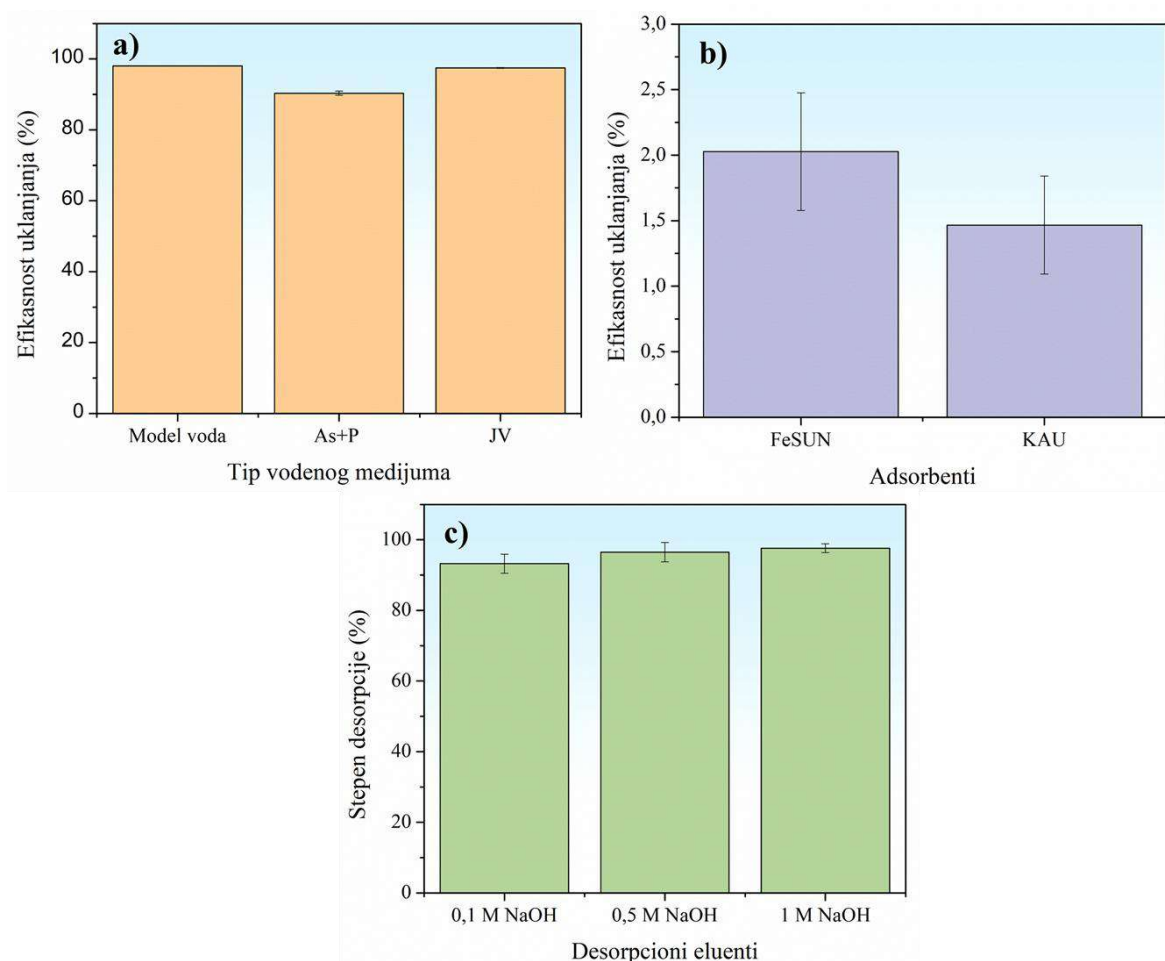
3.1.3.4 Uticaj koegzistirajućih jona, adsorpcija u realnim sistemima i studija desorpcije

Da bi se procenio uticaj koegzistirajućih anjona, uklanjanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ pomoću FeSUN ispitano je u prisustvu arsenata (AsO_4^{3-}) pri čemu su obe vrste inicijalno bile prisutne u koncentraciji od 20 mg/l. Rezultati su pokazali određeno smanjenje efikasnosti uklanjanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (sa 98 % na 90,3 %), koje svojom vrednošću ipak ukazuje na snažnu selektivnost FeSUN prema $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ jonima (Slika 37a). Navedeni rezultati su vrlo značajni usled činjenice da arsenat često snažno konkuriše $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ na adsorpcionim centrima, kao rezultat slične hemijske strukture (Cai et al., 2017). Visoka selektivnost prema fosfatima sugeriše da FeSUN poseduje specifičnu hemiju površine, poput obilja Fe-OH grupa i povoljnu raspodelu električnog naboja, koja preferencijalno stabilizuje Fe-P komplekse u odnosu na Fe-As komplekse, najverovatnije usled razlika u kinetici razmene liganada i afinitetu vezivanja.

FeSUN je pokazao gotovo identične performanse u model vodi i u prirodnoj vodi iz jezera (varijacija <1 %, statistički zanemarljiva), postižući stepen uklanjanja od preko 97 %, što je od izuzetnog značaja naglašavajući njegovu robusnost u složenim akvatičnim matriksima (Slika 37a). Slični rezultati su publikovani za biougalj dobijen od vodenog zumbula u

eutrofičnim jezerima, sa postignutom separacijom $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ jona i do 96 % (Cai et al., 2017). Preliminarna procena primene proizvedenog medijuma za tretman uzoraka industrijske otpadne vode (efluent iz destilerije viskija) sa visokim koncentracionim nivoima $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (~150 mg/l), značajnom mutnoćom (9400 NTU) i povišenim sadržajem organskih materija (HPK 150 mg/l), potvrdila je potencijal FeSUN za primenu u realnim uslovima. Doziranjem 2 g/l FeSUN i vremenom kontakta od 2 h, postignuta efikasnost separacije bila je viša od efikasnosti postignute primenom komercijalnog aktivnog uglja (KAU) testiranog pod istim uslovima (Slika 37b). Dobijeni rezultati daju značajan doprinos pozitivnoj oceni proizvedenog medijuma u domenu implementacije u realne sisteme. Dobijena efikasnost (oko 2 %) niža je u poređenju sa model sistemima, što se pripisuje konkurentnoj adsorpciji prisutnih polutanata i ograničenoj dostupnosti aktivnih centara u tako složenim, multikomponentnim i heterogenim sistemima. Slična zapažanja registrovana su i od strane Manyatshe et al. (2022), gde je uklanjanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ pomoću biougla od šećerne trske modifikovane citozanom iznosilo samo 2,9 % pod sličnim uslovima (pH 8). Navedeni rezultati naglašavaju potrebu za odgovarajućim predtretmanom pojedinačne industrijske otpadne vode u cilju efikasnije realizacije tehnološke operacije adsorpcije i povećanja efikasnosti uklanjanja ciljanih polutanata od strane biougla. U cilju dalje implementacije dobijenog adsorpcionog medijuma, buduće studije bi trebale sistematski da ispituju interakcije različitih tretmana, za različite tipove otpadnih voda, kako bi se FeSUN približio realnoj primeni.

Studije desorpcije su pokazale visok potencijal za regeneraciju FeSUN (Slika 37c), sa efikasnostima oslobađanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ od 93,2 %, 96,5 % i 97,6 % korišćenjem NaOH rastvora koncentracije 0,1 M, 0,5 M i 1 M, respektivno. Uporediva performansa pri sve tri koncentracije ukazuje da vezivanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ uglavnom nastaje putem reverzibilnih interakcija, što omogućava efikasno ponovno korišćenje bez prekomerne potrošnje hemikalija i energenata. Dobijene informacije potvrđuju i naglašavaju potencijal regeneracije FeSUN zasićenog fosforom i impliciraju potencijal zasićenog medijuma kao eventualnog oplemenjivača zemljišta, koji bi davao značajan doprinos rekuperaciji nutrijenta, sekvestraciji ugljenika i cirkularnom upravljanju fosforom. Za razliku od uklanjanja toksičnih elemenata poput arsena, kod fosfora se dodatno ističe mogućnost njegovog oporavka i ponovne upotrebe, čime adsorpcioni procesi doprinose ne samo zaštiti životne sredine, već i principima cirkularne ekonomije. U tom kontekstu, primena alternativnih adsorbenata poput biougla dobijenog iz biljne biomase, predstavlja značajan doprinos NBS pristupu (rešenjima zasnovanim na prirodi, eng. *nature-based solutions*), jer omogućava efikasno uklanjanje fosfata uz istovremenu valorizaciju otpadnih resursa (Kumari et al., 2025). Poljoprivredna vrednost biougla bogatih fosforom potvrđena je u prethodnim studijama. Na primer, biougalj funkcionalizovan gvožđem (Fe) i magnezijumom (Mg) poboljšavao je rast pasulja (dužina izdanka zelenog pasulja povećala se za 36 % pri optimalnoj dozi zasićenog biougla) kada se primenjivao kao dodatak zemljištu (Ding et al., 2023), dok je drugi Fe-modifikovani biougalj zasićen fosforom povećao efikasnost đubriva i smanjio potrebu za konvencionalnim fosfornim đubrivima u kulturi kikirikija, bez ugrožavanja prinosa (Fe-modifikovani biougalj zasićen fosforom povećao je prinos kikirikija za 50,8 %) (Zhang et al., 2024).



Slika 37. (a) Adsorpcija $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ u model vodi (referentni uzorak) u poređenju sa uticajem koegzistirajućih anjona i uklanjanjem iz uzoraka jezerske vode; (b) poređenje FeSUN i komercijalnog adsorbenta (KAU) za uklanjanje fosfata iz realnog industrijskog efluenta (početna koncentracija: 20 mg/l (a) i 150 mg/l (b); početna pH: 6; vreme kontakta: 23 h (a) i 2 h (b); brzina mešanja: 200 rpm; masa adsorbenta: 120 mg (a) i 60 mg (b); temperatura: 20 °C); (c) potencijal desorpcije fosfata sa zasićenog FeSUN materijala primenom tri koncentracije rastvora natrijum-hidroksida (0,1 M, 0,5 M i 1 M NaOH) (početna koncentracija: 10 mg/l; početni pH: 6; vreme kontakta: 23 h; brzina mešanja: 200 rpm; doza adsorbenta: 120 mg; temperatura: 20 °C).

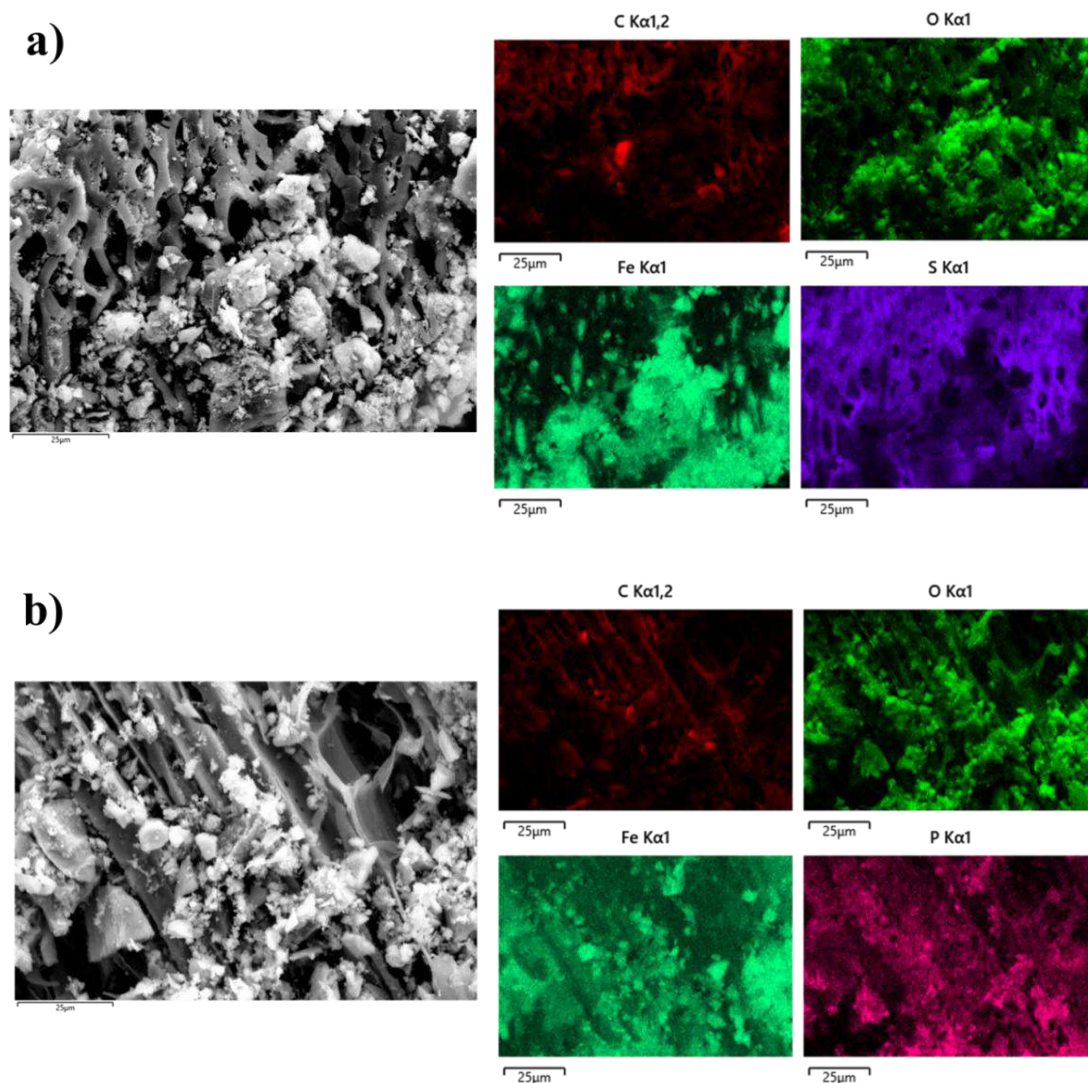
3.1.3.5 Instrumentalna karakterizacija

Specifična površina (S_{BET}) i poroznost FeSUN pre i posle adsorpcije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ utvrđene su analizom adsorpcije-desorpcije azota, *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) metodom (Tabela 20). Pre adsorpcije, FeSUN je pokazivao mezoporoznu strukturu sa prosečnim radijusom pora od 2,59 nm, ukupnom zapreminom pora od 0,10 cm^3/g i specifičnom površinom od 77,1 m^2/g . Nakon adsorpcije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, vrednosti specifične površine i ukupne zapremine pora su se smanjile na 46,8 m^2/g i 0,06 cm^3/g , respektivno.

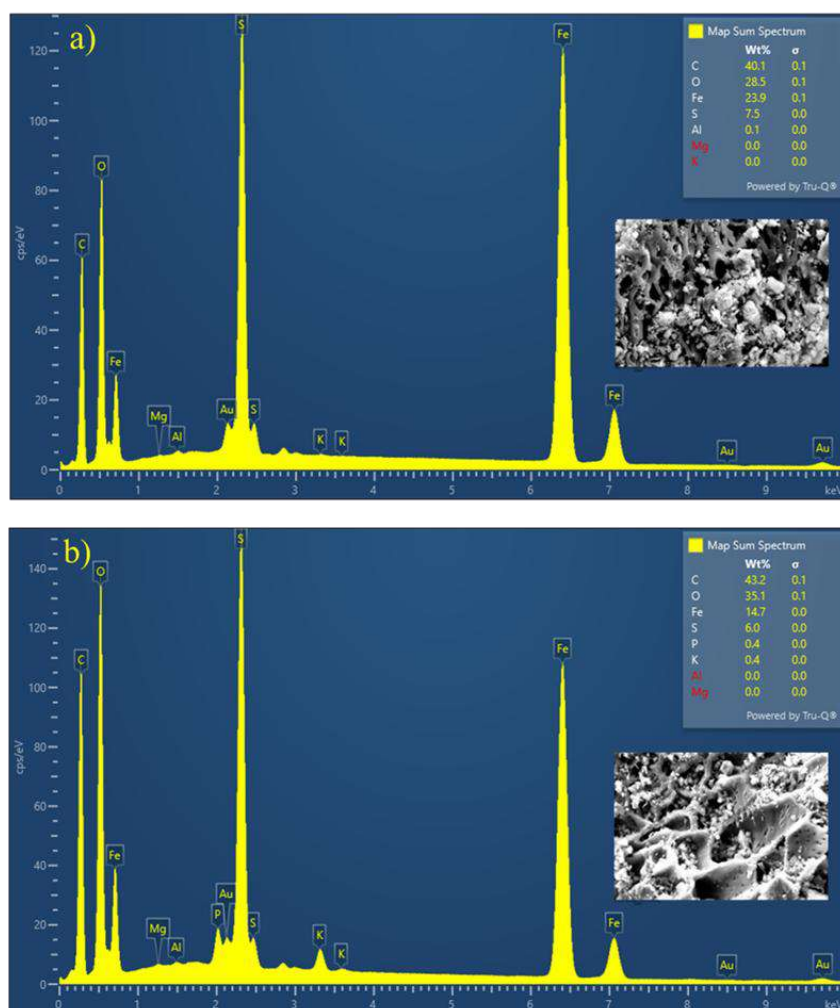
Površinska morfologija i elementarni sastav FeSUN pre i nakon adsorpcije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ispitivani su metodama skenirajuće elektronske mikroskopije (FESEM) i energijski disperzivne rendgenske spektroskopije (EDX). SEM snimci (Slika 38a-b) pokazali su heterogenu površinu sa dobro razvijenim porama i nepravilnim kristalnim strukturama. Nakon adsorpcije, porozne

regije su delimično ispunjene, što ukazuje na taloženje PO_4^{3-} -P hemijskih vrsta, unutar porozne strukture.

Elementarno mapiranje i EDX spektri (Slika 39a-b) potvrdili su prisustvo i dali raspodelu ključnih elemenata. Pre adsorpcije dominirali su ugljenik i kiseonik (C: 29,52 wt %; O: 25,57 wt %), dok je gvožđe činilo 35,13 wt %, a sumpor 9,60 wt %. Nakon adsorpcije, sadržaj C i O povećao se na 31,75 wt % i 34,18 wt %, što ukazuje na obogaćenje kiseoničnim funkcionalnim grupama i moguće formiranje površinskih kompleksa, što je potvrđeno i XPS analizom (Tabela 21). Nasuprot tome, sadržaj Fe smanjen je na 26,72 wt %, verovatno usled delimičnog izluživanja tokom adsorpcije i interakcije sa PO_4^{3-} -P jonima, dok je sadržaj S opao sa 9,60 wt % na 6,24 wt %, što je u skladu sa efektima ispiranja i mešanja. Važno je napomenuti da su pikovi PO_4^{3-} -P registrovani tek nakon adsorpcije, čime je potvrđeno uspešno vezivanje PO_4^{3-} -P na površini biouglja.



Slika 38. SEM mikrografije FeSUN biouglja (a) pre i (b) posle adsorpcije



Slika 39. EDX spektar za FeSUN a) pre i b) posle adsorpcije

Smanjenje površine i zapremine pora sugerise da su PO_4^{3-} -P hemijske vrste efikasno zadržane unutar pora FeSUN, verovatno kroz mehanizme komplementarnosti oblika i dimenzija. Prisutnost dobro razvijenih mezopora olakšava difuziju i zadržavanje PO_4^{3-} -P jona, dok hemija površine, koja je dominantno određena Fe-OH funkcionalnim grupama, podržava formiranje unutrašnjih kompleksa (eng. *inner-sphere*) putem razmene liganada. Uočeno smanjenje specifične površine i zapremine pora u skladu je sa formiranjem Fe-P kompleksa unutar pora, koji ne samo da zauzimaju fizički prostor, već i menjaju sferne i površinske karakteristike biougla (Wu et al., 2020).

Tabela 20. Podaci BET analize za FeSUN pre i posle adsorpcije

	FeSUN pre adsorpcije	FeSUN posle adsorpcije PO_4^{3-} -P
S_{BET} (m^2/g)	77,1	46,8
Prosečan prečnik pora (nm)	2,59	3,22
Ukupna zapremina pora (cm^3/g)	0,10	0,06

Tačka nultog naelektrisanja (pH_{pzc}) FeSUN je 2,1 (Slika 40a), što ukazuje da materijal pokazuje kiselost površine. Kako je maksimalna adsorpcija PO_4^{3-} -P zabeležena pri pH 6, kada su

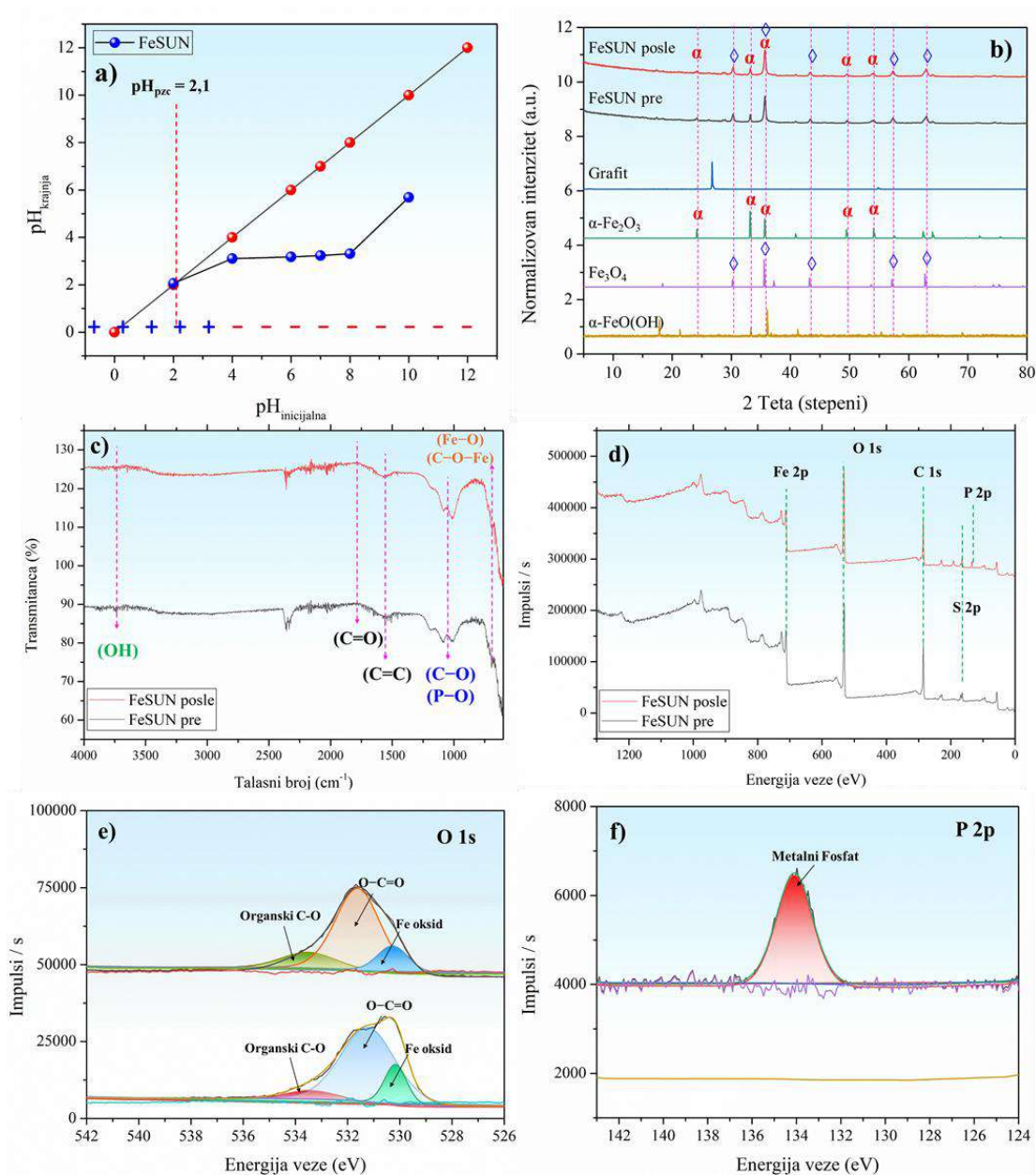
i površina adsorbenta i $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ joni negativno naelektrisani, elektrostatička privlačnost verovatno nije dominantan mehanizam adsorpcije, stoga vezivanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ prvenstveno zavisi od drugih interakcija, poput unutrašnje kompleksacije i formiranja vodoničnih veza sa površinski funkcionalizovanim Fe grupama.

Analiza rendgenske difrakcije (XRD) korišćena je za karakterizaciju kristalnih faza oksida gvožđa, prisutnih u FeSUN (Slika 40b). U skladu sa prethodnim nalazima, da su biougljevi uglavnom amorfni (Pap et al., 2023), XRD šablon FeSUN pokazao je široke, difuzne pikove koji ukazuju na amorfni ugljenični materijal. Takođe su uočeni izraženi kristalni pikovi koji odgovaraju magnetitu (Fe_3O_4) i hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), potvrđujući formiranje mešovitih faza oksida gvožđa tokom termičke aktivacije. Prisustvo magnetita je posebno značajno jer se obično formira na temperaturama pirolize iznad $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Yu et al., 2022) i doprinosi kako magnetnim svojstvima, tako i kapacitetu vezivanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$. Važno je napomenuti da nakon adsorpcije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ nisu uočene značajne promene u položaju ili intenzitetu pikova, što sugerise da nije došlo do fazne transformacije i da adsorpcija verovatno uključuje površinsku kompleksaciju, a ne strukturno inkorporiranje (Che et al., 2024).

Spektroskopija sa Fourijeovom transformacijom infracrvenog zračenja (FTIR) dodatno je razjasnila hemiju površine FeSUN pre i posle adsorpcije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (Slika 40c). Karakteristični pikovi su zabeleženi na $\sim 3730\text{ cm}^{-1}$ (-OH), 1650 cm^{-1} (C=O), 1550 cm^{-1} (C=C) i 1050 cm^{-1} (C-O), što je u skladu sa funkcionalnim grupama izvedenim iz lignocelulozne biomase (Xiong et al., 2024). Pomaci i promene intenziteta u regionu od 950 do 1100 cm^{-1} pripisuju se P-O vibracijama istezanja, što ukazuje na vezivanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$. Promene uočene spektroskopskom analizom potvrđuju formiranje Fe-O-P unutrašnjih kompleksa putem zamene liganada između $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ i površinski vezanih oksida gvožđa (Bakshi et al., 2021). Formiranje Fe-P unutrašnjih kompleksa je ključno za visoku selektivnost i efikasnost materijala za adsorpciju ciljanih polutanata, posebno u blago kiselim do neutralnim uslovima. Dodatni pikovi na $\sim 530\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju Fe-O vibracijama, dodatno potvrđujući prisustvo reaktivnih Fe vrsta na površini biouglja (Pap et al., 2024a).

XPS analiza sprovedena je radi ispitivanja hemijskih promena površine FeSUN pre i posle adsorpcije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$. Pregledni sken (Slika 40d) otkrio je četiri dominantna pika u nezasićenom FeSUN, koji odgovaraju Fe2p, O1s, C1s i S2p, što ukazuje na prisustvo oksida gvožđa, kiseoničnih funkcionalnih grupa, karakterističnog ugljeničnog skeleta i sumpornih jedinjenja. Nakon adsorpcije, primećen je dodatni pik pripisan P2p, što potvrđuje uspešno vezivanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ na površinu biouglja (Yi et al., 2024). Fe2p spektri visoke rezolucije pokazali su pikove na $725,17\text{ eV}$ i $711,34\text{ eV}$, koji odgovaraju Fe_3O_4 i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respektivno (Tabela 21). Nakon adsorpcije, ovi pikovi su se pomerili ka višim energijama vezivanja, što sugerise formiranje Fe-O-P kompleksa putem *inner-sphere* zamene liganada (Sun et al., 2022). Pomak pikova odražava promene u elektronskom okruženju atoma gvožđa usled koordinacije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, u skladu sa mehanizmima hemisorpcije. O1s spektri (Slika 40e) dekonvoluirani su u tri komponente na $533,16$, $531,23$ i $533,41\text{ eV}$, koje su pripisane Fe-O (metal-kiseonik vezama), O-C=O (polarnim karboksilnim grupama) i organskim C-O funkcionalnostima, respektivno. Nakon adsorpcije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, relativni intenzitet navedenih pikova se povećao, što ukazuje na njihovu inkorporaciju u interakcije vezivanja. Navedeno dalje sugerise da $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ joni interaguju sa grupama koje sadrže kiseonik na površini FeSUN, verovatno formirajući Fe-O-P veze putem zamene liganada (Pap et al., 2024b). Pojava P2p pika na $134,09\text{ eV}$ (Slika 40f), odgovarajućeg $\text{FePO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, dodatno podržava formiranje stabilnih $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ kompleksa na površini biouglja (Zhang et al., 2021). Dobijene informacije dvostruko potvrđuju da adsorpcija $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ na FeSUN prvenstveno nastaje putem *inner-sphere* kompleksacije sa oksidima gvožđa površinskim kiseoničnim grupama, a ne jednostavnim elektrostatičkim interakcijama.

Površinska hemija FeSUN, bogata reaktivnim Fe-OH i O-funkcionalnim grupama, omogućava snažno i selektivno vezivanje PO_4^{3-} -P, što objašnjava njegovu visoku efikasnost adsorpcije i potencijal za rekuperaciju nutrijenata.



