

UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
HEMIJSKA TEHNOLOGIJA

Sara Lukovac

SORPCIJA JONA TEŠKIH METALA IZ VODENIH RASTVORA
BIOSORBENTIMA NA BAZI PRIRODNIH I MODIFIKOVANIH
LJUSKI ORAHA I LJEŠNIKA

MASTER RAD

Podgorica, 2024. godine

UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
HEMIJSKA TEHNOLOGIJA

Sara Lukovac

SORPCIJA JONA TEŠKIH METALA IZ VODENIH RASTVORA
BIOSORBENTIMA NA BAZI PRIRODNIH I MODIFIKOVANIH
LJUSKI ORAHA I LJEŠNIKA

MASTER RAD

Podgorica, 2024. godine

PODACI I INFORMACIJE O MAGISTRANDU

Ime i prezime: Sara Lukovac

Datum i mjesto rođenja: 06. 06. 2000. godine; Podgorica

Naziv završenog osnovnog studijskog programa i godina završetka studija: Hemijska tehnologija; 2022. godine

INFORMACIJE O MAGISTARSKOM RADU

Naziv studija: Hemijska tehnologija

Naslov rada: Sorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora biosorbentima na bazi prirodnih i modifikovanih ljuski oraha i lješnika

Fakultet: Metalurško – tehnološki fakultet

UDK, OCJENA I ODBRANA MASTER RADA

UDK:

Datum prijave rada: 26. 01. 2024. godine

Datum prihvatanja teme: 19. 04. 2024. godine

Mentor: Prof. dr Nada Blagojević

Komisija za ocjenu rada:

Prof. dr Nada Blagojević, MTF, mentor

Prof. dr Željko Jaćimović, MTF, predsjednik

Prof. dr Vesna Vukašinović-Pešić, MTF, član

Komisija za odbranu rada:

Prof. dr Nada Blagojević, MTF, mentor

Prof. dr Željko Jaćimović, MTF, predsjednik

Prof. dr Vesna Vukašinović-Pešić, MTF, član

Lektor: Autolektura

Datum odbrane: 01. 10. 2024. g.

Univerzitet Crne Gore
Metalurško – tehnološki fakultet

IZJAVA O AUTORSTVU

Kandidat: Sara Lukovac

Na osnovu člana 22 Zakona o akademskom integritetu, ja, dolje potpisana

IZJAVLJUJEM

pod punom krivičnom i materijalnom odgovornošću da je master rad pod nazivom Sorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora biosorbentima na bazi prirodnih i modifikovanih ljuski oraha i lješnika rezultat sopstvenog istraživačkog rada, da nijesam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica i da je navedeni rad moje originalno djelo.

Podgorica,

Potpis studenta:

Zahvalnica

Posebnu zahvalnost dugujem mentoru, prof. dr Nadi Blagojević, redovnom profesoru Metalurško-tehnološkog fakulteta, na nesebičnom dijeljenju znanja i podsticanju koji su omogućili da uspješno završim istraživački proces.

Zahvalnost dugujem prof. dr Vesni Vukašinović-Pešić, redovnom profesoru Metalurško-tehnološkog fakulteta, na pomoći i saradnji u vidu konsultacija i savjeta tokom pisanja master rada.

Zahvalnost dugujem prof. dr Željku Jaćimoviću, redovnom profesoru Metalurško-tehnološkog fakulteta, na korisnim savjetima i pomoći pri interpretaciji rezultata XRPD analize.

Zahvaljujem se mom momku Aleksandru-Saši Peroviću, osloncu i najboljem prijatelju čija su nesebična ljubav i podrška uvijek tu da me podsjetite koliko sam sposobna.

Najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima, majci Vukosavi i ocu Dragoljubu, čija je nemjerljiva ljubav bila pokretač za prevazilaženje životnih prepreka.

Na kraju želim da se zahvalim svojim prijateljima, poznanicima, akademskom osoblju i ostalim pojedincima koji su toplim razgovorima, šetnjama i smijehom uljepšavali istraživačke dane.

Mala Sara

Mom ocu Dragoljubu, anđelu koji me čuva sa neba i sa ponosom posmatra.

- *Tvoje Pile*

IZVOD

U ovom master radu vršeno je ispitivanje sorpcionog potencijala dozrele ljuske oraha (*Junglas regia* L.) i lješnika (*Corylus avellana* L.), sakupljenih sa teritorije opštine Nikšić, za vezivanje jona teških metala (Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}) iz vodenih rastvora. Sorpcioni eksperimenti su izvođeni na sobnoj temperaturi uz različite uslove polazne koncentracije jona teškog metala (mmol/L; mg/L), mase biosorbenta (g) i vremena kontakta (min). Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja određen je Folin-Ciocalteu (FC) metodom uz UV/VIS spektrofotometrijsku analizu, a rezultati su izraženi kao mg ekvivalenta galne kiseline na 100 g nemodifikovane ljuske oraha i lješnika. Takođe, određen je sadržaj metala, u nemodifikovanim uzoracima ljuske oraha i lješnika postupkom mokre digestije pomoću atomske apsorpcione spektroskopije (AAS). U cilju ispitivanja mogućnosti poboljšanja sorpcionog potencijala, modifikacija pomenutog poljoprivrednog otpada izvršena je uz pomoć 2M rastvora limunske kiseline. Karakterizacija nemodifikovanih i modifikovanih uzoraka pri optimalnim uslovima izvršena je FTIR i XRPD analizom pri ambijentalnim uslovima.

Uočen je nizak sadržaj teških metala u ljusci oraha i lješnika i to olova u opsegu $1,5 \cdot 10^{-5}$ - $1,7 \cdot 10^{-5}$ mg/g, kadmijuma $2,1 \cdot 10^{-5}$ - $2,2 \cdot 10^{-5}$ mg/g, a cinka $2,0 \cdot 10^{-3}$ - $2,02 \cdot 10^{-3}$ mg/g. Sadržaj ukupnih fenola u ljusci oraha i lješnika približno je isti i iznosio je $6,96 \pm 0,66$ i $6,08 \pm 0,32$ mg GAE/100 g uzorka ljuske biljnog materijala.

Rezultati sorpcionih eksperimenata ukazuju da ljuske oraha i lješnika pokazuju visoku biosorpcionu efikasnost pri primijenjenom opsegu parametara unutar reakcionog sistema. Sorpcione efikasnosti ljuske oraha za uklanjanje dvovalentnih jona olova, kadmijuma i cinka, pri najoptimalnijim uslovima, iznosile su: 98,42%; 97,52% i 96,04%. Za ljusku lješnika, sorpcione efikasnosti za uklanjanje pomenutih jona su iznosile: 94,54%; 97,62% i 96,00%. Maksimalni sorpcioni kapaciteti za vezivanje Pb^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika su približno jednaki i iznosili su 0,02 mmol/g i 0,019 mmol/g. Veći sorpcioni kapaciteti uočeni su kod Cd^{2+} jona (0,390 mmol/g za oba biosorbenta) i Zn^{2+} jona (0,384 mmol/g za ljusku orah i 0,383 mmol/g za ljusku lješnika).

Primjenom FTIR i XRPD dokazano je prisustvo polisaharidnih jedinjenja (celuloze i hemiceluloze) i lignina, pomoću čijih funkcionalnih grupa je omogućeno vezivanje jona teških metala. Modifikacije biosorbenata, pomoću 2M rastvora limunske kiseline nije pokazala značajno povećavanje vrijednosti sorpcione efikasnosti i kapaciteta za vezivanje jona teških metala.

Ključne riječi: biosorpcija, orah, lješnik, metali, karakterizacija.

ABSTRACT

In this study, the sorption potential of mature walnut (*Junglas regia* L.) and hazelnut (*Corylus avellana* L.) shells, collected from the territory of the municipality of Nikšić, for binding heavy metal ions (Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}) from aqueous solutions was investigated. Sorption experiments were conducted at room temperature under varying conditions as initial concentrations of heavy metal ions (mmol/L; mg/L), biosorbent dosage (g), and contact time (min). The total phenolic content was determined using the Folin-Ciocalteu (FC) method with UV/VIS spectrophotometric analysis, and the results were expressed as mg equivalents of gallic acid per 100 g of unmodified walnut and hazelnut shells. The metal content in unmodified walnut and hazelnut shell samples was also determined using the wet digestion process with atomic absorption spectroscopy (AAS). In order to investigate the potential for improving sorption capacity, the modification of the mentioned agricultural waste was carried out using a 2M solution of citric acid. Characterization of unmodified and modified samples under optimal conditions was performed using FTIR and XRPD analysis under ambient conditions.

A low content of heavy metals was observed in the walnut and hazelnut shells, specifically lead in the range of $11,5 \cdot 10^{-5}$ - $1,7 \cdot 10^{-5}$ mg/g, cadmium $2,1 \cdot 10^{-5}$ - $2,2 \cdot 10^{-5}$ mg/g, and zinc $2,0 \cdot 10^{-3}$ - $2,02 \cdot 10^{-3}$ mg/g. The total phenolic content in the walnut and hazelnut shells was approximately the same, amounting to $6,96 \pm 0,66$ and $6,08 \pm 0,32$ mg GAE/100 g of shell sample, respectively.

The results of the sorption experiments indicate that walnut and hazelnut shells have high biosorption efficiency within the applied range of parameters in the reaction system. The sorption efficiencies of walnut shells for the removal of divalent ions of lead, cadmium, and zinc under the most optimal conditions were: 98,42%; 97,52% and 96,04%. For hazelnut shells, the sorption efficiencies for the removal of these ions were: 94,54%; 97,62% i 96,00%. The maximum sorption capacities of walnut and hazelnut shells for binding Pb^{2+} ions were approximately equal, at 0,02 mmol/g and 0,019 mmol/g, respectively. Higher sorption capacities were observed for Cd^{2+} ions (0,390 mmol/g for both biosorbents) and Zn^{2+} ions (0,384 mmol/g for walnut shells and 0,383 mmol/g for hazelnut shells).

Using FTIR and XRPD analysis, the presence of polysaccharide compounds (cellulose and hemicellulose) and lignin was confirmed, whose functional groups enable the binding of heavy metal ions. The modification of biosorbents using a 2M solution of citric acid did not show a significant increase in the values of sorption efficiency and capacity for binding heavy metal ions.

Keywords: biosorption, walnut, hazelnut, metals, characterization.

SADRŽAJ

1. UVOD	11
2. TEORIJSKI DIO	12
2.1. ORAH	12
2.1.1. Hemijski sastav i ljekovita svojstva oraha	13
2.2. LJEŠNIK	15
2.2.1. Hemijski sastav i ljekovita svojstva lješnika	17
2.3. SORPCIONI PROCESI.....	19
2.3.1. Adsorpcija i apsorpcija	19
2.3.2. Sorpciona ravnoteža.....	21
2.3.3. Biosorpcija	24
2.3.4. Biosorpcioni potencijal ljuske oraha i lješnika	25
2.4. TEŠKI METALI.....	26
2.4.1. Olovo.....	27
2.4.2. Kadmijum	29
2.4.3. Cink.....	31
2.5. METODE ANALIZE	33
2.5.1. Atomska apsorpciona spektroskopija (AAS).....	33
2.5.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijerovom transformacijom (FTIR).....	34
2.5.3. Rendgenska strukturna analiza (XRD)	36
3. EKSPERIMENTALNI DIO	39
3.1. Priprema sorbenata za analizu	39
3.1.1. Modifikacija sorbenata.....	41
3.2. Priprema rastvora za analizu.....	41
3.3. Sorpcioni eksperimenti	42
3.4. Određivanje sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja	43
3.5. Određivanje sadržaja metala u sorbentima	43
3.6. STATISTIČKA OBRADA REZULTATA ANALIZE	44
4. REZULTATI I DISKUSIJA	45
4.1. Sadržaj metala u uzorcima ljuske oraha i lješnika.....	45
4.2. Sadržaj ukupnih fenola u uzorcima ljuske oraha i lješnika	45

4.3. SORPCIJA JONA OLOVA IZ VODENIH RASTVORA POMOĆU LJUSKE ORAHA I LJEŠNIKA.....	46
4.3.1. Uticaj vremena kontakta na efikasnost i kapacitet sorpcije Pb^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika	48
4.3.2. Uticaj mase biosorbenta na efikasnost i kapacitet sorpcije Pb^{2+} jona.....	50
4.3.3. Uticaj polazne koncentracije Pb^{2+} jona na efikasnost sorpcije ljusci oraha i lješnika	52
4.4. SORPCIJA JONA KADMIJUMA IZ VODENIH RASTVORA POMOĆU LJUSKE ORAHA I LJEŠNIKA	53
4.4.1. Uticaj vremena kontakta na efikasnost i kapacitet sorpcije Cd^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika	55
4.4.2. Uticaj mase biosorbenta na efikasnost i kapacitet sorpcije Cd^{2+} jona	57
4.4.3. Uticaj polazne koncentracije Cd^{2+} jona na efikasnost sorpcije na ljusci oraha i lješnika .	58
4.5. SORPCIJA JONA CINKA IZ VODENIH RASTVORA POMOĆU LJUSKE ORAHA I LJEŠNIKA.....	60
4.5.1. Uticaj vremena kontakta na efikasnost i kapacitet sorpcije Zn^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika	61
4.5.2. Uticaj mase biosorbenta na efikasnost i kapacitet sorpcije Zn^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika	64
4.5.3. Uticaj polazne koncentracije Zn^{2+} jona na efikasnost sorpcije na ljusci oraha i lješnika .	65
4.6. Uticaj modifikacije ljuske oraha i lješnika na poboljšanje sorpcionog potencijala.....	66
4.7. FTIR analiza	67
4.8. XRPD analiza	71
4.8.1. XRPD analiza nemodifikovane ljuske oraha i lješnika.....	71
4.8.2. XRPD analiza modifikovane ljuske oraha i lješnika	72
4.9. Korelacija između sorpcionih parametara	73
5. ZAKLJUČAK	74
6. LITRATURA	76

1. UVOD

Neadekvatan pristup prečišćavanju otpadnih voda dovodi do ozbiljnih ekoloških problema uz izlaganje organizama prirodnih recipijenata štetnim uticajima. Do sada su razvijeni postupci za prečišćavanje otpadnih voda koji mogu, sa odgovarajućim stepenom efikasnosti, ukloniti polutante različitog porijekla i fizičko-hemijskih osobina. Teški metali, kao jedni od najtoksičnijih polutanata u vodenim sistemima, predstavljaju ozbiljan problem, kako za floru i faunu, tako i za organizam čovjeka (Carolyn i sar., 2017). Intenzivnija industrijalizacija je jedan od glavnih uzroka povećavanja sadržaja teških metala u otpadnim procesnim vodama, koji dospijavajući u ostale vodene sisteme, dovode do trovanja vodenih organizama i zagađenja biljnih kultura (Baby i sar., 2010). U cilju smanjenja troškova obrade otpadnih voda i pronalaska ekološki prihvatljivije metode za prečišćavanje istih, mogućnost primjene poljoprivrednog otpada, predstavljao je prekretnicu ka ostvarivanju efikasnije i pristupačnije obrade istih (Tran i sar., 2019). Od početka XXI vijeka došlo je do intenzivnijeg ispitivanja sorpcionog potencijala ljuske oraha i lješnika uz mogućnost njihove modifikacije u cilju pospješivanja sorpcione efikasnosti i kapaciteta za vezivanje jona teških metala (Altun i Pehlivan, 2007; Altun i Pehlivan, 2012; Wolfova i sar., 2013). Zahvaljujući hemijskom sastavu ljuske oraha i lješnika, u kojem dominiraju polisaharidna jedinjenja (celuloza i hemiceluloza) sa prisutnim hidroksilnim i karboksilnim funkcionalnim grupama, omogućeno je vezivanje jona teških metala uz visok stepen sorpcione efikasnosti. Na ovu efikasnost najveći uticaj imaju parametri unutar reakcionog sistema, kao što su: temperatura, pH, polazna koncentracija jona teškog metala, masa biosorbenta, jonska jačina rastvora, veličina čestica (granulacija) biosorbenta i vrijeme kontakta biosorbenta sa rastvorom jona teškog metala (Joshi i sar., 2017).

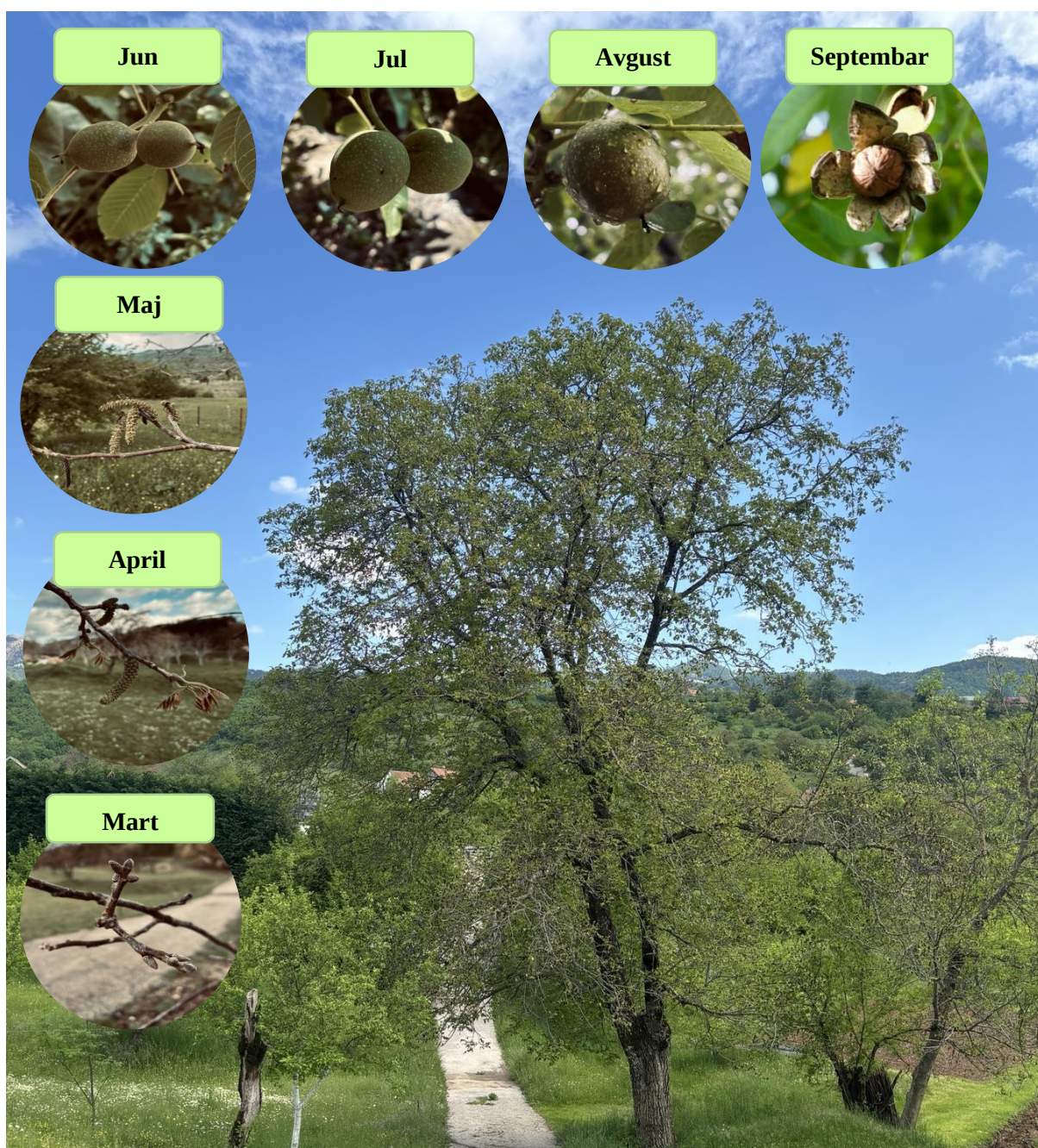
Pregledom dostupne literature nijesu nađeni podaci o ispitivanju sorpcionog potencijala poljoprivrednog otpada biljnih kultura oraha (*Junglas regia* L.) i lješnika (*Corylus avellana* L.) sa područja Crne Gore.

U ovom master radu je ispitivan sorpcioni potencijal zrele, nemodifikovane i limunskom kiselinom monohidratom modifikovane, ljuske oraha i lješnika za jone olova, kadmijuma i cinka iz vodenih rastvora. Određivan je sadržaj metala u ljusci oraha i lješnika postupkom mokre digestije uz primjenu atomske apsorpcione spektroskopije (AAS). Takođe, određen je sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja Folin-Ciocalteu (FC) metodom uz UV/VIS spektrofotometrijsku analizu. Karakterizacija biosorbenta prije i nakon miješanja sa sorbatima izvršena je uz pomoć FTIR i XRPD analize.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ORAH

Orah (*Junglas regia* L.) je drvenasta višegodišnja biljna kultura iz familije *Juglandaceae*, koja se uzgaja u uslovima umjerene do suptropske klime sa periodom cvjetanja od aprila do maja (Šoškić, 2006), kao što je prikazano na slici 1.



Slika 1. Drvo oraha sa vegetativnim ciklusima razvića

Morfološki se karakteriše prisustvom vegetativnih (korijen, stablo i list) i reproduktivnih organa (cvijet, plod i sjeme). Vegetacioni ciklus razvića sastoji se iz 3 karakteristične fenofaze: vegetacioni rast, rast plodova i akumulacija metabolita – ugljenih hidrata u plodovima. Nakon diferencijacije prethodno formiranih cvjetnih pupoljaka stvaraju se tzv. resice sa prašnicima (*slika 1*). Klijanjem polena sa žiga tučka dolazi do oplođenja oraha, a koje u prosjeku traje 3 – 5 dana. Plod se intenzivnije razvija tokom ljetnjeg perioda godine i sastoji se iz 3 dijela: zelenog zaštitnog omotača (klapina), drvenaste ljuske (koštunica) i jezgra (sjeme) (Šoškić, 2006), kao što je prikazano na slici 2.



Slika 2. Plod oraha

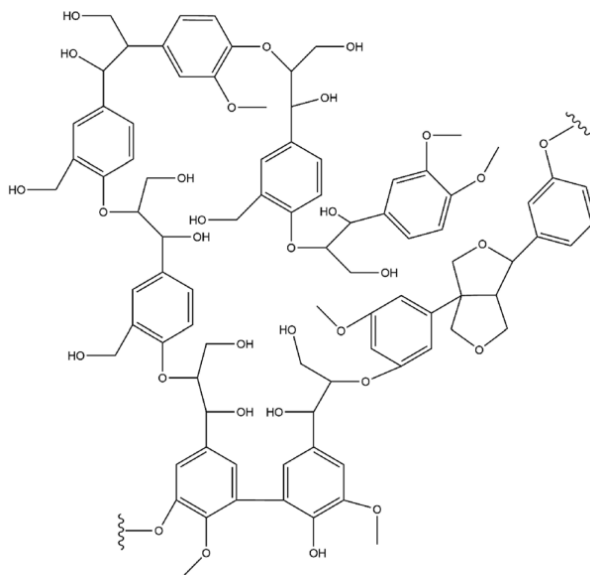
2.1.1. Hemijski sastav i ljekovita svojstva oraha

Orah, sa svojim primarnim i krajnjim fenofazama razvića, predstavlja bogat izvor fitohemikalija. Među najznačajnijim biološki aktivnim komponentama izdavaju se: polifenoli, masne kiseline, vitamini, steroidi, minerali i lignoceluloza (Sen i Karadeniz, 2015; Queiros i sar., 2020; Tomer i sar., 2020). Različiti dijelovi ploda oraha obogaćeni su odgovarajućim sadržajem liposolubilnih (vitamin E, vitamin A, vitamin D i vitamin K) i hidrosolubilnih vitamina (kompleks vitamin B grupe) (Sen i Karadeniz, 2015). Među najznačajnijim polinezasićenim masnim kiselinama ističu se linolna i linoleinska kiselina (Petrović i sar., 2009). Kafkas i saradnici, ispitivali su sadržaj masnih kiselina, tokoferolskih i fenolnih komponenti primjenjujući hromatografske metode (GH- gasna hromatografija i HPLC – tečna hromatografija visokih performansi) i spektroskopske metode analize na 10 različitih

sorti oraha. Najveći lipidni sadržaj je zabilježen kod sorte Maras 18, a najniži kod sorte Maras 12. Sadržaj linolne kiseline varirao je u opsegu od 53,24 – 64,56%, dok je za linoleinsku kiselinu najmanji sadržaj zabilježen kod sorte Maras 18 ($7,83 \pm 0,924\%$), a najveći sadržaj kod sorte Hauard ($13,26 \pm 0,805\%$) (Kafkas i sar., 2017).

Unutrašnja opna oraha je izuzetno bogata polifenolnim jedinjenjima, kao jednim od najpoznatijih fitohemikalija sa izrazitom antioksidativnom aktivnošću. Tanini i flavonoidi pokazuju antioksidativnu aktivnost prema različitim kiseoničnim radikalima koji mogu izazvati toksične efekte u humanom organizmu (Yin i sar., 2015).

Ljuska oraha se smatra lignoceluloznim materijalom čiju osnovnu strukturu čine 2 ugljena hidrata (celuloza i hemiceluloza) i jedan polimer (lignin) (slika 3) (Mathews i sar., 2015; Kali i sar., 2024). Zahvaljujući prisustvu karakterističnih funkcionalnih grupa u sastavnim jedinjenjima pomenutog polimera (ketoni, aldenidi, alkoholi i dr.), omogućeno je vezivanje različitih zagađujućih materija (Kali i sar., 2024).



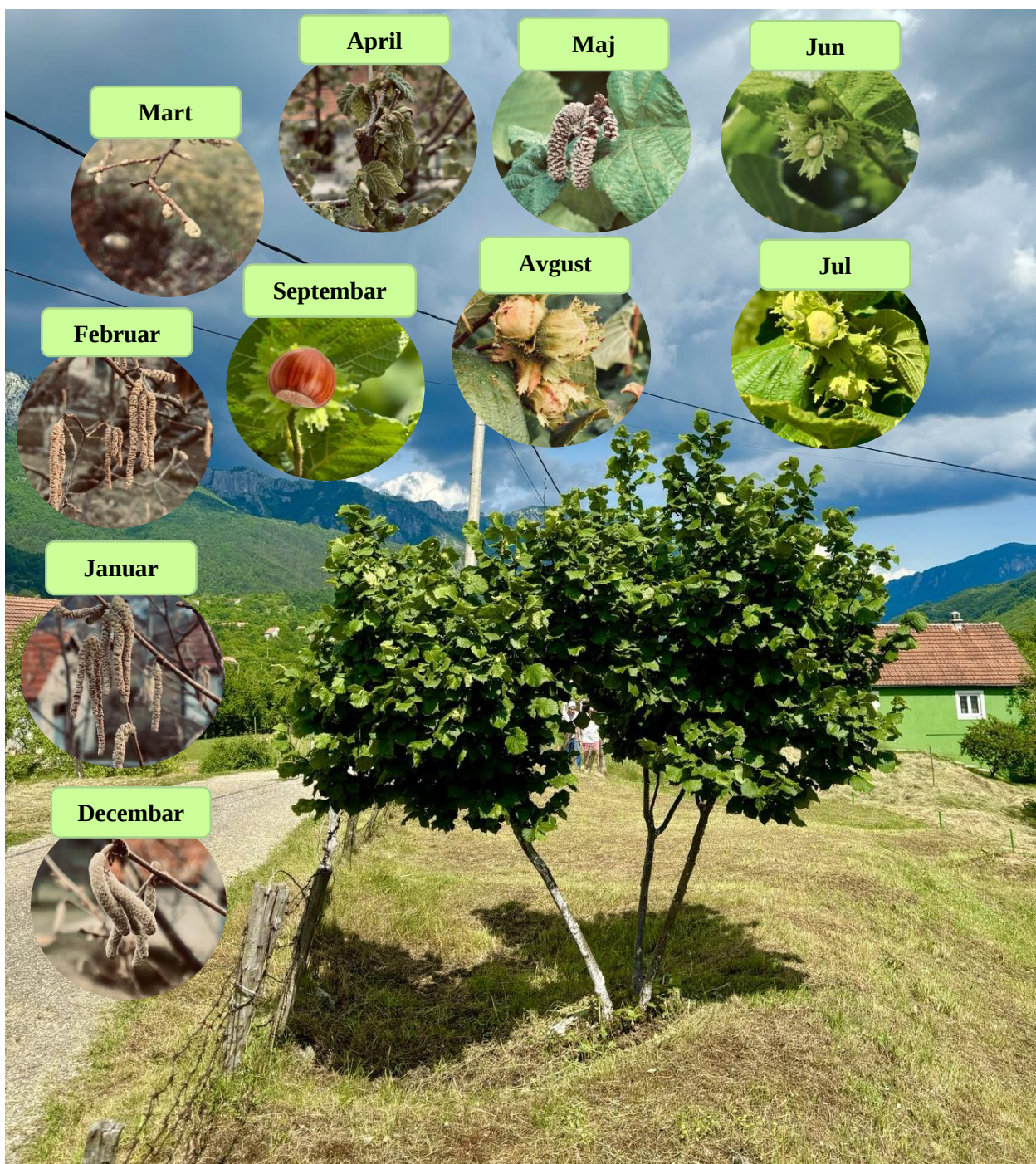
Slika 3. Struktura lignoceluloze (Mathews i sar., 2015)

Zahvajujući gore pomenutim morfološkim karakteristikama, praktično da ne postoji bojazan od zaostatka pesticida unutar samog ploda tj. jezgra oraha. Cerović i saradnici, višegodišnjim istraživanjem, potvrdili su pretpostavku da su orah i lješnik jedne od najbogatijih namirnica sa visokim sadržajem nutrijenata koji su neophodni za uravnoteženo funkcionisanje organizma. Sadržaj ulja, ekstrahovanog iz jezgra oraha, kretao se u opsegu od 61,5 – 74,8% u zavisnosti od karakteristične sorte, a za lješnik u opsegu od 62,5 – 71% u zavisnosti od ispitivanog genotipa (Cerović i sar., 2006).

Plod oraha je pronašao primjenu u alternativnoj medicini, sa izrazitim antikancerogenim dejstvom i antimikrobnim dejstvom uz sprečavanje razvoja kožnih bolesti i sl. (Panth i sar., 2016). Zbog karakterističnog izgleda jezgra, orah se naziva i tzv. „hranom za mozak”. Neuroprotektivno dejstvo ogleda se u mogućnosti uticaja na kognitivne funkcije, kao što su: verbalna komunikacija, neverbalna komunikacija, raspoloženje i pamćenje (Hussain i sar., 2021). Zahvaljujući niskom sadržaju ugljenih hidrata, orasi su izuzetno pogodni za konzumiranje od strane dijabetičara (Tomer i sar., 2020). Način prethodne pripreme, kao i obrade plodova oraha imaju veliki uticaj na antioksidativni potencijal. Rezultati eksperimentalnog dijela istraživanja sprovedenog od strane Gao i saradnika potvrđuju gore navedenu tvrdnju, pri čemu se pozitivna korelacija javlja kod stearinske kiseline, δ - tokoferola i ukupnog sadržaja fenolnih jedinjenja (Gao i sar., 2022).

2.2. LJEŠNIK

Lješnik (*Corylus avellana* L.) je višegodišnja drvenasta biljna kultura koja pripada rodu *Corylus* iz familije breza (*Betulaceae* L.). Uzgaja se u formi drveta ili grma čija visina može prosječno dostići i do 6 metara, dok se listovi karakterišu tamnozelenom bojom, ravnim presjekom i dužinom od 12 – 15 cm (Snare, 2008), kao što je prikazano na slici 4.



Slika 4. Drvo lješnika sa vegetativnim ciklusima razvića

U zavisnosti od karakteristične fenotipske varijacije na tržištu se najčešće javlja kao običan lješnik (*Corylus avellana* L.) i veliki lješnik (*Corylus Maxima* L.). Uzgoju pogoduje umjerena klima tokom ljetnjeg perioda i izrazito hladne zime (Snare, 2008). Plod lješnika se karakteriše prisustvom zaštitnog omotača iliti ljuske koji se naziva kupula, a u zavisnosti od karakterističnog genotipa i sorte plod može

biti ovalnog ili jajastog oblika sa prisutnim špicastim nastavkom (Šoškić, 2006), kao što je prikazano na slici 5.



Slika 5. Izgled ploda lješnika

2.2.1. Hemijski sastav i ljekovita svojstva lješnika

Lješnik predstavlja bogat izvor makronutrijenata i mikronutrijenata kao što su: proteini, ugljeni hidrati, masti, kalcijum, selen, tokoferoli i sl., zbog čega se često konzumira i to kao sirovi lješnik, pečeni lješnik ili u obliku paste (Guiné i Correia, 2020).

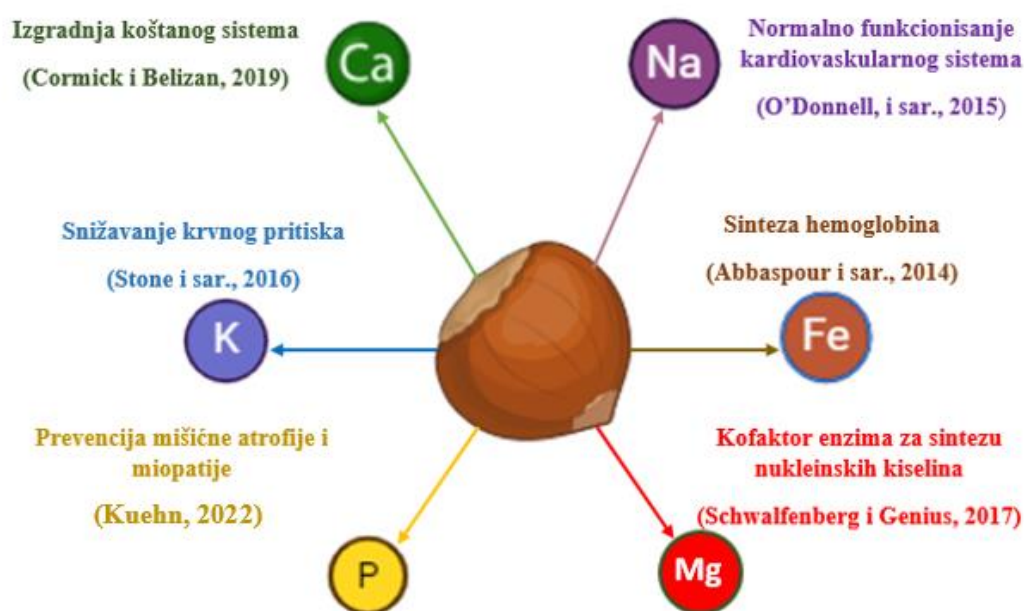
Najznačajnije masne kiseline koje ulaze u sastav lješnika su oleinska, linolna, linoleinska, palmitinska i stearinska kiselina (Baishya i sar., 2017; Nunzio, 2019; Karaosmanoglu i Ustun, 2021). Oleinska kiselina je dominantna masna kiselina u hemijskom sastavu lješnika i čini priližno 70 – 80% u odnosu na ukupan sadržaj masnih kiselina (Nunzio, 2019).

Flavan-3-oli su nađeni kao jedni od najzastupljenijih fenolnih jedinjenja u plodu lješnika sa sadržajem u opsegu od 34,2 – 58,3% (Nunzio, 2019). Polifenolna jedinjenja pokazuju visoku antimikrobnu i antikancerogenu aktivnost, a zabilježen je inhibitorni efekat na rast i razvoj kancer ćelija, kako fenolnih jedinjenja, tako i njihovih derivata, kao što je galna kiselina. Među jedinjenjima, prisutnim u najvećoj koncentraciji u ljusci oraha, izdvajaju se dihidro(b)benzofuranski derivati neolignana: lavsonicin, cedruzin, balanofonin, fikusal, dihidrokoniferil alkohol i karpinontriol B (Esposito i sar., 2017).

Lješnik se karakteriše velikim brojem steroidnih jedinjenja koja se mogu podijeliti na dvije grupe i to na fitosterole i fitostanole, a njihovi najznačajniji predstavnici su sitosterol, sitostanol, kampesterol i kampestanol (Nunzio, 2019). Fitosteroli imaju pozitivne efekte na zdravstveno stanje u humanom

organizmu. Njihov antimikrobni potencijal se ogleda u mogućnosti suzbijanja ili inhibicije mikrobnog rasta u organizmu recipijenta sa posebnim akcentom na bakterijsku inhibiciju rasta (Eshtivani i sar., 2022). Uvođenjem lješnika u svakodnevnu ishranu smanjuje se mogućnost od potencijalnog razvoja kardiovaskularnih bolesti, kao posljedica prisustva fitosterola i fitostanola koji dovode do smanjenja sadržaja holesterola u serumu (MS i sar., 2018).

Lješnik je poznat kao bogat izvor kalcijuma i kalijuma. Uočeno je da njihovi sadržaji dominiraju u odnosu na ostale minerale i kreću se u opsegu od 140 – 241 mg/100 g i 0,99 – 1,33 g/100 g uzorka lješnika različitih sorti, respektivno. Sljedeći najzastupljeniji element je magnezijum sa minimumom zastupljenosti od 148 mg/100 g i maksimumom od 213 mg/100 g uzorka (Muller i sar., 2020). Neki od najznačajnijih bioloških efekata, pomenutih nutrijenata lješnika, prikazani su na slici 6.



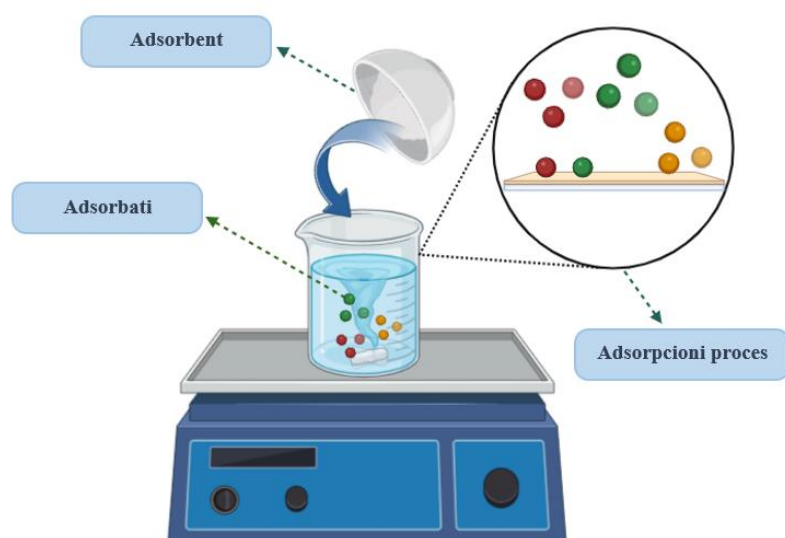
Slika 6. Biološke aktivnosti nutrijenata lješnika

Jedan od veoma bitnih elemenata za hormonalnu ravnotežu rada štitaste žlijezde, funkcije srčanog mišića, kao i zaštitu organizma od oksidativnih radikala jeste selen. On je u pomenutom orašastom plodu prisutan u koncentracijama koje iznose prosječno od 5,5 – 60 µg/100 g uzorka. Pomenuti makronutrijenti i mikronutrijenti su neophodni za uravnoteženo funkcionisanje organizma i odbranu od patogene mikroflora. Nađeno je da svakodnevno konzumiranje sirovih lješnika u količini od 100 g zadovoljava dnevne potrebe za gore pomenutim nutrijentima (Pourfarzad i Mehrpour, 2017).

2.3. SORPCIONI PROCESI

2.3.1. Adsorpcija i apsorpcija

Površinski fenomen koji se zasniva na vezivanju i separaciji atomskih, molekulskih ili jonskih vrsta, koje su rastvorene u tečnoj ili gasnoj fazi, naziva se adsorpcija (Ameri i sar., 2020). Vezivanje pomenutih reagujućih vrsta odigrava se najčešće na površini čvrste faze koja se naziva adsorbent, dok se reagujuće vrste iz tečne ili gasne faze nazivaju adsorbati (Rathi i Kumar, 2021), kao što je prikazano na slici 7.



Slika 7. Prisutne reagujuće vrste u adsorpcionom procesu

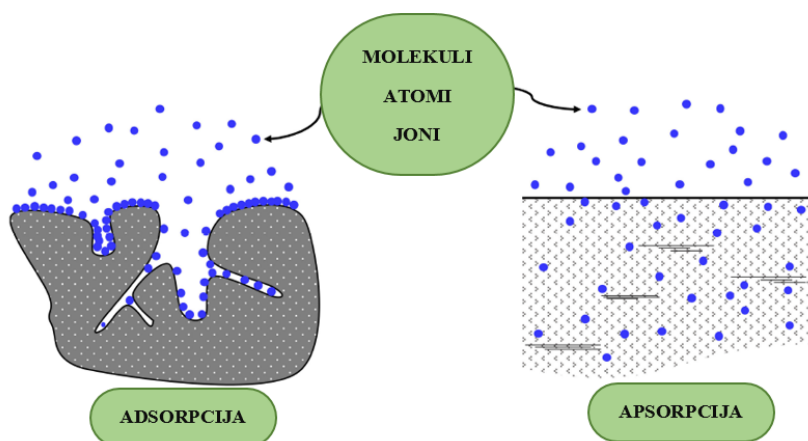
Zahvaljujući hemijskoj prirodi i mehanizmu samog procesa, adsorpcija nalazi veliku primjenu u najrazličitijim oblastima, kao što su: prečišćavanje otpadnih voda (Rathi i Kumar, 2021), uklanjanje boja (Kandisa i sar., 2016), separacija gasova (Pullumbi i sar., 2019), katalitički procesi (Lawson i sar., 2021) i sl. Interakcija između adsorbata i adsorbensa mogu biti praćene prisustvom slabih Van der Valsovih sila, kao što je slučaj kod fizičke adsorpcije ili jakih sila (kovalentna veza), što se dešava kod hemijske adsorpcije. Ključne razlike između dva pomenuta fenomena date su u tabeli 1 (Kecili i Hussain, 2018).

Tabela 1. Karakteristike fenomena fizičke i hemijske adsorpcije (Kecili i Hussain, 2018)

Promjena	Hemisorpcija	Fizisorpcija
Interakcije	Kovalentna veza	Elektrostatičko privlačenje i Van der Valsove sile
Brzina procesa	Spora	Brza
Priroda procesa	Ireverzibilna	Reverzibilna
Energija aktivacije	Potrebna	Nije potrebna
Površinska promjena	Monomolekularni sloj	Višemolekularni sloj
Temperatura	Niska	Visoka

Kao adsorbenti mogu se koristiti najrazličitiji materijali: aktivni ugljenik (Largitte i Pasquier, 2016), silika gel (Mohammed i sar., 2018), zeoliti (Rad i Anbia, 2021), industrijski otpad (Soliman i Moustafa, 2020), glina (Ngulube i sar., 2017), poljoprivredni otpad (Dai i sar., 2018) i dr.

Za razliku od adsorpcije, apsorpcija je proces koji se zasniva na difuzivnom fenomenu prenosa u kojem dolazi do difuzije molekula adsorbata po cjelokupnoj zapremini adsorbenta, koji može biti gas ili tečnost, kao što je prikazano na slici 8 (Zbair i Bennici, 2021).



Slika 8. Razlika između adsorpcionog i apsorpcionog procesa (Zbair i Bennici, 2021)

Kinetika sorpcionih procesa prati brzinu i mehanizam prelaska rekcionijskih molekularnih, atomskih ili jonskih vrsta iz tečne faze na površinu čvrste faze, prema jednačini (1) (Guo i Wang, 2019):



gdje su:

- n – stehiometrijski koeficijent
- A – molekulska, jonska ili atomska vrsta označena kao adsorbat
- a – površina čvrste faze sa odgovarajućim brojem aktivnih mjesta označena kao adsorbent

Sorpcioni kapacitet (q_t) za uklanjanje jona teških metala iz vodenog rastvora u vremenu t računa se pomoću jednačine (2):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V_r}{m_s} \quad (2)$$

gdje su:

C_0 – polazna koncentracija jona teškog metala (mmol/L; mg/L)

C_t – koncentracija jona teškog metala nakon vremena t (mmol/L; mg/L)

V_r – zapremina vodenog rastvora jona metala (dm³)

m_s – masa sorbenta (g)

Efikasnost sorpcionog procesa (ES) računa se pomoću sljedeće jednačine (3):

$$ES = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100\% \quad (3)$$

gdje su:

C_0 – polazna koncentracija jona teškog metala (mmol/L; mg/L)

C_e – koncentracija jona teškog metala nakon dostizanja ravnoteže (mmol/L; mg/L)

2.3.2. Sorpciona ravnoteža

Uspostavljanju sorpcione ravnoteže prethodi izjednačavanje brzina sorpcije polutanata na površini sorbenta sa brzinom povratne reakcije tj. desorpcije u reakcionom sistemu pri odgovarajućem temperaturnom opsegu (Febrianto i sar., 2009). Difuzivan prenos mase na granici dvaju faza (rastvor/čvrsta faza) dovodi, usljed koncentracionog gradijenta kao pokretačke sile, do usmjeravanja

reagujućih čestica iz tečne ka čvrstoj fazi. Zahvaljujući velikom broju energetski aktivnih mjesta za vezivanje, brzina sorpcionog procesa je u početku velika, nakon čega se postepeno smanjuje usljed zauzimanja prethodno slobodnih aktivnih mjesta od strane reagujućih vrsta iz tečne faze, a koje doprinosi i desorpciji prethodno vezanih reagujućih vrsta na površini sorbenta (Guša i sar., 2015).

Grafička interpretacija zavisnosti sorpcionog kapaciteta tj. količine polutanta (teškog metala) vezanog na površini sorbenta u funkciji ravnotežne koncentracije jona teškog metala predstavljena je sorpcionim izotermama (uslovi konstantne temperature). Langmuir-ova i Frojndlih-ova sorpciona izoterma se zbog jednostavnosti interpretacije, uz mogućnost detaljnijeg razmatranja sorpcionih mehanizama unutar reakcionog sistema, najčešće primjenjuju (Lima i sar., 2015).

Langmuir-ova izoterma

Ovaj izotermski model bazira se na hemijskom fenomenu koji se odigrava na granicama faza tečnost ili gas/čvrsta faza. Prvi put je objavljen 1918. godine i čini jedan od neizostavnih modela sorpcionih izoterma u praćenju sorpcionih procesa. Osnovni principi pomenutog modela ukazuju na formiranje monomolekularnog sloja na površini adsorbenta nakon postizanja ravnotežnog stanja, pri čemu ne dolazi do međusobnih interakcija adsorbovanih reakcionih vrsta, kao ni migracije (Das i sar., 2020; Al-Ghouti i Daana, 2020; Olawale, 2021). Matematički prikaz Langmuir-ovog modela dat je linearnom jednačinom (4) i nelinearnom jednačinom (5):

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

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

gdje su:

C_e – koncentracija metala u vodenom rastvoru nakon dostizanja ravnoteže (mmol/L; mg/L)

q_e – količina sorbata vezana sa sorbentom u ravnoteži (mmol/g; mg/g)

$q_{\max}$ – maksimalni kapacitet sorpcije (mmol/g; mg/g)

K_L – Langmuir-ova ravnotežna konstanta (dm³/mol; L/mg)

Na osnovu vrijednosti Langmuir-ove ravnotežne konstante K_L i polazne koncentracije jona metala C_0 , računa se separacioni parametar R_L prema jednačini (6):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

Na osnovu brojne vrijednosti separacionog parametra R_L , definiše se tip Langmuir-ove izoterme i priroda sorpcionog procesa (Awwad i sar., 2012):

1. ireverzibilan – $R_L = 0$
2. odgovarajući – $0 < R_L < 1$
3. linearan – $R_L = 1$
4. neodgovarajući – $R_L > 1$

Frojndlihov-ova izoterma

Za razliku od Langmuir-ovog izoternskog modela, Frojndlih-ov izoternski model se koristi za opisivanje sorpcionih procesa na heterogenim reakcionim površinama uz mogućnost formiranja višemolekularnog sloja (Al-Ghouti i sar., 2020; Olawale, 2021). Matematička interpretacija je data linearnim (7) i nelinearnim oblicima (8) jednačine:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

gdje su:

C_e – koncentracija metala u vodenom rastvoru nakon dostizanja ravnoteže (mmol/L; mg/L)

q_e – količina sorbata vezana sa sorbentom u ravnoteži (mmol/g; mg/g)

K_F – Frojndlih-ova konstanta (mg/g)

$1/n$ – faktor heterogenosti

n – faktor odstupanja od linearnosti sorpcionog procesa (g/L)

Na osnovu brojne vrijednosri faktora n , sorpcioni proces se može definisati kao (Awwad i sar., 2012):

1. proces hemijske prirode – $n < 1$
2. proces fizičke prirode – $n > 1$

2.3.3. Biosorpcija

Neki od najčešćih biosorpcionih mehanizama za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora su: jonska izmjena, precipitacija, građenje kompleksa, redukcija i adsorpcija (Ramirez i sar., 2020). Uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora postiže se zahvaljujući prisustvu specifičnih funkcionalnih grupa kao što su hidroksilna, karboksilna i fosfatna (Sao i sar., 2014).

Sorpcionom procesu danas je posvećena velika pažnja u tretmanima otpadnih voda. Konvencionalne metode za prečišćavanje otpadnih voda, pored niza prednosti, karakterišu se i odgovarajućim nedostacima, a koji se ogledaju u: nedovoljnoj selektivnosti pri određenim koncentracijama jona teških metala (hemijska precipitacija i elektrohemijski tretmani), izdvajanju većih količina nusprodukata (mulj), visokim troškovima vođenja procesa (jonska izmjena i adsorpcija na aktivnom uglju) i sl. Stoga se javila potreba za primjenom ekološki prihvatljivijih i ekonomski isplativijih metoda koje će se bazirati na primjeni otpadnih materijala kao sorbenata sa zadovoljavajućim stepenom uklanjanja jona teških metala.

Zahvaljujući sinergijskim hemijskim mehanizmima, visokoj selektivnosti i efikasnosti, redukovanju količine izvojenih nusprodukata i mogućnosti modifikacije, biosorpcija je pronašla značajno mjesto u tretmanu otpadnih voda. To je proces koji se karakteriše prisustvom dvije faze, čvrste (sorbent) i tečne (solvent), unutar koje se nalaze rastvorene komponente koje različitim reakcionim mehanizmima mogu biti vezane za sorbent. Na efikasnost biosorpcionog procesa mogu uticati različiti faktori, a među kojima su najznačajniji: količina dodatog sorbenta, početna koncentracija jona teškog metala, pH vrijednost, vrijeme kontakta rastvora sa sorbentom, prisustvo različitih hemijskih komponenti i jonska jačina rastvora (Das i sar., 2008; Abbas i sar., 2014; Abdi i Kazemi, 2015; Joshi i sar., 2017).

Sorbent u procesu biosorpcije je biomasa koja može poticati od živih organizama (mikroorganizmi) ili može biti neživog porijekla (otpad). Izbor gore pomenute biomase za reakcioni sistem zavisi prstenstveno od vrste materijala koji treba prečistiti. Prednost se daje biosorbentima na bazi industrijskog ili poljoprivrednog otpada jer se sa njima može lakše manipulirati u pogledu efikasnosti, vremenskog perioda odlaganja do sljedeće upotrebe, mogućnosti boljeg definisanja granulometrijskog sastava i povećavanja dodirne površine (Torres, 2020). Otpadni materijal različitih biljnih kultura pokazao se kao dobar biosorbent za uklanjanje jona teških metala. Taşar i saradnici su sprovodili istraživanje u cilju ispitivanja efikasnosti uklanjanja jona olova iz vodenih rastvora uz pomoć ljuske kikirikija. Maksimalni sorpcioni kapacitet za vezivanje jona dvovalentnog olova, izražen putem matematičke interpretacije linearizovanog oblika Langmuir-ove izoterme, iznosio je 39 mg/g, pri

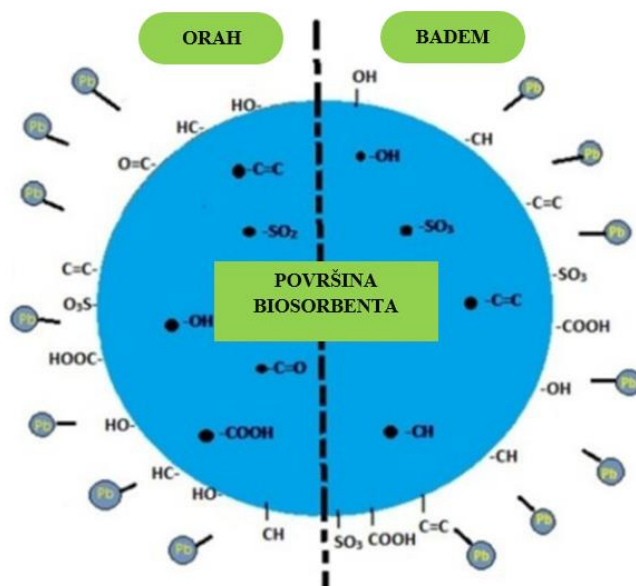
polaznoj koncentraciji Pb^{2+} jona od 350 ppm i sobnoj temperaturi (Taşar i sar., 2014). Istraživanja su pokazala da žive i nežive bakterijske kulture rodova *Arthrobacter viscosus* i *Variovorax paradoxus* efikasno uklanjaju jone cinka iz vodenih sredina sa efikasnošću sorpcije u opsegu od 89,4 – 92,7% (Malkoc i sar., 2016).

2.3.4. Biosorpcioni potencijal ljuske oraha i lješnika

Ljuska oraha, kao ekološki prihvatljiv agrootpad, prisustvom hidroksilne, karboksilne i glikozidne grupe omogućava vezivanje jona divalentnog olova, kao jednog od najčešćih polutanata u vodenim sistemima. Mehanizam vezivanja je veoma složen i obuhvata različite faze, koje mogu biti:

1. difuzija jona teškog metala ka površini i porama prethodno mehanički pripremljene ljuske biosorbenta;
2. elektrostatičke interakcije sa sorbentom;
3. jonska izmjena sa već prisutnim katjonima drugih metala;
4. redukcija u niževalentno oksidaciono stanje;
5. nastajanje kompleksa (Das i sar., 2020; Garg i sar., 2023).

Pomenuti mehanizam vezivanja, na primjeru ljuske oraha i badema, prikazan je na slici 9, pri čemu maksimalni adsorpcioni kapacitet (q_{max}) ljuske oraha i ljuske badema u istraživanju Das i saradnika iznose 3,59 i 3,58 mg/g respektivno (Das i sar., 2020).



Slika 9. Mehanizam vezivanja jona olova ljuskom oraha i badema (Das i sar., 2020)

Zadovoljavajući biosorpcioni potencijal ljuske oraha pripisuje se hemijskom sastavu u kojem dominiraju komponente sa prisutnim hidroksilnim grupama, a koje putem elektronske donacije omogućavaju vezivanje jona teških metala iz vodenih rastvora (Kamar i sar., 2015; Marković i sar., 2016; Gallardo i sar., 2020). Pospješivanje biosorpcionog potencijala se može vršiti modifikacijom ljuske oraha. Do sada su razvijeni najrazličitiji vidovi modifikacije, a koji se mogu podijeliti u 3 grupe: fizičke metode modifikacije, hemijske metode modifikacije i ekološki prihvatljive metode modifikacije. Fizičke metode modifikacije zasnivaju se na mehaničkom predtretmanu (mljevenje i usitnjavanje), koji za cilj ima povećavanje dodirne površine, ili termičkom tretmanu. Za razliku od fizičke modifikacije, hemijskom modifikacijom je omogućena promjena hidrofobnosti i lipofilnosti u vodenim sredinama, a najčešće se primjenjuju reagensi koji specifičnim hemijskim mehanizmima dovode do promjene sorpcionog potencijala (esterifikacija, oksidacija, halogenizacija i sl. (Anuzyte i Vaisis, 2018). U cilju očuvanja kvaliteta životne sredine, smanjenja troškova aparature i vremena za fizičku i hemijsku modifikaciju sve više su u primjeni ekološki prihvatljivi modifikatori kao što je limunska kiselina. Segovia-Sandoval i saradnici su ispitivali mogućnost povećavanja sorpcionog kapaciteta ljuske oraha za vezivanje jona dvovalentnog cinka uz pomoć modifikacije limunskom kiselinom. Rezultati pomenutog ispitivanja su ukazali na povećanje sorpcionog kapaciteta za 2,5 puta u odnosu na nemodifikovanu ljusku oraha (Segovia-Sandoval i sar., 2018).

Ljuska lješnika, na osnovu rezultata sprovedenog istraživanja od strane Fatahija i saradnika, pokazala se kao izuzetno dobar i ekološki prihvatljiv sorbent za uklanjanje jona olova, nikla i kadmijuma iz uzoraka zemljišta, lišća i korijena peršuna sa područja Teherana. Efikasnost uklanjanja pomenutih jona teških metala data je efikasnošću sorpcije u opsegu od 87,7 – 100%, u zavisnosti od parametara stanja sistema (Fatahi i sar., 2020). Zahvaljujući prisutstvu lignoceluloze kod ljuske lješnika, kao i kod ljuske oraha, omogućeno je vezivanje jonskih, atomskih i molekulskih konstituenata iz boja prisutnih u vodenim sredinama (Deniz i Kepekci, 2017).

2.4. TEŠKI METALI

Teški metali, kao jedni od najtoksičnijih zagađivača životne sredine, mogu izazvati različite štetne efekte u humanom organizmu, a koji u najtežim slučajevima završavaju letalnim ishodom (Das i sar., 2008). S druge strane, sve veći razvoj proizvodnih pogona, intenzivnija industrijalizacija, kao i neadekvatni sistemi za prečišćavanje otpadnih voda, doveli su do kontaminacije vodenih resursa kao što su: rijeke, mora i jezera (Mahmud i sar., 2016). Maksimalno dozvoljenje koncentracije teških

metala (MDK) i granica detekcije (LOD) jona teških metala primjenom plamene ASS u vodi za piće, propisane od strane Svjetske zdravstvene organizacije, date su u tabeli 2.

Tabela 2. MDK i LOD jona teških metala u vodi za piće (WHO, 2017)

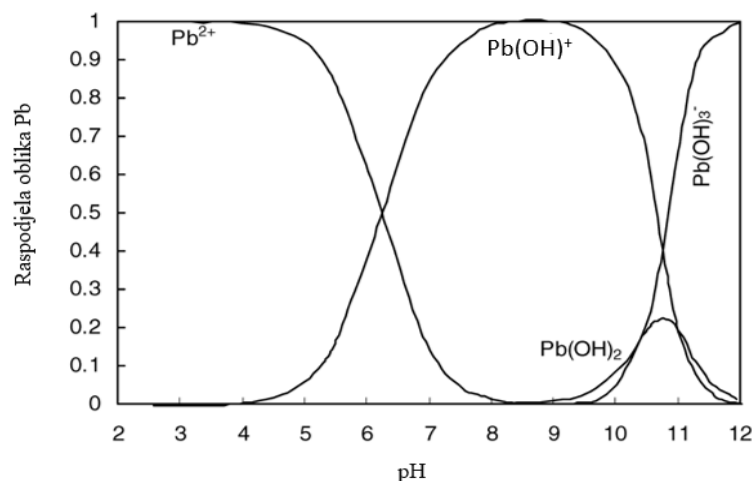
Teški metal	Simbol	Oksidaciono stanje	MDK u vodi za piće (mg/L)	LOD (µg/L)
Olovo	Pb	+2	0,01	1
Kadmijum	Cd	+2	0,001	2
Arsen	As	+3/+5	0,01	2
Bakar	Cu	+2	2	0,5
Živa	Hg	+2	0,006	5
Nikl	Ni	+2	0,07	0,5
Hrom	Cr	+3/+6	0,05	0,05 – 02
Cink	Zn	+2	3	/

Zbog svoje hemijske prirode, koja se karakteriše visokim stepenom akumulacije i intereagovanja sa ostalim jonima u biološkim sistemima, teškim metalima i njihovim toksičnim efektima pridaje se sve veći značaj u poslednjih par decenija. Vodeni sistemi mogu biti zagađeni pomenutim jonima putem različitih izvora koji mogu biti prirodni ili vještački, kao što su: ostaci vulkanskih erupcija, stijene, minerali iz zemljišta, pesticidi, đubriva, nusprodukti proizvodnih pogona i sl. (Zamora-Ledezma i sar., 2021). Među najtoksičnijim teškim metalima za čovječiji organizam ubrajaju se: olovo, kadmijum, živa, arsen, nikl, bakar, hrom (Burakov i sar., 2018).