Slika 40. (a) pH tačka nultog naelektrisanja (pH_{pzc}), (b) XRD obrasci, (c) FTIR spektrar, (d) XPS snimak (e) O1s i (f) P2p visoke rezolucije FeSUN pre i posle adsorpcije

Tabela 21. Rezultati XPS spektra FeSUN pre i posle adsorpcije fosfata

Region	FeSUN (pre adsorpcije)		FeSUN (posle adsorpcije)		Identifikacija pika
	Energija veze (eV)	Atomski %	Energija veze (eV)	Atomski %	
C 1s	284,73	30,09	284,74	28,31	C-C, C-H
	286,34	9,49	286,37	8,32	C-O
	289,4	3,64	289,2	2,77	C=O
O 1s	533,41	3,58	533,41	6,14	C-O
	531,23	26,93	531,51	26,92	O-C=O
	530,16	5,97	530,17	6,03	Oksid
Fe 2p	711,34	9,08	711,84	8,31	Fe ₃ O ₄
	725,17	5,56	725,42	3,24	α -Fe ₂ O ₃
S 2p	163,96	3,13	164	3,76	Tiol
	168,65	2,53	168,61	1,31	Metal-sulfat
P 2p			134,09	4,01	Fosfat
N 1s			400,41	0,88	C-NH ₂

3.1.4 Pravci budućih istraživanja

Ljuske suncokreta (SSH), koje su u Srbiji posebno dostupne u Vojvodini, predstavljaju ekonomski isplativ i obnovljiv sirovinski materijal za proizvodnju biouglja impregnisanog gvožđem. Biougalj od suncokretovih ljuski (FeSUN) pokazao je značajan potencijal za rekuperaciju fosfora (uklanjanje PO₄³⁻-P) iz otpadnih voda, čime se direktno vrši prevencija eutrofikacije recipijenata. Korišćenje SSH kao funkcionalnog adsorbenta u skladu je sa principima cirkularne ekonomije u oblasti bioresursa, jer poljoprivredni otpad pretvara u materijale visokih performansi. Ovakav pristup ne samo da smanjuje količinu otpada, već omogućava oporavak nutrijenata i nudi rešenje za održivi tretman vode. Na taj način, FeSUN daje značajan doprinos redukciji zagađenja. Može se pretpostaviti da dolazi do redukcije ugljeničnog otiska industrijskog procesa prečišćavanja usled primene evaluiranog biouglja, međutim, datu pretpostavku bi trebalo dalje ispitati i kvantifikovati. U poređenju sa konvencionalnim adsorbentima, pomenuti biougalj nudi konkurentni kapacitet adsorpcije uz jasne ekološke prednosti. Njegova dvostruka funkcija, prečišćavanje vode, a zatim potencijalna upotreba kao suplementa za poboljšanje kvaliteta zemljišta, otvara nove tržišne mogućnosti u oblasti zelene poljoprivrede. I pored ohrabrujućih rezultata na laboratorijskom nivou, nekoliko izazova mora biti premošćeno kako bi se omogućila praktična primena u realnim uslovima. Trenutno uočeni problemi uključuju logistiku prikupljanja i transporta otpadne biomase, varijabilnost kvaliteta sirovine i odsustvo jasnih regulatornih okvira Srbije za upotrebu biouglja u domenu zaštite životne sredine. Pored toga, potrebna su dalja istraživanja kako bi se procenila dugoročna regeneracija adsorbenta, efikasnost u različitim realnim otpadnim vodama, kao i bezbednost zasićenog adsorbenta za okolinu.

3.1.5 Rezime adsorpcije fosfata na FeSUN

Na osnovu rezultata sprovedenog istraživanja, ljuske suncokreta se mogu uspešno konvertovati u magnetni biougalj sa značajnim potencijalom za uklanjanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz različitih tipova vodenih matriksa. Ponašanje adsorpcije najbolje je opisano *Langmuir* i *Dubin-Radushkevich* izotermama ($R^2 = 0,97$), sa maksimalnim kapacitetom adsorpcije od 8,9 mg/g (na temperaturi od 20°C), dok je *Elovich* model ($R^2 = 0,99$) precizno opisao kinetiku adsorpcije. Termodinamička analiza je potvrdila da je proces spontan ($\Delta G < 0$) i egzoterman ($\Delta H < 0$), a prisustvo konkurentnih arsenatnih jona imalo je minimalan uticaj na efikasnost uklanjanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$. FeSUN je pokazao visoku efikasnost uklanjanja fosfata u prirodnoj jezerskoj vodi i održao visoke performanse u industrijskim otpadnim vodama sa visokim opterećenjem. Od izuzetnog je značaja naglasiti da su performanse FeSUN bile uporedive sa performansama komercijalnog aktivnog uglja korištenog u istu svrhu pod istim eksperimentalnim uslovima. Sa druge strane, studije desorpcije su dale takođe vrlo vredne podatke, pokazujući da je preko 96 % adsorbovanog $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ moguće regenerisati korišćenjem NaOH rastvora. Dobijeni rezultati pozicioniraju proizvedeni medijum na visoko mesto u domenu zelenih tehnoloških separacionih rešenja, usled njegove potvrđene dodatne vrednosti i potencijalne ponovne upotrebe kao oplemenjivača zemljišta. Rezultati istraživanja ističu da je FeSUN perspektivan, održiv materijal za oporavak fosfora i prečišćavanje vode. Buduća istraživanja treba da se fokusiraju na eksperimente adsorpcije u kolonama u realnim uslovima i procene ekološkog rizika proizvoda, kako bi se ispitala dostupnost nutrijenata za biljke i potencijalna toksičnost, osiguravajući njegovu pogodnost za poljoprivrednu primenu.

3.2 Arsen

3.2.1 Teorijska osnova sa pregledom aktuelnog stanja u oblasti

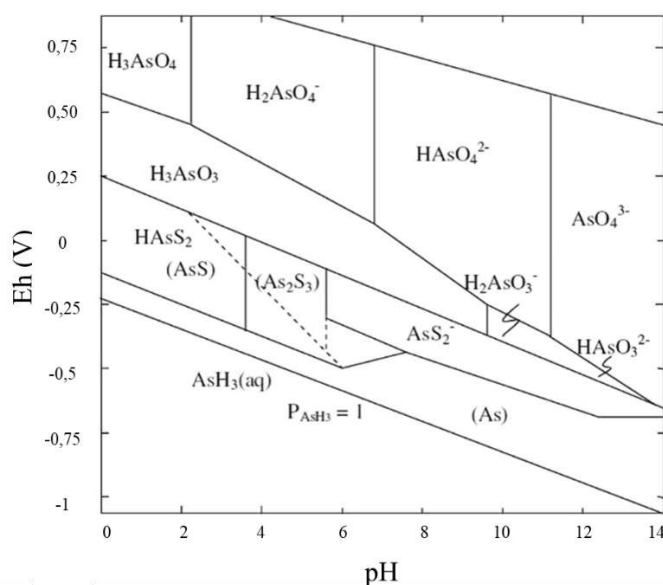
Arsen (As), poznat kao „kralj otrova“, tihi je otrov prisutan u mnogim podzemnim vodama širom sveta. Zbog svoje bezbojne i bezukusne prirode teško se uočava u vodi, te se voda kontaminirana arsenom može konzumirati godinama, izazivajući širok spektar dugoročnih posledica po ljudsko zdravlje, kao što su oštećenja kardiovaskularnog, respiratornog, reproduktivnog, nervnog, endokrinog, renalnog, hematološkog i hepatičkog sistema (Shaji et al., 2021; Y. Sun et al., 2022).

As se najčešće detektuje u podzemnim vodama Azije, međutim, ozbiljno su pogođeni i pojedini regioni Južne Amerike i Evrope. Arsen u podzemnim vodama je pretežno prirodnog (sedimentnog) porekla, oslobađa se putem interakcija voda-stena i dominantno je prisutan u neorganskim oblicima kao pentovalentni arsenat (As(V)) i trovalentni arsenit (As(III)) (Slika 41). Međutim, arsen u podzemnim vodama može poticati i od antropogenih aktivnosti, uključujući poljoprivredu, stočnu hranu, medicinu, elektroniku, metalurgiju i dr. (Shaji et al., 2021). Više od 100 zemalja i milioni ljudi u njima izloženi su povišenim koncentracijama arsena koje prelaze dozvoljenu granicu od 10 $\mu\text{g/l}$, propisanu od strane Svetske zdravstvene organizacije (WHO) (Shaji et al., 2021; Srivastav et al., 2022). Iako su neke zemlje pomerile ovu granicu na 50 $\mu\text{g/l}$, zemlje u razvoju i ruralna područja i dalje se suočavaju sa problemom obezbeđivanja čiste i bezbedne pijaće vode čak i u okviru novog limita (Shahid et al., 2018). Konvencionalne tehnologije (npr. membranske tehnologije, jonska izmena, elektrokoagulacija i hemijsko taloženje) veoma su efikasne i brze, ali su skupe, često proizvode velike količine mulja i neodržive su u regionima u razvoju (Sun et al., 2022). Stoga, rešenja zasnovana na prirodi (NBS) dobijaju sve veći značaj kako u naučnoj, tako i u široj zajednici, kao „akcije inspirisane, podržane ili kopirane iz prirode“ (Ramírez-Agudelo et al., 2020). NBS nisu

energetski i resursno zahtevni kao konvencionalne tehnologije, te predstavljaju poželjno rešenje za prečišćavanje vode. Među različitim sistemima (konstruisane močvare, fitoremedijacija i dr.), adsorpcija se izdvojila kao visokoefikasan, a istovremeno ekonomičan i jednostavan metod tretmana vode za uklanjanje arsena (He et al., 2018; Lin et al., 2017), koji može predstavljati vredan doprinos NBS konceptu (Sochacki et al., 2024), kao i konceptu cirkularne ekonomije.

Do sada su ispitivani različiti biougljevi za uklanjanje arsena, uključujući nemodifikovane biougljeve dobijene iz različitih biomasa (kao što su drvo, kora, poljoprivredni ostaci), hemijski modifikovane biougljeve (npr. tretirane bazama ili kiselinama radi povećanja funkcionalnih grupa), kao i biougljeve impregnirane sa metalnim oksidima poput gvožđa ili mangana, radi poboljšanja afiniteta prema arsenatnim oksianjonima (Sadee and Zebari, 2025). Biougljevi na bazi Fe (magnetni biougljevi) pokazali su povećanu sposobnost adsorpcije arsena u poređenju sa nemodifikovanim biougljevima, kao i lakšu separaciju zasićenog biouglja iz tretirane vode, što ih čini posebno atraktivnim za praktičnu primenu u tretmanu vode (Sadee and Zebari, 2025). Među različitim materijalima koji se koriste za pripremu biouglja, javlja se nedostatak u pogledu sistematskih studija koje se specifično bave biougljem dobijenim iz ljuske suncokreta za uklanjanje arsena iz vode. Značaj ovakvih istraživanja može se ogledati u činjenici da ljuske suncokreta predstavljaju vredan materijal (zahvaljujući strukturi bogatoj vlaknastim komponentama poput celuloze, hemiceluloze i lignina) koji je dostupan u velikim količinama kao otpad širom sveta (De'Nobili et al., 2021).

Uprkos rastućem interesovanju, efikasnost NBS zavisi od različitih radnih uslova, te postoji potreba za boljim razumevanjem mehanizama, optimizacijom uslova i procenom dugoročne održivosti upotrebe ovakvih materijala. Stoga je cilj ovog dela istraživanja da se na još jedan način iskoristi obilna otpadna biomasa ljuske suncokreta (SSH) i ispita potencijal novog magnetnog biouglja za uklanjanje arsena iz model i realne podzemne vode. Takođe, da se optimizuje njegova dalja primena za implementaciju u integrisanim i realnim sistemima. U tu svrhu, ispitivan je uticaj pH vrednosti i doze biouglja na uklanjanje arsena, sprovedena je detaljna kinetička, ravnotežna i termodinamička studija, praćena sveobuhvatnom analitičkom karakterizacijom materijala (BET, FESEM-EDX, FTIR, XRD, XPS i pH_{pzc}), kao i procenom performansi u višekomponentnim i realnim sistemima (podzemna voda).



Slika 41. Dijagram različitih formi As u vodi, u zavisnosti od pH vrednosti i redoks potencijala (Eh) (Asere et al., 2019)

3.2.2 Materijali i metode

3.2.2.1 Sirovine i hemikalije

Ljuske suncokreta (SSH) korišćene za pripremu biouglja nabavljene su, takođe, iz lokalne uljarske industrije u Srbiji, dok je impregnacija biouglja vršena gvožđe(II)-sulfatom (FeSO_4) (Fisher Scientific). $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Scientific) korišćen je za pripremu osnovnog rastvora As(V) koncentracije 1000 mg/l u ultračistoj vodi tipa I (Milli-Q® Direct 8 sistem). Svi reagensi korišćeni u radu bili su analitičke čistoće. Uzorak podzemne vode prikupljen je iz bunara u Škotskoj (Thurso, Caithness), a odgovarajuće fizičko-hemijske karakteristike prikazane su u Tabeli 22. pH vrednost model rastvora podešavana je pomoću 0,1 mol/l rastvora NaOH i/ili HCl.

Tabela 22. Fizičko-hemijske karakteristike podzemne vode (Pap et al., 2024a)

Parametar	Jedinica	Vrednost
pH	–	6,89
EC	$\mu\text{S}/\text{cm}$	688
Mutnoća	NTU	25
HPK	mg/l	12
Ukupni N ($\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$)	mg/l	0,14
TON	mg/l	0,03
TOC	mg/l	2,91
DIC	mg/l	82
SO_4^{2-}	mg/l	12,34
PO_4^{3-}	mg/l	0,04
As	mg/l	<LOD
Al	mg/l	0,03
Fe	mg/l	0,09
Na	mg/l	21,8
K	mg/l	1,68
Mg	mg/l	17,8
Ca	mg/l	108
Cd	$\mu\text{g}/\text{l}$	13
Cr	$\mu\text{g}/\text{l}$	<LOD
Cu	$\mu\text{g}/\text{l}$	7
Mn	$\mu\text{g}/\text{l}$	19
Ni	$\mu\text{g}/\text{l}$	<LOD
Pb	$\mu\text{g}/\text{l}$	<LOD
Zn	$\mu\text{g}/\text{l}$	65

*LOD (eng. *Limit of detection*) - limit detekcije

3.2.2.2 Priprema adsorbenta

Ljuske suncokreta su obrađene i konvertovane u visokofunkcionalni magnetni biouglj (FeSUN), prema prethodno opisanoj proceduri (Poglavlje 3.1.2.2).

3.2.2.3 Analitičke procedure i tehnike karakterizacije

U cilju detektovanja izlaznih koncentracija arsena u tretiranim model i realnim uzorcima podzemne vode, uzorci su filtrirani (0,45 μm najlonski špric-filteri, Fisherbrand, UK) i analizirani metodom optičke emisije spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES; Varian 720-ES, SAD).

Teksturalna svojstva FeSUN određena su BET metodom primenom izotermi adsorpcije-desorpcije azota (Quantachrome Autosorb iQ, SAD). Morfologija površine, elementarni sastav, fazni sastav, funkcionalne grupe, hemijske grupe na površini i pH_{pzc} određeni su metodama FESEM-EDX (JEOL JSM-7800-F, Japan), XRD (D2 Phaser difraktometar, Bruker, Nemačka), FTIR (Nexus 670, Thermo Nicolet, SAD), XPS (Thermo Scientific K-Alpha, UK) i metodom određivanja tačke nultog naelektrisanja pH_{pzc} (Fiol and Villaescusa, 2009), respektivno.

3.2.2.4 Adsorpcioni eksperimenti

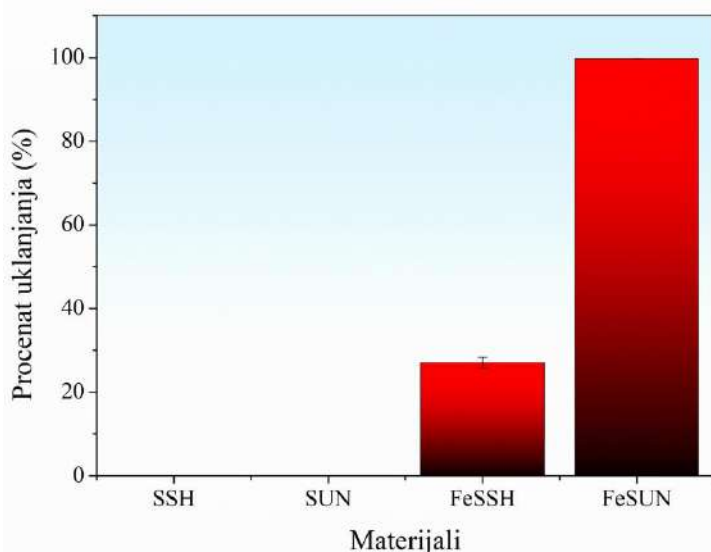
U šaržnim eksperimentima, definisana masa biouglja suspendovana je u 30 ml model rastvora/uzorka podzemne vode u polipropilenskim centrifugalnim epruvetama zapremine 50 ml. Model voda pripremljena je kao 1 % suspenzija kaolina (Antov et al., 2012), uz dodatak određene količine osnovnog rastvora arsenata (As(V)) koncentracije 1000 mg/l, kako bi se dobila početna koncentracija As(V) od 20 mg/l.

Inicijalni eksperimenti su sprovedeni radi poređenja efikasnosti uklanjanja arsenata primenom četiri vrste adsorbenta: SSH, FeSSH, SUN i FeSUN, kao i u prethodnom poglavlju. Uticaj doze FeSUN (30-240 mg; odnosno 1-8 g/l) na efikasnost uklanjanja As(V) ispitan je u model vodi (20 mg/l As(V), pH vrednosti 6) pri kontaktu od 20 h (200 rpm). Na sličan način ispitan je i uticaj pH vrednosti model vode (pH u rasponu 2-10) na performanse FeSUN (kontaktno vreme 24 h, brzina mešanja 200 rpm, početna koncentracija As(V) 20 mg/l). Kinetika adsorpcije procenjena je suspendovanjem 400 mg FeSUN (2 g/l) u 200 ml rastvora As(V) (početna koncentracija As(V) 20 mg/l, pH vrednost 6). Uzorci su uzimani u vremenskim intervalima od 5 min do 1440 min, filtrirani i analizirani na preostali As(V). Ravnotežna ispitivanja sprovedena su korišćenjem 60 mg FeSUN (2 g/l) u 30 ml rastvora sa početnim koncentracijama As(V) od 0,1 do 100 mg/l (0,1; 0,5; 1; 5; 10; 20; 30; 50 i 100 mg/l) pri pH vrednosti 6, uz 24 h kontaktnog vremena. Jednačine svih primenjenih ravnotežnih i kinetičkih modela date su u Poglavlju 3.1.1. Kompetitivna adsorpcija ispitana je u model rastvorima (pH vrednosti 6) koji su sadržali po 20 mg/l $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ i As(V), dodavanjem 60 mg FeSUN (2 g/l) u 30 ml model rastvora (kontaktno vreme 23 h, brzina mešanja 200 rpm). Performanse FeSUN za uklanjanje As(V) konačno su ispitane u realnom uzorku podzemne vode u šaržnim uslovima. Podzemna voda je dodatno obogaćena As(V) do početne koncentracije od približno 20 mg/l. Doza adsorbenta iznosila je 2 g/l, kontaktno vreme 23 h, uz konstantno mešanje od 200 rpm u svim slučajevima. Svi eksperimenti su izvedeni u duplikatu, a rezultati su prikazani kao srednje vrednosti sa odgovarajućim standardnim devijacijama. Efikasnost uklanjanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (R , %) i adsorpcioni kapacitet q_e (mg/g) izračunati su prema jednačinama 19 i 20.

3.2.3 Rezultati i diskusija

3.2.3.1 Početni adsorpcioni eksperimenti, uticaj tipa adsorbenta, promena pH vrednosti, kinetičko i izotermno modelovanje

Brojne studije su pokazale da inženjerski modifikovani adsorbenti obično ispoljavaju unapređeno uklanjanje arsena u poređenju sa nemodifikovanim materijalima korišćenim za proizvodnju biogljja. Rezultat takvog ponašanja medijuma nastaje usled povećane poroznosti, specifične površine ili prisustva visoko reaktivnih funkcionalnih grupa, uključujući i one koje sadrže metalne elemente poput Fe (Srivastav et al., 2022). U ovom delu istraživanja u okviru doktorske disertacije, sprovedeni su početni paralelni eksperimenti koji su razmatrali uklanjanje As(V) pomoću različitih materijala dobijenih iz ljuske suncokreta. Kao što se može videti na Slici 42, nemodifikovani SSH i termički modifikovani SSH (SUN) pokazali su zanemarljivo uklanjanje As(V) u primenjenim eksperimentalnim uslovima i pri produženom kontaktu od 23 h. Sa druge strane, Fe-funkcionalizacija je označena kao veoma važan korak u pripremi SSH, jer su FeSSH i FeSUN pokazali efikasnosti uklanjanja od 27,1 % i 95,4 %, respektivno. Dobijeni rezultati opravdali su prethodno opisanu Fe-impregnaciju i termalnu modifikaciju kao efikasan tretman SSH za dobijanje FeSUN biogljja, koji je korišćen u daljim eksperimentima. Opravdanost proizvodnje FeSUN biogljja dodatno je potvrđena izračunavanjem prinosa, koji je iznosio $89,9 \pm 0,2$ %.



Slika 42. Uklanjanje As(V) na nemodifikovanom materijalu (SSH), biogljju od SSH bez impregnacije (SUN), impregnisanom SSH bez termičke obrade (FeSSH) i funkcionalizovanom biogljju (FeSUN) (eksperimentalni uslovi: početna koncentracija 20 mg/l; vreme kontakta 23 h; brzina mešanja 200 rpm; temperatura 20 °C; masa FeSUN 60 mg; inicijalna pH 6)

Uticaj doze FeSUN na uklanjanje As(V) prikazan je na Slici 43b. Povećanjem doze FeSUN sa 1 na 8 g/l, stepen uklanjanja As(V) porastao je sa 69,3 na 99,9 %, dok je adsorpcioni kapacitet opao sa 15,8 na 2,8 mg/g. Na osnovu prikazanih rezultata (presek krive efikasnosti uklanjanja i adsorpcionog kapaciteta) može se zaključiti da je optimalna doza FeSUN, koja se koristi za dalja ispitivanja 2 g/l.

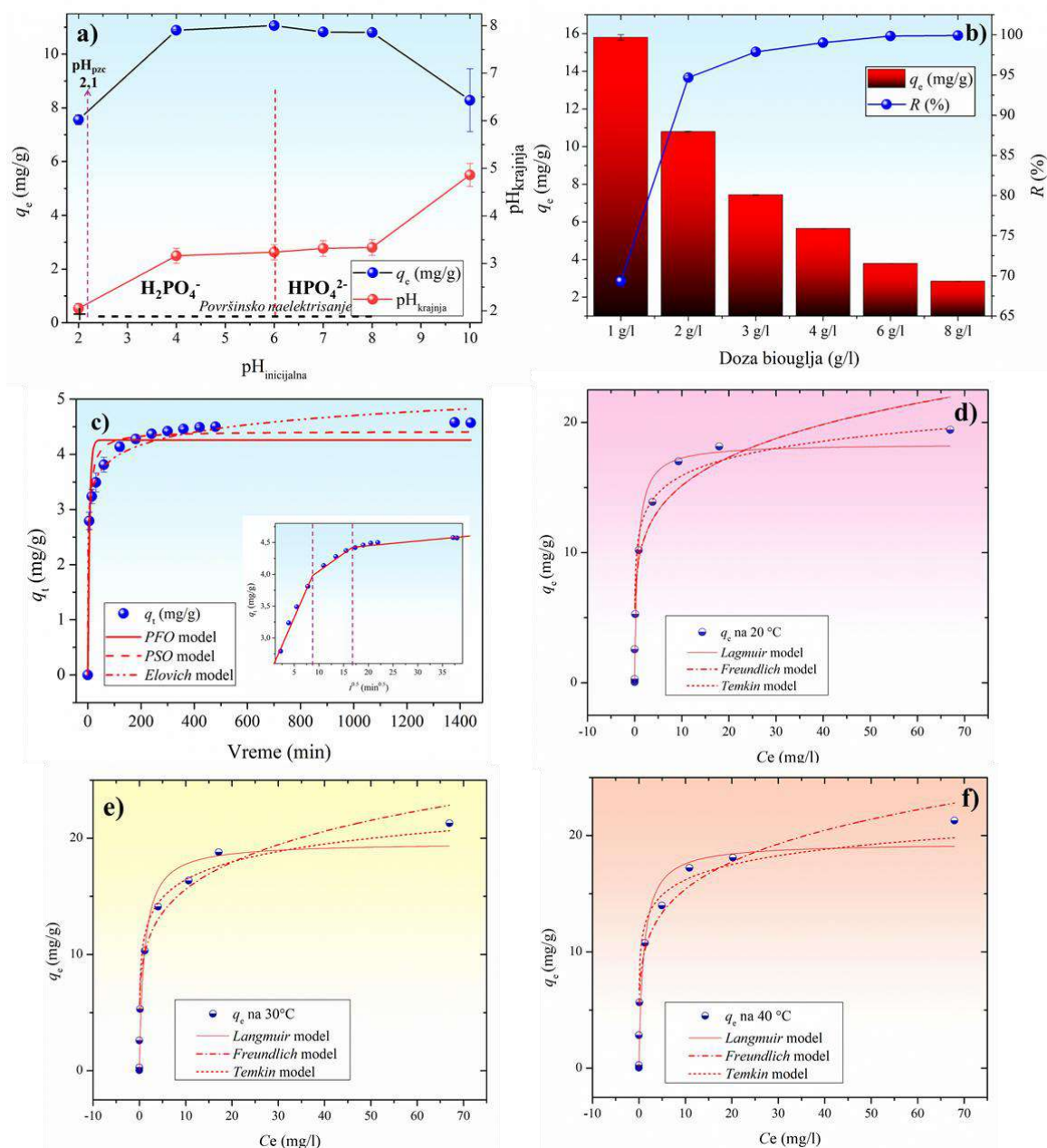
Poznato je da pH vrednost tretirane vode može značajno uticati na adsorpcioni kapacitet i efikasnost uklanjanja polutanata, menjajući površinsko naelektrisanje adsorbenta i jonsko

stanje različitih funkcionalnih grupa (Zhao et al., 2022), kao i zbog činjenice da se različiti polutanti, poput As, javljaju u različitim oksidacionim stanjima u zavisnosti od pH opsega (Hu et al., 2025). Optimalna pH vrednost korišćena u daljnim eksperimentima određena je na osnovu najviših performansi (Slika 43a) i praktičnih aspekata primene. Pri pH 6 FeSUN je pokazao najveći adsorpcioni kapacitet (11,1 mg/g). Pored toga, rad u blago neutralnim uslovima je povoljan sa aspekta očuvanja opreme i održavanja, kao i smanjene potrošnje hemikalija. Međutim, nije uočena značajna razlika ($< 2\%$) u adsorpciji As(V) na FeSUN u pH opsegu od 4 do 8. Izraženije razlike primećene su u izrazito kiselim uslovima (oko pH 2 i niže) i izrazito baznim uslovima (oko pH 10 i više). Sličan trend je zabeležen i u drugim studijama, gde je ukazano da spoljašnja kompleksacija nije dominantan mehanizam uklanjanja As(V) (Pap et al., 2024a). Tačka nultog naelektrisanja FeSUN (pH_{pzc}), prikazana na Slici 43a, iznosi 2,1. Prema tome, površina FeSUN je ispod pH 2,1 pozitivno naelektrisana, dok je iznad 2,1 negativno naelektrisana. Kako As(V) dominantno postoji kao $H_2AsO_4^-$ (pri pH vrednosti između 2 i 7) i kao $HAsO_4^{2-}$ (pri pH vrednosti između 7 i 11) (Hu et al., 2025), očekuje se da će se između FeSUN i anjona arsena na pH vrednostima iznad pH_{pzc} javiti odbojne sile, što ukazuje da elektrostatičke interakcije nisu dominantan mehanizam uklanjanja As(V). Sa druge strane, u studiji Hu et al. (2025), pH_{pzc} magnetnog biouglja od stabljike duda iznosio je 8,74, što se značajno razlikuje od pH_{pzc} vrednosti FeSUN. U datom slučaju, privlačne sile su imale značajnu ulogu u adsorpciji As(V).

Slika 43c prikazuje uticaj kontaktnog vremena na adsorpciju As(V). Adsorpcioni kapacitet je brzo porastao na 2,8 mg/g u prvih 5 min, uz uklanjanje 58,5 % As(V). Nakon 4 h kapacitet je dostigao 4,4 mg/g, pri čemu je uklonjeno preko 91 % As(V). Ravnoteža je postignuta nakon približno 23 h (95,9 % As(V) uklonjeno), što odgovara adsorpcionom kapacitetu od 4,6 mg/g. U cilju ispitivanja kinetike adsorpcije, primenjena su četiri modela: pseudo-prvog reda (PFO), pseudo-drugog reda (PSO), *Elovich* i *W-M* model međučestične difuzije (Slika 43c, Tabela 23). Među ispitivanim modelima, *Elovich* model je pokazao najbolje slaganje, sa najvišim koeficijentom korelacije ($R^2 = 0,99$) i najnižom greškom ($RMSE = 0,14$ i $\chi^2 = 0,02$) (Tabela 23). Na osnovu toga može se pretpostaviti da je površina FeSUN energetski heterogena i da je adsorpcija As(V) kontrolisana putem više mehanizama (Wang et al., 2015). Znatno viša vrednost α (409) u poređenju sa β (3,02) ukazuje na visok afinitet između FeSUN i As(V) (Pap et al., 2024b). Slična kinetika adsorpcije zabeležena je i kod uklanjanja As(V) pomoću magnetnog biouglja od borovine i prirodnog hematitnog biouglja (Wang et al., 2015). Sa druge strane, visok koeficijent korelacije za model pseudo-drugog reda ($R^2 = 0,97$) ukazuje na hemisorpciju kao potencijalni mehanizam koji kontroliše brzinu adsorpcije (T. Liang et al., 2020). Tabela 26 potvrđuje da je u većini studija koje se bave uklanjanjem As(III) ili As(V) magnetnim biougljevima, PSO model najčešće najbolje opisivao kinetiku procesa. *W-M* model međučestične difuzije primenjen je radi boljeg razumevanja kinetike i identifikacije limitirajućih stadijuma procesa (Neeli et al., 2020). Rezultati *Weber-Morris* modela (Slika 43c, integrisana u grafikon kinetičkih modela) ukazuju da se adsorpcija As(V) na FeSUN odvija kroz više uzastopnih faza, uključujući difuziju kroz film, međučestičnu difuziju i ravnotežnu adsorpciju (Neeli et al., 2020). Kako linearni segmenti ne prolaze kroz koordinatni početak, međučestična difuzija nije jedini korak koji kontroliše brzinu procesa (Ho et al., 2024). Brzo uklanjanje As(V) na početku procesa, praćeno sporijim dostizanjem ravnoteže, ukazuje na dvostepeni kinetički mehanizam: brzu površinsku vezu i naknadnu fazu kontrolisanu difuzijom (T. Liang et al., 2020). Početna adsorpcija vođena je dostupnošću Fe-aktivnih mesta na FeSUN, omogućavajući efikasnu površinsku kompleksaciju arsenatnih vrsta. Kako proces napreduje, brzina opada usled međučestične difuzije u strukturu pora biouglja, čija je porozna struktura potvrđena BET rezultatima (Tabela 27). Specifična površina nemodifikovanog FeSUN iznosila je 77,1 m²/g, dok su prosečni poluprečnik pora i ukupna zapremina pora iznosili 2,59 nm i 0,1 cm³/g, respektivno.