2.4.1. Olovo

Olovo (Pb) je teški metal srebrnkasto sive boje koji se može javiti u 3 karakteristična oblika: elementarnom, organskom i neorganskom. Postoje 2 oksidaciona stanja - dvovalentno olovo (Pb^{2+}), kao dominantan oblik i četvorovalentno olovo (Pb^{4+}), koje u vodenim sredinama može, kao oksidaciono sredstvo, da se redukuje do niževalentnog stanja (Casas i sar., 2011). Zahvaljujući svojim fizičko-hemijskim osobinama, elementarno olovo je otporno na korozione procese, kao posljedica prisustva oksidnih, sulfatnih i karbonatnih komponenti koje stvaraju zaštitni površinski film (Carocci i sar., 2015). Jedan od najznačajnijih hemijskih faktora, koji utiče na definisanje dominantnog oblika

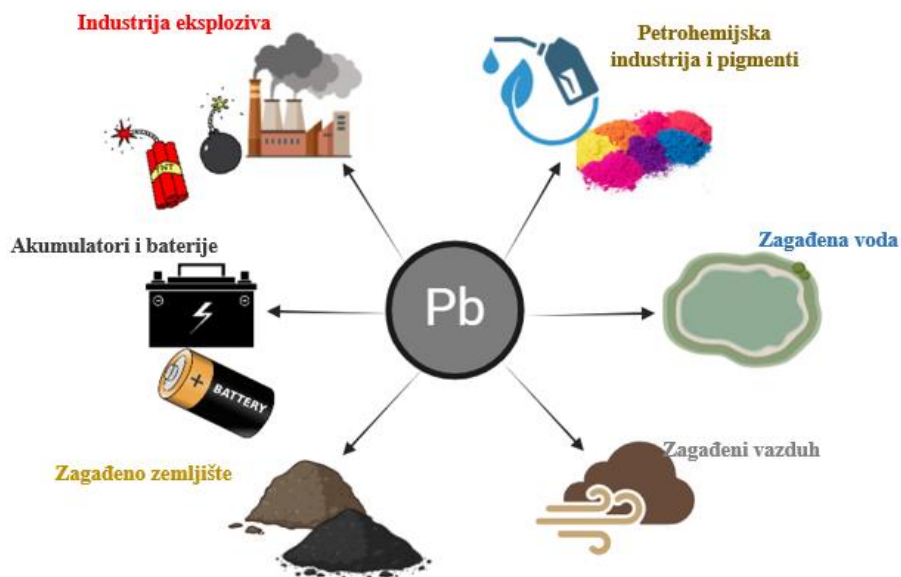
jedinjenja dvovalentnog olova, jeste pH vrijednost vodene sredine. Pomenuta zavisnost u slučaju izostanka drugih kompleksirajućih agenasa prikazana je na slici 10 (Liang i sar., 2007).



Slika 10. Raspodjela dominantnih oblika olova u zavisnosti od pH (Liang i sar., 2007)

Pri nižim pH vrijednostima tj. u kiseljoj sredini, dominantan oblik je Pb^{2+} , a pri pH vrijednostima u intervalu od 6-10 dominantan hidrolizovan oblik je $Pb(OH)^+$ (Liang i sar., 2007).

Neki od najznačajnijih izvora olova u životnoj sredini (Arbabi i sar., 2015), prikazani su na slici 11.



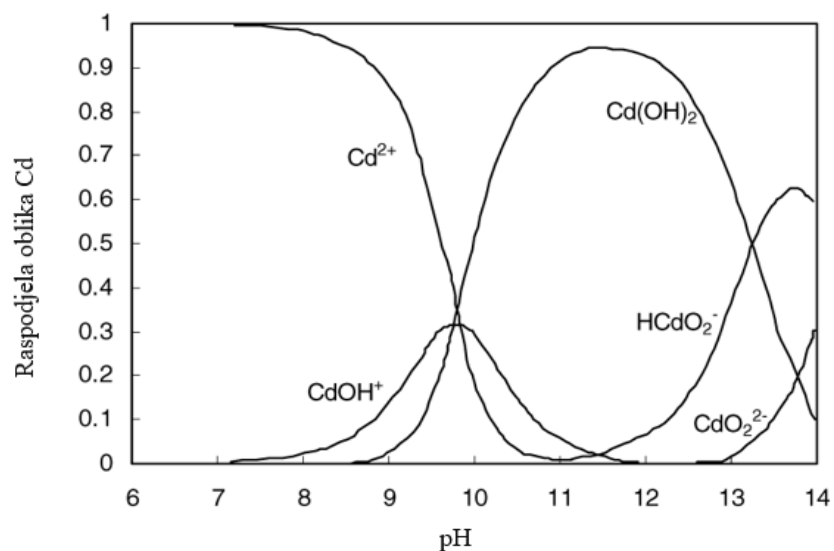
Slika 11. Izvori olova u životnoj sredini

Zbog toga što nalazi široku primjenu u građevinarstvu, elektrotehnici i ostalim važnim industrijskim granama, može izazvati različite negativne efekte po čovječiji organizam, floru i faunu (Carocci i sar., 2015), što pokazuju i rezultati velikog broja istraživanja u poslednjih nekoliko decenija. Za razliku od olova koje je vezano u organskoj formi i apsorbuje se putem kože, kao najvećeg organa u čovječijem tijelu, olovo vezano u neorganskoj formi može dug vremenski period biti akumulirano u mekim tkivima kao što su mišići, ligamenti i sl. Neurotoksičnost olova se ogleda u mogućnosti jonske mimikrije tj. supstitucije sa jonima kalcijuma. Posljedica pomenute hemijske reakcije jeste moguća interakcija sa neurotransmiterima koji sadrže jone magnezijuma i cinka dovodeći do poremećaja proteinske sinteze uz mogućnost akumulacije u mekim tkivima (Mitra i sar., 2017). Kao posljedica prisustva jona olova u zemljištu, dijelovi biljnih kultura, pored esencijalnih elemenata koji su potrebni za rast i razvoj, mogu vezivati i jone olova čime dolazi do specifičnih negativnih efekata na rast, razvoj i prinos biljnih kultura, a koji se najčešće ogledaju u: uklanjanju esencijalnih elemenata, nemogućnosti odvijanja fotosintetskog procesa, suvoće korijena, malog prinosa plodova i sl. (Aslam i sar., 2021). Arbabi i saradnici, pregledom dosadašnjih istraživanja, ukazali su da je jedan od najadekvatnijih i materijalno najisplativijih postupaka za uklanjanje jona olova iz kontaminiranih vodenih uzoraka adsorpcija (Arbabi i sar., 2015).

2.4.2. Kadmijum

Kadmijum (Cd) je neesencijalni metal, koji se u jedinjenjima najčešće javlja u dvovalentnom oksidacionom stanju. Fizički se karakteriše čvrstim agregatnim stanjem, srebrnkasto-bijelom bojom i zadovoljavajućom toplotnom i električnom provodljivošću. U prisustvu vazduha gradi jedinjenje kadmijum-oksidi (CdO), a sa neorganskim kiselinama gradi odgovarajuće soli (nitati, sulfati i hloridi). Kao i olovo, pronalazi široku primjenu u različitim industrijskim granama, a u prirodi se javlja u niskim koncentracijama i to u obliku ruda (Genchi i sar., 2020).

U vodenoj sredini kadmijumovi joni se najčešće nalaze vezani u obliku odgovarajućih hidroksida. Na efikasnost uklanjanja iz vode veliki uticaj ima pH vrijednost. Raspodjela pojedinih oblika kadmijuma u zavisnosti od pH je prikazana na slici 12 (Liang i sar., 2007). Dvovalenti kadmijumov jon, kao nehidrolizovani oblik, domira od nižih pH vrijednosti, pa do pH 10. Hidroksilne forme sa jednom OH^- grupom formiraju se već pri $\text{pH} > 7$, a u baznijim sredinama dominantna forma je $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (Liang i sar., 2007).

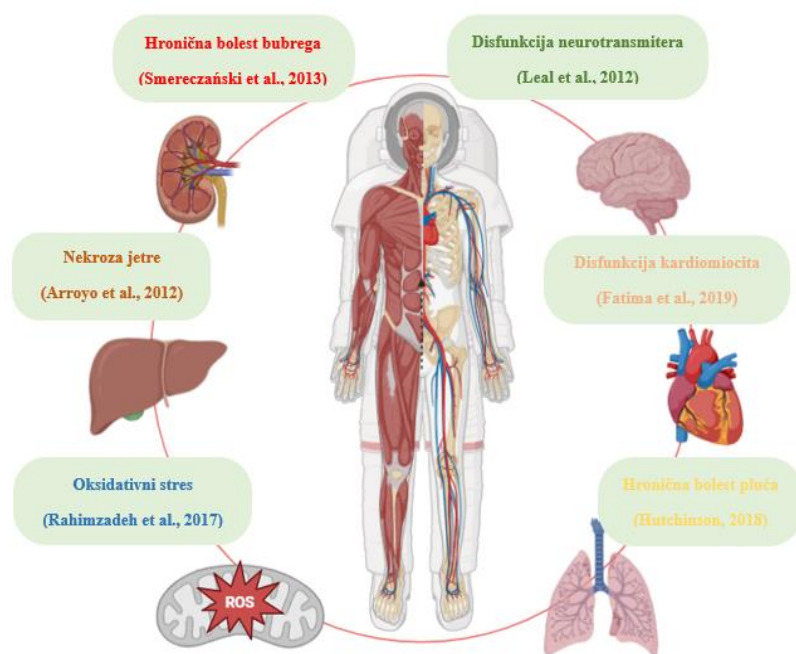


Slika 12. Raspodjela dominantnih oblika kadmijuma u zavisnosti od pH (Liang i sar., 2007)

Prema podacima Svjetske zdravstvene organizacije, toksičnost kadmijuma, kao i njegova mogućnost akumulacije, predstavljaju globalni zdravstveni problem za humani organizam. Poseban akcenat stavljen je na cirkulaciju i moguću helaciju kadmijumovih jona, koji mogu da se akumuliraju u zemljištu, vodi, hrani i biljnim kulturama. WHO je propisala dozvoljenu koncentraciju kadmijuma u vodi za piće, a koja iznosi 0,003 mg/L (WHO, 2017).

U humanom organizmu, kadmijum ima najveći afinitet za akumulaciju u bubrezima i jetri, a kod pušača njegova koncentracija je udvostručena. Prema dosadašnjim istraživanjima zabilježeno je da prosječna koncentracija kadmijuma po jednoj cigareti iznosi od 0,5 do 1 μg (Faroon i sar., 2012).

Ganguli i saradnici ispitivali su efekte duvanskog dima kod pušača. Istraživanje je rezultiralo zaključkom o povezanosti udisanja duvanskog dima sa razvojem plućnih oboljenja, kao i neophodnosti detaljnijeg ispitivanja mehanizma dejstva na molekularnom nivou u humanom organizmu (Ganguly i sar., 2018). Neki od najtoksičnijih efekata u organizmu čovjeka su prikazani na slici 13.



Slika 13. Toksični efekti akumulacije kadmijuma u organizmu čovjeka

Dalali i Haggi su sproveli istraživanje o mogućnosti primjene zelene-nedozrele ljuske oraha, kao efektivnog bisorbenta za uklanjanje jona kadmijuma iz uzoraka vode. Sorpcioni proces je praćen pomoću modela Langmuir-ove i Frojndlih-ove izoterme. Rezultati pomenutog istraživanja su pokazali da sorpciona efikasnost, zelene ljuske oraha, za vezivanje jona kadmijuma iznosi 96,11%, pri masi ljuske od 20 mg i koncentraciji ispitivanog analita od 1,5 mg/L (Dalali i Haggghi, 2015). Pored oraha, kao efikasni biosorbenti za uklanjanje jona teških metala pokazali su se i: limunova kora (Villen-Guzman i sar., 2021), ljuska badema (El-Araby i sar., 2019), cvijet nevena (Mondal i sar., 2015), list i stabljika susama (Cheraghi i sar., 2015), ljuske lješnika (Dias i sar., 2021), kora šipka (Al-Onazi, 2021) i dr.

2.4.3. Cink

Cink (Zn) je metal sa bjeličastim sjajem na površini, čvrstog agregatnog stanja na sobnoj temperaturi i karakteriše se sa 5 stabilnih izotopa. U prirodi se najčešće javlja u obliku minerala sfalerita (ZnS) (Hussain i sar., 2022). Biljne kulture, putem vode i zemljišta, najčešće apsorbuju cink, koji je prisutan u slobodnom dvovalentnom oksidacionom stanju ili u obliku organskih jedinjenja. Postoji niz faktora, koji pri premašivanju maksimalno dozvoljenih koncentracija, utiču na intezitet toksičnog efekta i hiperakumulacije cinka u biljnoj kulturi kao što su: pH, koncentracija cinka u vodi, zemljištu ili

đubrivu, vrijeme kontakta sa biljnom kulturom i sl. (Balafrej i sar., 2020). Takođe, jedno od najčešćih jedinjenja cinka sa kiseonikom, jeste cink(II)-oksid (ZnO). Iako ima široku primjenu u različitim industrijskim granama, neadekvatno izlaganje humanog organizma može dovesti do veoma štetnih posljedica, a koje se najčešće ogledaju u neurološkim problemima uz izazivanje oksidativnog stresa (Singh, 2019). Srednja letalna doza za cink je čak 10-50 puta veća od iste za kadmijum i živu i iznosi 3 g/kg tjelesne težine (Plum i sar., 2010). Zink može dospjeti u životnu sredinu prirodnim ili antropogenim putem (Gautam i sar., 2016), kao što je prikazano na slici 14.



Slika 14. Izvori cinka u životnoj sredini

Shodno toksičnim efektima koje može da izazove prekomjernim prisustvom u humanom organizmu, WHO je propisala maksimalno dozvoljene koncentracije cinka u vodi. Za pijaću vodu granica se kreće ispod 3 mg/L, a za otpadne vode različitog porijekla od 2–5 mg/L (Shrestha i sar., 2021).

Veliki broj studija u poslednjih 10 godina bazirao se na ispitivanju mogućnosti, a kasnije i efikasnosti, otpadnog biljnog materijala, tzv. agrootpada, za uklanjanje dvovalentnih jona cinka iz vodenih medijuma (Idowu i sar., 2019; Castro i sar., 2021; Kumar i sar., 2021; Rahman i sar., 2023). Mogućnost hemijske modifikacije biosorbenta pospješuje adsorpcioni kapacitet za vezivanje cinkovih dvovalentnih jona. Prema dosadašnjim istraživanjima najčešće su u primjeni: limunska kiselina (Segovia-Sandoval i sar, 2018), natrijum-hidroksid (Vukčević i sar., 2014), heksagonalni silikatni matriks (Xu i sar., 2022) i sumporna kiselina (Gahlan i sar., 2023). Darama i Oktaj su ispitivali

adsorpcionu efikasnost nemodifikovane ljuske oraha za uklanjanje jona cinka iz vodenih rastvora. Ljuske su prethodno mehanički pripremljene usitnjavanjem u cilju povećavanja dodirne površine, tj. boljeg definisanja granulometrijskog sastava (Darama i Oktay, 2022). Pored niza parametara koji utiču na efikasnost vezivanja dvovalentnih jona, među najznačajnijim se izdvajaju: polazna koncentracija metala u vodenom medijumu, masa biosorbenta, vrijeme kontakta, pH, modifikacija i temperatura (Jamali i sar., 2009; Shruthi i Jeevitha, 2018; Yahya i sar., 2020).

2.5. METODE ANALIZE

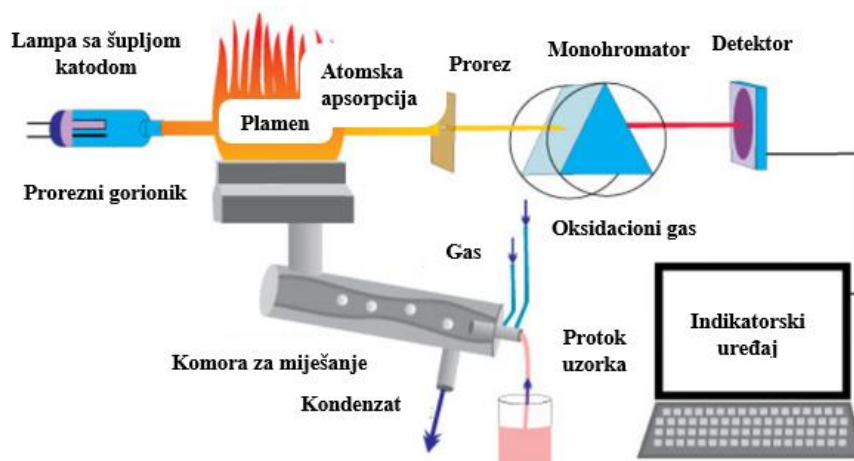
U cilju određivanja koncentracije jona teških metala iz vodenih rastvora primijenjena je atomska apsorpciona spektroskopija. Određivanje sadržaja ukupnih fenola vršeno je uz pomoć Folin-Ciocalteu (FC) metode uz UV/VIS spektrofotometrijsku analizu, a u cilju karakterizacije materijala prije i poslije sorpcije jona metala primijenjene su FTIR i XRPD (rendgenska difrakcija na prahu).

2.5.1. Atomska apsorpciona spektroskopija (AAS)

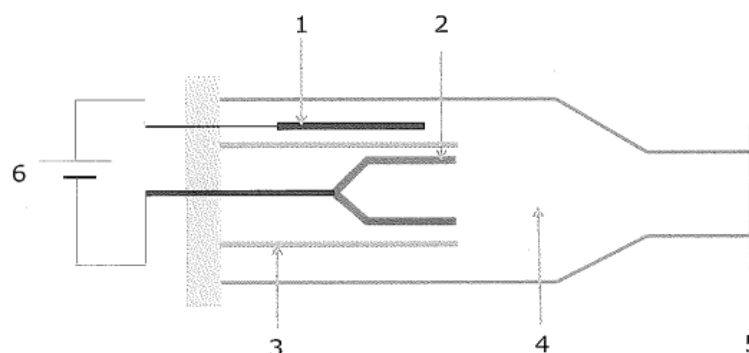
Atomska apsorpciona spektroskopija je destruktivna i osjetljiva analitička tehnika koja pronalazi široku primjenu za analizu metala u procesnoj industriji, medicini, farmaciji i zaštiti životne sredine. Princip primjene pomenute metode se bazira na apsorpciji zračenja od strane izvora svjetlosti (zračenja tačno definisane talasne dužine), pri čemu se primjenjuju različiti postupci atomizacije uzorka tj. prevođenja u stanje slobodnih atoma u gasovitom stanju (atomska para). Za analizu se primjenjuju tečni uzorci sa mogućnošću određivanja koncentracije čak preko 62 metala. Broj analiziranih atoma je direktno proporcionalan količini apsorbovanog zračenja (Onjia, 2007; Welz i Sperling, 2008; Vista, 2015; Medenica i Pejić, 2018).

Atomski apsorpcioni spektrometar, kao uređaj koji služi za prethodno definisanu analizu, sastoji se iz: izvora zračenja, atomizera, monohromatora, detektora i indikatorskog uređaja (Vista, 2015). Sastavni dijelovi pomenutog uređaja su prikazani na slici 15 (Chemistry, 2019). Šuplja katodna lampa prikazana je na slici 16. Šuplja katoda cilindričnog oblika napravljena je od elementa koji se određuje. Anoda i cilindrična šuplja katoda su pozicionirane u staklenoj cijevi čija je unutrašnjost ispunjenja neonom ili argonom, kao inertnim gasovima, pri pristisku oko 1 kPa (Vista, 2015; Medenica i Pejić, 2018). Lampa emituje zračenje tačno definisane talasne dužine koja apsorbuje analizirani element u uzorku.

Prednosti ove metode se ogledaju u jednostavnosti pripreme uzorka za analizu, zadovoljavajućoj tačnosti, preciznosti i kratkom vremenu trajanja analize (Bader, 2011).



Slika 15. Šematski prikaz atomskog apsorpcionog skrometra (Chemistry, 2019)



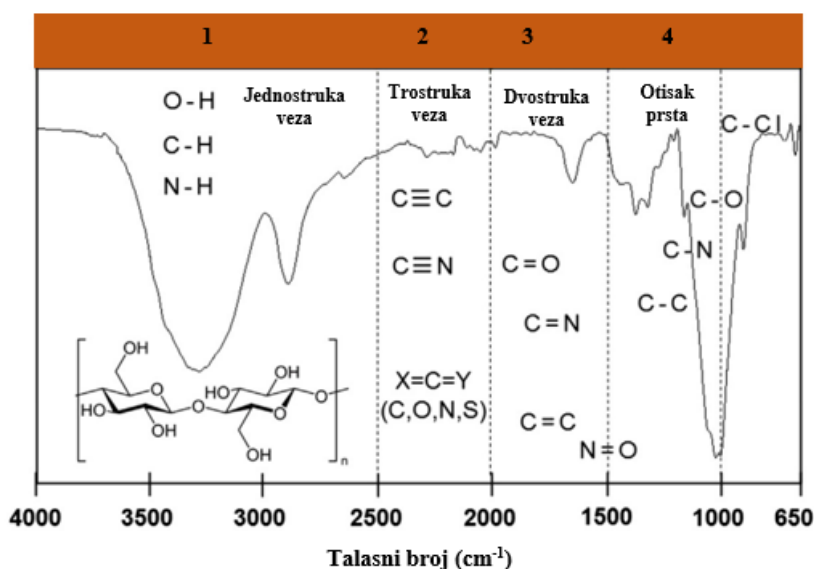
Slika 16. Šuplja katodna lampa: 1. anoda; 2. katoda; 3. stakleni zaklon; 4. inertni gas; 5. prozor; 6. izvor napajanja (Medenica i Pejić, 2018)

2.5.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijerovom transformacijom (FTIR)

Princip ove nedestruktivne tehnike se bazira na emitovanju zračenja iz IR oblasti od strane izvora zračenja, pri čemu dolazi do karakterističnih vibracija unutar ispitivanih molekula. Ima prednost u odnosu na klasičnu infracrvenu spektroskopiju jer daje spektre veće rezolucije, koji se obično nalaze u jednom od tri karakteristične IR oblasti. Na osnovu pomenutog spektra dobijaju se informacije o karakterističnim funkcionalnim grupama, koje mogu biti detektovane pri većim ili manjim talasnim brojevima u okviru 4 unaprijed definisana dijela spektra, kao što je prikazano na slici 17 (Mohamed i

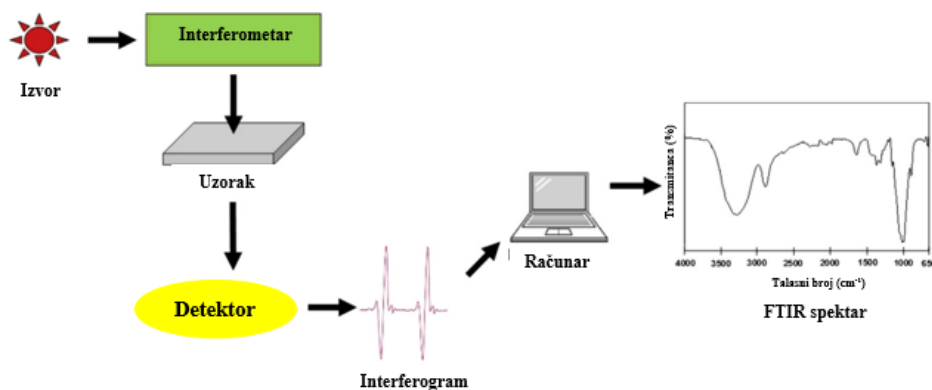
sar., 2017). Uređaj koji se primjenjuje za ovu analizu se naziva FTIR spektrometar (*slika 18*) i sastoji se iz sljedećih osnovnih djelova:

1. izvora zračenja;
2. interferometra;
3. pozicije za uzorak;
4. detektora;
5. pojačivača signala;
6. računara.



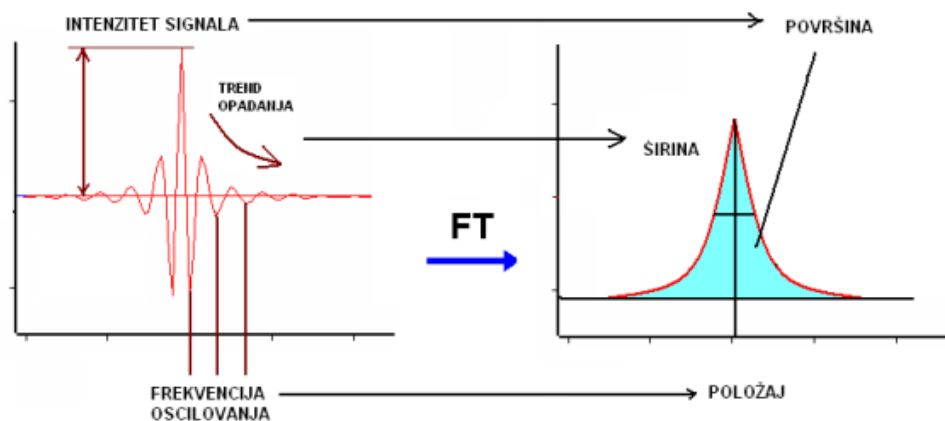
Slika 17. FTIR spektra regenerisane celulozne membrane (Mohamed i sar., 2017)

Zrak iz IR oblasti, emitovan od strane izvora zračenja, biva u interferometru spektralno rekombinovan sa različitim optičkim dužinama, čime dolazi do stvaranja signala koji dolazi u kontakt sa uzorkom. Kao posljedica toga nastaje interferogram, signal koji odgovara karakterističnim frekvencijama vibracije molekula u analiziranom uzorku (Mohamed i sar., 2017).



Slika 18. Šematski prikaz FTIR spektrometra (Mohamed i sar., 2017)

Dobijeni interferogrami se softverski obrađuju, čime se kao krajnji rezultat analize dobijaju spektri zavisnosti transmitanse (%) u funkciji talasnog broja (cm^{-1}) (Gerwert i Kottling, 2010; Mohamed i sar., 2017). Veoma je bitno na pravi način interpretirati najznačajnije parametre interferograma i dobijenih spektralnih traka, kao što je prikazano na slici 19 (Jović, 2021).



Slika 19. Bitni parametri za analizu dobijenog intergerograma i spektra (Jović, 2021)

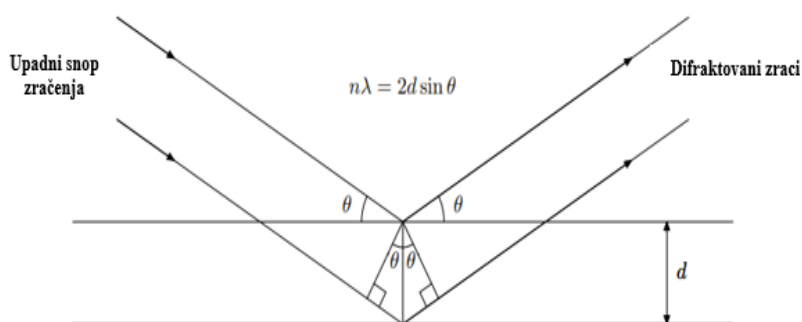
2.5.3. Rendgenska strukturna analiza (XRD)

XRD (X-ray diffraction) je nedestruktivna tehnika koja se koristi za karakterizaciju materijala, koja se pokazala kao efektivna i kod organskih i kod neorganskih uzoraka za analizu (keramički materijali, pigmenti, metali sl.) (Quinn i Benzonelli, 2018). U zavisnosti od načina primjene X-zraka, postoji podjela na 3 eksperimentalne tehnike: rendgenska fluorescentna spektroskopija, rendgenska radiografija i rendgenska kompjuterska tomografija (Epp, 2016). Rendgenska fluorescentna spektroskopija (XRF) je u primjeni još od druge polovine XX vijeka, a njen princip se bazira na

izlaganju ispitivanog uzorka zračenju emitovanog od strane izvora, a zatim detektovanju sekundarnog zračenja emitovanog od strane pomenutog uzorka. Pomoću ove tehnike omogućeno je detektovanje prisustva i koncentracije elemenata u ispitivanom uzorku. Kvantitativna osobina (količina) elementa u ispitivanom uzorku direktno je proporcionalna emitovanom zračenju u pobuđenom stanju (Sparks i sar., 1996). Rendgenska radiografija daje detaljnije informacije o strukturi, kao posljedica razlike u apsorpciji primijenjenog zračenja, uz primjenu odgovarajućih filmova i detektora za postizanje i mjerenje apsorpcije primijenjenog zračenja (Epp, 2016). Rendgenska kompjuterska tomografija daje informacije o strukturi reda veličine i do 10^{-9} m, a uz softversku podršku omogućen je i 3D prikaz pomenute strukture (Withers i sar., 2021).

U elektromagnetnom spektru opseg talasnih dužina X-zraka iznosi od 0,01 nm do 10 nm i nalazi se između talasnih dužina ultraljubičastog dijela spektra i γ – zraka (Ermrich i Oppen., 2013).