Uticaj početne koncentracije As(V) (0,1-100 mg/l) na adsorpcione sposobnosti FeSUN ispitivan je na temperaturi od 20, 30 i 40 °C i pod uslovima navedenim ispod Slike 43d-f. Adsorpcioni kapacitet je porastao sa 0,05 na 19,43, 21,29 i 21,3 mg/g (na temperaturama od 20, 30 i 40 °C, respektivno) sa povećanjem početne koncentracije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ sa 0,1 na 100 mg/l. Kapacitet je značajno rastao do 40 mg/l a zatim su uočene manje promene kapaciteta od 40 do 50 i 100 mg/l, što ukazuje na zasićenje aktivnih mesta. Porast maksimalnih kapaciteta adsorpcije sa temperaturom na kojoj se process adsorpcije odvijao ukazuje na verovatnoću da se je reakcija adsorpcije endotermna.

Kako bi se opisala adsorpcija As(V) na FeSUN, primenjena su tri ravnotežna modela: *Langmuir*, *Freundlich* i *Temkin* (Slika 43d-f, Tabela 24). Eksperimentalni podaci (na 20°C) su se najbolje slagali sa *Langmuir* i *Temkin* modelom ($R^2=0,97$), s tim da je *Temkin* model pokazao nešto niže vrednosti greške (*RMSE* i χ^2 : 12,81 i 1,60) u odnosu na *Langmuir* model (*RMSE* i χ^2 : 15,04 i 1,88) i pokazao je bolje slaganje na svim temperaturama, pogotovo na 20 i na 30 °C (Tabela 24). Na osnovu *Langmuir* modela procenjen je maksimalni adsorpcioni kapacitet, koji je na temperaturi od 20 °C iznosio 18,35 mg/g, što je više nego duplo veća vrednost od maksimalnog adsorpcionog kapaciteta koji je izračunat za adsorpciju $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ na FeSUN (8,9 mg/g na 20 °C). Rezultati su uporedivi sa sličnim studijama, čiji su eksperimentalni uslovi i osnovni rezultati prikazani u Tabeli 26. Kao i u slučaju adsorpcije fosfata, *Langmuir* model je najčešće najbolje opisivao eksperimentalne podatke, ukazujući na to da bez obzira na polaznu sirovinu, impregnacija elementima sa magnetnim osobinama, utiče na pojavu monoslojne adsorpcije na homogenoj površini obogaćenoj aktivnim mestima, koje predstavljaju funkcionalne grupe koje sadrže metale (poput Fe iz FeSO_4 , što je slučaj u okviru doktorske teze). Vrednosti B_T u okviru *Temkin* modela (1140-1377 J/mol) sugerišu da se radi o fizičkoj adsorpciji i uključivanju slabih Van der Vals interakcija (energija veze <8 kJ/mol). Sa druge strane, premda slabe veze, elektrostatičke interakcije najverovatnije nisu odgovorne za adsorpciju As(V), s obzirom na nisku vrednost pH_{pzc} (2,1) iznad koje je FeSUN negativno naelektrisan pa dolazi do elektrostatičkog odbijanja sa negativno naelektrisanim anjonima arsena (Slika 41).



Slika 43. (a) pH_{pzc} FeSUN i uticaj inicijalne pH vrednosti rastvora na uklanjanje As(V); (b) uticaj doze FeSUN na uklanjanje As(V); (c) uticaj kontaktnog vremena na uklanjanje As(V) i odgovarajući kinetički modeli; (d-f) uticaj početne koncentracije As(V) na adsorpcionu ravnotežu i odgovarajući izotermički modeli (eksperimentalni uslovi za (a-d): brzina mešanja 200 rpm; temperatura 20 °C; (a): početni pH 2 - 10; početna koncentracija 20 mg/l; kontaktno vreme 24 h; masa FeSUN 60 mg; (b): pH 6; masa FeSUN 30, 60, 90, 120, 180 i 240 mg; početna koncentracija 20 mg/l; (c): početna koncentracija 20 mg/l; kontaktno vreme 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600, 1380 i 1440 min; masa FeSUN 0,4 g; zapremina model vode 200 ml; (e) temperatura: 30 °C; (f) temperatura: 40 °C; (d-f): početna koncentracija As(V): 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 i 100 mg/l; kontaktno vreme 23 h; masa FeSUN: 60 mg)

Termodinamika sistema ispitana je na temperaturama od 20, 30 i 40 °C. Odgovarajući termodinamički parametri prikazani su u Tabeli 25. Negativne vrednosti slobodne Gibsove energije (ΔG) ukazuju na spontanost odvijanja procesa adsorpcije. Vrednosti ΔG na sve tri temperature bile su u opsegu -20 do -40 kJ/mol što sugerise da se na površini adsorbenta odvija

i fizička i hemijska adsorpcija (Pap, 2017). Vrednosti ΔG između -20 i -80 kJ/mol ukazuju na unutrašnju kompleksaciju sa metalnim ligandima (Sun et al., 2022). Premda su vrednosti adsorpcionog kapaciteta veće na temperaturama 30 i 40 °C, nego na temperaturi od 20 °C, što bi moglo da dovede do pretpostavke o endoternosti procesa, iz Tabele 25 se može videti da je promena entalpije (ΔH) < 0, što ukazuje na to da je proces egzoterman (Rahman et al., 2022). U prilog datoj tvrdnji ide i činjenica da sa porastom temperature možemo i videti određeni trend rasta K_L vrednosti iz *Langmuir* ravnotežnog modela. Odsustvo trenda na najvišoj testiranoj temperaturi (40 °C) može biti posledica, slabijeg poklapanja rezultata sa *Langmuir* ravnotežnim modelom (R^2 , $RMSE$ i χ^2 : 0,94, 32,29 i 3,91, respektivno). Pozitivna vrednost promene entropije (ΔS) ukazuje da je proces adsorpcije bio termodinamički povoljan. Sa porastom temperature, dolazi do povećanja nasumičnosti („nereda“) As(V) vrsta, što je dovelo do neuređenijeg stanja na granici faza FeSUN/voda, ali i do generalno jače spontane reakcije između FeSUN i As(V) (Rahman et al., 2022).

Tabela 23. Parametri reakcionih kinetičkih modela adsorpcije As(V) na FeSUN

$q_{t,exp}$ (mg/g)		4,58
Model pseudo-prvog reda	$q_{t,cal}$ (mg/g)	4,26
	k_1 (min ⁻¹)	0,16
	R^2	0,91
	$RSME$	0,38
	χ^2	0,14
Model pseudo-drugog reda	$q_{t,cal}$ (mg/g)	4,42
	k_2 (g/mg min)	0,05
	$t_{0,5}$ (min)	4,20
	R^2	0,97
	$RSME$	0,22
	χ^2	0,05
Elovich model	α (mg/g min)	409
	β (mg/g)	3,02
	R^2	0,99
	$RSME$	0,14
	χ^2	0,02
W-M međučestični difuzioni model	k_1 (mg/g min ^{1/2})	$17,0 \times 10^{-3}$
	C_1 (mg/g)	2,87
	R^2	0,90
	k_2 (mg/g min ^{1/2})	$1,95 \times 10^{-3}$
	C_2 (mg/g)	3,91
	R^2	0,99
	k_3 (mg/g min ^{1/2})	$0,11 \times 10^{-3}$
	C_3 (mg/g)	4,42
R^2	0,87	

Tabela 24. Ravnotežne konstante adsorpcije As(V) na FeSUN

Biougalj	FeSUN			
	T (°C)	20	30	40
	$q_{\max, \text{exp}}$ (mg/g)	19,43	21,29	21,30
<i>Langmuir</i> izoterma	q_{\max} (mg/g)	18,35	19,63	19,37
	K_L (l/mg)	1,56	0,95	0,98
	R^2	0,97	0,96	0,94
	<i>RMSE</i>	15,0	23,7	31,3
	χ^2	1,88	2,96	3,91
<i>Freundlich</i> izoterma	K_F ((mg/g)/(mg/l) ⁿ)	9,65	9,84	9,61
	$1/n$	0,19	0,20	0,20
	R^2	0,95	0,98	0,98
	<i>RMSE</i>	23,5	9,29	10,6
	χ^2	2,94	1,16	1,32
<i>Temkin</i> izoterma	A_T (l/g)	406	165	525
	B_T (J/mol)	1276	1140	1377
	R^2	0,97	0,98	0,97
	<i>RMSE</i>	12,81	9,50	15,35
	χ^2	1,60	1,19	1,92

Tabela 25. Termodinamički parametri adsorpcije As(V) na FeSUN, na tri različite temperature

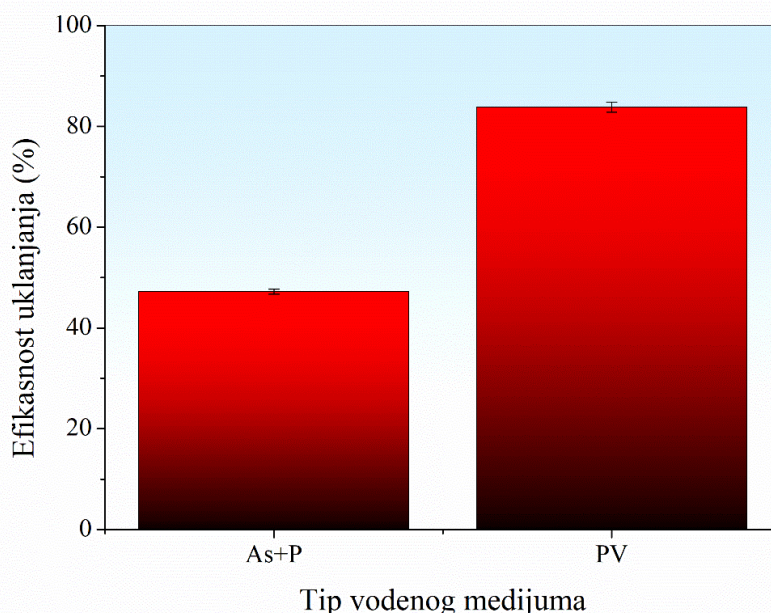
T (K)	C_0 (mg/l)	K_L (l/mg)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)
293	100	1,56	-18,0	40,3	-29,8
303	100	0,95			-30,2
313	100	0,98			-30,6

Tabela 26. Poređenje uklanjanja As pomoću različitih biougljeva iz drugih istraživanja i FeSUN biouglja

Adsorbent	Oksidaci-ono stanje arsena (III/V)	Uslovi				Najbolji kinetički modeli	Najbolji ravnotežni modeli	q_{\max} (mg/g)	Reference
		C_0 (mg/l)	V (ml)	m (g)	pH				
Magnetni biouglj od topole	V	5-200	50	0,1	-	PFO	Langmuir	3,147	(Zhang et al., 2013)
Fosforom modifikovan Taraxacum mongolicum biouglj	III	20–100	1 g/l		5	PSO	Langmuir	30,76	(Ali et al., 2021)
Magnetni biouglj od stabljike duda (Fe-BC-500)	V	0,5-50	50	0,1	4	PSO	Langmuir	18,9 (na 25 °C)	(Hu et al., 2025)
Fe-impregnisan biouglj od kukuruzne slame	V	0,25-100	20	0,1	7	PSO	Langmuir i Freundlich	6,80	(He et al., 2018)
Fe-modifikovan i biouglj od pirinčane slame	V	4-30	100	0,2	5	PSO	Langmuir	28,49	(Nguyen et al., 2019)
Magnetni biouglj od kukuruzne slame (MBC800-0.6)	III	1-50	50	0,02	6	PSO	Langmuir	22,94	(Khan et al., 2020)
Biouglj od pšenične slame modifikovan cerijum-mangan oksidom	V	100	0,5 g/l		5	PSO	Langmuir	108,88	(T. Liang et al., 2020)
Fe ₃ O ₄ -modifikovan biouglj od suncokretov e slame	III/V	0,1-10	100	0,1	6	PSO	Langmuir	121,347 (III) 188,753 (V)	(Zhao et al., 2022)
Magnetni biouglj od borovine (PB) i prirodnog hematita (HPB)	V	1-50	20	0,05	~7	Elovich	Langmuir	0,265 (PB) 429 (HPB)	(Wang et al., 2015)
Magnetni biouglj od otpadnog drveta (1FeC)	III	0,25-5	1,2 g/l		7	PSO	Langmuir	1	(Chen et al., 2021)
FeSUN	V	0,1-100	30	0,06	6	Elovich	Langmuir i Temkin	18,35-19,63	Doktorska teza

3.2.3.2 Uticaj koegzistirajućih jona i uklanjanje iz uzoraka podzemne vode

Joni, kao što su SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- i PO_4^{3-} , često koegzistiraju u vodama koje podležu tretmanima obrade i kao takvi, predstavljaju moguću interferenciju pri adsorpciji As(III) i As(V) u različitim tipovima voda (Sun et al., 2022). Stoga je u daljem delu istraživanja ispitana selektivnost FeSUN za As(V) u prisustvu konkurentskih PO_4^{3-} -P anjona (oba prisutna u početnoj koncentraciji od 20 mg/l). Slična hemijska struktura odabranih anjona dovela je do rezultata (Slika 44) koji pokazuju da je adsorpcija As(V) značajno inhibirana u prisustvu PO_4^{3-} -P, što je u skladu sa rezultatima dobijenim u sličnim studijama (Hu et al., 2025). Uklanjanje As(V) značajno je smanjeno sa 99,8 % na 47,2 %. Zbog fizičko-hemijskog sastava podzemne vode, uz prisustvo drugih potencijalno konkurentskih anjonskih vrsta (Tabela 21), uklanjanje As(V) bilo je umereno niže (oko 15 % niže) u poređenju sa smanjenjem As(V) u model vodi (Slika 44). Uporedivi rezultati dobijeni su i u okviru sličnih studija sa Fe-baziranim adsorbentima, kao što su hidratizovani oksidi gvožđa i feromangan-oksidge citozanske gel kuglice (Liu et al., 2023), kao i adsorbenti na bazi oksida gvožđa dobijeni iz ostataka šljive (Pap et al., 2024a), što ukazuje na ohrabrujuće rezultate adsorbentata datog tipa za uklanjanje arsena iz podzemnih voda.



Slika 44. Adsorpcija As(V) u model vodi uz prisustvo PO_4^{3-} -P anjona (As+P) i uklanjanje As(V) iz uzoraka podzemne vode (PV) (inicijalna koncentracija: 20 mg/l, inicijalna pH: 6; vreme kontakta: 23 h; brzina mešanja: 200 rpm; masa FeSUN: 60 mg; temperatura: 20 °C)

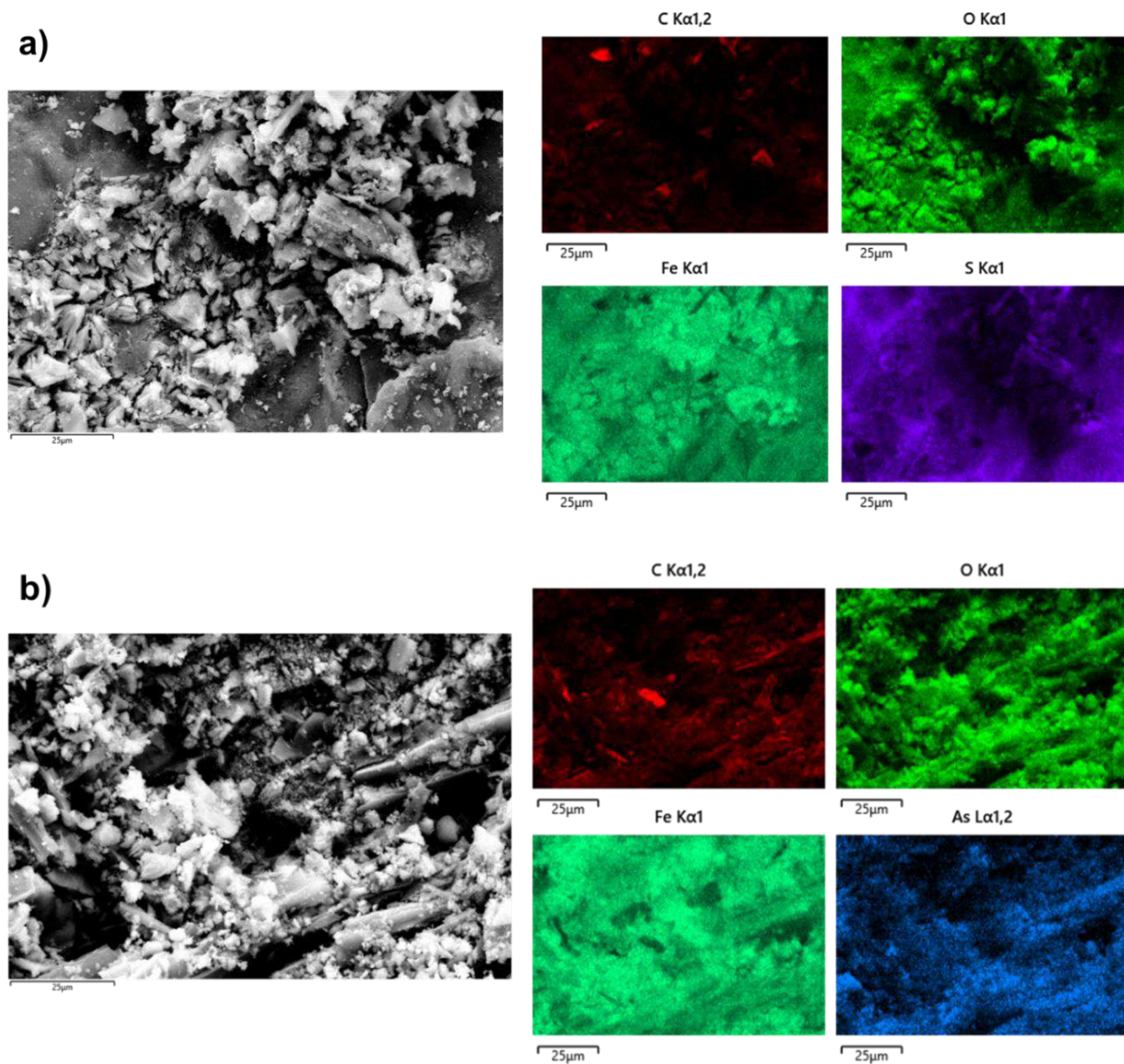
3.2.3.3 Instrumentalna karakterizacija

Površinska morfologija i elementarni sastav FeSUN pre i posle adsorpcije As(V) ispitani su primenom skenirajuće elektronske mikroskopije sa emisijom polja (FESEM) i energetski-disperzivne rendgenske spektroskopije (EDX). SEM mikrografije (Slika 45a-b) pokazale su heterogenu površinsku morfologiju okarakterisanu razvijenom poroznošću i nepravilnom kristalnom strukturom. Adsorpcija As(V) dovela je do delimičnog popunjavanja pora FeSUN, što ukazuje na taloženje As(V) unutar porozne strukture. Elementarno mapiranje (Slika 45a-b) prikazuje raspodelu aktivnih elemenata na površini FeSUN pre i nakon adsorpcije. U početnom uzorku, ugljenik je bio ravnomerno raspoređen u materijalu, potvrđujući lignoceluloznu osnovu biougla, dok su signali kiseonika bili povezani sa površinskim funkcionalnim grupama i particijama oksida gvožđa. Gvožđe je pokazalo relativno homogenu prostornu raspodelu, što

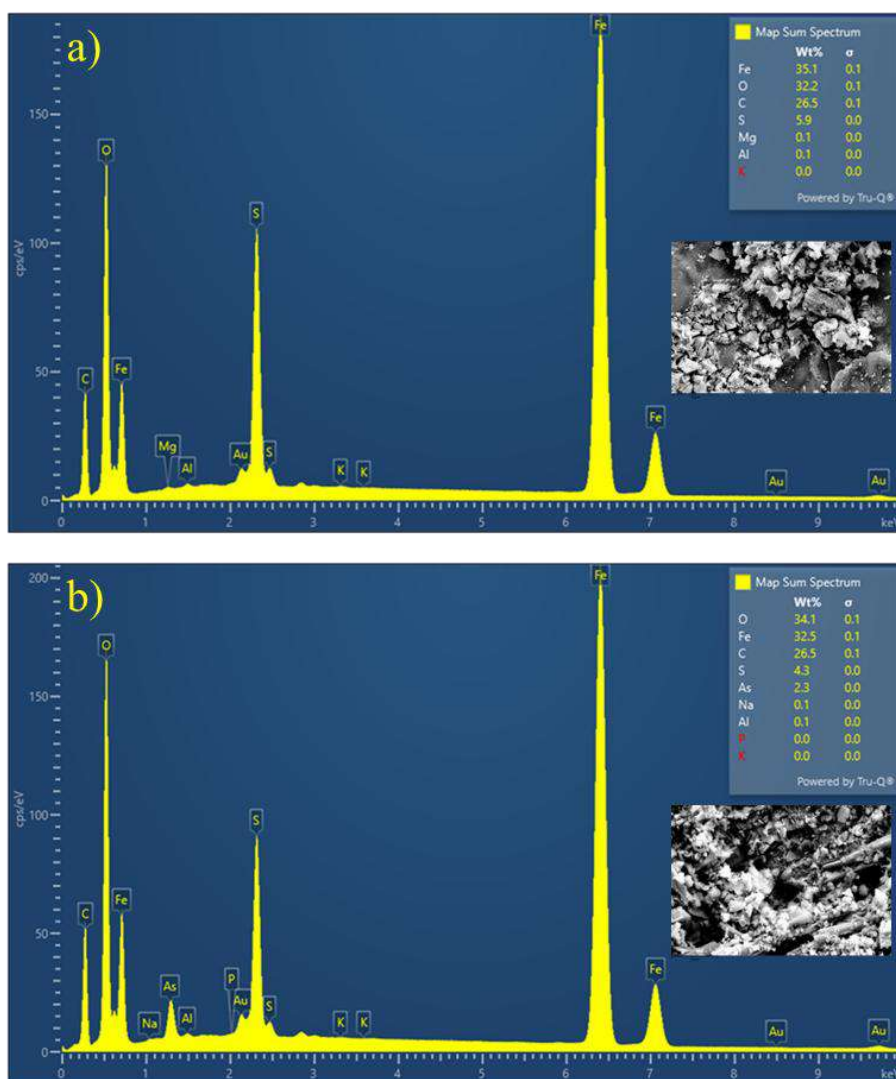
ukazuje na uspešnu modifikaciju i dostupnost aktivnih mesta koje poseduju Fe funkcionalne grupe. Sumpor je detektovan u zonama nižeg intenziteta, najverovatnije poreklom iz prekursora ili postupka modifikacije, doprinoseći površinskoj heterogenosti. Nakon adsorpcije, pojava izraženih signala arsena potvrdila je uspešnu imobilizaciju arsenatnih vrsta na površini FeSUN (EDX spektar pokazao pik od 2,3 wt %, nakon adsorpcije). Prostorno preklapanje raspodele Fe i As ukazuje da su funkcionalne grupe koje sadrže gvožđe služile kao primarni adsorpcioni centri, podržavajući mehanizme razmene liganada i formiranja unutrašnje-sfernih kompleksa. Uočeno smanjenje ili lokalno maskiranje intenziteta Fe u pojedinim područjima može se pripisati prekrivanju površine arsenatnim kompleksima, a ne stvarnom gubitku materijala. Istovremeno, relativno povećanje zona bogatih kiseonikom može odražavati formiranje dodatnih površinskih kompleksa i oksigenisanih veza povezanih sa koordinacijom arsenata. Ukupna homogena raspodela arsena ukazuje da se adsorpcija odvijala po celoj površini, a ne samo putem taloženja, naglašavajući ulogu i površinske hemije i porozne strukture u zadržavanju As(V). BET analiza (Tabela 27) je dodatno potvrdila postojanje mezoporozne strukture FeSUN pre i nakon zasićenja jonima As(V), pri čemu je došlo do smanjenja specifične površine FeSUN sa 77,1 na 50,8 m²/g i ukupne zapremine pora sa 0,1 na 0,08 cm³/g. Stoga, možemo kao i kod adsorpcije fosfata na FeSUN zaključiti da se As(V) zadržava unutar pora, kroz mehanizme komplementarnosti oblika i popunjavanje pora. Mezopore olakšavaju difuziju jona As(V) i njihovo vezivanje za površinu FeSUN formiranjem kompleksa sa Fe-OH grupama prisutnim na površini funkcionalizovanog biougla. Što se tiče EDX spektara (Slika 46), potvrđeno je da se nezasićena površina FeSUN sastojala uglavnom od 35,1 wt % Fe, 32,2 wt % O i 26,5 wt % C. Zasićeni uzorak pokazao je nešto niži udeo Fe (32,5 wt %), verovatno zbog delimičnog izluživanja tokom mešanja i nešto viši udeo O (34,1 wt %), verovatno usled obogaćenja kiseoničnim funkcionalnim grupama i formiranja površinskih kompleksa, kao što je to gore napomenuto.

Tabela 27. BET podaci za FeSUN pre i posle adsorpcije As(V)

	FeSUN pre adsorpcije	FeSUN posle adsorpcije As(V)
S _{BET} (m ² /g)	77,1	50,8
Prosečan prečnik pora (nm)	2,59	3,36
Ukupna zapremina pora (cm ³ /g)	0,10	0,08



Slika 45. SEM mikrografije (a) pre i (b) posle adsorpcije As(V) na FeSUN

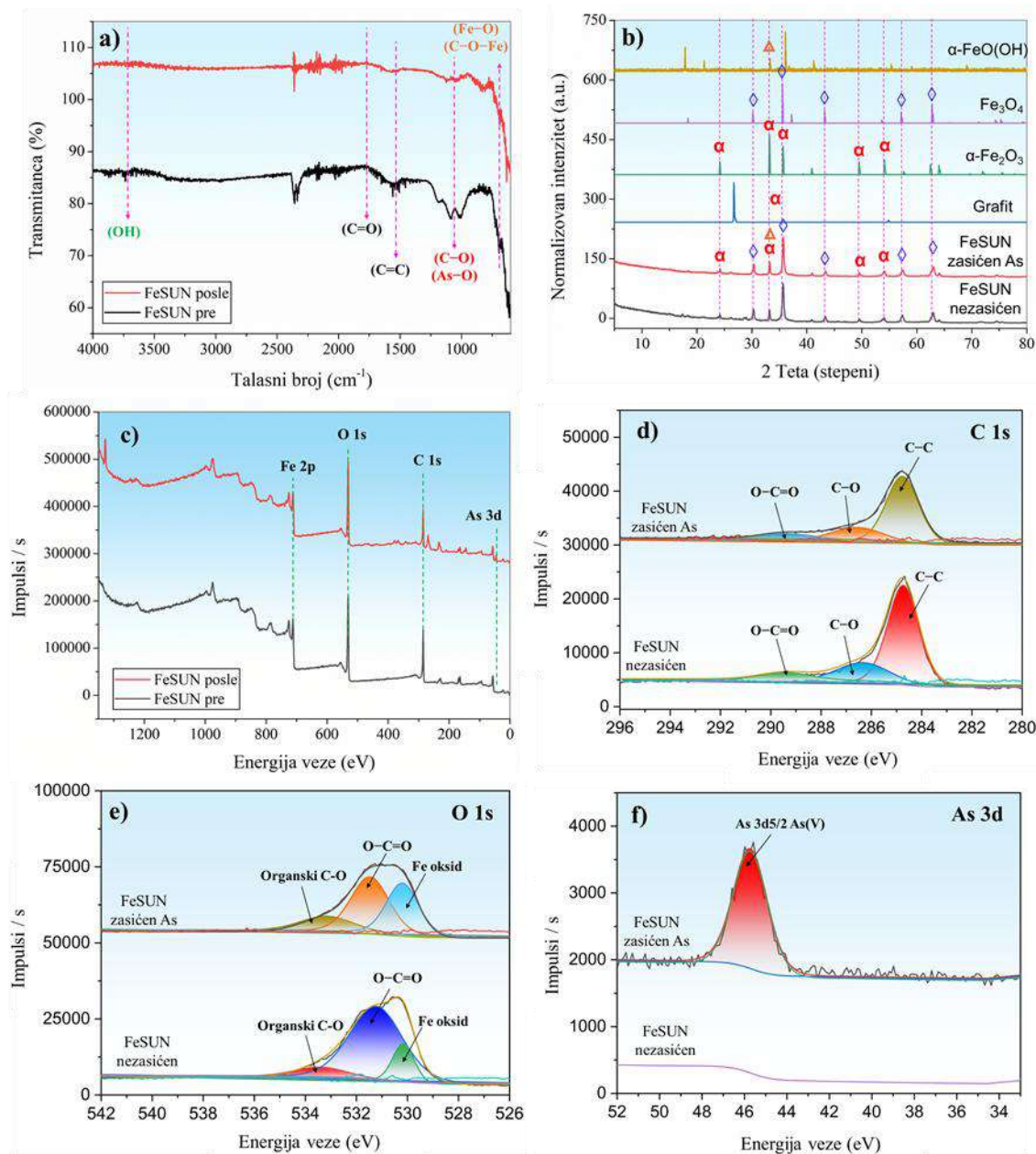


Slika 46. EDX spektar za FeSUN (a) pre i (b) posle adsorpcije As(V)

FTIR spektar FeSUN materijala pre i posle adsorpcije arsenata prikazao je prisustvo karakterističnih funkcionalnih grupa koje učestvuju u procesu vezivanja (Slika 47a). S obzirom na upotrebu istog materijala, FeSUN, kao i kod adsorpcije fosfata, javili su se karakteristični pikovi na $\sim 3730\text{ cm}^{-1}$ (-OH), 1650 cm^{-1} (C=O), 1550 cm^{-1} (C=C) i 1050 cm^{-1} (C-O), što je u skladu sa funkcionalnim grupama izvedenim iz lignocelulozne biomase. Pojava ili pojačanje pikova u oblasti $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ nakon adsorpcije potvrđuje formiranje površinskih As-O kompleksa (Rahman et al., 2022). U radu Liu et al. (2020) navedeno je da pik na 784 cm^{-1} odgovara kompleksu metal Fe-O-As. Pik oko $\sim 530\text{ cm}^{-1}$ i ~ 442 karakterističan je za Fe-O vibracije, što potvrđuje prisustvo gvožđe-oksidnih grupa (Pap et al., 2024a). Uočene promene u spektrima ukazuju da se adsorpcija As(V) odvija pretežno putem zamene liganada sa površinskim hidroksilnim grupama, pri čemu se formiraju unutrašnji (*inner-sphere*) kompleksi.

XRD spektar (Slika 47b) potvrdio je, kao što je već navedeno u Poglavlju 3.1, da je reč o amorfnoj strukturi karakterističnoj za biougljeve. XRD analiza takođe potvrđuje da su dominantni kristalni pikovi (koji odgovaraju magnetitu i hematitu) rezultat formiranja različitih Fe-O grupa tokom aktivacije materijala na temperaturama iznad $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Difrakcioni maksimum oko 26° potvrđuje prisustvo grafitne faze biouglja, odnosno činjenicu da biouglj ima grafitu slične karakteristike (Priya et al., 2022). Kao i u slučaju adsorpcije fosfata, nakon adsorpcije As(V) ne dolazi do formiranja novih kristalnih faza, što sugerise da se adsorpcija najverovatnije odvija površinskim kompleksiranjem bez narušavanja kristalne strukture.

XPS analiza (Slika 47c-f i Tabela 28) je pored zaključaka o nezasićenom adsorbentu, detaljnije opisanim u prethodnom poglavlju, prikazala da je nakon adsorpcije detektovan signal pri $\sim 45,6$ eV koji je karakterističan za As(V) u regionu As 3d (Rahman et al., 2022). Promene u O 1s spektru ukazuju na uključenost površinskih hidroksilnih grupa u proces vezivanja. Rezultati dodatno sugerišu da se adsorpcija arsena odvija formiranjem unutrašnjih Fe-O-As kompleksa između Fe-OH i H_2AsO_4^- (Liu et al., 2020). Odsustvo novih pikova nakon adsorpcije takođe ukazuje na to da se As vezao za površinu biouglja, a ne da je formirao novu kristalnu fazu.



Slika 47. (a)FTIR spektar (b) XRD obrasci, (c) XPS snimak, (d) C1s (e) O1s i (f) As3d XPS snimci visoke rezolucije FeSUN pre i posle adsorpcije

Tabela 28. Rezultati XPS spektra FeSUN pre i posle adsorpcije As(V)

Region	FeSUN (pre adsorpcije)		FeSUN (posle adsorpcije)		Identifikacija pika
	Energija veze (eV)	Atomski %	Energija veze (eV)	Atomski %	
C 1s	284,73	30,09	284,76	26,3	C-C, C-H
	286,34	9,49	286,55	8,69	C-O
	289,4	3,64	289,37	3,73	C=O
O 1s	533,41	3,58	533,17	6,64	C-O
	531,23	26,93	531,47	18,52	O-C=O
	530,16	5,97	530,2	14,62	Oksid
Fe 2p	711,34	9,08			Fe ₃ O ₄
	725,17	5,56	711,44	14,3	α-Fe ₂ O ₃
S 2p	163,96	3,13	163,9	2,79	Tiol
	168,65	2,53	168,6	1,95	Metal-sulfat
As 3d			45,72	2,46	Arsenat

3.2.3.4 Buduća istraživanja

Iako rezultati prikazani u okviru doktorske teze pokazuju da FeSUN predstavlja efikasan i perspektivan adsorbent za uklanjanje As(V) iz model rastvora i realnih podzemnih voda, očekivano, postoji više pravaca u kojima bi buduća istraživanja mogla biti usmerena. Pre svega, bilo bi poželjno, dosledno istraživanjima sa adsorpcijom fosfata, ispitati regenerabilnost FeSUN u pogledu uklanjanja arsenata, uz procenu mogućeg otpuštanja gvožđa sa površine biouglja. Takođe, s obzirom na značajne negativne efekte koje arsen ima u životnoj sredini, potrebno je ispitati stabilnost zasićenog biouglja kako ne bi došlo do sekundarne kontaminacije zemljišta ili prostora u kom bi se odlagao zasićeni biougalj. Takođe, poželjno bi bilo sprovesti istraživanje uz primenu kontinuiranih kolonskih sistema kako bi se bolje procenila dinamička adsorpciona sposobnost materijala i simulirali uslovi rada u realnim sistemima za tretman voda. S obzirom na značajan uticaj konkurentnih jona, naročito fosfata, potrebno je dodatno istražiti selektivnost FeSUN u složenim višekomponentnim sistemima, pri različitim koncentracionim odnosima anjona.

3.2.4 Rezime adsorpcije As(V) na FeSUN

U Poglavlju 3.2 evaluiran je deo istraživanja u okviru doktorske teze koji se bavio ispitivanjem najpovoljnijih uslova adsorpcije As(V) na FeSUN, biouglju iz otpadne biomase (ljuski suncokreta). Rezultati su pokazali da je funkcionalizacija biouglja gvoždem ključna sa aspekta visokih performansi biouglja za uklanjanje petovalentnog arsena. Pri optimizovanim uslovima (pH vrednost 6, doza FeSUN 2 g/l) FeSUN je uklonio preko 95 % As(V) i ostvario maksimalni adsorpcioni kapacitet od 18,35 mg/g (pri temperaturi od 20 °C). Kinetička analiza je pokazala da *Elovich* model najbolje opisuje eksperimentalne podatke, dok su najadekvatniji ravnotežni modeli bili *Langmuir* i *Temkin* model. Termodinamička studija ukazala je na činjenicu da je proces adsorpcije bio spontan i egzoterman. Rezultati pH_{pzc} analize i instrumentalne

karakterizacije, ukazali su na to da elektrostatičke interakcije nisu dominantne, već da se adsorpcija odvija prvenstveno formiranjem unutrašnjih Fe-O-As kompleksa putem mehanizma razmene liganada sa površinskim Fe-OH grupama, uz delimično popunjavanje mezopora, što je potvrđeno BET analizom. Iako je prisustvo konkurentskih anjona, ortofosfata, dovelo do smanjenja efikasnosti uklanjanja, FeSUN je pokazao stabilne performanse i u realnom uzorku podzemne vode, potvrđujući svoj potencijal kao održivog, efikasnog i praktično primenljivog adsorbenta za uklanjanje arsenata iz kompleksnih vodenih sistema.

Poglavlje IV

4 INTEGRISANI (KOMBINOVANI I HIBRIDNI) SISTEMI

4.1 Teorijska osnova sa pregledom aktuelnog stanja u oblasti

Pored svih problema povezanih sa prisustvom fosfora i arsena, pomenutih u prethodnim poglavljima doktorske disertacije, važno je napomenuti da dati polutanti često koegzistiraju, naročito u površinskim i podzemnim vodama kontaminiranim različitim otpadnim tokovima. Koegzistencija polutanata poput fosfora i arsena može značajno uticati na efikasnost tretmana voda i mobilnost zagađujućih materija (de Aguilar et al., 2025). Na primer, koegzistencija pomenutih supstanci može značajno uticati na membranske procese, procese adsorpcije u smislu takmičenja pomenutih polutanata za slobodna aktivna mesta, a sa druge strane prisustvo fosfata može olakšati desorpciju arsenata iz stena i njegovo oslobađanje u podzemne vode (de Aguilar et al., 2025). Uticaj fosfata na otežano uklanjanje arsena već je dokumentovan u okviru doktorske teze ali i u drugim istraživanjima, npr. u slučaju konkurencije arsenata i fosfata za aktivna mesta u nanokompozitnim adsorbentima (Hassan, 2023). Pored navedenog, uklanjanje ili stabilizacija različitih hemijskih oblika oba elementa je značajna, jer prisustvo jednih može ograničiti korišćenje drugih, kao u slučaju kada arsen kontaminira struvit (sporootpuštajuće fosfatno đubrivo), što indirektno ometa održivo upravljanje fosforom (Horak et al., 2021; Talboys et al., 2016). Dakle, uklanjanje oba polutanta je od visokog značaja.

Da bi se prevazišli nedostaci pojedinačnih tehnologija, sve više se radi na razvijanju integrisanih (kombinovanih i hibridnih) sistema. Integrisani sistemi kombinuju dve ili više konvencionalnih/naprednih/*low-cost* tehnologija koje se međusobno dopunjuju, tako da prednosti jedne tehnologije pomažu prevazilaženju ograničenja druge, čime se postiže maksimalno uklanjanje zagađujućih materija uz minimizaciju troškova i ekološkog otiska (Radovic et al., 2023). U okviru teze biće razmotrena dva tipa integrisanih sistema: hibridni sistem, kod koga se više procesa ili tretmana odvija u jednoj fazi tretmana, i kombinovani sistem sa sekvencijalno raspoređenim koracima prečišćavanja (Slika 48). Prednosti integrisanih tehnologija uključuju visoku efikasnost uklanjanja, sinergijske efekte, i prilagođeni dizajn za specifične lokacije, ali njihova primena, sa druge strane, zahteva nadzor i stručno znanje u pogledu integracije (Rahman, 2025).

Adsorpcija je široko priznata kao efikasna operacija uklanjanja arsena i fosfora, ali njena dugoročna primena može biti ograničena brzim zasićenjem adsorbenta i potrebom za čestom regeneracijom ili zamenom istog. Sa druge strane, KF se primarno koristi za uklanjanje koloidnih i suspendovanih čestica (Sukmana et al., 2021). Stoga se očekuje da bi integracija KF i adsorpcije redukovala prisustvo kompetitivnih supstanci i suspendovanih materija koje bi inače mogle konkurisati za aktivna adsorpciona mesta i zauzimati ih. Dodatno, očekuje se da pomenuta integracija smanji ukupne troškove tretmana i potrošnju materijala, što bi išlo u prilog održivog uklanjanja polutanata iz voda/otpadnih voda (Rahman, 2025; Rahmoun et al., 2025; Zahmatkesh et al., 2024). U okviru svog istraživanja Rahmoun et al. (2025) su uočili da je kombinacija KF i adsorpcije značajno poboljšala uklanjanje tekstilnih boja iz vodenih rastvora. Takođe, kombinovani sistem (ispitivan u šaržnom režimu) obezbedio je ekonomske i ekološke benefite, uglavnom zahvaljujući korišćenju *low-cost* adsorbenta poreklom od klipa kukuruza. Pregled skorijih istraživanja na temu uklanjanja arsena i fosfora primenom integrisanih tehnologija, dat je u Tabeli 29.

Tabela 29. Pregled istraživanja integriranih tehnologija korištenih u svrhu uklanjanja arsena i fosfora

Polutant	Tip i nivo integracije	Tehnologija	Efikasnost uklanjanja (%)	Reference
Arsen	Kombinovani Pilot	Adsorpcija+konstruisana mokra polja (CW)	Adsorpcija 49,6 % Adsorpcija+CW 80,3 %	(H.T.H. Nguyen et al., 2019)
Arsen	Kombinovani Pilot	Podešavanje pH, oksidacija hlorom + <i>in-line</i> koagulacija + adsorpcija	<i>In-line</i> koagulacija 45 % Predtretman (podešavanje pH i oksidacija sa Cl ₂) + <i>in-line</i> koagulacija 70 %	(Nikić et al., 2023)
Fosfor	Kombinovani Pilot	Koagulacija+intermitentna filtracija peskom	Koagulacija 97,3 % Kombinovani sistem ≥99 %	(Mohamed et al., 2022)
Fosfor	Hibrid Laboratorijski	Membranski elektro-bioreaktor (MEBR)	Membranski bioreaktor (MBR) 47,8 % MEBR ≥99 %	(Lagum, 2021)
Fosfor	Kombinovani Pilot	CW i filter od čelične troske	CW 68-75 % Kombinovani sistem > 99 %	(Lee et al., 2010)

Cilj završnog dela doktorske disertacije bio je objedinjavanje prethodnih istraživanja i optimizovanih pojedinačnih tehnologija za uklanjanje fosfora i arsena (detaljno izloženih i komentarisanih u prethodnom delu doktorske disertacije) i finalno istraživanje potencijala integriranih sistema KF-adsorpcija za prečišćavanje realnih voda (podzemnih voda i različitih tipova otpadnih voda) kontaminiranih pomenutim polutantima. Ciljani polutanti (As(V) i PO₄³⁻-P) praćeni su uporedo sa promenama mutnoće, organske materije i pH vrednosti tretiranih uzoraka. U te svrhe, korišteni su ekološki prihvatljivi biokoagulant UVO dobijen iz zrna pasulja sorte Gradištanac i *low-cost* magnetni biougalj od ljuski semenki suncokreta (FeSUN). Benefiti oba materijala su u prethodnim poglavljima detaljno evaluirani, i na osnovu utvrđenih performansi, oni su odabrani kao optimalni za uključivanje u integrirane sisteme. Optimalne doze biokoagulanta i adsorbenta su preuzete iz prethodno opisanih eksperimenata, uz male varijacije. Akcenat finalnog segmenta doktorske teze je bio na ispitivanju različitih režima integracije KF i adsorpcije (kombinovani i hibridni (i u okviru samog hibridnog, sukcesivno ili simultano dodavanje koagulanta i adsorbenta)), kao i na sumiranju benefita i ograničenja odabranih sistema integracije, u cilju dobijanja održive, ekološki prihvatljive, tehnološki jednostavne i ekonomski opravdane integracije koja bi pratila premise cirkularne ekonomije. U tom kontekstu, doprinosi cirkularnoj ekonomiji ogleđaju se kroz korišćenje otpadnih voda kao sekundarnog izvora fosfora, ponovnu upotrebu otpada i zatvaranje fosfornog ciklusa, uz istovremeno maksimiziranje efikasnosti procesa, minimiziranje otpada i smanjenje potrošnje sirovina (Guerra-Rodriguez et al., 2020; Hernandez-Chover et al., 2023). Slično tome, ispunjenju premisa cirkularne ekonomije doprinosi i to što se prirodni koagulanti proizvode iz obnovljivih izvora, koriste efikasno i postoji mogućnost upotrebe mulja koji zaostane nakon KF (u zavisnosti od sastava tretirane vode/otpadne vode), čime se smanjuje otpad i povećava održivost procesa. Navedeni principi podrazumevaju unapređenje efikasnosti koagulacije bez povećanja potrošnje koagulanta, kao i proizvodnju iz prirodnih izvora, što zajedno predstavlja važan korak ka održivoj, zelenoj tehnologiji i industriji (Ang and Mohammad, 2020).

4.2 Materijali i metode

4.2.1 Priprema *eco-friendly* biokoagulanta i *low-cost* magnetnog biouglja

Na osnovu rezultata prethodno izvedenih eksperimenata sa biokoagulantima dobijenim iz zrna pasulja, koji su procenjivani po performansama, troškovima i ekološkim aspektima, za dalje eksperimente izabran je UVO biokoagulant, pripremljen postupkom liofilizacije. Glavni razlozi za korišćenje UVO biokoagulanta su njegova stabilna i visoka koagulaciona aktivnost tokom dužeg vremenskog perioda, optimalna doza koja nije varirala i odsustvo potrebe za posebnim uslovima skladištenja (Cojbasic et al., 2024). Kao adsorbent, u okviru integrisanih sistema, korišten je FeSUN biougalj. Detalji pripreme UVO i FeSUN, prikazani su u prethodnim poglavljima doktorske teze (Poglavlja 2 i 3).

4.2.2 Model voda, prirodne i otpadne vode

Početni eksperimenti su sprovedeni na model vodi pripremljenoj prema postupku opisanom u Poglavlju 2.1.2.4 doktorske teze. Podzemna voda je uzeta iz bunara u mestu Thurso u Škotskoj, a njene karakteristike prikazane su u Tabeli 22 (Poglavlje 3.2.2.1). Jezerska voda i industrijske otpadne vode prikupljene su iz jezera, destilerije viskija i iz sistema dugog morskog ispusta u Škotskoj, a njihove karakteristike su date u Tabelama 5 (Poglavlje 2.2.2.5) i 30.

Tabela 30. Početne karakteristike otpadne vode iz sistema dugog morskog ispusta, Škotska

Tip vode	Inicijalna pH vrednost	Mutnoća (NTU)	HPK (mg/l)
Otpadna voda iz sistema dugog morskog ispusta, Škotska	3,7	1144	>150

4.2.3 Džar test eksperimenti

Za džar test eksperimente, 0,1716 g UVO praha (prema količini suve materije tečnog ekstrakta iz koga je dobijen) suspendovano je u 10 ml Milli-Q vode i mešano 10 min kako bi se rekonstituisao biokoagulant. Različite doze UVO biokoagulanta (1 ili 2 ml/l) dodavane su tokom faze brzog mešanja u čaše zapremine 600 ml koje su sadržale 200 ml model vode, podzemne, jezerske ili otpadne vode. Uzorci odgovarajuće vode bez dodatka biokoagulanta, a koji su podvrgnuti istom tretmanu, korišćeni su kao slepa proba. Dinamika mešanja podrazumevala je dve etape - prvo brzo mešanje pri 200 rpm tokom 1 minuta, a zatim sporo mešanje pri 60 rpm tokom 30 minuta, nakon čega su uzorci ostavljeni da miruju 1 h radi taloženja. Nakon taloženja, uziman je uzorak od 50 ml gornje bistre faze i u njemu su određene koncentracije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ i As(V) , mutnoća, sadržaj organske materije i pH vrednost. Koagulaciona aktivnost (KA) izražena je kao % uklanjanja praćenog parametra i računata je prema jednačini (1), uz napomenu da ovde C_b i C_s predstavljaju koncentraciju polutanta (As(V) (mg/l) ili $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (mg/l)), koncentraciju organske materije (mg/l) ili mutnoću (NTU), u slepoj probi i uzorku, respektivno.

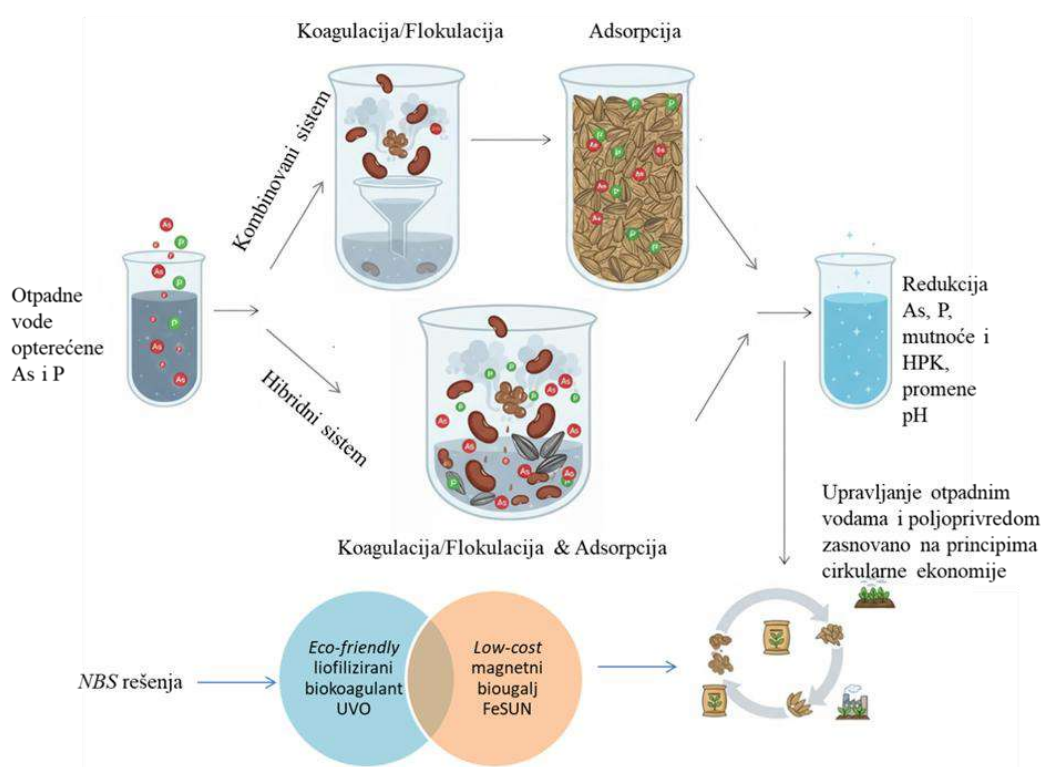
4.2.4 Eksperimenti adsorpcije

Eksperimenti adsorpcije su izvedeni u šaržnom režimu rada sistema. U zavisnosti od tipa eksperimenta (pojedinačni/integrisani) i ciljanog polutanta (As(V) ili $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$), doza adsorbenta je bila 2-4 g/l, dok je početna koncentracija polutanata u model vodi bila 20 mg/l; a u realnim

uzorcima inicijalna koncentracija je izmerena i nije korigovana, ili je, u nekim slučajevima, povećana spajkovanjem koncentrovanijim rastvorom ciljanog polutanata, kako bi dostigla vrednost od 20 mg/l. Kontaktno vreme varirano je u zavisnosti od eksperimenta (detalji prikazani u okviru Tabele 31). Nakon adsorpcije, tretirana suspenzija je filtrirana kroz 0,45 μm najlon filtere i analizirana u cilju utvrđivanja rezidualne koncentracije polutanata. Efikasnost uklanjanja je izražena u %, dok je adsorpcioni kapacitet izražen u mg/g sa odgovarajućom standardnom devijacijom, a za izračunavanje oba parametra korištene su jednačine (19) i (20), uz napomenu da C_0 i C_e predstavljaju početnu i rezidualnu koncentraciju polutanata (As(V) ili $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) u mg/l, respektivno. Svi eksperimenti su izvedeni u dva ponavljanja, a rezultati su predstavljeni kao prosečne vrednosti sa odgovarajućim standardnim devijacijama.

4.2.5 Kombinovani i hibridni sistemi

Uprošćeni prikaz integrisanih sistema ispitivanih u okviru doktorske teze dat je u okviru Slike 48, dok Tabela 31 prikazuje detaljne uslove i režime kombinovanih i hibridnih eksperimenata KF-adsorpcija.



Slika 48. Uprošćeni prikaz integrisanih sistema ispitivanih u okviru doktorske teze

Tabela 31. Uslovi/režimi sprovođenja kombinovanih i hibridnih eksperimenata KF-adsorpcija

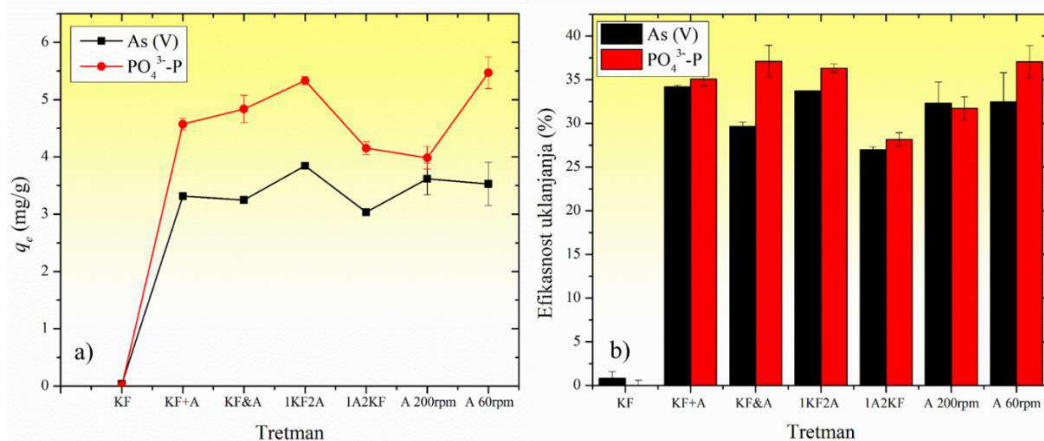
Režim	Opis integrisanog sistema	Uslovi mešanja	Napomene
KF+A	Kombinovani - prvo koagulacija/flokulacija, pa zatim adsorpcija	KF: 1 min (200 rpm), 30 min (60 rpm) i 1 h taloženja Adsorpcija: 2 h (60 ili 200 rpm)	Džar-test praćen šaržnom adsorpcijom
KF&A	Hibridni sistem - simultano dodavanje biokoagulant i biouglja	1 min (200 rpm) praćen sa 2 h (60 rpm) i 1 h taloženja	Hibridni džar test sistem u istom staklenom sudu
1KF2A	Hibridni sistem – sukcesivno dodavanje, prvo biokoagulant pa biougalj	Dodavanje biokoagulant praćeno sa 1 min (200 rpm), 30 min (60 rpm), dodatkom biouglja i kontinualnim mešanjem u toku dodatnih 2 h (60 rpm) i konačno 1 h taloženja	Hibridni džar test sistem u istom staklenom sudu
1A2KF	Hibridni sistem – sukcesivno dodavanje, prvo biougalj pa biokoagulant	Dodavanje biouglja praćeno sa 15 min (200 rpm), dodatkom biokoagulant i kontinualnim mešanjem u toku 1 min (200 rpm), 30 min (60 rpm) i konačno 1 h taloženja	Hibridni džar test sistem u istom staklenom sudu

4.3 Rezultati i diskusija

Rezultati dobijeni za pojedinačne i integrisane sisteme u model vodi pokazali su značajne razlike u efikasnosti uklanjanja (R) As(V) i PO_4^{3-} -P. Najznačajnija razlika primećena je između performansi KF primenjene kao zasebnog procesa, sa jedne strane i adsorpcije, odnosno kombinovanih/hibridnih sistema, sa druge strane, pod istim eksperimentalnim uslovima (Slika 49). Sama KF je pokazala zanemarljivu efikasnost uklanjanja ($R < 5\%$), dok su sistemi zasnovani na adsorpciji i integrisani sistemi postigli efikasnosti uklanjanja As(V) i PO_4^{3-} -P veće od 25%. Međutim, primarni cilj KF u početnim eksperimentima sa model vodom svakako nije bio uklanjanje As(V) i PO_4^{3-} -P, već redukcija mutnoće radi olakšavanja naknadnih adsorpcionih procesa (optimizacija redukcije mutnoće je prethodno obrađena u Poglavlju 2).