Početkom XX vijeka (1913. godina) definisan je empirijski zakon, poznat pod nazivog Bregov zakon. Pomenuti zakon pojašnjava uslove i osnovu difrakcije i interferencije o ravan kristalne rešetke. Kao posljedica emisije X-zraka ka kristalnoj strukturi pod uglom θ dolazi do refleksije pomenutih zraka sa površine paralelnih ravni prisutnih atoma kristalne rešetke (*slika 20*). X-zraci sa energetske opsegom od 0,125 – 125 keV, dovode do superpozicioniranja raspršenih zraka jer atomi kristalne rešetke ne bivaju uniformno izloženi dejstvu zraka (periodični raspored) i zato se difrakcija javlja pri različitim uslovima. Interferencija se javlja kao posljedica razlike u putanjama reflektovanih zraka sa različitim paralelnim ravni, pri čemu mora biti jednaka cjelobrojnem umnošku talasnih dužina (Sochi, 2010).



Slika 20. Interpretacija Bregovog zakona (Sochi, 2010)

Matematička interpretacija, pomoću koje je omogućeno izračunavanje parametara kristalne rešetke, data je jednačinom (9) (Ermrich i Oppen., 2013):

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (9)$$

gdje su:

- d – rastojanje između paralelnih ravni u kristalnoj rešetki
- θ – ugao pod kojim padaju prethodno emitovani X- zraci na ravan kristala
- n – red refleksije (cijeli broj)
- λ – talasna dužina primijenjenog zračenja

Rendgenska difrakcija na prahu (XRPD) je moćna tehnika koja se primjenjuje za ispitivanje kristalne strukture i prisustva karakterističnih kristalnih faza u ispitivanom materijalu. Princip uređaja za difrakciju na prahu bazira se na usmjeravanju X-zraka, pod određenim uglom, ka ispitivanom materijalu, pri čemu dolazi do difrakcije prethodno usmjerenih zraka po obrascu koji je karakterističan za ispitivani materijal. Kao posljedica prethodno navedenog nastaju difraktogrami koji se prikazuju kao zavisnost inteziteta u funkciji ugla upadnog i difraktovanog zraka koji bilježi detektor. Pomenuti obrasci se detektuju kao pikovi na difraktogramu i upoređuju sa međunarodnom bazom podataka za difrakciju na prahu (Chauhan i Chauhan, 2014). Izgled difraktometra za prah je prikazan na slici 21.



Slika 21. Difraktometar za prah

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovog master rada urađen je u laboratorijama za Analitičku hemiju i Instrumentalne metode na Metalurško-tehnološkom fakultetu u Podgorici i laboratoriji Instituta za lijekove i medicinska sredstva Crne Gore (CInMED). Ljuske oraha i lješnika, kao sorpcioni materijal upotrijebljen u ovom radu, potiču iz sela u okolini Nikšića (*slika 22*). Lješnik je sakupljen iz sela Brestice (jugozapadni dio opštine Nikšić), a orah iz sela Župa Nikšićka – Dučice (južni dio opštine Nikšić), tokom septembra 2022. godine i do pripreme za analizu skladišteni su u papirnim kesama na tamnom i hladnom mjestu.



Slika 22. Mapa Crne Gore sa lokalitetima uzorkovanja

3.1. Priprema sorbenata za analizu

Priprema sorbenta obuhvatala je prethodno razdvajanje ljuske od jezgra pomenutih osušenih orašastih plodova (1), nakon čega su ljuske podvrgute pranju vodovodskom i destilovanom vodom (2) u cilju

uklanjanja prisutnih nečistoća koje bi uticale na tok analize i reprezentativnost rezultata. Nakon sušenja (3), pristupilo se usitnjavanju ljuski (4). Usitnjeni biosorbenti su prosijani kroz set standardnih sita (Sigmatechnik – Beograd), čije su veličine pora (okaca) kvadratnih otvora iznosile 1,0 mm i 0,2 mm (5) (slika 23) uz izdvajanje 3 granulometrijske frakcije materijala (6) i to: > 1 mm, 1 mm i 0,2 mm (slika 24).



Slika 23. Priprema ljuske oraha i lješnika za analizu

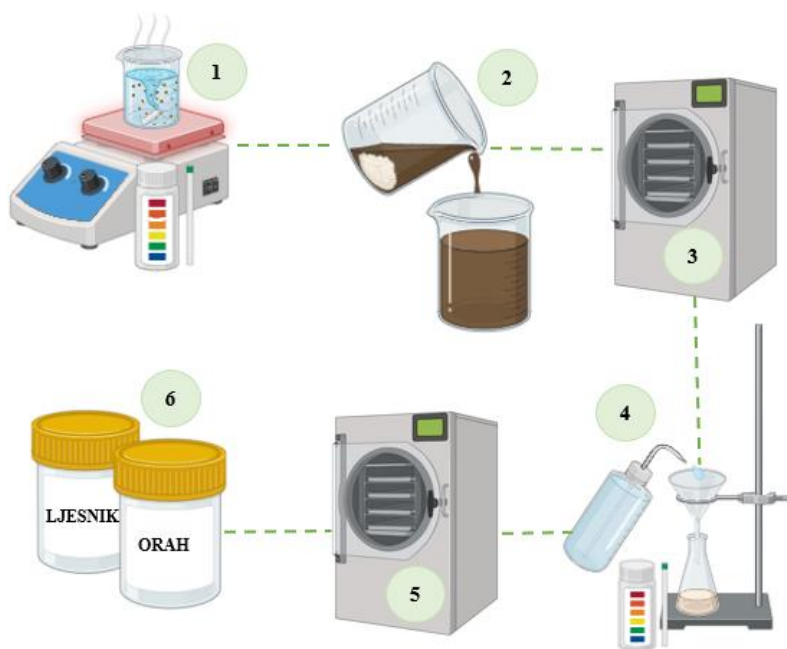
Za sorpcione eksperimente je korišćena granulacija od 0,2 mm. Do početka sorpcionih eksperimenata, prehodno pripremljeni materijal je odložen u staklene posude sa zatvaračem na tamnom i hladnom mjestu.



Slika 24. Izdvojene frakcije sorbenta nakon prosijavanja

3.1.1. Modifikacija sorbenata

Modifikacija sorbenta vršena je uz pomoć rastvora limunske kiseline-1-hidrata p.a. čistoće (Centrohem). Modifikacija je podrazumijevala miješanje prethodno pripremljenih ljuski oraha i lješnika (0,2 mm) sa 2M rastvorom limunske kiseline (1). Zatim je vršeno dekantovanje viška rastvora (2), a nakon toga pristupilo se toplotnom tretmanu u sušnici (3,5), a zatim ispiranju nekoliko puta s destilovanom vodom (4). Nakon završetka procesa modifikacije, modifikovani sorbenti su odloženi u sterilne posude (6) (slika 25).



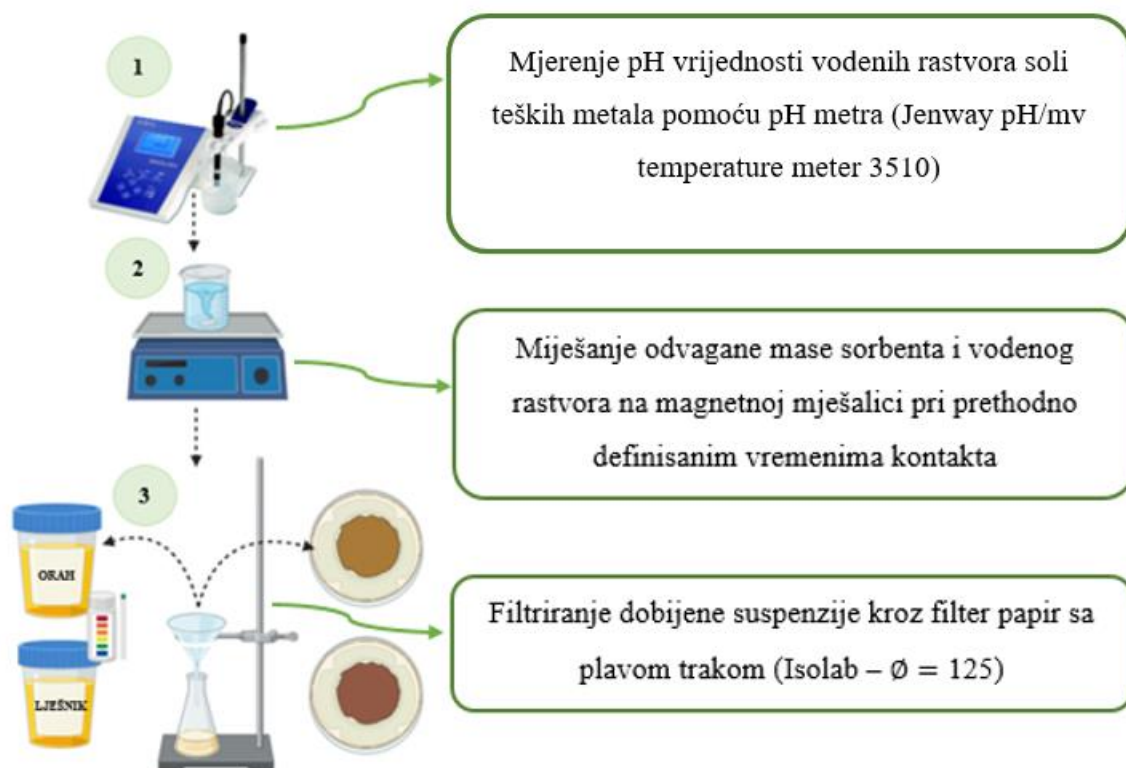
Slika 25. Modifikacija sorbenta rastvorom limunske kiseline

3.2. Priprema rastvora za analizu

Osnovni rastvori Pb(II), Zn(II) i Cd(II), koncentracije 10 mmol/L, su dobijeni rastvaranjem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Centrohem), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck – Alkaloid) i $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Centrohem) u destilovanoj vodi, respektivno. U cilju izvođenja sorpcionih eksperimenata od ovih rastvora su razblaživanjem pravljene rastvori sljedećih koncentracija: 0,1; 0,5; 1; 1,5 i 2 mmol/L.

3.3. Sorpcioni eksperimenti

Svi sorpcioni eksperimenti su izvođeni u uslovima sobne temperature uz variranje polaznih koncentracija vodenih rastvora soli teških metala (0,1; 0,5; 1; 1,5 i 2 mmol/L), variranje polaznih koncentracija sorbenata – ljuske oraha i lješnika (5; 10; 15; i 20 g/L) ili variranje vremena kontakta rastvora metala sa sorbentima (5, 30, 60, 90 i 120 minuta). Svi rastvori su pripremani neposredno pred sami početak eksperimenta a i mase sorbenata, su odvagane na analitičkoj vagi, neposredno pred sami početak eksperimenta. Sorpcioni eksperimenti su izvođeni po sljedećim koracima (*slika 26*).



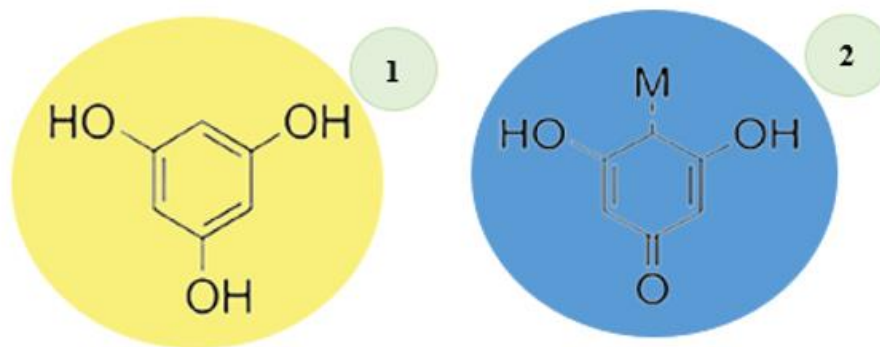
Slika 26. Sorpcioni eksperimenti

Izdvojeni filtrati ljuske oraha i lješnika prikupljani su u sterilne čašice sa zatvaračem. Filtrati su analizirani na atomskom apsorpcionom spektrometru u cilju određivanja koncentracije jona teških metala nakon miješanja sa sorbentom.

Izdvojene frakcije sorbenta na filter papiru sušene su na vazduhu, a nakon toga su prenijete u papirne vrećice i čuvane za FTIR i XRPD analizu. Pomenuti koraci izvođenja sorpcionih eksperimenata važe za modifikovane i nemodifikovane ljuske oraha i lješnika.

3.4. Određivanje sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja

Folin-Ciocalteu (FC) metoda uz UV/VIS spektrofotometrijsku analizu je jedna od najčešće primjenjivanih metoda za određivanje sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja u biljnim kulturama. Princip gore pomenute metode se zasniva na oksido-redukcionim reakcijama, pri čemu se Folin-Ciocalteu reagens (FCR), koji se sastoji iz smješe fosfomolibdenske i fosfovolframove kiseline, redukuje uz promjenu boje iz žute u plavu. Intenzitet nastalog plavog obojenja, mjeren spektrofotometrom, je direktno proporcionalan koncentraciji prisutnih fenolnih jedinjenja (Shi i sar., 2020; Martins i sar., 2021). Hemijska struktura FCR-a je data na slici (slika 27).



Slika 27. Hemijska struktura FC reagensa prije (1) i nakon razmjene elektrona (2) (Shi i sar., 2020)

Fenolna jedinjenja su određena spektrofotometrijski na BUCK Scientific 105 UV/VIS spektrofotometru pri talasnoj dužini od 740 nm.

Koncentracija fenolnih jedinjenja je određena iz jednačine prave $y = 20,76x + 0,042$. Sadržaj ukupnih fenola izražen je kao mg ekvivalenta galne kiseline na 100 g biljnog materijala $\pm$ standardna devijacija.

3.5. Određivanje sadržaja metala u sorbentima

Za određivanje sadržaja metala, biosorbenti su pripremljeni postupkom mokre digestije. Izmjereno je po 1,0 g ispitivanog biljnog materijala (ljuske oraha i lješnika – 0,2 mm) i dodata koncentrovana nitratna kiselina (HNO_3 c.c.). Tako pripremljen uzorak ostavljen je određeno vrijeme u digestoru. Nakon toga, dodato je po 1-2 mL vodonik-peroksida (H_2O_2) uz zagrijavanje na temperaturi na kojoj smješa ne ključa. Uzorci su nakon filtriranja prenijeti u normalne sudove od 25 mL i dopunjeni destilovanom vodom do crte.

Za formiranje kalibracionih dijagrama pravljene su serije standardnih rastvora koncentracija: 1 ppm, 1,5 ppm, 2 ppm, 2,5 ppm i 3 ppm od standarda bakra (Cu), olova (Pb), kadmijuma (Cd) i cinka (Zn). Mjerenje sadržaja metala u uzorcima ljuske oraha i lješnika su vršena na atomskom apsorpcionom spektrometru Perkin Elmer PinAAcle 900T.

3.6. STATISTIČKA OBRADA REZULTATA ANALIZE

Parametri deskriptivne analize (srednja vrijednost i standardna devijacija) za određivanje sadržaja metala i ukupnih fenola, izraženi su uz pomoć softverskog programa OriginLab (verzija 90E). Statistička obrada rezultata sorpcionih eksperimenata, vršena je u cilju određivanja najoptimalnijih parametara u reakcionom sistemu (vrijeme kontakta, masa biosorbenta i polazna koncentracija jona teških metala), određena je uz pomoć programa Microsoft Excel 2016.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Sadržaj metala u uzorcima ljuske oraha i lješnika

Rezultati određivanja sadržaja olova (Pb), cinka (Zn), kadmijuma (Cd) i bakra (Cu), postupkom mokre digestije uz primjenu atomske apsorpcione spektroskopije, dati su kao srednje vrijednosti tri određivanja $\pm$ standardna devijacija.

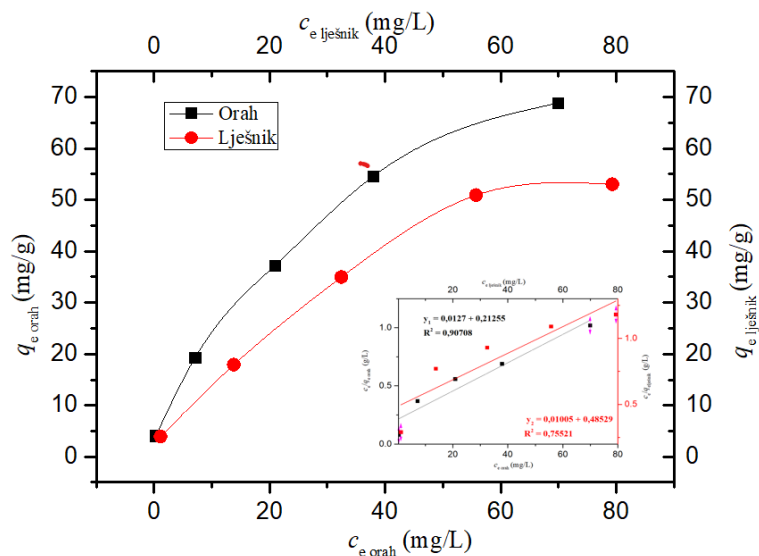
Sadržaj kadmijuma identičan je u uzorcima ljuske oraha i lješnika i iznosi $2,2 \cdot 10^{-5} \pm 4 \cdot 10^{-6}$ mg/g i $2,1 \cdot 10^{-5} \pm 4 \cdot 10^{-6}$ mg/g, respektivno. Queiros i saradnici su analizirali hemijski sastav ljuske oraha, badema i borovog oraha i našli da su koncentracije bakra i cinka iznosile 6,2 i 18,1 mg/kg suve mase ljuske oraha (Queiros i sar., 2020). U ovom master radu sadržaj bakra u ljusci oraha i lješnika iznosio je $1,83 \cdot 10^{-3} \pm 8 \cdot 10^{-5}$ mg/g i $1,79 \cdot 10^{-3} \pm 1,9 \cdot 10^{-4}$ mg/g, dok je sadržaj cinka iznosio $2,0 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-6}$ mg/g i $2,02 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-6}$ mg/g. Sadržaj olova zabilježen u ljusci lješnika iznosio je $1,5 \cdot 10^{-5} \pm 6 \cdot 10^{-6}$ mg/g, a u ljusci oraha $1,7 \cdot 10^{-5} \pm 6 \cdot 10^{-6}$ mg/g. Cosmulescu i saradnici su našli da se sadržaj cinka i bakra, određen uz pomoć ICP-MS tehnike u uzorcima 9 različitih genotipova oraha, kretao u opsegu od 0,206 do 3,613 mg/100 g i od 0,189 do 3,223 mg/100 g, redom (Cosmulescu i sar., 2009). Sadržaj kadmijuma u ljusci oraha, koji je u određen u radu Lozne i saradnika, iznosio je $0,024 \pm 0,007$ mg/kg (Lozna i sar., 2020). Eksperimentalno određene vrijednosti sadržaja kadmijuma, cinka, olova i bakra, u ovom master radu su niže u odnosu na prethodno navedenu referentnu literaturu. Jedan od mogućih uzroka varijacija u sadržaju olova (Pb), cinka (Zn), kadmijuma (Cd) i bakra (Cu), u ovom master radu i stručnoj literaturi, može biti primjena različitih sorti ljuske oraha i lješnika, kao i instrumentalnih tehnika za određivanje istih.

4.2. Sadržaj ukupnih fenola u uzorcima ljuske oraha i lješnika

Sadržaj ukupnih fenola u ljusci oraha i lješnika približno je isti i iznosi $6,96 \pm 0,66$ i $6,08 \pm 0,32$ mg GAE/100 g uzorka ljuske biljnog materijala. Herrera i saradnici su sprovodili istraživanje u cilju ispitivanja prisustva i sadržaja biološki aktivnih komponenti u uzorcima oraha i lješnika pri različitim omjerima biljnog materijala prilikom analize (Herrera i sar., 2020). Rezultati pomenutog istraživanja korespondiraju, po brojnim vrijednostima u opsegu od 13,14 – 83,04 mg GAE/ g za ljusku lješnika i 5,1 – 88,82 mg GAE/g za ljusku oraha, sa rezultatima koji su dobijeni u ovom master radu.

4.3. SORPCIJA JONA OLOVA IZ VODENIH RASTVORA POMOĆU LJUSKE ORAHA I LJEŠNIKA

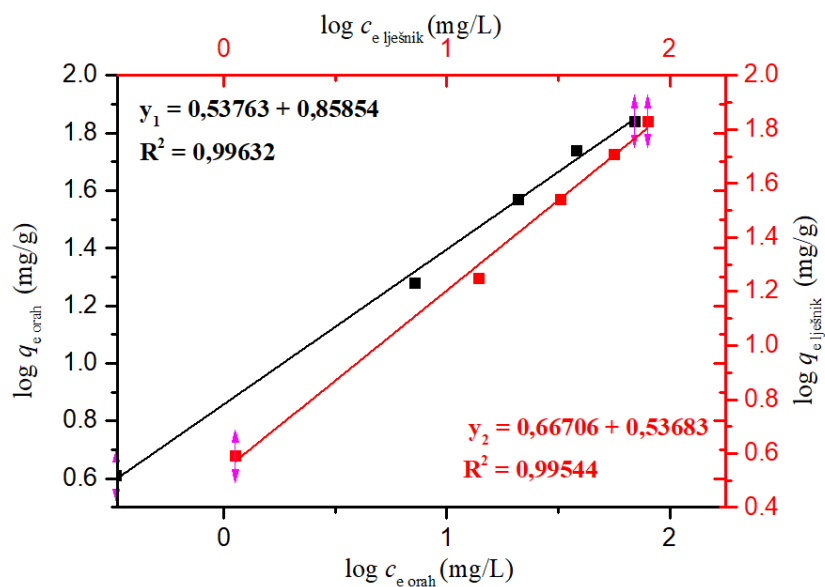
Grafička interpretacija praćenja sorpcije Pb^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika, pri različitim početnim koncentracijama sorbata, data je sorpcionom izotermom (slika 28).



Slika 28. Sorpciona izoterma Pb^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika. Uslovi: sobna temperatura, početna koncentracija Pb (II) (20,72 – 414,4 mg/L), masa sorbenta (0,5 g), vrijeme kontakta (30 minuta)

Kao što je prikazano na slici 28, uočava se da krive pripadaju izotermama koje se karakterišu proporcionalnim povećavanjem udjela uklonjenih jona teškog metala sa povećavanjem polazne koncentracije jona teškog metala, a nakon čega se formira ravan plato, kao posljedica uspostavljanja ravnoteže u reakcionom sistemu uz dostizanje maksimalnog kapaciteta sorpcije (q_{max}) (Kukić, 2016). Pri nižim polaznim koncentracijama Pb^{2+} jona primjećuje se veći pozitivan nagib, koji sukcesivno prati povećavanje ravnotežnih koncentracija (slika 28).

Veliki broj radova u poslednjoj deceniji je zabilježio da su Langmuir – ova i Frojndlih – ova izoterma najpogodnije za opisivanje sorpcije Pb^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika (Kamar i sar., 2015; Marković i sar., 2016; Li i sar., 2019; Dede, 2019; Ayala i Fernandez, 2019; Das i sar., 2020). Linearizovani oblik Frojndlih – ove sorpcione izoterme Pb^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika je prikazana na slici 29.



Slika 29. Frojndlih-ova izoterma sorpcije Pb^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika. Uslovi: sobna temperatura, početna koncentracija Pb (II) (20,72 – 414,4 mg/L), masa sorbenta (0,5 g), vrijeme kontakta (30 minuta)

Vrijednosti parametara određenih primjenom gore pomenutih tipova sorpcionih izotermi date su u tabeli 3.

Tabela 3. Parametri sorpcije Pb^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika

Tip sorpcione izoterme	Parametar	Ljuska oraha	Ljuska lješnika
Langmuir	$q_{\max}$ (mg/g)	82,17	99,50
	K_L (L/mg)	0,06	0,02
	R_L	0,037-0,446	0,108-0,709
	R^2	0,90708	0,75521
Frojndlih	K_F (mg/g)	7,22	3,44
	$1/n$	0,53763	0,66706
	R^2	0,99632	0,99544

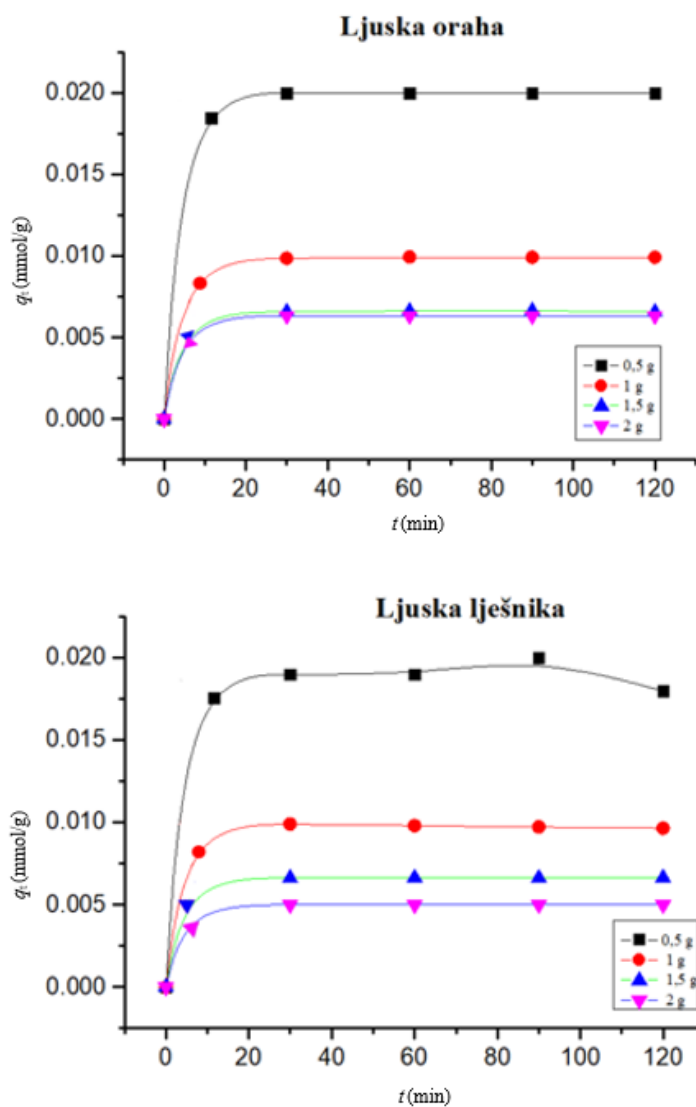
Parametri prikazani u tabeli 3, izraženi su putem jednačina pravih Langmuir-ove i Frojndlih-ove izoterme, kao odgovarajući odsječci (K_L i K_F) i nagibi ($q_{\max}$ i $1/n$). Vrijednost maksimalnog sorpcionog kapaciteta za vezivanje Pb^{2+} jona na ljusci oraha, dobijenog primjenom Langmuir -ovog tipa sorpcione izoterme iznosi 82,17 mg/g, dok kod ljuske lješnika iznosi 99,50 mg/g. Vrijednosti dobijene matematičkom interpretacijom su nešto više u odnosu na eksperimentalno dobijene podatke u ovom master radu na šta ukazuju i vrijednosti korelacionih koeficijenata.

Marković i saradnici su zabilježili da je $q_{\max}$ za sorpciju Pb^{2+} jona na ljusci mladog oraha iznosi 19,23 mg/g, što je niže u odnosu na vrijednost određenu u ovom master radu. Veće vrijednosti maksimalnog kapaciteta za sorpciju Pb^{2+} jona dobijenih u ovom master radu, u odnosu na 19,23 mg/g (Marković i sar., 2016), mogu biti posljedica veće akumulacije složenih ugljenih hidrata (celuloza i hemiceluloza) u zreloj ljusci oraha i lješnika (Šoškić, 2006). Brojna vrijednost separacionog faktora R_L (tabela 3) za ljusku oraha i za ljusku lješnika ($0 < R_L < 1$) ukazuje na povoljan tok sorpcionog procesa uz postizanje odgovarajuće efikasnosti za vezivanje Pb^{2+} jona. Niske vrijednosti Langmuir-ove sorpcione konstante (za ljusku oraha 0,06 L/mg i ljusku lješnika 0,02 L/mg) ukazuju da je proces favorizovan i da primijenjeni biljni materijal, kao sorbent u ovom master radu, može efikasno da vezuje jone olova.

S druge strane, brojne vrijednosti korelacionih koeficijenata iz Frojndlih-ove izoterme za ljusku oraha (0,99632) i ljusku lješnika (0,99544) ukazuju na dobro slaganje između vrijednosti dobijenih matematičkom interpretacijom sa eksperimentalno dobijenim vrijednostima. Vrijednosti faktora heterogenosti (n), kao i njegove recipročne vrijednosti ($1/n$) za ljusku oraha i lješnika ukazuju na povoljan tok uz veliki afinitet za vezivanje Pb^{2+} jona na ljuskama pomenutog biljnog materijala. Vrijednosti dobijene u ovom master radu su gotovo identične sa vrijednostima uočenim pregledom literature (Almasi i sar., 2012)

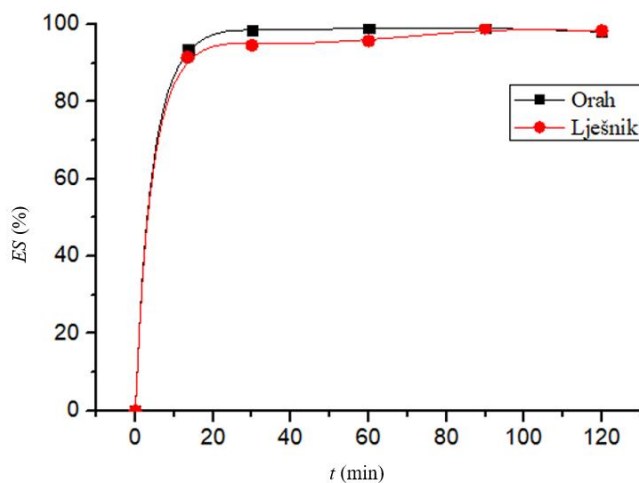
4.3.1. Uticaj vremena kontakta na efikasnost i kapacitet sorpcije Pb^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika

Svi sorpcioni eksperimenti rađeni su u vremenskom intervalu od 5–120 minuta u cilju praćenja sorpcionog kapaciteta u vremenu (q_t) i sorpcione efikasnosti (ES). Na slici 30, prikazan je uticaj vremena kontakta na sorpcioni kapacitet vezivanja Pb^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika korišćenjem različitih masa sorbenata i polaznoj koncentraciji sorbata od 0,1 mmol/L (20,72 mg/L). Sa slike 30, uočava se da se pri najnižoj masi sorbenta od 0,5 g postiže najveći kapacitet za sorpciju Pb^{2+} jona na ljusci i oraha (0,02 mmol/g) i lješnika (0,019 mmol/g). Takođe, uočava se da je sorpcioni proces brži u prvih 30 minuta miješanja sorbenta sa sorbatom, a nakon toga slijedi spora faza do uspostavljanja ravnoteže, pri čemu se uočava neznatna promjena u vrijednostima kapaciteta sorpcije (slika 30).