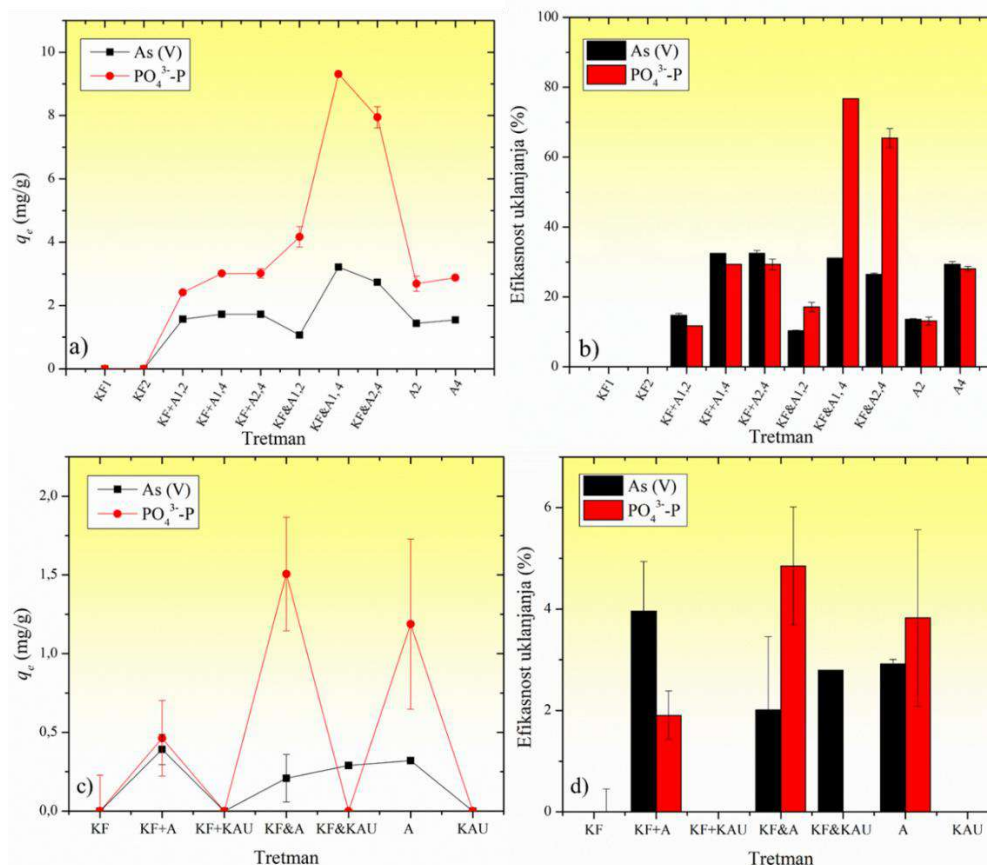
Uticaj KF na adsorpcionu efikasnost može se videti poređenjem rezultata samostalne adsorpcije sa rezultatima kombinovanih i hibridnih sistema. Pozitivan uticaj je očigledniji u slučaju realnih otpadnih voda sa većim organskim opterećenjem (Slika 50), nego u model vodi. U slučaju model vode (Slika 49), adsorpcija primenjena kao zaseban tretman pokazala je slične, a u nekim slučajevima i veće efikasnosti uklanjanja u odnosu na integrisane sisteme, posebno u poređenju sa hibridnim sistemima u kojima su biokoagulant i FeSUN dodavani simultano (KF&A za uklanjanje As(V)) ili sukcesivno (1A2KF za uklanjanje oba polutanta). Ipak, kombinovani sistem (KF+A) je pokazao najveću efikasnost uklanjanja As(V), dok je PO_4^{3-} -P najefikasnije uklonjen u KF&A hibridnom sistemu. Neznatno niže efikasnosti su zabeležene za hibridni sistem u kojem je biokoagulant dodat pre biouglja (1KF2A), iako je njegova operativna procedura bila slična kombinovanom sistemu (KF+A). Efekat integrisanih sistema može se povezati sa sposobnošću koagulacije/flokulacije da redukuje mutnoću izazvanu kaolinom u model vodi, čime se poboljšava adsorpcija ciljanih jona. Ipak, navedena pretpostavka zahteva

dalju eksperimentalnu potvrdu, naročito u složenijim vodenim sistemima koji sadrže različite konkurentske supstance koje mogu ometati adsorpcione procese. Na osnovu rezultata dobijenih u model vodi i inženjerskih aspekata (uobičajeni režimi integracije u praksi i literaturi (Sang et al., 2022)), kombinovani sistem, kao i hibridni sistem sa simultanim dodavanjem biokoagulanta i biouglja, odabrani su za detaljnije ispitivanje u okviru eksperimentata u realnim vodama i otpadnim vodama.



Slika 49. Poređenje različitih pojedinačnih (KF i adsorpcija) i integriranih sistema (kombinovani i hibridni) za uklanjanje arsenata i fosfata iz model vode: (a) vrednosti dobijenih adsorpcionih kapaciteta i (b) efikasnosti uklanjanja (eksperimentalni uslovi: početna koncentracija: 20 mg/l As(V) i 20 mg/l PO_4^{3-} -P; temperatura: 20 °C, početna pH: 6, doza UVO: 1 ml/l; u eksperimentima gde je targetni polutant bio As (V) doza FeSUN: 2 g/l; u eksperimentima gde je targetni polutant bio PO_4^{3-} -P doza FeSUN 4 g/l); A 200 rpm - adsorpcija u režimu brzog mešanja 200 rpm i A 60 rpm - adsorpcija u režimu sporog mešanja 60 rpm

Kao što je navedeno u radu Çermikli et al. (2020), doza adsorbenta predstavlja jedan od najvažnijih parametara koji utiču na efikasnost hibridnih sistema. Stoga, nakon detaljne analize performansi FeSUN materijala u model vodi (Poglavlje 3), dodatni eksperimenti sprovedeni na realnim efluentima uključivali su varijaciju doze FeSUN, kao i varijaciju doze UVO u okviru pojedinačnih, kombinovanih i hibridnih procesa, a rezultati su upoređeni i predstavljeni na Slici 50 i u Tabeli 32.



Slika 50. Poređenje pojedinačnih i integriranih sistema za uklanjanje arsenata i fosfata iz (a-b) otpadne vode iz sistema dugog morskog ispusta (eksperimentalni uslovi: početna koncentracija: 20 mg/l As (V) i 50 mg/l $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$; temperatura: 20 °C, početna pH: 3,7) i (c-d) efluenta iz destilacije viskija (eksperimentalni uslovi: početna koncentracija: 20 mg/l As (V) i 60 mg/l $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$; temperatura: 20 °C, početna pH: 3,9; doza UVO 1 ml/l; doza FeSUN i KAU: 2 g/l).

Značenja skraćenica na Slici 50: (a-b) KF1 - koagulacija (1 ml/l UVO), KF2 -koagulacija (2 ml/l UVO), KF+A1,2 - kombinovani sistem (1 ml/l UVO i 2 g/l FeSUN), KF+A1,4 - kombinovani sistem (1 ml/l UVO i 4 g/l FeSUN), KF+A2,4 - kombinovani sistem (2 ml/l UVO i 4 g/l FeSUN), KF&A1,2 - hibridni sistem (1 ml/l UVO i 2 g/l FeSUN), KF&A1,4 – hibridni sistem (1 ml/l UVO i 4 g/l FeSUN), KF&A2,4 – hibridni sistem (2 ml/l UVO i 4 g/l FeSUN), A2 -adsorpcija (2 g/l FeSUN), A4 - adsorpcija (4 g/l FeSUN); (c-d) KF - koagulacija, A - adsorpcija sa FeSUN, KAU - adsorpcija sa komercijalnim adsorbentom, KF+A - kombinovani sistem, KF+KAU - kombinovani sistem sa komercijalnim adsorbentom, KF&A – hibridni sistem, KF&KAU – hibridni sistem sa komercijalnim adsorbentom.

Kao što se može videti na Slici 50(a-b), maksimalno uklanjanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (76,7 %) iz otpadne vode iz sistema dugog morskog ispusta, postignuto je hibridnim sistemom KF&A1,4, u kojem je doza UVO bila 1 ml/l (što je prethodnim eksperimentima utvrđeno kao optimalna doza biokoagulanta za redukciju mutnoće), dok je doza FeSUN bila 4 g/l (optimalna doza određena prethodnim eksperimentima adsorpcije). Najveće uklanjanje As(V) (32,4 %) iz iste otpadne vode postignuto je kombinovanim sistemima (KF+A1,4 i KF+A2,4) pri istim dozama UVO i FeSUN. Međutim, razlika među testiranim kombinovanim i hibridnim sistemima sa istim dozama UVO i FeSUN za uklanjanje As(V) nije bila značajna (< 2 %). Stepeni redukcije postignuti sa KF&A1,4 iznosili su 76,7 % i 31,2 %, dok su adsorpcioni kapaciteti bili 9,31 mg/g i 3,21 mg/g za $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ i As (V), respektivno. Razlika između hibridnog sistema KF&A1,4 i pojedinačnih tehnoloških procesa (KF i adsorpcije) bila je značajna kod uklanjanja oba

polutanta, jer je samostalna KF za uklanjanje oba polutanta bila neefikasna, dok je adsorpcija postigla niže rezultate u odnosu na hibridni sistem. Ipak, razlika je bila znatno izraženija u slučaju uklanjanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, što se može pripisati većoj selektivnosti FeSUN prema $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ jonima u odnosu na As(V). Veća selektivnost prethodno je potvrđena eksperimentima adsorpcije u mešovitim rastvorima u model vodi (Poglavlje 3). Rezultati tretmana u hibridnim sistemima potvrdili su da su doze UVO i FeSUN utvrđene u istraživanjima čiji su rezultati prikazani u prethodnom delu disertacije optimalne ne samo za pojedinačne, već i za hibridne i kombinovane sisteme (Slika 50). Sama adsorpcija (A4) (Slika 50b) uklonila je $28,1 \pm 0,6$ % $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ sa odgovarajućim adsorpcionim kapacitetom od $2,88 \pm 0,1$ mg/g, što je približno tri puta manje od rezultata postignutih hibridnim sistemom KF&A1,4 (vrednosti efikasnosti uklanjanja i adsorpcionog kapaciteta bile su 76,7 % i 9,31 mg/g, respektivno). Kada se uporede rezultati KF&A1,4 i KF&A2,4 može se videti da se sa većom dozom biokoagulanta od optimalne (hibridni tretman KF&A2,4), postiže 10 % manja efikasnost uklanjanja fosfata nego u slučaju primene optimalne doze (hibridni tretman KF&A1,4). Takođe, može se uočiti jasan trend koji ukazuje da hibridni sistem sa simultanim dodavanjem biokoagulanta i biouglja dominira u performansama, a da je uticaj optimalne doze adsorbenta važan činilac koji utiče na efikasnost hibridnog sistema u pogledu uklanjanja fosfata, dok nešto manji, ali i dalje važan uticaj na uklanjanje fosfata ima i optimalna doza biokoagulanta. Ovi rezultati opravdavaju trud i energiju uložene u postupak pripreme, selekcije i detaljnog istraživanja pojedinačnih tehnologija kao prethodnice i osnove za istraživanja integrisanih sistema. Generalno, značajno niže vrednosti u odnosu na hibridni sistem, postignute su ne samo u pojedinačnim, već i u kombinovanim sistemima (uklanjanje fosfata dostiglo je $29,3 \pm 1,5$ %). Dakle, može se zaključiti da je hibridni sistem (i to sa optimalnim dozama UVO i FeSUN) bio najprikladniji režim tretmana za testirani efluent, posebno u pogledu uklanjanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ pod testiranim uslovima.

Prilikom uklanjanja As(V) iz otpadne vode iz sistema dugog morskog ispusta, adsorpcioni kapacitet bio je dvostruko veći u hibridnim sistemima nego prilikom same adsorpcije (3,21 i 1,54 mg/g za KF&A1,4 i A4, respektivno), dok efikasnost uklanjanja nije bila značajno viša (manje od 3 % razlike). Uklanjanje As(V) bilo je slično u većini pojedinačnih i integrisanih sistema, osim u slučaju KF, koja generalno nije uklanjala As(V) i $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$.

Superiorno ponašanje hibridnog sistema u uklanjanju $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, pri optimalnim dozama UVO i FeSUN može biti posledica sinergijskog efekta KF i adsorpcije, pri čemu simultano dodavanje omogućava formiranje većih flokula, što dovodi do ukupnog poboljšanja performansi (Huang et al., 2020). Pretpostavlja se da formiranje većih flokula, koje karakteriše veća specifična površina i veći broj aktivnih mesta, može doprineti efikasnijoj destabilizaciji i agregaciji čestica, kao i povećanoj dostupnosti adsorpcionih mesta na biouglju. Ipak, navedenu pretpostavku je potrebno dodatno ispitati. Opisana strategija i prednosti većih flokula, su takođe pokazali potencijal i u drugim tretmanima, na primer u prevenciji ili smanjenju začepjenja membrana tokom ultrafiltracije (Bu et al., 2019).

Pored aspekta performansi, važno je napomenuti i tehnološki/praktični aspekt rada integrisanih sistema. U poređenju sa kombinovanim sistemom, hibridni sistem se može opisati kao jednostavniji, jednostepeni proces, koji zahteva manje vremena i prostora, što indirektno pozitivno utiče na potrošnju energije, resursa i troškove procesa obrade. Sa druge strane, važno je naglasiti da ne postoji univerzalno rešenje za tretman svih voda i otpadnih voda, jer ista tehnologija može različito reagovati u različitim sistemima. Na primer, iako su različite studije pokazale pozitivne rezultate integracije KF i adsorpcije, postoje i radovi koji ukazuju da činioци u simultanoj primeni mogu pokazivati antagonističke efekte (Bogunović et al., 2021; Sang et al., 2022). Dakle, projektovanje procesa prečišćavanja specifično za lokaciju i vodeni matriks je od ključnog značaja, što takođe predstavlja važnu fleksibilnost integrisanih sistema, koji u

tom smislu mogu da se smatraju prilagodljivijim opcijama od pojedinačnih tretmana. Sang et al. (2022) su takođe istakli da začepljenje pora većim flokulama može ponekad ometati adsorpciju, ali i istovremeno sprečavati desorpciju tokom faze taloženja, što se može smatrati dodatnim objašnjenjem veće efikasnosti uklanjanja polutanata u okviru istraživanja prikazanih u ovom radu. Moglo bi se pretpostaviti da su adsorbovani molekuli fosfata i arsenata bili manje podložni desorpciji, usled opisanog fenomena. Međutim, navedene pretpostavke bi se trebale proveriti i kvantifikovati u okviru daljih, detaljnijih istraživanja.

Eksperimenti sprovedeni na otpadnoj vodi iz destilerije viskija uglavnom su imali za cilj poređenje performansi FeSUN materijala unutar pojedinačnih i integrisanih tehnologija sa performansama komercijalnog adsorbenta. Kao što se može videti na Slici 50(c-d), pod primenjenim eksperimentalnim uslovima, FeSUN je pokazao dominaciju u odnosu na komercijalni aktivni ugalj (KAU), kako u pojedinačnim, tako i u integrisanim režimima, za uklanjanje As(V) i PO_4^{3-} -P. Među primenjenim režimima prečišćavanja, hibridni sistem je ponovo pokazao najbolje rezultate. S obzirom na veličinu standardnih devijacija, slične studije bi mogle biti predmet budućih istraživanja.

Kao što se može videti u Tabeli 32, UVO biokoagulant je efikasno redukovao mutnoću u model vodi i realnim otpadnim vodama (postigavši $79,93 \pm 0,7$ %, $60,62 \pm 1,4$ % i $61,65 \pm 1,4$ % u model vodi, efluentu destilerije viskija i otpadnoj vodi iz sistema dugog morskog ispusta, respektivno). Dakle, može se reći da je KF uspešno ispunila glavni cilj zbog koga se i implementira u sistem prečišćavanja otpadnih voda (Sukmana et al., 2021). Treba napomenuti da u model vodi, u tretmanu samostalnom adsorpcijom i kombinovanom sistemu, izmerena redukcija mutnoće nije objektivna, jer su tretirani uzorci filtrirani kroz $0,45 \mu m$ najlonske špric filtere pre merenja (nije bilo faze taloženja). Posledično, rezultati vrednosti mutnoće nakon pomenutih tretmana nisu prikazane u Tabeli 32 (podaci obeleženi kao n.d.). Hibridni sistemi postigli su slične ili veće efikasnosti redukcije mutnoće u poređenju sa samostalnom KF ili adsorpcijom, u zavisnosti od režima dodavanja biokoagulanta i biouglja. Najbolji rezultati u pogledu redukcije mutnoće iz otpadne vode iz sistema dugog morskog ispusta postignuti su takođe hibridnim sistemom KF&A1, u kome je početna mutnoća redukovana za 68,71 %, što je za više od 10 % bolji rezultat u poređenju sa samostalnom KF ($57,37 \pm 1,6$ %) pri istoj dozi UVO (1 ml/l).

Primećeno je da se sadržaj organske materije u model sistemima uglavnom povećava nakon KF, što je očekivano zbog organske prirode biokoagulanta, koji je korišten bez dodatnog prečišćavanja (Čojbašić et al., 2024). Adsorpcija primenjena samostalno u džar testeru pri brzini mešanja od 60 rpm pokazala je pozitivno uklanjanje organske materije (oko 20 %), dok je adsorpcija pri 200 rpm pokazala negativnu vrednost uklanjanja (-25 %). Ovo može biti uzrokovano time što povećana brzina mešanja može ometati adsorpciju i omogućiti delimičnu desorpciju (Gamal and Gomaa, 2025).

Sa druge strane, uklanjanje organske materije (postupkom KF) izraženo redukcijom HPK bilo je značajno veće u otpadnim vodama kompleksnijeg sastava (efluent destilerije viskija) sa početnim HPK od 150 mg/l. U datom slučaju, HPK je smanjen za $38 \pm 12,3$ %. Iako bi se moglo očekivati da će rezultati uklanjanja HPK primenom UVO biokoagulanta biti slični u drugim vodenim sredinama sa povišenim i visokim HPK vrednostima, priroda organske materije može varirati među različitim tipovima voda, pa se ponašanje svakog sistema prečišćavanja treba zasebno istražiti za svaki tip vode koja se obrađuje (Sang et al., 2022).

Tabela 32. Redukcija mutnoće u model vodi i realnim efluentima

Tip tretirane vode	Tretman	Uklanjanje mutnoće (%)
Model voda	KF	79,93±0,7
	KF+A	n.d.
	KF&A	88,80±0,0
	1KF2A	73,49±0,3
	1A2KF	83,95±2,1
	A 200rpm	n.d.
	A 60rpm	n.d.
Otpadna voda iz sistema dugog morskog ispusta	KF&A 1,2	60,84±1,1
	KF&A 1,4	68,71±0,0
	KF&A 2,4	63,51±3,0
	KF 1	57,37±1,6
	KF 2	60,62±1,4
Efluent iz destilerije viskija	KF&A	74,47±3,0
	KF&KAU	70,57±0,0
	A	78,68±2,9
	KF	61,65±1,4

*n.d. – podatak nije meren, nije dostupan

Sumirano, čak i u šaržnom režimu, integracija KF i adsorpcije može značajno poboljšati performanse pojedinačnih tehnologija. Pretpostavlja se da bi povoljan uticaj KF na efikasnost adsorpcije mogao biti još izraženiji u kontinualnom sistemu. U takvim uslovima, očekivalo bi se da, KF kao predtretman, produži životni vek adsorpcionog sloja i omogući efikasnije i dugotrajnije uklanjanje ciljanih polutanata. Međutim, da bi se postigli pozitivni rezultati, posebno u većim postrojenjima, nekada je potrebno sprovesti podešavanje pH vrednosti ili dodatna podešavanja procesa prečišćavanja, poput uvođenja oksidacije vode hlorom pre primene kombinovanog procesa (Nikić et al., 2023).

Uticaj pH vrednosti i drugih parametara, kao što su prisutne jonske vrste i vreme kontakta, obrađena je u brojnim studijama i ta saznanja treba uzeti u obzir u svim režimima integracije. Kao što je već napomenuto, tip i režim integracije mogu značajno uticati na efikasnost uklanjanja i trebaju se pažljivo istražiti i odabrati u zavisnosti od ciljeva tehnologije ili vrste ciljanih polutanata (Bu et al., 2019). Na primer, KF može biti manje efikasna ili čak neefikasna za uklanjanje manjih čestica, dok se te čestice lako adsorbuju. Posledično, ova dva postupka obrade mogu različito uticati na efikasnost naknadnih procesa tretmana vode (Bu et al., 2019).

Najčešći integrisani sistemi za uklanjanje arsena i fosfora koji su ispitivani u publikovanoj literaturi uključuju integraciju fizičko-hemijskih procesa poput koagulacije/flokulacije i adsorpcije, bioloških procesa kao što su bioreaktori i konstruisani močvarni sistemi, kao i membranske procese (Mahamallik and Swain, 2023; Pap et al., 2021). Neke od integrisanih tehnologija za uklanjanje arsena i fosfora prikazane su u Tabeli 29. Kao što se može videti, integrisani sistemi mogu postići visoke stope redukcije čak i na nivou pilot postrojenja. Na primer, adsorpcija u kombinaciji sa konstruisanim močvarama može povećati uklanjanje arsena za oko 30 % (H.T.H. Nguyen et al., 2019). Slična stopa povećanja efikasnosti uklanjanja primećena je i kod uklanjanja fosfora kada su konstruisane močvare kombinovane sa filterom od čelične troske (Lee et al., 2010). S druge strane, u radu Mohamed et al. (2022) navedeno je da kombinovani sistem sastavljen od KF i intermitentne filtracije peskom nije značajno povećao uklanjanje fosfora, ali je kompletan proces prečišćavanja prepoznat kao stabilniji i sa smanjenim problemom začepljenja filtera. Stabilnije performanse sistema takođe su zabeležene

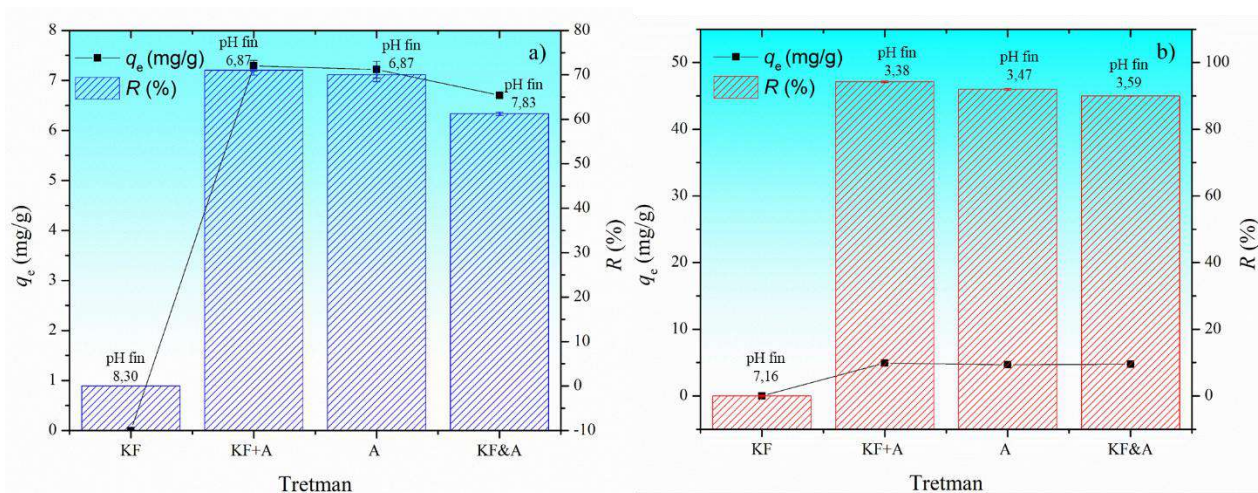
u kombinovanom sistemu sastavljenom od konstruisanih močvara i filtera od čelične troske (Lee et al., 2010).

Hibridni sistemi su se češće proučavali na laboratorijskom nivou, ali su pokazali perspektivne rezultate u pogledu smanjenja koncentracije polutanata. Na primer, hibridni sistem membranskog elektro-bioreaktora povećao je uklanjanje fosfora za oko 50 % u poređenju sa konvencionalnim membranskim bioreaktorom primenjenim za istu svrhu (Lagum, 2021). Kao što su pomenute i druge slične studije istakle, hibridni sistemi pokazuju obećavajući potencijal na laboratorijskom nivou, dok je znanje o njihovom skaliranju ograničeno (ispitivanja kombinovanih sistema za uklanjanje fosfora i arsena na pilot nivou češće se nalaze u literaturi od hibridnih sistema ispitivanih na istom nivou). Pilot studija koja bi bila nastavak istraživanja prezentovanog u ovom radu, predstavlja važan budući zadatak i izazov.

Pored poboljšanja efikasnosti tretmana i unapređenja održivosti upravljanja otpadnim vodama pri primeni integrisanih procesa (Tiwari et al., 2025), integrisani sistemi mogu ponuditi i druge značajne benefite. Na primer, pored efikasne redukcije mutnoće (97 %) i HPK (91 %), hibridni sistemi KF i membrana značajno smanjuju začepljenje membrana, što predstavlja glavno ograničenje membranskih procesa (Alibeigi-Beni et al., 2021). Hibridni sistemi elektrohemijske adsorpcije takođe mogu pokazivati benefite, poput poboljšanog uklanjanja zagađujućih materija uz smanjenje potrošnje energije i proizvodnje mulja (Rahman, 2025). Važno je, prilikom evaluacije integrisanih sistema i njihovog poređenja uzeti u obzir sve prednosti i ograničenja kako bi se omogućilo objektivno donošenje odluka.

Slika 51 prikazuje poređenja efikasnosti pojedinačnih i hibridnih sistema za uklanjanje As(V) i $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz podzemnih i jezerskih voda. Usled nižeg opterećenja organskom materijom, konkurentnim jonima i drugim potencijalno interferirajućim supstancama, u poređenju sa otpadnim vodama, pojedinačni i integrisani sistemi primenjeni za tretman podzemne i jezerske vode pokazali su ponašanje uporedivo sa onim u model vodi. U oba tipa vode, sama KF je pokazala zanemarljivu efikasnost uklanjanja, dok su adsorpcija, kombinovani i hibridni sistemi postigli značajno bolje performanse. Kombinovani sistem (KF+A) generalno je dao nešto bolje rezultate od hibridne konfiguracije (KF&A), sugerišući povoljan efekat prethodne KF na adsorpciju.

U pogledu promene pH vrednosti, hibridni sistem (podzemna voda, Slika 51a) pokazao je manji pad pH vrednosti u poređenju sa pojedinačnom adsorpcijom i kombinovanim procesom, što ukazuje na njegovu dodatnu prednost u tretmanu podzemne vode. Međutim, isti trend nije uočen u jezerskoj vodi, zbog čega rezultate promene pH vrednosti pre i posle tretmana treba tumačiti sa oprezom. Ovi nalazi ukazuju na potrebu za daljim istraživanjima radi preciznijeg razumevanja uočenog fenomena.



Slika 51. Poređenje pojedinačnih i integrisanih sistema za uklanjanje (a) As(V) iz podzemne vode i (b) PO₄³⁻-P iz jezerske vode (eksperimentalni uslovi za (a): doza UVO: 1 ml/l, doza FeSUN: 2 g/l, temperatura: 20 °C, pH: 6,89, početna koncentracija As (V): 20 mg/l; (b): doza UVO: 1 ml/l, doza FeSUN: 4 g/l, temperatura: 20 °C, pH: 7,3, početna koncentracija PO₄³⁻-P: 20 mg/l); pH fin – pH vrednost nakon tretmana

Iako je hibridni sistem sa istovremenim dodavanjem UVO i FeSUN pokazao perspektivne rezultate, detaljni mehanizmi uklanjanja ciljnih supstanci i sinergijsko delovanje KF i adsorpcije treba da budu dodatno istraženi. Ne postoji jedinstveno optimalno rešenje za sistem prečišćavanja različitih otpadnih voda, no, neki od glavnih izazova tretmana i smernice za efikasno, ekološki prihvatljivo i održivo upravljanje različitim grupama otpadnih voda mogli bi biti adresirani ovim i sličnim studijama sprovedenim u većem obimu.

4.4 Rezime istraživanja na integrisanim sistemima

Poslednji deo istraživanja sprovedenih u okviru doktorske disertacije, pokazao je da integrisani (kombinovani i hibridni) sistemi predstavljaju ekološki prihvatljive opcije u okviru kojih integracija sistema KF-adsorpcija nadmašuje performanse pojedinačnih postupaka. Značajni rezultati postignuti su u domenu uklanjanja arsenata i fosfata iz realnih uzoraka vode i otpadnih voda, pod optimalnim eksperimentalnim uslovima, na laboratorijskom nivou. Sama KF je pokazala zanemarljivu efikasnost uklanjanja As(V) i PO₄³⁻-P (< 5%), dok je adsorpcija postigla nešto bolje rezultate, u zavisnosti od složenosti matriksa. Hibridni sistem zasnovan na istovremenom dodavanju UVO biokoagulanta i FeSUN magnetnog biougla postigao je najveću efikasnost, i do 76,7 % uklanjanja fosfata, uz poboljšanu redukciju mutnoće i pojednostavljenu operaciju izvođenja. Povećana efikasnost može se pripisati sinergijskim interakcijama između mehanizama koagulacije/flokulacije i adsorpcije, koje bi trebalo detaljnije proučiti. Ovakav sistem prati principe cirkularne ekonomije kroz korišćenje ekonomski isplativih, otpadnih i ekološki prihvatljivih materijala za pripremu adsorbenta, kao i prirodnih materijala za proizvodnju biokoagulanta, produžavanje i zatvaranje životnog ciklusa materijala/resursa. Rezultati su ukazali na veću selektivnost sistema prema fosforu u odnosu na arsen zbog efekata kompetitivne adsorpcije. Dalja istraživanja bi trebalo da se fokusiraju na bolje razumevanje sinergijskih mehanizama koagulacije/flokulacije i adsorpcije unutar hibridnog sistema na laboratorijskom, kao i na pilot nivou. Evaluacija dugoročne kontinuirane primene na većem nivou, kao i analiza troškova i koristi (eng. *cost-benefit* analiza), mogli bi biti ključni faktori za buduće prepoznavanje stvarne vrednosti hibridnog sistema.

Poglavlje V

5 ZAKLJUČAK I PRAVCI BUDUĆIH ISTRAŽIVANJA

Rezultati istraživanja sprovedenog u okviru ove doktorske disertacije potvrđuju da otpadna biomasa može predstavljati značajan i do sada nedovoljno iskorišćen resurs za razvoj novih, održivih tehnologija za tretman vode i otpadnih voda. Konverzijom zrna pasulja (*Phaseolus vulgaris*) i otpadne biomase iz uljarske industrije (ljuski suncokreta), razvijeni su funkcionalni koagulacioni i adsorpcioni medijumi koji pokazuju visok potencijal za uklanjanje neorganskih polutanata iz vodenih matriksa. Na ovaj način, potvrđena je mogućnost transformacije otpadne sirovine u materijal sa dodatom vrednošću, čime se doprinosi principima cirkularne ekonomije i konceptu održivog upravljanja resursima.