Slika 30. Sorbovana količina Pb^{2+} jona u funkciji vremena. Uslovi: sobna temperatura, početna koncentracija Pb (II) (0,1 mmol/L), masa sorbenta (0,5 – 2 g), vrijeme kontakta (5 – 120 minuta)

Uticaj vremena kontakta na efikasnost vezivanja Pb^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika prikazan je na slici 31. Sa povećavanjem vremena kontakta raste i sorpciona efikasnost za vezivanje Pb^{2+} jona, koja je nakon 30 minuta, pri polaznoj koncentraciji od 0,1 mmol/L (20,72 mg/L) iznosila 98,42 % za ljusku oraha i 94,54 % za ljusku lješnika. Nakon vremena kontakta od 30 minuta uočava se da se vrijednosti sorpcione efikasnosti nijesu značajnije mijenjale (slika 31).



Slika 31. Sorpciona efikasnost za vezivanje Pb^{2+} jona u funkciji vremena na ljusci oraha i lješnika. Uslovi: sobna temperatura, početna koncentracija Pb (II) (0,1 mmol/L), masa sorbenta (0,5 g), vrijeme kontakta (5-120 minuta)

Veća brzina u početku sorpcionog procesa pripisuje se velikoj zastupljenosti aktivnih mjesta za vezivanje Pb^{2+} jona na površini biljnog materijala, nakon čega brzina postepeno opada. U prilog tome svjedoče i rezultati koji su prikazani u dostupnim referencama (Pehlivan i sar., 2009; Kamar i sar., 2015; Marković i sar., 2019).

4.3.2. Uticaj mase biosorbenta na efikasnost i kapacitet sorpcije Pb^{2+} jona

Primijenjena masa biosorbenta sa odgovarajućim granulometrijskim sastavom od velikog je uticaja na vrijednosti sorpcione efikasnosti (ES) i kapaciteta sorpcije jona teškog metala po jedinici mase biosorbenta (q). Poznato je da se sa smanjenjem veličine čestica povećava dodirna površina, a samim tim i broj aktivnih mjesta za vezivanje (Kukić, 2016). Uticaj mase sorbenta (0,5 – 2 g) na efikasnost sorpcije i kapacitet vezivanja za ljusku oraha i lješnika dat je u tabeli 4.

Tabela 4. Uticaj mase biosorbenta na efikasnost i kapacitet sorpcije Pb^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika
Uslovi: sobna temperatura, početna koncentracija Pb^{2+} jona (0,1 mmol/L), vrijeme kontakta (30 min)

LJUSKA ORAHA			LJUSKA LJEŠNIKA		
<i>m</i> (g)	<i>ES</i> (%)	<i>q</i> (mmol/g)	<i>m</i> (g)	<i>ES</i> (%)	<i>q</i> (mmol/g)
0,5	98,42	0,02	0,5	94,54	0,019
1	98,74	0,0097	1	99,22	0,0099
1,5	98,78	0,0066	1,5	99,32	0,0066
2	98,76	0,00494	2	99,29	0,0050

Dokazano je da sa povećavanjem mase unakrsno raste i sorpciona efikasnost, a smanjuje se kapacitet za vezivanje jona teškog metala po jedinici mase usljed bržeg postizanja zasićenja aktivnih mjesta za vezivanje uz prethodnu mogućnost agregacije čestica (Marković i sar., 2016; Kukić, 2016). Kao što se uočava iz tabele 4, povećavanjem mase u opsegu od 0,5 do 2 g neznatno se povećava sorpciona efikasnost ljuske oraha sa 98,42% na 98,76% uz smanjenje sorpcionog kapaciteta po jedinici mase sa 0,02 mmol/g na 0,0049 mmol/g. Za ljusku lješnika zabilježeno je povećanje sorpcione efikasnosti sa 94,54% na 99,29% i smanjenje kapaciteta za vezivanje Pb^{2+} jona sa 0,0193 mmol/g na 0,0050 mmol/g.

Jedan od veoma značajnih parametara sorpcionih eksperimenata koji utiče na favorizovanje pojavnog oblika teškog metala u vodenom rastvoru, kao i efikasnost za vezivanje istog za aktivna mjesta na površini adsorbenta, jeste pH vrijednost (Aktar, 2021). Na efikasnost vezivanja utiče i prisustvo kompetitivnih jona, koji takođe imaju favorizovan pojavni oblik pri odgovarajućim pH vrijednostima (Kukić, 2016). U prilog tome su zabilježeni podaci da vodonikovi i hidroksilni joni, pri nižim i višim pH vrijednostima, predstavljaju vrste koje mogu uticati na smanjenje sorpcione efikasnosti za vezivanje dvovalentih katjona, čime se postiže i odgovarajući stepen desorpcije (Lopičić i sar., 2013).

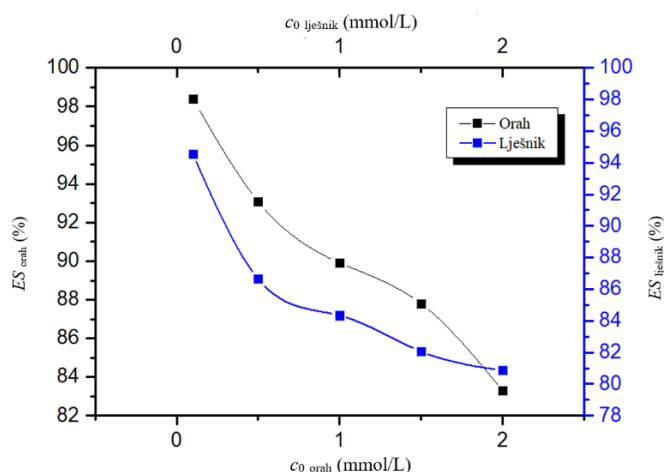
Za povećavanje sorpcione efikasnosti najidealniji uslovi podrazumijevaju jonizaciju funkcionalnih grupa koja doprinosi postizanju negativnog naelektrisanja na površini biosorbenta čime se postiže elektrostatičko privlačenje između pomenute površine sa dvovalentnim jonima olova (Marković i sar., 2016).

Izmjera pH vrijednost polaznih rastvora jona teških metala je bila oko 6, a nakon dostizanja ravnoteže oko 4. Iako u ovom radu nije vršeno ispitivanje na različitim pH vrijednostima moglo bi se reći, iz svega prethodno navedenog da je pH vrijednost oko 6 relativno dobra za uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora. Varijacije u pH vrijednostima direktno posreduju u procesu

deprotonacije/protonacije funkcionalnih grupa čime se utiče na naelektrisanje površine biljnog materijala – sorbenta, a samim tim i na sorpcionu efikasnost i ravnotežu sorpcija/desorpcija jona metala (Gajić, 2014). U pregledu literaturnih podataka je uočeno da se maksimalna sorpciona efikasnost postiže pri pH 4,5 (Marković i sar., 2016) i 5 (Shruthi i Jeevitha, 2018; Cataldo i sar., 2018).

4.3.3. Uticaj polazne koncentracije Pb^{2+} jona na efikasnost sorpcije ljusci oraha i lješnika

Povećavanje polazne koncentracije jona teškog metala u rastvoru djeluje kao pokretačka sila koja omogućava prevazilaženje otpora pri prenosu mase u sistemu sa čvrstom i tečnom fazom. Sa povećavanjem polazne koncentracije jona teškog metala direktno rastu i vrijednosti kapaciteta za vezivanje jona teškog metala po jedinici mase sorbenta, odnosno postižu se veće vrijednosti sorpcione efikasnosti pri nižim polaznim koncentracijama (Abbas, 2014). U ovom master radu su sorpcioni eksperimenti rađeni u opsegu polaznih koncentracija Pb^{2+} jona od 0,1 – 2 mmol/L, odnosno od 20,72 – 414,4 mg/L. Zavisnost efikasnosti sorpcije u funkciji polazne koncentracije Pb^{2+} jona je prikazana na slici 32. Najbolji rezultati sorpcione efikasnosti kod lješnika postignuti su pri 0,1 mmol/L (20,72 mg/L) i to 94,54%, dok su najbolji rezultati za ljusku oraha postignuti pri polaznoj koncentraciji 0,1 mmol/L (20,72 mg/L) uz sorpcionu efikasnost od 98,42%. Sa slike 32 se uočava da se sa povećavanjem polazne koncentracije Pb^{2+} jona ne postižu veće vrijednosti sorpcione efikasnosti kod oba biosorbenta.



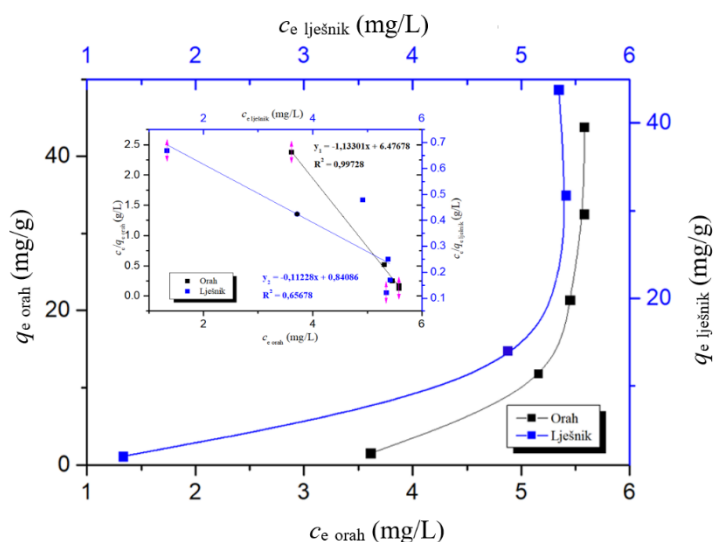
Slika 32. Uticaj polazne koncentracije Pb^{2+} jona na efikasnost sorpcije na ljusci oraha i lješnika.

Uslovi: sobna temperatura, početna koncentracija Pb^{2+} jona (0,1 – 2 mmol/L), vrijeme kontakta (30 min), masa sorbenta (0,5 g)

Shruthi i Jeevitha su takođe sorpcionim eksperimentima uočili da dolazi do pada sorpcione efikasnosti za vezivanje Pb^{2+} jona, pri povećavanju polaznih koncentracija (Shruthi i Jeevitha, 2018). Povećavanje polazne koncentracije Pb^{2+} jona u opsegu od 7,5-20 mg/L, intenzivirajući brzinu vezivanja jona na aktivna mjesta, dovodi do smanjenja sorpcione efikasnosti (Das i sar., 2020), koja su, po brojnim vrijednostima, identična sa smanjenjem u ovom master radu.

4.4. SORPCIJA JONA KADMIJUMA IZ VODENIH RASTVORA POMOĆU LJUSKE ORAHA I LJEŠNIKA

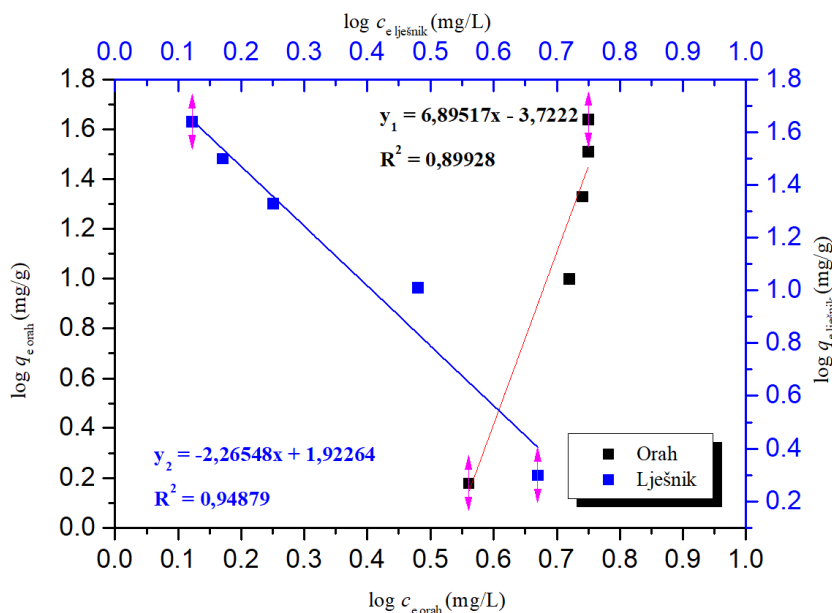
Grafička interpretacija praćenja sorpcije Cd^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika, pri različitim početnim koncentracijama sorbata data je sorpcionom izotermom (Slika 33).



Slika 33. Sorpciona izoterma Cd^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika. Uslovi: sobna temperatura, početna koncentracija Cd (II) (11,24 – 168,62 mg/L), masa sorbenta (0,5 g), vrijeme kontakta (30 minuta)

Sa slike 33 uočava se da krive koje opisuju sorpcioni proces nemaju karakteristični konkavan pozitivni nagib, koji bi ukazao na dobro slaganje parametara koji su upotrijebljeni za prikaz linearizovanog oblika Langmuir–ove sorpcione izoterme. Pomenute krive, sa pozitivnim nagibom i konveksnim oblikom, ukazuju na višeslojnu adsorpciju jona teškog metala na površinu sorbenta (Kukić, 2016) . Iz navedenog se pokazalo da Langmuir–ov linearizovani oblik sorpcione izoterme sa jednačinom prave za ljusku oraha $y = -1,13301x + 6,47678$ i $y = -0,11228x + 0,84086$ za ljusku lješnika, nije najpogodniji za opisivanje sorpcionih procesa na pomenutim biosorbentima. Na osnovu vrijednosti

korelacionog koeficijenta za ljusku oraha dobijenog matematičkom interpretacijom Langmuir-ove izoterme, dolazi se do zaključka da je najpogodniji. Međutim, na osnovu oblika krivih (slika 33), uočava se da se adsorpcija ne karakteriše višeslojnom površinskom pojavom, eksperimentalno dobijene vrijednosti maksimalnog kapaciteta sorpcije Cd^{2+} jona, koji su dobijeni nakon uspostavljanja ravnoteže (30 minuta), za ljusku oraha i lješnika iznosile su 43,78 mg/g i 43,80 mg/g za polaznu kocentraciju od 2 mmol/L (224,82 mg/L). Linearizovani oblik Frojndlih–ove sorpcione izoterme je prikazan na slici 34. Iz jednačine prave za ljusku oraha $y = 6,89517x - 3,7222$, određena je vrijednost faktora n koja je iznosila 0,145 što ukazuje da je proces sorpcije na ljusci oraha hemijske prirode.

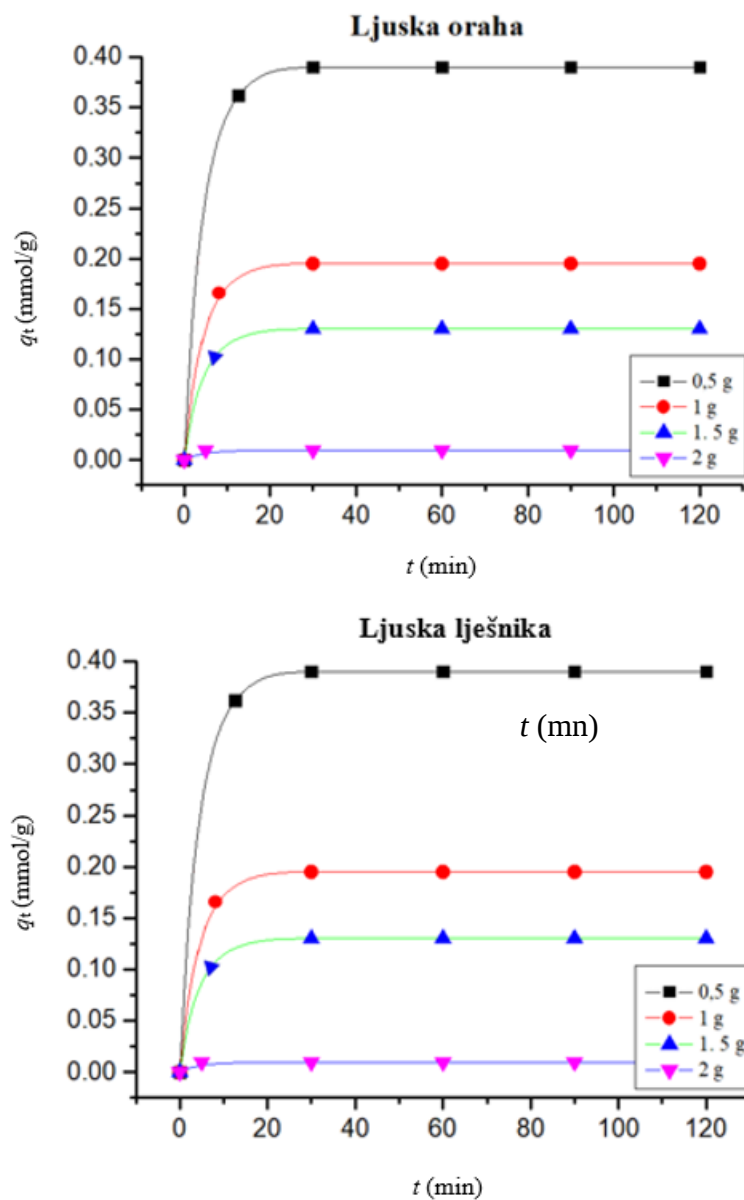


Slika 34. Frojndlih-ova izoterma sorpcije Cd^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika. Uslovi: sobna temperatura, početna koncentracija Cd (II) (11,24 – 168,62 mg/L), masa sorbenta (0,5 g), vrijeme kontakta (30 minuta)

Na dobro slaganje parametara u Frojndlih–ovoj izotermi ukazuju i vrijednosti korelacionog koeficijenta koji iznosi 0,89928 za ljusku oraha i 0,94879 za ljusku lješnika. Brojne vrijednosti korelacionog koeficijenta iz ovog master rada se približno poklapaju sa vrijednostima 0,9014 za ljusku oraha i 0,9456 za ljusku lješnika koje su dobili u svom radu Bakalar i Pavolova, 2019. Kamar i saradnici su zabilježili neznatno nižu vrijednost R^2 , u odnosu na ovaj master rad, a koja je iznosila 0,9355 (Kamar i sar., 2018).

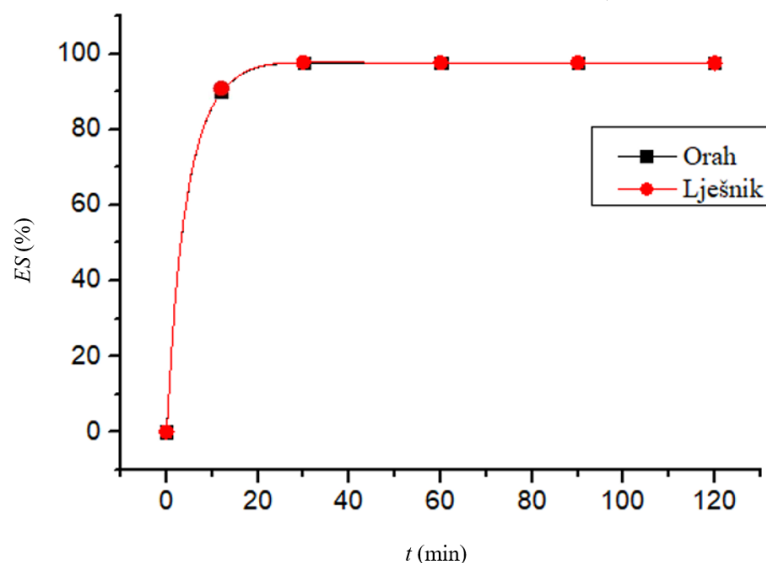
4.4.1. Uticaj vremena kontakta na efikasnost i kapacitet sorpcije Cd^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika

Svi sorpcioni eksperimenti rađeni su u vremenskom intervalu od 5–120 minuta u cilju praćenja sorpcionog kapaciteta u vremenu (q_t) i sorpcione efikasnosti (ES). Na slici 35, prikazan je uticaj vremena kontakta na sorpcioni kapacitet za vezivanje Cd^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika korišćenjem različitih masa sorbenata i pri polaznoj koncentraciji sorbata od 2 mmol/L (224,82 mg/L). Sa slike 35, uočava se da se pri najnižoj masi sorbenta od 0,5 g postiže najveći kapacitet za sorpciju Cd^{2+} jona, a koji je za oba sorbenta iznosio 0,390 mmol/g. Najam i Andrabi su uočili da pri polaznoj koncentraciji Cd^{2+} jona od 100 mg/L, dolazi do uspostavljanja ravnoteže nakon 60 minuta, uz najveći kapacitet za vezivanje od 7,29 mg/g (Najam i Andrabi, 2016). U ovom master radu je dobijena veća vrijednost sorpcionog kapaciteta od 0,390 mmol/g (43,80 mg/g) za oba bisorbenta, pri polaznoj koncentraciji od 2 mmol/L (224,82 mg/L). Kao i kod jona olova, uočeno je da je sorpcioni proces brži u prvih 30 minuta miješanja sorbenta sa sorbatom, a nakon toga slijedi spora faza do uspostavljanja ravnoteže, pri čemu se uočava neznatna promjena u vrijednostima kapaciteta sorpcije (slika 35). Za razliku od jona olova, kod kadmijuma su postignuti veći sorpcioni kapaciteti kod oba bisorbenta, pri istim uslovima polazne mase (0,5 g).



Slika 35. Sorbovana količina Cd^{2+} jona u funkciji vremena na ljusci oraha i lješnika. Uslovi: sobna temperatura, početna koncentracija Cd (II) (2 mmol/L) masa sorbenta (0,5 – 2 g), vrijeme kontakta (5 –120 minuta)

Uticaj vremena kontakta sorbenta na sorpcionu efikasnost vezivanja Cd^{2+} jona je prikazan na slici 36.



Slika 36. Sorpciona efikasnost za vezivanje Cd^{2+} jona u funkciji vremena na ljusci oraha i lješnika. Uslovi: sobna temperatura, početna koncentracija Cd (II) (2 mmol/L), masa sorbenta (0,5 g), vrijeme kontakta (5 – 120 minuta)

Pregledom dostupne literature nađeno je da sa povećavanjem vremena kontakta dolazi do povećavanja vrijednosti sorpcione efikasnosti (Ayala i Fernandez, 2019; Kayranli, 2022; Mohseni i sar., 2024), što je dobijeno i u ovom master radu. Nakon 30 minuta miješanja sorpciona efikasnost ljuske oraha iznosila je 97,52%, a ljuske lješnika 97,62%. Nakon 30 minuta miješanja, vrijednosti sorpcionih kapaciteta, oba biosorbenta se nijesu značajnije mijenjale. Kamar i saradnici su pokazali da je najveća sorpciona efikasnost za Cd^{2+} jone na ljusci lješnika, nakon 160 minuta miješanja sa masom od 1 g, i da je iznosila 85,6 % (Kamar i sar., 2018), što je niža vrijednost u odnosu na vrijednost dobijenu u ovom master radu pri masi od 0,5 g i vremenu miješanja od 30 minuta.

4.4.2. Uticaj mase biosorbenta na efikasnost i kapacitet sorpcije Cd^{2+} jona

Sa povećavanjem mase biosorbenta uočene su neznatne promjene brojnih vrijednosti sorpcione efikasnosti uz smanjivanje kapaciteta za vezivanje Cd^{2+} jona, pri čemu se sorpciona efikasnost kod ljuske oraha kretala u opsegu od 97,52 – 96,57%, a za ljusku lješnika je uočeno neznatno smanjenje efikasnosti u opsegu od 97,62 – 97,55% pri polaznoj kocentraciji od 2 mmol/L (224,82 mg/L) i opsegu mase sorbenta od 0,5 – 2 g. Uticaj mase sorbenta na dva prethodno pomenuta parametra, prikazan je u tabeli 5.

Tabela 5. Uticaj mase biosorbenta na efikasnost i kapacitet sorpcije Cd^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika
Uslovi: sobna temperatura, početna koncentracija Cd (II) (2 mmol/L), masa sorbenta (0,5 g), vrijeme kontakta (30 minuta)

LJUSKA ORAHA			LJUSKA LJEŠNIKA		
m (g)	ES (%)	q (mmol/g)	m (g)	ES (%)	q (mmol/g)
0,5	97,52	0,389	0,5	97,62	0,389
1	97,53	0,195	1	97,60	0,195
1,5	97,56	0,130	1,5	97,56	0,130
2	97,57	0,097	2	97,55	0,097

S druge strane, dolazi do proporcionalnog pada vrijednosti kapaciteta sorpcije koji se nakon 30 minuta miješanja kretao u opsegu od 0,192 – 0,097 za ljusku oraha i od 0,195 – 0,097 za ljusku lješnika.

Kadmijumovi joni su skloni hidrolitičkim reakcijama, kao što je prikazano ravnotežnom reakcijom (10) (Bozecka i sar., 2016):

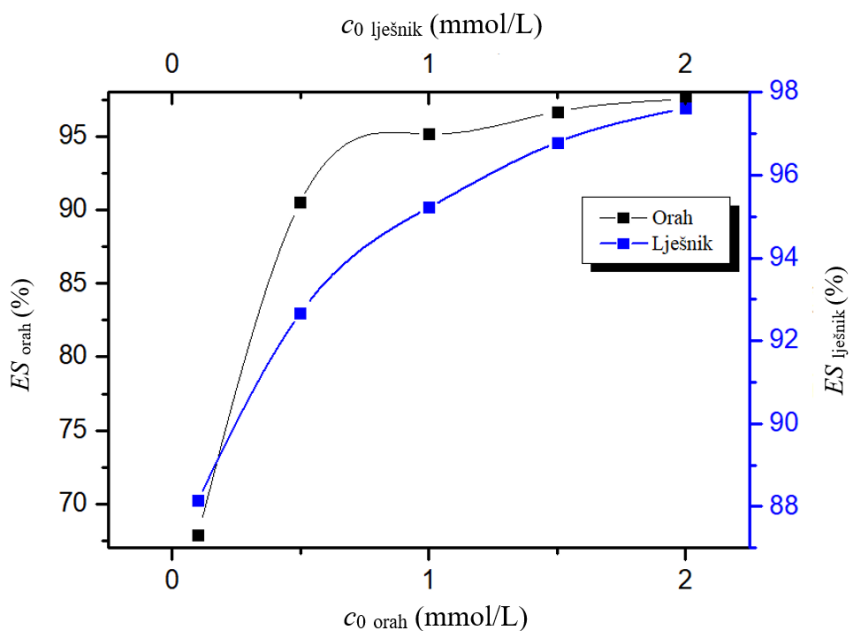


Dominantni oblik pri nižim pH vrijednostima je dvovalenti kadmijumov jon (Cd^{2+}), dok je pri većim pH vrijednostima prisutna monohidroksilna forma $\text{Cd}(\text{OH})^+$ (Liang i sar., 2007). U ovom master radu polazna pH vrijednost rastvora je bila oko 6,50, dok je krajnja pH vrijednost bila oko 4. Uočeno je da vrijednosti sorpcione efikasnosti opadaju pri $\text{pH} > 7$, kao posljedica prisutnih formi $\text{Cd}(\text{OH})_2$ i $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ uz mogućnost precipitacije i smanjenje koncentracije Cd^{2+} jona (Lu i Guo, 2019).

4.4.3. Uticaj polazne koncentracije Cd^{2+} jona na efikasnost sorpcije na ljusci oraha i lješnika

Kao što se uočava sa slike 45, povećavanje polaznih koncentracija Cd^{2+} jona od 0,1 – 2 mmol/L (tj. 11,24 – 224,82 mg/L), vodi ka porastu vrijednosti sorpcionih kapaciteta kod oba bisorbenta, što je u korelaciji sa činjenicom da veća pogonska sila, u ovom slučaju veća polazna koncentracija Cd^{2+} jona, dovodi so uspješnog savladavanja otpora pri prenosu mase i veći sorpcioni stepen (Jamali i sar., 2009). Sa povećavanjem polaznih koncentracija rasla je i sorpciona efikasnost u opsegu od 67,87 – 97,52% za ljusku oraha i 88,16 – 97,62% za ljusku lješnika (slika 37). Iz literaturnih podataka je uočeno povećavanje sorpcione efikasnosti za uklanjanje Cd^{2+} jona i to sa 36,84% na 73,23 %, pri smanjenju

koncentracije sa 100 mg/L na 10 mg/L (Kamar i sar., 2015) i sa 98,6% na 80,06%, pri opsegu polaznih koncentracija od 5 – 52 mg/L (Ayuba i sar., 2019).