U prvom delu istraživanja ispitan je postupak konverzije tečnog biokoagulant dobijenog iz zrna pasulja u stabilnu praškastu formu pogodnu za skladištenje, transport i potencijalnu komercijalizaciju. Uporednim ispitivanjem različitih tehnika sušenja utvrđeno je da proces dehidratacije značajno utiče na očuvanje aktivnih komponenti koagulant, kao i na njegove fizičko-hemijske karakteristike i koagulaciona svojstva. Rezultati (maksimalne koagulacione aktivnosti oko 80 %, nizak sadržaj vlage, < 7 % i veoma dobra rastvorljivost u vodi (i do 92,7 %) dobijeni nakon višemesečnog skladištenja u nekontrolisanim uslovima ukazuju da je moguće prevazići jedan od ključnih nedostataka prirodnih koagulanata - ograničenu stabilnost i postojanost, čime se otvara prostor za njihovu širu konkurentnu primenu u procesima prečišćavanja voda i otpadnih voda.

Održivost i eko-dizajn biokoagulanata potvrđeni su kroz LCA analizu. LCA je identifikovala kritične tačke proizvodnje, ocenjujući proces proizvodnje biokoagulanata povoljnim sa aspekta upotrebe minimalne količine hemikalija, i sa aspekta jednostavnosti proizvodnog procesa. Sa druge strane, proizvodnja biokoagulanata je pokazala slabu tačku u smislu energetske zahtevnosti procesa sušenja. Oba tipa sušenja su se pokazala kao energetski zahtevna, s tim da je *spray drying* zbog kraćeg trajanja procesa sušenja pokazao niže vrednosti uticaja na životnu sredinu. Najveću uticaj, prema kategoriji uticaja, zabeležen je u kategoriji ekotoksičnosti u morskim vodama i iscrpljivanju fosilnih resursa. Kao mogući načini prevazilaženja datih negativnih uticaja mogu se navesti, prelazak sa laboratorijskih sušnica na pilot i realne sušnice, gde bi se mogla optimizovati potrošnja električne energije i prelazak sa komercijalne električne mreže (iz koje je dobijana električna energija u ovom istraživanju) na energiju dobijenu iz alternativnih energetske izvora, o čemu bi moglo biti reči u narednim istraživanjima.

Drugi deo istraživanja bio je usmeren na valorizaciju otpadne lignocelulozne biomase ljuski suncokreta kroz proizvodnju magnetnog biougla (FeSUN) funkcionalizovanog gvožđem. Detaljna fizičko-hemijska karakterizacija materijala (BET, FESEM-EDX, FTIR, XRD, XPS i pH_{pzc} analize) potvrdila je visoko razvijenu poroznu strukturu, prisustvo funkcionalnih grupa i aktivnih centara pogodnih za interakciju sa oksianjonima fosfora i arsena. Rezultati adsorpcionih eksperimenata pokazali su da FeSUN predstavlja efikasan adsorbent za uklanjanje fosfata iz vodenih sistema. Ponašanje adsorpcije uspešno je opisano *Langmuir* i *Dubin-Radushkevich* ravnotežnim modelima, sa maksimalnim adsorpcionim kapacitetom od 8,9 mg/g pri temperaturi od 20 °C, dok je kinetika procesa najbolje opisana *Elovich* modelom. Termodinamička analiza potvrdila je da je proces adsorpcije spontan i egzoterman. Posebno je značajno da prisustvo konkurentnih arsenatnih jona nije značajno uticalo na efikasnost uklanjanja fosfata, što ukazuje na stabilnost performansi adsorbenta u kompleksnim sistemima i visok stepen selektivnosti adsorbenta za fosfatne jone. Visok stepen desorpcije (preko 96 %),

postignut primenom NaOH rastvora, ukazuje na mogućnost regeneracije materijala i potencijalnu primenu fosforom zasićenog adsorbenta kao sporo otpuštajućeg đubriva. U delu istraživanja posvećenom uklanjanju arsena, magnetni biougalj FeSUN pokazao je visok afinitet prema petovalentnom arsenu. Pri uslovima pH 6 i dozi adsorbenta 2 g/l postignuta je efikasnost uklanjanja veća od 95 %, uz maksimalni adsorpcioni kapacitet od 18,35 mg/g pri temperaturi od 20 °C. Kinetička analiza pokazala je da *Elovich* model i u datom slučaju najbolje opisuje eksperimentalne podatke, dok su *Langmuir* i *Temkin* model najadekvatnije opisali ravnotežno ponašanje sistema. Termodinamički parametri ukazali su da je proces adsorpcije spontan i egzoterman, dok su rezultati karakterizacije i pH_{pzc} analize pokazali da uklanjanje arsena uključuje više mehanizama interakcije između adsorbenta i adsorbata.

Posebna pažnja posvećena je ispitivanju performansi razvijenog adsorbenta u realnim sistemima. Eksperimenti sa prirodnom jezerskom vodom, industrijskim otpadnim vodama i realnom podzemnom vodom potvrdili su da FeSUN zadržava visoku efikasnost uklanjanja polutanata i u multikomponentnim heterogenim sistemima, što predstavlja važan korak ka praktičnoj implementaciji opisanih medijuma u realnim procesima tretmana voda.

Poseban naučni doprinos doktorske disertacije ogleda se u razvoju i eksperimentalnoj validaciji integrisanog hibridnog sistema zasnovanog na integraciji koagulacije/flokulacije i adsorpcije primenom *eco-friendly* biokoagulantata i *low-cost* adsorbenta prirodnog porekla. Rezultati istraživanja ukazuju da integracija dve pomenute difuzione separacione operacije dovodi do izraženog sinergijskog efekta, koji se manifestuje povećanom efikasnošću uklanjanja zagađujućih materija. Dobijeni rezultati dodatno ukazuju na potencijal razvijenog sistema za primenu u realnim uslovima tretmana voda i otpadnih voda, posebno u sredinama gde su ekonomski i infrastrukturni resursi ograničeni. Predloženi pristup omogućava istovremeno unapređenje efikasnosti uklanjanja prioritarnih polutanata i racionalnije upravljanje materijalnim i energetskim resursima, čime doprinosi razvoju održivih tehnologija u oblasti zaštite životne sredine.

U celini posmatrano, istraživanje sprovedeno u okviru ove doktorske disertacije predstavlja doprinos razvoju novih *eco-friendly* i *low-cost* održivih tehnoloških rešenja za uklanjanje polutanata iz voda i otpadnih voda, zasnovanih na principima cirkularne ekonomije, koji obuhvataju valorizaciju otpadne biomase i integraciju komplementarnih separacionih procesa u skladu sa konceptima zelenih tehnologija i rešenja inspirisanih prirodom.

Na osnovu sprovedenih teorijskih i eksperimentalnih istraživanja, **doktorska disertacija daje sledeće naučne doprinose u oblasti tretmana voda i otpadnih voda:**

- ✓ Stabilizacija prirodnog koagulantata dobijenog iz zrna pasulja (*Phaseolus vulgaris*) konverzijom iz tečne u stabilnu praškastu formu primenom različitih tehnika sušenja. Na ovaj način prevaziđen je jedan od ključnih nedostataka prirodnih koagulanata - ograničena stabilnost i kratak rok trajanja, čime je otvorena mogućnost šire komercijalne primene;
- ✓ Optimizovani su procesni parametri proizvodnje alternativnog adsorbenta dobijenog iz otpadne lignocelulozne biomase ljuski suncokreta, uključujući i proces magnetizacije adsorbenta. Dobijeni materijal pokazao je unapređena adsorpciona svojstva i omogućio jednostavniju separaciju adsorbenta iz tretirane vode;

- ✓ Izvršena je detaljna fizičko-hemijska i strukturna karakterizacija razvijenih materijala, čime je omogućeno razumevanje njihove morfologije, hemijskog sastava i aktivnih funkcionalnih grupa odgovornih za interakciju sa ciljanim polutantima;
- ✓ Sprovedena je sveobuhvatna kinetička, ravnotežna i termodinamička studija procesa adsorpcije, kojom su identifikovani dominantni mehanizmi vezivanja arsena i fosfora na površini adsorbenta, kao i limitirajući stadijumi procesa;
- ✓ Dokaz regenerabilnosti adsorbenta i mogućnosti reciklaže fosfora, čime se otvara mogućnost ponovne upotrebe zasićenog adsorbenta kao sporootpuštajućeg đubriva;
- ✓ Po prvi put je razvijen i eksperimentalno ispitan integrisani hibridni sistem koagulacija/flokulacija-adsorpcija zasnovan na primeni *eco-friendly* biokoagulantata i *low-cost* adsorbenta prirodnog porekla za uklanjanje neorganskih polutanata iz vodenih matriksa;
- ✓ Pokazan je sinergijski efekat kombinovanja koagulacije/flokulacije i adsorpcije, koji se ogleda u povećanoj efikasnosti uklanjanja polutanata u poređenju primenom ovih procesa samostalno;
- ✓ Utvrđena je najefikasnija opcija (režim) integracije koagulacije/flokulacije i adsorpcije u cilju redukcije pomenutih polutanata u otpadnim vodama uz tehnološki, vremenski i ekonomski najpovoljnije uslove, što je u ispitivanom slučaju postignuto hibridnim sistemom, gde se u istom reaktoru istovremeno odigravaju procesi koagulacije/flokulacije i adsorpcije, i
- ✓ Potvrđena je mogućnost valorizacije otpadne biomase kao sekundarne sirovine za proizvodnju funkcionalnih materijala namenjenih tretmanu voda i otpadnih voda, čime se doprinosi implementaciji principa cirkularne ekonomije i održivog upravljanja resursima.

Na osnovu pregleda rezultata i identifikacije mogućih unapređenja, mogu se navesti sledeći **predlozi i planovi daljih pravaca istraživanja**:

- Potrebno je sprovesti eksperimente u kontinualnom režimu rada i adsorpcionim kolonama, kako bi se simulirali realni uslovi rada i omogućila pouzdanija procena performansi razvijenog adsorbenta u kontinualnim procesima;
- Dalja istraživanja treba usmeriti i ka detaljnijem ispitivanju regeneracije i dugoročne stabilnosti adsorbenta, kroz veći broj adsorpciono-desorpcionih ciklusa, kako bi se procenila njegova ekonomska i tehnološka održivost;
- Potrebno je, po uzoru na istraživanje u vezi sa biokoagulantima, uraditi kompletnu analizu eko-dizajna proizvodnje biouglja i rada hibridnog sistema, uključujući *cost-benefit* analizu i LCA studiju;
- Dodatna istraživanja mogla bi biti usmerena na optimizaciju hibridnih sistema koagulacije/flokulacije i adsorpcije, kao i na proširenje njihove primene na uklanjanje drugih prioritarnih polutanata iz voda i otpadnih voda;

- Detaljnije ispitivanje sinergističkih mehanizama delovanja UVO biokoagulanta i FeSUN bioglja u okviru hibridnih sistema;
- Detaljno istražiti primenu zasićenog FeSUN kao sporootpuštajućeg đubriva u poljoprivredi, uz obaveznu analizu bezbednosti (ekotoksikološka istraživanja) i dugoročnog uticaja na kvalitet zemljišta; posebno značajan pravac budućih istraživanja odnosi se na ispitivanje agronomskog potencijala fosforom zasićenog adsorbenta, uključujući procenu biodostupnosti fosfora za biljke i eventualnog uticaja na svojstva zemljišta;
- *Scale-up* hibridnog procesa, i
- Rad na definisanju standarda za upotrebu bioglja u zaštiti životne sredine i rešavanje logističkih izazova prikupljanja i transporta biomase na lokalnom nivou.

Literatura

- Abeliotis, K., Detsis, V., Pappia, C., 2013. Life cycle assessment of bean production in the Prespa National Park, Greece. *J. Clean. Prod.* 41, 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.032>
- Aguilera Flores, M.M., Robles Miranda, O.E., Medellín Castillo, N.A., Ávila Vázquez, V., Sánchez Mata, O., Vázquez Bañuelos, R., Chávez Murillo, C.E., 2024. Evaluation of the Potential of a Biocoagulant Produced from Prickly Pear Peel Waste Valorization for Wastewater Treatment. *Water* 16, 1444. <https://doi.org/10.3390/w16101444>
- Ahmad, A., Kurniawan, S.B., Abdullah, S.R.S., Othman, A.R., Hasan, H.A., 2022. Exploring the extraction methods for plant-based coagulants and their future approaches. *Sci. Total Environ.* 818, 151668. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151668>
- Ajmal, Z., Muhmood, A., Dong, R., Wu, S., 2020. Probing the efficiency of magnetically z109730. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109730>
- Akhtar, M., Sarfraz, M., Ahmad, M., Raza, N., Laiqi, Z., 2025. Use of low-cost adsorbent for waste water treatment: Recent progress, new trend and future perspectives. *Desalin. Water Treat.* 321, 100914. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100914>
- Al-Amin, K., Kawsar, M., Bhuiyan, M.T.R, Hossain, M.S., 2025. Fourier transform infrared spectroscopic technique for analysis of inorganic materials: a review. *Nanosc. Adv.* 7, 6677–6702. <https://doi.org/10.1039/d5na00522a>
- Ali, E.N., Muyibi, S. a, Salleh, H.M., Salleh, M.R.M., Islamic, I., 2010. Production technique of natural coagulant from *Moringa oleifera* seeds. Fourteenth Int. Water Technol. Conf. (IWTC 14) Cairo, Egypt, 14, 95–103.
- Ali, S., Ahmed, W., Mehmood, S., Nú, A., Qaswar, M., Shakoor, A., Akbar, A., Chen, D., 2021. Adsorption of arsenic (III) from aqueous solution by a novel phosphorus-modified biochar obtained from *Taraxacum mongolicum* Hand-Mazz: Adsorption behavior and mechanistic analysis. *J. Environ. Manag.* 292, 112764. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112764>
- Ali, S.K., Abdou, M.M., Emara, M.M., Farag, R.S., Mubarak, M.F., 2025. Eco-friendly solutions: a comprehensive review of natural coagulants for sustainable water treatment. *Environ. Geochem. Health* 47, 535. <https://doi.org/10.1007/s10653-025-02803-3>
- Almi, M., Chekir, N., Merabti, L., Tassalit, D., Sahraoui, N., Bouchareb, S., Benkraouche, K., Yanina, W., El, S., Lebouachera, I., 2025. Chemical and Bio-Based Coagulation Coupled with Adsorption: Advancing Leachate Treatment Chemistry. *Appl. Sci.* 15, 11948. <https://doi.org/10.3390/app152211948>
- Alnawajha, M.M., Kurniawan, S.B., Imron, M.F., Abdullah, S.R.S., Hasan, H.A., Othman, A.R., 2022. Plant-based coagulants/flocculants: characteristics, mechanisms, and possible utilization in treating aquaculture effluent and benefiting from the recovered nutrients. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29, 58430–58453. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21631-x>
- Anastopoulos, I., Ighalo, J.O., Adaobi Igwegbe, C., Giannakoudakis, D.A., Triantafyllidis, K.S., Pashalidis, I., Kalderis, D., 2021. Sunflower-biomass derived adsorbents for toxic/heavy metals removal from (waste) water. *J. Mol. Liq.* 342, 117540. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117540>

- Ang, T.-H., Kiatkittipong, K., Kiatkittipong, W., Chua, S.-C., Lim, J.W., Show, P.-L., Bashir, M.J.K., Ho, Y.-C., 2020. Insight on Extraction and Characterisation of Biopolymers as the Green Coagulants for Microalgae Harvesting. *Water* 12, 1388. <https://doi.org/10.3390/w12051388>
- Ang, W.L., Mohammad, A.W., 2020. State of the art and sustainability of natural coagulants in water and wastewater treatment. *J. Clean. Prod.* 262, 121267. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121267>
- Antov, M.G., Šćiban, M.B., Petrović, N.J., 2010. Proteins from common bean (*Phaseolus vulgaris*) seed as a natural coagulant for potential application in water turbidity removal. *Bioresour. Technol.* 101, 2167–2172. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.020>
- Antov, M.G., Šćiban, M.B., Prodanović, J.M., 2012. Evaluation of the efficiency of natural coagulant obtained by ultrafiltration of common bean seed extract in water turbidity removal. *Ecol. Eng.* 49, 48–52. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.08.015>
- Aryee, A.A., Mpatani, F.M., Han, R., Shi, X., Qu, L., 2021. A review on adsorbents for the remediation of wastewater : Antibacterial and adsorption study. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 106907. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106907>
- Asere, T.G., Stevens, C. V, Laing, G.D., 2019. Use of (modified) natural adsorbents for arsenic remediation : A review. *Sci. Total Environ.* 676, 706–720. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.237>
- Awad, H., Gar Alalm, M., El-Etriby, H.K., 2019. Environmental and cost life cycle assessment of different alternatives for improvement of wastewater treatment plants in developing countries. *Sci. Total Environ.* 660, 57–68. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.386>
- Aziam, R., Stefan, D.S., Nouaa, S., Chiban, M., Stefan, M., 2025. Eco-Engineered Biopolymer–Clay Composite for Phosphate Ion Removal: Synergistic Insights from Statistical and AI Modeling. *Polymers.* 17, 1805. <https://doi.org/10.3390/polym17131805>
- Badawi, A.K., Salama, R.S., Mostafa, M.M.M., 2023. Natural-based coagulants/flocculants as sustainable market-valued products for industrial wastewater treatment: a review of recent developments. *RSC Adv.* 13, 19335–19355. <https://doi.org/10.1039/d3ra01999c>
- Bahrodin, M.B., Zaidi, N.S., Hussein, N., Sillanpää, M., Prasetyo, D.D., Syafiuddin, A., 2021. Recent Advances on Coagulation-Based Treatment of Wastewater : Transition from Chemical to Natural Coagulant. *Curr. Pollut. Reports* 7, 379–391. <https://doi.org/10.1007/s40726-021-00191-7>
- Baird, R.B., Eaton, A.D., Rice, E.W., 2017. Standard methods for the examination of water and wastewater, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 23rd EDITION.
- Bajdur, W.M., Henclik, A., Ščurek, R., Sikorová, K., 2017. Ecological Life Cycle Assessment of Modified Novolaks Waste Used in Industrial Wastewater Treatment. *Trans. VŠB – Tech. Univ. Ostrava, Saf. Eng. Ser.* 12, 41–50. <https://doi.org/10.1515/txsbses-2017-0006>
- Bakshi, S., Laird, D.A., Smith, R.G., Brown, R.C., 2021. Capture and Release of Orthophosphate by Fe-Modified Biochars: Mechanisms and Environmental Applications. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9, 658–668. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06108>

- Barbosa, J., Borges, S., Amorim, M., Pereira, M.J., Oliveira, A., Pintado, M.E., Teixeira, P., 2015. Comparison of spray drying, freeze drying and convective hot air drying for the production of a probiotic orange powder. *J. Funct. Foods* 17, 340–351. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.06.001>
- Bârjoveanu, G., Teodosiu, C., Gilcă, A., Roman, I., Fiore, S., 2019. Environmental performance evaluation of a drinking water treatment plant: a Life cycle assessment perspective. *Environ. Eng. Manag. J.* 18, 513–522. <https://doi.org/10.30638/eemj.2019.048>
- Bellahsen, N., Kakuk, B., Beszédes, S., Bagi, Z., Halyag, N., Gyulavári, T., Kertész, S., El Amarti, A., Tombácz, E., Hodúr, C., 2021. Iron-loaded pomegranate peel as a bio-adsorbent for phosphate removal. *Water* 13, 2709. <https://doi.org/10.3390/w13192709>
- Bhatia, S.K., Jagtap, S.S., Bedekar, A.A., Bhatia, R.K., Patel, A.K., Pant, D., Rajesh Banu, J., Rao, C. V., Kim, Y.G., Yang, Y.H., 2020. Recent developments in pretreatment technologies on lignocellulosic biomass: Effect of key parameters, technological improvements, and challenges. *Bioresour. Technol.* 300, 122724. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122724>
- Bhattacharyya, K.G., Gupta, S., 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 140, 114–131. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>
- Biesinger, M.C., 2017. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surf. Interface Anal.* 49, 1325–1334. <https://doi.org/10.1002/sia.6239>
- Bisht, D., Iqbal, Z., 2015. Lyophilization - Process and Optimization for Pharmaceuticals. *Int. J. Drug Regul. Aff.* 3, 30–40. <https://doi.org/10.22270/ijdra.v3i1.156>
- Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., 1984. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* 18, 1501–1507. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6)
- Bogunović, M., Marjanović, T., Ivančev-Tumbas, I., 2021. Fate of benzophenone, benzophenone-3 and caffeine in lab-scale direct river water treatment by hybrid processes. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 18, 8691. <https://doi.org/10.3390/ijerph18168691>
- Borzova, V.A., Eronina, Mikhaylova, V.V., T.B., Roman, S.G., Chernikov, A.M., Chebotareva, N.A. 2023. Effect of Chemical Chaperones on the Stability of Proteins during Heat – or Freeze – Thaw Stress. *Int. J. Mol. Sci.* 24, 10298. <https://doi.org/10.3390/ijms241210298>
- Bouaouine, O., Bourven, I., Khalil, F., Bressollier, P., Baudu, M., 2019. Identification and role of *Opuntia ficus indica* constituents in the flocculation mechanism of colloidal solutions. *Sep. Purif. Technol.* 209, 892–899. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.036>
- Bu, F., Gao, B., Yue, Q., Liu, C., Shen, W.W., Xue, S., 2019. The Combination of Coagulation and Adsorption for Controlling Ultra-Filtration Membrane Fouling in Water Treatment. *Water* 11, 90. <https://doi.org/10.3390/w11010090>
- Cai, R., Wang, X., Ji, X., Peng, B., Tan, C., Huang, X., 2017. Phosphate reclaim from simulated and real eutrophic water by magnetic biochar derived from water hyacinth. *J. Environ. Manage.* 187, 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.11.047>
- Cantu, Y., Remes, A., Reyna, A., Martinez, D., Villarreal, J., Ramos, H., Trevino, S., Tamez, C., Martinez, A., Eubanks, T., Parsons, J., 2014. Thermodynamics, Kinetics, and Activation

- energy Studies of the sorption of chromium(III) and chromium(VI) to a Mn_3O_4 nanomaterial. *Chem. Eng. J.* 23, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.110>.
- Canuto, H.M.P., Afonso, M.R.A., da Costa, J.M.C., 2014. Hygroscopic behavior of freeze-dried papaya pulp powder with maltodextrin. *Acta Sci. - Technol.* 36, 179–185. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v36i1.17499>
- Carlqvist, K., Arshadi, M., Mossing, T., Östman, U.-B., Brännström, H., Halmemies, E., Nurmi, J., Lidén, G., Börjesson, P., 2020. Life-cycle assessment of the production of cationized tannins from Norway spruce bark as flocculants in wastewater treatment. *Biofuels Bioprod. Bioref.* 14, 1270–1285. <https://doi.org/10.1002/bbb.2139>
- Çermikli, E., Şen, F., Altıok, E., Wolska, J., Cyganowski, P., Kabay, N., Bryjak, M., Arda, M., Yuksel, M., 2020. Performances of novel chelating ion exchange resins for boron and arsenic removal from saline geothermal water using adsorption-membrane filtration hybrid process. *Desalination* 491, 114504. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114504>
- Chang, Y.X., Yang, J.J., Pan, R. Le, Chang, Q., Liao, Y.H., 2014. Anti-hygroscopic effect of leucine on spray-dried herbal extract powders. *Powder Technol.* 266, 388–395. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.06.058>
- Che, N., Qu, J., Wang, J., Liu, N., Li, C., Liu, Y., 2024. Adsorption of phosphate onto agricultural waste biochars with ferrite/manganese modified-ball-milled treatment and its reuse in saline soil. *Sci. Total Environ.* 915, 169841. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169841>
- Chen, C.-K., Chen, J.-J., Nguyen, N.-T., Le, T.-T., Nguyen, N.-C., Chang, C.-T., 2021. Specifically designed magnetic biochar from waste wood for arsenic removal. *Sustain. Environ. Res.* 31, 29. <https://doi.org/10.1186/s42834-021-00100-z>
- Chowdhury, Z.Z., Hamid, S.B.A., Das, R., Hasan, M.R., Zain, S.M., Khalid, K., Uddin, M.N., 2013. Preparation of carbonaceous adsorbents from lignocellulosic biomass and their use in removal of contaminants from aqueous solution. *BioRes.* 8, 6523–6555. <https://doi.org/10.15376/biores.8.4.6523-6555>
- Ciesielski, K., Zbicinski, I., 2010. *Drying Technology : An International Journal Evaluation of Environmental Impact of the Spray-Drying Process* Evaluation of Environmental Impact of the Spray-Drying Process. *Dry. Techn.*, 28, 37–41. <https://doi.org/10.1080/07373937.2010.506164>
- Cojbasic, S., Agarski, B., Vukelic, D., Turk, M., Pap, S., Perovic, M., Prodanovic, J., 2025. Life cycle assessment of nature-based coagulant production : Light and dark sides of the freeze-drying process. *Ind. Crop. Prod.* 226, 120699. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2025.120699>
- Cojbasic, S., Turk Sekulic, M., Pap, S., Taggart, M.A., Prodanovic, J., 2024. Nature-based solutions for wastewater treatment: Biodegradable freeze-dried powdered bio-flocculant. *J. Water Process Eng.* 65, 105863. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105863>
- Colley, T.A., Birkved, M., Olsen, S.I., Hauschild, M.Z., 2020. Using a gate-to-gate LCA to apply circular economy principles to a food processing SME. *J. Clean. Prod.* 251, 119566. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119566>
- Corominas, L., Byrne, D.M., Guest, J.S., Hospido, A., Roux, P., Shaw, A., Short, M.D., 2020. The application of life cycle assessment (LCA) to wastewater treatment: A best practice guide and critical review. *Water Res.* 184, 116058. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116058>

- Corominas, L., Foley, J., Guest, J.S., Hospido, A., Larsen, H.F., Morera, S., Shaw, A., 2013. Life cycle assessment applied to wastewater treatment : State of the art. *Water Res.* 47, 5480–5492. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.049>
- Crittenden, J.C., Trussell, R.R., W.Hand, D., Howe, K.J., Tchobanoglous, G., 2012. *MWH's Water Treatment Principles and Design Third Edition*. Dostupno na: <https://download.e-bookshelf.de/download/000/5912/84/L-G-0000591284-0002363138.pdf>
- Dantas, A., Piella-Rifa, M., Pontes Costa, D., Felipe, X., Gou, P., 2024. Innovations in spray drying technology for liquid food processing: Design, mechanisms, and potential for application. *Appl. Food Res.* 4, 100382. <https://doi.org/10.1016/j.afres.2023.100382>
- de Aguilar, D.C.B., de Queiroz, M.M., Pinto, C.C., dos Santos, C.R., Drumond, G.P., Moreira, V.R., Amaral, M.C.S., 2025. Co-occurrence of arsenic and sewage pollutants in surface and groundwater and its implications for water treatment using membrane technology. *Water Res.* 273, 122994. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122994>
- De'Nobili, M.D., Bernhardt, D.C., Basanta, M.F., Rojas, A.M., 2021. Sunflower (*Helianthus annuus L.*) Seed Hull Waste: Composition, Antioxidant Activity, and Filler Performance in Pectin-Based Film Composites. *Front. Nutr.* 8, 1–14. <https://doi.org/10.3389/fnut.2021.777214>
- Dhangar, K., Kumar, M., 2020. Tricks and tracks in removal of emerging contaminants from the wastewater through hybrid treatment systems: A review. *Sci. Total Environ.* 738, 140320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140320>
- Ding, C., Long, X., Zeng, G., Ouyang, Y., Lei, B., Zeng, R., Wang, J., Zhou, Z., 2023. Efficiency Recycling and Utilization of Phosphate from Wastewater Using LDHs-Modified Biochar. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 20, 3051. <https://doi.org/10.3390/ijerph20043051>
- Directive (EU) 2024/3019 of the European Parliament and of the Council of 27 November 2024 concerning urban wastewater treatment. *Off. J. Eur. Union*. Dostupno na: <http://data.europa.eu/eli/dir/2024/3019/oj>
- Diver, D., Nhapi, I., Ruziva, W.R., 2023. The potential and constraints of replacing conventional chemical coagulants with natural plant extracts in water and wastewater treatment. *Environ. Adv.* 13, 100421. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2023.100421>
- Dubinina, M.M., Zaverina, E.D., Radushkevich, L.V., 1947. Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. *Zhurnal Fiz. Khimii* 21, 1351–1362.
- El Gaayda, J., Titchou, F.E., Karmal, I., Barra, I., Errami, M., Yap, P.S., Oh, W. Da, Iqbal, A., Sillanpää, M., Hamdani, M., Akbour, R.A., 2024. Application of grape seed and *Austrocylindropuntia* mucilage for the simultaneous removal of azo dye and turbidity from synthetic wastewater: Optimizing experimental conditions using Box-Behnken Design (BBD). *J. Water Process Eng.* 58, 104718. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104718>
- Eskandari, B., Peighambaroust, S.H., Sarabandi, K., 2025. Effect of plant protein emulsifiers and carriers on the physicochemical, structural, and oxidative stability of spray-dried pomegranate seed oil emulsions. *Nature Sci. Reports* 15, 23456. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-05571-3>
- Eun, J., Maruf, A., Das, P.R., Nam, S., 2019. A review of encapsulation of carotenoids using spray drying and freeze drying. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 60, 3547-3572. <https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1698511>