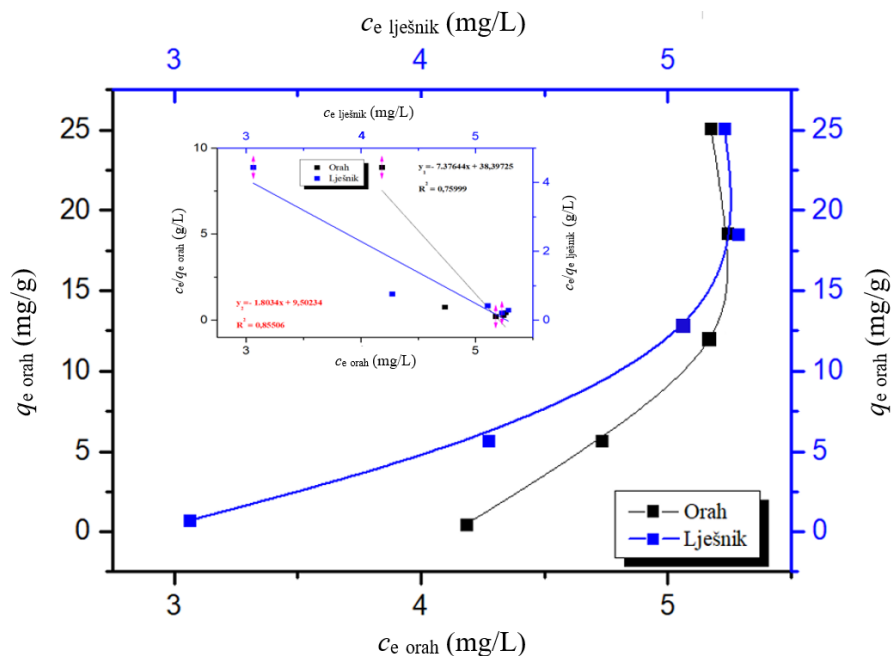
Slika 37. Uticaj polazne koncentracije Cd^{2+} jona na efikasnost sorpcije na ljusci oraha i lješnika.

Uslovi: sobna temperatura, početna koncentracija Cd^{2+} jona (0,1 – 2 mmol/L), vrijeme kontakta (30 min), masa sorbenta (0,5 g)

Za razliku od sorpcione efikasnosti za uklanjanje Pb^{2+} jona, koja neznatno opada sa povećavanjem polazne koncentracije, kod kadmijuma dolazi do povećavanja sorpcione efikasnosti, koje se kod ljuske oraha značajnije uočava (67,87 – 97,52%), u odnosu na ljusku lješnika (88,16 – 97,62%).

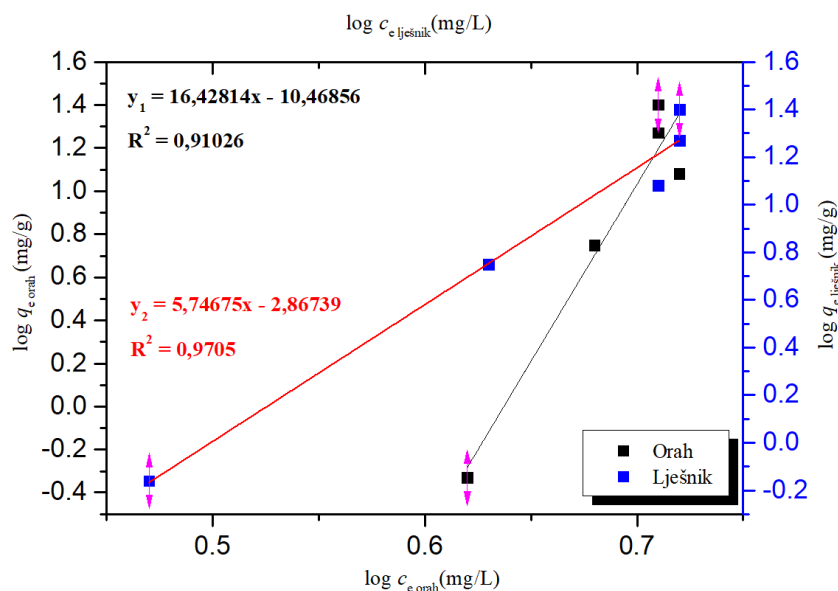
4.5. SORPCIJA JONA CINKA IZ VODENIH RASTVORA POMOĆU LJUSKE ORAHA I LJEŠNIKA

Grafička interpretacija praćenja sorpcije Zn^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika, pri različitim početnim koncentracijama sorbata data je sorpcionom izotermom na slici 38.



Slika 38. Sorpciona izoterma Zn^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika. Uslovi: sobna temperatura, početna koncentracija Zn (II) (6,54 – 130,76 mg/L), masa sorbenta (0,5 g), vrijeme kontakta (30 minuta)

Kao što je prikazano na slici 38, uočava se da krive ne pripadaju izotermama prvog tipa već izotermama trećeg tipa. Pomenute izoterme, III tipa, se karakterišu odvijanjem adsorpcionog procesa u više slojeva uz pojavu karakterističnog konkavnog oblika krivih (Kukić, 2016). U najvećem broju stručne literature su za praćenje ravnoteže primijenjene Langmuir–ova i Frojndlih–ova sorpciona izoterma (Feizi i Jalali; 2015; Ayala i Fernandez, 2019; Darama i Mesci, 2022). Vrijednosti korelacionog koeficijenta R^2 Langmuirove–ove izoterme su za ljusku oraha i lješnika iznosile 0,75999 i 0,85506. Linearizovani oblik Frojndlih–ove sorpcione izoterme Zn^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika je prikazan na slici 39. U ovom master radu na osnovu vrijednosti korelacionog koeficijenta R^2 Frojndlih–ove izoterme, dobijenog iz jednačine $y = 16,42814x - 10,46856$ za ljusku oraha i $y = 5,74675x - 2,86739$ za ljusku lješnika, koji je za ljusku oraha iznosio 0,9103, a 0,9705 za ljusku lješnika, pretpostavlja se da se joni cinka adsorbuju višeslojno po površini ljuske oraha i lješnika uz prisutnu hemijsku prirodu sorpcionog procesa na osnovu vrijednosti faktora n koji je za ljusku oraha iznosio 0,06, a za ljusku lješnika 0,17.



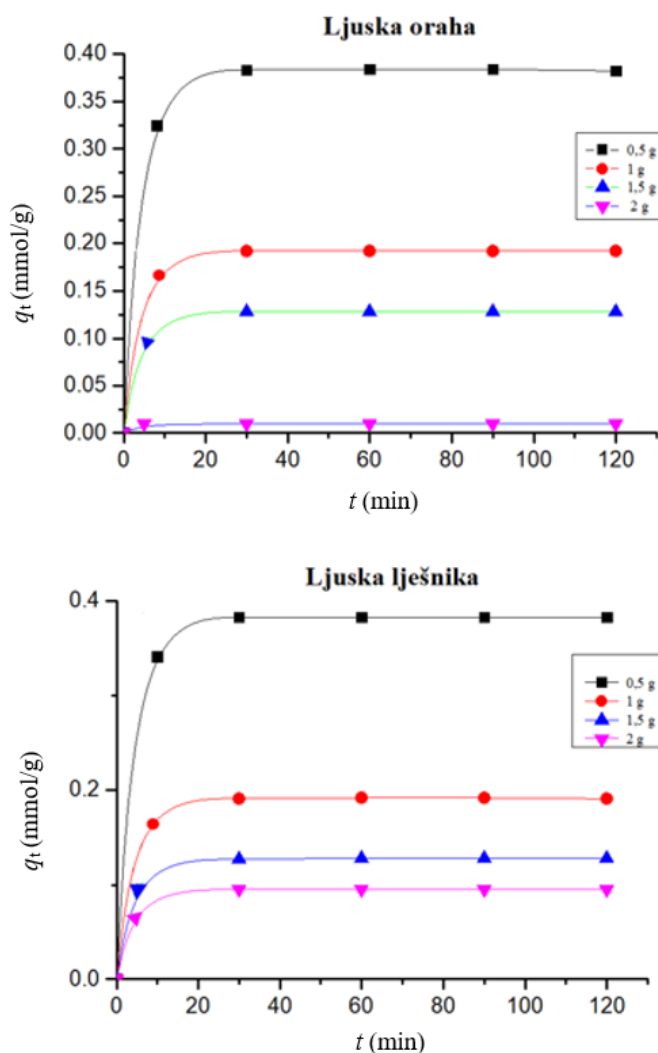
Slika 39. Frojndlih-ova izoterma sorpcije Zn^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika. Uslovi: sobna temperatura, početna koncentracija Zn (II) (6,54 – 130,76 mg/L), masa sorbenta (0,5 g), vrijeme kontakta (30 minuta)

Nakon 30 minuta od početka miješanja uspostavljena je ravnoteža, eksperimentalno dobijena vrijednost maksimalnog sorpcionog kapaciteta za ljusku oraha je iznosila 25,06 mg/g i 25,07 mg/g za ljusku lješnika, pri polaznoj koncentraciji od 2 mmol/L (130,76 mg/L). Bakalar i Pavolova su sprovodili istraživanje u cilju ispitivanja sorpcione efikasnosti kore narandže, ljuske oraha i ljuske lješnika (Bakalar i Pavolova, 2019) uz opseg polaznih koncentracija od 10 do 100 mg/L (0,153 – 1,53 mmol/L), zapremini rastvora 200 cm³, masi sorbenta od 1 g/L i vremenu kontakta od 120 minuta. U njihovom radu su zabilježeni maksimalni sorpcioni kapaciteti za ljusku oraha i lješnika od 11,55 mg/g i 26,61 mg/g, redom. Pomenuti rezultati za ljusku lješnika su približno jednaki sa vrijednostima dobijenim u ovom master radu, dok su za ljusku oraha niži u odnosu na maksimalni sorpcioni kapacitet u ovom master radu. Maksimalni sorpcioni kapacitet za vezivanje Zn^{2+} jona iz otpadnih voda rudarske industrije na ljusci oraha iznosio je 4,29 mg/g (Ayala i Fernandez, 2019), što je takođe niže u odnosu na vrijednost dobijenu u ovom master radu.

4.5.1. Uticaj vremena kontakta na efikasnost i kapacitet sorpcije Zn^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika

Svi sorpcioni eksperimenti rađeni su u vremenskom intervalu od 5–120 minuta u cilju praćenja sorpcionog kapaciteta u vremenu (q_t) i sorpcione efikasnosti (ES). Na slici 40, prikazan je uticaj

vremena kontakta na sorpcioni kapacitet za vezivanje Zn^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika korišćenjem različitih masa sorbenata i polaznoj koncentraciji sorbata od 2 mmol/L (130,76 mg/L). Na grafikonima, prikazanim na slici 40, uočava se da se ravnoteža u sistemu sa ljuskom oraha i lješnika postiže nakon 30 minuta, pri čemu se postiže najveći kapacitet vezivanja 0,384 mmol/g za ljusku oraha pri masi od 0,5 g, a 0,383 mmol/g za ljusku lješnika pri istoj masi sorbenta.

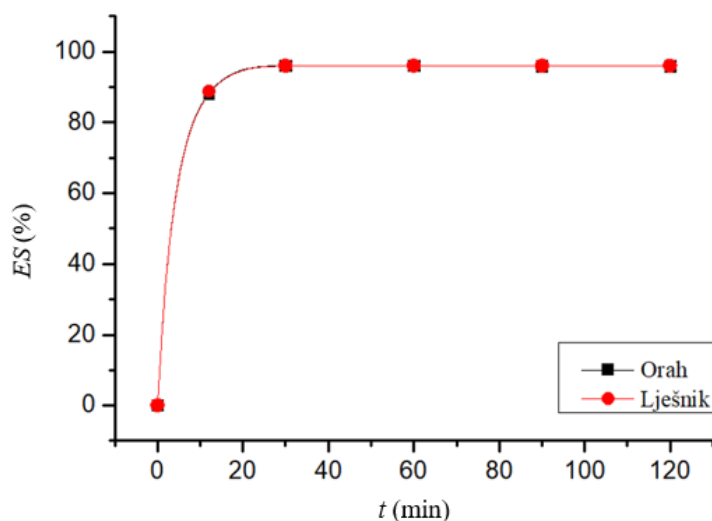


Slika 40. Sorbovana količina Zn^{2+} jona u funkciji vremena na ljusci oraha. Uslovi: sobna temperatura, početna koncentracija Zn (II) (2 mmol/L), masa sorbenta (0,5 – 2 g), vrijeme kontakta (5 – 120 minuta)

U radu Diasa i saradnika uočeno je da su najoptimalniji uslovi za postizanje zadovoljavajućih sorpcionih kapaciteta i efikasnosti orašastih plodova postignuti pri koncentraciji od 2 mmol/L, pH vrijednosti od 3,1 uz izotermiski interpretirani maksimalni sorpcioni kapacitet od 1,78 mg/g (Dias i

sar., 2021). U ovom master radu zabilježena je veća vrijednost maksimalnog sorpcionog kapaciteta. Dias i saradnici su primjenjivali veće granulometrijske frakcije za ispitivanje (1 – 2 mm) (Dias i sar., 2021), dok je u ovom master radu u svim sorpcionim eksperimentima korišćena granulacija od 0,2 mm.

Uticaj vremena kontakta na efikasnost sorpcije za vezivanje Zn^{2+} jona u reakcionom sistemu sa ljuskom lješnika i oraha, kao biosorbentima, prikazana je na slici 41. Kao i kod Cd^{2+} jona, pri većoj koncentracijama Zn^{2+} jona (2 mmol/L) i vremenu kontakta od 30 minuta postignuto je uklanjanje preko 90% Zn^{2+} jona, što ukazuje na dobar sorpcioni potencijal ljuske oraha i lješnika za vezivanje ovih jona iz vodenih rastvora. Najveći sorpcioni kapacitet kod ljuske oraha, postignut je nakon 30 minuta, pri polaznoj koncentraciji od 2 mmol/L, masi sorbenta od 0,5 g i iznosio je 96,04% Najveći sorpcioni kapacitet kod ljuske lješnika postignut je pri istim prethodno definisanim uslovima za orah i iznosio je 96,00 %. Vrijednosti sorpcione efikasnosti za uklanjanje Zn^{2+} jona su približne sa vrijednostima dobijenim za Pb^{2+} i Cd^{2+} jone. U pregledu literature uočeno je da se ravnoteža u sistemu uspostavlja nakon 200 minuta (Feizi i Jalali, 2015), 180 minuta (Ayala i Fernandez, 2019) i 120 minuta (Bakalar i Pavolova, 2019). U ovom master radu je ravnoteža, uz neznatne promjene u sorpcionim kapacitetima, postignuta za 30 minuta.



Slika 41. Sorpciona efikasnost za vezivanje Zn^{2+} jona u funkciji vremena na ljusci oraha i lješnika. Uslovi: sobna temperatura, početna koncentracija Zn (II) (2 mmol/L), masa sorbenta (0,5 g), vrijeme kontakta (5-120 minuta)

4.5.2. Uticaj mase biosorbenta na efikasnost i kapacitet sorpcije Zn^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika

Uticaj mase biosorbenta na sorpcionu efikasnost za vezivanje Zn^{2+} jona, prikazan je u tabeli 6. Izvođenjem sorpcionih eksperimenata uočeno je da pri većoj polaznoj masi biosorbenta dolazi do neznatnog pada efikasnosti sorpcije i smanjenja sorpcionog kapaciteta za vezivanje Zn^{2+} jona. Najveće vrijednosti sorpcione efikasnosti za ljusku oraha i lješnika su postignute pri masi od 0,5 g i iznosile su 96,4 % i 96,00 %, respektivno. Takođe, uočen je pad kapaciteta za vezivanje Zn^{2+} jona sa povećavanjem mase sorbenta sa 0,383 mmol/g na 0,096 mmol/g kod oba sorbenta (*tabela 6*). Uočeno je da se sa povećavanjem mase biosorbenta ne postižu značajne varijacije u vrijednostima sorpcionih efikasnosti. Maksimalna vrijednost sorpcionog kapaciteta za ljusku oraha i lješnika postignuta pri istim polaznim parametrima kao za sorpcionu efikasnost, iznosila je 0,384 mmol/g i 0,383 mg/L. Vrijednosti q_{max} za Zn^{2+} jone jesu identične sa q_{max} kod oba bisorbenta za vezivanje Cd^{2+} jona (0,389 mmol/g). Kod Pb^{2+} jona vrijednost q_{max} za ljusku oraha (0,2 mmol/g) i ljusku lješnika (0,19 mmol/g) je niža u odnosu na q_{max} dobijenu za oba biosorbenta za uklanjanje Zn^{2+} jona.

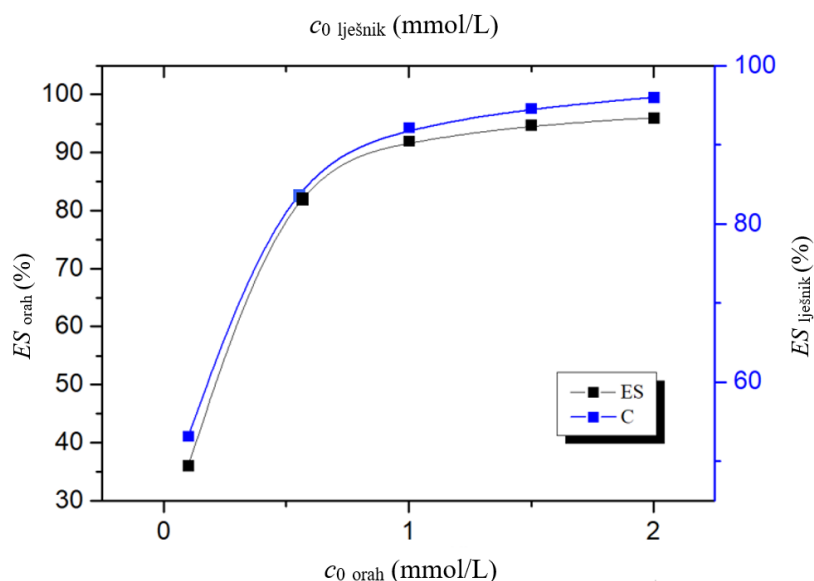
Tabela 6. Uticaj mase biosorbenta na efikasnost i kapacitet sorpcije Zn^{2+} jona na ljusci oraha i lješnika
Uslovi: Sobna temperatura, početna koncentracija Zn^{2+} jona (2 mmol/L), vrijeme kontakta (30 min)

LJUSKA ORAHA			LJUSKA LJEŠNIKA		
m (g)	ES (%)	q (mmol/g)	m (g)	ES (%)	q (mmol/g)
0,5	96,04	0,383	0,5	96,00	0,383
1	96,07	0,192	1	95,80	0,191
1,5	95,82	0,128	1,5	95,77	0,127
2	95,90	0,096	2	95,75	0,096

pH vrijednosti rastvora Zn^{2+} jona prije miješanja sa sorbentom su bile oko 5,50, a nakon uspostavljanja ravnoteže oko 4. Darama i saradnici su ispitivali mogućnost uklanjanja cinka, pomoću prirodne ljuske oraha i proizvoda dobijenog njegovom pirolizom, iz uzoraka šljake koje su prethodno pripremili koristeći rastvore kiselina i baza, koje su uticale na pH vrijednost u sorpcionim eksperimentima. Uočeno je da se pri većim polaznim pH vrijednostima povećavaju sorpciona efikasnost i kapacitet za vezivanje Zn^{2+} jona (Darama i sar., 2021).

4.5.3. Uticaj polazne koncentracije Zn^{2+} jona na efikasnost sorpcije na ljusci oraha i lješnika

Uticaj polazne koncentracije Zn^{2+} jona na efikasnost sorpcije je prikazana je na slici 42. U ovom master radu uočeno je da povećavanje polazne koncentracije Zn^{2+} utiče na povećavanje sorpcione efikasnosti za uklanjanje Zn^{2+} jona. Najveće sorpcione efikasnosti, kod ljuske oraha i lješnika, postignute su pri koncentraciji 2 mmol/L (130,76 mg/L) i iznosile su 96,04% i 96,00%. Iz priloženog se uočava da pri istim uslovima početnih koncentracija Zn^{2+} jona i mase biosorbenta postižu se identične vrijednosti sorpcione efikasnosti oba biosorbenta.



Slika 42. Uticaj polazne koncentracije Zn^{2+} jona na efikasnost sorpcije na ljusci oraha i lješnika.

Uslovi: sobna temperatura, početna koncentracija Pb^{2+} jona (0,1 – 2 mmol/L), vrijeme kontakta (30 min), masa sorbenta (0,5 g)

Dakle, kao kod sorpcije Cd^{2+} jona gdje je, takođe, uočeno sukcesivno povećavanje sorpcione efikasnosti sa povećavanjem polazne koncentracije Cd^{2+} jona. Međutim, kod olova je uočeno da se sa povećavanjem polazne koncentracije smanjuju vrijednosti sorpcione efikasnosti, što nije u skladu sa sorpcionom efikasnošću kod Zn^{2+} i Cd^{2+} jona.

4.6. Uticaj modifikacije ljuske oraha i lješnika na poboljšanje sorpcionog potencijala

U ovom master radu modifikacija ljuske oraha i lješnika izvršena je uz pomoć rastvora limunske kiseline monohidrata. Cilj je bio da se ispita da li modifikacija ljuske oraha i lješnika povećava sorpcione efikasnosti i kapacitete za vezivanje dvovalentnih jona olova, kadmijuma i cinka iz vodenih rastvora. Masa sorbenta, polazna koncentracija jona teškog metala i vrijeme kontakta su odabrani za niže vrijednosti sorpcione efikasnosti i kapaciteta za vezivanje jona teških metala, a koji su dobijeni sorpcionim eksperimentima na nemodifikovanim uzorcima. Rezultati pomenute modifikacije su prikazani u tabeli 7 u vidu srednjih vrijednosti.

Tabela 7. Uporedni rezultati dobijeni na modifikovanim i nemodifikovanim ljuskama oraha i lješnika pri sorpciji jona olova, kadmijuma i cinka

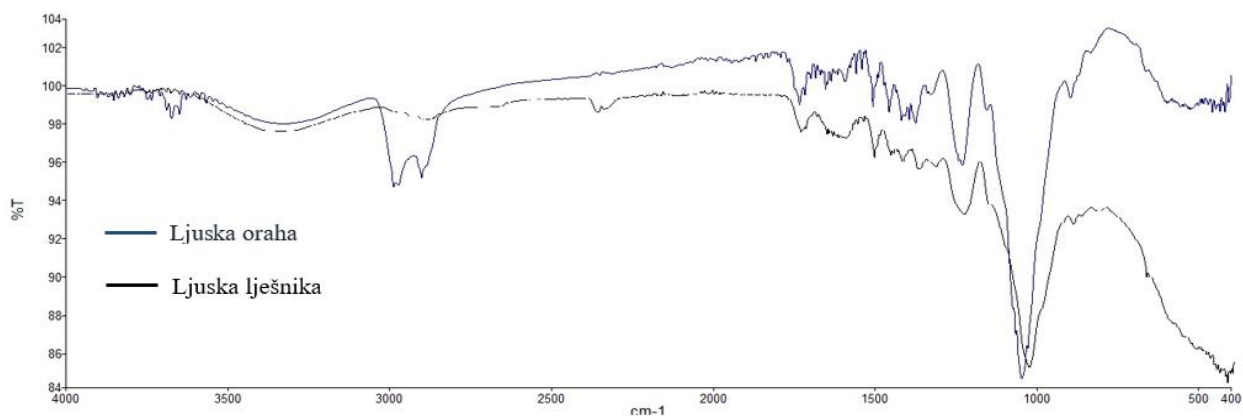
OLOVO (Pb)				
Veličina/Parametar	Nemodifikovana ljuska oraha	Modifikovana ljuska oraha	Nemodifikovana ljuska lješnika	Modifikovana ljuska lješnika
t (min)	5	5	5	5
m_{sr} (g)	0,5015	0,5002	0,5003	0,5001
c_0 (mg/L)	414,4	414,4	414,4	414,4
c_t (mg/L)	185,38	187,72	220,5	235,15
ES (%)	55,26	54,70	46,79	43,26
q_t (mg/g)	45,67	45,32	38,76	35,84
KADMIJUM (Cd)				
Veličina/Parametar	Nemodifikovana ljuska oraha	Modifikovana ljuska oraha	Nemodifikovana ljuska lješnika	Modifikovana ljuska lješnika
t (min)	5	5	5	5
m_{sr} (g)	0,5010	0,5011	0,5005	0,5004
c_0 (mg/L)	11,24	11,24	11,24	11,24
c_t (mg/L)	3,448	4,003	1,549	1,68
ES (%)	69,32	64,39	86,22	85,05
q_t (mg/g)	1,56	1,44	1,94	1,91
CINK (Zn)				
Veličina/Parametar	Nemodifikovana ljuska oraha	Modifikovana ljuska oraha	Nemodifikovana ljuska lješnika	Modifikovana ljuska lješnika
t (min)	5	5	5	5
m_{sr} (g)	0,5006	0,5	0,56	0,5004
c_0 (mg/L)	6,54	6,54	6,54	6,54
c_t (mg/L)	4,393	4,374	2,998	3,01
ES (%)	32,82	33,12	54,16	53,91
q_t (mg/g)	0,43	0,43	0,71	0,70

Iz tabele 7 se uočava da modifikacija ljuske oraha i lješnika limunskom kiselinom pri ispitivanim uslovima nije uticala na povećanje sorpcionih karakteristika, izuzev kod ljuske oraha pri uklanjanju Zn^{2+} jona, pri čemu se efikasnost neznatno povećala sa 32,82% na 33,12% uz istu vrijednost sorpcionog kapaciteta. U radu Lu i saradnika uočena je niža vrijednost R^2 u odnosu na ovaj master rad kod modifikovane ljuske oraha i iznosila je 0,8285 (Lu i sar., 2019).

Sandoval i saradnici su sprovodili istraživanje u cilju ispitivanja biosorpcionog potencijala ljuske oraha modifikovane limunskom kiselinom za ukljanjanje jona cinka (Zn^{2+}). Rezultati gore pomenutog istraživanja ukazali su na povećavanje sorpcionog kapaciteta za 2,5 puta pri masi sorbenta od 0,1 – 3 g za sorpcione eksperimente i kocentraciji rastvora limunske kiseline od 0,5 – 2M (Sandoval i sar., 2018). Kod ljuske lješnika nije zabilježeno povećavanje sorpcione efikasnosti i kapaciteta za vezivanje dvovalentnih jona olova, kadmijuma i cinka, kao ni kod ljuske oraha za vezivanje jona kadmijuma i olova.

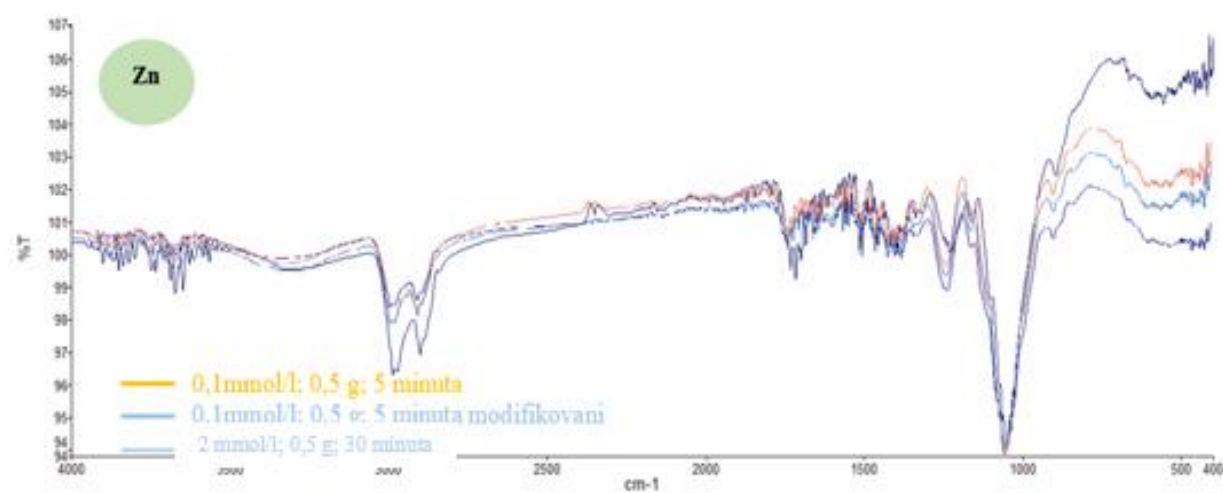
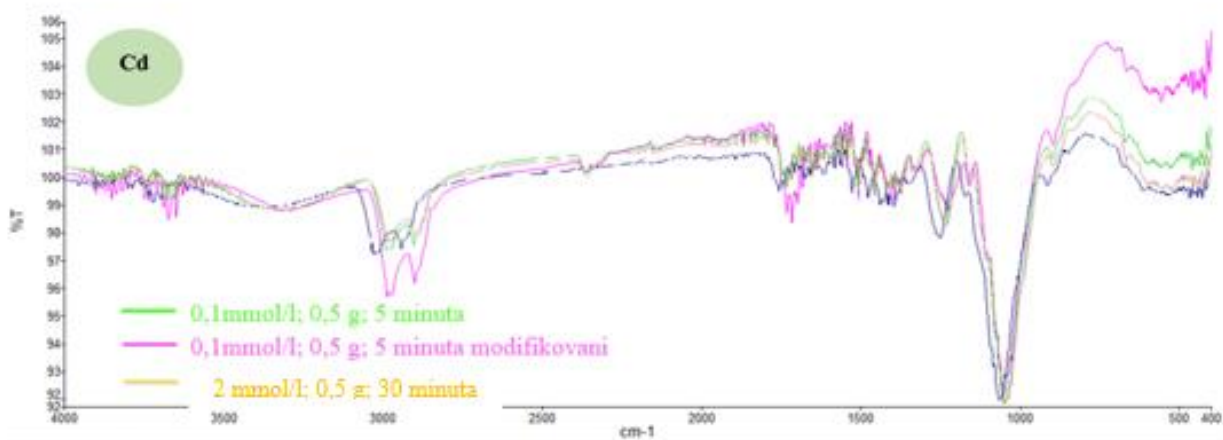
4.7. FTIR analiza

Komparativna FTIR analiza primijenjena je na nemodifikovanim biosorbentima ljuski oraha i lješnika, nemodifikovanim istim biosorbentima nakon sorpcije jona olova, kadmijuma i cinka, kao i modifikovanim naprijed navedenim biosorbentima prije i nakon sorpcije navedenih jona. Sve prethodno pomenute analize su vršene na uređaju Perkin Elmer UATR Two, pri uslovima sobne temperature i opsegu talasnih brojeva od 4000 – 400 cm^{-1} . Rezultati analize na nemodifikovanim korišćenim biosorbentima su prikazani na slici 43. Na osnovu podataka iz literature pokazano je da postoje vibracije primarnih funkcionalnih grupa, čije prisustvo u odgovarajućim sastavnim hemijskim jedinjenjima ljuske oraha, doprinosi vezivanju jona teških metala na površini pomenutog biosorbenta jesu pikovi pri vibraciji na istezanje hidroksilne grupe ($-OH$) pri talasnim brojevima od 3440 – 3334 cm^{-1} (Marković i sar., 2016; El Hamdouni i sar., 2022) i vibracija na istezanje karboksilne grupe ($C=O$) od 1730 – 1624 cm^{-1} (Ashrafi i sar., 2020). Na prisustvo organskih jedinjenja u ljusci oraha i lješnika koja sadrže $C-O$ vezu, kao što su alkoholi i njihovi derivati sa masnim kiselinama (estri), ukazuju pikovi pri opsegu talasnih brojeva od 1035 – 1025 cm^{-1} (Dias i sar., 2021).