- European Commission. (2019). Communication from the Commission to the European Parliament, the European Council, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: The European Green Deal (COM(2019) 640 final). Brussels: European Commission. Dostupno na: https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0002.02/DOC_1
- European Commission. (2021). Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions Pathway to a Healthy Planet for All EU Action Plan: 'Towards Zero Pollution for Air, Water and Soil', COM/2021/400 final. Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52021DC0400>
- Fatombi, J.K., Lartiges, B., Aminou, T., Barres, O., Caillet, C., 2013. A natural coagulant protein from copra (*Cocos nucifera*): Isolation, characterization, and potential for water purification. *Sep. Purif. Technol.* 116, 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.05.015>
- Fei, Y., Hu, Y.H., 2023. Recent progress in removal of heavy metals from wastewater: A comprehensive review. *Chemosphere* 335, 139077. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139077>
- Feria-Díaz, J.J., Polo-Corrales, L., Hernández-Ramos, E.J., 2016. Evaluation of coagulation sludge from raw water treated with *Moringa oleifera* for agricultural use. *Ing. e Investig.* 36, 14–20. <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v36n2.56986>
- Fiol, N., Villaescusa, I., 2009. Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. *Environ. Chem. Lett.* 7, 79–84. <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0139-0>
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Food and Agriculture Organization of the United Nations, FEOSTAT statistical data. Dostupno na: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>
- Freeze-dryer Operating Manual, 2006. Dostupno na: martinchrist.de/fileadmin/user_upload/Christ/PDF/Bedienungsanleitung/Labor/en/BA_Alpha_1-2_LDplus_2006-11_2-11_en.pdf
- Freundlich, H., 1907. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 57, 385–470.
- Gallego-Schmid, A., Tarpani, R.R.Z., 2019. Life cycle assessment of wastewater treatment in developing countries: A review. *Water Res.* 153, 63–79. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.010>
- Gamal, G.A. El, Gomaa, A.M., 2025. Performance of maize tassel activated carbon for COD removal from industrial wastewater under optimized conditions. *Nat. Sci. Reports* 15, 40378. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-24902-y>
- Goula, A.M., Adamopoulos, K.G., 2010. A new technique for spray drying orange juice concentrate. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 11, 342–351. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2009.12.001>
- Grazulis, S., Daskevicius, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quiros, M., Serebryanaya, N.R., Moeck, P., Downs, R.T., Bail, A. Le, 2012. Crystallography Open Database (COD): an

- open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Rev.* 40, D420–D427. <https://doi.org/10.1093/nar/gkr900>
- Guerra-Rodriguez, S., Oulego, P., Rodriguez, E., Singh, D.N., Rodriguez-Chueca, J., 2020. Towards the Implementation of Circular Economy in the Wastewater Sector : Challenges and Opportunities. *Water* 12, 1431. <https://doi.org/doi:10.3390/w12051431>
- Hadnađev, M.S., Hadnađev, T.R.D., Pojić, M.M., Šarić, B.M., Mišan, A.Č., Jovanov, P.T., Sakač, M.B., 2017. Progress in vegetable proteins isolation techniques: A review. *Food and Feed Res.* 44, 11-21. <https://doi.org/10.5937/FFR1701011H>
- Hasan, M.B., Hammood, Z.A., 2018. Wastewater Remediation via Modified Activated Carbon: A Review. *Pollution* 4, 707–723. <https://doi.org/10.22059/POLL.2018.255031.430>
- Hassan, H.R., 2023. A review on different arsenic removal techniques used for decontamination of drinking water. *Environ. Pollut. Bioavailab.* 35, 2165964. <https://doi.org/10.1080/26395940.2023.2165964>
- He, R., Peng, Z., Lyu, H., Huang, H., Nan, Q., Tang, J., 2018. Synthesis and characterization of an iron-impregnated biochar for aqueous arsenic removal. *Sci. Total Environ.* 612, 1177–1186. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.016>
- Hendrawati, Rohaeti, E., Effendi, H., K Darusman, L., 2015. Characterization of Physico-Chemical Properties of Nano-Sized Moringa oleifera Seed Powder and Its Application as Natural Coagulant in Water Purifications Process. *J. Environ. Earth Sci.* 5, 19–26.
- Hernandez-Chover, V., Castellet-Viciano, L., Fuentes, R., Hernandez-Sancho, F., 2023. Circular economy and efficiency to ensure the sustainability in the wastewater treatment plants. *J. Clean. Prod.* 384, 135563. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135563>
- Hjaila, K., Baccar, R., Sarrà, M., Gasol, C.M., Blánquez, P., 2013. Environmental impact associated with activated carbon preparation from olive-waste cake via life cycle assessment. *J. Environ. Manage.* 130, 242–247. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.061>
- Ho, P.N.T., Nguyen, T.B., Dong, C. Di, Ho, H.T.T., Phan, C.T., Lai, T.H.D., 2024. Arsenic adsorption by activated biochar derived from water hyacinth. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 10, 100907. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100907>
- Horak, M., Hic, P., Balik, J., Koziskova, J., 2021. Arsenic as a contaminant of struvite when recovering phosphorus from phosphogypsum wastewater. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 129, 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.10.005>
- Hossain, S.M., 2022. Synthesis of wastewater sludge- derived TiO₂ and its composites for NO_x removal. PhD thesis. Dostupno na: <opus.lib.uts.edu.au/bitstream/10453/163763/1/01front.pdf>
- Hounsinou, P.S., Assogba, F.M., Hounsinou, M., Adoukpe, J., Tometin, L.S.A., Dedjiho, A.C., Chouti, W.K., Mama, D., Gbenou, J.D., Ladekan, E.Y., 2023. New method of producing a more efficient coagulant for the treatment of water from seeds of moringa oleifera. *MethodsX* 11, 102485. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2023.102485>
- Hu, S., Yang, J., Zhang, J., Pan, J., Yan, L., Dong, K., 2025. Adsorption of arsenic by magnetically modified biochar from Mulberry tree stems. *Toxics* 13, 951. <https://doi.org/10.3390/toxics13110951>

- Huang, X., Wan, Y., Shi, B., Shi, J., Wang, D., Song, Y., Liang, M., 2020. Effects of powdered activated carbon on the coagulation- flocculation process in humic acid and humic acid-kaolin water treatment. *Chemosphere* 238, 124637. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124637>
- Illakwahhi, D.T., Vegi, M.R., Srivastava, B.B.L., 2024. Phosphorus' future insecurity, the horror of depletion, and sustainability measures. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 21, 9265–9280. <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05664-y>
- Ismail, N., Abidin, Z.Z., Talip, F.S., Fairuz, N.A.M., Hassan, M.A., Yunus, R., 2025. Spray dried powder biocoagulant from *Jatropha curcas* liquid extract and its preliminary assessment in turbidity removal. *J. of Applied Sci. Eng.* 29, 749–764. [https://doi.org/10.6180/jase.202604_29\(4\).0001](https://doi.org/10.6180/jase.202604_29(4).0001)
- ISO 14040:2006. Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework. International Organization for Standardization, Geneva. Dostupno na: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:14040:ed-2:v1:en>
- ISO 14044:2006. Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines. International Organization for Standardization, Geneva. Dostupno na: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:14044:ed-1:v1:en>
- Jack, J., Huggins, T.M., Huang, Y., Fang, Y., Ren, Z.J., 2019. Production of magnetic biochar from waste-derived fungal biomass for phosphorus removal and recovery. *J. Clean. Prod.* 224, 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.120>
- Jiang, J.Q., 2015. The role of coagulation in water treatment. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 8, 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.01.008>
- Kang, J.K., Seo, E.J., Lee, C.G., Park, S.J., 2021. Fe-loaded biochar obtained from food waste for enhanced phosphate adsorption and its adsorption mechanism study via spectroscopic and experimental approach. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105751. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105751>
- Kapse, G., Samadder, S.R., 2021. *Moringa oleifera* seed defatted press cake based biocoagulant for the treatment of coal beneficiation plant effluent. *J. Environ. Manage.* 296, 113202. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113202>
- Karthik, P., Anandharamkrishnan, C., 2013. Microencapsulation of Docosahexaenoic Acid by Spray-Freeze-Drying Method and Comparison of its Stability with Spray-Drying and Freeze-Drying Methods. *Food Bioprocess Technol.* 6, 2780–2790. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-1024-1>
- Katayon, S., Ng, S.C., Megat Johari, M.M.N., Abdul Ghani, L.A., 2006. Preservation of Coagulation Efficiency of *Moringa oleifera*, a Natural Coagulant. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 11, 489–495. <https://doi.org/10.1007/BF02932072>
- Khan, Z.H., Gao, M., Qiu, W., Qaswar, M., Islam, S., Song, Z., 2020. The sorbed mechanisms of engineering magnetic biochar composites on arsenic in aqueous solution. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27, 41361–41371. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10082-x>
- Kokare, S., Asif, F.M.A., Mårtensson, G., Shoaib-ul-Hasan, S., Rashid, A., Roci, M., Salehi, N., 2022. A comparative life cycle assessment of stretchable and rigid electronics : a case study of

- cardiac monitoring devices. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 19, 3087–3102. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03388-x>
- Kooijmana, G., de Kreuk, M.K., Houtman, C., van Lier, J.B., 2020. Perspectives of coagulation/flocculation for the removal of pharmaceuticals from domestic wastewater: A critical view at experimental procedures. *J. Water Process Eng.* 34, 101161. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101161>
- Koul, B., Bhat, N., Abubakar, M., Mishra, M., Arukha, A.P., Yadav, D., 2022. Application of Natural Coagulants in Water Treatment : A Sustainable Alternative to Chemicals. *Water* 14, 3751. <https://doi.org/10.3390/w14223751>
- Krokida, M., Taxiarchou, M., Politis, A., Peppas, A., Kzriakopoulou, K., 2016. Life cycle assessment (LCA) on European skimmed milk powder processing production plant. *Sci. Bull. Ser. F. Biotechnol.* 280-285.
- Kukić, D. V., Šćiban, M.B., Tepić, A.N., Prodanović, J.M., 2011. Influence of the composition of common bean extracts on their coagulation ability. *Acta Period. Technol.* 42, 71–79. <https://doi.org/10.2298/APT1142071K>
- Kumar, P.S., Korving, L., van Loosdrecht, M.C.M., Witkamp, G.J., 2019. Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis. *Water Res.* X 4, 100029. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2019.100029>
- Kumari, S., Dong, Y., Safferman, S.I., 2025. Phosphorus adsorption and recovery from waste streams using biochar: review of mechanisms, modifications, and agricultural applications. *Appl. Water Sci.* 15, 162. <https://doi.org/10.1007/s13201-025-02523-0>
- Kurniawan, S.B., Imron, M.F., Chik, C.E.N.C.E., Owodunni, A.A., Ahmad, A., Alnawajha, M.M., Rahim, N.F.M., Said, N.S.M., Abdullah, S.R.S., Kasan, N.A., Ismail, S., Othman, A.R., Hasan, H.A., 2022. What compound inside biocoagulants/bioflocculants is contributing the most to the coagulation and flocculation processes? *Sci. Total Environ.* 806, 150902. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150902>
- Kwaambwa, H.M., Maikokera, R., 2008. Infrared and circular dichroism spectroscopic characterisation of secondary structure components of a water treatment coagulant protein extracted from *Moringa oleifera* seeds. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 64, 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.01.014>
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kongl. Vetenskaps Acad. Handl.* 24, 1–39.
- Lagum, A.A., 2021. Integrating electrochemical and biological phosphorus removal processes via electrokinetic-based technology. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 106609. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106609>
- Langmuir, I., 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403. <https://doi.org/doi:10.1021/ja02242a004>
- Lee, M.S., Drizo, A., Rizzo, D.M., Druschel, G., Hayden, N., Twohig, E., 2010. Evaluating the efficiency and temporal variation of pilot-scale constructed wetlands and steel slag phosphorus removing filters for treating dairy wastewater. *Water Res.* 44, 4077–4086. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.020>

- Li, L., Zhu, Z., Shi, J., Li, Z., Zuo, X., 2023. Simultaneous phosphorus removal and adsorbents recovery with Ca-PAC assisted adsorption dynamic membrane system: Removal performance and influencing factors. *J. Clean. Prod.* 384, 135591. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135591>
- Li, Q., Wang, S., Wang, L., Zhang, L., Wan, X., Sun, Z., 2020. The recovery of phosphorus from acidic ultra-high phosphorous waste water by the struvite crystallization. *Water* 12, 946. <https://doi.org/10.3390/W12040946>
- Li, X., Wang, C., Zhang, J., Liu, J., Liu, B., Chen, G., 2020. Preparation and application of magnetic biochar in water treatment: A critical review. *Sci. Total Environ.* 711, 134847. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134847>
- Li, Y., Taggart, M.A., McKenzie, C., Zhang, Z., Lu, Y., Pap, S., Gibb, S., 2019. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.081>
- Liang, T., Li, L., Zhu, C., Liu, X., Li, H., Su, Q., Ye, J., Geng, B., Tian, Y., Sardar, M.F., Huang, X., Li, F., 2020. Adsorption of As(V) by the Novel and Efficient Adsorbent Cerium-Manganese Modified Biochar. *Water* 12, 2720. <https://doi.org/doi:10.3390/w12102720>
- Liang, Y., Wang, G., Wu, Z., Liu, W., Song, M., Sun, Y., Chen, X., Zhan, H., Bi, S., 2020. “Inorganic Polymer Flocculation Catalyst ”— Polyaluminum chloride as highly efficient and green catalyst for the Friedel-crafts alkylation of bis (indolyl) methanes. *Catal. Commun.* 147, 106136. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106136>
- Lima, E.C., Sher, F., Saeb, M.R., Abatal, M., Seliem, M.K., 2021. Comments on “Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant, *Journal of Molecular Liquids* 322 (2021) 114980.” *J. Mol. Liq.* 334, 116542. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116542>
- Lin, L., Qiu, W., Wang, D., Huang, Q., Song, Z., Chau, H.W., 2017. Arsenic removal in aqueous solution by a novel Fe-Mn modified biochar composite: Characterization and mechanism. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 144, 514–521. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.063>
- Lin, X., Wang, L., Jiang, S., Cui, L., Wu, G., 2019. Iron-doped chitosan microsphere for As(III) adsorption in aqueous solution: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Korean J. Chem. Eng.* 36, 1102–1114. <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0117-6>
- Liu, G., Zhu, Z., Zhao, N., Fang, Y., Gao, Y., Zhu, Y., Zhang, L., 2020. Mn-Fe layered double hydroxide intercalated with ethylene-diaminetetraacetate anion: synthesis and removal of As(III) from aqueous solution around pH 2-11. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17, 9341. <https://doi.org/10.3390/ijerph17249341>
- Liu, Yinlu, Zeng, Y., Yang, J., Chen, P., Sun, Y., Wang, M., Ma, Y., 2023. A bioflocculant from *Corynebacterium glutamicum* and its application in acid mine wastewater treatment. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 11, 1136473. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2023.1136473>
- Liu, Yiqun, Cai, L., Wang, X., Chen, Z., Yang, W., 2023. Efficient adsorption of arsenic in groundwater by hydrated iron oxide and ferromanganese oxide chitosan gel beads. *Sep. Purif. Technol.* 315, 123692. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123692>

- Looi, Y.F., Ong, S.P., Julkifle, A., Alias, M.S., 2019. Effects of pretreatment and spray drying on the physicochemical properties and probiotics viability of *Moringa (Moringa oleifera Lam)* leaf juice powder. *J. Food Process. Preserv.* 43, e13915. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13915>
- Lopes, M.P., Galinha, C.F., Crespo, J.G., Velizarov, S., 2020. Optimisation of arsenate removal from water by an integrated ion-exchange membrane process coupled with Fe co-precipitation. *Sep. Purif. Technol.* 246, 116894. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116894>
- Luo, D., Wang, L., Nan, H., Cao, Y., Wang, H., Kumar, T.V., Wang, C., 2023. Phosphorus adsorption by functionalized biochar: a review. *Environ. Chem. Lett.* 21, 497–524. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01519-5>
- Mahamallik, P., Swain, R., 2023. A mini-review on arsenic remediation techniques from water and future trends. *Water Sci. Techn.* 87, 3108-3123. <https://doi.org/10.2166/wst.2023.190>
- Manyatshe, A., Cele, Z.E.D., Balogun, M.O., Nkambule, T.T.I., Msagati, T.A.M., 2022. Chitosan modified sugarcane bagasse biochar for the adsorption of inorganic phosphate ions from aqueous solution. *J. Environ. Chem. Eng.* 10, 108243. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108243>
- Mehta, D., Mazumdar, S., Singh, S.K., 2015. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater-A review. *J. Water Process Eng.* 7, 244–265. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.001>
- Min, L., Zhongsheng, Z., Zhe, L., Haitao, W., 2020. Removal of nitrogen and phosphorus pollutants from water by FeCl₃- impregnated biochar. *Ecol. Eng.* 149, 105792. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2020.105792>
- Mohamed, A.Y.A., Siggins, A., Healy, M.G., Fenton, O., HUallachain, D.´O, Tuohy, P., 2022. A novel hybrid coagulation-intermittent sand filter for the treatment of dairy wastewater. *J. Clean. Prod.* 369, 133234. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133234>
- Mohamed, E.H., Mohammad, T.A., Noor, M.J.M.M., Ghazali, A.H., 2015. Influence of extraction and freeze-drying durations on the effectiveness of *Moringa oleifera* seeds powder as a natural coagulant. *Desalin. Water Treat.* 55, 3628–3634. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.946713>
- Mohammad, T.A., Mohamed, E.H., Noor, M.J.M.M., Ghazali, A.H., 2013. Coagulation activity of spray dried salt extracted *Moringa oleifera*. *Desalin. Water Treat.* 51, 1941–1946. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.715435>
- Muscarella, S.M., Badalucco, L., Laudicina, V.A., Conte, P., 2025. Surface Charge and Phosphorus Retention in Metal-Activated Biochars from Different Pyrolysis Temperatures. *Appl. Sci.* 15, 8855. <https://doi.org/10.3390/app15168855>
- Mutavski, Z., Vidović, S., Lazarević, Z., Ambrus, R., Motzwickler-Németh, A., Aladić, K., Nastić, N., 2025. Stabilization and Preservation of Bioactive Compounds in Black Elderberry By-Product Extracts Using Maltodextrin and Gum Arabic via Spray Drying. *Foods* 14, 723. <https://doi.org/10.3390/foods14050723>
- Neeli, S.T., Ramsurn, H., Ng, C.Y., Wang, Y., Lu, J., 2020. Removal of Cr (VI), As (V), Cu (II), and Pb (II) using cellulose biochar supported iron nanoparticles : A kinetic and mechanistic study. *J. Environ. Chem. Eng.* 8, 103886. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103886>

- Nguyen, H.T.H., Nguyen, B.Q., Duong, T.T., Bui, A.T.K., Nguyen, H.T.A., Cao, H.T., Mai, N.T., Nguyen, K.M., 2019. Pilot-Scale Removal of Arsenic and Heavy Metals from Mining Wastewater Using Adsorption Combined with Constructed Wetland. *Minerals* 9, 379. <https://doi.org/10.3390/min9060379>
- Nguyen, T.B., Nguyen, T.K.T., Chen, W.H., Chen, C.W., Bui, X.T., Patel, A.K., Dong, C. Di, 2023. Hydrothermal and pyrolytic conversion of sunflower seed husk into novel porous biochar for efficient adsorption of tetracycline. *Bioresour. Technol.* 373, 128711. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128711>
- Nguyen, T.H., Pham, T.H., Thi, H.T.N., Nguyen, T.N., Nguyen, M.-V, Dinh, T.T., Nguyen, M.P., Do, T.Q., Phuong, T., Hoang, T.T., Hung, T.T.M., Thi, V.H.T., 2019. Synthesis of Iron-Modified Biochar Derived from Rice Straw and Its Application to Arsenic Removal. *J. Chem.* 5295610. <https://doi.org/10.1155/2019/5295610>
- Nguyen, T.K.T., Nguyen, T.B., Chen, W.H., Chen, C.W., Kumar Patel, A., Bui, X.T., Chen, L., Singhania, R.R., Dong, C. Di, 2023. Phosphoric acid-activated biochar derived from sunflower seed husk: Selective antibiotic adsorption behavior and mechanism. *Bioresour. Technol.* 371, 128593. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128593>
- Nikić, J., Watson, M., Tenodi, K.Z., Dalmacija, B., Agbaba, J., 2023. Pilot study on arsenic removal from phosphate rich groundwater by in-line coagulation and adsorption. *J. Hazard. Mater. Adv.* 10, 100280. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100280>
- Noor, M.J.M.M., Mohamed, E.H., Mohammad, T.A., Ghazali, A.H., 2013. Effect of the packaging and storage conditions on the coagulation activity of spray-dried salt-extracted *Moringa oleifera*. *Desalin. Water Treat.* 51, 1947–1953. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.715428>
- Okoro, B.U., Sharifi, S., Jesson, M.A., Bridgeman, J., 2021. Natural organic matter (NOM) and turbidity removal by plant-based coagulants: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 106588. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106588>
- Oliveira, G.S., da Costa, J.M.C., Afonso, M.R.A., 2014. Characterization and hygroscopic behavior of lyophilized yellow mombin in pulp powder. *Rev. Bras. Eng. Agric. e Ambient.* 18, 1059–1064. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v18n10p1059-1064>
- Othmani, B., Rasteiro, M.G., Khadhraoui, M., 2020. Toward green technology: a review on some efficient model plant-based coagulants/flocculants for freshwater and wastewater remediation. *Clean Technol. Environ. Policy* 22, 1025–1040. <https://doi.org/10.1007/s10098-020-01858-3>
- Owodunni, A.A., Ismail, S., 2021. Revolutionary technique for sustainable plant-based green coagulants in industrial wastewater treatment—A review. *J. Water Process Eng.* 42, 102096. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102096>
- Pap, S., 2017. Novi adsorpcioni medijumi za separaciju neorganskih polutanata otpadnih voda bazirani na termohemijskoj konverziji biomase. *Doktorska Disert.* Dostupno na: <https://nardus.mpn.gov.rs>. Disertacija broj: 11432.
- Pap, S., Kirk, C., Bremner, B., Turk Sekulic, M., Shearer, L., Gibb, S.W., Taggart, M.A., 2020. Low-cost chitosan-calcite adsorbent development for potential phosphate removal and recovery from wastewater effluent. *Water Res.* 173, 115573. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115573>

- Pap, S., Shearer, L., Gibb, S.W., 2023. Effective removal of metformin from water using an iron-biochar composite: Mechanistic studies and performance optimisation. *J. Environ. Chem. Eng.* 11, 110360. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110360>
- Pap, S., Turk Sekulic, M., Bremner, B., Taggart, M.A., 2021. Chapter 4: From molecular to large-scale phosphorous recovery from wastewater using cost-effective adsorbents: An integrated approach, *Integrated and Hybrid Process Technology for Water and Wastewater Treatment*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823031-2.00025-2>
- Pap, S., Turk Sekulic, M., Tran, H.N., Chao, H., Gilbert, P.J., Gibb, S.W., Taggart, M.A., 2024a. Comparison of two carbonaceous supported Fe-rich adsorbents for arsenate removal: A functionalisation and mechanistic study with applicability to groundwater treatment. *Chemosphere* 359, 142205. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142205>
- Pap, S., Zhao, Q., Cakin, I., Gaffney, P.P.J., Gibb, S.W., Taggart, M.A., 2024b. Lanthanum and cerium functionalised forestry waste biochar for phosphate removal: Mechanisms and real-world applications. *Chem. Eng. J.* 494, 152848. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152848>
- Parolini, M., 2020. Toxicity of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) acetylsalicylic acid, paracetamol, diclofenac, ibuprofen and naproxen towards freshwater invertebrates: A review. *Sci. Total Environ.* 740, 140043. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140043>
- Paulu, A., Bartáček, J., Šerešová, M., Kocí, V., 2021. Combining process modelling and LCA to assess the environmental impacts of wastewater treatment innovations. *Water* 13, 1246. <https://doi.org/10.3390/w13091246>
- Phoungchandang, S., Sertwasana, A., 2010. Spray-drying of ginger juice and physicochemical properties of ginger powders. *ScienceAsia* 36, 40–45. <https://doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2010.36.040>
- Priya, V.N., Rajkumar, M., Mobika, J., Sibi, S.P.L., 2022. Adsorption of As(V) ions from aqueous solution by carboxymethyl cellulose incorporated layered double hydroxide / reduced graphene oxide nanocomposites: Isotherm and kinetic studies. *Environ. Technol. Innov.* 26, 102268. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102268>
- Prodanović, J., 2015. Prirodni koagulant iz zrna pasulja (*Phaseolus vulgaris*) u obradi vode. Doktorska Disert. Dostupno na: <https://nardus.mpn.gov.rs/>
- Prodanović, J.M., Šarić, B.M., Šćiban, M.B., Kukić, D. V, Vasić, V.M., Popović, S.J., Antov, M.G., 2020. Ultrafiltration as a simple purification method of a water extract of common bean seed as a natural coagulant. *Hem. Ind.* 74, 211–220. <https://doi.org/10.2298/HEMIND200304018P>
- Prosapio, V., Norton, I., Marco, I. De, 2017. Optimization of freeze-drying using a Life Cycle Assessment approach: Strawberries' case study. *J. Clean. Prod.* 168, 1171–1179. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.125>
- Qadri, T., Naik, H.R., Hussain, S.Z., Bhat, T.A., Naseer, B., Zargar, I., Beigh, M.A., 2023. Impact of spray drying conditions on the reconstitution, efficiency and flow properties of spray dried apple powder-optimization, sensorial and rheological assessment. *Heliyon* 9, e18527. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e18527>

- Qambrani, N.A., Rahman, M.M., Won, S., Shim, S., Ra, C., 2017. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79, 255–273. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.057>
- Qian, J., Zhou, X., Cai, Q., Zhao, J., Huang, X., 2023. The Study of Optimal Adsorption Conditions of Phosphate on Fe-Modified Biochar by Response Surface Methodology. *Molecules* 28, 2323. <https://doi.org/10.3390/molecules28052323>
- Qin, Y., Wu, X., Huang, Q., Beiyuan, J., Wang, J., Liu, J., Yuan, W., Nie, C., Wang, H., 2023. Phosphate Removal Mechanisms in Aqueous Solutions by Three Different Fe-Modified Biochars. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 20, 326. <https://doi.org/10.3390/ijerph20010326>
- Quesada, H.B., Baptista, A.T.A., Cusioli, L.F., Seibert, D., de Oliveira Bezerra, C., Bergamasco, R., 2019. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. *Chemosphere* 222, 766–780. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.009>
- Radovic, S., Pap, S., Niemi, L., Prodanović, J., Turk Sekulic, M., 2023. A review on sustainable technologies for pharmaceutical elimination in wastewaters — A ubiquitous problem of modern society. *J. Mol. Liq.* 383, 122121. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122121>
- Radovic, S., Turk Sekulic, M., Agarski, B., Pap, S., Vukelic, D., Budak, I., Prodanović, J., 2022. Life cycle assessment of new bio - based coagulant production for sustainable wastewater treatment. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 20, 7433-7462. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04440-0>
- Rahman, A., 2025. Integrated Approaches of Arsenic Remediation from Wastewater: A Comprehensive Review of Microbial, Bio-Based, and Advanced Technologies. *Toxics* 1–32. <https://doi.org/10.3390/toxics13090768>
- Rahman, A., Lamb, D., Rahman, M.M., Bahar, M., Sanderson, P., 2022. Adsorption – Desorption Behavior of Arsenate Using Single and Binary Iron-Modified Biochars: Thermodynamics and Redox Transformation. *ACS Omega* 7, 101-117. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04129>
- Rahmoun, H.B., Boumediene, M., Ghenim, A.N., Silva, E.F.Da, Labrincha, J., 2025. Coupling Coagulation – Flocculation – Sedimentation with Adsorption on Biosorbent (Corncob) for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions. *Environments* 12, 201. <https://doi.org/10.3390/environments12060201>
- Ramírez-Agudelo, N.A., Anento, R.P., Villares, M., Roca, E., 2020. Nature-Based Solutions for Water Management in Peri-Urban Areas : Barriers and Lessons Learned from Implementation Experiences. *Sustainability* 12, 9799. <https://doi.org/10.3390/su12239799>
- Roginsky, S.Z., Zeldovich, Y.B., 1934. The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. *Acta Phys. Chem. USSR* 1, 554.
- Sadee, B.A., Zebari, S.M.S., Galali, Y., Saleem, M.F., 2025. A review on arsenic contamination in drinking water: sources, health impacts, and remediation approaches. *RSC Advances* 4, 2684–2703. <https://doi.org/10.1039/d4ra08867k>
- Sang, D., Cimetiere, N., Giraudet, S., Tan, R., Wolbert, D., Le Cloirec, P., 2022. Adsorption-desorption of organic micropollutants by powdered activated carbon and coagulant in drinking water treatment. *J. Water Process Eng.* 49, 103190. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103190>