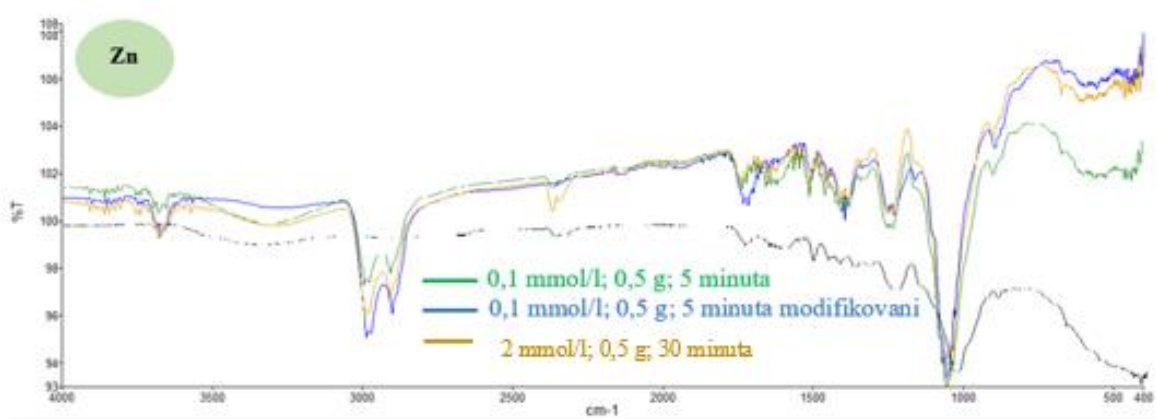


Slika 43. FTIR spektar nemodifikovane ljuske oraha i lješnika

Na slici 43 na IR spektru uočava se traka koja ukazuje na prisustvo aromatične grupe u strukturi lignina, kao posljedica vibracija C=C veze pri 1600 cm^{-1} što je u skladu sa podacima koji su navedeni u radu Diasa i saradnika, 2021. Pri nešto nižim vrijednostima talasnih brojeva uočen je pik vibracije karboksilatne grupe ($-\text{COO}^-$) pri 1370 cm^{-1} u skladu sa podacima koji su navedeni u radu Almasa i saradnika, 2012. Traka koja se javlja na $1420,1\text{ cm}^{-1}$ potvrđuje prisustvo N-H grupe što je takođe u skladu sa literaturnim podacima (Marković i sar., 2016) i traka pri 1600 cm^{-1} koja odgovara karakterističnoj vibraciji C=C veze u ljusci lješnika (Pehlivan i sar., 2009). Međutim, pri rezultatima interpretacije FTIR spektra, pomenutih biosorbenata prije i nakon miješanja sa vodenim rastvorima divalentnih jona metala, uočeno je pomjeranje karakterističnih traka iz IR oblasti ka manjim ili većim vrijednostima talasnih brojeva, što su pokazali rezultati koji su prikazani u literaturi (Almasi i sar., 2012; Marković i sar., 2016; Bozecka i sar., 2016; Ashrafi i sar., 2020). Komparacija FTIR spektra modifikovane i nemodifikovane ljuske oraha nakon miješanja sa sorbatima je prikazana na slici 44, dok su rezultati FTIR analize modifikovane i nemodifikovane ljuske lješnika nakon miješanja sa sorbatima prikazani na slici 45. Promjene u poziciji traka tj. pikova pri odgovarajućim nižim vrijednostima talasnih brojeva ukazuju da hidroksilna i karboksilna grupa imaju najveći potencijal za vezivanje Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} jona iz vodenih rastvora (slika 44 i 45) (Ayala i Fernandez, 2019; Bozecka i sar., 2016). Nakon modifikacije ljuske oraha sa limunskom kiselinom uočeno je povećavanje intenziteta pika vibracije karboksilne grupe, uz prisutnu esterifikaciju limunske kiseline i smanjenje intenziteta pika vibracije hidroksilne grupe. Sandoval i saradnici su uočili da sa povećavanjem koncentracije limunske kiseline, upotrijebljene za modifikaciju ljuske oraha, dolazi do intenzivnijeg pada intenziteta IR traka za gore pomenute funkcionalne grupe što je takođe pozitivan pokazatelj povećavanja intenziteta vezivanja Zn^{2+} jona na pomenutom biosorbentu (Sandoval i sar., 2018).



Slika 44. FTIR spektri modifikovane i nemodifikovane ljuske oraha nakon miješanja sa sorbatima



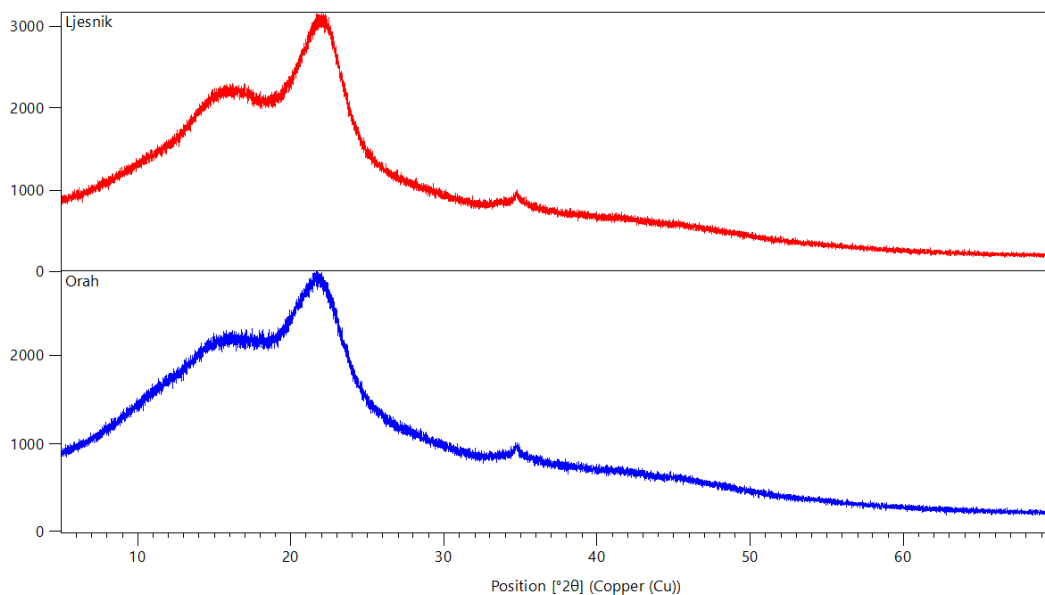
Slika 45. FTIR spektri modifikovane i nemodifikovane ljuske lješnika nakon miješanja sa sorbatima

4.8. XRPD analiza

Analize su sprovedene u kontrolisanim ambijentalnim uslovima, a putem rendgenske difrakcije praha (X-ray powder diffraction XRPD) koristeći Empyrean 3 difraktometar, opremljen $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ zračenjem, koristeći napon generatora (45,0 kV) i struju generatora (40,0 mA). Opseg od $5,0$ do $69,9^\circ$ korišćen je za sve prahove u režimu kontinuiranog skeniranja sa korakom skeniranja od $0,0030^\circ$ i brzinom skeniranja od 6,1200 s, koristeći PIXcel3D-Medipix3 1x1 detektor. Za procjenu faznog sastava identifikacije korišćen je softver HighScore+, a identifikacija je sprovedena korišćenjem baze podataka ICDD (International Crystallographical Database).

4.8.1. XRPD analiza nemodifikovane ljuske oraha i lješnika

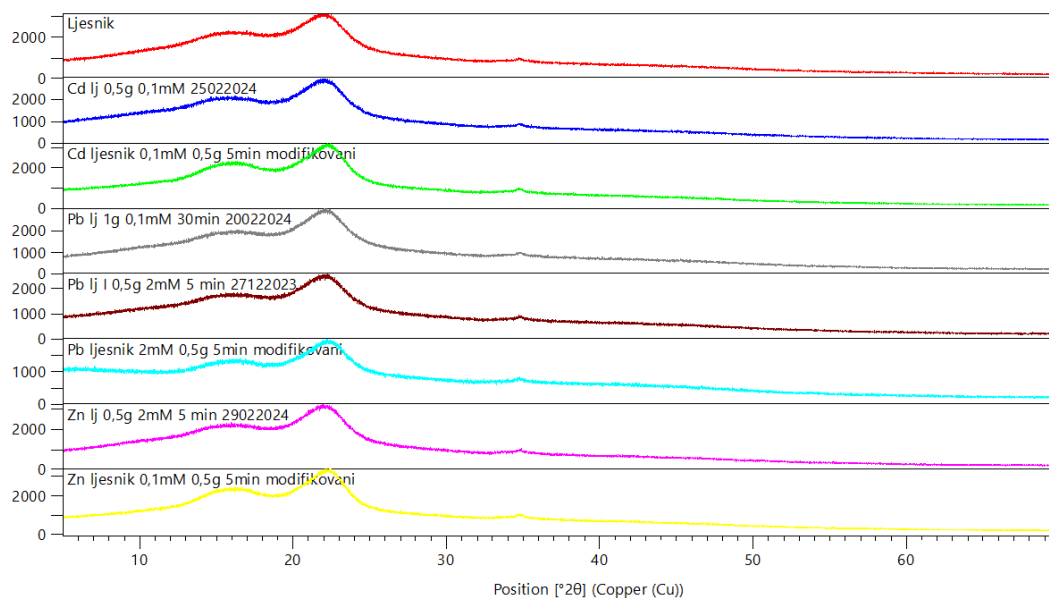
Rezultati XRPD analize nemodifikovane ljuske oraha i lješnika su prikazane na slici 46. Kao posljedica prisustva polisaharidnih jedinjenja u vidu hemiceluloze i celuloze, ali i lignina u strukturi ljuske oraha i lješnika, pojavljuju se dva pika pri 22° i 16° koji su korespondentni sa amorfnom strukturom pomenutog biljnog materijala i prisutnom kristalnom fazom polisaharida celuloze (Bordbar i Mortazavimanesh, 2016; Ayala i Fernandez, 2019).



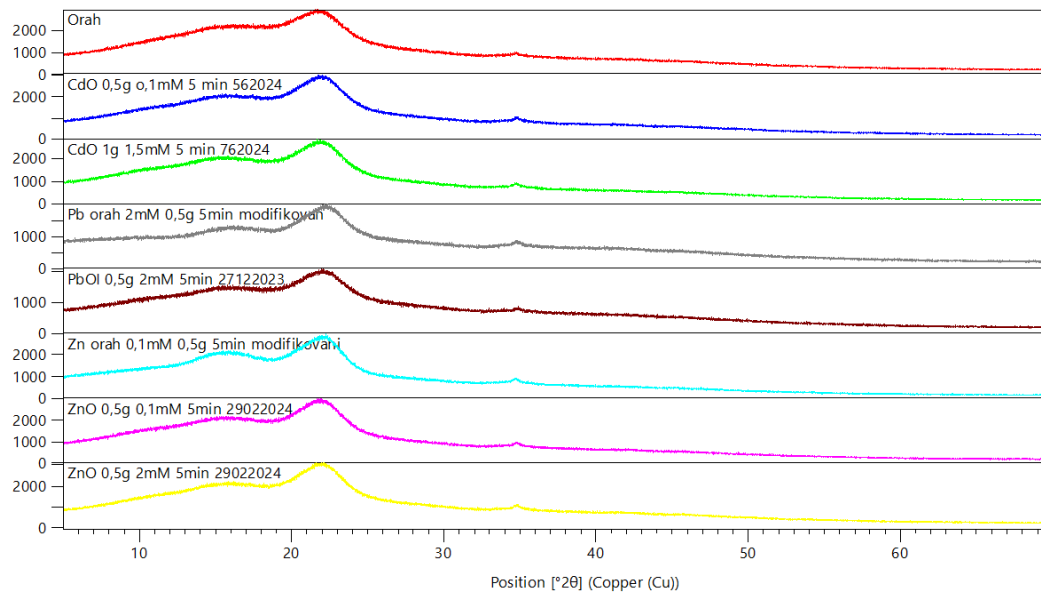
Slika 46. Komparacija XRPD difraktograma ljuske oraha i lješnika

4.8.2. XRPD analiza modifikovane ljuske oraha i lješnika

Takođe, izvršena je XRPD analiza i na uzorcima modifikovanih i nemodifikovanih ljuski nakon miješanja sa sorbatom tj. jonima olova, cinka i kadmijuma iz prethodno pripremljenih vodenih rastvora. Rezultati pomenute analize su prikazane na slikama 47 i 48.



Slika 47. Komparacija XRPD difraktograma Pb^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na ljusci lješnika



Slika 48. Komparacija XRPD difraktograma Pb^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na ljusci oraha

4.9. Korelacija između sorpcionih parametara

Korelacija vremena kontakta, mase biosorbenta i polazne koncentracije jona teškog metala je prikazana u tabeli 8. Praćenje promjene vrijednosti efikasnosti sorpcije i kapaciteta za vezivanje jona teških metala u direktnoj je korelaciji sa promjenom parametara reakcionog sistema – vrijeme kontakta, masa biosorbenta i polazna koncentracija jona teškog metala. Vrijednosti Pirsonov-og koeficijenta dobijene korelacijom vremena kontakta, mase biosorbenta i polazne koncentracije jona teškog metala pokazuju dobro slaganje sa podacima koji su dobijeni u ovom radu pri konstruisanju sorpcionih izoterma. Korelacija između gore pomenutih parametara je prikazana su tabeli 8.

Tabela 8. Stepen korelacije t , c_0 i m ($t=30$ min; $c_0=0,1 - 2$ mmol/L; $m=0,5$ g)

OLOVO (Pb)	LJUSKA ORAHA	LJUSKA LJEŠNIKA
Koncentracija (mmol/L)	Pirsonov koeficijent	Pirsonov koeficijent
0,1	0,9981	0,9977
0,5	0,9546	0,8784
1	0,8763	0,8961
1,5	0,8855	0,8897
2	0,8033	0,8134
KADMIJUM (Cd)	LJUSKA ORAHA	LJUSKA LJEŠNIKA
Koncentracija (mmol/L)	Pirsonov koeficijent	Pirsonov koeficijent
0,1	0,7937	0,7657
0,5	0,8546	0,8784
1	0,8763	0,8561
1,5	0,8855	0,8897
2	0,9483	0,9740
CINK (Zn)	LJUSKA ORAHA	LJUSKA LJEŠNIKA
Koncentracija (mmol/L)	Pirsonov koeficijent	Pirsonov koeficijent
0,1	0,8937	0,8984
0,5	0,8546	0,8784
1	0,8763	0,8761
1,5	0,8855	0,8897
2	0,9541	0,9851

Iz tabele 8 se uočava da se najveći stepen pozitivne korelacije kod ljuske oraha (0,9483 – 0,9981) i lješnika (0,9740 – 0,9977) javlja pri koncentraciji od 0,1 mmol/L za olovo i 2 mmol/L za kadmijum i cink, pri unaprijed definisanom vremenu kontakta (30 min) i masi oba biosorbenta (0,5 g). Pomenute vrijednosti parametara reakcionog sistema su optimalne za postizanje prethodno navedenih maksimalnih vrijednosti sorpcione efikasnosti i kapaciteta za vezivanje jona teških metala.

5. ZAKLJUČAK

U ovom maser radu, ispitivana je efikasnost nemodifikovane i modifikovane ljuske oraha i lješnika za vezivanje jona olova, kadmijuma i cinka iz vodenih rastvora putem biosorpcije. Cilj istraživanja bio je da se procijeni mogućnost korišćenja pomenutih biosorbenata kao ekološki prihvatljivih sorbenata. Rezultati eksperimentalnog dijela pokazali su da ljuska oraha i lješnika imaju značajan kapacitet sorpcije za sve ispitivane jone, pri čemu su uočene sljedeće vrijednosti maksimalne sorpcione efikasnosti:

1. za jone olova pri masi sorbenta od 0,5 g, polaznoj koncentraciji od 0,1 mmol/L (20,72 mg/L), i vremenu kontakta od 30 minuta za oba sorbenta, sorpciona efikasnost je iznosila 98,42% za ljusku oraha i 94,54%, redom;
2. za jone kadmijuma pri masi sorbenta od 0,5 g, polaznoj koncentraciji od 2 mmol/L (224,82 mg/L) i vremenu kontakta od 30 minuta za oba sorbenta, sorpciona efikasnost je iznosila 97,52% za ljusku oraha i 97,62% za ljusku lješnika;
3. za jone cinka pri masi sorbenta od 0,5 g, polaznoj koncentraciji od 2 mmol/L (130,76 mg/L) i vremenu kontakta od 30 minuta, sorpciona efikasnost je iznosila 96,04% i 96,00%, redom.

Nijesu uočene značajne varijacije u vrijednostima sorpcione efikasnosti i kapaciteta za vezivanje jona teških metala pri povećavanju mase biosorbenta u opsegu od 0,5–2 g. Na osnovu vrijednosti parametara primijenjenih sorpcionih izoterma i vrijednosti Pirsonov-ih koeficijenata, utvrđeno je da Frojndlih–ova izoterma pogoduje za opisivanje sorpcije jona olova, kadmijuma i cinka na ljusci oraha i lješnika.

U prvih 30 minuta sorpcionih eksperimenata uočena je veća brzina procesa, nakon čega se uspostavlja ravnoteža uz postizanje maksimalnih vrijednosti sorpcionih kapaciteta i efikasnosti za vezivanje jona teških metala.

Povećavanje polazne koncentracije jona olova dovelo je do neznatnog smanjenja sorpcione efikasnosti kod ljuske oraha. Najveće vrijednosti sorpcione efikasnosti kod ljuske oraha i lješnika postignute su pri koncentraciji od 0,1 mmol/L i iznosile su 98,42% i 94,54%. Za razliku od olova, kod kadmijuma i cinka je uočeno da sa povećavanjem polazne koncentracije dolazi do povećavanja sorpcione efikasnosti. Sorpciona efikasnost za uklanjanje kadmijuma ljuskom oraha povećavala se u opsegu 67,87 – 97,52% za ljusku oraha i 88,16 – 97,62% za ljusku lješnika, dok je kod cinka povećanje bilo od 36,03 – 96,04% za ljusku oraha i od 53,18 – 96,00% za ljusku lješnika.

Sa povećavanjem mase ljuske oraha kod olova je uočeno smanjenje sorpcionog kapaciteta sa 0,02 mmol/g na 0,00494 mmol/g, dok je kod ljuske lješnika uočen pad sa 0,019 mmol/g na 0,0050 mmol/g. Kod kadmijuma i cinka su uočene veće vrijednosti sorpcionih kapaciteta za oba biosorbenta, a koje su opadale sa povećavanjem mase biosorbenta za kadmijum sa 0,389 mmol/g na 0,097 mmol/g, dok je kod cinka pomenuti pad vrijednosti sorpcionih kapaciteta bio sa 0,383 mmol/g na 0,096 mmol/g.

Poznato je da je pH odlučujući faktor pojavnog oblika teškog metala u vodenim rastvorima. U ovom master radu optimalna pH vrijednost za uklanjanje jona olova bila oko 6, kadmijuma 6,50 i cinka 5,50.

IR trake pri $3440 - 3334 \text{ cm}^{-1}$ odgovaraju vibracijama hidroksilne grupe, a pri $1730 - 1624 \text{ cm}^{-1}$ vibracijama karboksilne grupe, koje vezuju jone teških metala iz vodenih rastvora. Takođe, pomjeranje intenziteta traka i talasnih brojeva ukazuju da su pomenute funkcionalne grupe efikasno vezale jone olova, kadmijuma i cinka.

Prisustvo polisaharidnih jedinjenja: lignina, hemiceluloze i celuloze je potvrđeno i XRPD analizom ljuske oraha i lješnika, gdje se na difraktogramima uočava amorfnost struktura pomenutih jedinjenja bez promjene uglova i nakon sorpcije jona teških metala.

Prikazani rezultati ukazuju na veliki sorpcioni potencijal ljuski oraha i lješnika, kao materijalno pristupačnih i ekološki prihvatljivih sorbenata za uklanjanje jona teških metala iz kontaminiranih vodenih sredina. Iako su rezultati obećavajući, istraživanje ima određena ograničenja, uključujući laboratorijske uslove koji se mogu razlikovati od stvarnih uslova zagađenja i prisustva kompetitivnih jona. Modifikacija biosorbenata rastvorom limunske kiseline koncentracije 2 mol/L nije ukazala na značajno povećavanje vrijednosti sorpcione efikasnosti i kapaciteta za vezivanje jona teških metala.

6. LITERATURA

1. Abbas, S. H., Ismail, I. M., Mostafa, T. M., & Sulaymon, A. H. (2014). Biosorption of heavy metals: a review. *Journal of Chemical Science and Technology*, 3(4), 74-102.
2. Abbaspour, N., Hurrell, R., & Kelishadi, R. (2014). Review on iron and its importance for human health. *Journal of research in medical sciences: the official journal of Isfahan University of Medical Sciences*, 19(2), 164-174.
3. Abdi, O., & Kazemi, M. (2015). A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents. *J. Mater. Environ. Sci*, 6(5), 1386-1399.
4. Aktar, J. (2021). Batch adsorption process in water treatment. *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management, Academic Press*, 1–24. doi:10.1016/b978-0-12-819671-7.00001-4
5. Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
6. Almasi, A., Omidi, M., Khodadadian, M., Khamutian, R., & Gholivand, M. B. (2012). Lead (II) and cadmium (II) removal from aqueous solution using processed Walnut shell: kinetic and equilibrium study. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 94(4), 660-671. <https://doi.org/10.1080/02772248.2012.671328>
7. Al-Onazi, W. A., Ali, M. H., & Al-Garni, T. (2021). Using pomegranate peel and date pit activated carbon for the removal of cadmium and lead ions from aqueous solution. *Journal of Chemistry*, 2021, 1-13. <https://doi.org/10.1155/2021/5514118>
8. Altun, T., & Pehlivan, E. (2007). Removal of copper (II) ions from aqueous solutions by walnut-, hazelnut-and almond-shells. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 35(6), 601-606. <https://doi.org/10.1002/clen.200700046>
9. Altun, T., & Pehlivan, E. (2012). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by modified walnut shells. *Food Chemistry*, 132(2), 693-700. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.099>
10. Ameri, A., Tamjidi, S., Dehghankhalili, F., Farhadi, A., & Saati, M. A. (2020). Application of algae as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater: a review study. *Environmental Technology Reviews*, 9(1), 85-110. <https://doi.org/10.1080/21622515.2020.1831619>

11. Anuzyte, E., & Vaisis, V. (2018). Natural oil sorbents modification methods for hydrophobicity improvement. *Energy Procedia*, 147, 295-300. doi:10.1016/j.egypro.2018.07.095
12. Arbabi, M., Hemati, S., & Amiri, M. (2015). Removal of lead ions from industrial wastewater: A review of Removal methods. *International Journal of epidemiologic Research*, 2(2), 105-109.
13. Arroyo, V. S., Flores, K. M., Ortiz, L. B., Gómez-Quiroz, L. E., & Gutiérrez-Ruiz, M. C. (2012). Liver and cadmium toxicity. *J Drug Metab Toxicol S*, 5(001), 1-7. <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7609.S5-001>
14. Ashrafi, M., Borzuie, H., Bagherian, G., Chamjangali, M. A., & Nikoofard, H. (2020). Artificial neural network and multiple linear regression for modeling sorption of Pb²⁺ ions from aqueous solutions onto modified walnut shell. *Separation Science and Technology*, 55(2), 222-233. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1577437>
15. Aslam, M., Aslam, A., Sheraz, M., Ali, B., Ulhassan, Z., Najeeb, U., ... & Gill, R. A. (2021). Lead toxicity in cereals: Mechanistic insight into toxicity, mode of action, and management. *Frontiers in plant science*, 11, 1-20. <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.587785>
16. Awwad, A. M., & Farhan, A. M. (2012). Equilibrium, kinetic and thermodynamics of biosorption of lead (ii) copper (ii) and cadmium (ii) ions from aqueous solutions onto olive leaves powder. *American Journal of Chemistry*, 2(4), 238-244. 10.5923/j.chemistry.20120204.09
17. Ayala, J., & Fernandez, B. (2019). Removal of zinc, cadmium and nickel from mining waste leachate using walnut shells. *Environment Protection Engineering*, 45(2), 141-158.
18. Ayuba, S., Mohammadib, A. A., Yousefic, M., & Changanic, F. (2019). Performance evaluation of agro-based adsorbents for the removal of cadmium from wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 142, 293-299.
19. Baby, J., Raj, J. S., Biby, E. T., Sankarganesh, P., Jeevitha, M. V., Ajisha, S. U., & Rajan, S. S. (2010). Toxic effect of heavy metals on aquatic environment. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 4(4), 939-952. <http://ajol.info/index.php/ijbcs>
20. Bader, N. R. (2011). Sample preparation for flame atomic absorption spectroscopy: an overview. *Rasayan Journal of Chemistry*, 4(1), 49-55.

21. Baishya, P., Mandal, M., Gogoi, P., & Maji, T. K. (2017). Natural polymer-based nanocomposites: a greener approach for the future. *Handbook of composites from renewable materials, Nanocomposites: Science and Fundamentals*, 7, 433-459.
22. Bakalár, T., & Pavolová, H. (2019). Application of organic waste for adsorption of Zn (II) and Cd (II) ions. *Environment Protection Engineering*, 45(2). 35-54. 10.5277/epe190203
23. Balafrej, H., Bogusz, D., Triqui, Z. E. A., Guedira, A., Bendaou, N., Smouni, A., & Fahr, M. (2020). Zinc hyperaccumulation in plants: A review. *Plants*, 9(5), 1-22. <https://doi.org/10.3390/plants9050562>
24. Bordbar, M., Mortazavimanesh, N. (2016). Green synthesis of Pd/walnut shell nanocomposite using Equisetum arvense L. leaf extract and its application for the reduction of 4-nitrophenol and organic dyes in a very short time. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(4), 4093-4104 <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8183-y>
25. Bozecka, A., Bozecki, P., & Sanak-Rydlowska, S. (2016). Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions with selected organic wastes. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52(1), 3850-396.
26. Burakov, A., Burakova, I. V., Galunin, E. V., & Kucheroval, A. E. (2018). New carbon nanomaterials for water purification from heavy metals. *Handbook of Ecomaterials*, [SpringerLink]. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1_166-1
27. Carocci, A., Catalano, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., & Genchi, G. (2015). Lead Toxicity, Antioxidant Defense and Environment. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 45–67. doi:10.1007/398_2015_5003.
28. Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(3), 2782-2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>
29. Casas, J. S., & Sordo, J. (Eds.). (2011). Lead: chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects. *Elsevier*.
30. Castro, D., Rosas-Laverde, N. M., Aldás, M. B., Almeida-Naranjo, C. E., Guerrero, V. H., & Pruna, A. I. (2021). Chemical modification of agro-industrial waste-based bioadsorbents for enhanced removal of Zn (II) ions from aqueous solutions. *Materials*, 14(9), 2134. <https://doi.org/10.3390/ma14092134>
31. Cataldo, S., Gianguzza, A., Milea, D., Muratore, N., Pettignano, A., & Sammartano, S. (2018). A critical approach to the toxic metal ion removal by hazelnut and almond

- shells. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 4238-4253.
<https://doi.org/10.1007/s11356-017-0779-3>
32. Cerović, S., Ninić-Todorović, J., Gološin, B., Bijelić, S., (2006). Orah i lješnik – Zdravstveno bezbedna hrana. *Letopis naučnih radova*, 30(1), 105-109.
 33. Chauhan, A., Chauhan, P. (2014). Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology. *Journal of Analytical and Bioanalytical Techniques*, 5(5), 1-5
<https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000212>
 34. Chemistry, Stack Exchange, 2019, Why should AAS use element lamps?
<https://chemistry.stackexchange.com/q/115895>
 35. Cheraghi, E., Ameri, E., & Moheb, A. (2015). Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions using sesame as a low-cost biosorbent: kinetics and equilibrium studies. *International journal of environmental science and technology*, 12, 2579-2592.
[10.1007/s13762-015-0812-3](https://doi.org/10.1007/s13762-015-0812-3)
 36. Chudhary, Z., Khera, R. A., Hanif, M. A., Ayub, M. A., & Hamrouni, L. (2020). Walnut. *In Medicinal Plants of South Asia* [ElsevierLink version]. doi:10.1016/b978-0-08-102659-5.00049-5
 37. Cormick, G., & Belizán, J. M. (2019). Calcium intake and health. *Nutrients*, 11(7), 1606.
<https://doi.org/10.3390/nu11071606>
 38. Cosmulescu, S. N., Baci, A., Achim, G., Mihai, B. O. T. U., & Trandafir, I. (2009). Mineral composition of fruits in different walnut (*Juglans regia* L.) cultivars. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 37(2), 156-160.
 39. Dai, Y., Sun, Q., Wang, W., Lu, L., Liu, M., Li, J., ... & Zhang, Y. (2018). Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. *Chemosphere*, 211, 235-253. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.179>
 40. Dalali, N., & Hagggi, A. (2016). Removal of cadmium from aqueous solutions by walnut green husk as a low-cost biosorbent. *Desalination and Water Treatment*, 57(29), 13782-13794. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1061952>
 41. Darma, S. E., Gürkan, E. H., Terzi, Ö., & Çoruh, S. (2021). Leaching performance and zinc ions removal from industrial slag leachate using natural and biochar walnut shell. *Environmental Management*, 67, 498-505. <https://doi.org/10.1007/s00267-020-01390-6>
 42. Darma, S., & Oktay, B. M. (2022). Investigation of the use of walnut shells as a natural biosorbent for zinc removal. *KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(4). 556-564

43. Das, A., Bar, N., & Das, S. K. (2020). Pb (II) adsorption from aqueous solution by nutshells, green adsorbent: adsorption studies, regeneration studies, scale-up design, its effect on biological indicator and MLR modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 580, 245-255. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.017>
44. Das, N., Vimala, R., Karthika, P., (2008). Biosorption of heavy metals—An overview. *Indian Journal of Biotechnology*, 7, 159-169.
45. Dede, Ö. T. (2019). Potential use of hazelnut processing plant wastes as a sorbent for the simultaneous removal of multi-elements from water. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 7(2), 301-312. 10.21923/jesd.486065
46. Deniz, F., & Kepekci, R. A. (2017). A promising biosorbent for biosorption of a model hetero-bireactive dye from aqueous medium. *Fibers and Polymers*, 18, 476-482. 10.1007/s12221-017-6826-3
47. Dias, M., Pinto, J., Henriques, B., Figueira, P., Fabre, E., Tavares, D., at al. & Pereira, E. (2021). Nutshells as efficient biosorbents to remove cadmium, lead, and mercury from contaminated solutions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(4), 1580. <https://doi.org/10.3390/ijerph18041580>
48. El Hamdouni, Y., El Hajjaji, S., Szabo, T., Trif, L., Felhősi, I., Abbi, K., at al. & Shaban, A. (2022). Biomass valorization of walnut shell into biochar as a resource for electrochemical simultaneous detection of heavy metal ions in water and soil samples: Preparation, characterization, and applications. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(11), 104252. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104252>
49. El-Araby, H., Ahmed Ibrahim, A., & Mangood, A. (2019). Removal of copper (II) and cadmium (II) ions from aqueous solution by adsorption on modified almond shells. *International Journal of Engineering & Technology*, 19(5), 1-39.
50. Epp, J., (2016). *X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization*, in: *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Elsevier Inc., 81-124 <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>
51. Ermrigh, M., Oppen, D. (2013). *XRD for the Analyst: Getting Acquainted with the Principles* (2nd ed.). Panalytical.
52. Esposito, T., Sansone, F., Franceschelli, S., Del Gaudio, P., Picerno, P., Aquino, R. P., & Mencherini, T. (2017). Hazelnut (*Corylus avellana* L.) shells extract: phenolic composition, antioxidant effect and cytotoxic activity on human cancer cell

- lines. *International Journal of Molecular Sciences*, 18(2), 392.
<https://doi.org/10.3390/ijms18020392>
53. Faroon, O., Ashizawa, A., Wright, S., Tucker, P., Jenkins, K., & Ingerman, L. (2012). Toxicological Profile for Cadmium. Atlanta (GA): US Department of Health and Human Services. Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 24049863.
 54. Fatahi, A., Ziarati, P., Jafarpour, A., & Cruz-Rodriguez, L. (2020). Heavy metal removal from edible leafy vegetable by low cost novel adsorbents: Hazelnut Shell. *Journal of Scientific Discovery*, 4(2). 1-13. 10.24262/jsd.4.2.20039
 55. Fatima, G., Raza, A. M., Hadi, N., Nigam, N., & Mahdi, A. A. (2019). Cadmium in human diseases: It's more than just a mere metal. *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, 34(4), 371-378. <https://doi.org/10.1007%2Fs12291-019-00839-8>
 56. Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, 162(2-3), 616-645.
 57. Feizi, M., & Jalali, M. (2015). Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 54, 125-136. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.03.027>
 58. Gahlan, A., Hosny, S., Fathi, A., & Fargaly, O. (2023). Removal of Zn, Pb, and Ni heavy metals from aqueous system using efficient modified-banana peel adsorbent. *Current Chemistry Letters*, 12(1), 45-54. doi: 10.5267/j.ccl.2022.9.007
 59. Gajić, J., (2014). Biosorpcija jona teških metala Pb 2 i Cd 2 iz vodenih rastvora biomasom hrasta lu njaka (*Quercus robur* L.), *Zbornik radova – Hemija*. 333-342. <https://esveske.github.io/pdf/2014/HEM1401.pdf>
 60. Gallardo, K., Castillo, R., Mancilla, N., & Remonsellez, F. (2020). Biosorption of rare-earth elements from aqueous solutions using walnut shell. *Frontiers in Chemical Engineering*, 2, 1-10. <https://doi.org/10.3389/fceng.2020.00004>
 61. Ganguly, K., Levänen, B., Palmberg, L., Åkesson, A., & Lindén, A. (2018). Cadmium in tobacco smokers: a neglected link to lung disease? *European Respiratory Review*, 27(147), 170122. <https://doi.org/10.1183/16000617.0122-2017>
 62. Gao, P., Ding, Y., Chen, Z., Zhou, Z., Zhong, W., Hu, C., at al. & Wang, X. (2022). Characteristics and antioxidant activity of walnut oil using various pretreatment and processing technologies. *Foods*, 11(12), 6-7. <https://doi.org/10.3390/foods11121698>

63. Garg, R., Garg, R., Sillanpää, M., Alimuddin, Khan, M. A., Mubarak, N. M., & Tan, Y. H. (2023). Rapid adsorptive removal of chromium from wastewater using walnut-derived biosorbents. *Scientific Reports*, 13(1), 6859. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-33843-3>
64. Gautam, P. K., Gautam, R. K., Banerjee, S., Chattopadhyaya, M. C., & Pandey, J. D. (2016). Heavy metals in the environment: fate, transport, toxicity and remediation technologies. *Nova Sci Publishers*, 60, 101-130
65. Genchi, G., Sinicropi, M. S., Lauria, G., Carocci, A., & Catalano, A. (2020). The effects of cadmium toxicity. *International journal of environmental research and public health*, 17(11), 3782. <https://doi.org/10.3390/ijerph17113782>
66. Gerwert, K., and Kotting, C., (2010). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. In: *Encyclopedia of Life Sciences (ELS)*. John Wiley & Sons, Ltd: Chichester. 1-8. DOI: 10.1002/9780470015902.a0003112.pub2
67. Guiné, R., & Correia, P. (2020). Hazelnut: A valuable resource. *International Journal of Food Engineering*, 6(2), 67-72. doi: 10.18178/ijfe.6.2.67-72
68. Guo, X., & Wang, J. (2019). A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 288, 111100. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111100>
69. Guša, A., Đolić, M., Lekić, B., Rajković-Ognjanović, V. (2015). Komparativna sorpcija jona teških metala na različitim pitovima sorbenata, *Vodoprivreda*, 47(273-275), 67-77.
70. Gylling, H., & Simonen, P. (2015). Phytosterols, phytostanols, and lipoprotein metabolism. *Nutrients*, 7(9), 7965-7977. <https://doi.org/10.3390/nu7095374>
71. Herrera, R., Hemming, J., Smeds, A., Gordobil, O., Willför, S., & Labidi, J. (2020). Recovery of bioactive compounds from hazelnuts and walnuts shells: Quantitative–qualitative analysis and chromatographic purification. *Biomolecules*, 10(10), 1363. <https://doi.org/10.3390/biom10101363>
72. Hussain, S. Z., Naseer, B., Qadri, T., Fatima, T., & Bhat, T. A. (2021). Walnut (*Juglans regia*)-morphology, taxonomy, composition and health benefits. In *Fruits grown in highland regions of the Himalayas: nutritional and health benefits* [SpringerLink]. doi:10.1007/978-3-030-75502-7
73. Hussain, S., Khan, M., Sheikh, T. M. M., Mumtaz, M. Z., Chohan, T. A., Shamim, S., & Liu, Y. (2022). Zinc essentiality, toxicity, and its bacterial bioremediation: A comprehensive insight. *Frontiers in microbiology*, 13, 900740. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.900740>

74. Hutchinson, D. (2018). Cadmium lung adsorption, citrullination and an enhanced risk of COPD. *European Respiratory Review*, 27(149), 1-3. 10.1183/16000617.0054-2018
75. Idowu, A. A., Temilade, F. A., Peter, A., Vahidhabanu, S., & Babu, B. R. (2019). Agro waste material as ecofriendly adsorbent for the removal of Zn (II): Isotherm, kinetic, thermodynamic and optimization studies. *Desalination and Water Treatment*, 155, 250-258. doi: 10.5004/dwt.2019.23977
76. Jamali, H. A., Mahvi, A. H., & Nazmara, S. (2009). Removal of cadmium from aqueous solutions by hazel nut shell. *Adsorption*, 2(4), 16-20.
77. Joshi, N. C., Sharma, R., & Singh, A. (2017). Biosorption: A review on heavy metal toxicity and advances of biosorption on conventional methods. *J Chem Chem Sci*, 7(9), 714-724.
78. Jović, B., (2021). Infracrvena spektroskopija [Elektronski izvor] / - Novi Sad : Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine
79. Kafkas, E., Burgut, A., Ozcan, H., Ozcan, A., Sutyemez, M., Kafkas, S., & Türemis, N. (2017). Fatty acid, total phenol and tocopherol profiles of some walnut cultivars: a comparative study. *Food and Nutrition Sciences*, 8(12), 1074. 10.4236/fns.2017.812079
80. Kali, A., Amar, A., Loulidi, I., Jabri, M., Hadey, C., Lgaz, H., ... & Boukhelifi, F. (2024). Characterization and adsorption capacity of four low-cost adsorbents based on coconut, almond, walnut, and peanut shells for copper removal. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(3), 3655-3666. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02564-4>
81. Kamar, F. H., Abbas, S. H., Mohammed, A. H., Craciun, M. E., & Nechifor, A. C. (2018). Isotherm and kinetic models for bio-sorption of cadmium ions from aqueous solutions using dry peanut shells and hazelnut shells. *Rev. Chim. (Bucharest)*, 69, 2603-2607.
82. Kamar, F. H., Nechifor, A. C., Alwan, G. M., Craciun, M. E., & Nechifor, G. (2015). Comparative removal of lead, copper and cadmium ions from wastewater in single and ternary batch biosorption systems onto dry walnut shells. *Rev. Chim.(Bucharest)*, 66(8), 1083-1087.
83. Kamar, F. H., Nechifor, A. C., Mohammed, A. A., Albu, P. C., & Craciun, M. E. (2015). Removal of lead and cadmium ions from aqueous solution using walnut shells as low-cost adsorbent materials. *Rev. Chim*, 66(5), 615-620.
84. Kandisa, R. V., Saibaba, K. N., Shaik, K. B., & Gopinath, R. (2016). Dye removal by adsorption: a review. *Journal of bioremediation and Biodegradation*, 7(6), 1000371. doi: 10.4172/2155-6199.1000371

85. Karaosmanoglu, H., & Ustun, N. S. (2021). Fatty acids, tocopherol and phenolic contents of organic and conventional grown hazelnuts. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 23(1), 167-177.
86. Kayranli, B. (2022). Cadmium removal mechanisms from aqueous solution by using recycled lignocelluloses. *Alexandria Engineering Journal*, 61(1), 443-457. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.06.036>
87. Kecili, R., & Hussain, C. M. (2018). Mechanism of adsorption on nanomaterials. *In Nanomaterials in chromatography*, 89-115. [ElsevierLink]. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812792-6.00004-2>
88. Kuehn, B. M. (2022). Potassium Intake Linked With Heart Benefits. *Circulation*, 146(23), 1800-1801.
89. Kukić, D. (2016). Biosorpcija jona teških metala iz vode izluženim rezancima šećerne repe [Doktorska disertacija], Univerzitet u Novom Sadu, Srbija.
90. Kumar, P. S., Gayathri, R., & Rathi, B. S. (2021). A review on adsorptive separation of toxic metals from aquatic system using biochar produced from agro-waste. *Chemosphere*, 285, 131438. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131438>
91. Largitte, L., & Pasquier, R. J. C. E. R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical engineering research and design*, 109, 495-504. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>
92. Lawson, S., Li, X., Thakkar, H., Rownaghi, A. A., & Rezaei, F. (2021). Recent advances in 3D printing of structured materials for adsorption and catalysis applications. *Chemical Reviews*, 121(10), 6246-6291. doi:10.1021/acs.chemrev.1c00060
93. Leal, R. B., Rieger, D. K., Peres, T. V., Lopes, M. W., & Gonçalves, C. A. S. (2012). Cadmium neurotoxicity and its role in brain disorders. *Metal ion in stroke*, 751-766. [SpringerLink]. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9663-3_34
94. Li, S., Qiu, M., Zeng, Z., & Xue, W. (2019). *Effective Modified Walnut Shell Adsorbent: Synthesis and Adsorption Behavior for Pb²⁺ and Ni²⁺ from Aqueous Solution*. *Environmental Engineering Science*. 36 (11), 1421-1432. doi:10.1089/ees.2019.0227
95. Liang, Y. M., Jun, M., & Liu, W. (2007). Enhanced removal of lead (II) and cadmium (II) from water in alum coagulation by ferrate (VI) pretreatment. *Water environment research*, 79(12), 2420-2426. 10.2175/106143007X212148

96. Lima, É. C., Adebayo, M. A., & Machado, F. M. (2015). Kinetic and equilibrium models of adsorption. *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications*, 33-69.
97. Lopičić, Z., Milojković, J., Šoštarić, T., Petrović, M., Mihajlović, M., Lačnjevac, Č., & Stojanović, M. (2013). Uticaj pH vrednosti na biosorpciju jona bakra otpadnom lignoceluloznom masom koštice breskve. *Hemijska industrija*, 67(6), 1017-1015. 10.2298/HEMIND121225018L
98. Lozna, K., Styczynska, M., Hyla, J., Bienkiewicz, M., Figurska-Ciura, D., Biernat, J., & Bronkowska, M. (2020). Mineral composition of tree nuts and seeds. *Journal of Elementology*, 25(2), 745-756. 10.5601/jelem.2019.24.4.1915
99. Lu, X., Wu, J., & Guo, Y. (2019). Removal of Cd (II) from aqueous solution by sulfur-functionalized walnut shell: adsorption performance and micro-structural morphology. *Desalination Water Treat*, 169, 322-332.
100. Mahmud, H. N. M. E., Haq, A. K. O., & Yahya, R. B. (2016). Removal of heavy metal ions from wastewater aqueous solution by polypyrrole-based adsorbent. *Royal Society of Chemistry*, 6(18), 14778-14791. 10.1039/x0xx00000x
101. Malkoc, S., Kaynak, E., & Guven, K. (2016). Biosorption of zinc (II) on dead and living biomass of *Variovorax paradoxus* and *Arthrobacter viscosus*. *Desalination and Water Treatment*, 57(33), 15445-15454. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1073181>
102. Marković, D. Z., Bojić, D. V., Bojić, A. L., & Nikolić, G. S. (2016). Biosorpcioni potencijal otpadne biomase mladog ploda oraha za jone olova: Kinetička i ravnotežna ispitivanja. *Chemical Industry/Hemijska Industrija*, 70(3), 243-255. doi: 10.2298/HEMIND150225030M
103. Martins, G. R., Monteiro, A. F., do Amaral, F. R. L., & da Silva, A. S. (2021). A validated Folin-Ciocalteu method for total phenolics quantification of condensed tannin-rich açai (*Euterpe oleracea* Mart.) seeds extract. *Journal of Food Science and Technology*, 58(12), 4693-4702. doi:10.1007/s13197-020-04959-5
104. Mathews, S. L., Pawlak, J., & Grunden, A. M. (2015). Bacterial biodegradation and bioconversion of industrial lignocellulosic streams. *Applied microbiology and biotechnology*, 99, 2939-2954. DOI 10.1007/s00253-015-6471-y
105. Medenica, M., Pejić, N. 2018. *Instrumentalne metode*, Univerzitet u Beogradu, Farmaceutski fakultet, Beograd. ISBN 978-86-6273-034-3

106. Mitra, P., Sharma, S., Purohit, P., & Sharma, P. (2017). Clinical and molecular aspects of lead toxicity: An update. *Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences*, 54(7-8), 506–528. doi:10.1080/10408363.2017.1408562
107. Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In *Membrane characterization*, 3-29. [ElsevierLink]. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>
108. Mohammed, R. H., Mesalhy, O., Elsayed, M. L., Su, M., & Chow, L. C. (2018). Revisiting the adsorption equilibrium equations of silica-gel/water for adsorption cooling applications. *International Journal of Refrigeration*, 86, 40-47. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2017.10.038>
109. Mohseni, E., Rahmani, A., Hamdi, Z., & Ghorbanzadeh, P. (2024). Efficiency of response surface method based on central composite design in optimizing the adsorption process of cadmium metal from aqueous solutions using activated charcoal prepared from walnut shell. *Desalination and Water Treatment*, 317, 100250. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100250>
110. Mondal, M. K., Mishra, G., & Kumar, P. (2015). Adsorption of cadmium (II) and chromium (VI) from aqueous solution by waste marigold flowers. *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, 3(4), 405-415. <http://dx.doi.org/10.13044/j.sdewes.2015.03.0030>
111. MS, U., Ferdosh, S., Haque Akanda, M. J., Ghafoor, K., AH, R., Ali, M. E., ... & Islam Sarker, M. Z. (2018). Techniques for the extraction of phytosterols and their benefits in human health: A review. *Separation Science and Technology*, 53(14), 2206-2223. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1454472>
112. Müller, A. K., Helms, U., Rohrer, C., Möhler, M., Hellwig, F., Gleis, M., ... & Dawczynski, C. (2020). Nutrient composition of different hazelnut cultivars grown in Germany. *Foods*, 9(11), 1596. <https://doi.org/10.3390/foods9111596>
113. Najam, R., & Andrabi, S. M. A. (2016). Removal of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by adsorption on walnut shell-Equilibrium and thermodynamic studies: treatment of effluents from electroplating industry. *Desalination and Water Treatment*, 57(56), 27363-27373. doi:10.1080/19443994.2016.1166350
114. Nattagh-Eshtivani, E., Barghchi, H., Pahlavani, N., Barati, M., Amiri, Y., Fadel, A., ... & Ghavami, A. (2022). Biological and pharmacological effects and nutritional impact of

- phytosterols: A comprehensive review. *Phytotherapy Research*, 36(1), 299-322. <https://doi.org/10.1002/ptr.7312>
115. Ngulube, T., Gumbo, J. R., Masindi, V., & Maity, A. (2017). An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *Journal of environmental management*, 191, 35-57. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.031>
 116. Nunzio, M. D. (2019). Hazelnuts as source of bioactive compounds and health value underestimated food. *Current Research in Nutrition and Food Science*, 7(1), 17-28. <https://dx.doi.org/10.12944/CRNFSJ.7.1.03>
 117. O'Donnell, M., Mente, A., & Yusuf, S. (2015). Sodium intake and cardiovascular health. *Circulation research*, 116(6), 1046-1057. <https://doi.org/10.1161/CIRCRESAHA.116.303771>
 118. Olawale, S. A. (2021). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions: an insight and review. *Arch. Ind. Eng*, 3, 1-31. 10.31829/2637-9252/aie2020-3(1)-113
 119. Onjia, A. (2007). Analitičke tehnike za određivanje i praćenje hemijskih supstanci od uticaja na koroziju. *Structural Integrity and Life*, 7(2), 79-82.
 120. Panth, N., Paudel, K. R., & Karki, R. (2016). Phytochemical profile and biological activity of *Juglans regia*. *Journal of Integrative Medicine*, 14(5), 359-373. [https://doi.org/10.1016/S2095-4964\(16\)60274-1](https://doi.org/10.1016/S2095-4964(16)60274-1)
 121. Pehlivan, E., Altun, T., Cetin, S., & Bhanger, M. I. (2009). Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. *Journal of hazardous materials*, 167(1-3), 1203-1208. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.126>
 122. Petrović, Z., Simijonović, D., Gutman, I., (2009). Orasi viđeni očima hemičara, *Hemijski pregled*, 50(2), 39-41.
 123. Plum, L. M., Rink, L., & Haase, H. (2010). The essential toxin: impact of zinc on human health. *International journal of environmental research and public health*, 7(4), 1342-1365. <https://doi.org/10.3390/ijerph7041342>
 124. Pourfarzad, A., & Mehrpour, G. R. (2017). Health benefits of hazelnut. *EC Nutrition*, 8(3), 101-105.
 125. Pullumbi, P., Brandani, F., & Brandani, S. (2019). Gas separation by adsorption: technological drivers and opportunities for improvement. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 24, 131-142. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2019.04.008>
 126. Queirós, C. S. G. P., Cardoso, S., Lourenço, A., Ferreira, J., Miranda, I., Lourenço, M. J. V., & Pereira, H., (2020). Characterization of walnut, almond, and pine nut shells

- regarding chemical composition and extract composition, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 10, 175-188. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00424-2>
127. Quinn, P.S., Benzonelli, A. (2018). XRD and Materials Analysis. U: Smith, J., Brown, L. (ur.), *The Encyclopedia of Archaeological Sciences*. Wiley, 1796-1800. <https://doi.org/10.1002/9781119188230.saseas0619>
 128. Rad, L. R., & Anbia, M. (2021). Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106088. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106088>
 129. Rahimzadeh, M. R., Rahimzadeh, M. R., Kazemi, S., & Moghadamnia, A. A. (2017). Cadmium toxicity and treatment: An update. *Caspian journal of internal medicine*, 8(3), 135. <https://doi.org/10.22088%2Fcjim.8.3.135>
 130. Rahman, D. Z., Vijayaraghavan, J., & Thivya, J. (2023). A comprehensive review on zinc (II) sequestration from wastewater using various natural/modified low-cost agro-waste sorbents. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(7), 5469-5499. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01822-1>
 131. Ramírez Calderón, O. A., Abdeldayem, O. M., Pugazhendhi, A., & Rene, E. R. (2020). Current updates and perspectives of biosorption technology: an alternative for the removal of heavy metals from wastewater. *Current Pollution Reports*, 6(1), 8-27. <https://doi.org/10.1007/s40726-020-00135-7>
 132. Rathi, B. S., & Kumar, P. S. (2021). Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. *Environmental Pollution*, 280, 116995. doi:10.1016/j.envpol.2021.116995
 133. Sao, K., Khan, F., Pandey, P. K., & Pandey, M. (2014). A review on heavy metals uptake by plants through biosorption. *International Proceedings of Economics Development and Research*, 75, 78-83. 10.7763/IPEDR. 2014. V75. 17
 134. Schwalfenberg, G. K., & Genuis, S. J. (2017). The importance of magnesium in clinical healthcare. *Scientifica*, 2017, 1-14. <https://doi.org/10.1155/2017/4179326>
 135. Segovia-Sandoval, S. J., Ocampo-Pérez, R., Berber-Mendoza, M. S., Leyva-Ramos, R., Jacobo-Azuara, A., & Medellín-Castillo, N. A. (2018). Walnut shell treated with citric acid and its application as biosorbent in the removal of Zn (II). *Journal of Water Process Engineering*, 25, 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.06.007>
 136. Şen, S. M., & Karadeniz, T. (2015). The nutritional value of walnut. *Journal of Hygienic Engineering and Design*, 11(18), 68-71.

137. Shi, L., Zhao, W., Yang, Z., Subbiah, V., & Suleria, H. A. R. (2022). Extraction and characterization of phenolic compounds and their potential antioxidant activities. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(54), 81121-81129. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23337-6>
138. Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A. P., ... & Joshi, M. K. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105688. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>
139. Shruthi, K. M., & Jeevitha, P. (2018). Removal of heavy metals in wastewater using walnut shells as adsorbent. *International Journal of Applied Engineering Research*, 13(7), 241-244.
140. Singh, S. (2019). Zinc oxide nanoparticles impacts: Cytotoxicity, genotoxicity, developmental toxicity, and neurotoxicity. *Toxicology mechanisms and methods*, 29(4), 300-311. <https://doi.org/10.1080/15376516.2018.1553221>
141. Smereczński, N. M., & Brzóška, M. M. (2023). Current levels of environmental exposure to cadmium in industrialized countries as a risk factor for kidney damage in the general population: A comprehensive review of available data. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(9), 8413. <https://doi.org/10.3390/ijms24098413>
142. Snare, L. (2008). Hazelnut production. *Primefacts. Profitable & Sustainable Primary Industry*, 765, 1-8.
143. Sochi, T. (2010). *High throughput software for powder diffraction and its application to heterogeneous catalysis*. arXiv preprint arXiv:1012.4506.
144. Soliman, N. K., & Moustafa, A. F. (2020). Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 10235-10253. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.045>
145. Šoškić, M (2006) *Orah i leska* (2. izd.), Beograd: Partenon
146. Sparks, D. L., Page, A. L., Helmke, P. A., Loeppert, R. H., Karathanasis, A. D., Hajek, B. F. (1996). *Elemental Analysis by X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Methods of Soil Analysis Part 3—Chemical Methods*. 161-223. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c7>
147. Stjepanović, M., Velić, N., & Habuda-Stanić, M. (2022). Modified hazelnut shells as a novel adsorbent for the removal of nitrate from wastewater. *Water*, 14(5), 816. <https://doi.org/10.3390/w14050816>

148. Stone, M. S., Martyn, L., & Weaver, C. M. (2016). Potassium intake, bioavailability, hypertension, and glucose control. *Nutrients*, 8(7), 444. <https://doi.org/10.3390/nu8070444>
149. Taş, N. G., & Gökmen, V. (2018). Profiling of the contents of amino acids, water-soluble vitamins, minerals, sugars and organic acids in Turkish hazelnut varieties. *Polish Journal of Food and Nutrition Science*, 68(3), 223.-234. 10.1515/pjfn-2018-0002<http://journal.pan.olsztyn.pl>
150. Taşar, Ş., Kaya, F., & Özer, A. (2014). Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 1018–1026. doi:10.1016/j.jece.2014.03.015
151. Thakur, V., Sharma, E., Guleria, A., Sangar, S., & Singh, K. (2020). Modification and management of lignocellulosic waste as an ecofriendly biosorbent for the application of heavy metal ions sorption. *Materials Today: Proceedings*, 32(4), 608-619. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.756>
152. Tomer, V., Kumar, A., Gupta, K., Shukla, S., & Rafiq, S. (2020). Walnut. *Antioxidants in Vegetables and Nuts-Properties and Health Benefits*, [SpringerLink version]. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-7470-2>
153. Torres, E. (2020). Biosorption: A review of the latest advances. *Processes*, 8(12), 1584. <https://doi.org/10.3390/pr8121584>
154. Tran, H. N., Nguyen, H. C., Woo, S. H., Nguyen, T. V., Vigneswaran, S., Hosseini-Bandegharaei, A., ... & Chao, H. P. (2019). Removal of various contaminants from water by renewable lignocellulose-derived biosorbents: a comprehensive and critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(23), 2155-2219.
155. Villen-Guzman, M., Cerrillo-Gonzalez, M. D. M., Paz-Garcia, J. M., Rodriguez-Maroto, J. M., & Arhoun, B. (2021). Valorization of lemon peel waste as biosorbent for the simultaneous removal of nickel and cadmium from industrial effluents. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101380. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101380>
156. Vista, S. P. (2015). Use of humic acid in agriculture. *A Handbook of Soil Science*, 6-10.
157. Vukčević, M., Pejić, B., Laušević, M., Pajić-Lijaković, I., & Kostić, M. (2014). Influence of chemically modified short hemp fiber structure on biosorption process of Zn 2+ ions from waste water. *Fibers and Polymers*, 15, 687-697. 10.1007/s12221-014-0687-9
158. Welz, B., & Sperling, M. (2008). *Atomic absorption spectrometry*. John Wiley & Sons.

159. Withers, P. J., Bouman, C., Carmignato, S., Cnudde, V., Grimaldi, D., Hagen, C. K., Stock, S. R. (2021). *X-ray computed tomography*. Nature Reviews Methods Primers, 1(1), 18.
160. Wolfová, R., Pertile, E., & Fečko, P. (2013). Removal of lead from aqueous solution by walnut shell. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 5(6), 159-167.
161. World Health Organization (WHO), (2017). Guidelines for Drinking Water Quality (4th ed). WHO Press, Geneva, Switzerland
162. Xu, L., Xing, X., & Peng, J. (2022). Removal of Zn²⁺ from aqueous solution using biomass ash and its modified product as biosorbent. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(15), 9006. <https://doi.org/10.3390/ijerph19159006>
163. Yahya, M. D., Abubakar, H., Obayomi, K. S., Iyaka, Y. A., & Suleiman, B. (2020). Simultaneous and continuous biosorption of Cr and Cu (II) ions from industrial tannery effluent using almond shell in a fixed bed column. *Results in Engineering*, 6, 100113. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2020.100113>
164. Yin, T. P., Cai, L., Chen, Y., Li, Y., Wang, Y. R., Liu, C. S., & Ding, Z. T. (2015). Tannins and antioxidant activities of the walnut (*Juglans regia*) pellicle. *Natural product communications*, 10(12), 2141-2144.
165. Zamora-Ledezma, C., Negrete-Bolagay, D., Figueroa, F., Zamora-Ledezma, E., Ni, M., Alexis, F., & Guerrero, V. H. (2021). Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101504. doi:10.1016/j.eti.2021.1015
166. Zbair, M., & Bennici, S. (2021). Survey summary on salts hydrates and composites used in thermochemical sorption heat storage: a review. *Energies*, 14(11), 3105. <https://doi.org/10.3390/en14113105>