- Santos de Sousa, A., Vilela Borges, S., Ferreira Magalhães, N., Vaz Ricardo, H., Damico Azevedo, A., 2008. Spray-Dried Tomato Powder: Reconstitution Properties and Colour. *Brazilian Arch. Biol. Technol.* 51, 807–814. <https://doi.org/10.1590/S1516-89132008000400019>
- Santos, A.F., Almeida, P. V., Alvarenga, P., Gando-Ferreira, L.M., Quina, M.J., 2021. From wastewater to fertilizer products: Alternative paths to mitigate phosphorus demand in European countries. *Chemosphere* 284, 131258. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131258>
- Santos, S., Botelho, C., Pintor, A., 2022. Adsorbents for Water and Wastewater Treatment and Resource Recovery. <https://doi.org/10.33390/books978-3-0365-4721-3>
- Šavikin, K., Nastić, N., Janković, T., Bigović, D., Miličević, B., Vidović, S., Menković, N., Vladić, J., 2021. Effect of Type and Concentration of Carrier Material on the Encapsulation of Pomegranate Peel Using Spray Drying Method. *Foods* 10, 1968. <https://doi.org/10.3390/foods10091968>
- Saydi, D., Hatamipour, M.S., 2012. Analysis of the Effective Parameters on Potato Powder Quality Produced by a Spray Dryer. *Iranian J. Chem. Eng.* 9, 55–62.
- Shahid, M.K., Phearom, S., Choi, Y.-G., 2018. Synthesis of magnetite from raw mill scale and its application for arsenate adsorption from contaminated water. *Chemosphere* 203, 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.150>
- Shaji, E., Santosh, M., Sarath, K.V., Prakash, P., Deepchand, V., Divya, B.V., 2021. Arsenic contamination of groundwater: A global synopsis with focus on the Indian Peninsula. *Geosci. Front.* 12, 101079. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.08.015>
- Sharma, R., Nath, P.C., Seth, D., 2023. Optimization of spray-drying conditions using response surface methodology, physico-chemical characterization and shelf-life estimation of pineapple powder. *Sustain. Food Technol.* 1, 750–761. <https://doi.org/10.1039/d3fb00008g>
- Sheraz, N., Shah, A., Haleem, A., Iftikhar, F.J., 2024. Comprehensive assessment of carbon-, biomaterial- and inorganic-based adsorbents for the removal of the most hazardous heavy metal ions from wastewater. *RSC Adv.* 14, 11284–11310. <https://doi.org/10.1039/d4ra00976b>
- Shukla, S., 2011. Freeze drying process: A Review. *Int. J. Pharm. Sci. Res.* 2, 3061–3068. [https://dx.doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.2\(12\).3061-68](https://dx.doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.2(12).3061-68)
- Silva, S. do N., A. C. Almeida, F., Gomes, J.P., Santos, N.C., Gomes, D.J., Barros, S.L., Almeida, R.L.J., Wanderley, R.S.O., Ribeiro, V.H.A., Silva, V.M.A., 2019. Preservation of the *Moringa oleifera* Constituents by Freeze-drying. *Int. J. Plant Soil Sci.* 28, 1–6. <https://doi.org/10.9734/ijpss/2019/v28i130100>
- Silva, T.C.F., Vergütz, L., Pacheco, A.A., Melo, L.F., Renato, N.S., Melo, L.C.A., 2020. Characterization and application of magnetic biochar for the removal of phosphorus from water. *An. Acad. Bras. Cienc.* 92, 1–13. <https://doi.org/10.1590/0001-3765202020190440>
- Sochacki, A., Lebrun, M., Minofar, B., Pohorely, M., Vithanage, M., Sarmah, A.K., Hudcova, B.B., Buchtelik, S., Trakal, L., 2024. Adsorption of common greywater pollutants and nutrients by various biochars as potential amendments for nature-based systems : Laboratory tests and molecular dynamics. *Environ. Poll.* 343, 123203. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.123203>

- Sokolović, R.Š., Sokolović, S., 2002. Inženjerstvo u zaštiti okoline Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- Song, P., Huang, G., An, C., Zhang, P., Chen, X., Ren, S., 2019. Performance analysis and life cycle greenhouse gas emission assessment of an integrated gravitational-flow wastewater treatment system for rural areas. *Environ. Sci. Poll. Res.* 26, 25883–25897. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05746-2>
- Srivastav, A.L., Pham, T.D., Izah, S.C., Singh, N., Singh, P.K., 2022. Biochar Adsorbents for Arsenic Removal from Water Environment : A Review. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 108, 616–628. <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03374-6>
- Stanković, S., Šoštarić, T., Bugarčić, M., Jančićjević, A., Pantović-Spajić, K., Lopičić, Z., 2019. Adsorption of Cu (II) ions from synthetic solution by sunflower seed husks. *APTEFF* 50, 268–277. <https://doi.org/10.2298/APT1950268S>
- Strawn, D.G., Crump, A.R., Peak, D., Garcia-Perez, M., Möller, G., 2023. Reactivity of Fe-amended biochar for phosphorus removal and recycling from wastewater. *PLOS Water* 2, e0000092. <https://doi.org/10.1371/journal.pwat.0000092>
- Sukmana, H., Bellahsen, N., Pantoja, F., Hodur, C., 2021. Adsorption and coagulation in wastewater treatment – Review 17, 49–68. <https://doi.org/10.1556/446.2021.00029>
- Sun, E., Zhang, Y., Xiao, Q., Li, H., Qu, P., Yong, C., Wang, B., Feng, Y., Huang, H., Yang, L., Hunter, C., 2022. Formable porous biochar loaded with La-Fe(hydr)oxides/montmorillonite for efficient removal of phosphorus in wastewater: process and mechanisms. *Biochar* 4, 53. <https://doi.org/10.1007/s42773-022-00177-8>
- Sun, Y., Yu, F., Han, C., Houda, C., Hao, M., 2022. Research Progress on Adsorption of Arsenic from Water by Modified Biochar and Its Mechanism: A Review. *Water* 14, 1691. <https://doi.org/10.3390/w14111691>
- Sunday, D.B., Hassan, I., Aliyu, S., 2025. Performance evaluation and optimization of *Moringa oleifera* seed powder as bio-coagulant for water purification in jos mining pond. *Eng. Res. J.* 5, 81–99. <https://doi.org/10.5281/zenodo.17982980>
- Szewczuk-Karpisz, K., Tomczyk, A., Celińska, M., Sokołowska, Z., Kuśmierz, M., 2021. Carboxin and Diuron Adsorption Mechanism on Sunflower Husks Biochar and Goethite in the Single/Mixed Pesticide Solutions. *Materials* 14, 2584. <https://doi.org/10.3390/ma14102584>
- Talboys, P.J., Heppell, J., Roose, T., Healey, J.R., Jones, D.L., Withers, P.J.A., 2016. Struvite: a slow-release fertiliser for sustainable phosphorus management? *Plant Soil* 401, 109-123. <https://doi.org/10.1007/s11104-015-2747-3>
- Tempkin, M.I., Pyzhev, V., 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim. USSR* 12, 327.
- Thakur, C., Kaushal, M., Vaidya, D., Verma, A.K., Anil, V., Sharma, G., 2025. Unlocking the Potential of Spray Drying for Agro - products : Exploring Advanced Techniques, Carrier Agents, Applications, and Limitations, *Food and Bioproc. Techn.* 18, 1181-1220. <https://doi.org/10.1007/s11947-024-03544-4>

- Tontul, I., Topuz, A., 2017. Spray-drying of fruit and vegetable juices: Effect of drying conditions on the product yield and physical properties. *Trends Food Sci. Technol.* 63, 91–102. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.03.009>
- Tran, H.N., You, S.J., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H.P., 2017. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res.* 120, 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- Trinh, L.T.K., Hu, A.H., Lan, Y.C., Chen, Z.H., 2020. Comparative life cycle assessment for conventional and organic coffee cultivation in Vietnam. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 17, 1307–1324. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02539-5>
- Tu, P., Zhang, G., Cen, Y., Huang, B., Li, J., Li, Y., Deng, L., Yuan, H., 2023. Enhanced phosphate adsorption and desorption characteristics of MgO-modified biochars prepared via direct co-pyrolysis of MgO and raw materials. *Bioresour. Bioprocess.* 10, 49. <https://doi.org/10.1186/s40643-023-00670-3>
- Turk Sekulic, M., Boskovic, N., Milanovic, M., Grujic Letic, N., Gligoric, E., Pap, S., 2019. An insight into the adsorption of three emerging pharmaceutical contaminants on multifunctional carbonous adsorbent: Mechanisms, modelling and metal coadsorption. *J. Mol. Liq.* 284, 372–382. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.020>
- Twizerimana, P., Wu, Y., 2024. Overview of integrated electrocoagulation - adsorption strategies for the removal of heavy metal pollutants from wastewater. *Discov. Chem. Eng.* 4, 14. <https://doi.org/10.1007/s43938-024-00053-w>
- United States Department of Agriculture Foreign Agricultural Service, online databases. Dostupno na: <https://www.feedandadditive.com/global-oilseed-supply-and-demand-strengthen-in-the-newseason/>
- Vallet, F., Eynard, B., Millet, D., Mahut, S.G., Tyl, B., Bertoluci, G., 2013. Using eco-design tools: An overview of experts' practices. *Des. Stud.* 34, 345–377. <https://doi.org/10.1016/j.destud.2012.10.001>
- Vel, N., Hamid, H.A., 2025. Comparative study of alum and Moringa oleifera seed powder in turbidity removal from river water and synthetic solution (kaolin). *Prog. Eng. Appl. Technol.* 6, 15–22. <https://doi.org/10.30880/peat.2025.06.02.002>
- Vidović, S.S., Vladić, J.Z., Vaštag, G., Zeković, Z.P., Popović, L.M., 2014. Maltodextrin as a carrier of health benefit compounds in *Satureja montana* dry powder extract obtained by spray drying technique. *Powd. Techn.* 258, 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.03.038>
- Virtanen, A.A., Myslinska, M., Healy, A.M., Power, E., Madi, A., Siven, M., 2024. The challenge of downstream processing of spray dried amorphous solid dispersions into minitablets designed for the paediatric population – A sustainable product development approach. *European J.Pharmac.Sci.* 196, 106752. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2024.106752>
- Vladić, J., 2017. Savremene metode ekstrakcije rtanjskog čaja (*Satureja montana* L.), hemijski sastav i biološka aktivnost odabranih ekstrakata. Doktorska Disert. Dostupno na: <https://nardus.mpn.gov.rs>. Disertacija broj: 8438.
- Vladić, J., Ambrus, R., Szabó-Révész, P., Vasić, A., Cvejic, A., Pavlić, B., Vidović, S., 2016. Recycling of filter tea industry by-products: Production of *A. millefolium* powder using spray drying technique. *Ind. Crops Prod.* 80, 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.085>

- Vukelic, D., Boskovic, N., Agarski, B., Radonic, J., Budak, I., Pap, S., Turk Sekulic, M., 2018. Eco-design of a low-cost adsorbent produced from waste cherry kernels. *J. Clean. Prod.* 174, 1620–1628. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.098>
- Wang, J., Guo, X., 2020. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *J. Hazard. Mater.* 390, 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- Wang, S., Gao, B., Zimmerman, A.R., Li, Y., Ma, L., Harris, W.G., Migliaccio, K.W., 2015. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. *Bioresour. Technol.* 175, 391–395. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.104>
- Wang, S., Zhou, Y., Gao, B., Wang, X., Yin, X., Feng, K., Wang, J., 2017. The sorptive and reductive capacities of biochar supported nanoscaled zero-valent iron (nZVI) in relation to its crystallite size. *Chemosphere* 186, 495–500. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.014>
- Wang, Z., Nie, E., Li, J., Yang, M., Zhao, Y., Luo, X., Zheng, Z., 2012. Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 2908–2917. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0799-y>
- Watson, M., Nikić, J., Pešić Bajić, J., Vujić, M., Apostolović, T., Atanasijević, J., Agbaba, J., 2025. Public Perception of Drinking Water Quality in an Arsenic-Affected Region: Implications for Sustainable Water Management. *Water* 17, 1613. <https://doi.org/10.3390/w17111613>
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 89, 31–60.
- Wu, B., Wan, J., Zhang, Y., Pan, B., Lo, I.M.C., 2020. Selective Phosphate Removal from Water and Wastewater using Sorption: Process Fundamentals and Removal Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 54, 50–66. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05569>
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S., 2009. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chem. Eng. J.* 150, 366–373. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>
- Xiong, X., Li, Y., Zhang, C., 2024. Enhanced phosphorus removal from anoxic water using oxygen-carrying iron-rich biochar: Combined roles of adsorption and keystone taxa. *Water Res.* 266, 122433. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122433>
- Yi, Y., Fu, Y., Wang, Y., Xu, Z., Diao, Z., 2024. Lanthanum/iron co-modified biochar for highly efficient adsorption of low-concentration phosphate from aqueous solution. *J. Environ. Chem. Eng.* 12, 111876. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.111876>
- Yi, Y., Huang, Z., Lu, B., Xian, J., Tsang, E.P., Cheng, W., Fang, J., Fang, Z., 2020. Magnetic biochar for environmental remediation: A review. *Bioresour. Technol.* 298, 122468. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122468>
- Yu, J., Li, X., Wu, M., Lin, K., Xu, L., Zeng, T., Shi, H., Zhang, M., 2022. Synergistic role of inherent calcium and iron minerals in paper mill sludge biochar for phosphate adsorption. *Sci. Total Environ.* 834, 155193. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155193>

- Zaharia, C., Musteret, C.-P., Afrasinei, M.-A., 2024. The Use of Coagulation–Flocculation for Industrial Colored Wastewater Treatment—(I) The Application of Hybrid Materials. *Appl. Sci.* 14, 2184. <https://doi.org/10.3390/app14052184>
- Zahmatkesh, S., Karimian, M., Chen, Z., Ni, B.-J., 2024. Combination of coagulation and adsorption technologies for advanced wastewater treatment for potable water reuse: By ANN, NSGA-II, and RSM. *J. Environ. Manage.* 349, 119429. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119429>
- Zhang, J., Bu, X., Huang, Z., Wu, C., Xie, X., 2024. Reduce the application of phosphorus fertilizer in peanut fields and improve its efficiency by using iron modified biochar to adsorb phosphorus recovery products. *Front. Plant Sci.* 15, 1515584. <https://doi.org/10.3389/fpls.2024.1515584>
- Zhang, M., Gao, B., Varnoosfaderani, S., Hebard, A., Yao, Y., Inyang, M., 2013. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. *Bioresour. Technol.* 130, 457–462. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.132>
- Zhang, M., Yang, J., Wang, H., Lv, Q., Xue, J., 2021. Enhanced removal of phosphate from aqueous solution using Mg/Fe modified biochar derived from excess activated sludge: removal mechanism and environmental risk. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 16282–16297. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12180-2>
- Zhang, Q., Zhang, F., Ni, Y., Kokot, S., 2015. Effects of aluminum on amyloid-beta aggregation in the context of Alzheimer's disease. *Arab. J. Chem.* 12, 2897–2904. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.019>
- Zhao, Y., Shi, H., Tang, X., Kuang, D., Zhou, J., Yang, F., 2022. Performance and Mechanism of As(III/V) Removal from Aqueous Solution by Fe₃O₄-Sunflower Straw Biochar. *Toxics* 10, 534. <https://doi.org/10.3390/toxics10090534>
- Zhao, Z., Wang, B., Feng, Q., Chen, M., Zhang, X., Zhao, R., 2023. Recovery of nitrogen and phosphorus in wastewater by red mud-modified biochar and its potential application. *Sci. Total Environ.* 860, 160289. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160289>
- Zheng, W.C., Ismail, N., Boboi, C.O., Lin, C.B., 2021. Life cycle analysis for *Hibiscus sabdariffa* powder manufactured by freeze drying for wastewater application. *MATEC Web Conf.* 335, 01002. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202133501002>
- Zhong, C., Cao, G., Rong, K., Xia, Z., Peng, T., Chen, H., Zhou, J., 2018. Characterization of a microbial polysaccharide-based bioflocculant and its anti-inflammatory and pro-coagulant activity. *Coll. Surf. B Biointer.* 161, 636–644. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.11.042>
- Zhong, Z., Yu, G., Mo, W., Zhang, C., Huang, H., Li, S., Gao, M., Lu, X., Zhang, B., Zhu, H., 2019. Enhanced phosphate sequestration by Fe(III) modified biochar derived from coconut shell. *RSC Adv.* 9, 10425–10436. <https://doi.org/10.1039/c8ra10400j>
- Zhou, Q., Luo, J., Wu, H., Zhu, G., Feng, J., Dong, Z., Sun, S., 2025. Fe-modified porous biochar for efficient adsorption of low-concentration phosphate from municipal wastewater: Performance, mechanism, and fixed-bed behavior prediction. *Sep. Purif. Technol.* 379, 134903. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.134903>

Prilozi

PRILOG 1

Tabela 33. LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante (AD (kg Sb eq))

AD	KNO	GA	UNO	UVO
Električna enrgija	7,05E-04	9,03E-03	2,80E-03	9,68E-02
Kukuruzni skrob	0,00E+00	2,97E-04	0,00E+00	0,00E+00
NaCl	9,95E-06	9,95E-05	3,88E-05	0,00E+00
Česmenska voda	1,54E-06	1,73E-05	6,11E-06	7,21E-06
Filter papir	6,69E-05	6,69E-04	2,68E-04	6,69E-04
Otpadna voda	3,06E-06	3,43E-05	1,21E-05	1,79E-05
Destilovana voda	5,56E-07	7,24E-06	2,20E-06	5,63E-06
Otpadni papir	9,69E-07	9,69E-06	3,88E-06	9,69E-06

Tabela 34. LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante (AD (MJ))

AD (FF)	KNO	GA	UNO	UVO
Električna enrgija	8,24E-01	1,28E+04	3,97E+03	1,37E+05
Kukuruzni skrob	0,00E+00	4,33E+01	0,00E+00	0,00E+00
NaCl	8,55E-01	8,55E+00	3,33E+00	0,00E+00
Česmenska voda	5,56E-01	6,24E+00	2,21E+00	2,61E+00
Filter papir	4,25E+01	4,25E+02	1,70E+02	4,25E+02
Otpadna voda	6,66E+02	7,48E+03	2,64E+03	3,89E+03
Destilovana voda	1,60E-01	2,08E+00	6,32E-01	1,62E+00
Otpadni papir	5,52E-01	5,52E+00	2,21E+00	5,52E+00

Tabela 35. LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante (AP (kg SO₂ eq))

AP	KNO	GA	UNO	UVO
Električna enrgija	9,12E-04	1,42E+01	4,39E+00	1,52E+02
Kukuruzni skrob	0,00E+00	4,47E-02	0,00E+00	0,00E+00
NaCl	4,13E-04	4,13E-03	1,61E-03	0,00E+00
Česmenska voda	2,28E-04	2,56E-03	9,06E-04	1,07E-03
Filter papir	2,47E-02	2,47E-01	9,87E-02	2,47E-01
Otpadna voda	5,91E-04	6,64E-03	2,34E-03	3,46E-03
Destilovana voda	1,06E-04	1,38E-03	4,19E-04	1,07E-03
Otpadni papir	3,84E-04	3,84E-03	1,54E-03	3,84E-03

Tabela 36. LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante (EP (kg PO₄³⁻ eq))

	KNO	GA	UNO	UVO
Električna enrgija	6,68E-04	1,04E+01	3,22E+00	1,11E+02
Kukuruzni skrob	0,00E+00	2,34E-02	0,00E+00	0,00E+00
NaCl	1,94E-04	1,94E-03	7,56E-04	0,00E+00
Česmenska voda	1,33E-04	1,50E-03	5,29E-04	6,25E-04
Filter papir	1,19E-02	1,19E-01	4,75E-02	1,19E-01
Otpadna voda	2,04E+00	2,29E+01	8,07E+00	1,19E+01
Destilovana voda	2,10E-05	2,74E-04	8,32E-05	2,13E-04
Otpadni papir	2,86E-03	2,86E-02	1,15E-02	2,86E-02

Tabela 37. LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante (FWAE (kg 1,4-DB eq))

FWAE	KNO	GA	UNO	UVO
Električna enrgija	1,29E-01	2,00E+03	6,22E+02	2,15E+04
Kukuruzni skrob	0,00E+00	3,29E+00	0,00E+00	0,00E+00
NaCl	1,10E-01	1,10E+00	4,28E-01	0,00E+00
Česmenska voda	3,63E-02	4,08E-01	1,44E-01	1,70E-01
Filter papir	2,07E+00	2,07E+01	8,27E+00	2,07E+01
Otpadna voda	8,90E-02	1,00E+00	3,53E-01	5,20E-01
Destilovana voda	9,94E-03	1,29E-01	3,94E-02	1,01E-01
Otpadni papir	3,31E-01	3,31E+00	1,33E+00	3,31E+00

Tabela 38. LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante (GWP (kg CO₂ eq))

Električna enrgija	KNO	GA	UNO	UVO
Kukuruzni skrob	8,58E-02	1,33E+03	4,13E+02	1,43E+04
NaCl	0,00E+00	4,14E+00	0,00E+00	0,00E+00
Česmenska voda	8,06E-02	8,06E-01	3,14E-01	0,00E+00
Filter papir	4,91E-02	5,52E-01	1,95E-01	2,31E-01
Otpadna voda	4,13E+00	4,13E+01	1,65E+01	4,13E+01
Destilovana voda	7,13E+01	8,01E+02	2,83E+02	4,17E+02
Otpadni papir	1,30E-02	1,70E-01	5,15E-02	1,32E-01
Električna enrgija	9,18E-01	9,18E+00	3,67E+00	9,18E+00

Tabela 39 LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante (HT (kg 1,4-DB eq))

HT	KNO	GA	UNO	UVO
Električna enrgija	7,88E-02	1,22E+03	3,79E+02	1,31E+04
Kukuruzni skrob	0,00E+00	3,99E+00	0,00E+00	0,00E+00
NaCl	1,68E-01	1,68E+00	6,57E-01	0,00E+00
Česmenska voda	5,14E-02	5,77E-01	2,04E-01	2,41E-01
Filter papir	1,84E+00	1,84E+01	7,37E+00	1,84E+01
Otpadna voda	1,53E-01	1,71E+00	6,05E-01	8,92E-01
Destilovana voda	1,32E-02	1,72E-01	5,23E-02	1,34E-01
Otpadni papir	7,42E-01	7,42E+00	2,97E+00	7,42E+00

Tabela 40. LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante (MAE (kg 1,4-DB eq))

MAE	KNO	GA	UNO	UVO
Električna enrgija	3,10E+02	4,82E+06	1,50E+06	5,16E+07
Kukuruzni skrob	0,00E+00	4,76E+03	0,00E+00	0,00E+00
NaCl	1,92E+02	1,92E+03	7,48E+02	0,00E+00
Česmenska voda	8,30E+01	9,33E+02	3,30E+02	3,90E+02
Filter papir	5,69E+03	5,69E+04	2,28E+04	5,69E+04
Otpadna voda	1,16E+02	1,30E+03	4,59E+02	6,76E+02
Destilovana voda	1,97E+01	2,56E+02	7,79E+01	2,00E+02
Otpadni papir	1,05E+03	1,05E+04	4,20E+03	1,05E+04

Tabela 41. LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante (ODP (kg KFC-11 eq))

ODP	KNO	GA	UNO	UVO
Električna enrgija	4,04E-10	6,26E-06	1,94E-06	6,71E-05
Kukuruzni skrob	0,00E+00	3,00E-07	0,00E+00	0,00E+00
NaCl	4,53E-09	4,53E-08	1,77E-08	0,00E+00
Česmenska voda	3,02E-09	3,39E-08	1,20E-08	1,42E-08
Filter papir	2,32E-07	2,32E-06	9,29E-07	2,32E-06
Otpadna voda	5,08E-09	5,70E-08	2,01E-08	2,97E-08
Destilovana voda	7,26E-09	9,45E-08	2,87E-08	7,36E-08
Otpadni papir	5,50E-09	5,50E-08	2,20E-08	5,50E-08

Tabela 42. LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante (PO (kg C2H4 eq))

PO	KNO	GA	UNO	UVO
Električna enrgija	3,45E-05	5,35E-01	1,66E-01	5,73E+00
Kukuruzni skrob	0,00E+00	6,64E-04	0,00E+00	0,00E+00
NaCl	1,79E-05	1,79E-04	6,96E-05	0,00E+00
Česmenska voda	1,40E-05	1,57E-04	5,55E-05	6,55E-05
Filter papir	1,15E-03	1,15E-02	4,61E-03	1,15E-02
Otpadna voda	2,12E-05	2,38E-04	8,42E-05	1,24E-04
Destilovana voda	4,68E-06	6,10E-05	1,85E-05	4,75E-05
Otpadni papir	2,36E-04	2,36E-03	9,45E-04	2,36E-03

Tabela 43. LCIA rezultati za KNO, GA, UNO i UVO biokoagulante (TE (kg 1,4-DB eq))

TE	KNO	GA	UNO	UVO
Električna enrgija	4,23E-04	6,56E+00	2,04E+00	7,04E+01
Kukuruzni skrob	0,00E+00	1,57E-02	0,00E+00	0,00E+00
NaCl	1,92E-04	1,92E-03	7,50E-04	0,00E+00
Česmenska voda	5,69E-04	6,39E-03	2,26E-03	2,67E-03
Filter papir	1,67E-01	1,67E+00	6,66E-01	1,67E+00
Otpadna voda	1,49E-03	1,67E-02	5,91E-03	8,71E-03
Destilovana voda	3,72E-05	4,85E-04	1,47E-04	3,77E-04
Otpadni papir	6,25E-04	6,25E-03	2,50E-03	6,25E-03

План третмана података

Назив пројекта/истраживања
Зелени хибридни системи за деконтаминацију отпадних токова базирани на принципима циркуларне економије
Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање
а) Факултет техничких наука, Универзитет у Новом Саду б) Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду в) <i>Environmental Research Institute, University of Highlands and Islands, Thurso, Шкотска</i>
Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање
Истраживање се реализује у оквиру израде докторске дисертације на студијском програму - Инжењерство заштите животне средине.
1. Опис података
<p>1.1 Врста студије</p> <p><i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i></p> <p><u>У оквиру докторске дисертације спроведена је експериментална студија, у којој су прикупљени и анализирани подаци о перформансама развијених зелених хибридних система за третман вода. Истраживање је обухватало лабораторијске експерименте са производњом и карактеризацијом природних коагуланата из семена пасуља и магнетизованих адсорбената од отпадне биомасе, као и тестирање ефикасности комбинованих коагулационо-адсорпционих процеса на моделним и реалним узорцима вода и отпадних вода.</u></p>
<p>1.2 Врсте података</p> <p>а) квантитативни</p> <p>б) квалитативни</p>
<p>1.3. Начин прикупљања података</p> <p>а) анкете, упитници, тестови</p> <p>б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи</p> <p>в) генотипови: навести врсту _____</p> <p>г) административни подаци: навести врсту _____</p> <p>д) узорци ткива: навести врсту _____</p> <p>ђ) снимци, фотографије: навести врсту_микрографије/снимци добијени инструменталним методама карактеризације</p>

е) текст, навести врсту ___ у циљу компарације резултата са другим студијама, коришћена је литература из међународних часописа

ж) мапа, навести врсту _____

з) остало: описати Подаци су прикупљени на основу експерименталних истраживања спроведених у лабораторијама Факултета техничких наука, Технолошког факултета Нови Сад, Универзитета у Новом Саду, као и *Environmental Research Institute* у Шкотској, рађени су цар тест експерименти, након којих су инструменталним методама анализе и карактеризације одређене резидуалне концентрације полутаната, физичко-хемијске карактеристике воде и сепарационих медијума.

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

а) Excel фајл, датотека _____ .xlsx

б) SPSS фајл, датотека _____

в) PDF фајл, датотека _____ .pdf

г) Текст фајл, датотека _____ .pdf

д) JPG фајл, датотека _____ .jpg

е) Остало, датотека TIF fajl (.tif), ORIGIN (.opj), Microsoft Power Point (.pptx)

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

а) број варијабли број зависних варијабли: 15, број независних варијабли: 27

б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) укупно око 700 мерења, од чега експерименталних поставки: оквирно 640 и снимака (инструменталне методе карактеризације материјала): око 60

1.3.3. Поновљена мерења

а) да

б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) временски размак између поновљених мера је _____

б) варијабле које се више пута мере односе се на _____

в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као _____

Напомене: _____

Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?

а) Да

б) Не

Ако је одговор не, образложити _____

2. Прикупљање података

2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

а) експеримент, навести тип Подаци су прикупљени на основу извођења шаржних лабораторијских експеримента коагулације/флокулације, адсорпције и интегрисаних система

б) корелационо истраживање, навести тип _____

ц) анализа текста, навести тип _____

д) остало, навести шта _____

2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).

Турбидиметар, рН-метар, аутоматски АQ2 анализатор, оптички емисиони спектрометар са индуктивно спрегнутом плазмом (ICP-OES), уређаји за инструменталну карактеризацију материјала: Quantachrome Autosorb iQ, JEOL JSM-7800F, D2 Phaser, Nexus 670 FTIR, и XPS Thermo Scientific K-Alpha.

2.2 Квалитет података и стандарди

2.2.1. Третман недостајућих података

а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да Не

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

- а) Колики је број недостајућих података? _____
- б) Да ли се кориснику матрице препоручује замена недостајућих података? Да Не
- в) Ако је одговор да, навести сугестије за третман замене недостајућих података
- _____

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

Квалитет података контролисан је редовном калибрацијом уређаја кориштених у оквиру докторске дисертације, упоредном употребом бланк узорака, експериментима извођеним у више понављања и праћењем стандардне девијације.

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

Контрола је вршена вишеструким проверама унешених података, као и добијених резултата.

3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у Репозиторијум докторских дисертација на Универзитету у Новом Саду.

3.1.2. URL адреса <https://www.cris.uns.ac.rs/searchDisserations.jsf>

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

- а) Да
- б) Да, али после ембарга који ће трајати до _____
- в) Не

Ако је одговор не, навести разлог _____

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.

Образложење

3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен? Стандард који примењује Репозиторијум Универзитета у Новом Саду.

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

Сања Ђојбашић, Зелени хибридни системи за деконтаминацију отпадних токова базирани на принципима циркуларне економије

Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.

3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму? Неограничено.

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром? Да Не

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача? Да Не

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да Не

Образложити

4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност података.

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности (https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да Не

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да Не

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- a) Подаци нису у отвореном приступу
- b) Подаци су анонимизирани
- c) Остало, навести шта

5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

а) јавно доступни

b) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

c) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу приступити подацима:

5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

Ауторство-некомерцијално-без прераде

6. Улоге и одговорност

6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података

Сања Ђојбашић, sanjaradovic@uns.ac.rs

6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с подацима

Сања Ђојбашић, sanjaradovic@uns.ac.rs

6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима

Сања Ђојбашић, sanjaradovic@uns.ac.rs